

総説

密度汎関数理論 (DFT) に基づいた Ru/TiO₂ 触媒の反応解析 に関する理論研究 ～CO₂ ベンド吸着構造～

島崎智実^a、赤丸悟士^b、阿部孝之^b、久保百司^a

a) 東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター
〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11

b) 富山大学水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190

Theoretical study on reaction analysis of Ru/TiO₂ catalyst based on density
functional theory (DFT):
CO₂ molecule in a bent form

T. Shimazaki,^a S. Akamaru,^b T. Abe,^b and M. Kubo^a

a) Fracture and Reliability Research Institute, Graduate School of Engineering, Tohoku
University
6-6-11 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579

b) Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama
3190 Gofuku, Toyama 930-8555

(Received January 10, 2012; accepted March 8, 2012)

Abstract

The Ru/TiO₂ catalyst holds great promise as a key material for artificial conversion of CO₂ to CH₄ through several hydrogenation elementary reactions. In this study, we examined the bent structure of CO₂ molecules on the Ru(0001) surface and Ru-nano-clusters to investigate the Ru/TiO₂ catalytic reaction, based on the density functional theory (DFT) at the generalized gradient approximation (GGA) level under the periodic boundary condition. The bent structure of CO₂ can trigger a series of hydrogenation reactions leading to the

formation of CH_4 , and this structure can be observed not only on the Ru(0001) surface and the Ru nano-particles on the $\text{TiO}_2(101)$ surface but also on the homogeneous Ru complex catalyst. These findings suggest that the bending of the CO_2 molecule on Ru metal is a key process to activate the stable CO_2 molecule.

1, 緒言

固体触媒を用いた CO_2 メタン化反応は常圧下で反応が可能であることから、地球温暖化の主要因と目されている CO_2 の固定化に利用できる。しかしこの反応は通常 $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲で行われる。 CO_2 のメタン化反応に高エネルギーを利用することは、 CO_2 の固定化の目的と反するため、この反応温度の低温化が可能となる触媒の開発が必要である。近年、ドライプロセスでの粉体微粒子の表面修飾法である「多角バレルスパッタリング法」を利用して調製した Ru ナノ金属担持 TiO_2 触媒 (BS 触媒) が注目されている¹。多角バレルスパッタリング法で得られるナノ粒子は均一な粒子径分布を有し、かつ Ru ナノ金属が高分散に担持される。このようにして得られた固体触媒は、前処理なしに極めて低温 (約 60°C) で CO_2 水素化反応が進行し始め、約 160°C で転化率、選択率共に 100%の触媒活性を示す等、従来の触媒と比べて優れた特性を示すことが報告されている¹。さらに、触媒活性は担持された Ru の粒径減少と共に増大することから、Ru のナノ粒子化と触媒活性の関連性が議論されている。しかし、現在まで Ru ナノ粒子での詳細な反応機構は明らかにされていない。そこで、BS 触媒の高活性因子について密度汎関数理論(DFT)に基づいた第一原理計算シミュレーションを用いて Ru 触媒の反応機構の解明を試みた。ここで、ターゲットとしている CO_2 分子は化学的に安定であり、不活性な分子である。このような不活性分子に対して、固体触媒上でどのような化学反応機構が進行するのかを明らかにすることは、BS 触媒のみならず、固体触媒の基礎学理を発展させる上でも有益である。そこで、本研究では、 CO_2 分子の吸着構造に特に注目した。 CO_2 分子の固体触媒上への吸着は、 CO_2 メタン化反応の素反応の第一ステップとして考えられ、全反応サイクルの中でも極めて重要な意味を持つためである²。続く章では、シミュレーション手法を記述した後に結果および考察を提示する。

2, 計算方法

本研究では、周期境界条件下での密度汎関数(DFT)計算を行った。DFT 計算には、DMol3 プログラム・パッケージを採用した³。Perdew、Burke、Ernzerhof によって提案された一般化勾配近似(GGA)による PBE 汎関数を用い⁴、基底関数には double-numerical basis-set with polarization (DNP) を使用した³。また、内核電子は Effective core potential (ECP) により記述した³。本論文で示す、Ru バルク表面モデルでは、 $3 \times 3 \times 1$ の k 点サンプリングを用い、長距離ハートリー項の計算の高速化のために octupole の多極子展開を使用し、 4.7 \AA の global-cutoff、 0.01 Hartree の smearing パラメータを用いた。また、酸化チタン上に形成した Ru クラスタ・モデルでは、 $2 \times 2 \times 1$ の k 点サンプリングを用い、 5.2 \AA の global-cutoff を用いた。

