

実験と第一原理計算および マテリアルズインフォマティクスの 統合フローによる自動車排ガス用合金触媒の探索

Search for Alloy Catalyst for Automobile Exhaust Gas by Means of Integrated Flow
of Experiments, First-principles Calculation, and Materials Informatics

廣瀬 哲¹
Satoshi HIROSE
竹折 浩樹¹
Hiroki TAKEORI

三上 仁志¹
Hitoshi MIKAMI
岡山 竜也¹
Tatsuya OKAYAMA

迫田 昌史¹
Masafumi SAKOTA

要 旨

ABSTRACT

自動車排ガス浄化用触媒に用いられる貴金属使用量を低減できる合金触媒の探索を効率的におこなう新たなフローを構築した。このフローの特徴は、従来からおこなわれてきている触媒活性試験や光電子分光法など実験的手法と、計算機を用いた第一原理計算ならびにマテリアルズインフォマティクスそれぞれの特徴を機能的に統合したことである。まず初めに実験と第一原理計算を併用して一酸化窒素の還元反応解析をおこない、触媒性能指標となる電子状態密度を設定した。次にその電子状態密度を目的変数として、マテリアルズインフォマティクスと第一原理計算を用いて二元系合金触媒の性能序列を予測した。そして性能上位と計算された十数種類の二元系合金触媒を実際に合成し性能測定をおこなった。その結果、現在触媒の活性金属として主に用いられているパラジウム触媒より高性能を発揮する合金触媒を創出することができ、統合フローの有用性を確認できた。

A new integrated flow has been developed that makes it possible to efficiently search for alloy catalysts that reduce the amount of precious metals employed in catalysts for the purification of automotive exhaust gases. The distinctive feature of this flow is that it functionally integrates the properties of the conventionally performed test methods such as catalyst activation tests and X-ray photoelectron spectroscopy with those of first-principles calculations and materials informatics, performed using computers. First, experiments and first-principles calculations were used together in order to conduct an analysis of the nitrogen monoxide reduction reaction, and a density of state was set to function as an index of material performance. Next, the performance rank of binary alloy catalysts was predicted using first-principles calculations and materials informatics, with this density of state as the target variable. More than 10 binary alloy catalysts calculated as displaying performance in the top rank were actually synthesized and their performance was confirmed. The results showed that it was possible to create an alloy catalyst that displayed a higher level of performance than a catalyst using palladium, the main active metal in use in current catalysts, demonstrating the usefulness of the integrated flow.

1. まえがき

近年の世界的な地球環境保全に対する要求の高まりに応じて、走行中の自動車の排ガスに含まれる二酸化炭素(CO₂)ならびに一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO_x)の排出量のさらなる低減が求められている。走

行中のCO₂排出量低減に関しては、ハイブリッド車に代表される車両の電動化により実行力ある対策が推進されている⁽¹⁾。それに対しCO、HC、NO_xの排出量低減は三元触媒を用いた後処理により対応している⁽²⁾。その触媒材料はアルミナなどの酸化物の表面に白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)という貴金属の微細粒子を高分散に担持し

¹ 先進技術研究所

た状態で用いられている (Fig. 1). それら貴金属の資源量は元来少なく、調達リスクが高い物質⁽³⁾であり、今後の世界的な自動車排ガス規制強化と新興国における自動車販売台数の増加に対応するために貴金属使用量の低減が求められている。

そのため、従来から触媒の浄化活性種となる貴金属の有効活用に観点を置いた種々のアプローチがおこなわれてきている。その代表的な例が、貴金属を担持する酸化物の改良である⁽⁴⁾。これらのねらいの一つは自動車排ガスのような高温かつ酸化還元雰囲気変動が大きい環境下においても酸化物上の貴金属粒子を高分散状態で維持し続けるというものである。ただし分散性向上には原理的に限界があると考えられる。その他のねらいとしては、担体効果⁽⁵⁾と呼ばれる担持金属と酸化物の相互作用による浄化性能向上がある。しかしその機能発現メカニズムは未解明な部分が多く、効果も不明確なのが現状である。今後このような触媒の酸化物改良アプローチだけで、排ガス浄化用触媒の貴金属の総使用量をさらに低減していくことは容易ではない。

