

RhクラスターのNO還元に関する理論的研究

¹京大ESICB, ²北大院理, ³北大院総化
○近藤有輔¹, 岩佐豪^{1,2,3}, 武次徹也^{1,2,3}

Theoretical study of NO reduction on Rh cluster

○Yusuke Kondo¹, Takeshi Iwasa^{1,2,3}, Tetsuya Taketsugu^{1,2,3}

¹ ESICB, Kyoto University, Japan

² Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

³ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 To elucidate why rhodium has high ability to reduce NO_x, many experimental and theoretical studies on the reactivity of a rhodium cluster and NO have been reported. Atomic clusters show specific reactivities depending on the size and structure of clusters, and have many structural isomers that generally are energetically close to each other. Recent theoretical study showed that the most stable structural isomer is not necessarily the most active catalyst, and thus it is necessary to investigate the reactivity against low-lying structural isomers. We in this study investigated the catalytic activity of rhodium clusters for a NO dissociation reaction using the AFIR method to perform systematic structural and reaction route searches. We found three structural isomers of Rh₄ cluster. Using these isomers, structural searches for Rh₄NO were performed and found the search could depend on the artificial force parameter γ is changed. The lowest energy isomer is molecular adsorption geometry of NO and the lowest energy Rh₄NO with NO dissociation has relatively high energy.

【序】 自動車は現代社会において欠かせない存在となっており、化石燃料を動力源とする自動車からは、環境や人体に有害な排気ガス (CO, CH, NO_x) が排出される。この排気ガスを無害なガス (CO₂, H₂O, N₂) に変換する触媒を三元触媒とよぶ。しかし、三元触媒の主成分は希少で高価な Pt, Pd, Rh であり、資源の有効な活用の視点から、この一部を汎用元素で置き換えることが重要な課題となっている。この3つの希少金属のうち、Rh は特に NO_x の還元能力が優れているため、Rh クラスターを対象にした NO 分子との反応性が実験・理論的に研究されている。金属クラスターはクラスターのサイズや構造に依存して特異的な反応性を示し、触媒への応用が期待されている。実験の研究では、気相中におけるサイズ選別されたクラスターの反応性について多数報告されている[1]。理論的な研究も多いが、その大半はクラスターの最安定構造に着目している。クラスターは多数の構造異性体を持ち、必ずしも最安定な構造のクラスターが最も高い触媒活性を持つとは限らないため、構造異性体に対して反応活性を調べる必要があることが指摘されている[2]。人工力誘起反応 (AFIR) 法は、原子間に人工力をかけて反応を誘起させ、新たな構造や反応経路を探索する計算手法であり、複雑な化学反応の解析に有用なツールとして確立されてきた[3]。そこで本研究では、AFIR 法による系統的構造探索および反応経路探索を行い、Rh クラスターの NO 解離反応に対する触媒活性を調べたので、その結果を報告する。

【計算詳細】単成分 AFIR (SC-AFIR) 法により Rh クラスターの構造探索を行った。探索から得られた平衡構造に対して NO 分子を配置し、多成分 AFIR (MC-AFIR) 法による網羅的な構造探索を行った。電子状態計算は TURBOMOLE を用いて RI-BP86/def-SV(P) の計算レベルで行い、AFIR 計算には GRRM プログラム (開発者版) を用いた。

【結果と考察】 Fig. 1 に Rh₄ クラスターの SC-AFIR 計算 (衝突エネルギーパラメータ $\gamma = 100$ kJ/mol) で得られた安定構造を示す。この計算では 3 種類の安定構造が得られた。最安定構造は四面体型で D_{2d} 対称性を持つ。一方、他の 2 つの構造は平面型で最安定構造よりそれぞれ 17.6 kJ/mol、81.5 kJ/mol 不安定であることがわかった。Rh クラスターの構造探索を行った先行研究では、Rh₄ に対して D_{2d} の最安定構造とその次に安定な D_{4h} の異性体が報告されており、本研究の結果と一致する[4]。

