

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月25日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H05555

研究課題名(和文) 触媒設計に資する“超吸着種”概念を用いた表面反応解析基盤の開発

研究課題名(英文) Development of surface reaction analysis basis contributing to catalyst design using a "super-adsorbate" concept

研究代表者

小倉 鉄平 (Ogura, Teppei)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：90552000

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、独自に考案した“超吸着種”概念を用いて、高温不均一表面反応機構の自動生成アルゴリズムを考案し、触媒設計に資する表面反応解析基盤の開発を行った。表面反応機構における反応種類の分類化を行い、反応ごとに量子化学計算を駆使して触媒材料、触媒表面構造への依存性を明らかにすることにより、局所表面構造を包含した表面反応一般則を確立した。さらに、反応物のみ指定した場合の中間反応種、生成物を自動的に予測、展開していく反応機構自動生成手法を触媒表面において確立し、これらを組み合わせることによって解析基盤となる、熱力学データ及び反応速度定数を自動的に算出し反応機構を出力する自動生成プログラムを作成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果の肝である局所表面構造を包含した表面反応一般則を確立した過程においては、触媒表面の局所的な電子構造変化が吸着・表面反応に与える影響についての表面素反応レベルでの理解が必要不可欠であり、これらの知見は学術的に大変重要である。また、自動生成アルゴリズムの開発により、原則的には未知の反応物や触媒材料に対しても定量的な触媒性能予測が可能になった。これにより本来多大な費用と労力を必要とする新規触媒開発に対して、理論に基づく効率的な新規触媒開発の設計指針を簡単に得る事が出来るようになるため工業界への貢献は大きい。

研究成果の概要(英文)：In this work, we have developed surface reaction analysis basis contributing to catalyst design by proposing an auto-generation algorithm of heterogeneous surface reaction mechanism at high temperature with our original “super-adsorbate” concept. Firstly, we have clarified the reactivity dependence on catalyst materials and surface morphology using density functional theory for each classified reaction type. The knowledge gives us a general law of surface reaction parameters including local surface morphology. Secondly, we have built an auto-generation algorithm of catalytic reaction mechanism, where intermediates and products are automatically predicted and extended by specifying only reactants. Finally, we have developed our original program by implementing the general law and algorithm. It estimates thermodynamic and kinetic parameters automatically and outputs the reaction mechanism. The program can be the analysis basis for catalytic reactions.

研究分野：計算化学、反応工学、触媒化学、物理化学

キーワード：局所表面 特異サイト 超吸着種 量子化学計算 メタン水蒸気改質 反応機構 反応速度一般則 自動生成

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

触媒表面反応はあらゆる工業技術で用いられている。“エネルギー問題”に対する触媒作成条件最適化による高効率化などの重要課題において、革新的な材料設計を実現するためには活性点における反応機構を理解し活性の本質を知ることが必須である。しかし工業的触媒技術の多くは700~1100 Kで運転されており、このような高温域においては、表面が常に変動し単一の面方位における反応解析だけでは十分でない上に、ステップやキンクなどの特異サイトにおいて優先的に起こる反応が存在することにより、結果として反応機構を非常に複雑なものにしている。現在提案されている反応機構の多くは触媒実験や量子化学計算による結果に基づいているが、上述のような触媒材料や触媒表面構造の複雑化ともあいまって本質的に新規触媒開発の設計指針を得る事は難しいのが現状である。

