

令和 4 年 5 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04935

研究課題名(和文)白金族三元触媒における金属・金属酸化物接合効果の統合理論

研究課題名(英文) Unified theory of metal-oxide interactions for platinum-group three-way catalysts

研究代表者

古賀 裕明 (Koga, Hiroaki)

大阪大学・理学研究科・招へい研究員

研究者番号：80519413

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：白金族三元触媒は排ガス浄化触媒として広く用いられている高機能物質である。三元触媒は複数種の白金族ナノ粒子を金属酸化物粒子に担持した異種接合物質であり、その仕組みを理解するにはサイズ効果や金属・担体相互作用など、様々な物理的・化学的效果を包括的・統一的に解明することが求められる。本研究では、白金族元素5種、クラスターサイズ2種、金属酸化物3種を組み合わせた30種類のモデル系に対して電子状態計算を実行し、金属クラスター電荷量やNO吸着エネルギー、NO解離遷移状態エネルギーなど様々な物理量を多面的・多次的に解析した。その結果、担体酸化物のルイス塩基性がNO解離活性に重要であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

白金族三元触媒は、貴金属クラスターと金属酸化物粒子という大きく異なる物質を接合したヘテロ接合系として、表面・界面科学の興味深い研究対象である。金属種、クラスターサイズ、担体との接合構造など、様々なパラメータが複雑に関与しており、このような複雑系に対する有効な計算科学アプローチを確立することは、今後の計算科学・物質科学の発展に必要不可欠である。また、白金族三元触媒は今日の自動車社会においては大気汚染防止の要となる物質であり、ここで得られた知見は更なる活性向上と貴金属担持量低減のため極めて重要である。

研究成果の概要(英文)：Platinum-group metal (PGM) three-way catalysts are widely used for treating exhaust gases from gasoline engines. These catalysts are uniquely heterogeneous systems consisting of PGM clusters and metal oxide particles. To understand their workings, numerous physical and chemical effects such as size effects and metal-support interactions need to be clarified consistently and comprehensively. In the present study, electronic-structure calculations were performed on thirty combinations of five PGMs, two cluster sizes, and three metal oxides. Multi-faceted, multi-dimensional analysis of various physical quantities (cluster charges, NO adsorption energies, and dissociation transition-state energies, etc.) was carried out. Consequently, the Lewis acidity of the metal oxide has been identified as the key factor for the NO reduction activity.

研究分野：物質科学

キーワード：表面科学 自動車触媒 金属・金属酸化物接合 貴金属クラスター NOx還元反応 電子状態計算

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

プラチナ、パラジウム、ロジウムなどを金属酸化物に担持した白金族触媒は、ガソリンエンジン排気ガス中の NO, CO, 炭化水素を同時除去する"三元触媒"として、大気汚染防止の要となる機能性化学物質である。同時に白金族担持触媒は、貴金属クラスターと金属酸化物担体というスケールも電子構造も異なる物質を接合したヘテロ接合系として、表面・界面科学の興味深い対象である。

白金族をセリア CeO<sub>2</sub> に担持すると、強い金属・担体相互作用が生じることが知られており [Nagai et al., J. Catal. 242 (2006) 103], 担体効果の積極的活用による転化率向上と省貴金属化が期待されている。そのためには金属・担体相互作用の詳細を電子論・原子論レベルで解明することが重要である。しかし現実の三元触媒では、粒径・分散度・形状や担体粒子との接合構造など、無数のパラメータが存在するので、一つ一つを計算科学により高精度に再現し、しかも反応機構の正確なルートマップを決定するのは極めて困難である。

