

合金表面上におけるメタン活性化の触媒インフォマティクス

¹九大先導研, ²福工大工

○齋藤雅史¹, 蒲池高志², 辻雄太¹, 吉澤一成¹

A catalyst informatics on methane activation on binary alloys

○Masashi Saito¹, Takashi Kamachi², Yuta Tsuji¹, Kazunari Yoshizawa¹

¹Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Japan

²Faculty of Engineering, Fukuoka Institute of Technology, Japan

【Abstract】 Ni is mainly used in the methane steam reforming processes because of its high reactivity and low cost. The C-H cleavage of methane on Ni(111) surface was investigated by Blaylock et al. with DFT calculation. The strong C-H bond of methane is cleaved on the Ni surface, and further cleavage of C-H bonds leads to energetically stable CH* with low barriers. The CH* is converted into CO using H₂O in the conventional process. If CH₃* and CH₂* lie in energy below CH* on an alloy surface, the direct conversion of methane into methanol, ethylene, etc. can be achieved because of the extended lifetime of the CH₃* and CH₂* intermediates. Based on this idea, we screened various binary alloys with DFT computations. We have found 6 kinds of binary alloys on which CH₃* and CH₂* are stable more than CH* so far.

【序】

天然ガスの主成分であるメタンは水蒸気改質（要金属触媒、800℃以上の条件）により水素と一酸化炭素の合成ガスに変えられ、その後種々の化合物へと変換されている。メタンを有用な化合物（エタン、メタノール等）に直接改質することは触媒化学の最重要課題の一つであり、その実現には理論計算による解析が重要である。

現在のメタン水蒸気改質反応では反応性やコストのために、主に Ni が触媒として使われている。Figure 1 に Blaylock 等が DFT 計算により明らかにした^[1]、Ni(111)表面上でのメタンの C-H 開裂に伴うエネルギー変化を示した。初めの強固なメタンの C-H 開裂の活性化エネルギーは 129kJ/mol と極めて高いが、続く 2 回目、3 回目の活性化エネルギーは比較的安く、CH が他の中間体に比べて圧倒的に安定である。このため、メタンを CH₃* と H* に切断するほど活性の高い、メタン水蒸気改質反応に使われている金属表面では、C-H 結合の解離が進み、エネルギー的に最安定な CH* まで分解されてしまう。従来のプロセスでは、CH* を水により CO に酸化することで資源化するとともに、コーキングを防いでいる。

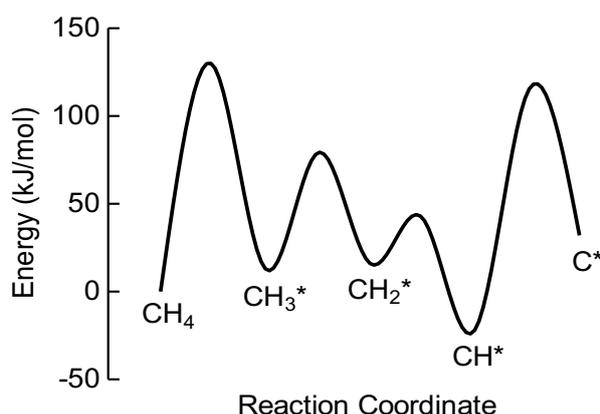


Fig. 1. Energy diagram for the C-H bond cleavage of methane on the Ni(111) surface. Data taken from ref. 1.

仮に反応途中段階の CH₃* や CH₂* を安定化し、CH* よりもエネルギー的に安定にできれば、CH₃* や CH₂* の寿命が長くなり、メタンやエチレンなどに変換される可能性

が高まる。我々は、このシンプルなアイデアを実現するため、DFT法を用いた網羅的な計算と、その結果を機械学習などから理解する触媒インフォマティクスにより、表面上で CH_3^* や CH_2^* が CH^* よりも安定な材料を探索している。我々は今回、メタンを有用な化合物へと直接変換することを可能にする革新的な触媒の開発を目指して、これまでに行った2成分合金での結果を報告する。

