



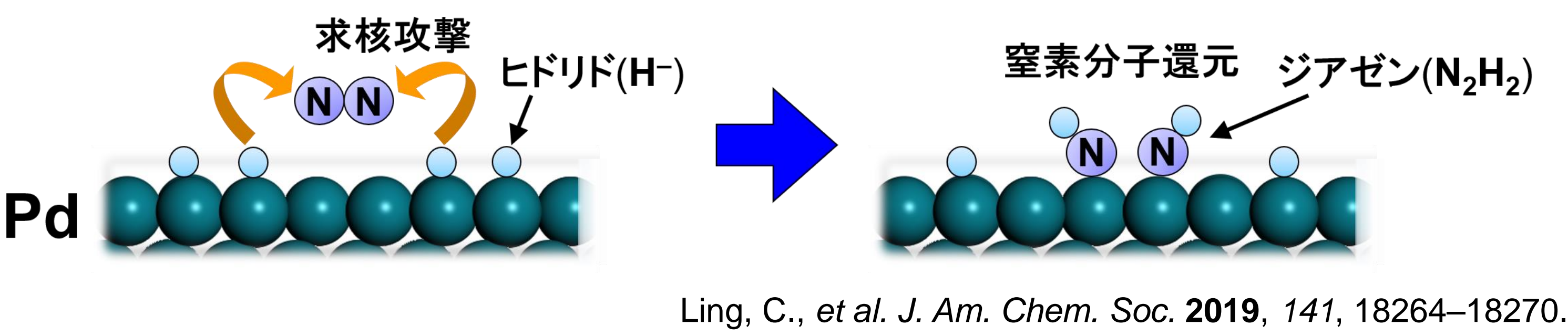
固体触媒中のヒドリドが窒素還元反応に及ぼす影響の理論化学的な考察

○ 池田 京^{1,2}, 吉澤 一成²

(¹九州大学大学院工学府物質創造工学専攻博士後期課程2年 ²九州大学先導物質化学研究所)

