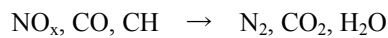


三元触媒上での NO 選択還元反応に関する理論的研究

(環境材料設計学) 高以良 慶樹

1. 緒言

自動車の排気ガスや工場からの排煙に含まれる窒素酸化物(NO_x)は大気汚染や光化学スモッグといった環境問題の原因となっている物質であり、人体に悪影響を及ぼす。自動車の排気ガスに含まれる NO_x を除去する自動車触媒としては Pt、Pd、Rh の微粒子を酸化物表面に担持した三元触媒と呼ばれる選択還元触媒が現在実用化されている。この触媒は NO_x を選択的に還元することで除去することができ、また CO、炭化水素を同時に処理することができる。



しかしこの触媒での金属微粒子のサイズと活性の関連性やそれぞれの金属の役割などのメカニズムの詳細は明確にされていない。本研究では比較的小さな Pt_n 、 Pd_n 、 Rh_n クラスタ ($n=1-13$) を用いて NO 選択還元反応のメカニズムについて検討している。これまで本研究室では Pt_n 、 Pd_n 、 Rh_n クラスタの構造と安定性に関する研究およびそれぞれのクラスタへの NO の吸着過程について研究を行ってきた。その結果 NO の吸着は金属から NO への back-donation が主に起こることが解明された。また吸着には金属依存性やサイズ依存性が現れることがわかっている。

三元触媒上で NO は選択的に還元され N_2 として除去されるが、この触媒反応は過剰な酸素存在下では機能しない。その原因は NO の分解生成物である酸素や空気中の酸素が触媒活性点に吸着したまま脱離しにくく活性点が繰り返し使えなくなるためである。現在は還元剤を使って吸着している酸素を強制的に除去する方法が用いられているが、酸素が NO 選択還元反応にどのような影響を与えるのかということはまだ解明されていない。

また、NO を還元するための還元剤に排ガス成分の一つである CO を用いた $\text{NO} + \text{CO}$ 反応は重要な反応の一つである。これまで様々な遷移金属表面での $\text{NO} + \text{CO}$ 反応について研究が行われてきたが、 $\text{NO} + \text{CO}$ 反応の反応メカニズムの詳細は明らかにされていない。

そこで今回は三元触媒に用いられている Pt、Pd、Rh を用いて次の2つのテーマについて研究を行った。

1) Pt_4 、 Pd_4 、 Rh_4 クラスタを用いて酸素存在下および非存在下での NO 吸着特性の違いや、金属の違いによる NO の吸着特性や酸素による影響の違いについて調べた。

2) Pt 上での $\text{CO} + \text{NO}$ 反応について調べるために Pt_{13} クラスタを用いて CO、NO の安定な吸着サイトや共吸着構造などについて調べ $\text{CO} + \text{NO}$ 反応のメカニズムについて検討を行った。

2. 計算方法

すべての計算は DFT/B3LYP によって種々のスピン状態について構造最適化を行い、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	6-311++G**

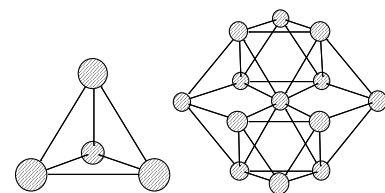


Fig. 1 4 atoms tetrahedral and 13 atoms cuboctahedron cluster models.

