

卒業論文要旨

DFT 法を用いた Pt、Pd、Rh クラスターの NO 吸着に関する研究

(材料設計) 高以良 慶樹

1. 緒言

Pt, Pd, Rh を Al₂O₃ に添加した三元触媒(Pt-Pd-Rh / Al₂O₃)は NO_x 浄化触媒として優れ実用化されているが、触媒の選択性、担持されている金属のクラスターサイズと活性の関連性、それぞれの金属の役割などは明確になっていない。そこで本研究では昨年度より触媒表面におけるこれらの反応メカニズムを明らかにすることを目的とし、比較的小さな Pt、Pd、Rh クラスターの構造と安定性を調べ、最も安定な構造への NO の吸着安定性について調べている。

最近、V₂O₅/ZrO₂ 表面上に Pt、Pd を添加し、それぞれの添加量と NO 振動の相関性について FTIR による実験が行われた。Pt、Pd ともに添加量によって NO 振動の吸収ピークが変化した。

今回はこの実験で得られた振動数の帰属を主眼において、Pt_n、Pd_n、Rh_n クラスターにおける NO 吸着安定性と吸着メカニズム、吸着の金属依存性および NO 伸縮振動の金属依存性などについて調べた。同時に各金属の電荷を +1、0、-1 と変化させ、種々の酸化状態における吸着安定性および NO 伸縮振動について調べた。

2. 計算方法

Pt、Pd、Rh それぞれのクラスターおよび NO 吸着した構造について DFT/B3LYP で全ての構造について構造最適化、および振動解析を行った。基底関数は以下のものを用いた。

Pt	(8s6p3d) / [3s3p2d] + [Kr]4d ¹⁰ 4f ¹⁴ core ECP
Pd, Rh	(8s6p4d) / [3s3p2d] + [Ar]3d ¹⁰ core ECP
N, O	6-311G(d)

Pt_n、Pd_n、Rh_n 各クラスターは電荷を +1、0、-1 とし、種々のスピン状態に対して計算を行ない、吸着安定性の比較及び振動解析及び Natural Bonding Orbital (NBO) analysis を行った。

3. 結果と考察

吸着によって得られる安定化エネルギー (吸着エネルギー) E_b を以下の式から求めた。

$$E_b(M) = E(M_n-NO) - E(M_n) - E(NO)$$

M = Pt, Pd and Rh

まず、NO 分子について DFT 計算を行うと N-O 間の結合距離は 1.148 Å で、電子状態は s² s² p² p² *1 となった。振動解析の結果、NO の伸縮振動は 1988 cm⁻¹ となった。DFT 計算(triple-zeta double polarization level)での文献値は 1.149 Å、1943cm⁻¹である。¹⁾

Pt への NO の吸着安定性

Pt-NO は doublet、Pt⁺-NO、Pt⁻-NO は singlet が最も安定であった。吸着エネルギーを Table 1 に示す。最適化された構造は全てベント型の構造となった(Figure 1)。電荷分布を見ると、Pt⁻-NO が Pt からの電子移動が最も大きい。Pt 中性原子は電子移動が少なく Pt⁺では NO から金属の方へ電子が移動している。このことから電

Pt の酸化状態	E _b (kcal/mol)
Pt-NO	-51.2
Pt ⁺ -NO	-42.3
Pt ⁻ -NO	-73.5

子移動と吸着安定性の相関性があらわれていることがわかる。Pt-NO の NO 伸縮振動は 1787cm^{-1} で実験値の 1785cm^{-1} の NO 振動バンドと良く一致している。このことから、 1785cm^{-1} の吸収バンドはベント型の NO 伸縮振動の可能性がある。

Pd への NO の吸着安定性

Pd-NO は doublet、Pd⁺-NO は singlet、Pd⁻-NO は triplet が最も安定であった。Pd-NO の吸着エネルギーを Table 2 に示す。電荷分布からは Pt のような吸着安定性と電子移動の相関がみられなかった。Pd-NO の NO 伸縮振動は 1786cm^{-1} であり、実験値の 1788cm^{-1} の吸収バンドと良く一致している。このことから 1788cm^{-1} の吸収バンドはベント型の NO の伸縮振動の可能性がある。

