

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760589

研究課題名（和文） “超吸着種”概念に基づく高温不均一表面反応機構の新規構築法開発

研究課題名（英文） Kinetic modeling of reaction mechanism on inhomogeneous surface at high temperature based on the 'super-adsorbate' concept

研究代表者

小倉 鉄平（OGURA TEPPEI）

九州大学・水素エネルギー国際研究センター・准教授

研究者番号：90552000

研究成果の概要（和文）：本研究では 1) 局所表面構造を包含した吸着モデリング技術の開発、2) 振動解析を用いた高精度統計熱力学論の展開、3) 水素生成技術への応用による開発手法の有効性の実証を行うことで、新しく考案した“超吸着種”概念を用いた局所表面構造を包含した高温不均一表面反応機構構築手法を開発した。得られた手法を具体的に水素製造技術へと応用し、工業的実条件における Ni 触媒上での炭素析出反応機構の解明を行った。

研究成果の概要（英文）：We have developed a new kinetic modeling method of reaction mechanism on inhomogeneous surface at high temperature based on an original 'super-adsorbate' concept. To achieve the development, we have 1) developed adsorption modeling technique including local surface morphology, 2) used highly-accurate statistic thermodynamics with frequency analyses, and 3) verified the developed method by applying to catalytic hydrogen production. Using the hydrogen production mechanism constructed with our modeling method, we also discussed carbon deposition mechanism on nickel catalysts at industrial operating condition.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：反応機構、不均一表面、量子化学計算、水素製造

1. 研究開始当初の背景

(1) 触媒作成条件の最適化や新規触媒開発などの重要課題において表面反応機構の理解は不可欠である。しかし工業的触媒反応の

主な運転条件である高温（700～1100 K）においては、触媒金属原子の変動に伴う表面不均一性が反応機構解析を困難にしている。

(2) 量子化学計算による反応機構構築は有効な手段の一つだが、従来の特定面方位における吸着化学種が反応するという構築法を不均一表面において適応するには限界がある。

2. 研究の目的

(1) 新しく考案した“超吸着種”概念を用いて局所表面構造を包含した高温不均一表面反応機構構築手法を開発する。

(2) 開発手法を水素製造技術へと応用し工業的実条件における Ni 触媒上での炭素析出反応機構を解明する。

3. 研究の方法

(1) 量子化学計算を駆使して局所表面構造を包含した吸着モデリング技術を開発する。擬ステップなどの局所構造への吸着を考え、吸着化学種と金属表面間の相互作用の局所構造依存性に注目して計算解析を行い、反応機構を構築する。

(2) 高温における吸着種の高運動性を正確に記述するために、高精度統計熱力学論を展開する。吸着種内運動だけでなく吸着種の回転・2 次元並進に相当する運動自由度に関しても振動解析を行い、“抑制された回転・並進”として高精度な熱力学・速度論データを算出する。

(3) (1) (2) で作成したプロトタイプとなる水素生成技術の不均一表面反応機構を用いて開発手法の有効性を検証する。工業的実条件における反応シミュレーションを行い、メタン転化率の水蒸気/メタン比率への依存性などの実験結果と比較検討し、適宜フィードバックをかける事で反応機構の精度を向上させる。

4. 研究成果

(1) 各面方位における表面エネルギーを計算したものを表 1 に示す。MD 計算値 (Wang et al. Surf. Sci. 2004) とは比較的良好に一致しているが、実験値 (Tyson et al. Surf. Sci. 1977) と比べると表面エネルギーは小さい。この結果から実表面の不均一、不規則性による表面エネルギーの増加が示唆される。

表 1 0K での各 Ni 面方位の表面エネルギー

Surface	Surface energy / J m ⁻²		
	This work	Wang04	Tyson77
(111)	1.40	1.63	2.24
(100)	1.76	1.76	
(110)	1.94	1.98	
(211)	1.70	N/A	

(2) 図 1 に示すような特異サイトの局所構造モデルを考え (111) 面における生成エネルギーを計算した所、表 2 のようになった。特にステップサイトの生成エネルギーは他の特異サイトと比べて小さく、1000 K におけるステップサイトの存在比は (111) 表面原子に対して 0.094 であり表面反応に十分関与する事が示された。

