

反応経路ネットワークによる Pt(111)面上のメタノール分子分解経路の解析

¹北大院総化, ²北大院理, ³WPI-ICReDD, ⁴NIMS

○杉山佳奈美¹, 齊田謙一郎², 前田理^{2,3,4}

【序】 白金表面上のメタノール分子の分解反応は、燃料電池への応用が期待されている反応であり、その機構の理解が求められている。このような表面反応の機構は複雑であるが、我々が開発を進める人工力誘起反応 (AFIR) 法[1]を用いることで、反応経路の系統的探索が可能となる。さらに探索結果に対して速度定数行列縮約 (RCMC) 法[2,3]による速度解析を行うと、反応全体の律速段階を自動で抽出し機構を理解することができる。我々はこれまでに、Pt(111)面上の CO 酸化反応に対して本解析手法の有用性を示した[4]。本研究では、同様の手法を用いて Pt(111)面上のメタノール分子分解反応を解析する。すなわち反応経路の系統的探索と速度論的解析から分解経路を議論する。

【方法】 すべての計算は GRRM プログラム開発者版で行い、電子状態計算には SIESTA プログラムに実装された周期境界 DFT (PBE/DZP レベル) を用いた。Pt(111)面は $p(4\times 4)$ 構造を表面領域とした 2 層の Pt 原子層と 15Å の真空層から成る slab モデルで記述し、構造 (反応経路) 探索の際には Pt 原子の座標はすべて固定した。まず、Pt(111)面上のメタノール分子の分解経路を SC-AFIR 法により探索した。次に、得られた吸着構造とそれらをつなぐ反応経路の情報から反応経路ネットワークを作成した、さらにこのネットワークに対して RCMC 法を適用し、反応物から各構造への到達しやすさ (交通量) を考慮して速度論的解析を行った。

【結果・考察】 Pt(111)面上のメタノール分子分解反応について、1995 の安定構造とそれらをつなぐ 3196 の反応経路を有する反応経路ネットワークが得られた。安定構造には反応物 CH₃OH のほか、CO や H₂ が生成した生成物および多数の中間体の構造が含まれており、エネルギー的に最も安定な構造は水素がすべて解離吸着している CO+4H だった。反応温度 $T = 700$ K、反応時間 $t = 1.0\times 10^{-6}$ s から

1.0×10^6 s の範囲について実施した速度論的解析の結果から、各吸着状態のポピュレーション (どんな中間体や生成物がどれくらい生成したか) の時間変化を算出し Fig. 1 に示した。なお Fig. 1 中にはポピュレーションの最大値が 0.4 以上の吸着構造を抜粋して示している。実験条件等が多少異なるものの、反応物 CH₃OH が分解し CO や H₂, H₂O が得られたという点で実験の先行研究の結果[5]と対応する結果を得た。詳細な解析結果については当日報告する。

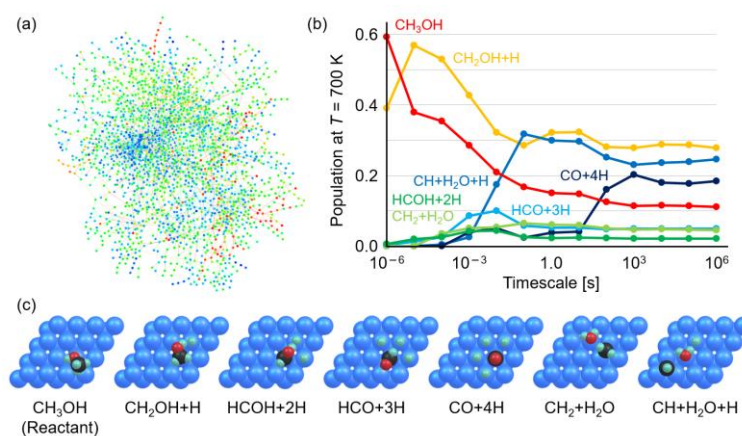


Fig. 1. CH₃OH decomposition reaction on Pt(111) surface
(a) Reaction route network. (b) Population change at $T = 700$ K.
(c) Adsorbed structures.

【参考文献】

- [1] S. Maeda, et al, *J. Comput. Chem.*, **39**, 233 (2018).
- [2] Y. Sumiya, et al., *J. Phys. Chem. A*, **119**, 11641 (2015).
- [3] Y. Sumiya, and S. Maeda, *Chem. Lett.*, **48**, 47 (2019).
- [4] K. Sugiyama, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 14366 (2019).
- [5] A. V. Miller, et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 8189 (2013).