

Cu₃₈ 微粒子による NO-CO 反応の理論研究(京大 触媒・電池元素戦略ユニット¹、分子研²、京大 福井謙一記念研究センター³)○高木 望¹、石村和也²、福田良一¹、江原正博^{1,2}、榊 茂好^{1,3}Catalytic NO reduction and CO oxidation reactions on Cu₃₈ nanoscale particle.

A theoretical study

(ESICB Kyoto Univ.¹, IMS², FIFC Kyoto Univ.³)○Nozomi TAKAGI,¹ Kazuya ISHIMURA,² Ryoichi FUKUDA,¹Masahiro EHARA,^{1,2} Shigeyoshi SAKAKI^{1,3}

【緒言】貴金属の減量・代替を目指した元素戦略的触媒開発の研究が活発に行われているが、その成功のためには触媒の構成元素と電子状態、およびそれに起因する反応性の電子論的解明と理解が不可欠である。しかし、金属クラスターや微粒子のサイズと触媒作用の関連、異種金属との複合金属微粒子の組成、電子状態、触媒作用との相関などに関する理論的研究は乏しい。本研究では、Cu(100)および Cu(111)表面を有する八面体型 Cu₃₈ クラスターをモデルとし、Cu₃₈ への NO, CO 吸着、および NO-CO 反応(1 式)の理論的研究を行い、反応機構と電子的過程を検討した。



【計算方法】理論計算は、DFT(B3LYP)法を用い、金属原子には Hay-Wadt の LANL2DZ 基底を、それ以外の原子には Huzinaga-Dunning の(9s5p/3s2p)に *d* 分極関数を加えた基底を用いた。計算プログラムには、*Gaussian09* および *SMASH* を使用した。

Table 1. Adsorption energies of NO and CO (E_{ad} in kcal/mol), N-O and C-O distances (R in angstrom), and NBO charges of NO and CO (q in e).

	NO		CO	
	1	2	3	4
E_{ad}	19.5	18.7	13.7	5.7
R(N-O or C-O)	1.224	1.262	1.145	1.147
$q(\text{NO or CO})$	-0.48	-0.53	+0.18	+0.18

【結果と考察】Cu₃₈ への NO 吸着は、2つの Cu(100)面の Cu 原子にη¹-型で架橋した構造(1)が最も吸着エネルギーが大きく、同じ位置に NO で架橋した構造(2)はそれより僅かに小さい

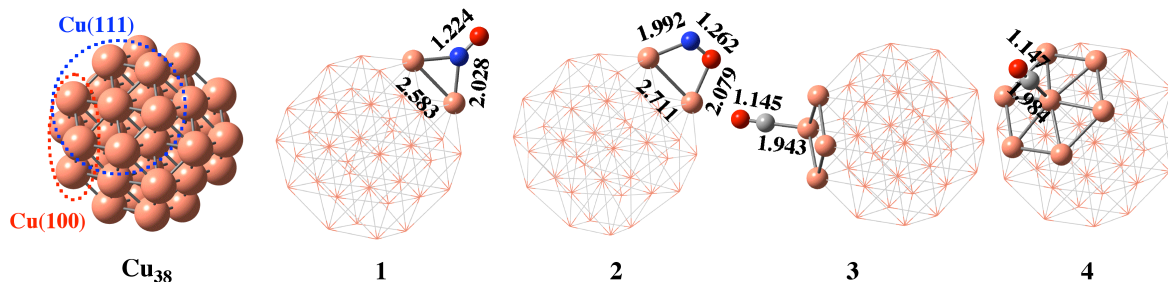


Figure 1. Optimized structures of Cu₃₈, 1, 2, 3, and 4.