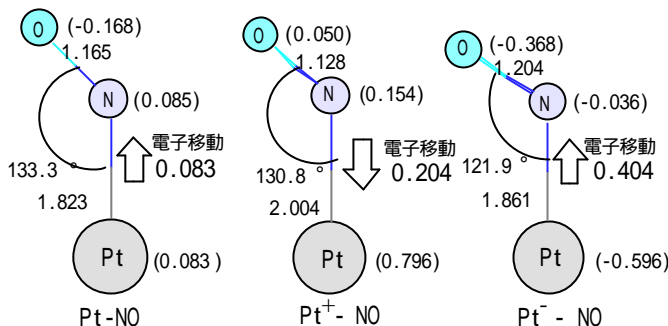


Figure 1. Pt-NOの最適化構造と電荷分布()内は電荷分布

Table 2. Pd-NO、Rh-NOの吸着エネルギー E_a (kcal/mol)

	E_a (kcal/mol)
Pd-NO	-30.7
Rh-NO	-41.9

Rh への NO の吸着安定性

Rh-NO は triplet、Rh⁺-NO は doublet、Rh⁻-NO は quartet が最も安定であった。Rh-NO の最適化構造はリニア型であった (Figure 2)。Rh-NO の吸着エネルギーを Table 2 に示す。電荷分布からは Pt のような吸着安定性と電子移動の相関がみられなかった。Rh-NO の NO 伸縮振動は 1790cm^{-1} であった。

Pt、Pd、Rh の比較

Pt、Pd、Rh の NO の伸縮振動にはあまり差がみられなかった。Rh-NO は Pt-NO、Pd-NO より電子移動が大きい。吸着エネルギーは電荷 0 では Pt が最も大きくなったが、Pt は電子移動は最も小さい。Pt においては電子移動と吸着安定性の相関性が見られたが、Pd や Rh または異なる金属間ではみられない。これはそれぞれの金属において吸着の電子的メカニズムが異なるためであると考えられる。

現在サイズ依存性を調べるためにクラスターサイズ $n = 4$ について検討中である。

Pd-0 への NO 吸着

実験における 1872cm^{-1} の吸収バンドは酸化パラジウム上での NO の伸縮振動の可能性があり、これについても検討を行った。まず Pd-0 への NO 吸着の構造を考え、安定な構造について振動解析を行った。安定な構造を Figure 3 に示す。Pd-0 上では、振動数が実験値と一致するような NO 吸着の構造はなかった。

現在 Pd₂-0 への NO 吸着および他の帰属されていない吸収バンドの帰属について検討中である。

<参考文献>

1) Akira Endou, Nobumoto Ohashi, Kentaro Yoshizawa, and Akira Miyamoto.: *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 5110-5117

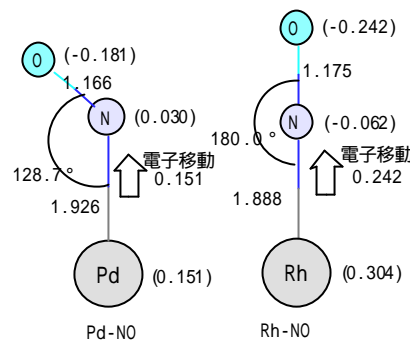


Figure 2. Pd-NO、Rh-NOの最適化構造 ()内は電荷分布

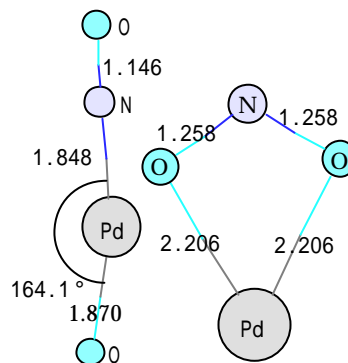


Figure 3. Pd-0にNO吸着した安定構造