

# Pt(111)表面上の水性ガスシフト反応の反応機構解析

<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理

○杉山 佳奈美<sup>1</sup>, 高木 牧人<sup>1</sup>, 住谷 陽輔<sup>1</sup>, 齊田 謙一郎<sup>2</sup>, 前田 理<sup>2</sup>

**【序】**不均一触媒, 特に固体触媒を用いた表面反応は, 反応後に触媒を容易に分離, 回収できるため工業的に重要である. 例えば水性ガスシフト反応は, 一酸化炭素と水から二酸化炭素と水素が生成する反応であり, 一酸化炭素の除去に利用される. また表面反応では, 吸着, 脱離, 表面拡散, 解離, 会合反応などの素過程が複雑に関与して進行する. 本研究では, 当研究室で開発中の人工力誘起反応(AFIR)法[1]を用いて表面反応の解析を行った. AFIR法を用いることで, 反応に直接関係する反応物の結合組み換えが起こる経路と, 直接関係しないマイグレーションのような経路の両方を同時に考慮した, 表面反応の系統的な探索が可能となる. まずは単純な  $\text{H}_2\text{O}$  分子と  $\text{HCOOH}$  分子の Pt(111)表面上での反応を対象とした. 水性ガスシフト反応では,  $\text{H}_2\text{O}$  分子の分解生成物である OH や H が CO 分子と反応する可能性があるため, 機構解明には  $\text{H}_2\text{O}$  分子の探索も重要である. また, マイグレーションの経路は重要だが, その数は膨大であるので探索を効率化した. さらに,  $\text{HCOOH}$  分子は水性ガスシフト反応の中間体のひとつであることが知られている. 気相および Pt(111)表面上での  $\text{HCOOH}$  分子の反応経路を比較し, 水性ガスシフト反応における Pt(111)表面の効果について考察する.

**【方法 (理論)】**反応経路探索では GRRM プログラム開発者版を用いた. エネルギーとエネルギー勾配は SIESTA を用いて DFT 計算(PBE/DZP)で得た. Pt(111)表面の記述にはスラブモデルを用いた. また,  $\text{H}_2\text{O}$  分子または  $\text{HCOOH}$  分子の吸着構造を探索の初期構造とした. 探索の際に表面は固定した.

表面反応では等価な反応点が存在するため, 探索で得られた経路は表面拡散し別の等価な点で反応する経路も多く含む. このような経路を重複して探索する必要はないため, 表面の中心部分を反応点の代表として探索し, 周りの等価な点からは探索しないことで効率化した.

**【結果・考察】** $\text{H}_2\text{O}$  分子の反応経路探索で得られた反応経路ネットワークを Fig. 1 に示す. 図中の図形(ノード)は安定構造, それをつなぐ線(エッジ)が遷移状態に対応している. 探索により 111 の安定構造と 365 の遷移状態が得られた. 得られた安定構造は,  $\text{H}_2\text{O}$ , OH+H, O+H+H, O+ $\text{H}_2$  の 4 種類の吸着状態に分類される. 効率化したことで, 結合組み換えは表面の中心部分でのみ起こり, 反応に付随するマイグレーションは実効的に考慮したネットワークが得られた.

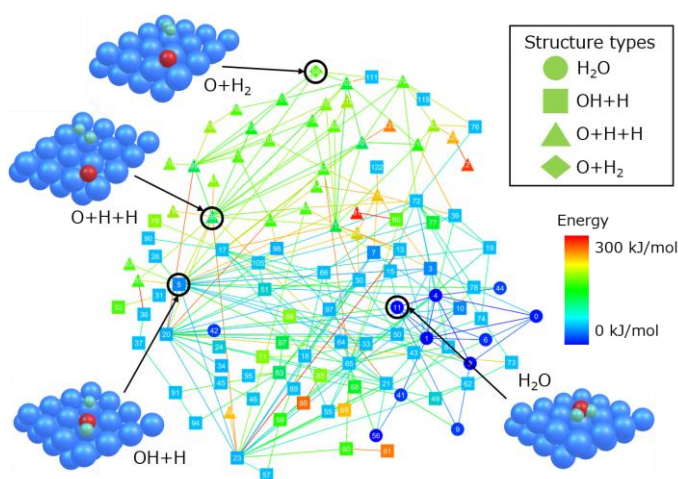


Fig. 1. Reaction route network of  $\text{H}_2\text{O}$  on Pt(111) surface.

同様の手法を用いて Pt(111)表面上の  $\text{HCOOH}$  分子の反応経路探索を行った. 初期構造とした  $\text{HCOOH}$  分子の吸着構造から, CO 分子と  $\text{H}_2\text{O}$  分子が吸着している構造や,  $\text{CO}_2$  が脱離し 2 つの H 原子が吸着している構造, およびこれらの安定構造をつなぐ反応経路が得られている. 反応経路ネットワークの詳細な解析結果および気相  $\text{HCOOH}$  分子の探索結果との比較については, 当日報告する.

## 【参考文献】

[1] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *Chem. Rec.* **16**, 2232-2248 (2016).