

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASEによる触媒反応解析

岡崎 一行*

First-principles Analysis for Catalysis using Advance/PHASE

Kazuyuki Okazaki-Maeda*

現実の用いられている触媒反応の詳細な解析を行うためには、(1 0 0)表面や(1 1 1)表面のような低指数面だけではなく、触媒金属と担体が近接している界面の状態を取り扱う必要がある。本稿では、得意な反応活性を示す金触媒について、その逆触媒における水素分子の解離吸着について解析した事例を紹介する。

Key word: 第一原理、金触媒、解離吸着

1. はじめに

Advance/PHASE ではこれまでに、Pt(1 1 1)やSi(1 0 0)表面上での分子の解離吸着、Pt(1 1 1)表面上での吸着原子の拡散など、比較的簡単な系での反応解析を事例として紹介していた。しかし、実用となっている触媒材料は、酸化物や炭素材料のような無機材料に触媒となる貴金属微粒子が担持されているものが多く、その反応メカニズムは複雑で、理想表面に対するものとは異なる可能性がある。本稿では、Advance/PHASEを用いて、実触媒に近い系に対して解析した適用事例を紹介する。

2. TiO₂/Au(1 1 1)逆触媒

化学的に不活性であると考えられていた金をナノメートルオーダの微粒子として酸化物に担持されると、特異な触媒活性を示すことが報告されている[1]。このような材料の触媒特性を明らかにすることは、新規触媒材料の開発において有用である。しかし、その構造の複雑性により Au/TiO₂触媒をそのまま扱うことは、第一原理計算を用いた研究では非常に困難であった。TiO₂/Au(1 1 1)では、水素・重水素の交換反応 ($\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$) に対して、Au/TiO₂触媒と同じ反応メカニズムであることが実験により知られている[2]。交換反応

が起こるためには、水素分子の解離が起こっていないといけない。この反応メカニズムを調べることは、金触媒を用いた水素化反応のメカニズムの詳細を知ることにつながっている。そこで、第一原理計算を用いて、TiO₂/Au(1 1 1)表面における水素分子の解離吸着を調べた。

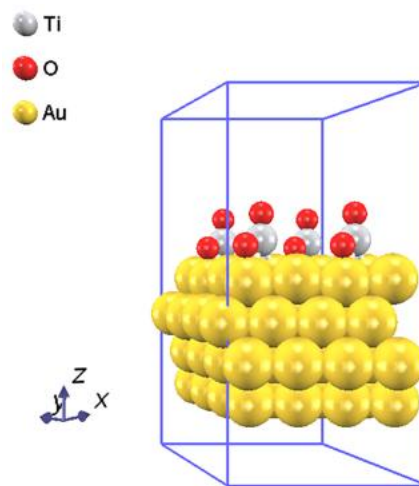


図1 TiO₂/Au(1 1 1)逆触媒の計算モデル

3. 計算モデル

密度汎関数理論[3,4]に基づいた第一原理計算を行う。交換・相関エネルギー汎関数には一般化勾配近似(GGA)である PBE 汎関数[5]を用いる。Au や O, Ti, H にウルトラソフト擬ポテンシャルを適用する。基底関数には平面波を用いており、カットオフエネルギーは、波動関数に対しては 25 Ry、電荷密度に対しては 225 Ry としている。

*アドバンスソフト株式会社 技術第2部

2nd Technical Division, AdvanceSoft Corporation

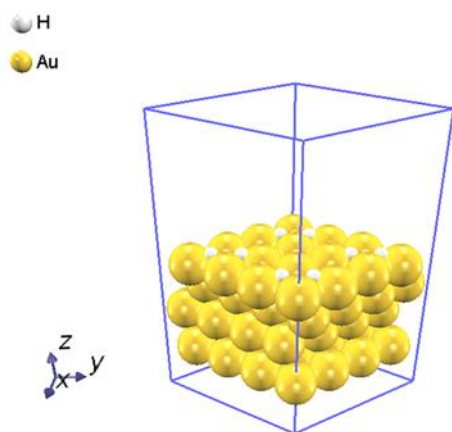


図2 Au(1 1 1)表面に H₂ 分子が
解離吸着したときの安定構造

Au(1 1 1)-2×2 表面に TiO₂ が 1 ユニット吸着している構造となっている。Au(1 1 1)-2×2 清浄表面は、4 層のスラブからなり、最下層の原子位置は固定し、残りの原子は構造緩和させる。TiO₂ や H₂ は構造緩和している表面側だけに吸着させる。TiO₂/Au(1 1 1)逆触媒の計算モデルとして、図 1 のような構造を考える。安定構造は、TiO₂ の一方の酸素が Au 原子と相互作用し、吸着している。水素分子の吸着は、Au(1 1 1)-2×2 清浄表面と TiO₂/Au(1 1 1)モデルの両方を計算し、比較する。