近年のコンピュータ性能の飛躍的向上に伴い、理論計算から新規触媒材料を設計する可能性は様々な理論計算研究者により示されている。また、網羅的な理論計算解析を展開しアルゴリズム化していく事で、あらゆる反応物に対する反応機構を自動的に生成する試みもなされている。しかし今までの反応機構自動生成の取り組みは、全て速度定数や熱力学データの膨大な蓄積がある気相反応を対象としており、触媒表面反応に関しては未だ実施されていない。我々は今までに様々な気相、表面系の“詳細”反応機構を量子化学計算を用いて構築してきた。さらには、表面金属原子そのものを吸着種構成因子の一部であると考えた独自の“超吸着種”概念を用いて、複雑な高温不均一表面に適した反応機構の構築法を提案した。これらの実績を踏まえ、“超吸着種”概念と気相での反応速度一般則の抽出技術を導入することにより高温不均一表面反応機構の自動生成アルゴリズムの考案というブレークスルーが実現可能であると考え、本研究課題を開始するに至った。

### 2. 研究の目的

本研究では触媒設計に資する表面反応解析基盤として、高温不均一表面反応機構の自動生成アルゴリズムの開発を行うことを目的とする。まず表面反応機構における反応種類の分類化を行い、反応ごとに量子化学計算を駆使して局所表面構造を包含した表面反応一般則を確立することにより、触媒材料、触媒表面構造への触媒表面素反応の依存性を明らかにする。また、高温不均一表面における反応機構自動生成アルゴリズムを確立することで、素反応だけでなく触媒性能そのものの触媒材料、触媒表面構造への依存性を明らかにすることを目指す。

### 3. 研究の方法

触媒設計に資する表面反応解析基盤の開発のため、下記の4つの研究課題にブレイクダウンし、実施した。

#### (1)表面反応種類の分類化

気相における炭化水素系の燃焼反応機構における分類化などを参考に、分子吸着・解離吸着・結合解離のそれぞれに対して、反応に関わる原子群を考慮する事で詳細に分類化を行った。

#### (2)局所表面構造を包含した表面反応一般則の確立

図1に示すような“超吸着種”を組み込んだ局所表面構造モデルを用いてメタン水蒸気改質で生成する中間吸着種及びその反応遷移状態について量子化学計算を行った。計算結果を元に吸着エネルギーについて化学種や特異サイトに関する依存性を明らかにし、一般則を確立した。反応・活性化エネルギーについては、Evans-Planii 則などをうまく活用し、一般則化の拡張を行った。

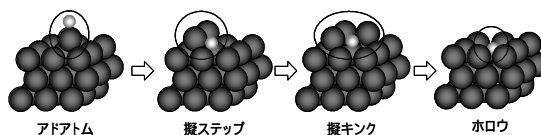


図1 使用した局所表面構造モデル

#### (3)反応機構自動生成アルゴリズムの考案

気相反応でのノウハウを元に、反応物のみ指定した場合の中間反応種、生成物を自動的に予測、展開した。

#### (4)自動生成プログラムの実装

(2)と(3)を組み合わせ、予測展開した表面化学種及び素反応群に対して熱力学データ及び反応速度定数を自動的に算出し反応機構を出力した。

### 4. 研究成果

(1) 予備計算の結果、表面においては気相と違い、不安定なラジカルを安定化させる表面活性サイトが吸着種の近傍に豊富に存在するため、考慮すべき反応の種類が気相と大きく異なることが分かった。すなわちラジカルによる原子引き抜き反応はほとんど起こらず、吸着種の結合が切れる反応(逆反応として吸着種同士が結合する新たな一つの吸着種を作る反応)が主に起こる。この傾向はあらゆる特異サイトにおいて同様であった。さらに、上記の反応パラメータを推測する場合、反応物および生成物の吸着エネルギーを高精度に予測(つまり一般則を確立)することが重要であることが分かった。図2(次ページ)に示すように、CH<sub>x</sub>種およびOH<sub>x</sub>種において吸着エネルギーの予測係数と価数に線形的関係性が見られたため、切断もしくは生成する結合をC-H、C-O、O-Hの3種類のみを簡略化して分類することとした。これらの分類方法は

