

# アナターゼTiO<sub>2</sub> (101) 面上におけるギ酸分解反応の理論的研究

<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>WPI-ICReDD

○名畑 壱志<sup>1</sup>, 前田 理<sup>2,3</sup>

二酸化チタン TiO<sub>2</sub> は代表的な遷移金属酸化物であり、豊富で安価な触媒として広く利用されている。TiO<sub>2</sub> には rutile 型 (r-TiO<sub>2</sub>) と anatase 型 (a-TiO<sub>2</sub>) の 2 種類の主な結晶多形があり、それらの反応性は盛んに研究されている。表面上での小分子の吸着から分解に至る一連の過程を解析することは、材料表面の特性を理解する上で有用である。高温相の rutile 型結晶は調製が容易なため多くの先行研究があるが、準安定相の anatase 表面については実験的な報告が比較的少なく、未解明な点が多い。最近、Petrik らは昇温脱離 (TPD) 法を用いて、a-TiO<sub>2</sub> (101) 面上におけるギ酸分解反応の脱離生成物が温度依存性を示すことを報告した[1]が、反応機構の詳細は未解明である。

一般に、酸化物表面上の化学反応の解析では、中間体や反応素過程の多様さ、対称性の低い表面構造などのために、複雑かつ膨大な反応過程を追跡する必要がある。それゆえ、表面反応の素過程の解析には理論的なアプローチが有効となる。人工力誘起反応 (AFIR) 法は、反応経路の網羅探索を実現する汎用的な手法として開発が進められており、近年では周期系に拡張されて表面反応の解析にも応用されている[2-4]。そこで本研究では a-TiO<sub>2</sub> (101) 面上におけるギ酸分解反応の機構解明を目的とし、AFIR 法を用いた系統的な反応経路探索を実施した。

反応経路探索には GRRM プログラム開発者版を用い、周期系に対応した SC-AFIR 法[2]を適用した。電子状態計算は SIESTA プログラムを利用して PBE/DZP-D2 レベルの DFT 計算により行った。表面構造は、構造最適化を施した a-TiO<sub>2</sub> 結晶から(101)面を切り出し、15 Å の真空層を確保して構築した。探索は清浄表面、酸素欠陥表面、水素吸着表面の 3 種類の表面に対して行い、初期構造はギ酸が吸着した構造とした。探索中のみ表面原子の座標を固定した。また、反応中心に基質の各原子を集めるような弱い人工力を加えることで基質の拡散を抑制し、探索を効率化した。

探索の結果、全体で 897 個の安定構造、2370 本の反応経路を得た。さらに、生成物に至る主要な経路を各組成の反応経路網から抽出し、それらの経路のエネルギーを最適化した。求めた自由エネルギープロファイルを基に、速度論的に有利な経路を選んで反応サイクルを決定した(図 1)。

低温領域ではギ酸が解離吸着した構造が支配的である。表面上に蓄積した水素原子は、脱水を伴うギ酸の分解を促進し、反応全体を化学量論的に触媒している。表面に残存した OCH 吸着種は高温領域で CO とホルムアルデヒドに変換されるが、これら 2 種が生成する活性化障壁は同程度であり、競合していることが計算から明らかになった。以上の結果から、先行研究[1]の TPD スペクトルを理論的に説明することができた。

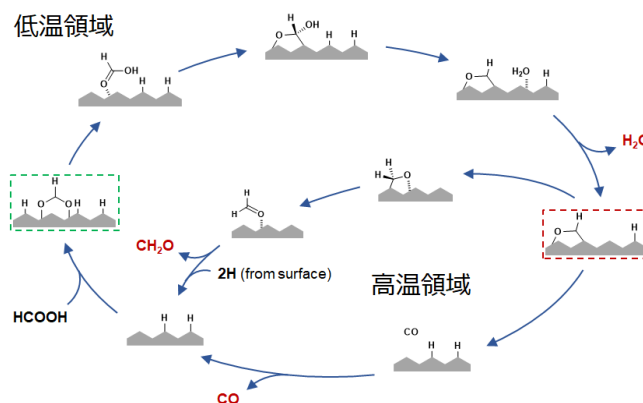


図 1 得られたギ酸分解反応の反応サイクル

## 【参考文献】

- [1] N. Petrik, Y. Wang, B. Wen, Y. Wu, R. Ma, A. Dahal, F. Gao, R. Rousseau, Y. Wang, G. Kimmel, A. Selloni, Z. Dohnálek, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125, 7686–7700.
- [2] M. Takagi, T. Taketsugu, H. Kino, Y. Tateyama, K. Terakura, S. Maeda, *Phys. Rev. B*, **2017**, 95, 184110.
- [3] S. Maeda, K. Sugiyama, Y. Sumiya, M. Takagi, K. Saita, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 396-399.
- [4] K. Sugiyama, Y. Sumiya, M. Takagi, K. Saita, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21, 14366-14375.