

酸化した Cu(111)表面の原子構造に関する第一原理計算

First-Principles Studies on Atomic Structures of Oxidized Cu(111) Surfaces

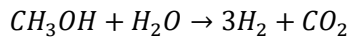
物理学専攻 須藤 康介

Dept. of Phys., Kosuke Sudo

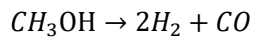
1 研究背景と目的

水素エネルギーは化石燃料と違い CO₂を排出しないため環境にやさしいエネルギーとして注目されている。ガス状態の水素は体積が大きいためエネルギー当たりの貯蔵・輸送効率が悪く、誤って引火して爆発する危険性がある。そのため液体水素にしたり、別の物質として貯蔵・輸送するのが一般的である。これらの物質は水素キャリアと呼ばれ、新しい水素キャリアの発見や水素生成法の開発に対する研究がなされている。

メタノール水蒸気改質 (Methanol Steam Reforming, MSR) はメタノールを水素キャリアとして以下のような式で表される。



MSR 反応が進行するときメタノール分解 (Methanol Decomposition) が同時に進行する。



主にこの2つの反応によって CO₂ と CO の比が決定するが、CO は燃料電池の電極に使用される Pt を被毒してしまうため発生が好まれない。そのため MSR の触媒には高活性で CO₂ 選択性が高い (CO 選択性が低い) PdZn や Cu 系の物質が使用される [1]。Cu 触媒は PdZn と違いコストが低いという利点がある。

一般的に活性や選択性などの触媒特性は、触媒のフェルミ準位近傍の電子状態に起因している。MSR において Pd 単体の触媒だと CO 選択性がほぼ 100% だが、Zn と合金化することで高い CO₂ 選択性を持つ。これは Zn との合金化によって Pd の d バンド幅が減少し、Cu の d バンド構造に近づくからだと考えられている [2]。

MSR に対する PdZn 触媒の高い触媒活性と CO₂ 選択性は Pd が Zn と合金化することによる電子状態の変化に起因していると考えられるが、他の理由として PdZn の表面に ZnO が形成されるためという報告も存在する。Friedrich らは MSR 雰囲気中で PdZn 触媒の性能実験を行い、メタノール転換率と CO₂ 選択性を記録した [3] (図 1 左)。反応開始時点では CO₂ 選択性が低い時間が経過すると急上昇すること、水素と窒素による還元処理をした後は再び CO₂ 選択性が低くなることから分かる。また MSR 反応後の PdZn 触媒表面には反応前と還元処理後には見られなかった ZnO パッチがあること (図 1 右)、この ZnO パッチは担体の ZnO が移動したわけではないことが分かった。以上のことから酸化によって触媒の表面に ZnO パッチが形成され、それによって CO₂ 選択性が向上するのではないかと提言している。

一方で MSR 雰囲気 Cu 表面がどのような構造になっているのか明確に判明しているわけではない。しかし Pd が Zn と合金化することで Cu に似た d バンド構造を持つこと、PdZn の表面が酸化されることにより CO₂ 選択性が向上することから、Cu の場合も表面が酸化することで CO₂ 選択性が向上する可能性がある。

本研究では酸化した Cu 表面の CO₂ 選択性を調べる前段階として、表面にどのような酸化構造が形成され得るのか考える。酸素原子を吸着させた Cu 表面の原子構造を、密度汎関数理論を用いた第一原理計算によって調査し、先行研究で提案された構造と比較した。

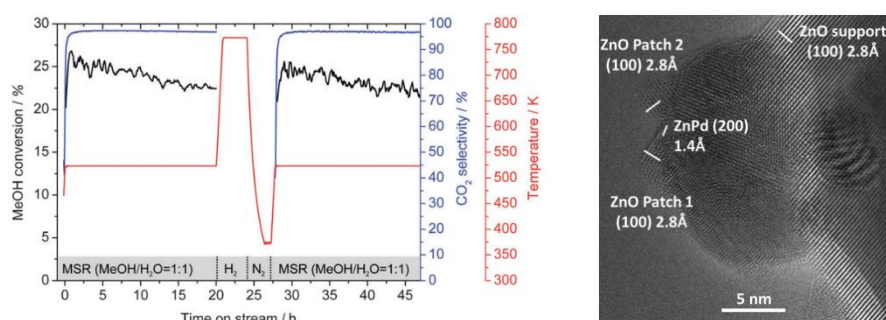


図1 MSR 雰囲気の PdZn 触媒の CO₂ 選択性 (左) と ZnO パッチ (右) [3]