気相での反応分類の考え方ともよく一致している。

(2) 図1に示した局所表面構造モデルを用いて、テラス、アドアトム、ディフェクト、(擬)ステップ、(擬)キンクの5つの特異サイトについて、超吸着種概念により主なC1化学種(CHxOy)の吸着エネルギーをDFT計算により算出した。どの吸着種もステップやキンクにおいて最も強く吸着する傾向が見られ、その理由は基本的には配位数が少ない金属原子からより多くの電子が吸着種に流れ、結合性軌道が安定化するためであることが分かった。得られた膨大なデータを元に吸着エネルギーの一般則化を行い、サイトの一般化配位数(GCN)、金属および吸着種の仕事関数(WおよびW0)、価数、表面金属のd-band重心εdを用いて下記の通り表せることを明らかにした。本式の第一項は電荷の移動量、第二項は軌道の重なりによる安定化を示している。

$$E_{ads} = (0.01 \times GCN + 0.06) \times (W - W_0)^2 + (0.78 \times Val. + X) \times \epsilon_d$$

得られた一般則による予測値とDFT計算の値を比較した結果を図3に示す。一部のデータを除いて比較的よく一致しており、原則的に任意の化学種、特異サイト、金属について拡張することができると考えられる。また合金化した場合についても同様の式を用いて一般則化を行ったので、図4に示す。まだ全ての合金について適用できるわけではないが、金属の種類が2元素になっても本質的には適用可能であることを示している。また活性化エネルギーについても遷移状態構造に対して一般則を応用することで推測可能であることも分かった。

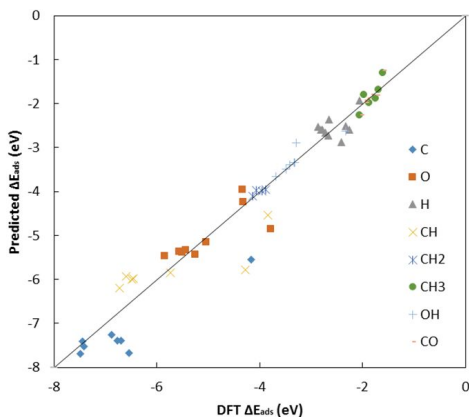


図3 得られた一般則と計算値の比較 (特異サイト、化学種について)

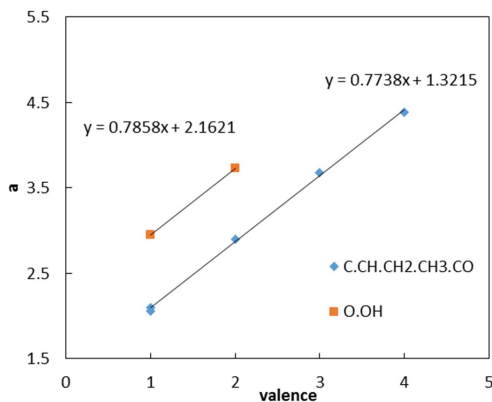


図2 吸着エネルギーの予測係数 a と吸着種の価数との関係

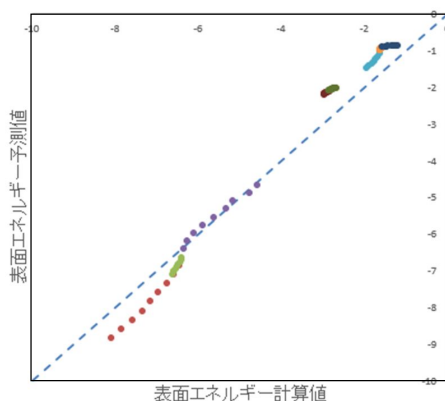


図4 得られた一般則と計算値の比較 (合金表面について)

(3) 任意の反応物に対して反応機構を自動的に生成するため、自動生成に必要な化学種情報、および任意の化学種から考え得る反応の自動生成の2つのステップに分け、それぞれアルゴリズムの検討を行った。化学種情報は7つのパラメータ(原子の番号、元素、不対電子数、非共有電子対、電荷、結合原子、結合数)を化学種内の各原子に定義することで表した。で化学種に含まれる元素を決定しており、で化学種の構造を決定している。は結合を記述するにあたって重要なパラメータである。例えば、不対電子数はCHOとCOHといった構造異性体を区別して結合を記述する際に重要になる。