Introduction

金属表面に存在するヒドリドが窒素分子開裂反応を触媒



- ✓ 金属表面のヒドリドが窒素に求核攻撃
- ✓ ヒドリドの求核攻撃でN-N結合は活性化
- ✓ ヒドリドの求核攻撃でN-N結合開裂の活性化障壁を低下

Pdは水素吸蔵合金→固体中にもヒドリドを多数保有！

目的

固体中存在するヒドリドが窒素還元反応に及ぼす影響を理論化学的に考察し、新規触媒設計の指針を得る。

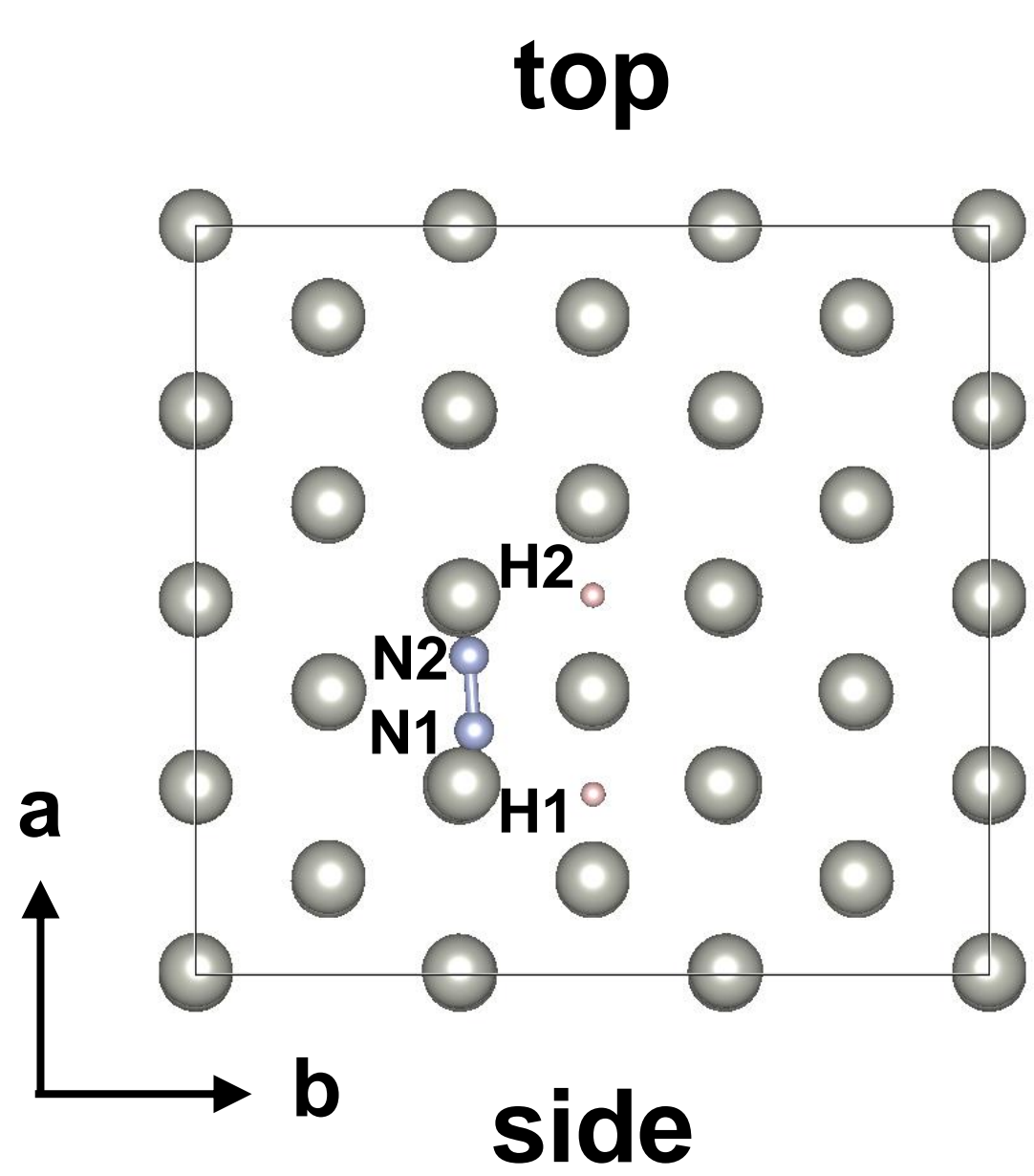
Computational method

計算条件

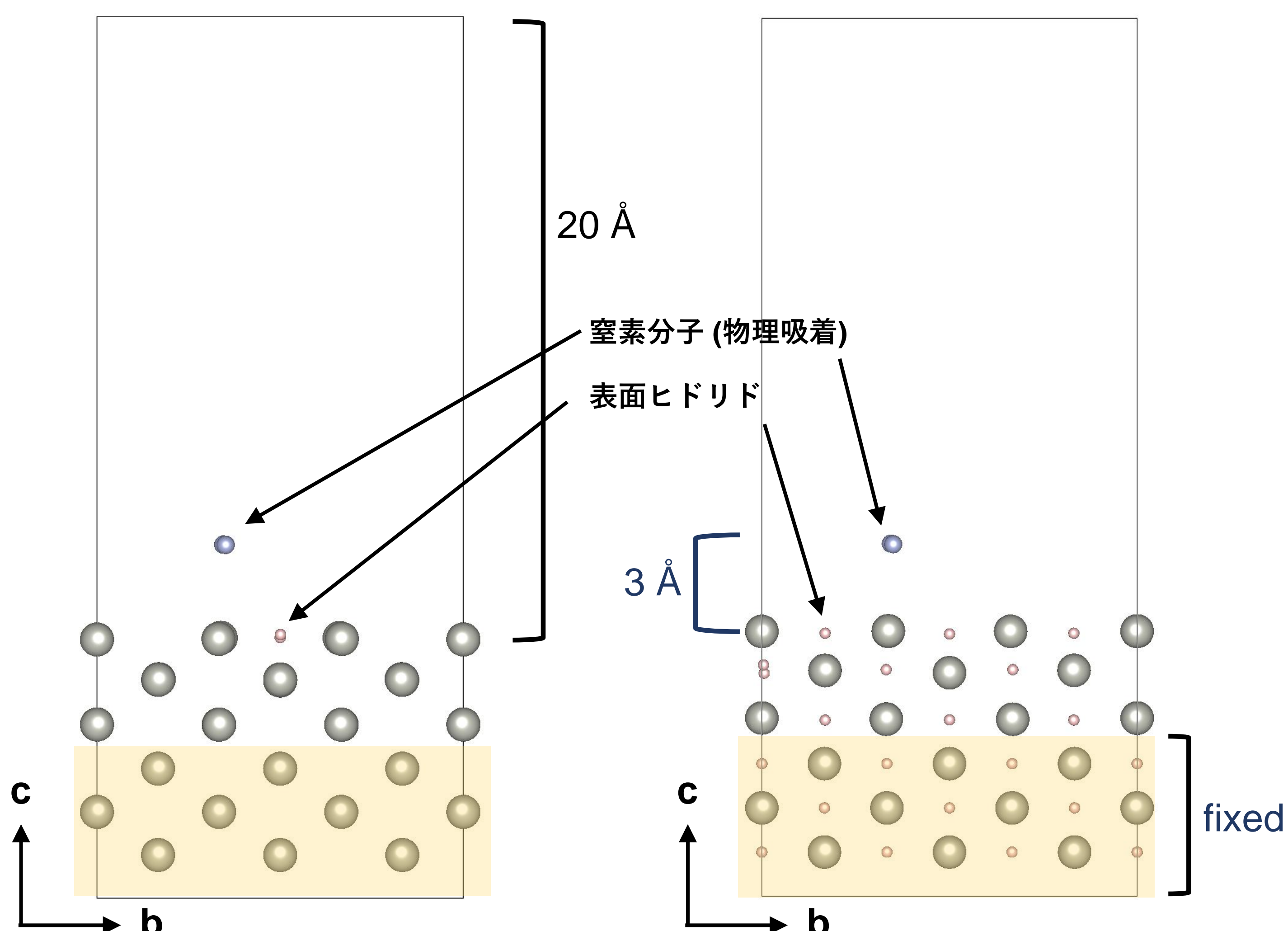
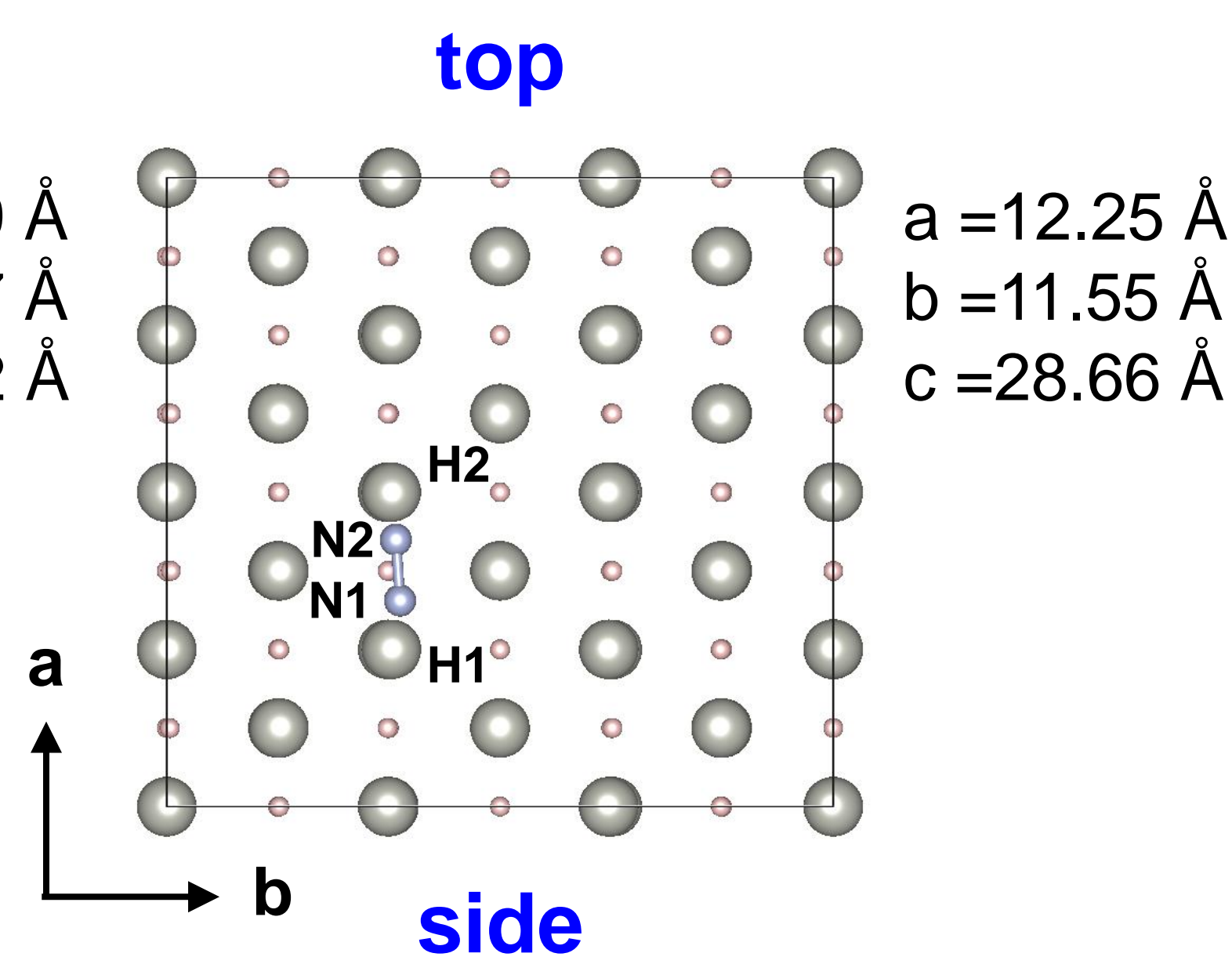
- Program: **VASP**
- Functional: **PBE**
- Cut-off energy: **400 eV**
- k-point: **Automatic mesh 0.05 × 2π/a**
- Optimization convergence criteria: **0.02 eV/Å**
- Transition state (TS) search: **CI-NEB**
- TS Convergence criteria: **0.05 eV/Å**