一方、別のアプローチとして活性種自体の改良が考えられる。活性種には経験的に貴金属元素だけが極めて有効であることはよく知られている。しかし貴金属だけが有効に働くメカニズムの解明はまだ不十分であり、酸化物と比べて材料開発も進んでいなかった。その理由として触媒反応は非常に速く進行するため、実験的手法だけではメカニズム解明に限界があったと考えられる。そのため新たな活性種の探索手法は、理論にもとづくというよりは、それまでの経験や知見に頼った実験的手法が主となり材料開発に時間を要していた。

しかし、近年、計算機能力の飛躍的な向上により材料の研究開発環境が大きく変わってきている。

一つはガスと活性金属の反応メカニズム解明に対して第一原理計算を用いた電子状態解析によるアプローチが盛んにおこなわれるようになってきたことである⁽⁶⁾⁻⁽¹²⁾。ただし現状は自動車排ガスのように反応ガス成分が多数あり、酸化還元反応が共におこるような複雑な触媒反応すべてをシミュレートしようとするとは莫大な計算コストがかかり現実的ではないため計算対象を絞る工夫が必要である。

もう一つは膨大なデータを容易に扱える機械学習を使ったマテリアルズインフォマティクスと呼ばれる広範囲を効

率的に探索できる手法が活発に用いられるようになってきていることである^{(13), (14)}。この手法は、適切な目的変数と説明変数を準備することができれば、今までの経験や知見の範囲を超えた材料探索が可能となる。ただし、触媒の活性種探索に応用するためには、反応メカニズムに則った目的変数と説明変数を設定する必要がある。

そこで本研究では近年、急速に進化してきている材料研究開発環境を活用し、実験、第一原理計算とマテリアルズインフォマティクスを統合した探索フローの構築を目指すと同時に、今まで比較的材料開発が進んでいなかったと考えられる触媒の活性種の改良に着目した。そして、貴金属使用量の低減と浄化性能の維持向上を同時に達成する合金活性種の効率的な探索とその実証を目的とした。

2. 材料探索コンセプトと統合フロー

本材料探索のコンセプトは、計算機能力を最大限利用し第一原理計算とマテリアルズインフォマティクスによって実験を極力減らして材料探索を効率的におこなうことである。そのため次のような統合フローを検討した。

はじめに実験と第一原理計算を用いて材料探索指標となる電子状態密度を設定する。次に第一原理計算とマテリアルズインフォマティクスを繰り返し活用し高性能となり得る材料を絞り込む。そして最後に候補材料を実際に合成し性能確認を実施し確定する。

このように材料スクリーニングの大部分を計算でおこなうことで、通常実験において一度に合成可能な水準数は限られているため、探索範囲を広げると材料合成と性能試験の実施回数が増えて時間を要するという実験の探索の課題を解消する。また第一原理計算の課題である計算条件設定については、実験的に浄化性能と相関のある反応を計算条件とした。そしてマテリアルズインフォマティクスで課題となる反応メカニズムに則した目的変数と説明変数の設定については、実験と第一原理計算で確認した実際の触媒性能とリンクする電子状態密度を目的変数とし、説明変数には元素の化学的基礎パラメータを設定した。以上のように、実験の課題は計算で、また計算の課題は実験を用いて補い合うことで実験と計算のかい離を防ぎ、機能的に統合した探索フローの構築を目指した。