【計算手法】

計算に用いる合金の構造は第一原理計算プログラムVASPによる計算データベースAFLOW^[2]から取得した。CASTEPを用いて主要な表面における表面エネルギーを計算し、その中で最も安定な表面をその後の計算に利用した。 CH_3^* および CH^* 吸着状態の構造最適化にはVASPを用い、汎関数はGGA-PBE、擬ポテンシャルはPAWの条件で行った。合金表面上における CH_3^* および CH^* の吸着エネルギーを計算し、その差をとることで CH^* に対する CH_3^* 表面の安定性を評価した。

【結果・考察】

はじめに各種金属表面上でのメタンのC-H開裂の活性化エネルギーと反応熱を文献調査や新たにDFT計算を行うことで収集した。これを各種金属の物性値との相関を見積もったところ、凝集エネルギーと強く相関していることが判明した。Figure 2にHibbittとNeurockが報告したメタンの初めのC-H開裂の活性化エネルギーと反応熱を^[3]、9種類の金属の凝集エネルギーでプロットしたグラフを示す。凝集エネルギーが高い金属ほど、活性化エネルギーや反応熱が低下することがわかった。この結果は、凝集エネルギーが高い金属ほど表面エネルギーが高く、表面が不安定なのでメタンが開裂しやすいと解釈できる。

本研究では、比較的計算しやすく、未開拓な材料が多い2成分合金に着目した。

これまでに40種の合金について計算が完了している(Figure 3)。予想どおり、 CH^* が安定な合金が多いが、9種の合金については CH_3^* の方が安定であり、メタンの有用化合物への直接変換の可能性を見出した。現在、実験グループと実験的な検証を計画している。このように、表面エネルギー及び凝集エネルギーに基づいた網羅的な計算により、効率的な触媒探索が可能となった^[4]。

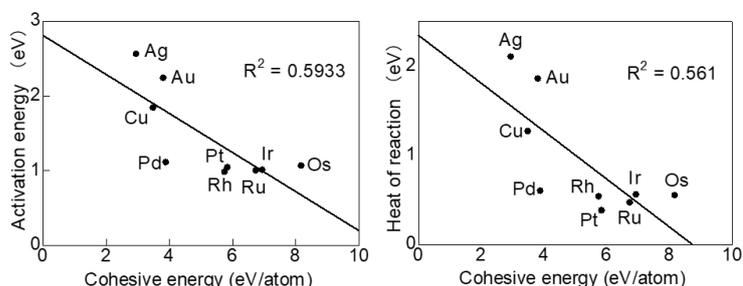


Fig. 2 Linear correlation between activation energy and heat of reaction for the first C-H bond cleavage of methane and cohesive energy of pure metals. Data taken from ref. 3.

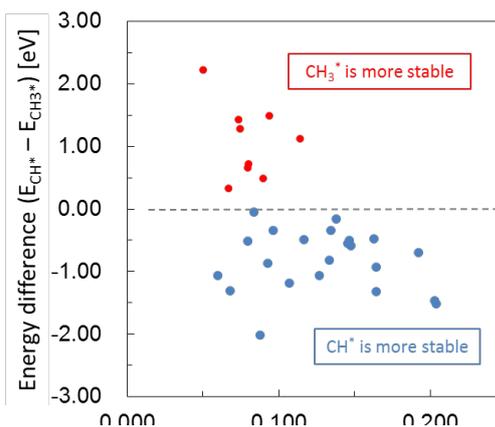


Fig. 3 Energy difference between CH^* and CH_3^* on the most stable surface of 40 binary alloys.

【参考文献】

- [1] D. W. Blaylock, T. Ogura, W. H. Green, G. J. O. Beran, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 4898 (2009).
- [2] Automatic FLOW for Materials Discovery Home Page. <http://afloplib.org/>
- [3] D. Hibbitts, M. Neurock, *Surf. Sci.*, **650**, 210 (2016).
- [4] T. Kamachi, et al. *J. Comput. Chem. Jpn.*, **16**, 147 (2017)