

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17860

研究課題名(和文) 温度・圧力等の反応条件を取り込んだ理論化学による不均一触媒反応の機構解明

研究課題名(英文) Temperature and pressure dependent chemical kinetics from ab initio electronic structure calculation and its application to heterogeneous catalysts

研究代表者

石川 敦之(ishikawa, atsushi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・オープンラボ研究員

研究者番号：80613893

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：これまで触媒反応の反応機構の解明は、実験的・理論的アプローチの双方から行われてきた。これまで多くの知見が理論的手法により得られてきたが、実験において重要となる温度や圧力などの反応条件を考慮した理論手法の発展は途上であり、実験と理論のギャップを埋める上で重要である。本研究課題は、このような観点から、温度・圧力・触媒の形状などを考慮した理論的研究を展開し、これらの要因が触媒反応の活性にどのように影響するかを解明を目的とした。このような課題に対し、第一原理計算と反応速度論を用いた検討を行ったところ、アンモニア合成反応などにおいて粒子の大きさに対する依存性などを予測することができた。

研究成果の概要(英文)：This research subject aims to establish and apply a theoretical methodology which is based on ab initio electronic structure theory, but also including temperature and pressure effect via thermodynamics and chemical kinetics. As pilot examples, the NH<sub>3</sub> synthesis reaction and NO + CO reaction was considered, and catalytic activity depending on catalyst state such as particle size of nano-cluster was successfully elucidated.

研究分野：理論化学

キーワード：理論化学 触媒化学 電子状態 反応速度論

1. 研究開始当初の背景

触媒は通常では進行しない化学反応の進行を促進する材料であり、この役割から化成品合成などが主目的である化学工業において重要な役割を果たす。触媒が反応の進行をどのようにして促進しているのか(反応機構)は、より有効な触媒を探索するうえで指針を与えるために有用である。このような反応機構の解明は、実験的・理論的アプローチの双方から行われてきた。これまで多くの知見が理論的手法により得られてきたが、実験において重要となる温度や圧力などの反応条件を考慮した理論手法の発展は途上であり、実験と理論のギャップを埋める上で今後ますますその重要性が高まるものと考えられる。

本研究課題は、このような観点から、温度・圧力・触媒の形状などを考慮した理論的研究を展開し、これらの要因が触媒反応の活性にどのように影響するかを解明を目指す。

2. 研究の目的

本研究課題では、次の2つの触媒反応を具体例として検討した。

- ① NH<sub>3</sub> 合成反応
- ② NO + CO 反応

①は実用的および学術的側面から重要な媒反応であり、②は自動車触媒において広く検討されている反応である。これらの反応を題材として、電子状態計算をベースとした理論計算において、温度・圧力・触媒の形状などの要因を考察した検討を行った。

3. 研究の方法

本研究では、第一原理計算と反応速度論を用いることにより触媒反応の活性予測を行なった。第一原理計算には平面波基底関数による密度汎関数法を用い、プログラムソフトウェアとして Vienna ab initio simulation package (VASP) を利用した。

4. 研究成果

(1) Ru, Rh, Os ナノ粒子による NH<sub>3</sub> 合成反応

第一原理計算により求められた Ru, Os, Rh のステップ面による N<sub>2</sub> 解離反応の N<sub>2</sub> 吸着状態と遷移状態の構造を図1に示す。Ru や Os においては吸着状態と遷移状態の N<sub>2</sub> 結合長変化が Rh に比べて小さく、活性化エネルギー (E<sub>a</sub>) が小さいことが予測される。実際に算出された E<sub>a</sub> は、Ru, Os, Rh に対して 0.39, 0.41, 1.20 eV と、予測した通りの結果となった。これらの活性化エネルギーを用いて反応速度論解析を実行したところ、Ru が最も NH<sub>3</sub> 生成反応速度が高く、次いで Os, Rh となった。これは、Os では NH<sub>2</sub> が活性サイトの占有率が高く被毒を引き起こしていることが原因であった。