金属クラスターのモデルとして Fig. 1 に示す M_4 ($M = \text{Pt, Pd, Rh}$) および Pt_{13} クラスターを用いた。また Natural Bonding Orbital analysis (NBO analysis) を用いて net atomic charge、bond order の解析を行った。

3. 結果と考察

1) 酸素存在下および非存在下での Pt_4 、 Pd_4 、 Rh_4 クラスターへの NO 吸着安定性

貴金属クラスターへの酸素存在下での NO 吸着安定性について調べるために、 M_4 クラスター ($M = \text{Pt, Pd, Rh}$) を用いて酸素存在下および非存在下での NO 吸着安定性について計算を行った。酸素分子は遷移金属表面に吸着する際解離し原子状吸着することが実験や計算で知られており、その吸着サイトは 3-fold site が最も安定であることがわかっている。そこで今回は M_4 クラスター ($M = \text{Pt, Pd, Rh}$) の 3-fold site に酸素原子を吸着させ、そのあと NO を共吸着させることで酸素存在下での NO 吸着について調べ、NO の単分子吸着の場合との比較を行った。

まず Pt_4 、 Pd_4 、 Rh_4 クラスターへの NO の単分子吸着について最も安定となった吸着構造を Fig. 2 に示し、Table 1 に NO 吸着エネルギーと吸着した NO の net atomic charge を示す。Fig. 2 と Table 1 より、 Pt_4 クラスターへの NO 単分子吸着では ontop site への吸着が最も安定となり、 Pd_4 、 Rh_4 クラスターへの NO 単分子吸着では

3-fold site への吸着が最も安定となった。

吸着エネルギーは Pt_4 クラスターへの吸着が 54.3 kcal/mol で最も大きくなった。

吸着した NO の net atomic charge をみると、 Pt_4 クラスターへの吸着では -0.17、

Pd_4 クラスターへの吸着では -0.41、 Rh_4 クラスターへの吸着は -0.45 となり、 Pt_4 、

Pd_4 、 Rh_4 クラスターすべての吸着構造において NO に負電荷がみられ、それぞれの

構造で金属から NO への電荷移動が起こっ

ていることがわかった。NO への電荷移動の大きさと吸着安定性との相関はみられなかったが、ontop site より 3-fold site へ吸着した構造に NO への電荷移動が大きくなる傾向がみられた。

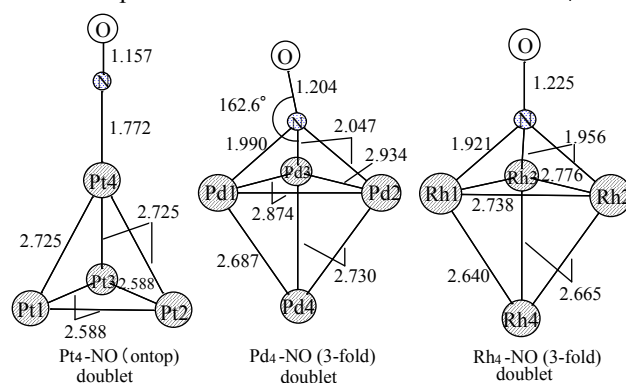


Fig. 2 Optimized structure of NO adsorbed on M_4

clusters ($M = \text{Pt, Pd, Rh}$): bond length (Å).

Table 1. Spin multiplicity, NO adsorption energies ($E_{\text{ads}}(\text{NO})$), and net atomic charges of NO adsorbed on M_4 clusters ($M = \text{Pt, Pd, Rh}$).

adsorption structure	spin multiplicity	$E_{\text{ads}}(\text{NO})$ (kcal/mol)	net atomic charge NO	
			N	O
Pt_4 -NO (ontop)	doublet	54.3	0.03	-0.20
Pd_4 -NO(3-fold)	doublet	41.5	-0.16	-0.25
Rh_4 -NO(3-fold)	doublet	41.7	-0.07	-0.38

次に Pt_4 、 Pd_4 、 Rh_4 クラスターそれぞれへの酸素原子と NO の共吸着で最も安定となった構造を Fig. 3 に示し、Table 2 に NO 吸着エネルギーと吸着した酸素原子、NO の net atomic charge を示す。Fig. 3 と Table 2 に示すように、 Pt_4 -O と Pd_4 -O への NO 吸着構造では ontop site への吸着が最も安定となり、 Rh_4 -O への NO 吸着構造では 2-fold site への吸着が最も安定となった。NO 吸着

