

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(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解明を行った。PdIn規則合金は $\text{NO}+\text{CO}$ 反応において低温域で高い N_2 選択性を示す一方、 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 N_2 選択性を低下させることなく、 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 N_2O 分解がほぼバリアレスに進行することが判明し、PdInは N_2O を N_2 と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 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 Cu_5Pd 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_2 :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.

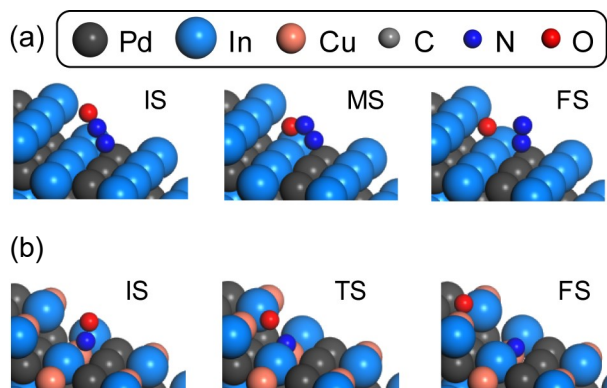


図 1. (a) PdIn(120)面上での N_2O 分解過程。(b) $\text{Pd}(\text{In}_{0.33}\text{Cu}_{0.67})$ (120)面上での NO 分解過程。