

NO 還元反応における Rh ナノクラスターのサイズ効果に関する理論的研究

¹ 早大先進理工, ² 早大理工研, ³ 京大 ESICB, ⁴ JST-CREST)○ 出牛 史子¹, 平井 貴裕¹, 石川 敦之^{2,3}, 中井 浩巳^{1,4}

Theoretical study on the size effect of catalytic NO reduction by Rh clusters

¹ Waseda Univ., ² Waseda Univ. RISE, ³ ESICB, ⁴ JST-CREST)○ Fumiko Deushi¹, Hirai Takahiro¹, Atsushi Ishikawa^{2,3}, Hiromi Nakai^{1,4}

【緒言】

自動車の普及により、自動車排ガスやそれらが光反応を起こすことによって生じる有害物質による大気汚染が大きな問題となっている。[1] そのような大気汚染物質の浄化方法の一つとして、CO・HC を酸化し、NO_x を還元してそれら無害な CO₂、N₂、H₂O に変換するいわゆる三元触媒の利用が一般的である。[2] 三元触媒による NO_x 還元反応では通常 CO、HC が還元剤として用いられる。NO と CO の反応は三元触媒における NO 還元反応の基礎的なモデルとして、実験においても理論においても非常によく研究されてきた。[3-5] 本研究では、NO + CO 反応の反応メカニズムの詳細を第一原理計算に基づく理論的手法から検討した。

【理論モデル・計算条件】

NO + CO 反応では以下の4つの素過程が考えられる。N₂O 生成反応は式(1)→式(2)→式(3)で進行し、N₂ 生成反応は式(1)→式(4)→式(3)で進行する。近年、金属クラスターのナノサイズ効果が注目されているが、実際に用いられている触媒の状態を考慮するとナノクラスターの形状も考慮する必要があると考えられる。そこで、本研究では正 20 面体構造の Rh₅₅ クラスタおよび Rh₁₄₇ クラスタに関しては、あらわに反応性を評価する。また、さらに大きな構造については、Wruff の定理に基づきクラスターを構築し、結晶面による反応性の違いからクラスター全体の反応性を評価した。吸着エネルギー・活性化エネルギー・反応エネルギーは Table 2 の計算条件により算出した。

Table 1. NO 還元反応の素反応一覧

NO* → N* + O*	(NO 解離)	(1)
N* + NO* → N ₂ O*	(表面 N ₂ O 生成)	(2)
CO* + O* → CO ₂ *	(表面 CO ₂ 生成)	(3)
N* + N* → N ₂ *	(表面 N ₂ 生成)	(4)

Table 2. 計算条件

Program	VASP
package	
Functional	RPBE
Potential	PAW.51_PBE
Energy cutoff	400 eV
K point	クラスター: 1×1×1 表面: 5×5×1
Spin	Spin-polarized

【結果と考察】

・クラスターにおける検討結果

直径 1 nm 程度の微小なクラスターにおいてはコーナーサイトやエッジサイトといった不飽和サイトの割合が高い。これらのクラスターとして、Rh₅₅ クラスタ及び Rh₁₄₇ クラスタを対象に計算した。対象とした系を Fig. 1 に示した。コーナーサイトを(C)、エッジサイトを(E)、テラスサイトを(T)とし、活性化エネルギーと反応熱を Table 3 に示した。また、最も活性化エネルギーが低い場所での反応を仮定した反応スキームを Fig. 2 に示した。

NO 解離反応は、0.6 eV 程度の活性化エネルギーであり、原子が強く吸着しやすい Rh₅₅ クラスタやコーナーサイトで活性が高い。それに対して、N₂O の生成においては、Rh₁₄₇ クラスタの方がより反応が進

行しやすく、サイトによる違いはない。また、N₂ 生成においても Rh₁₄₇ クラスタが有利となる。N₂O 生成及び N₂ 生成は、初期構造の N 原子の吸着が強いため吸熱反応であり、活性化エネルギーも約 2 eV と非常に高い。反応スキームから表面と同様これらの反応が律速となることからわかる。全体の反応スキームから、N₂ 生成の方が反応熱の点から反応しやすいと考えられる。CO₂ 生成は 0.6 eV 程度の活性化エネルギーであった。

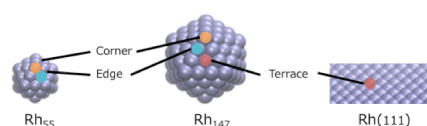


Figure 1. 計算対象としたクラスター

Table 3. クラスタにおける反応熱(ΔE)と活性化エネルギー(E_a) [eV]

	Rh ₅₅ (C)		Rh ₅₅ (E)		Rh ₁₄₇ (C)		Rh ₁₄₇ (E)		Rh ₁₄₇ (T)	
	E _a	ΔE	E _a	ΔE	E _a	ΔE	E _a	ΔE	E _a	ΔE
NO 解離	0.63	-1.63	0.63	-1.18	0.68	-1.11	1.01	-0.72	0.96	-0.81
N ₂ O 生成	2.14	2.09	2.13	1.37	—	—	1.69	1.52	—	—
N ₂ 生成	—	—	2.14	1.06	—	—	1.79	-0.55	3.44	0.34
CO ₂ 生成	1.19	0.60	1.37	0.77	—	—	—	—	—	—

