

3P048

アルカリ金属炭酸塩を担持させたすす燃焼触媒の反応機構についての理論的研究

(東大院工¹, 京大触媒電池²) ○今村 友信¹, 牛山 浩^{1,2}, 山下 晃一^{1,2}

Theoretical studies on the mechanism of alkali carbonate loaded on aluminosilicate catalysts for soot combustion

(Graduate School of Engineering, Univ. of Tokyo¹, Kyoto Univ. ESICB²)

○Tomoshi Imamura¹, Hiroshi Ushiyama^{1,2}, Koichi Yamashita^{1,2}

【背景と目的】

ディーゼルエンジンは燃料効率が良い内燃機関であり自動車などに広く利用されている一方で、大気汚染や健康被害の原因となるすすや NO_x などが排気ガス中に含まれており、これらの物質を無害化する必要がある。すす燃焼触媒は、炭素を主成分とするすすを酸化し CO₂ などに分解することで無害化する。現在、すす燃焼触媒の多くは NO_x を用いた酸化反応を利用しているが、環境規制などにより排気ガスの組成は変化しており、酸素による直接酸化を利用したすす燃焼触媒の必要性が高まっている。多くのすす燃焼触媒は Pt などの貴金属を多用しており、省資源やコストの観点から貴金属を用いない触媒の開発が望まれている^[1]。

上述のような酸素による直接酸化を利用したすす燃焼触媒として、小倉ら(2014)によってアルミノケイ酸塩の一種である Nepheline に K₂CO₃ などのアルカリ金属炭酸塩(M₂CO₃; M=アルカリ金属)を担持させた触媒(M₂CO₃/Nepheline 触媒)が報告されている^[2]。Nepheline と炭酸塩を熱処理することで、炭酸塩が Nepheline 表面上で安定化することが確認されている。すすの燃焼が促進される機構としては、炭酸塩のアルカリ金属カチオンから酸素分子へ電荷移動が生じ、酸素分子が解離しやすくなることで酸化反応が生じやすくなっているということが示唆されている^[2]。しかし、この触媒がすすの酸化反応を促進する機構は十分に解明されているとは言えない。

我々は、M₂CO₃/Nepheline 触媒のアルカリ金属炭酸塩がすすの燃焼を促進する機構を理論的に明らかにし、活性の向上を目指して研究を行った。

【手法】

前述のアルカリ金属カチオンから酸素へ電荷移動が生じるという機構を仮定して、触媒中のアルカリ金属カチオンを吸着サイトとして酸素が吸着した系の電子状態を計算・解析することで、反応性と関係があると考えられる電荷移動の大きさを定量的に評価し、その機構を明らかにする。

触媒のモデルとしては、図.1 に示すような水素終端された Nepheline(001)面のクラスタ上に M₂CO₃ 分子を担持させて構造最適化したものを用いた。このような方法で K₂CO₃ を Nepheline に担持させた系について、DFT/B3LYP/6-31G* レベルで計算を行った。加えて、アルカリ金属種の違いによる反応性の違いを考察するために、Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃ を担持させた系について、DFT/B3LYP/LanL2DZ レベルで計算を行った。計算パッケージにはすべて Gaussian09 を用いて計算を実行した。

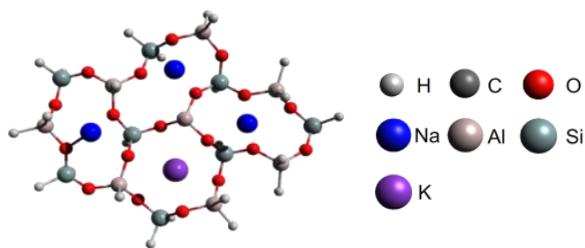


図.1 Nepheline(001)表面クラスター

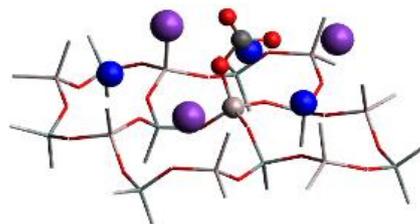


図.2 K_2CO_3 /Nepheline 触媒

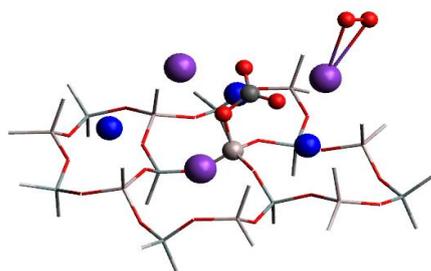


図.3 K_2CO_3 /Nepheline に O_2 が吸着した構造

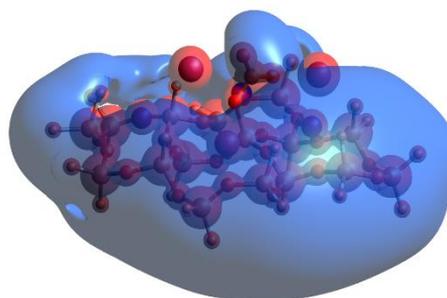


図.4 K_2CO_3 /Nepheline の静電ポテンシャル

【結果と考察】

K_2CO_3 /Nepheline の最適化された構造を図.2 に示す. ここで, Nepheline 骨格は固定して, K_2CO_3 の構造のみを最適化した. K_2CO_3 の吸着エネルギーは 6.35eV を示し, 比較的大きい値となっている. これは炭酸塩が Nepheline 表面で安定化しているという実験事実と一致している.

この触媒モデルの K カチオンを吸着サイトとして O_2 を吸着させた構造を図.3 に示す. このとき, 吸着の前後の各原子団について Mulliken の電荷解析を行ったところ, O_2 分子において -0.118 , Nepheline 表面において $+0.149$ となっており, Nepheline 骨格から酸素へ電子が移動していることが分かった.

酸素の吸着エネルギーは 0.34eV となっており, 表面吸着としては比較的小さい値を示す. 触媒表面における静電ポテンシャルは図.4 のようになっているとおり, Nepheline 骨格は負に帯電していることが分かる. 一方でアルカリ金属炭酸塩中のカチオンの周囲は正の電位を持っており, 吸着酸素分子との静電的な相互作用により吸着していることが分かる. さらに, O_2 が触媒に吸着した系について, 正準軌道を可視化して, O_2 の SOMO と頭わに混成している軌道を確認した. 吸着サイトの K カチオンの $3p$ 軌道が見られたことから, 触媒表面から吸着サイトの K カチオンを介して弱い電荷移動が起こるとい機構が理論計算により明らかになった.

【引用文献】

- [1] 高見 明秀, 触媒, **49**, No.4, 297-302 (2007)
- [2] Masaru Ogura et al., *ChemCatChem*, **6**, 479-484 (2014)