

令和元年6月3日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13843

研究課題名(和文) 多自由度強相関系におけるテンソルネットワークが拓く触媒表面反応の研究

研究課題名(英文) Study of catalytic surface reaction developed by tensor network in correlation electron systems

研究代表者

清水 幸弘 (SHIMIZU, Yukihiro)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70250727

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：自動車排気ガス浄化のための触媒の貴金属使用量削減や貴金属代替材料開発に資する指針を電子状態計算の立場から構築することを目的とした。貴金属触媒のd電子や助触媒の4f電子の電子相関効果を取り入れた電子状態計算を実施し、触媒機能と電子相関効果の関係を明らかにした。貴金属触媒と遷移金属触媒、および、セリアの第一原理計算により、貴金属とセリアの金属-担体相互作用において、触媒機能の高機能化にセリウムの4f電子の電子相関効果が寄与する機構を明らかにした。また、電子相関効果を取り入れた格子模型の基底状態のテンソルネットワークを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

年々厳しくなっている各国の自動車排気ガス規制に対応するために、排気ガス浄化触媒の高機能化が要請されている。そのためには触媒表面における電子状態と浄化反応機構に基づいた研究が必要である。触媒表面における分子の化学反応は、触媒や助触媒のd電子やf電子と分子との電子の授受により進行する。本研究において、局在性を持つd電子やf電子の電子相関効果が、触媒機能に寄与する機構の一端を明らかにした。また、第一計算手法において電子相関効果を取り入れるためのテンソルネットワーク手法を構築する萌芽研究を進めた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to establish a guideline for reducing the amount of precious metals used in catalysts for automobile exhaust gas purification and for developing alternative materials for precious metals from the viewpoint of electronic state calculation. We have carried out electronic state calculations incorporating the electron correlation effects of the d electrons of the precious metal catalyst and the 4f electrons of the co-catalyst, and clarified the relationship between the catalyst function and the electron correlation effect. First-principles calculations of precious metal catalysts, transition metal catalysts, and ceria reveal the mechanism that the electron correlation effect of 4f electrons of cerium contributes to the enhancement of catalytic function in noble metal and ceria metal-support interactions did. We also constructed a tensor network of the ground state of the lattice model incorporating the electron correlation effect.

研究分野：物性理論および触媒科学

キーワード：触媒活性 電子状態計算 電子相関効果 テンソルネットワーク

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

自動車の排気ガス（一酸化炭素、窒素酸化物、炭化水素など）は、貴金属ナノ粒子を酸化物に担持した触媒によって浄化されている。排気ガスの浄化は、触媒表面における一酸化炭素と炭化水素の酸化、および、酸化窒素の還元による無害化反応である。各国の排気ガス規制強化に対応するために、排気ガス浄化触媒の高機能化が要請されている。また、貴金属使用量削減や貴金属代替材料開発も求められている。そのためには、触媒の電子状態に基づいた触媒機能解明の研究が必要である。触媒における浄化反応は、排気ガス分子の電子と貴金属や遷移金属のd電子の授受により進行する。また、助触媒として実用化されているセリウム酸化物（セリア）においては、触媒の高機能化に4f電子の寄与が、光電子分光やX線吸収の実験から示唆されている。遷移金属のd電子やセリウムの4f電子が局在性を持つ故に、排気ガス分子との電子の授受において電子相関効果が触媒機能の優劣に関与することが予想される。

2. 研究の目的

自動車排気ガス浄化のための触媒の貴金属使用量削減や貴金属代替材料開発に資する指針を電子状態計算の立場から構築することを本研究全体の目的とした。全体の目的を達成するために次の個々の目的を設定した。自動車排気ガスの触媒反応における律速段階を電子状態計算の観点から調べる。触媒反応の律速段階の活性化エネルギーを貴金属や遷移金属で調べ、貴金属代替材料開発の指針を得る。金属の電子状態を単純化した強結合格子模型に電子相関を取り入れるためのテンソルネットワークを構築する。貴金属とセリアの金属-担体相互作用の機構を電子論の立場から解明し、金属-担体相互作用における電子相関効果の寄与を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 典型的な自動車排気ガス浄化反応としてロジウム表面におけるNO-CO反応を素過程に分け、各素過程の始状態と終状態の電子状態を第一原理計算により求めた。始状態と終状態の間にある遷移状態はナッジド・エラスティックバンド (NEB) 法により求め、NO-CO反応の律速段階とその活性化エネルギーを求めた。

(2) ロジウム表面におけるNO-CO反応の律速段階であったNO解離反応の活性化エネルギーを多数の金属表面において第一原理計算により求め、何が活性化エネルギーを決める因子となるかを調べた。特に、ニッケル表面におけるNO解離に電子相関効果が寄与するかを調べた。