また、様々なサイズの Ru, Rh, Os ナノ粒子に対して表面エネルギーを計算することからその形状を理論的に予測した(図2)。このようなナノ粒子に対して、上記で計算した E<sub>a</sub> などの速度論的情報から反応速度の粒径依存性を検討した。

図3に、Ru, Rh, Os での NH<sub>3</sub> 合成反応速度の粒径依存性を示す。Ru が圧倒的に大きな反応速度を示しており、実験的な結果と一致する。この理由は、Ru が N<sub>2</sub> 解離過程において小さな E<sub>a</sub> を持つこと、ステップサイトの被毒が Os ほど顕著ではないこと、ステップサイトの存在比が十分に大きいことが要因と結論できる。

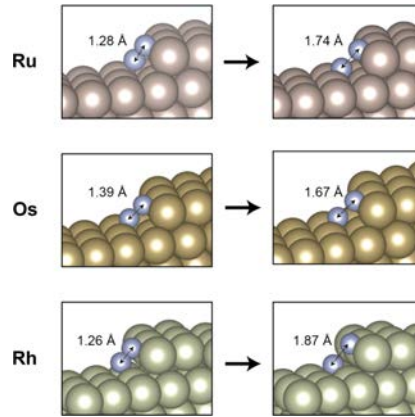


図1. Ru, Os, Rh における N<sub>2</sub> 解離反応の遷移状態

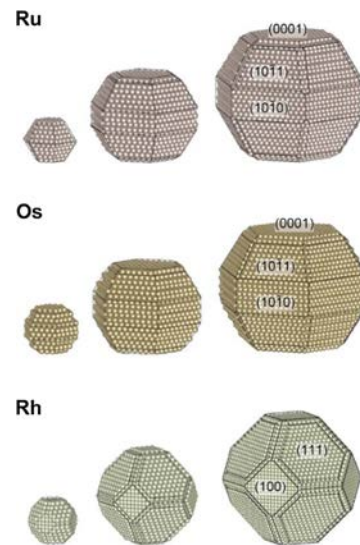


図2. 理論的に予測したナノ粒子の形状。粒子の直径は、左から順に 2nm, 4nm, 6nm

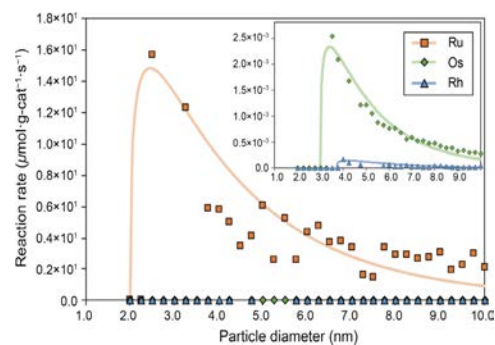


図3. 理論的に予測した NH<sub>3</sub> 合成反応速度とその粒径依存性

## (2) Rh クラスタにおける NO + CO 反応

本課題では、自動車触媒として広く用いられている Rh による NO + CO 反応を検討した。Rh クラスタのモデルとして、Rh<sub>55</sub> と Rh<sub>147</sub> を用いた。ここで、NO + CO 反応の全反応に対して NO 解離、N<sub>2</sub> 生成、N<sub>2</sub>O 生成の 3 つの素反応を検討した。Rh<sub>147</sub> における反応に伴う構造変化の例を図 4 に示す。計算結果から、Rh クラスタの特徴として、Rh 表面よりも原子・分子の吸着エネルギーが非常に大きくなる傾向が見られた。また、上記 4 つの素反応における活性化エネルギーとそこから見積もった反応速度定数(図 5)から、N<sub>2</sub> 生成が律速段階であることが示された。

