

## CrCu/CeO<sub>2</sub>触媒表面におけるCO-NO反応及びNOからの N<sub>2</sub>発生メカニズムの第一原理計算からの考察

<sup>1</sup>分子研, <sup>2</sup>熊本大, <sup>3</sup>京大ESICB, <sup>4</sup>ストラスブール大・CNRS  
○小泉健一<sup>1,3</sup>, 芳田嘉志<sup>2,3</sup>, 町田正人<sup>2,3</sup>, 信定克幸<sup>1,3</sup>, Mauro Boero<sup>4</sup>

### First-principles calculations on CO-NO reaction and N<sub>2</sub> production mechanisms on catalytic CrCu/CeO<sub>2</sub> surface

○Kenichi Koizumi<sup>1,3</sup>, Hiroshi Yoshida<sup>2,3</sup>, Masato Machida<sup>2,3</sup>, Katsuyuki Nobusada<sup>1,3</sup>,  
Mauro Boero<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Department of Theoretical and Computational Molecular Science, Institute for Molecular Science, Japan*

<sup>2</sup> *Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Japan*

<sup>3</sup> *Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan*

<sup>4</sup> *Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg UMR 7504, University of Strasbourg and CNRS, France*

**【Abstract】** We report a detailed insight into the reaction mechanisms for the production of N<sub>2</sub> by the catalytic CrCu/CeO<sub>2</sub> surface via first-principles simulations. The search for reaction pathways and transition states is done within the nudged elastic band method. Some byproduct reactions, such as NO-CO on the CrCu/CeO<sub>2</sub> surface, are also elucidated. Electronic structure calculations complemented with the Hubbard parameter (DFT+U) are done to refine the density of states of the system. Insights into the mechanism and calculations of the relevant reaction barriers allow for the unraveling of the catalytic efficiency of CrCu/CeO<sub>2</sub> systems to reduce harmful NO.

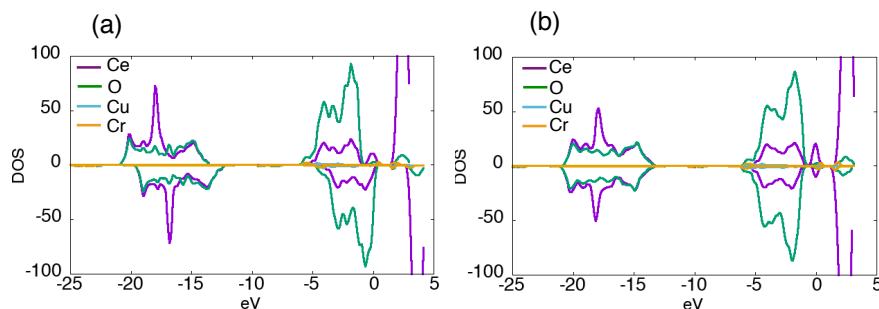
**【序】** 自動車排気ガス中の有害な CO, NO を CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> に変化させる三元触媒には高価かつ希少なプラチナ、パラジウム、ロジウムが用いられている。このような希少な物質をより安価な材料で代替する研究が行われて来ている。表面の酸素原子が酸化反応を起こし欠陥を生成したり、基質と表面での酸素原子の交換を繰り返し起こすことが可能であるセリアをベースとした CrCu/CeO<sub>2</sub> 系はこのような代替物質として有望であり、近年注目され、研究が進んでいる[1,2]。この物質の高い一酸化窒素還元触媒機能は実験的に実証されているが、詳細な反応メカニズムは未だに明らかではない。今回は密度汎関数法(DFT)をベースとした第一原理計算によって量子論レベルの視点からメカニズムの解明を行った。

**【方法】** CeO<sub>2</sub> の 4×4 の周期境界条件下のスラブモデルを基として Cr, Cu を Ce と置換することで CrCu/CeO<sub>2</sub> のモデルを作成した。密度汎関数法の交換・相関汎関数には PBE-GGA を用いた。Spin-unrestricted の計算を全てに用いた。表面上の酸素欠陥が 2 個と 5 個のモデルを構造最適化により作成した。電子状態計算にはセリウムの 4f 軌道は強く局在しているため、密度汎関数法の一電子近似による誤差や自己相互作用に起因する誤差を抑制し on-site クーロン反発を経験的に導入することで、系の電子相関をパラメータで調整する DFT+U 計算を用いた。パラメータ U は Wang 等の報告に基づいて U=7.0eV を用いた[3]。NO の還元反応及び多数の副反応の活性化障壁を求めるために nudged elastic band 法を用いた遷移状態探索を行った。

