

### 3P141

#### 不均一触媒系の反応活性に対する理論的研究： 様々な金属種におけるアンモニア合成の解析

(<sup>1</sup>早大先進理工、<sup>2</sup>早大理工研、<sup>3</sup>京大 ESICB、<sup>4</sup>JST-CREST)

○土井 俊輝<sup>1</sup>, 石川 敦之<sup>2,3</sup>, 中井 浩巳<sup>1,2,3,4</sup>

#### Theoretical study on activity in heterogeneous-catalyzed reaction: Analysis of the ammonia synthesis by various metal

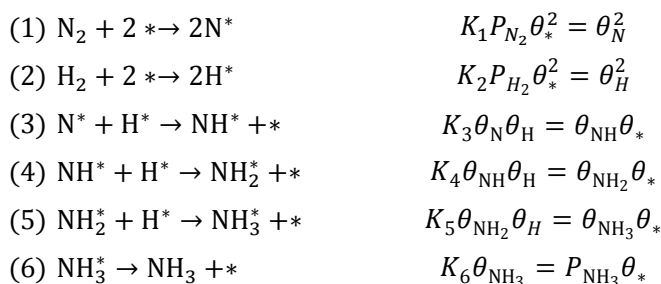
(<sup>1</sup>Department of Chemistry and Biochemistry Waseda Univ., <sup>2</sup> Research Institute for Science and Engineering, Waseda Univ., <sup>3</sup>ESICB, Kyoto Univ., <sup>4</sup>CREST, JST Agency)

○Toshiki Doi<sup>1</sup>, Atsushi Ishikawa<sup>2,3</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,2,3,4</sup>

【緒言】不均一系触媒反応の反応過程を検討するうえで、反応速度の分圧依存性等を詳細に解析するためには、律速段階以外の過程も考察する必要があることが知られている。本研究では、こうした触媒活性の詳細な検討を第一原理計算から解析することを目的としており、そのためのモデルとして、NH<sub>3</sub>合成反応 (N<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>→2NH<sub>3</sub>) を対象として研究を行った。

NH<sub>3</sub>合成反応で用いられる金属触媒の活性については、第一原理計算に基づく研究も盛んに報告されている。先行研究により、金属表面の活性サイトや律速段階、吸着エネルギーと反応速度の傾向など多くのことが明らかになっているものの、複数の金属種に対して系統的に解析した例は少ない。本研究では様々な金属種に対して第一原理計算を用いることにより反応経路全体のエネルギーダイアグラムを具体的に作成し、それに基づく速度論的解析を実行した。それらの結果から、どのような金属種がNH<sub>3</sub>合成に適しているか、また各素反応に対してどのような速度論的・熱力学的特徴を持つかを理論的に解析した。

【理論】解析はNørskovらにより提案されているモデル[1]を用いて行った。このモデルではNH<sub>3</sub>合成反応を構成する6つの素反応とそれぞれの平衡定数の式を以下のように表す。



ここで\*は金属表面上の空きサイト、 $\theta_j$  ( $j = H, N, NH, NH_2, NH_3, *$ )は吸着種 $j$ の被覆率を表す。アンモニア合成反応の律速段階は素反応(1)で表現されるN<sub>2</sub>の解離吸着であることが知られており、そのため全反応速度 $R$ はこの素反応の速度 $r_1$ で表現される。

$$R = r_1 = k_1 P_{N_2} \theta_*^2 (1 - \gamma) \quad (1)$$

$k_1$ は速度定数、 $\gamma$ は逆反応の大きさを示す変数であり、これらは次式で表される。

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{TS}}{q_{gas}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad \gamma = \frac{P_{NH_3}^2}{K_{eq} P_{N_2} P_{H_2}^3} \quad (2)$$