3, 結果ならびに考察

3.1 Ru(0001)上の CO₂ 吸着構造

BS 触媒上ではナノサイズの Ru クラスタが酸化チタン上に担持され、高い触媒活性を示しているが、触媒反応の活性中心と考えられる Ru 金属の役割を明らかにすることは、複雑な固体触媒反応機構を解明するための第一歩であると言える。そこで、本研究では、このような目的のために Ru(0001)面上の CO₂ 分子の吸着構造についてまずは議論を行う。図 1 に示したように、Ru(0001) 面上のモデルとして 4 層の金属レイヤーからなるスラブモデルを用いた。そして、スラブモデル上に CO₂ 分子を置き、金属層上の CO₂ 分子の吸着サイトの探索を行ったところ、図 1a および図 1b に見られるような構造が得られた。図 1a では、CO₂ 分子は不活性分子であることから Ru 金属層と強く相互作用をすることなく吸着する。しかし、図 1b では不活性な CO₂ 分子はベンドしながら Ru 表面上に吸着する。このとき、CO₂ 分子は hollow-site から僅かにずれた位置に吸着し、最も近い Ru 原子と炭素原子間の距離は、2.06 Å であり、CO₂ 分子内の炭素-酸素間の距離はそれぞれ、1.21 Å および 1.37 Å である。また、O-C-O 角度は、125.1 度である。このような CO₂ 分子のベンドした構造が見られるのは、Ru 金属表面の電子状態の影響を受けているためである。また、Ru 金属表面上での CO₂ メタン化反応は、このような CO₂ 分子がベンドして吸着するようなプロセスを経て進行する²。図 1a から図 1b への CO₂ 分子への吸着構造について、Quadratic Synchronous Transit (QST) optimization 法⁵を用いて遷移状態探索および反応解析を行ったところ、反応エネルギーは -0.58 kcal/mol であり、そして活性化バリアは 5.5 kcal/mol であることが分かった。このように、低反応エネルギー、低活性化バリアであることから、図 1a および図 1b で見られるような CO₂ 分子の吸着構造遷移は、Ru 金属表面上で頻繁に起こっていると考えられる。

