

## NO還元反応の被覆率・温度依存性に関する理論的研究

<sup>1</sup>早大院先進理工, <sup>2</sup>物材機構, <sup>3</sup>早大先進理工, <sup>4</sup>京大ESICB, <sup>5</sup>早大理工研, <sup>6</sup>JST-CREST  
○平井貴裕<sup>1</sup>, 石川敦之<sup>2</sup>, 大越昌樹<sup>3,4</sup>, 中井浩巳<sup>1,3,4,5,6</sup>

### Theoretical study of coverage and temperature dependent reaction mechanisms of NO reduction on Rh catalyst

○Takahiro Hirai<sup>1</sup>, Atsushi Ishikawa<sup>2</sup>, Masaki Okoshi<sup>3,4</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,3,4,5,6</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

<sup>2</sup> National Institute for Materials Science, Japan

<sup>3</sup> School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

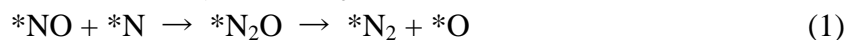
<sup>4</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

<sup>5</sup> Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, Japan

<sup>6</sup> JST-CREST, Japan

**【Abstract】** The efficiency of NO reduction reaction on the Rh catalyst, one of the main reactions of three way catalysts for automobiles, is severely affected by temperature and composition ratio of reaction gas. The present study theoretically analyzes NO reduction reactions depending on reaction conditions, using the *ab initio* thermodynamics (AITD) method. Activation energies of NO reduction reactions were evaluated for NO adsorption structures with high and low coverages, corresponding to low and high temperature conditions, respectively. The switching of reaction mechanisms reflecting the coverage/temperature was observed: The N + N mechanism is predominant at the low coverage condition, while the N + NO mechanism is favored at the high coverage condition. As for NO adsorption with the co-existence of O<sub>2</sub>, two-dimensional AITD analysis showed eight adsorption phases, classified into four types of adsorption modes, that have no atom/molecule, only O atom, both NO and O, and only NO molecule as adsorbents. This implies that high partial pressure of O<sub>2</sub> would prevent adsorption of NO onto the Rh surface.

**【序】** ガソリン自動車の排ガス浄化に用いられる三元触媒は、CO, 炭化水素, NO を同時に酸化・還元し無害化する。Rh 上での NO 還元反応は温度・圧力の変化に敏感で、高効率な反応のためには理想的な条件が必要である。本反応には以下の2つの反応機構が存在する (\*は固体表面への吸着を表す)。



ここで、低温時(~500 K)では(1)、高温時(~700 K)では(2)と温度に依存して反応機構が変化すること、低温時ではNO浄化効率が低下すること、反応ガス組成に過不足のない理論空燃比以外において、著しく還元効率が低下することが知られている[1-5]。これらの現象では、温度・圧力に依存したRh表面上の吸着子の組成・被覆率が鍵となっていると考えられるが、その微視的なメカニズムは未だ明らかでない。

本研究では、密度汎関数理論と第一原理熱力学 (AITD) 法[6,7]を用いて、Rh 表面でのNO吸着、および還元反応の温度・圧力依存性について検討した。(A) NO分子のみの系におけるNO還元反応機構の温度依存性について解析し、(B)酸素が共存した環境についてNO吸着挙動の酸素分圧依存性について解析した。

**【計算方法】** AITD 法では被覆率  $\theta$ 、温度  $T$ 、各気相成分の分圧  $p$  における表面エネルギー  $\gamma_\theta(T, p)$  は以下のように定義される。

$$\gamma_\theta(T, p) = \left( G_{\text{ads}}^{(\theta)} - G_{\text{surf}} - \sum_k \theta_k N_k \mu_k(T, p_k) \right) / A \quad (3)$$

ここで  $G_{\text{ads}}$ ,  $G_{\text{surf}}$  はそれぞれ表面吸着構造および金属単結晶表面の全エネルギー、 $N$  はユニットセルあたりの吸着点数、 $A$  はユニットセルの表面積、 $k$  は気相成分を表す。気相の化学ポテンシャル  $\mu$  はエントロピー項を含み、温度・分圧に依存する。