そこで探索フローの比較を Fig. 2 に示す。従来の探索フローでは材料合成と触媒活性試験を実験的に繰り返し、性能が高い材料を探索する。そのため探索範囲が増えるほど期間が長期化する状況となり得る [Fig. 2(a)]。一方で今回検討した統合フローは、既に合成できている材料を用いて絞り込んだ条件のもと、計算で材料を探索し、高性能が見込まれる材料のみ実際に合成して性能を確認する。そのため広範囲の探索を比較的短期間で実施できるとともに実際の材料合成数を極力減らすことができる [Fig. 2(b)]。

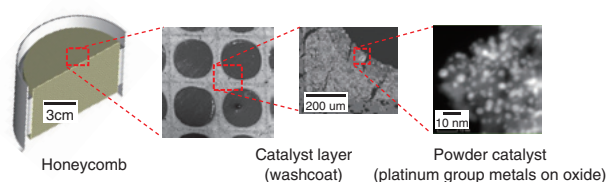


Fig. 1 Layout of catalyst material in exhaust system

なお本研究では CO や HC の酸化反応より熱力学的に不利な還元反応であるため、浄化が進行しにくいと言われている⁽¹⁵⁾一酸化窒素 (NO) を対象とし、三元性能の中で重要な NO-CO 反応に着目した。また NO 還元反応の経路のなかでも最重要とされている^{(16), (17)}NO の解離吸着反応を対象として実験と第一原理計算による反応解析をおこなった。材料探索の目的変数とする電子状態密度を実際に変化させて具現化する手法としては、活性金属の合金化により電子状態密度の制御をおこなうこととした。今回は合金の基本となる二元系組成で探索を実施した。

以下に本研究で提案する統合フローに沿った具体的な取り組み内容を示す。

(1) 実験による触媒反応と活性金属の電子状態密度の相関性の把握

触媒活性試験と吸着種解析ならびに電子状態密度の解析により NO の還元性能と触媒金属の電子状態密度の相関性確認を実験的におこなう。

(2) 第一原理計算による反応の電子状態密度解析

第一原理計算を用いて、反応に関与する電子状態密度を解析し、マテリアルズインフォマティクスを用いて材料探索する際に目的変数とする局所電子状態密度 (Local Density of State: LDOS) 指標を設定する。

(3) マテリアルズインフォマティクスによる合金探索

LDOS 指標を目的変数として、比較的データ数が少なくても予測精度が優れるスマートマテリアルズインフォマティクス (SMI)⁽¹⁸⁾と第一原理計算を繰り返し用いて高性能となり得る二元系合金を計算で探索する。

(4) 二元系合金触媒の合成とキャラクタリゼーション

計算で性能上位となった二元系合金組成を実際に合金触媒として合成する。そして合金化状態ならびに電

子状態密度を実験で確認する。

(5) 二元系合金触媒の性能評価

触媒活性試験により実性能を評価する。

以降に上記五つのパートごとに研究内容を紹介する。

3. 材料探索手法と結果

3.1. 実験による触媒反応と活性金属の電子状態密度の相関性の把握

3.1.1. 実験方法

(1) 触媒合成手法 6 種類の単金属触媒を一般的な水溶液による含浸担持手法により作製した。触媒の酸化物にはすべて γ - Al_2O_3 を使用した (Table 1)。

(2) 触媒性能評価 触媒活性試験は常圧固定床流通式反応装置にてモデルガスを用いておこなった。触媒重量は 100 mg, ガス総流量は 400 ml/min とした。前処理として 500°C で還元処理を施した後、触媒性能評価を 500°C から 50°C 刻みで温度を下げながらおこなった。模擬排ガス条件 (Table 2) と排ガスにおける NO 還元反応の代表的な反応性を評価するための NO-CO 条件 (Table 3) の 2 種類の反応ガス条件で実施した。