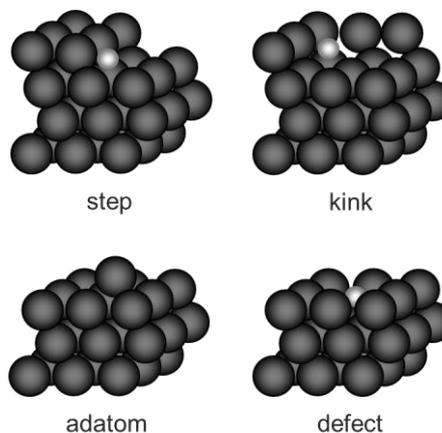


図 1 考慮したプロトタイプ局所構造モデル

表 2 特異サイト生成エネルギー及び存在比

特異サイト	Site Creation Energy / kJ mol ⁻¹	(111)面原子に対する存在比 @1000K
step	20	0.094
kink	72	1.7 × 10 ⁻⁴
adatom	105	3.0 × 10 ⁻⁶
defect	120	6.2 × 10 ⁻⁷

(3) (2) の結果を踏まえステップサイトにおける反応に焦点をあて解析を行った。表 3 は Ni (211) 面における様々な水素化物の吸着エネルギーに関する計算結果を示したものである。比較のため Ni (111) 面における結果も合わせて示す。ここで、吸着エネルギーは $H_nX(\text{gas}) = X_{\text{ad}} + n/2H_2(\text{gas})$ の反応を考慮している。H₂ を除き全ての水素化物において (211) 面のステップサイトの方が (111) 面のテラスサイトより吸着エネルギーが大きくなっており吸着しやすいことが分かった。

表 3 Ni 表面における様々な水素化物の吸着エネルギー (単位: eV)

Hydride	Ni(211) step	Ni(111) fcc
H ₂	0.43	0.55
H ₂ O	0.08	-0.18
H ₂ S	2.26	1.78
HF	0.74	0.15
HCl	1.52	1.10
HBr	1.75	1.40
HI	1.98	1.77

(4) 一方、高精度統計熱力学論の展開としては、吸着種内運動及び吸着種の回転・2次元並進に関して振動解析を行い、別に計算した拡散の障壁高さから“抑制された回転・並進”として高精度な熱力学・速度論データを算出した。表4に主な吸着種のNi(111)面における拡散障壁や振動数、及び2次元並進と抑制された並進の分配関数比を示す。拡散障壁が $k_B T$ (約8kJ/mol @1000K)よりかなり低くない限り自由2次元並進とみなす事は出来ず、抑制された並進として扱う事で精度が高くなっている事がよく分かった。

表4 吸着種の拡散障壁、振動数及び分配関数

Adsorbate	Barrier (kJ/mol)	Frequencies (cm ⁻¹)	$q_{2Dtrans} / q_{HT}$
H ₂ O	0.3	93, 69	1.0
CH ₃ OH	0.4	78, 41	1.0
CO	9.7	141, 139	2.6
CH ₂ O	9.7	162, 153	2.6
CHO	12.5	168, 162	3.2
H	13.4	854, 853	3.8
CH	46.0	416, 415	14.6
O	48.0	386, 385	15.3
C	50.2	514, 514	16.4

(5) これまでに得られた吸着モデリング技術及び高精度統計熱力学論を水素生成技術(メタン水蒸気改質)に応用させ、プロトタイプとしてNiテラス及びステップサイトの両者を考慮した高温不均一表面反応機構の構築を行った。熱力学・速度論データは量子化学計算結果や文献(Blaylock et al. Top. Catal. 2011等)から取得している。表5に主要な反応に関するデータについて両サイトで比較したものを示す。活性化エネルギー、A因子共にステップサイトの方が小さくなり、活性化エネルギーの方が影響が大きいため速度定数は大きくなる傾向が見られた。

表5 主な反応の熱力学・速度論データ

Reactions		ΔH_{rxn} /kJ mol ⁻¹	E_a /kJ mol ⁻¹	A factor /s ⁻¹
CH ₄ (g)+2* =CH ₃ *+H*	step	-34	75	7.6×10^6
	terr	1	111	7.3×10^6
C*+O*=CO ***	step	-47	157	1.0×10^{13}
	terr	-152	199	4.2×10^{14}
CH*+O*=C HO**	step	58	132	6.4×10^{12}
	terr	31	128	1.5×10^{13}

(6) 得られた反応機構を用いて工業的実条件における反応シミュレーションを行い、メタン転化率の水蒸気/メタン比率への依存性などの様々な実験結果と比較検討を行った。図2にその一例として、テラスサイトの数(表