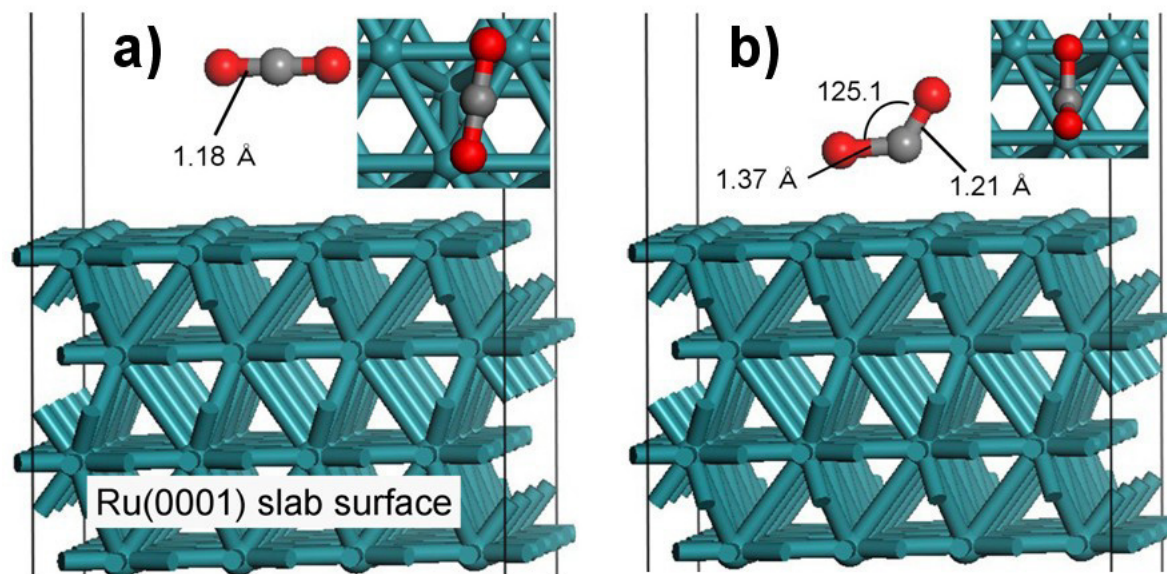


図 1 Ru(0001)面上の CO₂ 分子の吸着構造。図中の a)および b)はそれぞれ構造最適化計算を行って得られた構造。図 1b に見られるように、CO₂ 分子がベンドして吸着することにより、水素化反応のトリガーとなる。

一方、図 1b に見られるベンドした CO_2 分子への酸素原子に対する水素原子の付加反応では、反応エネルギーは -2.9 kcal/mol と発熱反応であるものの、活性化バリアは 22.3 kcal/mol と非常に高いことが DFT 計算より分かった²。よって、 CO_2 分子の Ru 上でベンド吸着後に続いて起こる水素化反応は、 CO_2 メタン化反応全体を律する素反応の 1 つである。

3.2 Ru クラスタ/TiO₂ 上の CO_2 吸着構造

実際の BS 触媒は、チタニアやアルミナ等の酸化物の上に Ru ナノ・クラスターが担持され用いられる。加えて、下地として用いられている酸化物の影響により、触媒特性が左右されるという実験結果もある。酸化物による下地効果の原子・分子レベルでのメカニズムの詳細は不明であるが、その影響を解明するために、図 2 に示すような $\text{TiO}_2(101)$ 上に Ru 金属原子 10 個からなるクラスターを置いたモデルを作成した。ここで、酸化チタンは最安定面である(101)面を採用した。また、 $\text{TiO}_2(101)$ 部分は固定化し、Ru クラスタ部分は構造最適化を行った。このようにして得られた Ru クラスタ/TiO₂ 上での CO_2 吸着(最適化)構造を図 2a および図 2b に示す(図 2a は side-view であり、図 2b は top-view)。また、 CO_2 吸着(最適化)構造を得るために、酸化チタンおよび Ru ナノ・クラスター構造は固定して計算を行った。

図 2 で示した CO_2 分子中の炭素原子と金属クラスター中の最も近い Ru 原子との距離は 2.03 \AA であり、炭素と酸素原子間の距離は、それぞれ 1.30 \AA および 1.22 \AA である。また O-C-O 角度は 132.19 度である。このように、Ru クラスタ/TiO₂ 上でも CO_2 の吸着構造はバルク Ru 表面と同様にベンドする。Ru クラスタ/TiO₂ 上に吸着した CO_2 分子内の炭素-酸素距離は、Ru 表面上の CO_2 分子内に比べると僅かに短くなっているものの、ベンドする角度は僅かに大きくなっている。ここで、真空中に置かれた CO_2 分子内の C-O 距離は 1.18 \AA である。いずれの場合も、ベンド吸着構造を取ることによって、C-O 距離は伸びることが確認された。このような CO_2 のベンド構造は、バルク表面と同様に、Ru クラスタ/TiO₂ 上の CO_2 メタン化反応の初期構造として重要であると考えられる。特に、 CO_2 のベンド吸着に続く水素化反応は、メタン化反応全体を律する反応の 1 つであることが判明しており²、Ru クラスタ/TiO₂ の系でも同様に反応が進行すると考えられる。