(3) 吸着種解析 NO の解離特性の指標となるイソシアネイト (NCO) 種の吸着量測定をおこなった。拡散反射法 (Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy: DRIFTS) で NO-CO 逐次反応形式にて実施した。前処理として 500°C で還元処理を施した後 200°C へ降温した状態で本測定を実施した。ガス流通手順としては NO を流通した後 N_2 にてパージし、CO を流通した後 N_2 でパージした後、2210 cm^{-1} 付近の NCO 種ピーク強度測定を実施した。

(4) 触媒の電子状態解析 電子状態解析には X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) を用いた。測定条件は、真空雰囲気下で MONO (Al) 線源、電圧 15 kV, 電流 10 mA, 測定エネルギー帯は -15 eV から 40 eV までとした。サンプルは前処理として 500°C で還元処理をおこなった後、不活性ガス雰囲気で大気非暴露状態を維持したまま測定装置に導入し測定した。

3.1.2. 実験結果

最終的には排ガス環境下で使用されるため、模擬排ガス条件と NO-CO 条件で NO 還元性能にかい離が生じないことを事前に触媒活性試験にて確認した (Fig. 3)。その結果、模擬排ガス条件と NO-CO 条件における NO 還元率の傾向には相関があることが示されたため、以降は NO-CO 条件で解析を進めることにした。

次に NO 還元の重要な反応経路と言われている解離による反応パスイメージを Fig. 4 に示す。実験的に NO の解離反応と還元性能の相関を調べるため、解離特性を DRIFTS にて評価した。その際、直接的に N 原子や O 原子を観測で

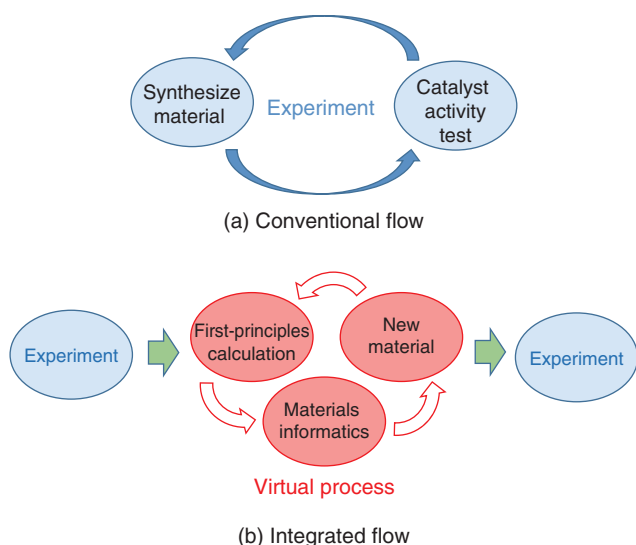


Fig. 2 Comparison of material search flows

Table 1 Sample catalyst

Catalytic active metal	Support oxide
Pd, Pt, Rh, Cu, Ag, Nd	γ -Al ₂ O ₃

Table 2 Simulated exhaust gas composition

Gases	Concentration
NO (ppm)	500
CO (ppm)	5000
C ₃ H ₆ (ppm)	400
H ₂ (ppm)	1700
O ₂ (ppm)	4900
CO ₂ (%)	14
H ₂ O (%)	10
N ₂	Balance

Table 3 NO-CO gas composition

Gases	Concentration
NO (ppm)	1000
CO (ppm)	1050
N ₂	Balance

きないため、解離吸着したN原子にCOが結合して生成されるNCO種の吸着強度を解離特性として評価した。

その結果、NO解離特性とNO還元率には高い相関が認められた (Fig. 5)。よってNOの解離反応は、NO還元反応にとって重要な反応であることを確認した。

一般的に分子の解離現象の駆動力は、NOのように不対電子を持つ分子の場合、反結合性軌道への電子供与による不安定化が考えられる (Fig. 6)⁽¹⁹⁾。

その供与電子の供給源は、NO分子が吸着する触媒金属と捉えるのが合理的である。よって、触媒金属からNO分子への電子供与により解離反応が発現し、その電子供与の起こりやすさ、起こりにくさは触媒金属の電子状態密度に