計算モデル 3 × 4 (110) surface and 6 layers

slab-Pd

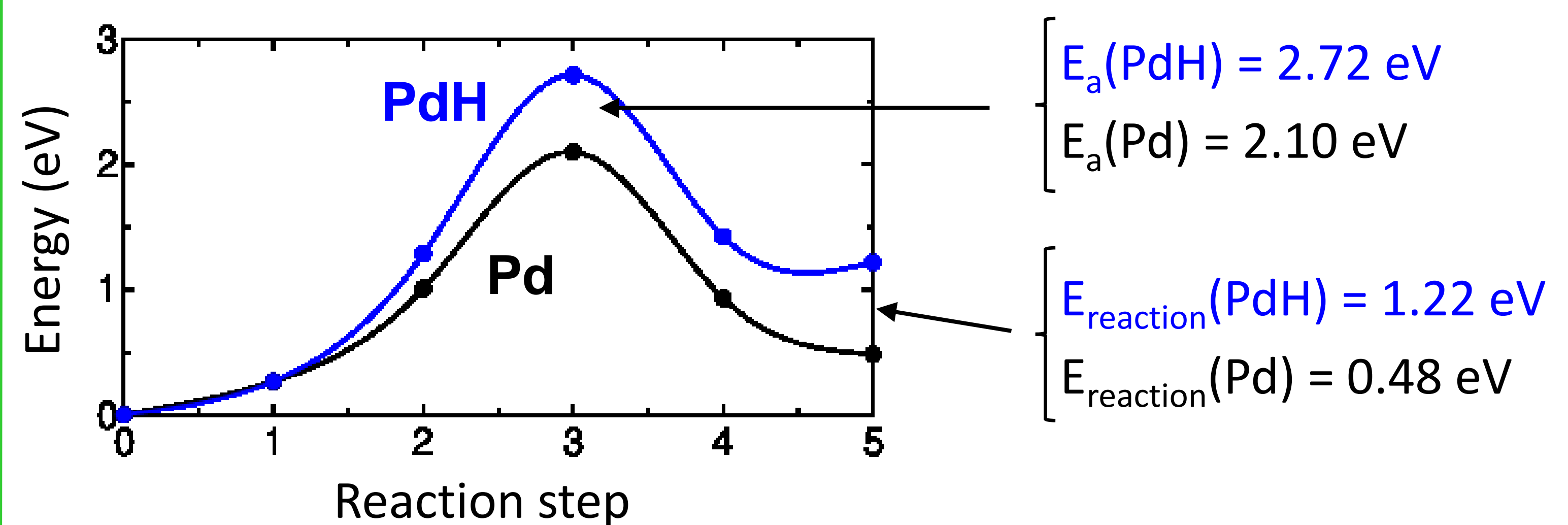


slab-PdH

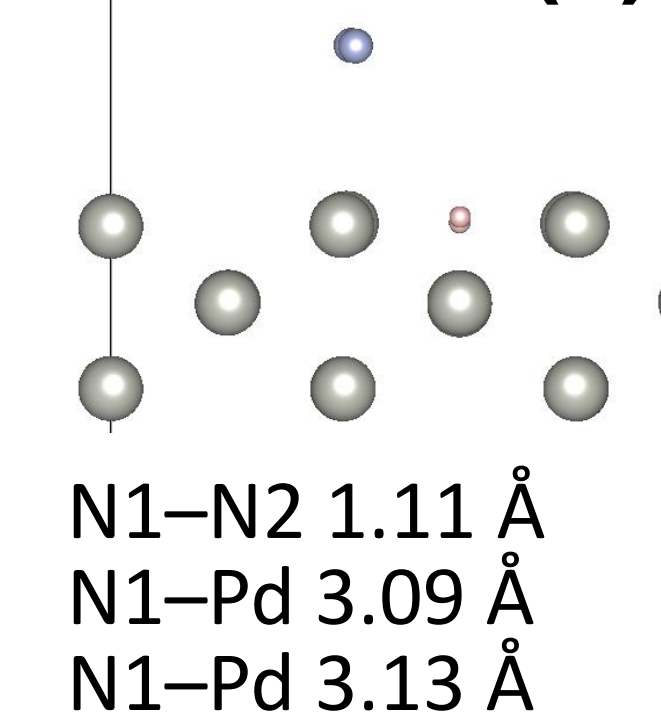


Results and discussion

