

ニューラルネットワークポテンシャルを活用した 触媒活性点の局所構造と活性予測

安村 駿 作*

Prediction of Local Structure and Catalytic Activity Using Neural Network Potential

Shunsaku YASUMURA*

Methane is both an important carbon-neutral energy carrier and a potent greenhouse gas. To mitigate unburned methane emissions, complete combustion catalysts are required. In this study, automated reaction path search (SC-AFIR) combined with a neural network potential was applied to explore multinuclear Pd species in MOR zeolite. The resulting phase diagram predicted $\text{Pd}_2\text{O}_2\text{H}_2$ as the most stable structure under reaction conditions. *In situ* XAS measurements confirmed dynamic and reversible structural changes, demonstrating the efficiency of the computational approach.

1. 緒言

CH_4 はカーボンニュートラルの中核をなすエネルギー源であり、放出 CO_2 あたりの発熱量の高さから、火力発電所や天然ガス自動車の燃料として広く普及している。大気由来 CO_2 の水素化から CH_4 (e-methane) を作る実証実験も進んでおり、今後さらなる利活用が見込まれている。一方で、 CH_4 は強力な温室効果ガスであり、全ての温室効果のうち CH_4 の寄与は約16%である。 CH_4 の大気放出源として問題視されているのが、天然ガス自動車などの排ガス中に含まれる CH_4 ガスの燃え残り(未燃 CH_4)である。未燃 CH_4 の大気放出抑制のため、排ガスの下流で CH_4 を完全に燃やさせる「 CH_4 完全燃焼触媒」の開発が進んでいる。Pd導入ゼオライト触媒は有望な触媒の1つで多くの研究例が報告されている。Pdの導入量や用いるゼオライトで触媒活性点の構造が変わり、伴って触媒活性も大きく変化する。そのため、計算科学などを用いた検討等が難しく、触媒開発は多くの触媒試験に基づく試行錯誤的な検討が主流となっている。

本研究では、これまで化学反応を探索するために用いられていた反応経路自動探索法を用い、ゼオライト内複核Pd活性点の局所構造探索に取り組む。図1にスキームの概略図を示す。まず、ゼオライト内活性サイトである2Alサイトにランダムに原子を配置する。その構造を最適化した後、反応経路探索の始構造として活性点の構造探索を行う。この操作を $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{H}_z$ ($x = 2-6, y, z = 0-6$)の245種類の組成に対して実施した。得られた構造のギブスエネルギーを計算することで相図を作成する。網羅的に探索した複核Pd活性点構造の反応条件下における熱力学的最安定構造を予測する。

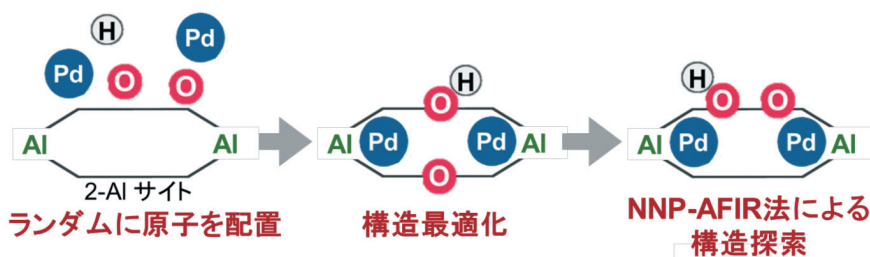


図1 反応経路自動探索法を活用したPd活性点構造探索スキーム。

2. 検討方法

反応経路自動探索法としてGRRMプログラム¹⁾内に実装されている単成分人工力誘起反応法(SC-AFIR)を用いた。モデル衝突パラメータ γ を1200 kJ/molに設定し、正の人工力のみを用いた。活性点構造を構成する原子とAl原子周辺の原子をターゲットとした。その他の原子は初期位置に固定した。エネルギー計算にはニューラルネットワークポテンシャル(PFP, version 7.0.0, CRYSTAL_U0_PLUS_D3モード)²⁾を用いた。我々の先行研究の中でメタン燃焼活性が最も高かったMOR型ゼオライトを担体とした³⁾。MORゼオライトの6員環の対角となっている2つの四面体サイトのSiをAlに置き換え、ペアAl(2Al)サイトとした。

2026年2月24日 受理

* 豊田理研スカラー

東京大学生産技術研究所

Pdの動的構造変化を実験的に検討するため、Pd K-edgeの *in situ* X線吸収分光 (XAS) 測定を実施した。500°C, O₂ 流通下で前処理した後、400°Cにおいて0.5% CH₄を導入した。その後、10% O₂を導入し、各条件下でPdの局所構造変化を検討した。