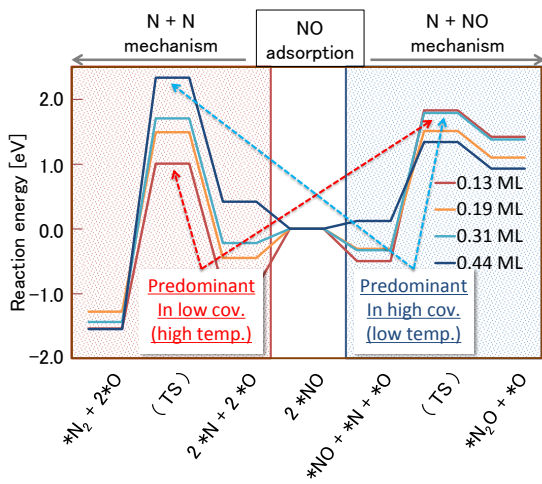
(A)では、(4×4)ユニットセルにおいて、対称性を考慮し、とりうる 48 種の吸着構造および最安定吸着構造からの 80 種の NO 解離構造について  $\gamma$  を網羅的に算出し、各温度・圧力での最安定吸着構造を求めた。(B)では、NO 分子、O 原子が複数吸着した構造 56 種について、同様に温度・圧力に依存した最安定吸着構造を求めた。

**【結果・考察】**

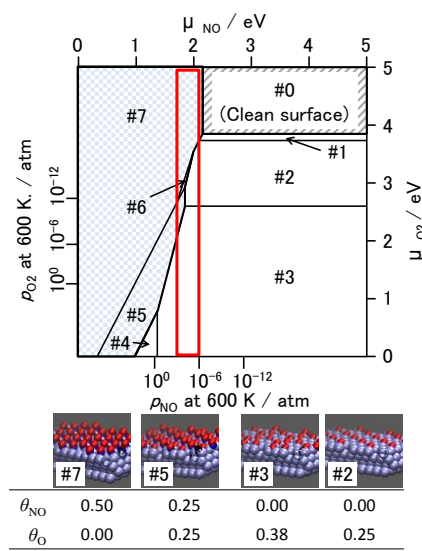
**(A) NO 還元反応機構の温度依存性:** NO 分子の Rh 表面への吸着について温度に依存した被覆率を解析した。Rh 表面において低温では被覆率の大きい構造が、高温では被覆率の小さい構造がそれぞれ安定であることがわかった。

AITD 法により予測された安定表面において  $N + N$  反応および  $N + NO$  反応の活性化エネルギーを求めた(Fig. 1)。低被覆表面(0.13, 0.19 ML)では  $N + N$  機構が、高被覆表面(0.31, 0.44 ML)では  $N + NO$  機構がそれぞれ小さな活性化エネルギーを持つことがわかった。すなわち反応機構が被覆率・温度に依存して切り替わることが示された。

**(B) NO 吸着挙動の酸素分圧依存性:** NO 分子と O 原子の共吸着系について、二次元 AITD 法を用いて被覆率依存性を解析した。Fig. 2 は、平衡状態における Rh 表面での吸着子(NO, O)の組成を示す相図である。各領域(#0-#7)は、圧力・温度 ( $p_{\text{O}_2}, p_{\text{NO}}$ ; 600 K)から定まる化学ポテンシャル  $\mu_{\text{NO}}$ (横軸),  $\mu_{\text{O}_2}$ (縦軸)に対応する吸着構造で、非吸着相(#0)、O のみ吸着する相(#1-#4)、NO が吸着する相(#5-#7)である。代表的な吸着構造と、その被覆率を図中に示した。実際の反応条件における NO 分圧の範囲(赤枠)は、NO が吸着する相(#5-#7)と酸素のみが吸着する相(#1-#4)の境界にあり、 $\text{O}_2$  分圧が大きい条件では NO 吸着が阻害されることがわかった。



**Fig. 1.** Energy diagram of NO reduction reactions.



**Fig. 2.** Phase diagram of NO-O system.

**【参考文献】**

[1] T. W. Root, L. D. Schmidt, G.B. Foscher *Surf. Sci.* **150**, 173 (1985). [2] C. T. Kao, G. S. Blackman, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **224**, 77 (1989). [3] H. J. Borg, J. F. C.-J. M. Reijerse, R. A. van Santen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Phys.* **101**, 10052 (1994). [4] I. Nakamura, T. Fujitani, *Catal. Surv. Asia* **13**, 22 (2009). [5] M. Ozawa, M. Kimura, H. Sobukawa, K. Yokota *Toyota R&D review* **27**, 43 (1992). [6] K. Reuter *Catal. Lett.* **146**, 541 (2016). [7] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 046103 (2003).