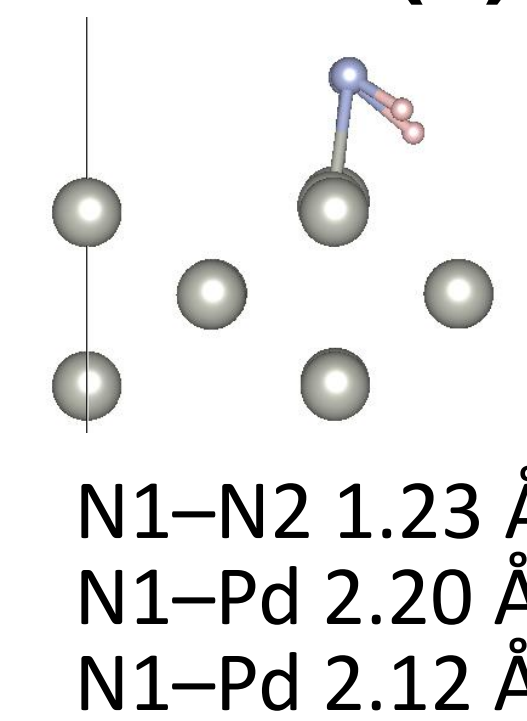
・ CI-NEB法による活性化エネルギーの見積もり



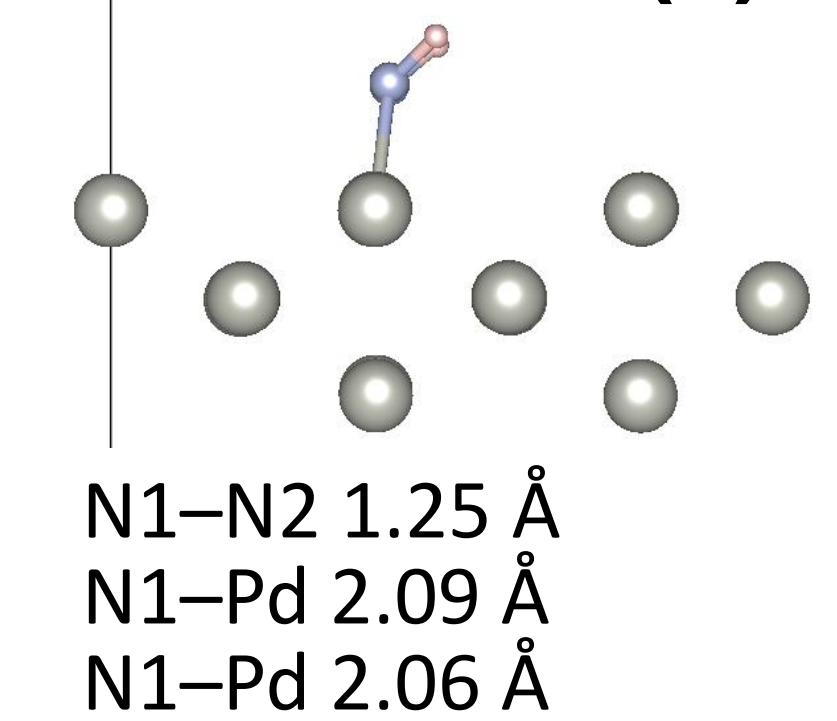
Initial-Pd (0)



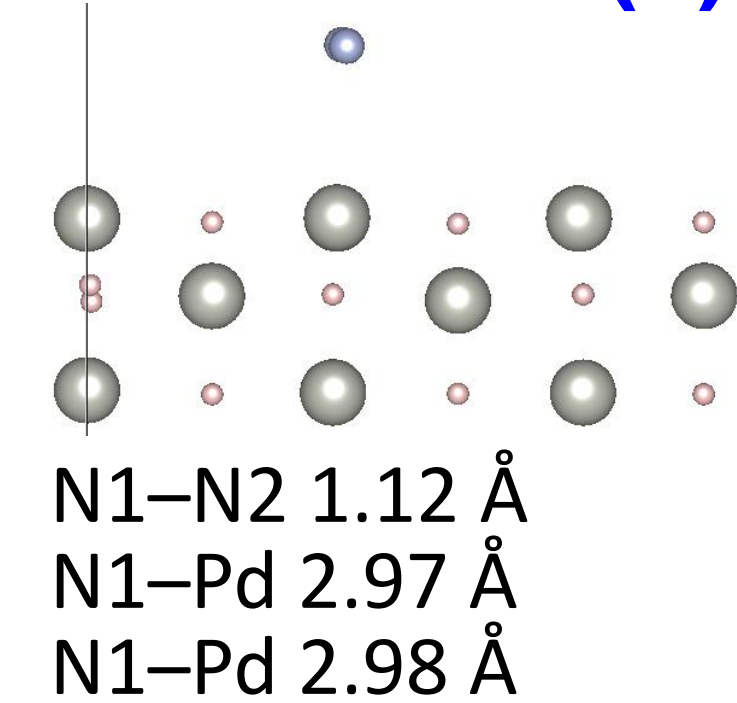
TS-Pd (3)



