

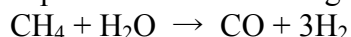
Cu表面でのメタンの水蒸気改質経路の系統的探索

¹北大院理, ²北大院総化○齊田 謙一郎¹, 杉山 佳奈美², 高木 牧人², 住谷 陽輔², 前田 理¹

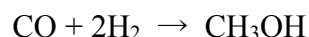
Systematic Search for Steam Reforming Routes of Methane on Cu Surface by Automated Reaction Path Search Method

○Kenichiro Saita¹, Kanami Sugiyama², Makito Takagi², Yosuke Sumiya², Satoshi Maeda¹¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan²Graduate School of Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

【Abstract】The lower alkanes, such as methane, are increasingly considered a potential carbon resource as well as an alternative energy resource other than oil. So that innovative catalysts which efficiently convert lower alkanes into chemical feedstocks and energy are needed. Reaction mechanism on the catalyst surface may include many elementary processes: adsorption, desorption, diffusion, dissociation, and association. The artificial force induced reaction (AFIR) method is a powerful tool to search for reaction paths systematically and efficiently. In this study, we have explored steam reforming routes of methane



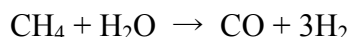
and production reaction routes of methanol



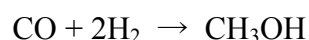
on the Cu(111) surface systematically using the AFIR method.

【序】今日の石油に代わる炭素資源およびエネルギー源として、天然ガスに豊富に含まれる低級アルカン（特にメタン）を反応基質とし、メタノール、オレフィン、芳香族などの有用な基礎化学品や化成品へ直接的・効率的に変換できる画期的な触媒の創成が求められている。そこで理論計算を用いた新奇触媒の提案に期待が集まっているが、一般的な計算手順では反応機構の初期推測を計算者が与える必要がある。触媒表面での反応では、吸着・脱離・表面拡散・会合・解離などの素過程が複雑に関与して進行するため、計算者が想定していない重要な経路を見落としてしまう可能性がある。我々が開発を行っている反応経路自動探索（GRRM）プログラム[1]では、反応経路の系統的探索が可能であり、このような見落としの危険性は少ない。

本研究では、メタンの触媒反応の可能性を探る最初のステップとして、Cu 触媒表面上でのメタンの水蒸気改質



および、メタノールの合成反応



に対する反応経路の系統的自動探索を実施した。

【方法】人工力誘起反応（AFIR）法[1]を用いた反応経路自動探索アルゴリズムを、Cu(111)表面のメタン分子と水分子との反応に適用した。Cu(111)表面は周期的スラブモデルとして作成し構造最適化を行った後、Cu 原子を固定したモデル表面を用いて反応経路探索を実施した。探索には GRRM プログラム（開発者版）を使用した（周期系において AFIR 法を用いた構造探索手法は実装済みである[2]）。周期境界条件を課

した電子状態計算には擬ポテンシャル法である SIESTA 3.2 を用いた (PBE/DZP レベル) .

【結果・考察】 まず初めに, Cu(111)表面上に CH₄ 分子および H₂O 分子が吸着した構造を出発点とし, 反応経路探索を行ったところ, 表面上を分子が移動 (マイグレーション) した安定構造が多数得られたが, 実際に化学結合の組換えが起こる反応経路がほとんど得られなかった. これは, 反応経路自動探索アルゴリズムは複雑な多段階反応に対して単純に適用するだけでは本筋の反応に関係のない反応経路を調べてしまい, 重要な反応経路を迅速に得ることが難しいという問題があるためである. そこで本研究では速度解析 (速度定数行列縮約法[3,4]) を組み合わせることで, 速度論的に有利な方向へ優先的に反応経路ネットワークの拡張を行った. また, 周期的表面上には等価な反応点が数多く存在するため, 系統的探索において, 表面上を分子が拡散し別の等価な点で反応が起こるといった経路が, ユニークな反応経路として多重カウントされてしまう可能性があるが, このような経路を重複して探索する必要はないため, 表面の中心部分を反応点の代表として探索し, 周りの等価な点からは探索しないことで探索の効率化を目指した (本討論会での杉山らによる発表[5]も参考にされたい) . これらの効率化手法を適用して探索した反応経路ネットワークの詳細な解析結果については, 当日ポスターにて詳細な報告を行う.

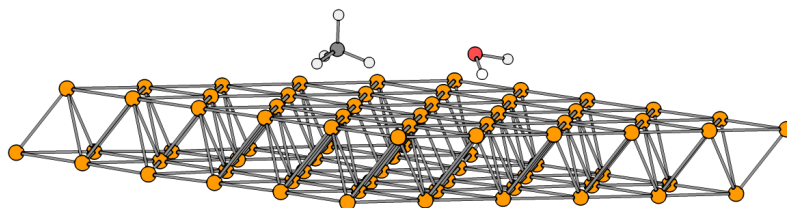


Fig. 1. CH₄ and H₂O molecules on the Cu(111) surface (Slab model).

【参考文献】

- [1] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, K. Morokuma, *Chem. Rec.* **16**, 2232 (2016).
- [2] M. Takagi, T. Taketsugu, H. Kino, Y. Tateyama, K. Terakura, S. Maeda, *Phys. Rev. B* **95**, 184110 (2017).
- [3] Y. Sumiya, Y. Nagahata, T. Komatsuzaki, T. Taketsugu, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **119**, 11641 (2015).
- [4] Y. Sumiya, T. Taketsugu, S. Maeda, *J. Comput. Chem.* **38**, 101 (2017).
- [5] 杉山, 高木, 斉田, 前田, 第11回分子科学討論会, 3P099 (2017).