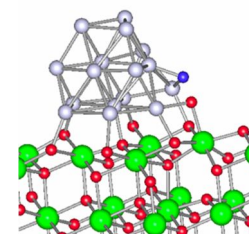
### 2. 研究の目的

このような複雑系に対しては、前述のような real physics アプローチよりも、シンプルなモデルで多くの特徴量を計算し、様々な物理的・化学的效果を多次的に捉える informatics アプローチが適している。本研究の目的は、白金族元素、金属クラスターサイズ、担体酸化物など様々なパラメータを変化させた際に、触媒系の荷電状態や吸着特性・反応性がお互いに影響しながらどのように変化するのか、電子状態計算に基づいて統一的・包括的描像を得ることである。また、ここで得られた描像を基に、排ガス浄化触媒改良の方向性を示すことを目的とする。

### 3. 研究の方法

白金族元素 5 種類 (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir), 金属クラスターサイズ 2 種類 (10 原子と 16 原子), 金属酸化物担体 3 種類 (セリア CeO<sub>2</sub>, ジルコニア ZrO<sub>2</sub>, ハフニア HfO<sub>2</sub>) を組み合わせた 30 種類の担持触媒モデル系に対して、スピン偏極密度汎関数計算 (DFT 計算) を実行した。GGA-PBE 型交換相関汎関数を用い、イオンコア・価電子相互作用は PAW 法により取り扱った。平面波基底を用い、カットオフエネルギーを 400 eV とした。Ce<sup>4+</sup> から Ce<sup>3+</sup> への還元を取り扱うため、4f 軌道に U = 4.5 eV のオンサイトクーロン相互作用補正を適用した。また、金属酸化物のイオン結合性を再現するため、Zr 4d と Hf 5d にも U = 4.0 eV を適用した。構造最適化には共役勾配法、遷移状態計算にはダイマー法を用いた。電荷解析には Bader 法を用いた。

DFT 計算では金属酸化物の周期スラブ模型に 10 原子ないし 16 原子の白金族クラスターを担持したものをモデルとして用いた。周期スラブ模型 (81 原子) には (111) 面 3×3 周期、厚さ 3 層 (底 1 層固定), 真空層約 1.3 nm のものを用いた。10 原子クラスターとして半球状のものを用い、16 原子クラスターとして 20 原子四面体クラスターの頂点を取り除いたものを用いた。NO 吸着状態・解離遷移状態のエネルギーは、NO 脱離状態を基準として計算した。計算例として、Rh<sub>16</sub>/ZrO<sub>2</sub> の perimeter サイトにおける NO 解離遷移状態を右図に示す。



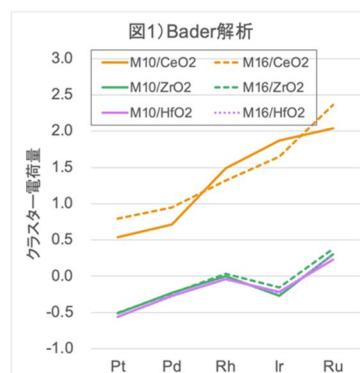
なおセリア表面では担持した金属クラスターから供与された電子が一部の Ce サイトに局在して Ce<sup>3+</sup> サイトを生じるが、計算では Ce<sup>3+</sup> サイトの数や分布が異なる複数の状態が得られることがある。このような場合はもっともエネルギーの低い状態を採用した。

### 4. 研究成果

#### (1) 白金族クラスター・担体酸化物間の電子授受

金属クラスター・担体間の電子授受は、クラスター・吸着分子間の電子授受に影響して触媒活性に影響を及ぼす。金属クラスター上の電荷量がサイズや担体種にどのように依存するのか調べるため、分子が何も吸着していない状態の担持クラスター模型に対して Bader 電荷解析を実行した。金属種を横軸として結果をプロットすると図 1 のようになる。セリアに担持した金属クラスターは正電荷を帯びているのに対し、ジルコニアやハフニアに担持したクラスターは中性か負に帯電している。金属種依存性はサイズ・担体種に関係なくほぼ一定の傾向を示しているが、セリアに担持した場合は Ir が Rh よりプラス側にあるのに対し、ジルコニアやハフニアに担持した場合は逆になっている。また、10 原子と 16 原子の線について相関係数をとると、セリア (相関係数 0.92) では若干のサイズ依存性が認められるのに対し、ジルコニア (相関係数 0.99) やハフニア (相関係数 1.00) ではほとんど差がない。