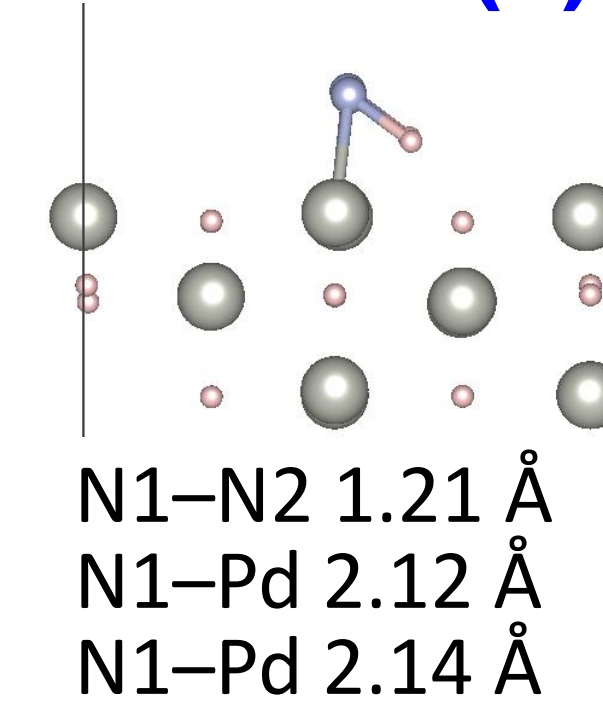
Product-Pd (5)



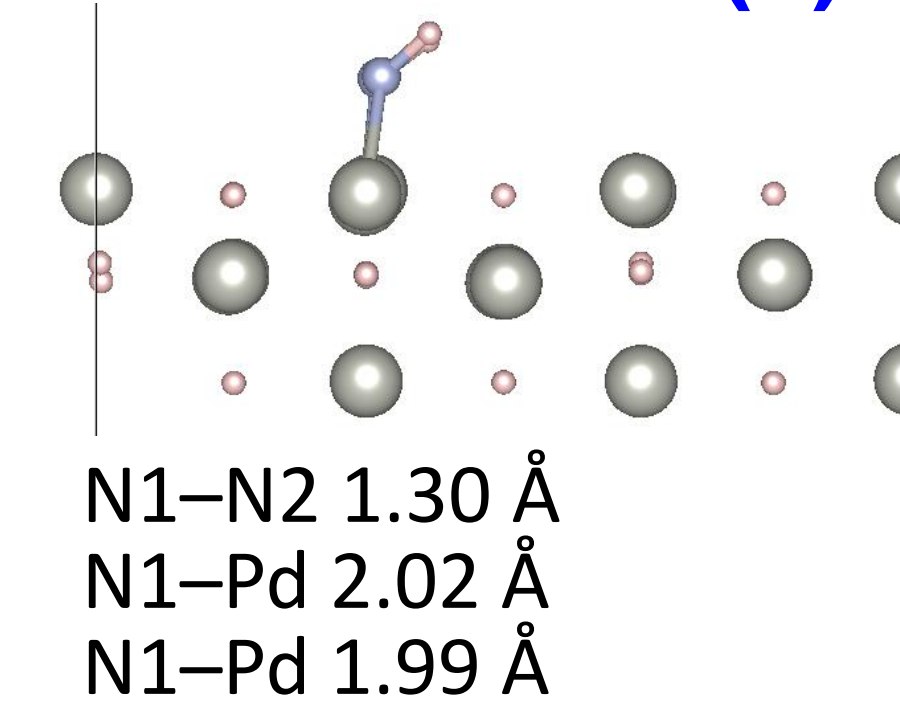
Initial-PdH (0)



