

DV- X_α 法による LaCoO_3 触媒上での NO_x 直接分解反応機構の研究[†]

横井 泰治・高橋 容・内田 洋

東京ガス(株) 基礎技術研究所 105 東京都港区芝浦 1-16-25

(1995年2月20日受付, 1995年4月21日掲載決定)

Reaction Mechanism of the Direct Decomposition of NO_x over LaCoO_3 Catalyst Studied by Using the DV- X_α -Cluster Method

Yasuharu YOKOI, Iruru TAKAHASHI and Hiroshi UCHIDA

Fundamental Technology Research Laboratory, Tokyo Gas Co., Ltd.
1-16-25 Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105

(Received February 20, 1995 : Accepted April 21, 1995)

The DV- X_α -Cluster molecular orbital method has been applied to investigate the mechanism of NO adsorption and dissociation at the oxygen vacancy of LaCoO_3 perovskite-type oxides. This study has been undertaken in order to design and develop the catalysts with high activities for the NO_x direct decomposition. It is indicated by calculation that when NO is adsorbed at the oxygen vacancy of LaCoO_3 catalyst, almost half of the $2\pi^*$ band in the adsorbed NO is occupied with electrons, because of the electron back donation from the catalyst to the $2\pi^*$ band of adsorbed NO. It is concluded that N-O bond becomes weak as NO adsorbs at the oxygen vacancy of LaCoO_3 catalyst at the primary step of NO decomposition.

1. 緒 言

NO_x (窒素酸化物) 直接分解はアンモニアなどの還元剤を使用せずに排ガス中の NO_x を N_2 と O_2 に分解 ($2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$) する理想的な脱硝法である。この反応は熱力学的には十分可能であるが¹, 強い N-O 結合を解離させるには大きな活性化エネルギーが必要である。このため固体触媒を用いた NO_x 直接分解に関する研究が1960年頃から進められてきた。近年, Cu/ゼオライトやペロブスカイト型酸化物が比較的高い活性を示すことが報告され研究が活発化したが², それ以降は研究はほとんど進展しておらず, 脱硝技術としては炭化水素による選択還元脱硝のほうが有望視されている。しかし, NO_x 直接分解では還元剤を必要としないことにより非常に簡単な脱硝

システムを構築することが可能となるため, コージェネレーションのほか, ボイラ, 自動車などへの応用が可能となり, 利用範囲は大きいと考えられる。

このような背景から, 当社をはじめとするガス4社(東京ガス, 大阪ガス, 東邦ガス, 西部ガス)および日本ガス協会は NO_x 直接分解触媒の基礎研究を共同研究として1993年から開始した。この研究では, 分子軌道計算による触媒の理論的検討と表面科学的モデル触媒による研究を並行して実施し, 現在ある程度の性能が確認されているペロブスカイト型酸化物触媒とゼオライト触媒を対象としている。本論文では, このうちペロブスカイト型酸化物触媒の NO_x 直接分解活性の電子論的メカニズムを, DV- X_α 分子軌道計算により検討した結果について報告する。

[†] 第14回表面科学講演大会(1994年11月30日~12月2日)にて発表

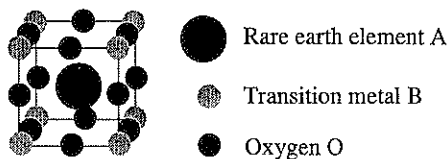


Fig. 1 Unit-cell structure of ABO_3 perovskite-type oxide.

2. NO_x 直接分解用ペロブスカイト型酸化物触媒

Cu/ゼオライトが $300\sim 500^\circ\text{C}$ において高い直接分解活性を示すのに対し、ペロブスカイト型酸化物 (ABO_3 型: Fig. 1) やその関連酸化物 (K_2NiF_4 型など) は 500°C 以上で活性が発現し、 800°C においても高活性を維持する高温型 NO_x 直接分解触媒として働くことが報告されている¹⁻³⁾。

酸素欠損ペロブスカイト型酸化物が NO 直接分解活性を示し、また NO 吸着時の赤外分光法による N-O 伸縮振動数の減少¹⁾ から、酸素空孔が N-O 結合を弱める活性点であるといわれている。酸素空孔が NO_x 直接分解反応によって生成する酸素によって塞がれてしまうことが触媒活性劣化の一因であり、酸素の脱離による酸素空孔の再生が NO_x 直接分解反応の律速段階であると考えられてきた。しかし近年、速度論的考察から酸素の脱離は触媒反応の律速段階にはなっておらず、むしろ NO の吸着・解離が律速段階であると報告されている²⁾。

