

Ti 表面上への N₂ 吸着エネルギーの計算
Calculation of N₂ adsorption energies on Ti surfaces

京都大学 工学研究科 物質エネルギー化学専攻 小林 洋治

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、Ti, TiH₂, TiN 表面上に対する N₂ 分子の分子吸着エネルギー、および吸着乖離エネルギーを計算した。普段我々は N₂ と H₂ から NH₃ を合成する Haber-Bosch 触媒の研究を行っているが、TiH₂ で思いがけない触媒活性を発見した。通常 Ti 金属を始めとする Ti 系化合物では N₂ の吸着乖離エネルギーが強すぎることで触媒活性を妨げていると考えられているので、TiH₂ ではヒドリドの効果により吸着乖離エネルギーが検証しているのではないかと、という仮説を確認するために本課題の計算を行った (Fig. 1 参照)。計算は全て Materials Studio 中の CASTEP パッケージを用いて行われた。その結果、Table 1 から見れるように、TiH₂ 上の吸着熱は特に小さくなく、ヒドリドからの電子的な効果は特に見られなかった。活性の要因は表面上の吸着水素種など、新たな可能性が考えられるようになり、今後の研究の足がかりとなった。

Table 1. Calculated adsorption heats on close-packed surfaces, N-N distances, and work functions

¹ Ads. Site	² Heat of ads. (kJ/mol) Diss.	End-on N ₂	N-N dist. (Å)	³ W. F. (eV)
Ru-A	-114	-136	1.138	4.67
Ru-B	-66	-165	1.144	
Ti-A	443	95	1.162	3.99
Ti-B	460	86	1.160	
TiH ₂ -A	534	142	1.173	3.96
TiH ₂ -B	374	99	1.162	
TiN-A	356	97	1.159	4.22
N ₂ (gas)	—	—	1.104	—

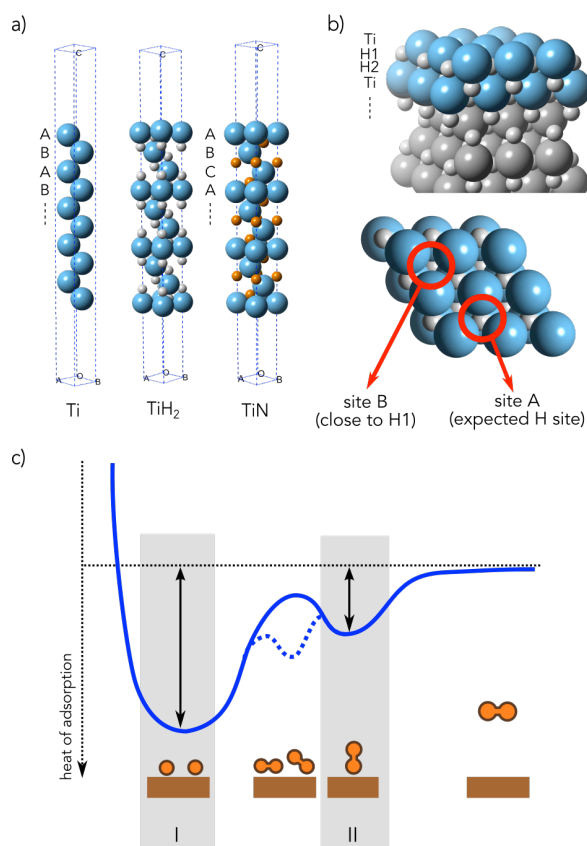


Figure 1. 計算に使用されたスラブ構造の a) Ti 001_{hcp}, TiH₂ 111_{fcc}, TiN 111_{fcc} 構造. b) 複数の吸着サイトを考慮した後、c) I および II の吸着状態のエネルギーを計算により求めた。

発表論文 (謝辞あり)

Kobayashi, Y.; Tang, Y.; Kageyama, T.; Yamashita, H.; Masuda, N.; Hosokawa, S.; Kageyama, H. "Titanium-based hydrides as heterogeneous catalysts for ammonia synthesis", *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 18240-18246.