2 計算方法

Cu は面心立方格子である。本研究では(111)面を表面としてスラブモデルを作成した (図 2 左)。真空層は 17 Å、原子層は 6 層として上 3 層を構造緩和し、下 3 層を固定した。最表面 Cu 原子に囲まれたサイトのうち第 2 層に原子がある方を hcp、ない方を fcc として、この 2 つのサイトに酸素を吸着させた。また酸素は最表面から真空側に 1.1 Å 離して置いた。被覆率 (表面 Cu 原子に対する吸着 O 原子の数) は後述する 29 構造や 44 構造と同程度の被覆率 0.5ML を仮定した (図 2 右)。このようにして得られた様々なパターンの初期構造のうち全エネルギーが低かった 40 通りの構造について構造緩和計算を行い、吸着エネルギーを計算した。また得られた安定構造と先行研究で提案された構造の形成エネルギーを比較した。

吸着子 (酸素原子) の吸着エネルギー E_{ads} を以下のように定義する。

$$E_{\text{ads}} = \frac{1}{N_0} (E_{\text{tot}} - E_{\text{clean}} - \frac{N_0}{2} E_{\text{O}_2})$$

ここで E_{tot} は吸着表面の全エネルギー、 E_{clean} は清浄表面の全エネルギー、 N_0 は吸着した酸素原子の数、 E_{O_2} は孤立酸素分子のエネルギーを表す。

酸化膜の酸素の割合を表面 3 層に含まれる Cu 原子と O 原子の比 (Cu : O = 1 - x : x) として形成エネルギー E_{form} を以下のように定義する。

$$E_{\text{form}} = \frac{1}{N} (E_{\text{tot}} - E_{\text{sub}}) - (1 - x) E_{\text{Cu}} - \frac{x}{2} E_{\text{O}_2}$$

ここで N は吸着表面上3層のCuとOの原子数の和、 $(E_{\text{tot}} - E_{\text{sub}})$ は酸化膜のエネルギー、 E_{Cu} は欠損のない表面のCu1原子の平均エネルギー、 E_{O_2} は孤立酸素分子のエネルギーを表す。形成エネルギーは吸着エネルギーと違い、欠損のない表面を基準にして安定性を計算している。

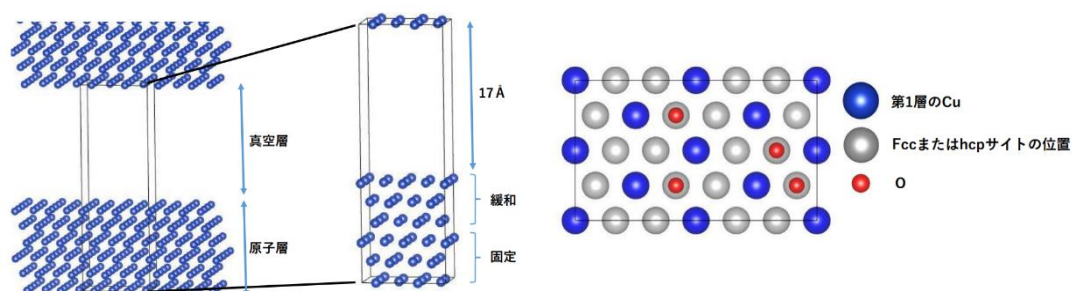


図2 スラブモデル (左) と被覆率 0.5ML の初期構造 (右)

3 結果

構造緩和計算の結果、特に安定な2つの構造が得られた(図3)。2つの構造は他の安定構造と比べて吸着エネルギーが -0.12eV/atom 程度低く、酸素同士の距離が離れていた。隣接したサイトに酸素がある初期構造はエネルギーが高くなることも踏まえると、酸化構造の安定性には酸素同士の相互作用による寄与が大きいと考えられる。