$q_{TS}$ 、 $q_{gas}$ は遷移状態、気相の窒素分子の分配関数、 $E_a$ は活性化エネルギー、 $K_{eq}$ は系全体の平衡定数である。ここで、素反応(1)以外の過程が全て平衡状態にあるとする(定常状態近似)とそれぞれの平衡定数の式から $\lambda_j = \theta_j / \theta_*$ を解くことができる。被覆率 $\theta_j$ の和は1であることから、 $\theta_* + \sum_{j \neq *} \theta_j = 1$ より、 $\theta_* = (1 + \sum_{j \neq *} \lambda_j)^{-1}$ が計算できる。これらの値を式(1)に代入して反応速度を求めることで、触媒活性の評価を実行できる。

【計算手法】各素反応のエネルギー変化や活性化エネルギーを、スラブモデルに基づいて計算した。 $N_2$ 解離吸着の活性化エネルギー計算は step サイトで行い、他は terrace サイトで進行するものとした。計算は平面波基底に基づく projector-augmented wave (PAW)法を使用した。交換・相関汎関数には PBE 汎関数を使用し、k 点は Ru,Os の step サイトモデルについては  $5 \times 3 \times 1$ 、その他のモデルについては  $5 \times 5 \times 1$  とした。全ての計算に Vienna *ab initio* simulation package (VASP)を使用した。

【結果】Ru, Os, Ir, Rh, Pd, Pt における  $NH_3$  合成反応の相対ギブスエネルギー変化を図1に示す。全圧 100 bar,  $N_2:H_2 = 1:3$ , 転化率 10%, 温度は 700 K としている。この図から、Ru や Os で  $NH_x$  種の生成が発エルゴニックに起こることが解る。一方、Rh, Ir, Pd, Pt ではこれらの化学種の生成は吸エルゴニックである。

同様の圧力条件で計算した反応速度の温度依存性を図2に示す。今回のモデルでは  $N_2$  解離吸着の活性化エネルギーは Os が最も低い値(0.03 eV)をとると計算され、反応速度も最も大きな値となる。また、Rh, Ir に着目すると、活性化エネルギーは Rh の方が低いものの(Rh: 0.75 eV, Ir: 0.97 eV)、反応速度では高温領域で Ir の方が高くなるという逆転が起こる。各吸着種の吸着エネルギーが Ir の方が低く、空きサイトの割合が大きいためと考えられ、被覆率による影響が顕著に現れている。

#### 【参考文献】

[1] J.K. Nørskov, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bilgaard, *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*, 1st, John Wiley & Sons, Inc., 1-84 (2014). [2] A. Logadottir, J. K. Nørskov, *Journal of Catalysis*, **220**, 273 (2003).

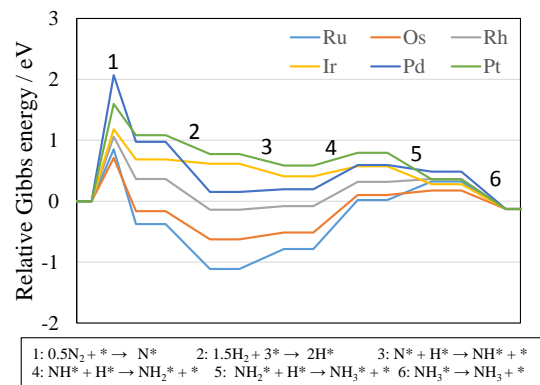


Figure 1. Energy diagram of synthesis of  $NH_3$ .

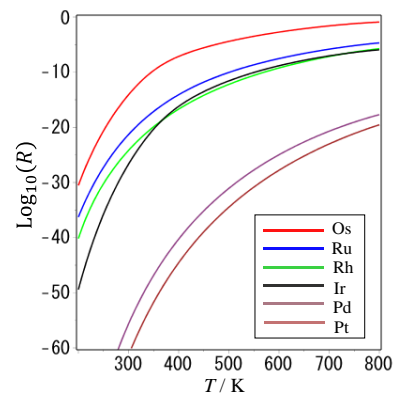


Figure 2. Reaction rate of synthesis of  $NH_3$ .