4. Au(1 1 1)-2×2 および TiO₂/Au(1 1 1)への水素分子吸着

まずはじめに、Au(1 1 1)-2×2 清浄表面に H₂ 分子を解離吸着させる。安定吸着構造は、図 2 に示す。吸着エネルギー E_{ad} は次のように定義される。

$$E_{ad} = E_{H_2-Au(111)} - (E_{H_2} + E_{Au(111)}) \quad (1)$$

ここで、 $E_{H_2-Au(111)}$, E_{H_2} , $E_{Au(111)}$ は、それぞれ H₂/Au(1 1 1)吸着系、水素分子、Au(1 1 1)清浄表面の全エネルギーである。この定義から、 $E_{ad} > 0$ の場合、安定に吸着できないことを表す。解離した H 原子は Au(1 1 1)の Hollow サイトに吸着するが、その吸着エネルギーは+2.50 eV となり、Au(1 1 1)表面には H₂ 分子は安定に吸着することができず、これが触媒反応に対して不活性な要因の 1 つであるとされている[6]。

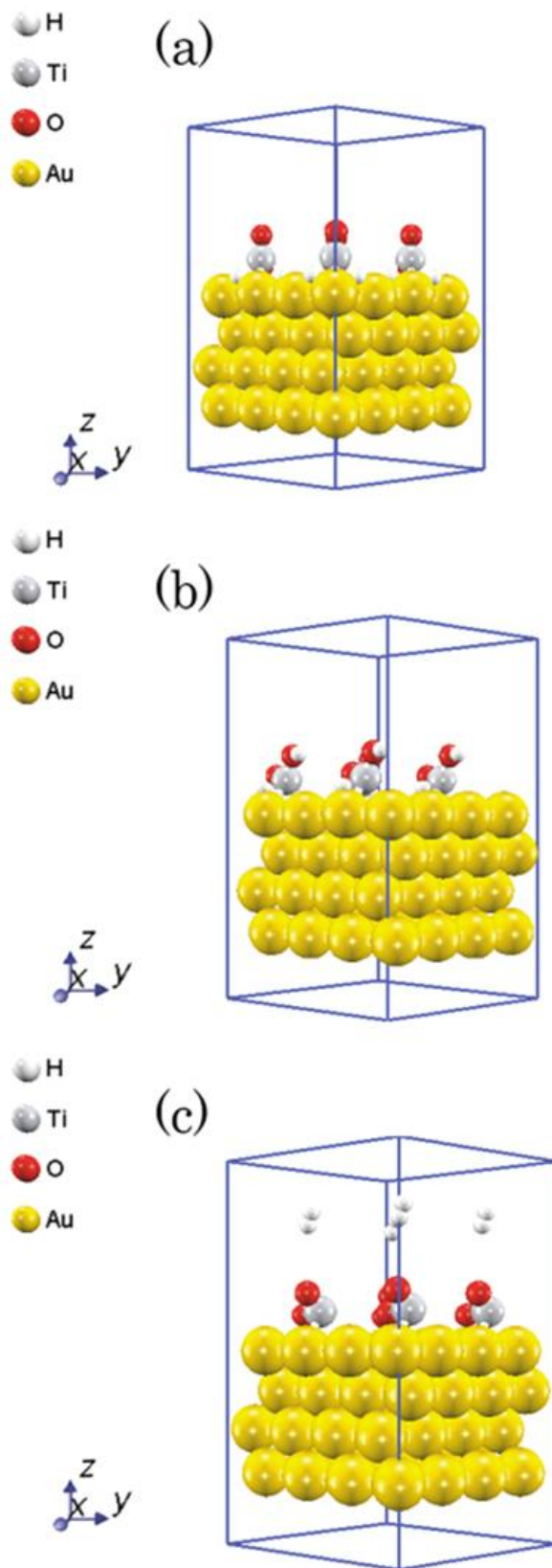


図3 TiO₂/Au(1 1 1)逆触媒における
H₂ 分子の解離吸着状態

(a) 2 つの H 原子が Au(1 1 1)表面に吸着している。
(b) 1 つの原子が TiO₂ に、もう 1 つが Au(1 1 1)に吸着している。(c) H₂ 分子はほとんど TiO₂/Au(1 1 1)と相互作用せず、分子として存在している。