La を A サイト元素、遷移金属を B サイト元素とするペロブスカイト型酸化物の NO_x 直接分解活性は A, B サイト金属イオンの種類や組合せ、すなわち組成に大きく依存する。基本的には B サイト金属の種類によるが、A サイトの La^{3+} の一部を Sr^{2+} に置換すると大幅に活性が向上するとの報告がある³⁾。これは、置換によって酸素空孔に隣接する B サイト金属の価数変化が起これ、活性点として働く酸素空孔の NO 吸着性能や NO 活性化性能などが向上するためであると考えられている。これら活性点の性能向上のほかに、元素置換の効果は触媒表面積、酸素空孔量などにも大きく関与していると考えられる。本研究では活性点の性能向上を目指した開発研究を行うための知見を得ることを目的としている。そこで、 NO が活性点であると考えられている酸素空孔に吸着するメカニズム、および酸素空孔に吸着した NO がどのように活性化されるのかを、DV- X_α -クラスター法⁴⁾による分子軌道計算によって検討した。

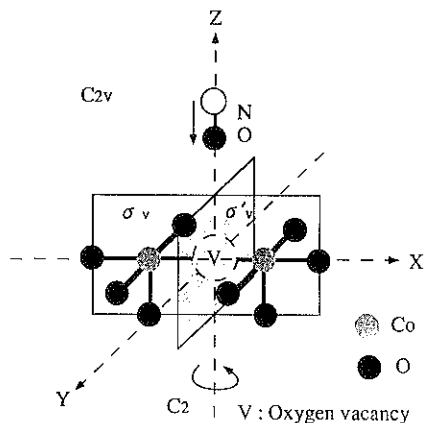


Fig. 2 Cluster model for NO adsorbing at the oxygen vacancy.

3. 分子軌道計算

3.1 計算モデル

NO_x 直接分解触媒として活性を示すペロブスカイト型酸化物である $LaCoO_3$ について、 $LaCoO_3(001)$ 表面上の酸素空孔へ NO が (001) 面に対して垂直に吸着する NO 吸着表面クラスター ($Co_2O_8 + NO$) を Fig. 2 に示す。ペロブスカイト型酸化物は立方格子に対して多少歪んでいることが多いが、本研究では立方格子と仮定し、クラスターモデルには C_{2v} の対称性を課した。 C_{2v} 対称性を課することによって分子軌道を A_1 , A_2 , B_1 , B_2 の四つの対称性の異なる分子軌道にグループ分けすることができる。 NO の分子軌道では σ 軌道, π_x 軌道, π_y 軌道はそれぞれ A_1 , B_1 , B_2 に属し、酸素空孔表面クラスター (Co_2O_8) の同じ対称性をもつ分子軌道と相互作用する。

さらに $LaCoO_3$ がイオン性結晶であるため、酸素空孔近傍の原子はクラスター周辺の原子がつくる静電場の影響を受ける。計算ではこの効果を考慮してクラスター周辺の原子位置に原子の正味電荷をもつ点電荷を配置した⁵⁾。

3.2 プログラムおよびハードウェア

分子軌道計算は MATERIA:DV- X_α サブシステム (株) 帝人システムテクノロジー社製)、グラフィック表示は AVS (AVS 社製) を用いて行った。計算に用いたコンピュータは、ワークステーション HP9000/735CRX (HP 社製) である。

3.3 吸着過程・吸着構造の電子状態

NO の酸素と酸素空孔との距離 (R_{v-o}) をそれぞれ $1\text{\AA}$, $0.5\text{\AA}$, 0 (吸着状態) とし分子軌道計算を行った。Fig. 3 に重なりポピュレーション解析による N-O 結合次数の変化を示す。 NO が酸素空孔に近づくに従って、全結合次数は一様に減少していくが、 σ 結合次数はほと

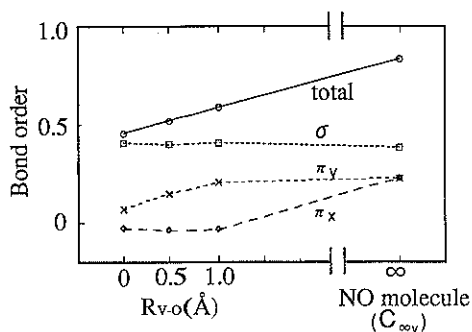


Fig. 3 Changes in N-O bond orders according to the distance between oxygen vacancy and oxygen of NO (R_{v-o}).