金属・担体間の電子授受には、担体酸化物のルイス塩基性と、酸化還元特性の二つの要因がある。ジルコニアとハフニアはカ

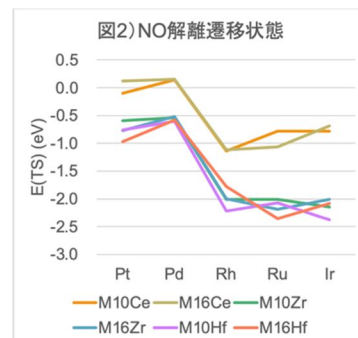


チオンの電荷が4価に固定された「還元不可能な酸化物」なので、金属クラスターと接している酸素アニオンのルイス塩基性で電子授受の大きさが決まる。ZrとHfは同じ4族元素であり、イオンサイズもほぼ同じである(ランタノイド収縮によりHfがわずかに小さい)。よってジルコニア担体とハフニア担体の差はほとんどなく、貴金属性の強いPt, Pd, Irが負に帯電し、比較的弱いRhとRuが中性か正に帯電している。

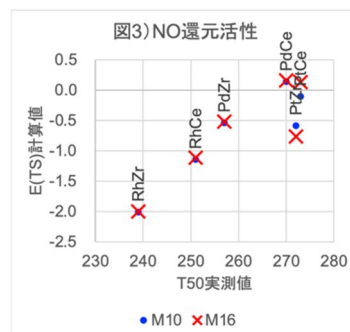
対してセリアは「還元可能な酸化物」なので、貴金属クラスターからでも電子を奪うことができる。スピン電荷分布で確かめると、Pt<sub>10</sub>とPd<sub>10</sub>は2個、Rh<sub>10</sub>は4個、Ir<sub>10</sub>は6個、Ru<sub>10</sub>は5個の還元サイト(Ce<sup>3+</sup>サイト)を生じていた。IrがRhより多くの還元サイトを生じているため、ジルコニアやハフニアに担持した場合と傾向が逆になっている。一方、Ru/CeO<sub>2</sub>がIr/CeO<sub>2</sub>より還元サイトの数が少ないにもかかわらず正電荷が大きくなっていることから、ルイス塩基性の寄与も大きいことがわかる。このように、同じ結晶構造を持つ複数種の担体に対して担持クラスターの電荷を比較することにより、担体のルイス塩基性と酸化還元特性が担持クラスターの荷電状態にどのような影響を与えるのか、明らかにすることができた。

## (2) Perimeter サイトにおける NO 解離活性

セリア及びジルコニアに担持した Pt, Pd, Rh の4原子クラスターに対する予備研究では、クラスターと担体の接合界面周縁部(perimeter サイト)における NO 解離遷移状態のエネルギー E<sub>TS</sub> が、研究協力者の実験で測定された N<sub>2</sub> 転化率 50%到達温度 T<sub>50</sub> と相関しているという結果が得られた。Perimeter サイトにおける E<sub>TS</sub> が、NO 還元活性の重要な指標となっていることを示唆している。そこで、金属種や担体種やクラスターサイズを変えた様々な系に対し perimeter サイトにおける NO 解離遷移状態を計算し、E<sub>TS</sub> がこれらのパラメータにどのように依存するのか、総合的に検討した。図2に E<sub>TS</sub> の金属種依存性を示す。このグラフから明らかなように E<sub>TS</sub> は金属種依存性が強く、Pt や Pd で高く Rh, Ru, Ir で低くなっている。また、セリア担持とジルコニア担持の差が 1 eV 程度あるのに対し、ジルコニア担持とハフニア担持の差は大きくない。サイズ依存性も比較的小さく、10 原子の線と 16 原子の線の相関係数はセリアで 0.96、ジルコニアで 0.99、ハフニアで 0.93 となっている。セリアとジルコニア・ハフニアの差が大きいことは、図1の傾向から予想される場所であるが、図2ではサイズ効果がより強調された結果となっている。白金族元素の中では Pd のサイズ依存性・担体依存性が最も小さくなくなり、担体の選択や分散度の改善による活性向上が難しいことを示唆している。