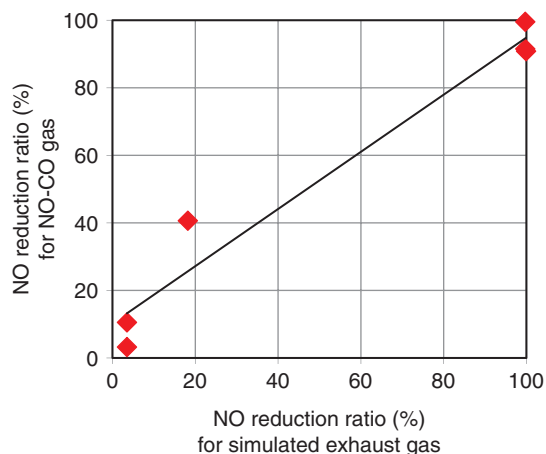


Fig. 3 Correlation between purification ratio for NO-CO gas and simulated exhaust gas

依存すると考えた。そのため触媒金属の電子状態密度の違いによりNOの解離特性にも違いが出ていと推察した (Fig. 7)。そこでXPSで触媒の価電子帯の電子状態解析をおこなった。そして触媒の酸化物の影響を差し引いて触媒金属のみの価電子帯の電子状態密度 (Indexed valence 値) とNOの解離特性の相関性確認を実施した。

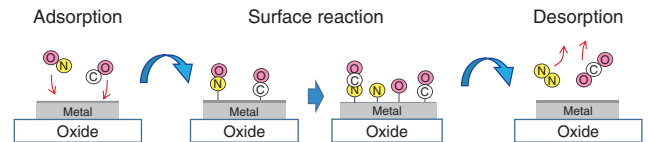


Fig. 4 Image of reaction path for NO reduction

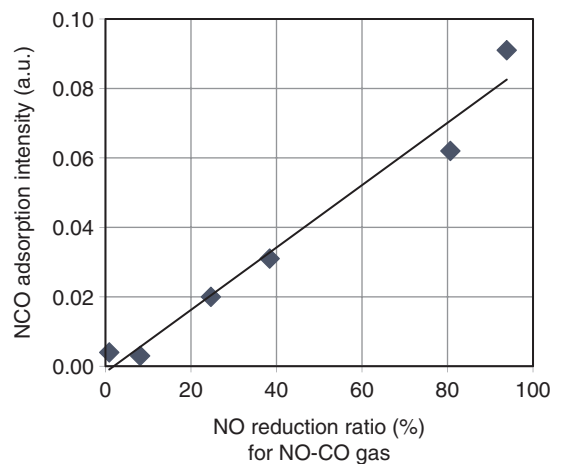


Fig. 5 Correlation between NO reduction ratio and NCO adsorption intensity

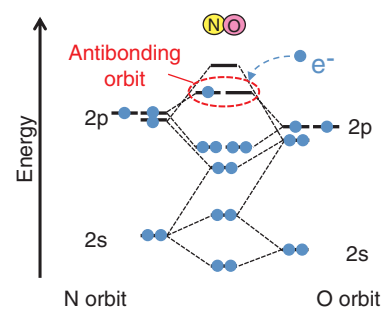


Fig. 6 NO molecular orbit

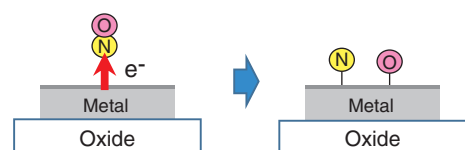


Fig. 7 Model of NO dissociation by electron donation

その結果, Fig. 8 に示すように高い相関関係が示され, 触媒金属から NO 分子への電子供与が示唆される結果を得られた.

これまでの一連の NO 還元に関する実験で得られた結果をまとめると以下になる.

