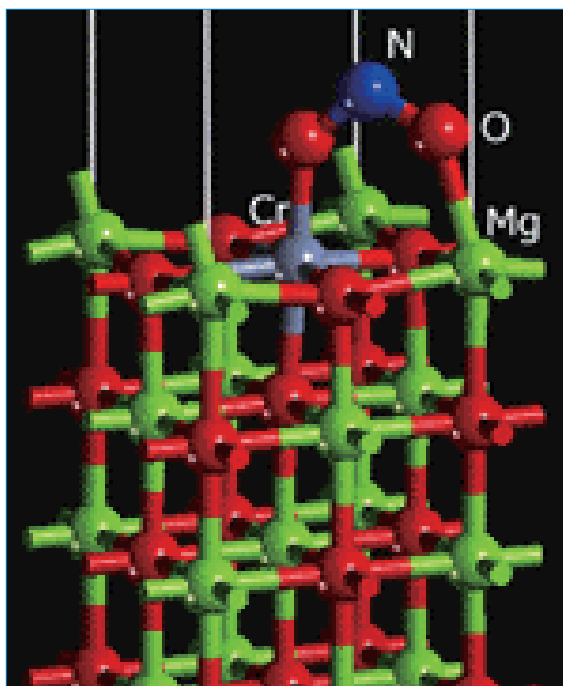


希土類、遷移金属および混合金属酸化物の脱NO_xおよび脱SO_x活性: 軌道-バンド相互作用の研究による改良触媒の系統的設計

ブルックヘブン国立研究所の研究者たちは、BIOVIAの密度関数コード (DFT) であるCASTEPを用いて、希土類、遷移金属および混合金属酸化物の表面上での種々の汚染物質分子の相互作用について研究し、表面欠陥や別の金属によるドーピングによりこれらの相互作用がどのように変化するかを調べました。

厳しい連邦の環境規制によって、窒素、イオウや炭素を含む汚染物質が地球の大気に入り込むことを防ぐ触媒の開発の優先度が高くなってきています。BIOVIAの量子物理学コードCASTEPが用いられて、希土類、遷移金属、および混合金属酸化物の表面上のさまざまな汚染物質の相互作用が詳細に研究されてきました。また、これらの相互作用が、表面欠陥や別の金属によるドーピングによってどのように変化するかについても検討されてきました。これらの研究により得られた知見は、洗練された分光技術によって補強され、金属酸化物をベースにした新しい触媒の設計に際して非常に貴重な方針を示しています。



CrをドーピングしたMgO(100)の表面上に化学吸着したNO₂。MgOの価電子バンドの上にあるCrの3dレベルの電子は、汚染物質との強い結合をもたらし、N-O結合の解離を容易にします。

多くの工業プロセスには、NO、NO₂、N₂O、SO₂、H₂S、COなどの有害な分子を絶えず産出するような化学物質や燃料の燃焼や酸化が伴います。これらの分子は、環境汚染により人間の健康に危険をもたらすだけでなく、酸性雨や建物の浸食という形で毎年何百万ドルもの損害を引き起こしています。これらの汚染分子が地球の大気環境に入り込むのを防ぐようになされた触媒の設計は非常に重要です。

金属酸化物は、一般的な材料の種類として、そのような応用面に有望であることがわかりました。実際に酸化物の表面化学は多くの工学的応用、例えば触媒反応、光電気分解、電子デバイスの製造、防食、センサの開発などに関係がありま

Organization

Brookhaven National Laboratory

Products

BIOVIA Materials Studio CASTEP

す。これらは多様な構造および電子物性ももっています。たとえば、アルカリ土類金属酸化物のMgOは、強いイオン性をもちバンドギャップの大きい絶縁体です。一方で遷移金属酸化物であるTiO₂は、MgOの半分のバンドギャップをもち、イオン-共有結合材料と表現するのが最適と思われる。このシナリオに、MgMoO₄、FeMoO₄またはNiMoO₄、などの混合金属酸化物やCr_xMg_{1-x}O、などのドーピングされた酸化物を加えると、異なる配位や環境で金属を中心においたさまざまな材料を得ることができます。すでに最近の実験によって、ある種の混合金属やドーピングされた金属酸化物について、脱NO_x、脱SO_x、やHDS活性が増していることが示されています。しかし、その触媒性能を最適化するためには、汚染物質の分子と酸化物表面との相互作用について、原子的/電子的なレベルでの理解を深めることが必要です。