Fig. 2 に Rh₄NO の MC-AFIR 計算 ($\gamma_a = 100$ kJ/mol, $\gamma_b = 300$ kJ/mol, $\gamma_c = 1200$ kJ/mol) から得られた安定構造を示す。それぞれの γ から得られた安定構造の数は、60、53、46 個であり、 γ が大きくなると得られる安定構造が少なくなる傾向が見られた。また γ_a と γ_b では NO 分子が Rh₄ に吸着した構造のみが得られ、その構造のエネルギー分布はそれぞれ 0–180, 70–370 kJ/mol であった。一方、 γ_c では NO 吸着構造だけではなく、NO が Rh クラスター上で解離した構造も得られた。 γ_c の場合の構造と総体エネルギーに着目すると、相対エネルギーでおよそ 200–500 kJ/mol の領域では主に NO が Rh クラスター上で解離した構造が分布し、500–1000 kJ/mol では NO 分子が Rh に吸着する構造が分布していることがわかった。この 500–1000 kJ/mol に分布している構造は、NO 分子が非常に不安定な配向で Rh クラスターに吸着していると考えられる。

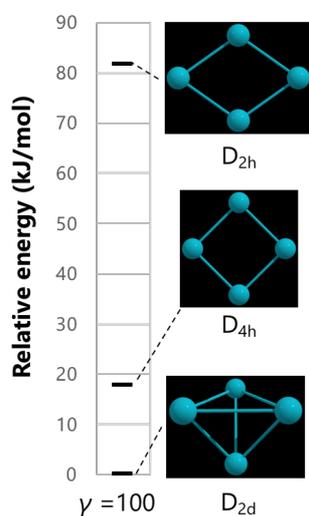


Figure 1. Equilibrium structures and relative energies of all isomers of Rh₄ cluster obtained by SC-AFIR ($\gamma = 100$ kJ/mol).

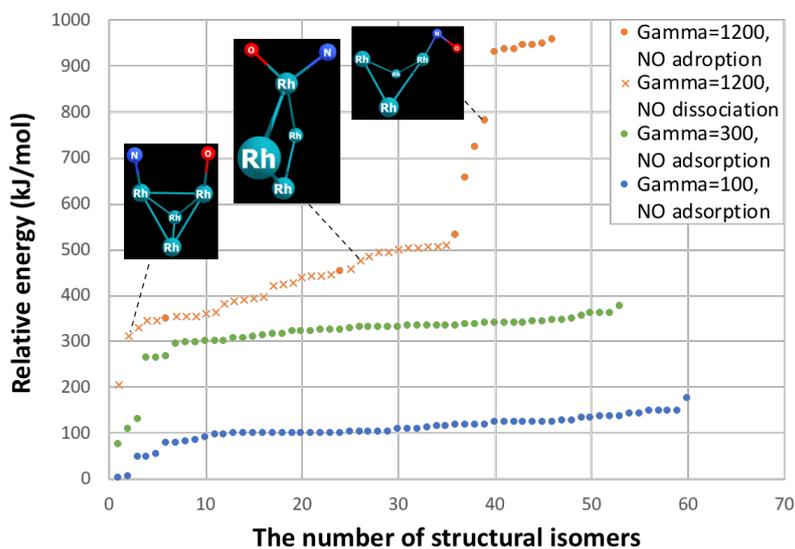


Figure 2. Relative energies of structural isomers of Rh₄NO by MC-AFIR ($\gamma = 100, 300, 1200$ kJ/mol). Each marker in the graph represents one equilibrium structure of Rh₄NO. The markers with the same γ are arranged in ascending order of energy.

【参考文献】

- [1] U. Heiz and U. Landman, *Nanocatalysis* (Springer, Berlin, 2007). [2] M. Gao, A. Lyalin, S. Maeda, and T. Taketsugu, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 1623 (2014). [3] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *Chem. Rec.* **16**, 2232 (2016). [4] A. Dutta, and P. Mondal, *RSC Adv.* **6**, 6946 (2016).