・表面における検討結果

直径 1 nm を超えるクラスターを直接計算対象とすることは計算コストの観点から困難であるため、本研究では DFT 計算から算出した結晶面の表面エネルギーの値を Wruff の定理(式(5))に代入し、様々な大きさのクラスターを作成した。ここで h_i は i 面の直径からの距離、 γ_i は i 面の表面エネルギー、 λ は体積不変に関わる未定係数である。直径 2 nm、直径 20 nm、直径が無尽大のクラスターを Fig. 3 に示す。

$$\frac{h_i}{\gamma_i} = \frac{1}{\lambda} = const. \quad (5)$$

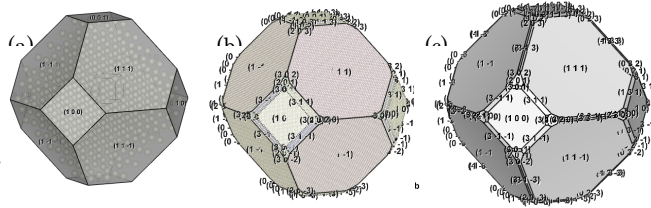


Figure 3. Wruff の定理により作成されたクラスター:
(a) 直径 $d = 2$ nm, (b) $d = 20$ nm, (c) $d = \infty$

Wruff の定理により作成したクラスターに現れる面はどの大きさにおいても(111)、(100)が大部分を占めている。これらの面について NO 解離反応、 N_2O 生成反応、 N_2 生成反応、 CO_2 生成反応を計算した。(100)面及び(111)面における、活性化エネルギーが最小となる場合の反応熱と活性化エネルギーを Table 3 に示した。また、(100)面、(111)面における NO 還元反応の反応スキームを Fig. 3 に示した。

NO 解離反応は活性化エネルギーが 0.7 eV 程度であり、(100)面と(111)面における活性化エネルギーに大きな差はない。一方、解離原子が 3-fold hollow に吸着する(111)面での反応エンタルピーは約 -0.9 eV であり、(100)面の反応より発熱的である。 N_2O 生成においては、活性化エネルギー・反応熱ともに面による差は 0.1 eV 程度のみであるが、 N_2 生成反応においては、(100)面と(111)面との活性化エネルギーの差が 1 eV 程度異なるという特徴が確認できた。 CO_2 生成反応においては吸熱反応であるものの活性化エネルギーは、1 eV 程度とあまり高くはない。これらの結果から、(100)面において最も活性化エネルギーが高くなるのは N_2 生成反応であり、(111)面においては N_2O 生成反応であることが示された。

【参考文献】

[1] Twigg, M.V., *Appl. Catal. B*, **70**, 2 (2007), [2] Summers J.C., Hegedus L.L., *J. Catal.*, **51**, 185 (1978), [3] T. Ravileerthi, R. Thyagarajan, N. S. Kaisare, P. Aghalayam, *Int. J. Chem. Kinet.*, **44**, 577 (2012), [4] V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Reports.*, **29**, 31 (1997), [5] B-F. Su, H-Q. Fu, H-Q. Y., C-W. Hu, *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 3203 (2015), [6] B. Hammer, *J. Catal.*, **199**, 171 (2001), [7] G. D-Mariadassou, *Catal. Today*, **90**, 27 (2004)

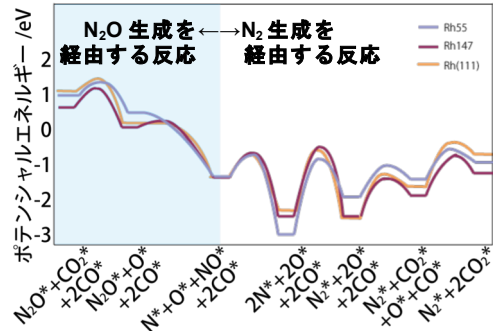


Figure 2. NO 還元反応の反応スキーム

Table 3.(100)面及び(111)面での活性化エネルギー(E_a)と反応熱(ΔE)[eV]

	(100)		(111)	
	E_a	ΔE	E_a	ΔE
NO 解離	0.65	-0.11	0.66	-0.9
N_2O 生成	1.51	1.51	1.56	1.5
N_2 生成	2.76	-1.01	1.71	-0.2
CO_2 生成	0.83	0.65	1.25	0.9

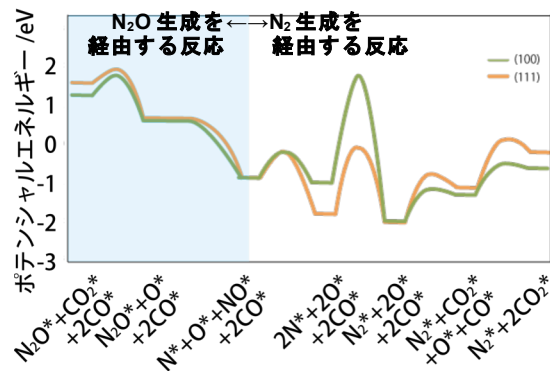


Figure 5. NO 還元反応の反応スキーム