

DFT 法を用いた Pt₄ クラスタ上への水素原子による NO 還元メカニズムの解明

溝口 典仁

【緒言】

NO_x 還元触媒の一つとして HC、CO、NO_x を同時に処理できる三元触媒 (Pt-Pd-Rh/Al₂O₃) がすでに実用化されている。これは NO_x 選択還元触媒として優れているが、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などは明確に分かっていない。

本研究室では、Pt-Pd-Rh/Al₂O₃ 触媒における NO_x 選択還元反応について取り組んでいる。これまで担持されている Pt、Pd、Rh のクラスターおよび各々のクラスターへの NO 吸着について研究を行い、クラスターサイズと吸着安定性の相関について解明してきた。そこで今回は NO 吸着に続く NO の還元反応について研究を行った。

Pt_n クラスタにおいて、Pt₄ クラスタは非常に安定で、マジックナンバーであることが分かっている。また NO 還元反応において炭化水素を還元剤として用いる場合、炭化水素から解離してくる水素が重要な役割を果たすと考えられる。そこで本研究では Pt₄ クラスタ上における H 原子と NO 分子の反応メカニズムについて研究を行った。

【計算方法】

全ての構造について DFT/B3LYP で構造最適化を行った。基底関数は以下のものを用いた。

Pt (8s6p3d)/[3s3p2d]+[Kr]4d¹⁰4f¹⁴ core ECP
H / N / O 6-311++G**

【考察と結果】

Pt₄ クラスタへの H 原子の吸着

先の研究より Pt₄ クラスタの最安定構造は Fig .1 の四面体型であった。

続いてこの構造への H 原子の吸着について調べた。スピン状態は S=0.5、1.5、2.5 を仮定し、種々の吸着サイトについて計算を行った。それぞれの吸着サイトにおいて、最も安定となるスピン状態と吸着エネルギーを Table 1 に示す。

ここで吸着エネルギーは次式によって定義する。

$$\Delta E_{Pt_4H} = E(Pt_4H) - \{E(Pt_4) + E(H)\}$$

Table 1 より H 原子は仮定した全てのサイト上で吸着しても安定となることが分かり、その安定度は ontop site、3-fold site、2-fold site の順で大きかった。

各々の吸着サイトにおける吸着構造について以下に示す。

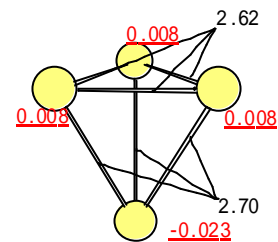


Fig .1. Pt₄ クラスタの最安定構造の結合長および各々の電荷。下線は電荷を示す。

Table 1 :Pt₄H クラスタの種々の吸着サイトにおける吸着エネルギーおよびスピン状態

Pt ₄ H	S	ΔE_{Pt_4H} [kcal/mol]
ontop site	1.5	-57.10
2-fold site	1.5	-46.30
3-fold site	0.5	-49.46

<Pt₄ クラスターの ontop site への H 原子の吸着>

quartet が最も安定となった(Fig .2)。H 原子の吸着による Pt₄ クラスターの構造変化はほとんど見られなかった。Pt-H 間の距離は 1.571 であった。また H 原子の電荷は 0.232 となり、H 原子から Pt₄ クラスターへ電子移動が見られた。

<Pt₄ クラスターの 2-fold site への H 原子の吸着>

quartet が最も安定となった(Fig .3)。H 原子が吸着することで、吸着サイトにある Pt-Pt 間の結合距離が約 0.3 伸張した。Pt-H 間の距離は 1.712 であった。また H 原子の電荷は 0.496 となり、ここでも H 原子から Pt₄ クラスターへ電子移動が見られた。

<Pt₄ クラスターの 3-fold site への H 原子の吸着>

doublet が最も安定となった(Fig .4)。H 原子が吸着することで、吸着サイトにある Pt-Pt 間の距離が約 0.15 伸張した。Pt-H 間の距離は 1.615 であった。また H 原子の電荷は 0.404 となり、ここでも H 原子から Pt₄ クラスターへ電子移動が見られた。

<吸着サイト間の比較>

Pt-H 間の距離は ontop site、3-fold site、2-fold site の順で長くなっている。これより吸着エネルギーが弱くなるほど Pt-H 間の距離が長くなるのが分かる。一方 H 原子から Pt₄ クラスターへの電荷の移動は 2-fold site、3-fold site、ontop site の順で小さくなった。これは吸着エネルギーの大きさと逆の傾向を示している。これには分子軌道とは別の要因が働くと考えられ、それが何であるかは現在解明中である。

Pt₄HNO クラスターの構造安定性

次に Pt₄ クラスター上における H 原子と NO 分子との相互作用について調べた。それぞれの吸着サイトにおける吸着エネルギーを次式で定義する。

$$\Delta E_a = E(Pt_4HNO) - \{E(Pt_4H) + E(NO)\}$$

H 原子が ontop site または 2-fold site 上にある場合、NO は吸着せず、3-fold site のときのみ相互作用が見られた。

3-fold site においては triplet が最も安定となった(Fig .5)。NO は H 原子に Bent 型で相互作用する。HNO 間の距離は 2.952 で非常に長い。また Pt₄HNO のエネルギーは吸着前よりも不安定となる ($E_a=4.11\text{kcal/mol}$)。以上より H-N 間の相互作用は非常に弱いといえる。したがって、3-fold site に H 原子が吸着している場合にも依然として H 原子は Pt 原子と強く相互作用しているため、NO 分子と H 原子が相互作用し、さらに反応が進むことはない。

現在、Pt₄ クラスター上の H 原子に NO 分子の O 側から接近し、共吸着した場合について検討を進めている。

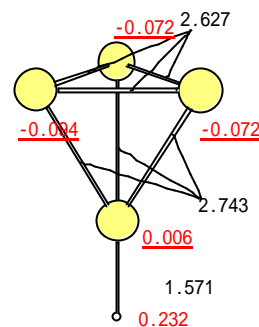


Fig .2 ontop site における Pt₄H クラスター (S=1.5) の構造と各原子上の電荷

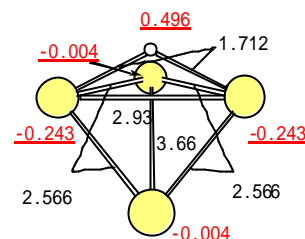


Fig .3 2-fold site における Pt₄H クラスター (S=1.5) の構造と各原子上の電荷

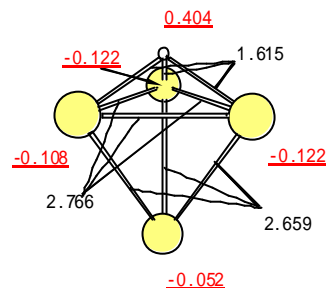


Fig .4 3-fold site における Pt₄H クラスター (S=0.5) の構造と各原子上の電荷

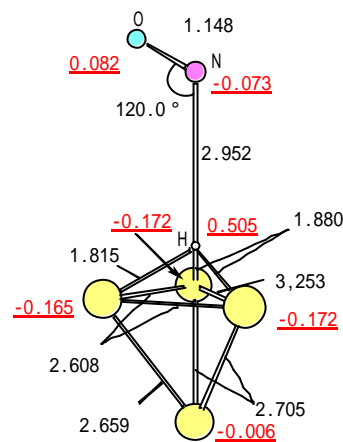


Fig .5 3-fold site における Pt₄HNO クラスター (S=1) の構造と各原子上の電荷