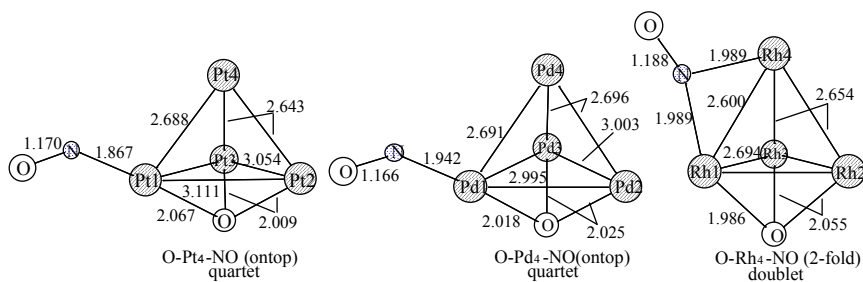


Fig. 3 Optimized structure of oxygen atom and NO adsorbed on M_4 cluster
($M = \text{Pt, Pd, Rh}$): bond length(Å).

吸着では-0.15、 $\text{Rh}_4\text{-O}$ への吸着では-0.28となり、ここでも $\text{Pt}_4\text{-O}$ 、 $\text{Pd}_4\text{-O}$ 、 $\text{Rh}_4\text{-O}$ すべての吸着構造において NO に負電荷が存在し、NO への電荷移動が起こっていることがわかった。また酸素原子にも Pt_4 への吸着で-0.98、 Pd_4 への吸着で-1.02、 Rh_4 への吸着で-0.86 の負電荷がみられ、吸着酸素原子への電荷移動も起こっていることがわかった。

Table 2. Spin multiplicity, NO adsorption energies($E_{\text{ads}}(\text{NO})$), and net atomic charges of oxygen atom and NO adsorbed on M_4 clusters ($M = \text{Pt, Pd, Rh}$).

adsorption structure	spin multiplicity	$E_{\text{ads}}(\text{NO})$ (kcal/mol)	net atomic charge		
			NO		
			O atom	N	O
O- Pt_4 -NO(ontop)	quartet	46.0	-0.98	0.06	-0.20
O- Pd_4 -NO(ontop)	quartet	25.6	-1.02	0.05	-0.20
O- Rh_4 -NO(2-fold)	doublet	34.9	-0.86	-0.01	-0.27

Pt_4 、 Pd_4 、 Rh_4 への NO の単分子吸着と酸素原子との共吸着を比較すると、酸素原子と NO の共吸着における NO 吸着エネルギーは NO 単分子吸着と比べて Pt_4 では 8.3 kcal/mol、 Pd_4 では 15.9 kcal/mol、 Rh_4 では 6.8 kcal/mol 減少しており、すべての金属クラスターにおいて酸素原子と共吸着することで NO 吸着安定性が阻害されることがわかった。Table 1、Table 2 に示す net atomic charge を比較すると、酸素原子と NO の共吸着における NO の負電荷は NO 単分子吸着と比べて Pt_4 では 0.03、 Pd_4 では 0.26、 Rh_4 では 0.17 減少していた。このことから、酸素原子と NO の共吸着構造では NO への電荷移動の減少と NO の吸着安定性に相関があることがわかった。ただし NO への電荷移動が減少したのは NO の吸着サイトが単分子吸着から変化したことによる影響も含まれている。酸素原子と共吸着することで NO 吸着安定性が阻害される原因を解明するために、現在 NBO analysis による bond order および molecular orbital の解析を進めている。

2) Pt_{13} クラスタ上での NO + CO 反応

Pt 上での NO + CO 反応について調べるために、 Pt_{13} クラスタを用いて NO、CO それぞれの安定な吸着サイトや、共吸着構造を調べ、NO + CO 反応の反応メカニズムについて検討を行った。まず Pt_{13} クラスタへの NO および CO の単分子吸着について実験や計算での遷移金属表面への吸着で安定とされている ontop site、3-fold site を吸着サイトとして仮定し計算を行った。