んど変化しない。また π 結合のうち、 π_x 結合次数については、 R_{v-o} が $\infty \sim 1\text{\AA}$ の間で減少しており、 R_{v-o} が $1\text{\AA} \sim 0$ の間ではあまり変化しない。一方、 π_y 結合次数については、 R_{v-o} が $\infty \sim 1\text{\AA}$ の間ではあまり変化しないが、 R_{v-o} が $1\text{\AA} \sim 0$ の間で減少する。したがって、全結合次数の変化は、 R_{v-o} が $\infty \sim 1\text{\AA}$ の間では π_x 結合が、 R_{v-o} が $1\text{\AA} \sim 0$ の間では π_y 結合が担っている。

Fig. 4およびFig. 5に、NOと酸素空孔表面クラスター(Co_2O_8)の分子軌道が混成してNO吸着表面($\text{Co}_2\text{O}_8 + \text{NO}$)の分子軌道が生成する場合の分子軌道の形の変化を示す。青および黄の曲面は分子軌道の値がそれぞれ+0.01および-0.01の等値面である。分子軌道は対称性ごとに分類されエネルギーが低い順番に番号付けされている。

最初に、 R_{v-o} が $\infty \sim 1\text{\AA}$ において π_x 結合次数が減少

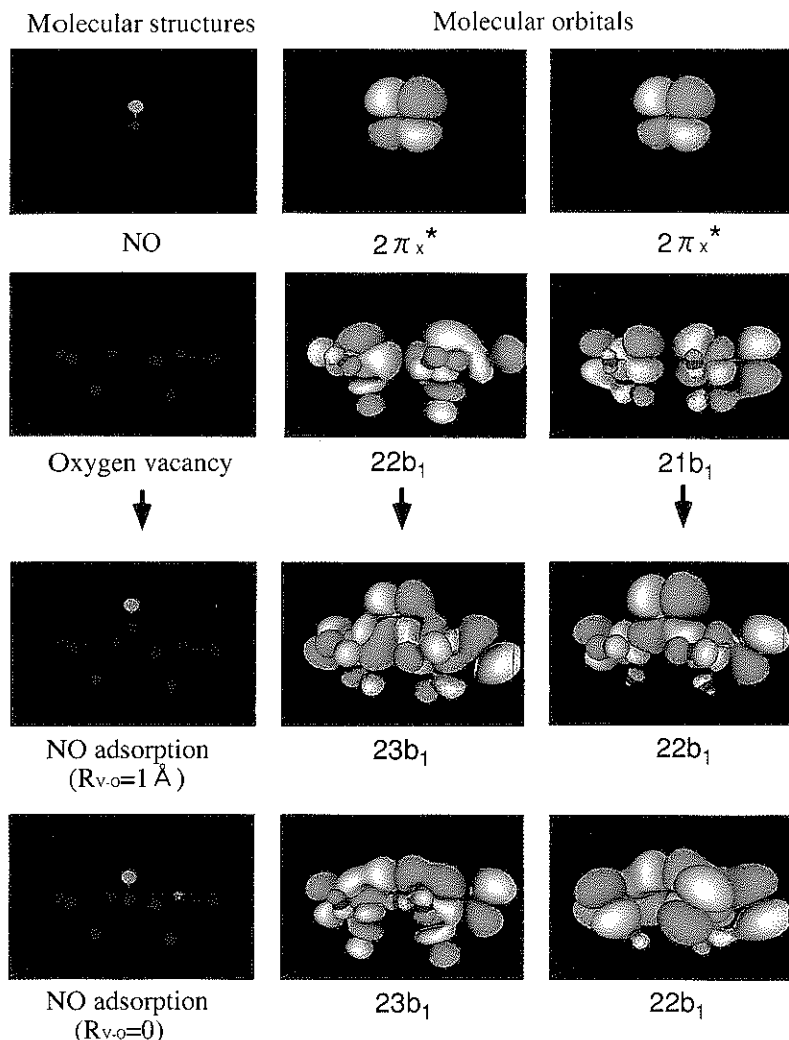
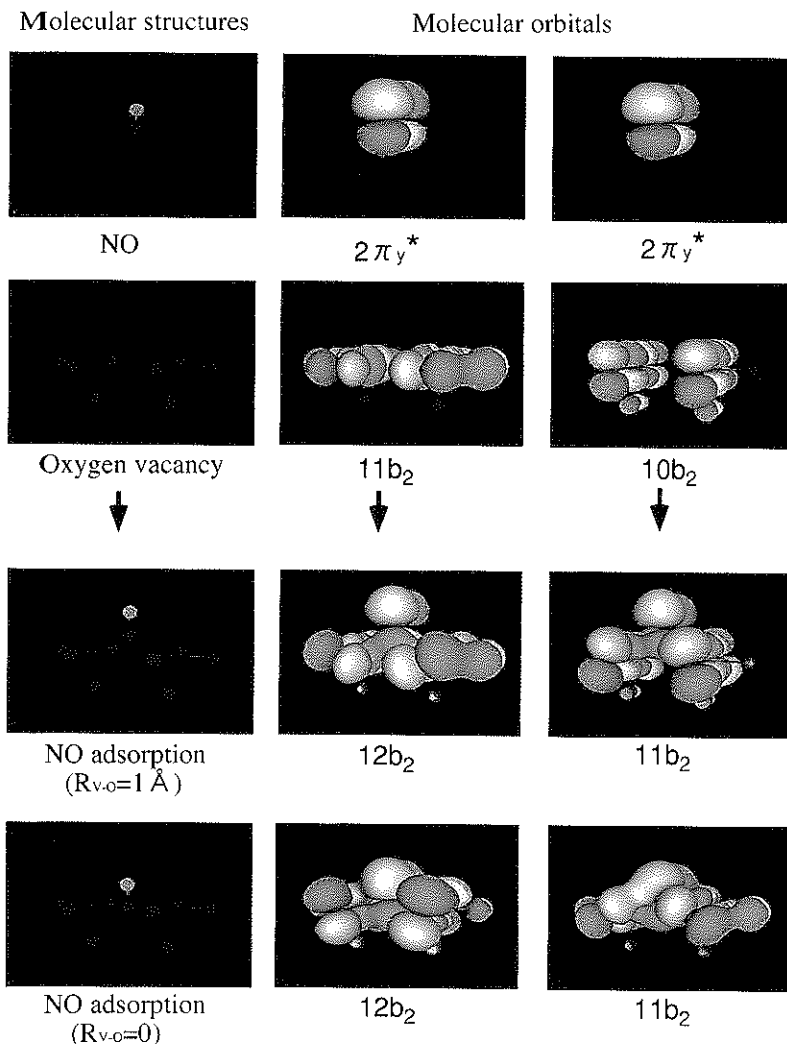