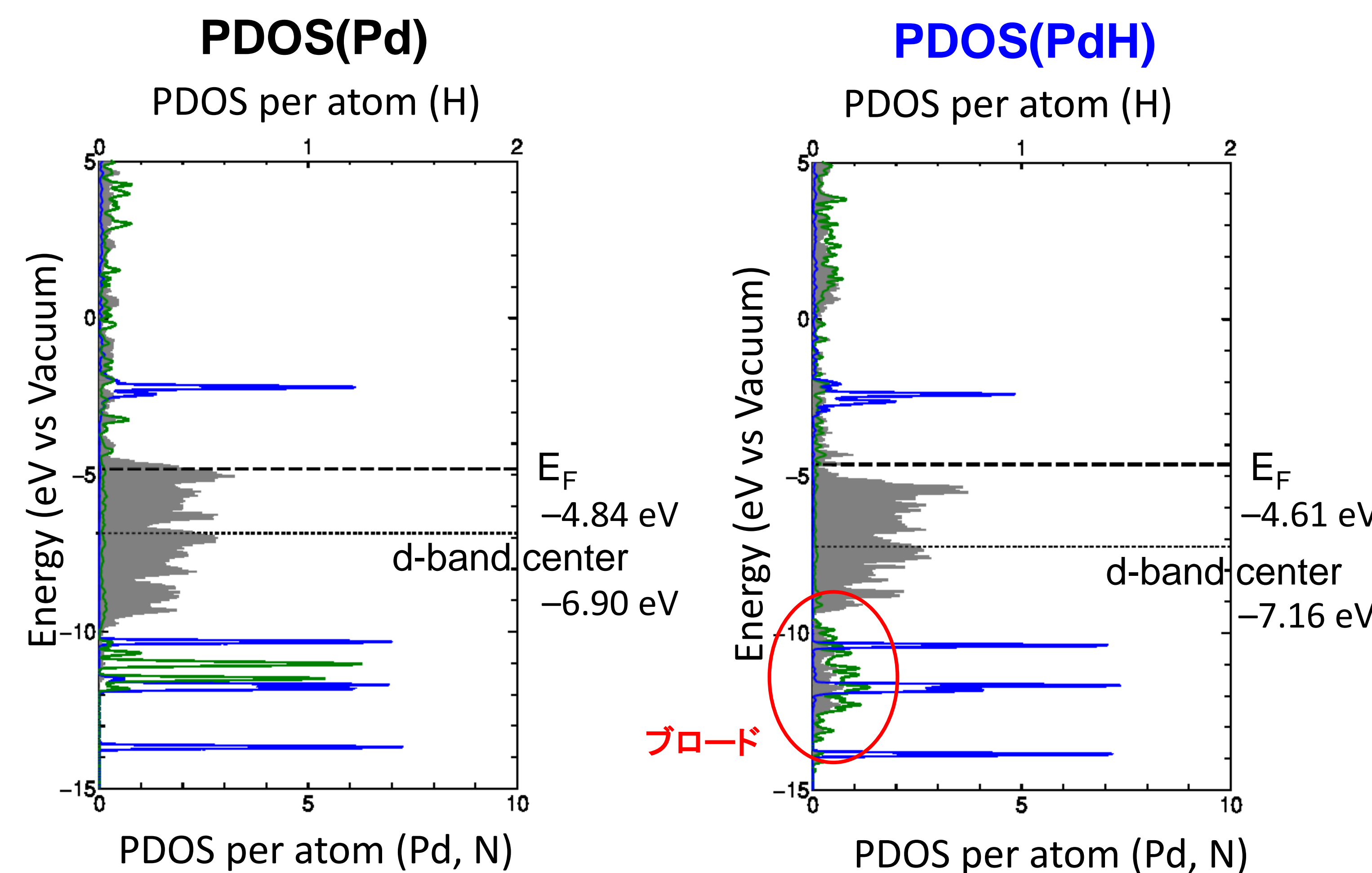
TS-PdH (3)



Product-PdH (5)



・ 反応開始時の電子状態



PdHにおける電荷(Bader charge)

Pd: +0.1e, H: -0.1e → 電子移動(Pd → H)

- ・ d-band centerの低下
- ・ ヒドリド転移反応の E_a 上昇

Conclusions

- ・ 金属表面のヒドリドの窒素分子への求核攻撃には2 eV以上の活性化エネルギーが必要である。
- ・ 金属中に存在するヒドリドは金属から電子を受け取り、金属のd-band centerを低下させ、活性化障壁を大きくする。

今後の展望

dopant → Pdのような電子移動が起きる物質での反応も検討する。

例: Pd^{-int}Li Elis, I. T., et al. *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 601–604.