エネルギーは $\text{Pt}_4\text{-O}$ への吸着が 46.0 kcal/mol で最も大きくなった。吸着した NO および酸素原子の net atomic charge をみると、NO の負電荷は $\text{Pt}_4\text{-O}$ への吸着では-0.14、 $\text{Pd}_4\text{-O}$ への

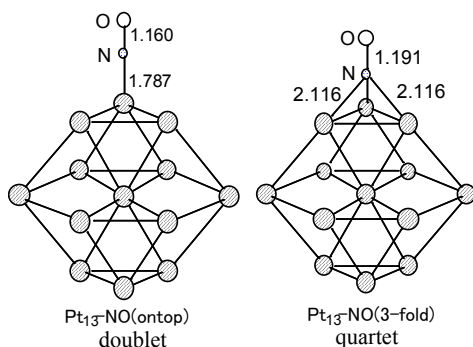


Fig. 4 Adsorption structure of NO adsorbed on Pt₁₃ cluster : bond length(Å).

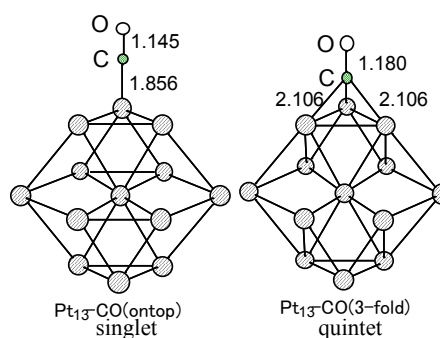


Fig. 5 Adsorption structure of CO adsorbed on Pt₁₃ cluster : bond length(Å).

Table 3. NO Adsorption energies($E_{\text{ads(NO)}}$), and net atomic charges of NO adsorbed on Pt₁₃ cluster.

adsorption site	spin multiplicity	$E_{\text{ads(NO)}}$ (kcal/mol)	net atomic charge	
			N	O
ontop	doublet	57.9	0.00	-0.20
3-fold	quartet	17.3	0.03	-0.20

Table 4. CO Adsorption energies($E_{\text{ads(CO)}}$), and net atomic charges of CO adsorbed on Pt₁₃ cluster.

adsorption site	spin multiplicity	$E_{\text{ads(CO)}}$ (kcal/mol)	net atomic charge	
			C	O
ontop	singlet	29.4	0.47	-0.45
3-fold	quintet	27.9	0.15	-0.47

Fig. 4、Fig. 5 に Pt₁₃ クラスタへの NO および CO 吸着の最安定構造を示し Table 3、Table 4 に NO および CO の吸着エネルギー、吸着分子の net atomic charge を示す。Table 3、Table 4 に示すように、NO 吸着では ontop site が吸着エネルギー 57.9 kcal/mol で安定となり、CO 吸着では ontop site で 29.4 kcal/mol、3-fold site で 27.9 kcal/mol となった。Pt₁₃ クラスタに吸着した NO、CO の net atomic charge をみると、Pt₁₃ クラスタへの NO 吸着では NO に ontop site への吸着で -0.20、3-fold site への吸着で -0.17 の負電荷があり、NO への電荷移動が起こっていることがわかった。Pt₁₃ クラスタへの CO 吸着では ontop site 吸着ではほとんど電荷移動がなく、3-fold site 吸着では -0.32 の負電荷が存在し、CO への電荷移動がみられた。NO の ontop site への吸着では Pt₄ クラスタへの吸着と比べて NO への電荷移動が 0.03 増加し、吸着エネルギーも 3.6 kcal/mol 増加しており、NO 吸着安定性にサイズ依存性がみられた。

現在 NO と CO の共吸着構造や遷移状態を調べ、NO + CO 反応のメカニズムについて検討している。