

TSUBAME 共同利用 平成30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 electronic structure calculation and chemical kinetics for catalyst reactivity 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、Cs / Ru / SrZrO₃ 触媒に電場を印加すると触媒アンモニア合成活性が高まるメカニズムを解明するために、密度汎関数理論(DFT)による理論計算を実行した。その結果、N₂H 中間体を経由する「会合機構」によって NH₃ 合成が進行することがわかり、この特性が低温でのアンモニア合成活性を高められていることが明らかとなった。また、Ba と Ca の添加は N₂H 生成エネルギーを低下させることも明らかとなり、アンモニア合成活性の向上に寄与していることも明らかとなった。

英文抄録

We earlier reported that application of an electric field on Cs/Ru/SrZrO₃ catalyst enhances catalytic NH₃ synthesis activity. Efficient NH₃ synthesis proceeds by an “associative mechanism,” in which N₂ dissociates via N₂H intermediate, even at low temperatures. The governing factor of NH₃ synthesis activity for active metals differed from that in the conventional mechanism. Effects of dopants (Al, Y, Ba, Ca) on this mechanism were investigated using activity tests and density functional theory (DFT) calculations to gain insights into the support role in the electric field. Ba and Ca addition showed positive effects on N₂H formation energy, leading to high NH₃ synthesis activity.

Keywords: 理論計算、触媒化学、アンモニア合成、密度汎関数、担体効果

背景と目的

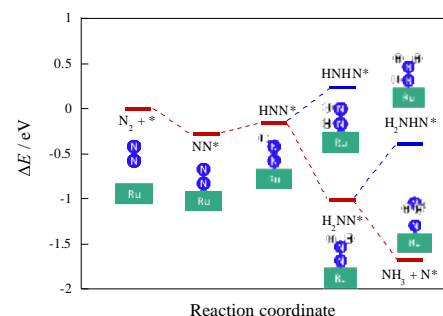
地球温暖化や環境問題の解決には水素社会の構築が急務であり、そのためには水素キャリアの構築が重要である。この点においてアンモニア(NH₃)は有望な候補であるが、効率的な触媒はいまだ確立されていない。近年、電場を印加した触媒反応が NH₃ 合成において有効であることが見出されたが、その反応メカニズムには不明な点が多い。本研究では、その例の1つである Cs/Ru/SrZrO₃ による NH₃ 合成反応を密度汎関数法(DFT)により検討し、反応メカニズムの解明に挑んだ。

概要

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, version 5.4)を利用した。

結果および考察

DFT 計算により算出された NH₃ の合成反応経路を図に示す。この結果は、N₂ 結合の解離が N₂H 分子を経由して起こることがわかり、NH₃ 合成が会合機構によって進行することがわかった。



まとめ、今後の課題

Cs/Ru/SrZrO₃ での NH₃ の生成は N₂H を経由すること、さらに、Ba や Ca のドーピングが N₂H を安定化にさせることが今回明らかとなった。これらの金属ドーピングが触媒機能を高めるメカニズムに基づき、今後はさらなるドーピング原子の探索に取り組む。