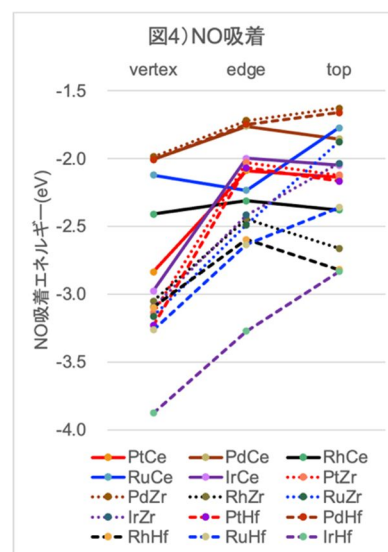


10 原子・16 原子クラスターに対する E<sub>TS</sub> 計算値と T<sub>50</sub> 実測値の相関を図3に示す。Pd や Rh では計算値と測定値がよく相関していることがわかる。サイズや形状などを仮定したシンプルな担持クラスターモデルでも、現実の触媒の特性をある程度再現できることを示唆している。



## (3) NO 吸着エネルギーサイト依存性とサイズ効果・担体効果

サイズ効果・担体効果・金属依存性について多面的に検討するため、10 原子クラスター第二層の vertex, edge, top の各サイトにおける NO 吸着エネルギーを、金属 5 種 × 担体 3 種の 15 種の組み合わせに対して計算した。結果を図4に示す。これらの吸着サイトはそれぞれ 1 配位, 2 配位, 3 配位の吸着構造となっており、そのエネルギーの大小関係は貴金属の電気陰性度や d 軌道の広がり等、細かな差異を反映したものとなる。グラフから読み取れるように、配位数が小さいほど NO 吸着が強くなり、Ru/CeO<sub>2</sub> のような例外を除くと vertex サイトが最安定である。top サイトが edge サイトより安定になることはあるが、最安定になるケースはない。Perimeter サイト E<sub>TS</sub> との関連でみると、E<sub>TS</sub> が高い Pd は NO 吸着も弱いが、同じく E<sub>TS</sub> が高い Pt では NO 吸着がそこそこ強くなっており、単純ではない。しかし、Pd や Pt は担体依存性があまりないのに対し、Ir, Ru, Rh では担体によって吸着エネルギーに差が生じており、特に Ir で担体間の差が著しい。Perimeter サイト E<sub>TS</sub> は Pt と Pd で高く、Rh, Ru, Ir で低くなっており、NO 解離活性と NO 吸着エネルギー・担体依存性の間に関連性があることを示唆している。



## (4) セリア担持系における酸素欠陥の効果

セリアは「還元可能な酸化物」であるので、CO 酸化により perimeter サイトに生じた酸素欠陥が NO 還元に使われる

redox 反応機構が想定される。しかし 10 原子担持モデルを使って DFT 計算したところ、酸素欠陥は perimeter サイトよりもクラスターの真下に生じやすく、直接的に反応に関与することができない。また、担体還元により生じた負電荷もクラスター底面に局在するので、NO 解離  $E_{TS}$  にはあまり影響しない。実際の三元触媒におけるセリアは、三元反応条件を量論比に維持する酸素バッファとして重要な役割を果たすが、Ce サイト自体が活性点として働くわけではないようである。