3. 結果と考察

図2に網羅的検討から得られた相図を示す。反応雰囲気 ($p_{\text{O}_2} = 0.1, p_{\text{CH}_4} = 0.001, 400^\circ\text{C}$) において2つのOH基を有する二核種 (Pd₂O₂H₂) が最も熱力学的に安定であることがわかった。また、酸素分圧を下げた場合や、高温雰囲気になった場合には、酸素原子の脱離に伴うPd金属クラスターへの熱還元が起こることも示唆された。

反応雰囲気におけるPdの動的構造変化を *in situ* XAS (Pd-K edge) 測定で検討した。イオン交換法で調製したPd交換MOR型ゼオライト (PdMOR) をペレット状に整形し、*in situ* セルに入れて測定を行った。前処理後 (O₂, 600°C) のサンプルに対して、400°Cで0.5%CH₄を流通させた。その結果、Pd-O結合とPd-O-Pd結合に由来するシェルが減少した。Pd酸化物クラスター種が減少したことを表す。同時に、Pd-Pd結合に由来するピークは増加した。これはPd金属クラスターの生成を示しており、酸素分圧を下げた時の相図の傾向と一致している。

シェルの変化が止まった後に再度10%O₂を流通させた。Pd-Pdシェルの減少とPd-OシェルとPd-O-Pdシェルの増加が観察され、雰囲気の变化に伴う動的構造変化が観察された。

以上の結果から相図で予測されたPdの構造変化は、実験的検証から妥当と判断され、反応経路自動探索法を用いた活性点構造探索の有用性が示された。今後、実験では難しい単核種と複核種の活性の違いを、SC-AFIR法で検討する予定である。

4. 結論

反応経路自動探索 (SC-AFIR) 法とニューラルネットワークポテンシャルを用いて、MOR型ゼオライト内複核Pd活性点の網羅的構造探索と相図作成を行った。その結果、反応条件下でPd₂O₂H₂種が最安定であることを予測し、*in situ* XAS測定により雰囲気変化に伴う可逆的な構造変化を実証した。計算科学に基づく活性点構造予測の有効性が示された。

REFERENCES

- 1) S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **15** (2013) 3683.
- 2) S. Takamoto, C. Shinagawa, D. Motoki, K. Nakago, W. Li, I. Kurata, T. Watanabe, Y. Yayama, H. Iriguchi, Y. Asano, T. Onodera, T. Ishii, T. Kudo, H. Ono, R. Sawada, R. Ishitani, M. Ong, T. Yamaguchi, T. Kataoka, A. Hayashi, N. Charoenphakdee and T. Ibuka, *Nat. Commun.*, **13** (2022) 2991.
- 3) S. Sakuma, S. Yasumura, K. Saita, T. Taketsugu and M. Ogura, *J. Phys. Chem. C*, **129** (2025) 18004.

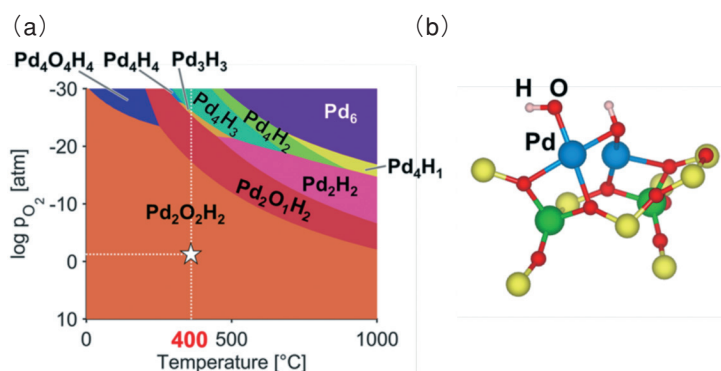


図2 (a) 得られた相図と (b) Pd₂O₂H₂種の構造 (Pd: 青, Si: 黄色, Al: 緑, O: 赤, H: 白)。

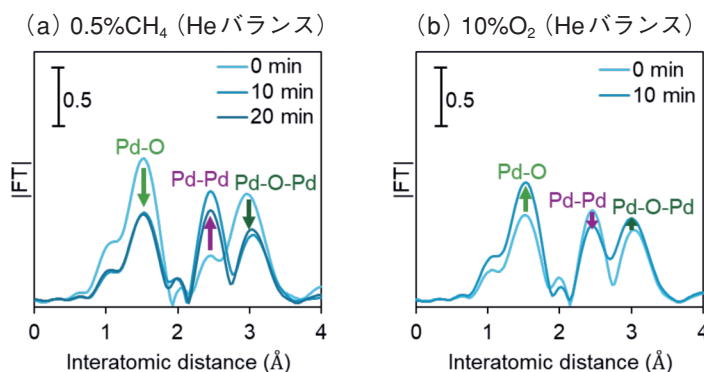


図3 PdMOR触媒の *in situ* Pd K-edge EXAFS. 400°Cで (a) 0.5%CH₄, (b) 10%O₂ 流通時。