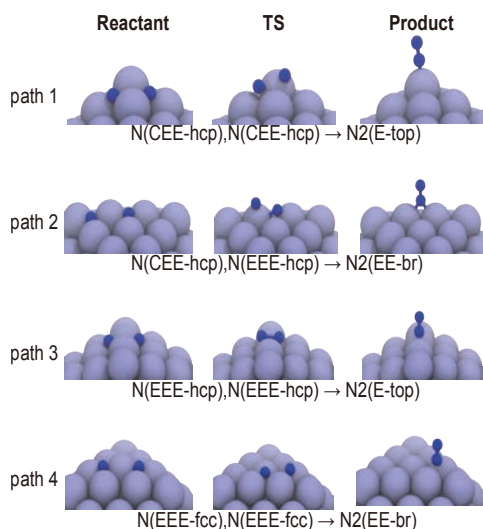


図 4. Rh<sub>147</sub> クラスタにおける N<sub>2</sub> 生成の反応物、遷移状態、生成物の最適化構造

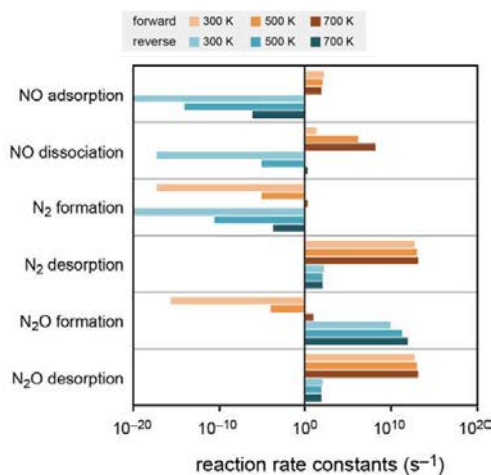


図 5. Rh<sub>147</sub> における反応速度定数。N<sub>2</sub> と N<sub>2</sub>O 生成では N<sub>2</sub> 生成のほうが順反応の速度定数が大きく、N<sub>2</sub> 生成が優先的に起こる。また、N<sub>2</sub> 生成は NO 解離より速度定数が小さいため、律速段階となっている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

1. S. Ogo, H. Nakatsubo, K. Iwasaki, A. Sato, K. Murakami, T. Yabe, A. Ishikawa, H. Nakai, Y. Sekine, "Electron-Hopping Brings Lattice Strain and High Catalytic Activity in the Low-Temperature Oxidative Coupling of Methane in an Electric Field", *Journal of Physical Chemistry C*. (査読有), 122, 2089-2096 (2018) (doi: 10.1021/acs.jpcc.7b08994)
2. A. Ishikawa, T. Doi, H. Nakai, "Catalytic performance of Ru, Os, and Rh nanoparticles for ammonia synthesis: A density functional theory analysis", *Journal of Catalysis* (査読有), 357, 213-222 (2018) (doi:10.1016/j.jcat.2017.11.018)
3. R. Manabe, H. Nakatsubo, A. Gondo, K. Murakami, S. Ogo, H. Tsuneki, M. Ikeda, A. Ishikawa, H. Nakai, Y. Sekine, "Electro-catalytic synthesis of ammonia by surface proton hopping", *Chemical Science* (査読有), 8, 5434-5439 (2017) (doi: 10.1039/C7SC00840F)
4. F. Deushi, A. Ishikawa, H. Nakai, "Density Functional Theory Analysis of Elementary Reactions in NO<sub>x</sub> Reduction on Rh Surfaces and Rh Clusters", *Journal of Physical Chemistry C* (査読有), 121, 15272-15281 (2017) (doi: 10.1021/acs.jpcc.7b04526)

[学会発表] (計 3 件)

1. A. Ishikawa, K. Sodeyama, Y. Tateyama, "NO + CO Reaction on Rh Surface: DFT Investigation Combined with Microkinetic Analysis", CPMD Workshop 2017 (Tsukuba, Japan)
2. 石川 敦之, 「理論計算による金属表面・クラスタの反応活性予測」、触媒学会若手会 第 28 回フレッシュマンゼミナール、2017 年 5 月 (東京)
3. 石川 敦之, 出牛 史子, 中井 浩巳, "Rh による NO + CO 反応: 密度汎関数法による活性およびそのサイズ効果に関する理論的研究", 触媒討論会, 2017 年 3 月 (東京)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川 敦之 (ISHIKAWA, Atsushi)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構・エ  
ネルギー環境材料研究拠点・オープンラボ研  
究者

研究者番号：80613893