

金属微粒子触媒による一酸化窒素の還元分解反応のメカニズム

○福田良一^{1,2,3}, 江原正博^{1,2,3}¹分子科学研究所, ²計算科学研究センター,³京大触媒・電池元素戦略研究拠点

fukuda@ims.ac.jp

ガソリンエンジンの排気ガス中には幾つかの大気汚染物質が含まれており、それらの濃度は法律で規制されている。代表的な汚染物質は一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)、炭化水素である。市販のガソリン自動車には、これら汚染物質を酸化還元反応により無害化する三元触媒変換器が装備されている。三元触媒のモデル反応は通常



と表現されるが、そこには複雑多様な素反応が含まれている。

三元触媒の本体はアルミナなど多孔性担体に固定された白金族金属の微粒子であり、ロジウムとプラチナ・パラジウムが用いられている。日本国内でのこれら白金族金属の主要な用途は自動車触媒であるが、資源の偏在と今後見込まれる需要の拡大という要因があるため、持続的な産業成長のためには白金族金属の大幅な減量や完全な代替が求められている。新たな触媒開発のためには、三元触媒反応機構の詳細を解明することが必要である。本研究では、カギとなるステップである NO の分解過程について、小さな金属クラスター上での詳細な量子化学計算を、多様な潜在的な反応経路について行った。

モデルには NO 分解に活性が知られている Rh の 13 量体を用い、化学反応のエネルギーを半定量的に評価できる B3LYP 汎関数法による計算を行った。正二十面体 Rh₁₃ はスピン 22 重項が最も安定であり、NO 吸着体の Rh₁₃(NO) や Rh₁₃(NO)₂ ではスピン 18 重項から 21 重項が安定であった。

NO 還元分解反応で特に重要なステップは (エネルギーは最安定スピン状態)

- (1) NO(ad) → N(ad) + O(ad) (NO 解離吸着: $E_a = 38.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (2a) NO(ad) + N(ad) → N₂O(ad) (N₂O 生成: $E_a = 31.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (2b) N₂O(ad) → N₂(ad) + O(ad) (N₂O 分解: $E_a = 1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (3) N(ad) + N(ad) → N₂(ad) (N₂ 直接生成: $E_a = 33.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)

であり、NO を解離吸着する段階が最も活性化エネルギー (E_a) が高かった。また、窒素原子は、ロジウム上で two-fold か three-fold で吸着するのが安定である。一方で、N-N 結合を生成するには two-fold/three-fold 吸着の Rh-N 結合を切る必要があり、そこでも高いエネルギーを要することが分かった。

解離吸着を促進するには金属 - 窒素間の相互作用を強くしたほうが良いと考えられるが、強すぎる金属 - 窒素結合は N-N 結合生成を阻害する。触媒設計においてはそのバランスが重要であることが分かった。