図4に先行研究で提案されている構造を示す。Cu(111)表面を酸化すると $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ が形成されることが報告されている[4]。Lianの論文[5]によると被覆率0.5MLではstep+8O構造が最安定だった。またCu(111)酸化表面をSTMによって観察することで29構造と44構造が提案された。その後DFT計算によって正確な原子構造が得られた[6]。先行研究で提案されたこれらの構造と本研究の最安定構造(第1安定構造)の形成エネルギーを表1にまとめた。第1安定構造は Cu_2O 構造やstep+8O構造より安定だったが、29構造と44構造より不安定だった。29構造や44構造と第1安定構造との違いは、表面が欠損している点や (2×2) より大きな単位胞を取っている点である。

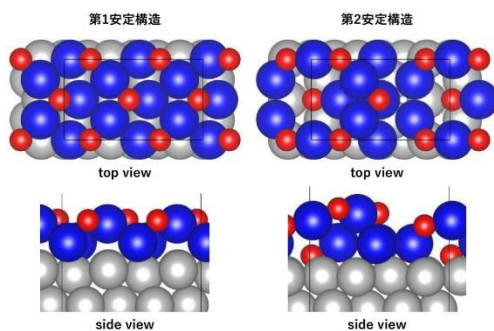


図3 被覆率 0.5ML のときの特に安定な構造

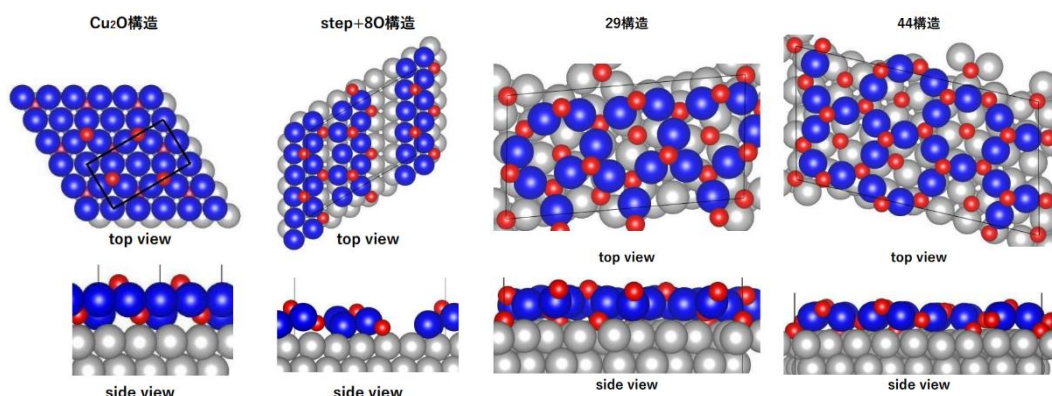


図 4 先行研究で提案された構造[5,6]

表 1 各構造の形成エネルギー

	形成エネルギー (eV/atom)
第1安定構造	-0.17
Cu ₂ O構造	-0.15
step+80構造	-0.12
29構造	-0.21
44構造	-0.21

4 展望

- ・単位胞のサイズを大きくしたり、欠損のある表面を考慮し、より安定な構造を探索する。
- ・本研究と同様の計算を PdZn 表面で行った際、被覆率 0.75ML 以上のとき実験で見られたような ZnO パッチが出現したことから、Cu に吸着させる酸素を増やす。
- ・MSR に関係すると考えられる分子(メタノールや水など)を吸着させて反応性を調べる。

参考文献

- [1] Daniel R. Palo, Robert A. Dagle, Jamie D. Holladay, Chem Rev. 2007, 107, 3992–4021
- [2] Kazuki Nozawa, Naruki Endo, Satoshi Kameoka, An Pang Tsai, Yasushi Ishii, Journal of the Physical Society of Japan 80 (2011) 064801
- [3] Matthias Friedrich, Simon Penner, Marc Heggen, Marc Armbrüster, Angew. Chem. 2013, 125, 4485–4488
- [4] T. Matsumoto, R. A. Bennett, P. Stone, T. Yamada, K. Domen, M. Bowker, Surf. Sci. 471, 225 (2001)
- [5] Xin Lian, Penghao Xiao, Sheng-Che Yang, Renlong Liu, Graeme Henkelman, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 145, 044711 (2016)
- [6] Yun-Jae Lee, Trinh Thi Ly, Taehun Lee, Krisztián Palotás, Se Young Jeong, Jungdae Kim, Aloysius Soon, Applied Surface Science 562 (2021) 150148