(3) 強結合格子模型に電子相関を取り入れるために多重度模型の基底状態のテンソルネットワークを作り、イソメトリーとディスエレンタングラーを最適化する数値計算プログラムを開発した。

(4) セリア表面にロジウムを担持した系の電子状態計算を行い、金属-担体相互作用に関する次の2つの研究を実施した。セリアの酸素貯蔵・放出能力 (OSC) が金属-担体相互作用により変化するかを調べた。セリウムの電子相関効果に着目して、セリアに担持されたロジウムの電子状態計算により、金属-担体間の電子の授受を求め、NO解離における電子相関効果の寄与を調べた。

4. 研究成果

(1) ロジウム表面上でのNO-CO反応をNOとCOの共吸着、NO解離、CO酸化、二酸化炭素脱離、窒素脱離の素過程に分け、それぞれの活性化エネルギーを計算した結果、NO解離反応が律速過程であることがわかった。図1にそれらのエネルギープロファイルを示す。

(2) いくつかの金属表面でNO解離の活性化エネルギーを計算した。その結果、NO解離の活性化エネルギーは、酸素の吸着エネルギーと正の相関があることがわかった。一方、CO酸化の活性化エネルギーは、酸素の吸着エネルギーと負の相関がある。図2にそれらの相関関係を示す。すなわち、NO-CO反応においては、トレードオフとなる2つの素過程があることがわかり、貴金属代替材料開発に資する指針の1つを得ることができた。ニッケルの3d電子間の電子相関効果をGGA+Uのスキームで取り入れた場合には、NO解離の活性化エネルギーが、+Uを考慮しない場合に比べて0.1eV程度減少した。この値は、表面の分子移動における構造緩和によるエネルギーの変化に比べて小さい。

(3) 上記(2)の結果は、触媒反応のモデル化のためには表面のわずかな構造緩和による

エネルギー変化を第一原理計算で精密に取り扱うことが重要となることを示している。そのために本研究においては、第一原理計算にテンソルネットワークの手法を組み合わせる研究の基礎となる萌芽研究として基底状態のテンソルネットワークを最適化する計算機プログラムを作成した。小さな単位格子模型の計算では、実用的な計算時間でテンソルを最適化して基底状態を求めることができたが、触媒反応を調べるためのスーパーセル模型においては、テンソルの最適化が計算時間の点で困難となった。

(4) セリアにロジウムクラスターを担持した系のOSCを計算した結果、セリウムの電子相関効果により3価のセリウム状態が安定化することに起因して、電子相関効果がOSCを強めることがわかった。ロジウムと酸化セリウムの界面に電子溜まりができ、それが金属-担体相互作用のマイクロな機構であることがわかった。電子溜まりは、ロジウム-酸素-セリウムの結合における電子の授受により生じ、セリウムの4f電子の電子相関により電子溜まりが生じやすくなることを見出した。図3にこの系の差電子分布を示す。