上記で定義された化学種情報を元に素反応を生成した。反応は化学種全体の不対電子数およ

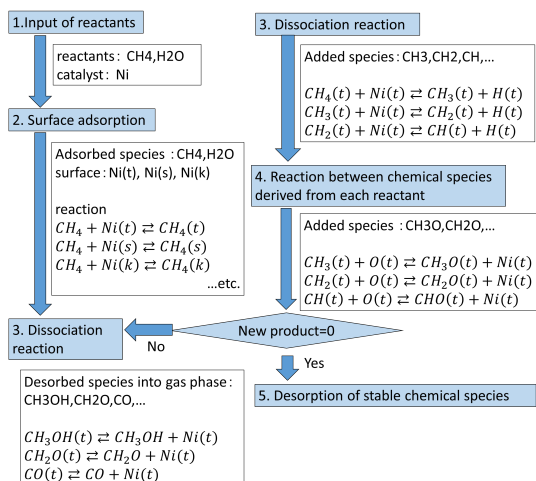


図5 自動生成アルゴリズムの概要

び各原子同士の結合種類に着目し、結合の解離や他の化学種との結合によって起こりうる反応を制約条件を設けながら生成する。制約条件は、例えばエーテル結合は作らない、C-O 結合は一つの炭素に3つ存在する化学種は認めないなどで、これにより反応機構の肥大化を防いでいる。図5(前ページ)に考案したアルゴリズムの概要を示す。

(4) (3)で考案したアルゴリズムを MATLAB 言語を用いてプログラム化し、表面系では比較的詳細な反応機構がよく分かっているメタン水蒸気改質で本研究の妥当性を検証した。省スペースのためサイトをテラスに限定している((111)\*と表中では表記)が、表1および2に示すような化学種と反応が自動生成された。これらは概ね既存の反応機構と良い一致が得られた。最後に、(2)で得られた一般則を用いて、反応および活性化エネルギーを推測し、熱力学および速度論パラメータを得るアルゴリズムを本プログラムに実装した。未だ精度が十分とは言えないが、気相での結合エネルギーをより詳細に分類することで精度が上がることを示された。

表1 自動生成されたメタン水蒸気改質の化学種(テラスに限定)

No. species	unpaired electrons	No. species	unpaired electrons
1 CH4	(input species)	17 CHO(111)*	1
2 H2O	(input species)	18 CHHOHOH(111)*	0
3 CHHHH(111)*	0	19 CHHOHO(111)*	1
4 OHH(111)*	0	20 COH(111)*	3
5 H(111)*	1	21 CO(111)*	2
6 CHHH(111)*	1	22 CHOH(111)*	1
7 OH(111)*	1	23 CHHOH(111)*	1
8 CHH(111)*	2	24 CHOO(111)*	0
9 O(111)*	2	25 CHHO(111)*	2
10 CHHHOH(111)*	0	26 CHOOH(111)*	0
11 CH(111)*	3	27 CHOO(111)*	1
12 CHHOH(111)*	1	28 COHOH(111)*	2
13 CHHO(111)*	1	29 COHO(111)*	1
14 CHHO(111)*	0	30 CHOO(111)*	1
15 C(111)*	4	31 COOH(111)*	1
16 CHOH(111)*	2	32 COO(111)*	0

表2 自動生成されたメタン水蒸気改質の反応(テラスに限定)

