



Title	Theoretical Studies on Heterogeneous Catalysis Based on Reaction Route Network and Kinetic Analysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	杉山, 佳奈美
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14905号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/85575">https://hdl.handle.net/2115/85575</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	SUGIYAMA_Kanami_abstract.pdf, 論文内容の要旨



# 学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 杉山 佳奈美

## 学位論文題名

### Theoretical Studies on Heterogeneous Catalysis Based on Reaction Route Network and Kinetic Analysis

(反応経路ネットワークと速度論解析を用いた不均一系触媒反応の理論研究)

不均一反応とは、触媒と反応物の相が異なる反応を指す。例えば、固体触媒の表面上で進行する気体分子の反応が該当する。このような反応で利用される不均一触媒は、反応物や生成物と触媒を容易に分離でき、再利用可能であるという特徴がある。そのため、自動車の排ガスを浄化する三元触媒など工業的に広く活用されている。したがって不均一触媒の反応機構を理解することは、高活性な新規触媒を設計するためにも重要である。不均一触媒反応の機構はとて複雑である。まず反応には、解離や会合のような反応物分子間の結合組み替えが起こる過程だけでなく、吸着や脱離、表面拡散およびマイグレーションといった過程も関与する。したがって反応機構を議論する際には、これらの素過程を包括的に考慮する必要がある。次に、反応物だけでなく触媒構造も変化する可能性がある。特に酸化触媒の反応では、触媒を構成する格子酸素が反応に関与し得る。このような触媒構造の変化は、触媒活性に大きな影響を与える。以上から不均一触媒反応の機構解析は、これらすべての要因を考慮して行う必要があり、反応機構の推定は困難である。

一方近年では、化学反応経路の自動探索手法がいくつか提案されている。当研究室で開発を進める人工力誘起反応 (Artificial Force Induced Reaction; AFIR) 法はそのひとつである。AFIR 法による反応経路探索はこれまで、有機反応や結晶構造探索に活用されてきたが、不均一触媒反応への適用例は限られていた。そこで本研究では、AFIR 法による探索を不均一触媒反応へと応用し、さまざまな種類の反応素過程や触媒構造の変化を考慮した包括的な解析手法の開発に取り組んだ。

本学位論文は6章で構成されている。第1章では序論として、上記で述べた内容について記した。第2章から第4章では金属表面上の反応解析について記述した。また第5章では多孔質材料を触媒とする反応の解析について記述した。

第2章では、Cu(111)面上のH<sub>2</sub>O分子の反応を対象として、表面反応に対する反応経路ネットワークの構築手法を確立した。まずAFIR法による系統的な反応経路探索を行った。探索の際には、表面と反応物の各原子の間に弱くバイアスをかけることで、反応に関与するマイグレーション経路を効率的に探索した。このバイアスは、最終的には経路の再最適化計算によって取り除いた。次に得られた構造をノード、それをつなぐ経路をエッジとする反応経路ネットワークを作成した。この反応経路ネットワークには、表面上で分子や原子の結合組み替え経路に加えて、表面上で分子や原子が移動するマイグレーション経路も含まれていた。つづいて、ネットワークに速度定数行列縮約 (Rate Constant Matrix Contraction; RCMC) 法を適用して反応のボトルネックの過程を求め、IRC計算を行った。RCMC法は反応経路ネットワークに対する速度解析手法で、設定した反応時間よりも短時間で行き来できる構造を超状態と呼ばれるグループへと縮約する。超状態間の経路は、反応のボトルネックに対応している。計算の結果、最終的に27の安定構造、13の遷移状態、291の近似遷移状態からなる反応経路ネットワークが得られた。さらにこのネットワークにさまざまな反応時間でRCMC法を適用し、反応全体の時間階層の描像を明らかにした。

第3章では、表面反応のモデル系として知られるPt(111)面上のCO酸化反応の解析を行った。反応経路探索と速度解析から、反応全体の律速過程は、表面上に吸着したCO原子とO原子が反応しCO<sub>2</sub>を生成する過程であることが自動で抽出された。この結果は実験や計算の理論研究と対応する結果である。また反応の時間階層の描像や、短寿命の中間体、そして2種類のCO<sub>2</sub>生成経路について議論した。さらに多数の安定構造や遷移状態が反応経路ネットワーク中に存在することによるエントロピー効果が、反応全体の速度定数に与える影響について議論した。

第4章では、Pt(111)面上のメタノール分子分解反応の機構解析を行った。速度論ナビゲーションを利用し、速度論的に重要な構造や経路を重点的に探索した。また、吸着状態に基づいて得られた構造をクラスターリングし、反応経路ネットワークを整理した。このネットワークの速度解析から、速度論的に最も有利な分解経路は  $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{HCOH} + 2\text{H} \rightarrow \text{HCO} + 3\text{H} \rightarrow \text{CO} + 4\text{H}$  で

あるという、先行研究と対応する結果を得た。さらに RCMC 法を利用して、反応時間に対する各吸着構造のポピュレーション変化を見積もり、炭化水素や水などの副生成物の速度論的影響が小さいことを示した。

第5章では、多孔質材料を触媒とする反応の例として、チタノシリケート (TS-1) と過酸化水素によるプロピレンのエポキシ化反応を解析した。反応中の触媒構造の変化を考慮するため、TS-1 触媒の構造のモデルとしてクラスターモデルを作成、利用した。また多段階反応を効率的に解析するため、反応の各段階それぞれについて探索と解析を行った。その結果、先行研究で提案された  $TS1-(OOH)_2$  ではなく、 $TS1-(OOH)(OH)$  や  $TS1-O_2$  をエポキシ化の前駆体とする新たな反応機構を見出した。さらにエポキシ化過程の反応経路ネットワークに対する速度解析から、エポキシ化反応が選択的に進行することと、その他の副生成物の生成が速度論的に不利であることを示した。本解析によって、開発手法は多孔質材料のような酸化物触媒の反応にも適用可能であることが示された。

第6章では、本論文の総括を述べた。

以上のように本研究では、AFIR 法による系統的反応経路探索から作成した反応経路ネットワークと、RCMC 法による速度解析を組み合わせた、不均一触媒反応の包括的解析手法を確立した。本手法は計算者が機構を推定する必要がないため、複雑な反応や機構未知の反応へも適用可能である。そして速度論的に有利な反応経路だけでなく、副反応の経路やその速度論的影響も同時に求めることができる。今後、さまざまな不均一触媒反応の解析や設計への応用が期待できる。