Fig. 4 MO interactions of B_1 symmetry.

Fig. 5 MO interactions of B_2 symmetry.

する理由を考察する。酸素空孔表面の分子軌道 $22b_1$ はフェルミレベル近傍の非占有軌道であり、 $Co3dz^2$ を主成分とし、さらに $Co4s$, $Co4p_z$ 成分を使って真空側に大きく張り出した分子軌道を作っている。そのために R_{v-o} が $1\text{ \AA}$ のときすでに NO の $2\pi_y^*$ と相互作用し安定化する。その結果、NO 吸着表面の占有軌道である $23b_1$ を形成し、N-O 結合次数を減少させる。また NO 吸着表面の分子軌道 $23b_1$ では、Co (酸素空孔表面) -O (NO 分子) 間および Co (酸素空孔表面) -N (NO 分子) 間において波動関数の強め合いがおり、 R_{v-o} が $1\text{ \AA}$ のときすでに化学結合をつくっていることがわかる。すなわち酸素空孔表面の分子軌道 $22b_1$ は、NO を捕らえ酸素空孔へ導く役割をすると考えられる。

つぎに、 R_{v-o} が $1\text{ \AA} \sim 0$ において π_y 結合次数が減少

する理由を考察する。酸素空孔表面クラスターの B_2 対称分子軌道のうちフェルミレベル近傍にある占有軌道 $11b_2$ および $10b_2$ は NO の $2\pi_y^*$ と相互作用するが、 $11b_2$ および $10b_2$ は分子軌道の主成分がそれぞれ $Co3d_{xy}$ および $Co3d_{yz}$ であり、真空方向への張り出しが小さい。よって、 R_{v-o} が $\infty \sim 1\text{ \AA}$ の NO と酸素空孔との距離が離れている場合には、 $11b_2$ および $10b_2$ と NO の $2\pi_y^*$ とはあまり相互作用しない。一方、NO と酸素空孔との距離 R_{v-o} が $1\text{ \AA} \sim 0$ 程度の比較的近づいた場合には、 $11b_2$ および $10b_2$ と NO の $2\pi_y^*$ とは大きく相互作用をし安定化するため、N-O 結合を弱める働きをする。

Fig. 6 に、NO 吸着表面クラスター (R_{v-o} が 0) の B_1 および B_2 対称分子軌道が、N-O π 結合次数に対してどの程度の寄与をもつかを示す。 π 結合次数に対し正の寄