- ・ 模擬排ガス条件における NO 還元率と NO-CO 条件における NO 還元率には相関が得られた.
- ・ NO 還元において NO 解離反応は重要な反応経路であり, 解離特性と還元性能に相関があることを確認した.
- ・ NO の解離特性は触媒金属の Indexed valence 値と相関が認められた.

以上から, 触媒金属の電子状態密度と NO 還元性能の間には相関関係が成立すると考え, 第一原理計算による詳細な電子状態解析をおこなうこととした.

3.2. 第一原理計算による反応の電子状態解析

NO 還元において重要となる NO の解離反応は触媒金属からの電子供与によって発現することを理論的に裏付け, またマテリアルズインフォマティクスにおける電子状態密度の探索指標を設定するため, 第一原理計算を用いた電子状態解析を実施した.

3.2.1. 計算方法

第一原理計算の代表的手法である密度汎関数法 (DFT) によって NO 解離吸着過程の電子状態解析を Table 4 に示す条件で実施した⁽²⁰⁾. 遷移過程の解析には Nudged Elastic Band (NEB) 法⁽²¹⁾を使用した. その計算条件を Table 5 に示す.

3.2.2. 電子状態密度の計算モデル

計算モデルには代表金属として Pd を使用した. また原子配置は, Pd (111) 3 層スラブモデルの最表面上に反応開始状態として NO 分子を, また反応終了状態として N 原子ならびに O 原子を配置した (総原子数 38). それぞれの配

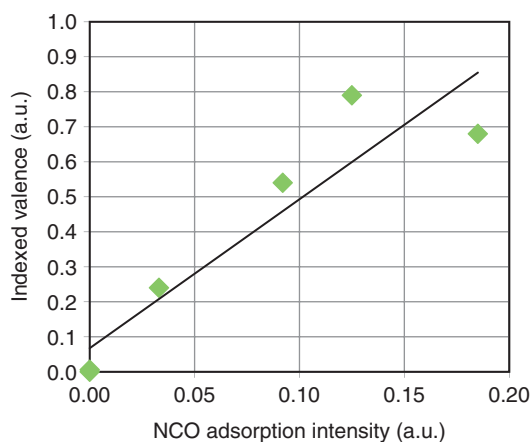


Fig. 8 Correlation between NCO adsorption intensity and indexed valence of catalytic active metal

Table 4 First-principles calculation conditions

Item	Detail
Software	Quantum espresso
Functional	PBE -GGA
Cutoff energy	35.0 Ry
K-points	$3 \times 3 \times 1$
SCF conv.	1E-07
Magnetism	Spin-unpolarized

Table 5 NEB calculation conditions

Item	Detail
Number of images	11
Optimize scheme	Quick-min
Path threshold	0.05 eV/Ang
Spring constant	0.1 a.u.

置はあらかじめ構造最適化計算した上で吸着安定位置を決定した. その結果として, fcc hollow site に NO 分子が N 原子と Pd が接して直立吸着している状態を始状態 (Image 0) とし, O 原子が隣接 fcc hollow site に解離吸着する状態を終状態 (Image 10) と設定した (Fig. 9).

3.2.3. 計算結果

NEB 法によって構造最適化した後の Image 0 から Image 10 までの N 原子と O 原子間の距離 (Fig. 10) を示す.

その結果, 直立吸着していた NO 分子が Pd 表面へ倒れ Image 5 以降で徐々に N 原子と O 原子の距離が広がり最終的に解離することがわかった. そこで遷移過程における電子状態解析を実施した. その際, O 原子に着目して電子状態解析をおこなった. その理由として O 原子は始状態で Pd 表面から最も離れており, 終状態で Pd 表面に吸着するため軌道混成による電子状態変化が最も大きくなると考えたからである. Fig. 11 に Image 0 から Image 10 までの O 原子の p 軌道の LDOS 変化量をカラーマップで示す. Image 6 以降で 0 eV 付近 (白破線内) の LDOS が急激に増加することが確認された. これは NO の解離過程で Pd か