次に、TiO₂/Au(1 1 1)への水素の解離吸着を考える。Au(1 1 1)清浄表面と同様に、H₂が解離し、2つのH原子がAuに吸着している場合の構造を図3(a)に示す。吸着エネルギー E_{ad} は

$$E_{ad} = E_{H_2-TiO_2/Au(111)} - (E_{H_2} + E_{TiO_2/Au(111)}) \quad (2)$$

のように定義され、式(1)の場合と同様に $E_{ad} > 0$ のときは、安定に吸着できないことを表す。図3(a)の場合、 $E_{ad} = 0.45$ eV となり、TiO₂がAu(1 1 1)原子が吸着できないことを表している。このことから、Au/TiO₂触媒においても、H₂分子の解離はAu微粒子表面だけで起こっているのではなく、Au/TiO₂が接している界面周辺部が重要な領域であることが分かる。

最後に、H₂分子が解離した後、一方のH原子はTiO₂に、他方のH原子はAu(1 1 1)表面に分かれて吸着する場合を考える。図3(b)にその安定構造を示す。このときの吸着エネルギーは、 $E_{ad} = -1.59$ eV となり、非常に安定な解離吸着状態となっていることが分かる。図4に、吸着状態の等電子密度面を示している。TiO₂のO原子に吸着したH原子(H¹)とAu(1 1 1)に吸着したH原子(H²)の周りで電子密度分布の様子が異なり、H¹はわずかに負に帯電し、H²は正に帯電するようなヘテロな電子状態に分かれていることが分かる。

H₂分子のTiO₂/Au(1 1 1)逆触媒での反応メカニズムを知るためには、吸着状態の解析だけでなく、解離の遷移状態と活性化エネルギーを知る必要がある。遷移状態を調べる手法の中で、Nudged Elastic Band (NEB) 法がある。この方法は、始点と終点の状態を固定し、その途中の経路を探索し、遷移状態を探索する手法である。終点としては図3(b)にあるヘテロな解離吸着の構造とし、始点は図3(c)にあるようにTiO₂/Au(1 1 1)から少しはなれ、H₂が分子として存在している構造とする。このような始点と終点を決定し、NEB法を実行すると、図5にあるような構造が遷移状態として求められる。水素分子がTiO₂のO原子に近づき、H₂分子の結合が伸びていくときに遷移状態の候補となっている。このあと、一方のH原子はO原子と結合を形成し、他方のH原子がAu(1 1 1)

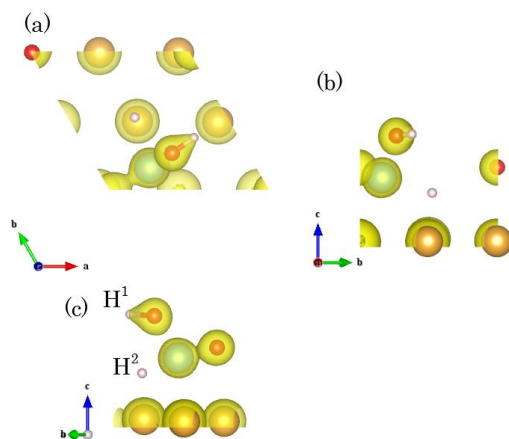


図4 TiO₂/Au(1 1 1)にH₂が解離吸着したときの等電子密度面 (VESTA[7]で描画)