吸着エネルギーをもつ (Table 1 and Figure 1)。これ以外の NO 吸着構造の吸着エネルギーは小さいことが示された。CO 吸着は、Cu(100)面のエッジへ on-top 型で吸着した構造(3)が最も吸着エネルギーが大きく、Cu(111)面の中心に on-top 型で吸着した構造(4)は、吸着エネルギーが小さくなる。NO 吸着は Cu₃₈ から NO の π^* 軌道への電荷移動、CO 吸着は CO の lone-pair 軌道から Cu₃₈ への電荷移動の寄与が大きく、各々の吸着位置は Cu₃₈ の SOMO, LUMO の寄与の大きい位置に一致する (Figure 2)。

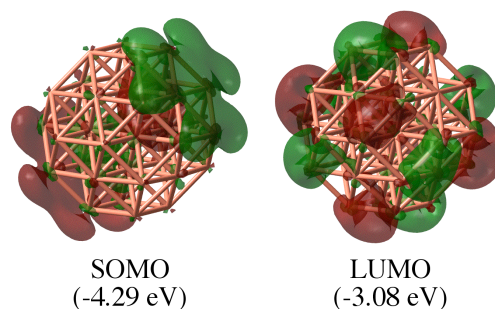


Figure 2. SOMO and LUMO figures of Cu₃₈.

NO-CO 反応では、通常 N-O 結合(147.3 kcal/mol)の解離吸着を経て進行すると考えられている。2 では、Cu₃₈ から NO の π^* 軌道への電荷移動の寄与が大きく解離吸着が有利と考えられるが、2 からの NO の解離吸着は 80~90 kcal/mol 程度のエネルギー障壁があり、Cu₃₈ 上では NO の解離吸着は困難であることが示された。

そこで、2 分子の NO が吸着した後、二量化を経て、ONNO から N-O 結合が解裂する過程を検討した。2 分子目の NO も同程度の吸着エネルギーで吸着し(5)、N-N 結合生成(6)、異性化(7, 8)が発熱的に進行することが示された (Figure 3)。この結果は、気相中での NO 二量化による ONNO の生成は、ほぼ等エネルギーで平衡状態にあることと対照的である。

8 から 2 つの N-O 結合が協奏的に解裂し N₂ が生成する反応は遷移状態 TS1 を経て進行し、エネルギー障壁は 17.2 kcal/mol であった。一方、8 から段階的に N-O 結合が解裂する反応も可能であり、最初の N-O 解裂のエネルギー障壁は 8.6 kcal/mol (TS2)、N₂O の脱離 → CO 吸着 → CO₂ 脱離 → N₂O 再吸着を経て、2 つめの N-O 解裂のエネルギー障壁が 10.9 kcal/mol (TS3) で進行することが示された。これは、生体内での NO から N₂ を生成する脱窒反応の機構と類似している。詳細なエネルギー変化、電子的過程、反応メカニズムについては当日に報告する。

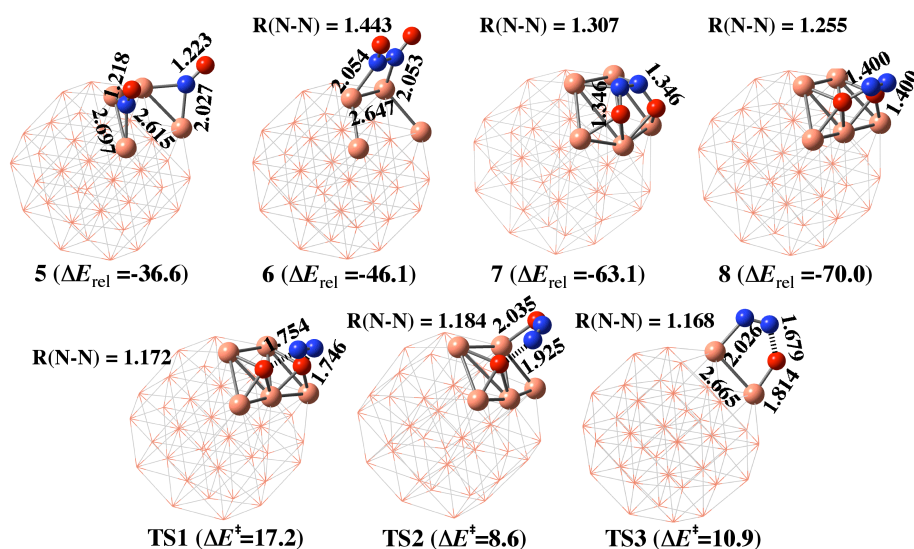


Figure 3. Optimized structures of intermediates (5, 6, 7, and 8) and transition states (TS1, TS2, and TS3). The relative energies (ΔE_{rel} in kcal/mol) are calculated with respect to the isolated Cu₃₈ and two NO.