

TSUBAME 共同利用 平成 29 年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 第一原理計算と反応速度論による触媒活性予測技術の確立  
 英文: Development of combined method of first-principle method and  
 chemical kinetics for catalyst activity prediction

利用課題責任者 石川 敦之  
 First name Surname Atsushi Ishikawa

所属 物質・材料研究機構  
 Affiliation National Institute of Materials Science

邦文抄録 本研究では、Ru, Os, Rh 触媒による  $\text{NH}_3$  生成反応を研究対象として第一原理計算と反応速度論を用いることにより  $\text{NH}_3$  合成の活性予測を行なった。理論計算の結果、Ru が触媒として最も優れた役割を示すことがわかり、実験と一致する結果となった。また、活性を決める要因は(1)活性化エネルギー、(2)活性サイトの占有率、(3)活性サイトの数 の3つが主であることが示された。

英文抄録  $\text{NH}_3$  synthesis on Ru, Os, and Rh nanoparticle catalysts was investigated using density functional theory calculations. For all metal species, step sites appeared at nanoparticle diameters ( $d$ )  $>2-4$  nm. The calculated activation barriers ( $E_a$ ) were small at step sites, and Ru and Os step sites exhibited similar  $E_a$  values despite the former having a higher turnover frequency. This is likely due to the surface coverage of vacant sites being higher on Ru. Our results show that  $E_a$  values, surface vacant sites, and the number of step sites are important factors for  $\text{NH}_3$  synthesis. The Ru nanoparticles exhibited high activity due to satisfying all three factors.

Keywords: 触媒、第一原理計算、表面、化学反応、電子状態

## 背景と目的

近年、水素社会の到来により優れた  $\text{NH}_3$  合成触媒が求められている。本研究では、第一原理計算をベースとした理論計算によって  $\text{NH}_3$  合成に適した金属触媒を検討した。

## 概要

本研究では、Ru, Os, Rh 触媒による  $\text{NH}_3$  生成反応を研究対象として第一原理計算と反応速度論を用いることにより  $\text{NH}_3$  合成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。

## 結果および考察

図1に、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  $\text{N}_2$  解離反応の  $\text{N}_2$  吸着状態と遷移状態の構造を示す。Ru や Os においては吸着状態と遷移状態の  $\text{N}_2$  結合長変化が Rh に比べて小さく、 $E_a$  が

小さいことが予測される。実際に算出された  $E_a$  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 がもっとも  $\text{NH}_3$  生成反応速度が高く、次いで Os, Rh となった。これは、Os では  $\text{NH}_2$  が活性サイトの占有率が高く被毒作用を引き起こしていることが原因であった。

## まとめ、今後の課題

これらの研究成果により、活性化エネルギー同様に被毒作用も触媒活性を左右する上で重要な因子であることが、第一原理計算と速度論解析により明らかとなった。今後はさらに多くの金属系や他の触媒反応系における活性の予測に取り組む。

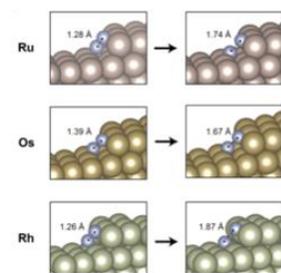


図1. Ru, Os, Rh における  $\text{N}_2$  解離反応の遷移状態