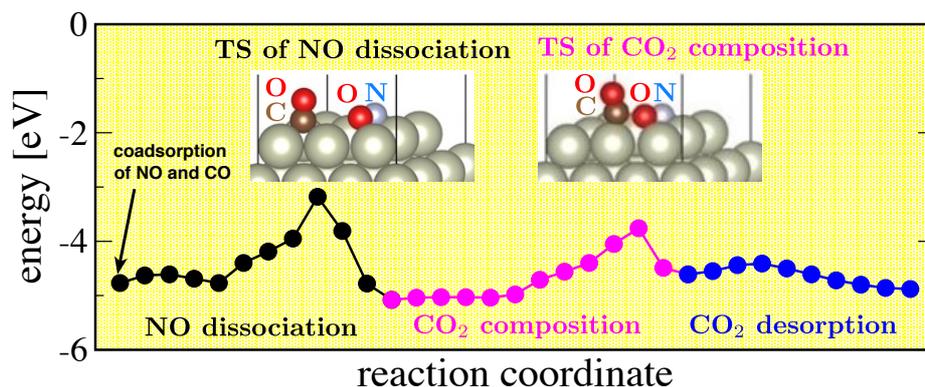


図1 NO-CO反応のエネルギープロファイル

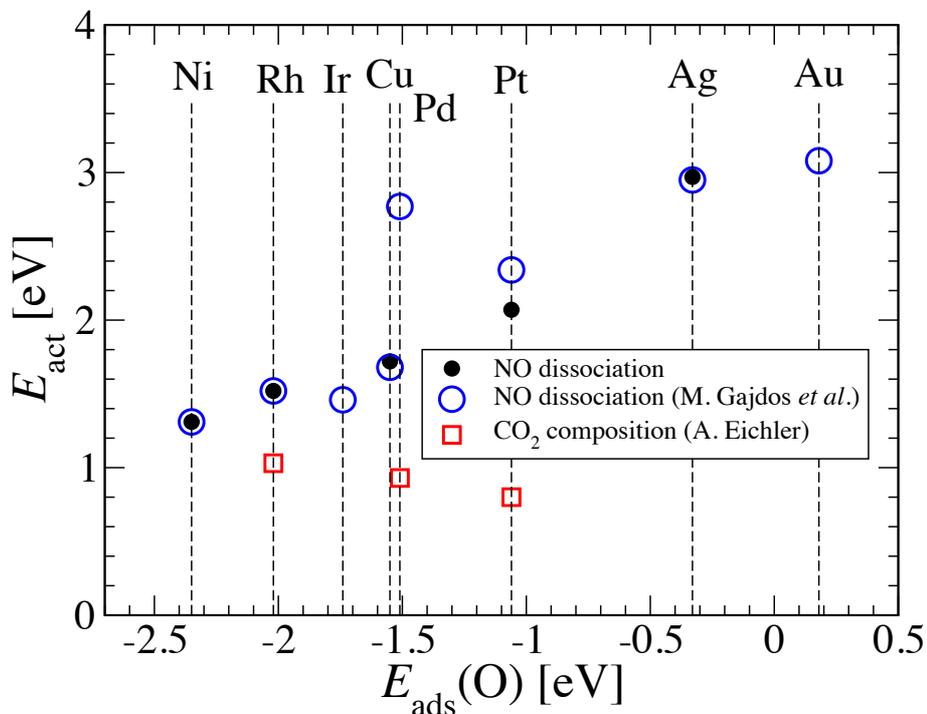


図2 NO解離とCO₂生成の活性化エネルギーと酸素の吸着エネルギーの相関

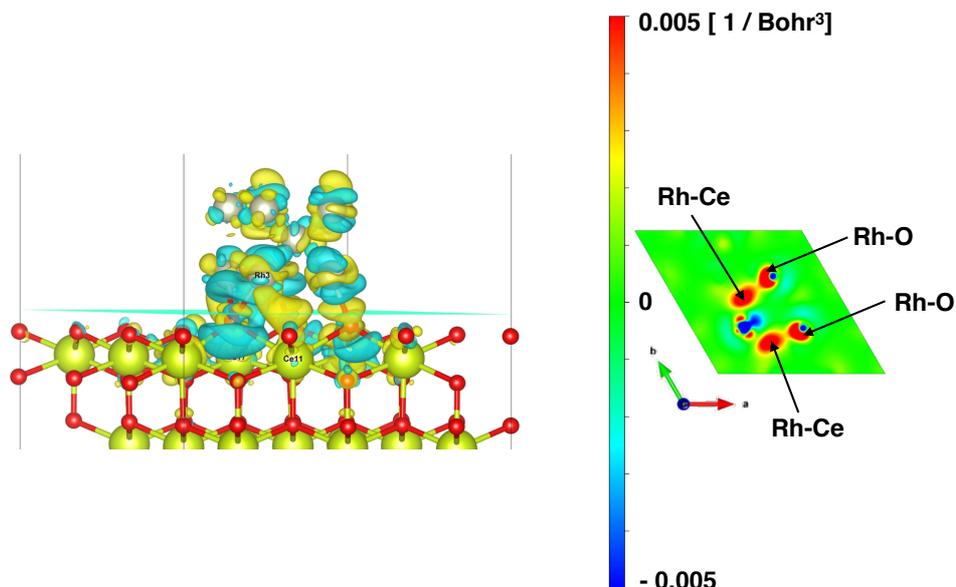


図3 セリアにロジウムクラスターを担持した系の差電子分布

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1件)

① Taisei Ito, Yukihiro Shimizu, Activation energy calculation of NO-CO reaction on rhodium surface by density functional theory, Catalysis Today、査読あり、332巻、2019年、272-279

DOI: 10.1016/j.cattod.2018.07.056

〔学会発表〕 (計 6件)

① 伊藤 大成、Rh(111)表面における NO-CO 反応に関する理論研究、応用物理学会、2017年

② 伊藤 大成、Rh表面上のNO-CO反応に対する電子状態計算、触媒討論会、2017年

③ Taisei Ito, Electronic state calculation of NO-CO reaction on rhodium surface, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis、2017年

④ 伊藤 大成、密度汎関数理論によるRh表面における NO-CO反応の活性化エネルギー計算、触媒討論会、2017年

⑤ Taisei Ito, Activation energy calculation of NO-CO reaction on rhodium surface by density functional theory, International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth、2017年

⑥ Taisei Ito, Activation energy calculation of NO-CO reaction on rhodium surface by density functional theory, The 8th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials、2017年

6. 研究組織

(1)研究分担者
なし

(2)研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。