OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	First-principles Microkinetic Study of NO Reduction Reaction on Cu Catalysts
Author(s)	Al Fauzan, Muhammad Rifqi
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/107119
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Ｎａｍｅ　（ AL FAUZAN MUHAMMAD RIFQI ）

Title: First-principles Microkinetic Study of NO Reduction Reaction on Cu Catalysts
(第一原理計算に基づく微視的運動論による銅触媒でのNO還元反応に関する研究)

Abstract of Thesis

Despite the growing adoption of electric vehicles, combustion and hybrid engines are expected to remain important during the transition period; therefore, automotive exhaust purification continues to play an essential role. Nitric oxide (NO) reduction plays a central role in this process by converting toxic nitrogen oxides into harmless N_2. Although platinum-group metals are widely used in three-way catalysts, their cost and scarcity motivate the development of non-precious alternatives. Copper-based catalysts are promising for NO reduction and CO oxidation, but the elementary mechanisms and active surface structures remain insufficiently understood. In this thesis, I use density functional theory (DFT) calculations and microkinetic modeling to clarify how Cu surfaces catalyze NO reduction under different reaction environments.

First, I investigate NO reduction on Cu(100), motivated by experimental evidence of NO dissociation at ~70 K. DFT calculations show that such low-temperature activity cannot be explained by monomeric NO dissociation, which has a high activation barrier of > 1 eV. Instead, I show that NO activation proceeds through a lower-barrier dimer-mediated pathway involving a flat-ONNO intermediate.

Building on this mechanistic insight, I then systematically examine NO reduction on independent Cu facets, including Cu(100), Cu(111), Cu(110), Cu(211), and Cu(221). The results reveal that NO reduction on Cu is strongly controlled by both surface structure and temperature. Dimer-mediated NO dissociation dominates at lower temperatures, where configurational-entropy contributions to the adsorbate chemical potentials favor dimer-derived intermediates, whereas monomeric NO dissociation becomes more important at higher temperatures. Among the studied surfaces, Cu(211) and Cu(110) play particularly important roles, demonstrating the importance of low-coordination Cu sites for efficient NO activation.

Finally, I extend the analysis to the NO + CO reaction on a multifaceted Cu catalyst model by incorporating CO oxidation, lateral interactions, interfacet diffusion, and packed-bed reactor simulations. CO oxidation is essential because it removes surface oxygen and maintains vacant sites for NO activation. I find that under stoichiometric NO + CO conditions, low-temperature activity is mainly associated with dimer-mediated NO reduction on Cu(211), while high-temperature activity shifts toward monomeric NO dissociation on Cu(110). Unlike Rh, where accumulated N and O species can block active sites and promote N_2O release, Cu maintains vacant sites through facile CO oxidation, allowing N_2O re-adsorption and rapid conversion to N_2 with negligible N_2O emission in the active temperature window.

Overall, I demonstrate that NO reduction on Cu proceeds through temperature- and structure-dependent mechanisms, with the dominant pathway shifting from dimer-mediated NO reduction at low temperature to monomeric NO dissociation at high temperature. Facile CO oxidation sustains catalytic turnover by preventing oxygen accumulation, distinguishing Cu from Rh catalysts where surface poisoning can promote low-temperature N_2O release. These findings identify Cu(211) and Cu(110) as key active facets and provide an atomistic basis for designing Cu-based non-precious metal catalysts for exhaust gas purification.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（ AL FAUZAN MUHAMMAD RIFQI ）		
	（職）		氏　　名
論文審査担当者	主 査	教授	森川　良忠
	副 査	教授	濱田　幾太郎
	副 査	教授	森　浩亮
	副 査	准教授	奥山　弘　（京都大学　大学院理学研究科）

論文審査の結果の要旨

自動車に搭載されている排ガス浄化技術は大気汚染を抑制する上で必要不可欠な技術である。電気自動車の普及が進展する一方、移行期においては内燃機関およびハイブリッド車が引き続き重要な役割を担うと考えられており、この技術の重要性はしばらく変わることはないと考えられる。なかでも、一酸化窒素（NO）の還元は、有害な窒素酸化物（NOx）を無害な窒素分子（N_2）へと変換する中核的な反応である。現在、三元触媒には白金族金属が広く用いられているものの、その高コストと資源的制約から、非貴金属触媒の開発が強く求められている。銅（Cu）系触媒は、NO 還元および CO 酸化に対して有望な触媒として注目されているが、その素反応機構ならびに活性表面構造については、なお十分に解明されていない。本学位論文では、密度汎関数理論（Density Functional Theory: DFT）計算とマイクロキネティックモデリングを用いて、異なる反応環境下における Cu 表面での NO 還元機構を原子・分子レベルから体系的に解明することを目的とした。

まず、約 70 K において Cu(100)表面で NO 解離が生じるとの実験報告を背景として、Cu(100)上での NO 還元機構を詳細に検討している。DFT 計算の結果、このような極低温で観測される反応性は、活性化障壁が 1 eV を超える単量体 NO の直接解離では説明できないことを明らかにしている。一方、平坦な ONNO 中間体を経由する二量体媒介型反応経路では、著しく低い活性化障壁で NO が活性化されることを見いだし、低温反応性の起源を明らかにしている。

次に、この知見に基づき、Cu(100)、Cu(111)、Cu(110)、Cu(211)、および Cu(221)の各結晶面について、NO 還元反応を系統的に解析している。その結果、Cu 表面における NO 還元反応は、表面構造と反応温度の双方に強く依存することを明らかにしている。低温領域では、吸着種の化学ポテンシャルに対する配置エントロピーの寄与により二量体由来中間体が熱力学的に安定化されるため、二量体媒介型 NO 解離が支配的となる。一方、高温領域では単量体 NO の解離経路が優勢となることを示している。また、検討した結晶面の中でも Cu(211)および Cu(110)が特に高い活性を示し、配位数の低い Cu サイトが NO 活性化において本質的な役割を果たすことを明らかにしている。

さらに、CO 酸化反応、吸着子間相互作用、結晶面間拡散、および反応器シミュレーションを組み合わせた多結晶面 Cu 触媒モデルを構築し、NO + CO 反応へと解析を拡張している。その結果、CO 酸化反応は表面酸素を効率的に除去して空きサイトを維持することにより、NO 活性化を持続させるうえで不可欠な役割を担うことを示している。化学量論組成の NO + CO 反応条件では、低温域においては Cu(211)上での二量体媒介型 NO 還元が主要な反応経路となる一方、高温域では Cu(110)上での単量体 NO 解離が支配的となることを明らかにしている。また、Rh 触媒では表面に蓄積した N および O 種が活性点を被毒し、N_2O 生成を促進するのに対し、Cu 触媒では CO 酸化が速やかに進行することで空きサイトが維持されるため、生成した N_2O は再吸着して迅速に N_2へと変換される。その結果、触媒が高い活性を示す温度領域において、N_2O 排出はほとんど生じないことを示している。

以上のように、本論文は、Cu 表面における NO 還元は、反応温度および表面構造に応じて反応機構が変化すること

を明らかにしている。すなわち、低温域では二量体媒介型 NO 還元、高温域では単量体 NO 解離がそれぞれ支配的な反応経路となる。また、CO 酸化が表面酸素の蓄積を抑制することで触媒回転を維持し、表面被毒によって低温域で N_2O 放出が促進される Rh 触媒とは本質的に異なる反応特性を示すことを明らかにしている。本研究で得られた知見は、自動車排ガス浄化のための高性能非貴金属 Cu 系触媒の合理的設計に向けた原子論的指針を提供するものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。