

規則性合金の触媒作用に関する理論的研究  
Theoretical study on catalysis of ordered alloys

京都大学触媒電池元素戦略研究拠点 古川 森也

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、排ガス浄化 ( $\text{NO}_x$  還元) に有効な Pd 系合金触媒の作用機構について DFT 計算を利用した詳細な機構説明を行った。PdIn 規則合金は  $\text{NO} + \text{CO}$  反応において低温域で高い  $\text{N}_2$  選択性を示す一方、 $\text{NO}$  の転化率が低いという問題があった。これに対し我々は、In の一部を Cu で置換した  $\text{Pd}(\text{In}_{0.33}\text{Cu}_{0.67})$  擬二元系合金を用いることで  $\text{N}_2$  選択性を低下させることなく、 $\text{NO}$  転化率を大幅に向上させることに成功している。本研究においては DFT 計算の結果、以下のことが明らかとなった。PdIn(120)面上の In ステップサイトで  $\text{N}_2\text{O}$  分解がほぼバリアレスに進行することが判明し、PdIn は  $\text{N}_2\text{O}$  を  $\text{N}_2$  と  $\text{O}$  に速やかに分解できることが示された(図 1a)。一方で律速段階である  $\text{NO}$  分解の活性化エネルギーは増加し、活性が低下する一方、In を Cu で一部置換することにより、この活性化エネルギーが Pd の場合と同程度までに低減できることが分かった(図 1b)[1]。

またこれ以外にも同反応に有効な  $\text{Cu}_5\text{Pd}$  合金触媒[2]やその他、種々の反応に有効な合金材料(NiCu:アルケンのヒドロホウ素化[3], アルコールのアンモ脱水素[4], NiSi<sub>2</sub>:芳香族水素化[5], Ru-Ni:グリセロールからのアミノ酸合成 [6])の反応機構に関する DFT 計算を行い、論文を発表した。

発表論文(謝辞あり)

- [1] J. Jeon et al., *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 4148-4162.
- [2] F. Xing et al., *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 8292-8298.
- [3] S. Furukawa et al., *ACS catal.*, **2019**, *9*, 5096–5103.
- [4] Y. Wang et al., *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 6681-6691.
- [5] W Simanullang et al., *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 13999-14002.

発表論文(謝辞なし)

- [6] Y. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 2289-2293.

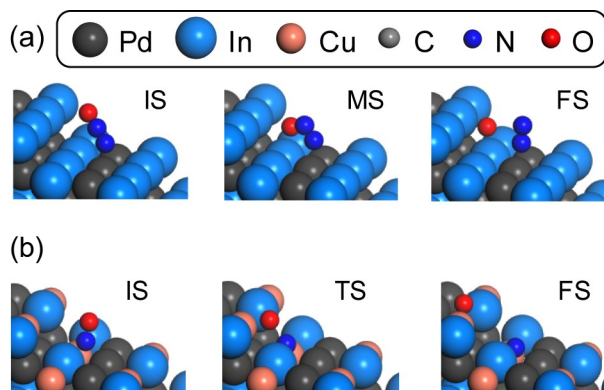


図 1. (a) PdIn(120)面上での  $\text{N}_2\text{O}$  分解過程。(b)  $\text{Pd}(\text{In}_{0.33}\text{Cu}_{0.67})$ (120)面上での  $\text{NO}$  分解過程。