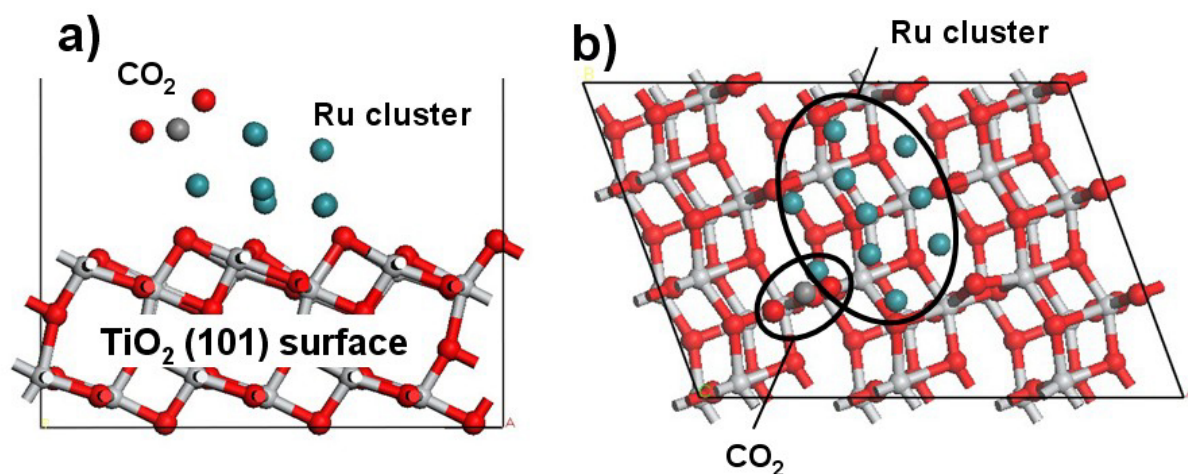


図 2 $\text{TiO}_2(101)$ 表面でのナノサイズの Ru クラスタ・モデル。a) は side-view、b) は top-view。Ru クラスタ・モデル上で CO_2 分子はベンドして吸着する。

一方、*ab-initio* 量子化学を用いて、均一触媒である Ru 錯体による CO₂ 分子からギ酸への還元反応解析が報告されている⁶。Ru 錯体のような均一触媒であっても CO₂ 分子の還元反応では図 1 および図 2 で見られたような CO₂ 分子のベンダが観察されている。このようなことから、本研究で論じた Ru 金属に吸着した CO₂ 分子のベンダ構造は、還元反応のトリガーとして重要であると考えられる。一方、Ru 錯体では CO₂ 分子のベンダ後に続く水素化反応は CO₂ 分子内の炭素原子に対して付加し、最終的にギ酸が生成される。一方、Ru 表面上での反応では、CO₂ 分子内の酸素原子に対して水素が付加する。また、BS 触媒では、ほぼ 100%の収率でメタン分子が生成されており、ギ酸の生成は確認されていない。同じ Ru 金属に関わる反応であるにも関わらず、均一触媒と固体触媒での反応性は異なる。このような、均一触媒と固体触媒の反応性の違いを明らかにすることは、均一触媒および固体触媒双方の化学反応の理解を深めるためにも重要である。

4, 結言

本研究では、BS 触媒の反応を解析するために、第一原理量子化学計算手法に基づくコンピュータ・シミュレーションを行った。BS 触媒上での CO₂ メタン化反応では、反応のトリガーとして、CO₂ 分子が Ru 金属上でベンダし吸着することが重要であることを示した。このような CO₂ 分子のベンダ吸着構造は、バルク Ru 表面だけでなく、酸化チタン上の Ru ナノ・クラスター、そして Ru 錯体でも観察される。このように複数の系で CO₂ 分子が金属上でベンダされ反応が進行することは、化学的に安定な CO₂ 分子を反応させるためには、金属を用いて CO₂ 分子をベンダするような電子状態を形成することが重要であることを示している。

第一原理に基づいた計算化学手法は、固体触媒の反応解析では強力なツールとなり得る。一方、トリチウムを使った同位体による反応トレースは、BS 触媒のような水素が絡む系を調べるための有力な手段になると思われる。計算化学手法や、トリチウム・トレーサーのような実験手法等を十分に活用することにより、BS 触媒の反応機構が今後明らかになっていくと考えられる。

謝辞

本研究の一部は、富山大学水素同位体科学研究センター一般共同研究 A (HRC2001-05) の助成を受けて行われた。

Reference

- ¹ T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2**, 315 (2009).
- ² T. Shimazaki, S. Akamaru, T. Abe, and M. Kubo, to be submitted.
- ³ B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92**, 508 (1990); B. Delley, *J. Chem. Phys.* **113**, 7756 (2000).
- ⁴ J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ⁵ F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. (John Wiley & Sons Ltd., New York, 1999).
- ⁶ Y.-y. Ohnishi, T. Matsunaga, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Am Chem. Soc.* **127**, 4021 (2005).