ブルックヘブン国立研究所のDr Jose Rodriguezとその協同研究者たちは、BIOVIAの平面波密度汎関数論 (DFT) のコードであるCASTEPを用いて、上記の汚染物質分子とMgO[1-8]、TiO₂[9、10]、Cr₂O₃[5]、ZnO[1]、CeO₂[2]の表面との相互作用について詳細な研究を行いました。さらに、混合金属酸化物[11、12]と純粋な金属表面およびドーピングされた金属表面[13]についても、電子物性を研究しました。上記の研究の多くにおいて、構造欠陥 (ステップ、キック、コーナー、酸素空孔) や第二の金属によるドーピングの影響についても検討しています。

ブルックヘブン グループはまた非常に多くの実験を行い、最先端の分光技術を用いて、酸化物表面の原子またはイオンの種類や電子密度状態を分析しました。利用した分光技術は、X線吸収端近傍分光法 (XANES)、X線光電子分光法 (XPS) や紫外線光電子分光法 (UPS)、熱脱離質量分光法 (TDS) などです。

理論と実験の密接な協業により、酸化物表面上の分子の化学に関連する多くの現象を基本的に理解することができます。特に、酸化物表面の反応性についてのバンド-軌道の相互作用の重要性が明らかになり、混合酸化物およびドーピングされた酸化物の電子物性と化学物性の相関関係が確立されました。これによって、純粋な酸化物の化学活性の変性や制御のためのコンセプトの枠組みを与える、バンド-軌道の混合をベースにした簡単なモデルを用いた方法や、混合金属酸化物の技術改良にむけての道を開くことが出来ました。

参考文献

1. "Adsorption and Decomposition of H₂S on MgO(100), NiMgO(100) and ZnO(0001) surfaces: A First-Principles Study," J. A. Rodriguez and A. Maiti, J. Phys. Chem. 104, 3630 (2000).
2. "Chemistry of NO₂ on CeO₂ and MgO: Experimental and Theoretical Studies on the Formation of NO₃," J. A. Rodriguez, T. Jirsak, S. Sambasivan, D. Fischer, and A. Maiti, J. Chem. Phys. 112, 9929 (2000).
3. "Interaction of SO₂ with MgO(100) and Cu/MgO(100): Decomposition Reactions and the Formation of SO₃ and SO₄," J. A. Rodriguez, T. Jirsak, A. Freitag, J. Z. Larese,

- and A. Maiti, J. Chem. Phys. B 104, 7439 (2000).
4. "Interaction of NO and NO₂ with MgO(100): Photoemission and Density Functional Studies," J. A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Z. Larese, and A. Maiti, Chem. Phys. Lett. 330, 475 (2000).
 5. "Studies on the Behavior of Mixed-Metal Oxides and Desulfurization: Reaction of H₂S and SO₂ with Cr₂O₃(0001), MgO(100) and Cr_xMg_{1-x}O(100)," J.A. Rodriguez, T. Jirsak, M. Pérez, S. Chaturvedi, M. Kuhn, L. González, and A. Maiti, J. Am. Chem. Soc. 122, 12362 (2000).
 6. "Studies on the Behavior of Mixed-Metal Oxides: Adsorption of CO and NO on MgO(100), Ni_xMg_{1-x}O(100) and Cr_xMg_{1-x}O(100)," J.A. Rodriguez, T. Jirsak, M. Pérez, L. González, and A. Maiti, J. Chem. Phys. 114, 4186 (2001).
 7. "Coadsorption of Sodium and SO₂ on MgO(100): Alkali Promoted S-O Bond Cleavage," J. A. Rodriguez, M. Perez, T. Jirsak, L. Gonzalez, and A. Maiti, Surf. Sci. 477, L279 (2001).
 8. "DeNO_x Reactions on MgO(100), Zn_xMg_{1-x}O(100), Cr_xMg_{1-x}O(100) and Cr₂O₃(0001): correlation between Electronic and Chemical Properties of Mixed-Metal Oxides," J. A. Rodriguez, M. Perez, T. Jirsak, L. Gonzalez, A. Maiti, and J. Z. Larese, J. Phys. Chem. B 105, 5497 (2001).
 9. "Interaction of Sulfur with TiO₂(110): Photoemission and Density-Functional Studies," J. A. Rodriguez, J. Hrbek, J. Dvorak, T. Jirsak, and A. Maiti, Chem. Phys. Lett. 336, 377 (2001).
 10. "Chemistry of NO₂ on oxide surfaces: Formation of NO₃ on TiO₂(110) and NO₂:O vacancy interactions," J. A. Rodriguez, T. Jirsak, G. Liu, J. Dvorak, and A. Maiti, J. Am. Chem. Soc. 123, 9597 (2001).
 11. "Phase Transformations and Electronic Properties in Mixed-Metal Oxides: Experimental and Theoretical Studies on the Behavior of NiMoO₄ and MgMoO₄," J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, S. Chaturvedi, A. Maiti, and J. L. Brito, J. Chem. Phys. 112, 935 (2000).