

第一原理計算による水素酸素再結合反応の解析

analyze of recombination reaction by first-principle calculation

* 山田 昂¹, 辻井 秀二¹, 柳生 基茂¹, 岡部 寛史¹

¹ 東芝エネルギーシステムズ(株)

過酷事故時の水素対策や OG 系の水素酸素再結合で用いる触媒の開発に第一原理計算の適用を検討している。計算により触媒活性の評価に資する精度で素反応の反応障壁を予測できることを確認した。また素反応全てで反応障壁を計算することで、反応障壁が最も高い素反応が文献と一致することを確認した。

キーワード：触媒、再結合反応、第一原理計算、反応解析

1. 緒言

再結合触媒は OG 系の他、過酷事故時の水素対策に適用されている。触媒活性の向上や、活性向上による貴金属量の低減を検討している。開発の効率化のため第一原理計算による触媒活性評価を行った。触媒活性の評価が妥当であることを確認するため、素反応全ての反応障壁を算出し、実験値と比較して妥当性を評価した。

2. 計算

本検討では触媒反応解析が可能な計算プログラム PHASE/Over.2018^[1]を利用し、触媒として正四面体状の白金 4 原子(Pt₄)を用いた。始状態の構造を図 1 に示す。H₂ は白金上で解離吸着することが知られているため、H 原子として吸着させ、O₂ は垂直／水平吸着した 2 通りの構造を始状態とした。始状態から素反応の終状態を予想し構造最適化計算により最安定構造を計算後、NEB 法^[2]により素反応全てで反応中間体のエネルギー推移を算出することで反応障壁を評価し、反応障壁が最も高い素反応と遷移状態を確認した。

3. 結果と考察

図 2 に始状態(a)から予想される一連の素反応の計算結果を示す。最も反応障壁の高い素反応は O_2 解離反応(素反応①)で 140kJ/mol であった。計算値は Pt 担持アルミナ触媒の実験値(約 44 kJ/mol)の約 3 倍である。計算は真空／絶対零度が前提のため、実験値に対し 0.1～10 倍の範囲であれば妥当と考えられる。従って計算精度は十分で触媒活性の予測が可能と見込まれる。また素反応①は反応中間体の数を 6 個から 20 個に細分化することで詳細な遷移状態が確認でき、Pt2 原子に解離した O 原子が跨ぐ構造になると予想された。

4. 結論

第一原理計算により Pt₄ 上の水素酸素再結合反応解析を実施できることを確認した。今後は実際の反応系に近い評価に向け、計算で扱う触媒の規模の拡張、他の反応系での成立性の検討などに取り組む。

参考文献

[1] <https://azuma.nims.go.jp/cms>. [2] G. Henkelman and H. Jonsson, J. Chem. Phys. 113, 9978 (2000).

*Akira Yamada¹, Hideji Tsuji¹, Motoshige Yagyu and Hirofumi Okabe¹

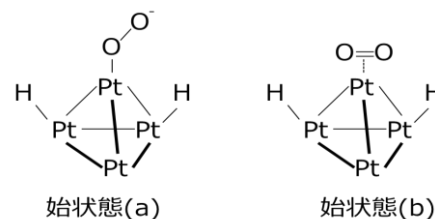
¹Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation

図 1 計算で扱う 2 つの始状態(a), (b)

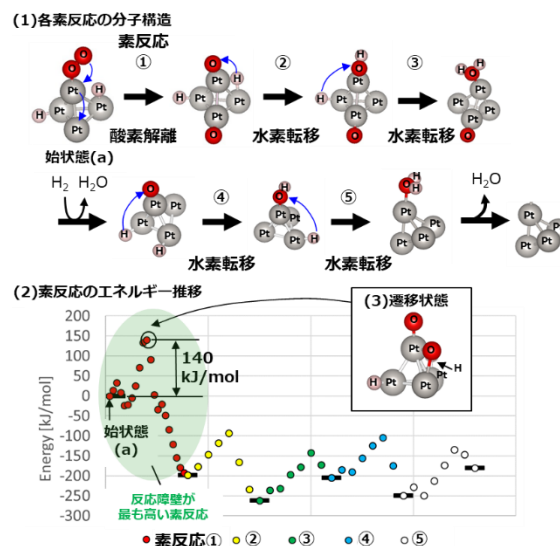


図 2 始状態(a)の反応解析結果:(1)素反応の分子構造(2), エネルギー推移, (3)遷移状態