

金属クラスターモデルを用いたアンモニア分解反応の理論的研究

¹北大院総化, ²北大院理, ³北大WPI-ICReDD

○毛利広野¹, 岩佐豪^{2,3}, 武次徹也^{1,2,3}

【序】 アンモニアはこれまで窒素系肥料、工業用品や医薬品の原料として幅広く利用されているが、近年は、地球温暖化問題を解決する低炭素社会の新たな非化石燃料としても注目されている。これまで非化石燃料としての工業利用のために、点火温度や燃焼速度の制御、あるいは NO_x 生成抑制といった機能を有し、熱的に安定でかつ安価な触媒開発が急務とされている[1]。触媒を介したアンモニア燃焼反応は様々な要因が関わる複雑な過程であり、反応サイトや詳しい反応機構は分かっていない。そのため、個々の要因についての解明のために、実験的なアプローチだけでなく理論的なアプローチが必要とされている。

本研究では、アンモニア燃焼の最初の素反応と考えられている触媒へのアンモニアの吸着と N-H 結合解離を明らかにするために、金属上でのアンモニア分解反応に注目した。

【計算方法】 本研究では、アンモニア分解反応[2]の活性が大きく異なる Ru, Ni, Pt, Cu 触媒に着目し、4 原子クラスターモデルを用いた理論計算から、反応性に関する知見を得ることを目指した。電子状態計算には TURBOMOLE を用い、汎関数には M06、基底関数には def-SV(P)を用いた。クラスターの安定構造を、GRRM (Global Reaction Route Mapping) 開発者版に実装された SC (Single Component)-AFIR (Artificial Force Induced Reaction)法を用いて探索した。その後クラスターへのアンモニアの吸着・解離構造を GRRM 開発者版に実装された MC (Multi Component)-AFIR 法および DS (Double-sphere)-AFIR を用いて探索した。その後 RePATH (GRRM に実装) を用いて経路の高精度化を行った。但し、解離した H は次の解離の際にクラスター上に存在しないと仮定した。各 N-H 結合解離過程の活性化自由エネルギーを比較し、活性序列の検討を行った。

【結果・考察】

アンモニア分解の律速段階は、Pt, Cu では N-H 解離、Ni では N₂ 会合脱離、Ru の場合は N-H 解離と N₂ 会合脱離であると報告されている[3]。計算の結果、Ru₄、Ni₄ では HN-H 結合解離、Cu₄ では HN-H 結合解離と N-H 結合解離が律速となり、先行研究[3]と異なる結果となった。しかし、アンモニア燃焼反応においてアンモニアの分解が NH₂ で止まると N₂ 生成の選択性が上がり、NH まで分解すると N₂O 生成の選択性が上がることが報告されている[4]。そのため、HN-H 結合解離の活性化障壁が高く、N-H 結合解離の活性化障壁の低い Ru₄、Ni₄ は NO_x 選択性の低いアンモニア燃焼触媒となり得ることが示唆された。なお、Cu の場合に対して、汎関数および基底関数依存性を見るために BP86/def-SVP, def2-SVP, def2-SVPD、PBE0/def-SV(P)を用いた結果を比較した。また、分散力の効果を見るために DFT-D3 法を利用した結果についても比較を行ったが、定性的な違いは見られなかった。

現在、吸着構造や遷移状態構造の各種パラメータと活性化障壁 $\Delta \Delta G$ との相関を調べ、金属ごとの傾向を明らかにすることを目指している。

【参考文献】

[1] S. Kiritoshi, et al., *RSC Advances*, **2018**, 8, 41491. [2] S. Hinokuma, et al., *Catal. Commun.*, **2019**, 123, 64. [3] J. C. Ganley, et al., *Catal. Lett.*, **2004**, 96, 117. [4] S. Yang, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 21500.