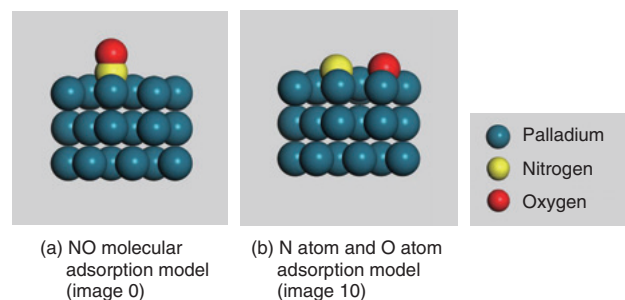


Fig. 9 NO adsorption model

ら O 原子 (NO 分子) のフェルミ準位付近へ電子が供与されたことを示しているものと考えられる。

以上, N 原子と O 原子の配置変化ならびに電子状態密度変化から, フェルミ準位付近の電子状態密度が NO の解離反応に関与していると考えた。そしてフェルミ準位付近の電子状態密度が高い合金触媒は NO への電子供与が活発になり NO の解離特性を高められ, 最終的に NO 還元性能の向上を期待できると考えた。そこで本研究ではフェルミ準位付近に特定のエネルギー帯を設定し, その範囲における LDOS を材料探索指標とした。

3.3. マテリアルズインフォマティクスによる合金探索

3.2.3. 項で設定した LDOS 指標値を目的変数に設定し, その値が大きくなるような二元系合金を, 比較的データ数が少なくても予測精度が優れる SMI⁽¹⁸⁾ を用いて探索した。なお本研究における計算の役割は探索期間の短縮であり, 最終的な性能確定は実験にておこなうことをコンセプト

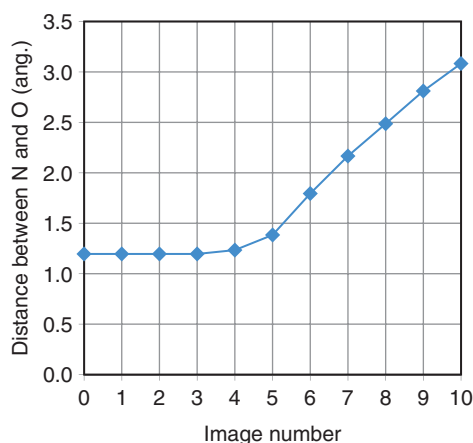


Fig. 10 Distance between N atom and O atom for each image

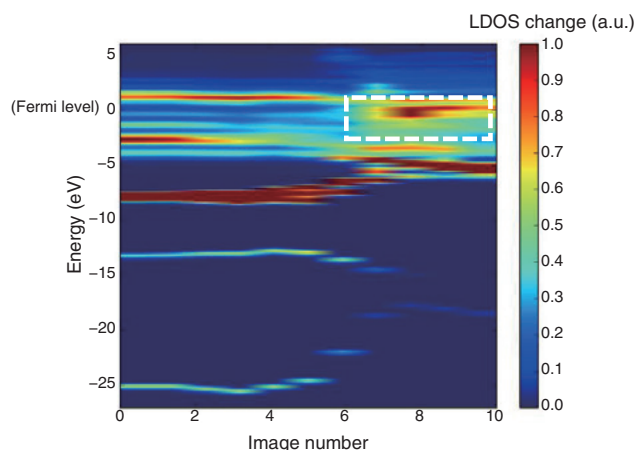


Fig. 11 Change in LDOS of oxygen p orbital during NO molecular dissociation process

Table 6 First-principles calculation conditions

Item	Detail
Software	DMol ³
Functional	PBE -GGA
Basis set	DNP basis set
Core treatment	DFT Semi-core pseudopotential