No.	Reaction	No.	Reaction
1	CH4=CHHHH(111)*0	30	CHHOHO(111)*1=CHHO(111)*2+H(111)*1
2	H2O=OH(111)*0	31	C(111)*4+OH(111)*1=COH(111)*3
3	CHHHH(111)*0=CHHH(111)*1+H(111)*1	32	C(111)*4+O(111)*2=CO(111)*2
4	OHH(111)*0=OH(111)*1+H(111)*1	33	CHOH(111)*2+O(111)*1=CHHOH(111)*1
5	CHHH(111)*1=CHH(111)*2+H(111)*1	34	CHOH(111)*2+O(111)*2=CHOOH(111)*0
6	CH(111)*1=O(111)*2+H(111)*1	35	CHO(111)*1+OH(111)*1=CHOOH(111)*1
7	CHHH(111)*1+OH(111)*1=CHHOH(111)*0	36	CHO(111)*1+O(111)*2=CHOO(111)*1
8	CHH(111)*2=CH(111)*3+H(111)*1	37	COH(111)*3=CO(111)*2+H(111)*1
9	CHHHOH(111)*0=CHHOH(111)*1+H(111)*1	38	CHHOH(111)*1=COHOH(111)*2+H(111)*1
10	CHHHOH(111)*0=CHHO(111)*1+H(111)*1	39	CHHOH(111)*1=CHOOH(111)*0+H(111)*1
11	CHHH(111)*1+O(111)*2=CHHO(111)*1	40	CHHOH(111)*1=CHOOH(111)*0+H(111)*1
12	CHH(111)*2+O(111)*1=CHHOH(111)*1	41	CHHOH(111)*1=CHOOH(111)*0+H(111)*1
13	CHH(111)*2+O(111)*2=CHHO(111)*0	42	CHHOH(111)*1=CHHO(111)*2+H(111)*1
14	CH(111)*3=O(111)*4+H(111)*1	43	CHHOH(111)*0=CHOO(111)*1+H(111)*1
15	CHHOH(111)*1=CHHO(111)*2+H(111)*1	44	CHHOH(111)*0=CHOO(111)*1+H(111)*1
16	CHHO(111)*1=CHHO(111)*0+H(111)*1	45	CHOO(111)*2=CHOO(111)*1+H(111)*1
17	CHHO(111)*1=CHHO(111)*0+H(111)*1	46	CHOOH(111)*0=COO(111)*1+H(111)*1
18	CHHO(111)*0=CHO(111)*1+H(111)*1	47	CHOOH(111)*0=COO(111)*1+H(111)*1
19	CH(111)*3+OH(111)*1=CHOH(111)*2	48	CHOO(111)*1=COO(111)*0+H(111)*1
20	CH(111)*3+O(111)*2=CHO(111)*1	49	COH(111)*3+OH(111)*2=COHOH(111)*2
21	CHOH(111)*1+OH(111)*1=CHHOHOH(111)*0	50	COH(111)*3+O(111)*2=COHO(111)*1
22	CHHO(111)*1+O(111)*2=CHHOHO(111)*1	51	CO(111)*2+O(111)*1=COOH(111)*1
23	CHOH(111)*2=COH(111)*3+H(111)*1	52	CO(111)*2+O(111)*2=COO(111)*0
24	CHOH(111)*2=COH(111)*1+H(111)*1	53	COHOH(111)*2=COOH(111)*1+H(111)*1
25	CHO(111)*1=CO(111)*2+H(111)*1	54	COHOH(111)*2=COHO(111)*1+H(111)*1
26	CHHOHOH(111)*0=CHHOHO(111)*1+H(111)*1	55	COHO(111)*1=COO(111)*0+H(111)*1
27	CHHOHOH(111)*0=CHHOH(111)*1+H(111)*1	56	CHOO(111)*1=COO(111)*0+H(111)*1
28	CHHOHOH(111)*0=CHHO(111)*1+H(111)*1	57	COOH(111)*1=COO(111)*0+H(111)*1
29	CHHOHO(111)*1=CHOOH(111)*0+H(111)*1		

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計2件)

Shixue Liu, Yosuke Kotani, Teppei Ogura, "First-principles Study of Adsorptions and Reactions of C1 Hydrocarbons on the Extraordinary Sites of Non-ideal Ni Surfaces," Applied Sciences, 2019年, in press, 査読有, (招待論文).