#### (5) 金属酸化物表面の Mn を活性サイトとする NO 解離反応機構

以上の結果から、金属酸化物が NO 解離活性を決める上で重要であるものの、Ce 自体の redox サイトとしての可能性は限定的であることがわかった。研究協力者の実験グループでは、Pd 吸着 MnO 表面や、CaO-MnO 複合酸化物表面の NO 解離活性が高いという結果が得られており、Ce よりも Mn を活用する方が有望である。これら金属酸化物表面における NO 解離反応過程を DFT 計算により詳しく調べたところ、MnO(111)表面では NO 解離障壁が 1.17 eV と低く、Pd 原子が吸着したサイトではさらに 0.71 eV まで障壁が下がることがわかった。また、CaO(111)表面では  $2NO \rightarrow N_2O + O$  反応の障壁が 1.23 eV であり、Mn 置換したサイトでは 0.19 eV まで下がるという結果を得た。排ガス浄化触媒の省貴金属化・非貴金属化を実現するための重要な鍵となる結果である。

#### (6) 総括

担体効果に関する統一的理論を構築するには、電荷量や NO 吸着エネルギー、解離遷移状態エネルギーなど、様々な特徴量を総合的・多次的に見るのが効果的である。本研究により、白金族触媒の担体効果には担体酸化物の酸化還元特性とルイス塩基性の二つの側面があり、セリアのように電子を奪う還元性担体よりも、ジルコニアやハフニアのように電子を与える塩基性担体が NO 解離活性に寄与することが示唆された。また、セリア表面 Ce サイトの redox 特性はあまり良好でなく、MnO 表面や CaO-MnO 表面の Mn サイトの NO 解離特性が優れていることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hosokawa Saburo, Oshino Yudai, Tanabe Toyokazu, Koga Hiroaki, Beppu Kosuke, Asakura Hiroyuki, Teramura Kentaro, Motohashi Teruki, Okumura Mitsutaka, Tanaka Tsunehiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Strong Metal-Support Interaction in Pd/Ca <sub>2</sub> AlMnO <sub>5</sub> : Catalytic NO Reduction over Mn-Doped CaO Shell	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 7996 ~ 8003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c01559	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hosokawa Saburo, Shibano Takuya, Koga Hiroaki, Matsui Masafuyu, Asakura Hiroyuki, Teramura Kentaro, Okumura Mitsutaka, Tanaka Tsunehiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Excellent Catalytic Activity of a Pd Promoted MnOx Catalyst for Purifying Automotive Exhaust Gases	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 4276 ~ 4280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201902385	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Koga Hiroaki, Hayashi Akihito, Ato Yoshinori, Tada Kohei, Hosokawa Saburo, Tanaka Tsunehiro, Okumura Mitsutaka	4. 巻 508
2. 論文標題 Facile NO-CO elimination over zirconia-coated Cu(110) surfaces: Further evidence from DFT+U calculations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 145252 ~ 145252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2020.145252	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Koga Hiroaki, Hayashi Akihito, Ato Yoshinori, Tada Kohei, Hosokawa Saburo, Tanaka Tsunehiro, Okumura Mitsutaka	4. 巻 332
2. 論文標題 Effect of ceria and zirconia supports on NO reduction over platinum-group metal catalysts: A DFT study with comparative experiments	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 236 ~ 244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2018.07.023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 KOGA Hiroaki, TADA Kohei, HAYASHI Akihide, ATO Yoshinori, OKUMURA Mitsutaka	4. 巻 18
2. 論文標題 NO-CO Reaction Over Metal-supported Ultrathin Oxide Films: Evaluating Novel Catalysts by Density-functional Theory Calculations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 1~8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2018-0039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計3件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 古賀裕明、多田幸平、林亮秀、安渡佳典、奥村光隆
2. 発表標題 白金族三元触媒における担体効果の密度汎関数法による検討(2)
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古賀裕明、多田幸平、林亮秀、安渡佳典、奥村光隆
2. 発表標題 ジルコニア超薄膜で覆われた銅表面におけるNO-CO触媒反応-密度汎関数計算による検討-
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古賀裕明、多田幸平、林亮秀、安渡佳典、細川三郎、奥村光隆
2. 発表標題 白金族三元触媒における担体効果の密度汎関数法による検討(1)
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

researchmap 研究者ページ  
<https://researchmap.jp/sqrt19>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	細川 三郎  (Hosokawa Saburo)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------