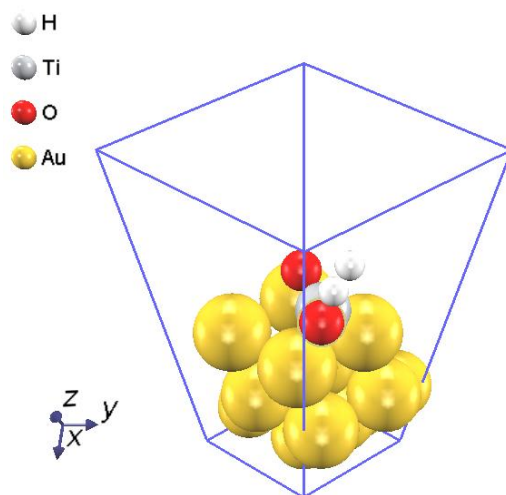


図5 TiO₂/Au(1 1 1)へのH₂解離吸着の遷移状態の候補の1つ

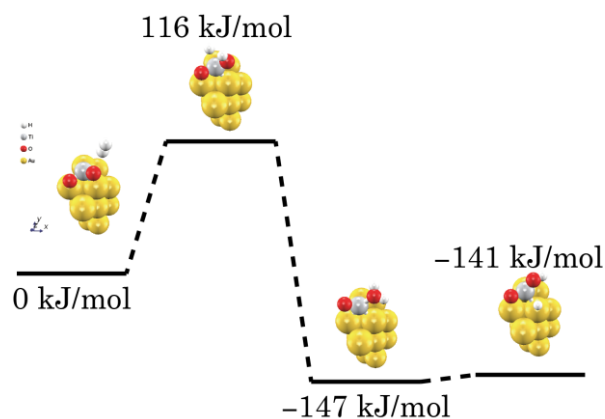


図6 H₂分子の解離吸着のエネルギープロフィール表面に到達する。始点→遷移状態→終点のエネルギーダイアグラムを図6に示す。このエネルギーダイアグラムから、計算によって求められた解離

吸着の活性化障壁エネルギーは、116kJ/mol と求められる。この値は、Nakamura らの実験によって求められた交換反応 $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$ の反応障壁エネルギー 36 kJ/mol よりもかなり大きな値となっている。また、解離吸着前に両方の H 原子が TiO_2 の O 原子に吸着している別の安定状態（解離吸着よりも 6kJ/mol 安定）が見いだされている。

5. まとめ

Advance/PHASE を用いて、特異な触媒活性を示す酸化物に担持された Au ナノ粒子の触媒反応メカニズムの解析事例を示した。実際の Au/ TiO_2 触媒ではなく、モデル化された $\text{TiO}_2/\text{Au}(1\ 1\ 1)$ 逆触媒を計算モデルに用いた。解析する反応のモデルは、逆触媒でその反応障壁エネルギーが求められた $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$ 交換反応の素過程である H_2 分子の解離吸着を取り扱った。その結果、これまでの計算でも求められている Au(1 1 1) 清浄表面には、 H_2 分子が解離吸着しないこと、 TiO_2 が Au 表面に存在していても Au 表面だけで H_2 分子の解離吸着が起こらないことを示した。また、界面の存在により H_2 分子から解離した H 原子は、一方を酸化物に、もう一方を Au 表面に吸着するようなヘテロな吸着状態が安定に存在することを示した。これらのことは、実験でも示唆されている Au/ TiO_2 界面の周辺部が触媒反応に重要な領域であることを計算により裏付けた結果となっている。しかし、交換反応の活性化障壁を計算により再現し、その反応経路を解明することは成し遂げられなかった。その理由の一つに、NEB 法は始点と終点を固定し、その範囲内で反応経路を探索する。安定な中間状態が存在する場合などの考える反応経路を十分に探索できていない可能性がある。また、反応途中での TiO_2 や H_2 分子の動きが複雑であるために、十分に反応経路の最適化が収束していないことも考えられる。このような問題は、今後解決すべき課題である。

実際の触媒材料に近いモデル化された系に対して第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE を適用し、有効な解析結果を求める事例を示した。現状の機能では、実用触媒の反応メカニズムの完

全な理解や新規触媒材料の開発に適用できる解析を行うことは困難である。しかしながら、Advance/PHASE を用いた解析によって、何らかの開発指針を得る可能性を示すことができた。今後、先に述べた課題を解決するためには、さらなる解析や Advance/PHASE の機能発展が必要である。

参考文献

- [1] M. Haruta *et al.*, Catal. Today 36 (1997) 153, J. Catal. 178 (1998) 566, Catal. Today 74 (2002) 265.
- [2] I. Nakamura, M. Mantoku, T. Furukawa, T. Fujitani, J. Chem. Phys. 115 (2011) 16704.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [4] W. Kohn and L. J. Smith, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [6] B. Hammer, J. K. Nørskov, Nature 376 (1995) 238.
- [7] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1272.