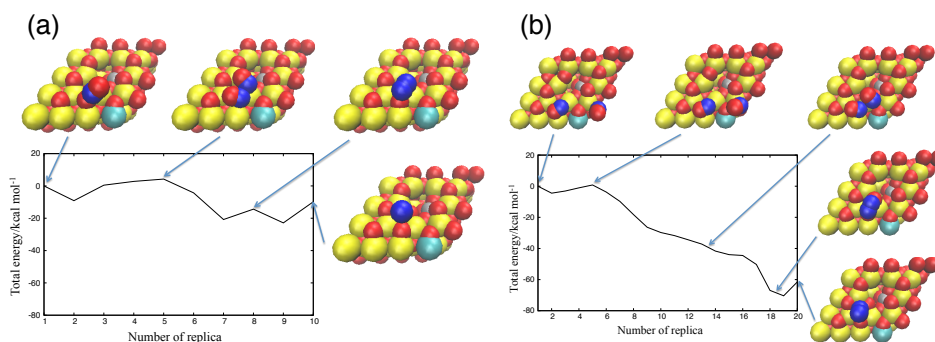
**【結果・考察】** DFT+U 計算により酸素欠陥が 2 個と 5 個のモデルの電子状態計算を行い projected density of states (PDOS) の解析を行った所、欠陥が 2 個の時は酸素由来のピークに up-spin と down-spin でピークのずれが現れた。欠陥が 5 個の時は酸素由来のピークは一致し、フェルミ順位直下の Ce 由来のピークが大きくなった。これは酸素に分布していたスピン密度が、欠陥の数が多くなるほど Ce 側に流れ込むことを示している。スピン密度のソースは Cr 原子であり Cr の本来持っているスピンはすべて Ce に流れ込み Cr 自身はスピン密度を持たないことも明らかとなった。NO はラジカル性を持ち不対電子を持つため、Ce 上への吸着エネルギーを計算すると、欠陥が 5 個の場合 NO の表面への吸着エネルギーが増加することが明らかとなった。同時に NO が吸着した状態

で構造最適化を行うと NO が近接の酸素原子と自発的に結合し NO<sub>2</sub> になるケースが現れ、CrCu/CeO<sub>2</sub> 表面上では NO の攻撃によって常に欠陥が生成し、これによって Ce への NO の吸着性を上

げていることが示唆された。NO 還元のプロセスについては、NO が直接解離して窒素原子が反応するプロセスと複数の NO 分子が反応する経路について活性化障壁の点から考察した。NO が直接解離には 100kcal/mol 以上のバリアが存在し不可能であることが明らかとなった。表面上にある NO はバリアレスでもう一つの NO と反応し、NO-NO のダイマーを経て酸素を欠陥に戻しながら N<sub>2</sub> を生成するプロセスのバリアは 10kcal/mol 程度の室温で進行可能なプロセスと判明した。この時 25kcal/mol ほどのバリアで笑気ガスの発生する副反応が存在することも明らかとなった。表面上にある NO は 5kcal/mol ほどのバリアで CO と反応することでイソシアネートを生成するが、この小さいバリアのため NO-NO 反応が優先することが明らかとなった。隣り合った Ce に吸着した NO がダイマーを経て N<sub>2</sub> を発生するプロセスはほぼバリアレスであり、N<sub>2</sub> 発生には二つの可能性があることが明らかとなった。



**Fig.1** PDOS of CrCu/CeO<sub>2</sub> surface. Two defects (a) and five defects (b) are placed on the surfaces.



**Fig. 2** Possible reaction mechanisms for N<sub>2</sub> productions. (a) NO react with the other NO on the surface. (b) NO react with the neighboring NO molecule.

**【参考文献】**

- [1] H.Yoshida *et al.* *ACS Catal.* **5**, 6738 (2015).
- [2] H.Yoshida *et al.*, *Catal. Today*, **281**, 590 (2017)
- [3] Y.-G. Wang *et al.* *J. Phys. Chem. C*, **117**, 23082 (2013)