面積)を固定しステップサイト数を変化させた場合のメタン転化率の依存性を示す。ステップサイト数の上昇に伴い急激に反応が進み、テラスサイト数の変化にはあまり過敏ではない事からステップにおける反応が主要であるという事が見て取れた。

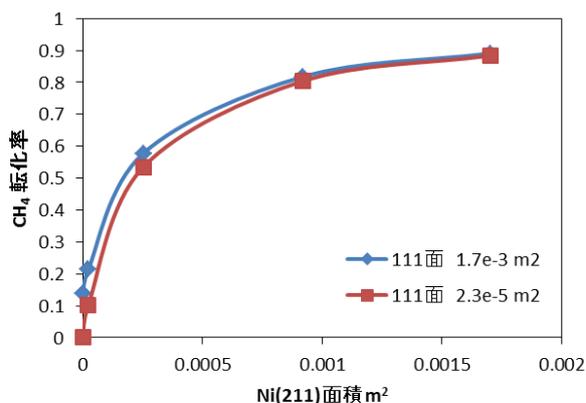


図2 メタン転化率のステップサイト表面積に対する依存性

(7) 更に水素製造触媒技術における炭素析出反応機構について考察するため、炭素析出反応を追加した上で、より条件の厳しいメタンドライ改質の実条件反応シミュレーションを行った。図3に示すように炭素析出反応の速度が上昇するにつれ、水素及び一酸化炭素選択率が減少する。しかし、今度は炭素源であるメタンの解離吸着が律速になるため、選択率は一定値以下にはならない事が分かった。

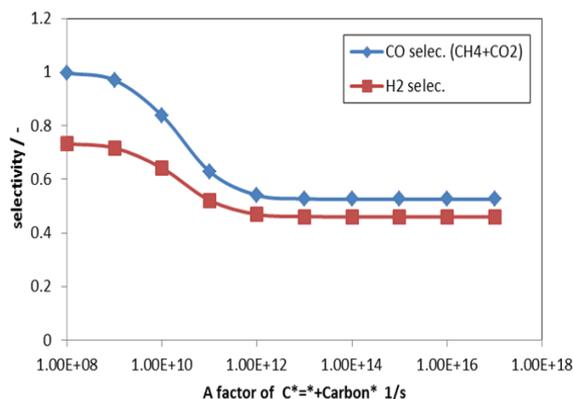


図3 水素及びCO選択率の炭素析出反応の速度定数に対する依存性

(8) 本研究では水素製造技術への応用及びNi触媒上での炭素析出における律速過程の解明を行ったが、今後この成果をさらに発展させ炭素析出の成長経路等も解明することにより、高耐久化に向けた新規触媒開発に新

たな指針を提示することが予想される。また、本研究の成果である高温表面反応機構構築法は水素製造技術のみならず様々な分野における高温触媒反応に対する解析基盤技術としての発展が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計7件 うち招待講演1件)

- ① 小倉鉄平、SOFC 燃料極における硫黄被毒時表面反応シミュレーション、電気化学会第78回大会、2011年3月29日、国大(神奈川県)
(東日本大震災のため開催中止、講演要旨集の発行をもって発表は成立)
- ② 小倉鉄平、密度汎関数法を用いたNi表面反応解析、触媒学会ワークショップ「ナノ粒子触媒の構造制御と表面化触媒」2011年6月28日、北海道大学(北海道)
- ③ 小倉鉄平、高温反応場に対する表面反応機構構築法、化学工学会第43回秋季大会2011年9月15日、名古屋工業大学(愛知県)
- ④ 小倉鉄平、新規反応モデリング法によるNi触媒上での硫黄被毒解析、第108回触媒討論会、2011年9月22日、北見工業大学(北海道)
- ⑤ 小倉鉄平、量子化学計算に基づく表面反応機構構築法の開発、第31回表面科学学術講演会、2011年12月15日、タワ面炭一船堀(東京都)
- ⑥ 小倉鉄平、量子化学計算による水素製造金属触媒のメタン改質反応機構構築及びその応用、触媒学会コンピューター利用セミナー、2011年12月16日、東京ガス四谷クラブ(東京都)、招待講演
- ⑦ 小倉鉄平、“超吸着種”概念を用いた反応工学的アプローチによる表面反応解析
化学工学会第44回秋季大会、2012年19日、東北大学川内北キャンパス(宮城県) 年9

[その他]

ホームページ等

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K003525/research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小倉 鉄平 (OGURA TEPPEI)

九州大学・水素エネルギー国際研究センター
・准教授

研究者番号：90552000