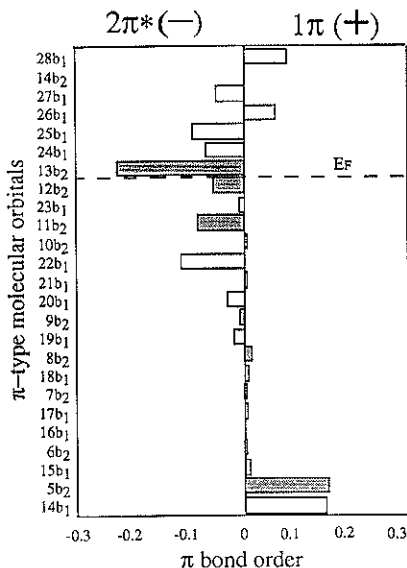


Fig. 6 Calculated overlap population of N-O bond.

与をもつ NO の 1π については、酸素空孔表面クラスターの分子軌道と NO 分子の 1π とがエネルギー的に離れているため相互作用は小さく、NO 吸着表面クラスターの分子軌道における NO の 1π は、NO 分子の 1π とほとんど差がない。しかし、 π 結合次数に対し負の寄与をもつ NO の $2\pi^*$ については、酸素空孔表面クラスターの分子軌道と NO 分子の $2\pi^*$ とがエネルギー的に近いいため相互作用は大きく、NO の $2\pi^*$ は多くの分子軌道にバンドとして広がる。さらに安定化されるために $2\pi^*$ バンドの約半分が電子で占有されている。一方吸着前の NO 分子では、 $2\pi^*$ バンドには電子は四つ収容できるが、その一つ、すなわち $2\pi^*$ バンドの $1/4$ が占有されているにすぎない。よって、酸素空孔に吸着した NO においては $2\pi^*$ へのバックドネーションが起こっていることがわかる。これが $\text{LaCoO}_3(001)$ 表面上の酸素空孔へ NO が吸着するときに N-O 結合が弱まるメカニズムであると考えられる。

Fig. 7 に、NO が吸着したとき電子密度が増加した領域を赤、減少した領域を青で示した σ_v 面のカラー等高線図を示す。N-O 結合領域の電子密度が減少していることがわかる。

4. 結 言

本研究の結果を以下にまとめる。

LaCoO_3 触媒の酸素空孔が NO_x 直接分解反応の活性点として働く電子論的メカニズムを検討するために、簡単

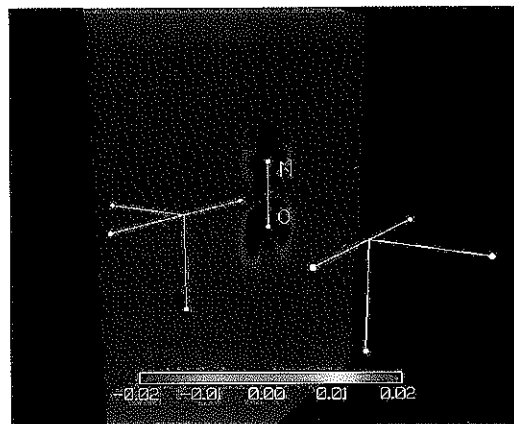


Fig. 7 Charge density differences between the adsorbed NO and NO molecule.

なクラスターモデルによる分子軌道計算を行い、つぎのことが明らかになった。

- (1) 酸素空孔表面の分子軌道は表面の外側に大きく広がり NO 分子を捕らえる働きをする。
- (2) 酸素空孔に NO が吸着すると NO の $2\pi^*$ 反結合軌道に触媒から電子が流入し、N-O 結合は弱められる。

謝 辞

本研究は、補助金事業「セラミック天然ガスエンジンシステム技術開発事業」の一環として行われた。本論文をまとめるにあたり有益なご助言をいただいた共同研究開発者である大阪ガス(株)、東邦ガス(株)、西部ガス(株)、および(社)日本ガス協会の関係者各位に感謝いたします。

また計算手法の詳細について懇切丁寧にご教示いただいた東京大学塚田 捷教授に厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) S. Shin, H. Arakawa, Y. Hatakeyama, K. Ogawa and K. Shimonura : Mater. Res. Bull. **14**, 633 (1979).
- 2) 安田弘之, 似島泰平, 水野哲孝, 御園生 誠: 触媒 **33**, 69 (1991).
- 3) 寺岡靖剛, 福田 尚, 鹿川修一, 山添 昇: 触媒 **31**, 389 (1989).
- 4) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko : J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 875 (1978).
- 5) C. Satoko, M. Tsukada and H. Adachi : J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 1333 (1978).