

GRRM プログラムによる表面反応解析：酸化物表面反応への展開

(北大院総化) 名畑 壱志

nabata@eis.hokudai.ac.jp

酸化物は工業的に最も広範に利用されている触媒材料であり、その表面上で起こる化学反応の理解は学術的にも産業的にも重要である。近年、人工力誘起反応 (AFIR) 法[1] は不均一系の反応解析手法としても整備が進み、固体・表面系の理論研究に応用されてきている[2,3]。一般に、金属単体表面に比べて酸化物表面の構造は対称性が低く、反応素過程の解析は複雑化する。また、酸化物表面における欠陥の効果を考慮した反応経路自動探索はこれまで実現していなかった。本講演では特に進展のあった最近の研究について紹介し、AFIR 法を用いた酸化物表面反応解析の成果を報告する。

1. Anatase 型 TiO_2 (A- TiO_2) (101)面上におけるギ酸分子の熱分解反応

A- TiO_2 は触媒活性が高く、そのナノ粒子の表面には熱力学的に安定な(101)面が主に露出する[4]。A- TiO_2 (101)面におけるギ酸熱分解反応の先行研究[5]によると、300 K 付近の低温域では H_2O 、500 K 付近の高温域では CO や H_2CO (ホルムアルデヒド) が脱離するが、この温度依存性のメカニズムは未解明であった。そこで本研究では、清浄表面、プロトン化表面、酸素欠陥表面の 3 種類の表面にギ酸 1 分子を吸着させたモデルを作成し、AFIR 法による反応経路探索を実施して得られた 3 つの反応経路網をもとにギ酸分解経路を特定した。活性化エネルギーから求められた脱離温度の傾向は、昇温脱離実験のスペクトルのピーク温度と良い一致を示した[6]。

2. PdO(101)面・ β - MnO_2 (110)面上におけるメタンの完全酸化反応

主要な温室効果ガスであるメタンは削減が望まれると同時に、炭素源としての活用に興味を持たれている。Pd や Mn を含む酸化物表面は比較的高い転換率・生成物選択性を示す触媒である[7,8]が、反応機構については未解明な点が多い。最近、電子状態計算を高速化する手法としてニューラルネットワークポテンシャル (NNP) の利用が進んでいる。特に、汎用的な NNP である PFP[9,10]は DFT 計算に匹敵する計算精度と電子状態計算の劇的な高速化を両立する手法として近年注目を集めている。本研究では、熱力学的に安定な PdO(101)面と β - MnO_2 (110)面についてメタン 1 分子と酸素 2 分子が吸着したモデルを作成し、PFP レベルで AFIR 法による反応経路探索を実施した。得られた反応プロファイルは DFT レベルの計算結果を概ね再現しており、NNP が妥当な計算精度を維持しつつ反応素過程のスクリーニングを大幅に加速できることを示す結果を得た。

[1] Maeda, S.; Harabuchi, Y. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*, e1538. [2] **Nabata, H.**; Takagi, M.; Saita, K.; Maeda, S. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 22156. [3] **Nabata, H.**; Maeda, S. *Vac. Surf. Sci.* **2023**, *66*, 354. [4] Cargnello, M.; Gordon, T.-R.; Murray, C.-B. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9319. [5] Petrik, N.-G.; Wang, Y.; Wen, B.; *et al.* *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 7686. [6] **Nabata, H.**; Maeda, S. *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202300752. [7] Monai, M.; Montini, T.; Gorte, J.; Fornasiero, P.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *25*, 2884. [8] Keller, G.; Bhasin, M.; *J. Catal.* **1982**, *73*, 9. [9] Takamoto, S.; Shinagawa, C.; Motoki, D.; *et al.* *Nat Commun.* **2022**, *13*, 2991. [10] Matlantis (<https://matlantis.com/>), software as a service style material discovery tool.