小倉 鉄平, 「密度汎関数法による触媒反応機構解析」, 日本燃焼学会誌, 60(194), 230-235, 2018年, 査読有 (招待論文). DOI: 10.20619/jcombsj.60.194\_260

### [学会発表](計17件)

小倉 鉄平, 「触媒開発に資するコンピュータ利用技術 メタン改質触媒を例に」, 第124回触媒討論会, 2019年(招待講演).

小倉 鉄平, 「触媒プロセス設計に向けた第一原理計算による詳細表面反応機構解析」, 第3回東日本カタリシスセミナー, 2018年(招待講演).

Shixue Liu, Yosuke Kotani, Teppei Ogura, "Theoretical Study of the Local Structure Effect on Methane Reforming Reaction," 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8), 2018年.

Shixue Liu, Yosuke Kotani, Teppei Ogura, "First-principles Study of the Extraordinary Sites Effect on Methane Reforming Reaction on Nickel Catalyst," 25th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE25), 2018年.

和田 紳吾, 劉 世学, 小倉 鉄平, 「表面反応エネルギーの触媒に対する依存性の一般則化の検討」, 第121回触媒討論会, 2018年.

高田 恭雅, 劉 世学, 小倉 鉄平, 「不均一表面モデルを用いたNi特異サイトにおける表面反応の一般則化」, 第121回触媒討論会, 2018年.

Zhuang Yu, Oda Syunsuke, Teppei Ogura, "A Study of Ni Catalytic Activity Dependence on Alloying from the Viewpoints of Surface Electronic States," 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), 2017年.

庄 宇, 織田 峻輔, 小倉 鉄平, 「合金化によるNi触媒活性変化に対する表面電子状態からの考察」, 第120回触媒討論会, 2017年.

Teppei Ogura, "Computational Analysis for The Reaction Mechanism of Steam Methane Reforming Considering Surface Morphology of Nickel Catalysts,"

13th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE2017), 2017年(招待講演).

庄 宇, 織田 峻輔, 小倉 鉄平, 「密度汎関数法による Ni 合金表面の電子状態及び吸着構造解析」, 第 119 回触媒討論会, 2017 年.

Yosuke Kotani, Teppei Ogura, "Study of Novel Reaction Mechanism Construction Method on Extraordinary Sites," 4th International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems (IMPRES2016), 2016 年.

小谷 洋介, 小倉 鉄平, 「Ni 局所表面モデルを用いたメタン水蒸気改質反応機構に関する計算解析」, 第 118 回触媒討論会, 2016 年.

小倉 鉄平, 「触媒実表面の複雑性を考慮した吸着構造・反応機構計算解析」, 第 3 回 CUTE シンポジウム, 2016 年(招待講演).

織田 峻輔, 小谷 洋介, 小倉 鉄平, 「Fe, Co, Cu/Ni (111) 表面における炭化水素系化学種吸着構造の DFT 計算」, 第 117 回触媒討論会, 2016 年.

小谷 洋介, 小倉 鉄平, 「炭化水素系化学種の Ni 表面特異サイトにおける吸着構造解析」, 2015 年真空・表面科学合同講演会, 2015 年.

小倉 鉄平, 「触媒設計に向けた表面反応のマルチスケール解析」,

兵庫県立大学計算科学連携センターセミナー, 2015 年(招待講演).

小谷 洋介, 小倉 鉄平, 「Ni 局所表面モデルを用いた炭化水素系化学種の特異サイト吸着構造解析」, 第 116 回触媒討論会, 2015 年.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

研究者データベース

<http://researchers.kwansei.ac.jp/view?l=ja&u=200000108>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。