

2P19

シリカ、アルミナおよびシリカアルミナにおけるブレンステッド酸点 発現機構の計算化学的検討

Wan Mohd Haniff Wan Hanafi · ○西川 智洋 · 中島 剛
信州大学工学部物質工学科(〒380-8553 長野県長野市若里 4-17-1)

【緒言】

従来、シリカアルミナ表面では、-Si-O-Al-の架橋酸素の近傍に存在するプロトンがブレンステッド酸点として働くと考えられている。これまで計算化学の分野では、CNDO法^[1]やab initio法^[2]を用いた金属酸化物表面の酸性度の検討が行われてきた。これらの計算対象は表面とプロトンのみの系であり、酸点と相互作用する塩基性物質まで考慮した系の検討は行われていない。そこで、本研究ではシリカ、アルミナおよびシリカアルミナとアンモニア(NH₃)との系を検討する。これはNH₃の吸着および脱離エネルギーの計算を通して、ブレンステッド酸点の発現機構を計算化学的に検討する初めての試みである。

【計算方法】

シリカ、アルミナおよびシリカアルミナに対して5種類のモデルを作成し、各モデルを構造最適化する。次に、各モデルにおいてプロトンを存在可能なサイトに配置し、それを構造最適化する。さらに、各プロトンに対してNH₃を配置し、これを最適化することで吸着を確認する。NH₃を0.1 Åずつ引き離して、NH₃の脱離に伴うポテンシャルエネルギー変化を計算し、吸着エネルギーを決定する。本計算はWinMOPAC v3.5のPM3法を用いて実行した。

【結果と考察】

シリカでは、NH₃はシラノール基に吸着しなかった。しかし、2.7 Å付近で安定化するため、物理的に吸着すると考える。また、孤立シラノール基はNH₃を吸着しないので、酸点ではない。一方、アルミナでは、孤立アルミノール基(Al-OH)の水素およびアルミノール基の水素にNH₃は吸着する。したがって、これらは酸点と考えられるが、そこからの脱離は容易であり、アルミナ自体の酸性は弱い。以上の結果は、シリカおよびアルミナに関する従来の実験的知見に合致している。

シリカアルミナでは、架橋酸素に存在するプロトン(BO-H⁺)よりもシラノール基酸素に水素結合したプロトン(-Si-HO-H⁺)の方に強く吸着した。BO-H⁺および-Si-HO-H⁺ともにNH₃の脱離にはほぼ同じエネルギーを要することがわかり、-Si-HO-H⁺も酸点になると考えられる。一方、シラノール基自体の水素には吸着しないことがわかった。また、孤立アルミノール基に付加するプロトンにもNH₃は吸着することがわかった。シリカアルミナのBO-H⁺は、その近傍にAl-OHが存在することによって酸点としての性質が弱まることが示唆された。この他、シリカアルミナ系におけるBO-H⁺および-Si-HO-H⁺へのNH₃の吸着状態について、結合距離、電荷およびbond orderを比較し、酸点とNH₃の吸着状態についても検討する。

【参考文献】

- [1] I. D. Mikheikin, I. A. Abronin, G. M. Zhidomirov, and V. B. Kazanskii, *J. Mol. Catal.*, **3** (1978) 435.
- [2] 吉田郷弘、川上博史, 表面, **21** (1983) 737.