トとしたため, 電子状態密度の計算モデルは面心立方格子 (FCC) ベースの結晶構造, 組成比は原子比率 1 : 1 で完全固溶しているモデルとした。

3.3.1. 電子状態密度計算モデルと計算条件

原子配置は異種原子が完全固溶し均等に配列したバルクモデル [Fig. 12(a)] を作成した。計算手順は, バルクモデルで構造最適化計算を実施した後, (111) 面で切り出した 6 層スラブモデル (総原子数 24) を作成し [Fig. 12(b)], 再び構造最適化計算を実施した。そして最表面の異種 2 原子についてフェルミ準位付近の特定エネルギー帯の LDOS を算出した後, Pd のそれで規格化した値を LDOS 指標値 (Indexed LDOS) とした。計算条件を Table 6 に示す⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾。

3.3.2. LDOS 指標値に対する予測モデルの作成

目的変数に最表面異種 2 原子の LDOS 指標値を設定し, 説明変数に元素の化学的基礎パラメータを用いた予測モデルを SMI により作成した (Fig. 13)。

まず一回目の予測モデル作成では, 単金属 48 種と二元系合金 42 種の合計 90 種の LDOS 指標値を用いた。その

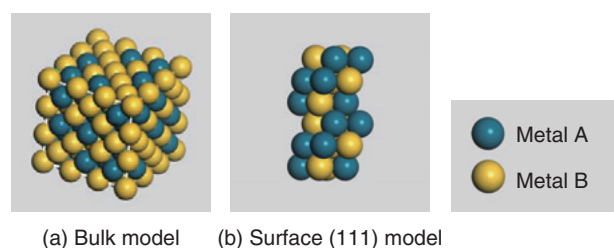


Fig. 12 First-principles calculation model

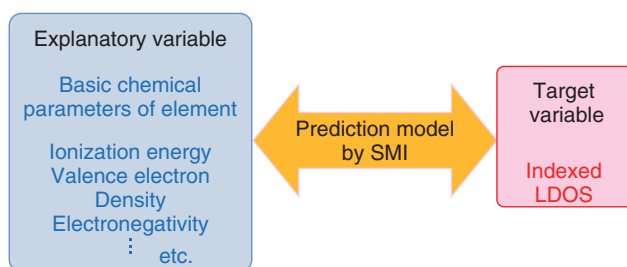


Fig. 13 Prediction model for indexed LDOS

結果から LDOS 指標値が高いと予測された二元系合金の数十種類を DFT で計算確認した後、学習点としてさらに追加して予測モデルを更新した。このようなアクティブラーニングを数回おこない予測モデルの精度を向上させた。そして最終的に合計 164 種類の単金属および二元系合金の LDOS 指標値による予測モデルを作成した。

3.3.3. 二元系合金予測モデル作成結果

予測モデルのフィッティング結果ならびに交差検証 (Leave-one-out cross-validation: LOOCV) 結果を Fig. 14 に示す。

フィッティング結果ならびに LOOCV 誤差は、説明変数に化学的基礎パラメータを用いて作成したモデルとしては、いずれもおおむね良好であった。放射性元素や気体元素などとの組み合わせを除いた単金属および二元系合金組成 2048 通りの中で、すでに排ガス浄化触媒として用いられている Pd や Rh, Pt の三つの貴金属は、いずれの LDOS 指標値も 30 位以内の上位にランクされる結果となった。このように経験的な知見と照らし合わせても、今回作成した LDOS 計算モデルおよび予測モデルの妥当性は高いものと考えた。

3.4. 二元系合金触媒の合成とキャラクタリゼーション

3.3.3. 項の予測モデルより得られた LDOS 指標値が大きい二元系合金組成の中から、実際に合成可能と考えられる合金触媒の合成をおこない、その合成状態を確認した。

3.4.1. 二元系合金触媒の合成手法

触媒合成手法は異種金属の極端な分離析出やコアシェル型⁽²⁵⁾のような相分離析出になることを避けるため、異種金属元素の同時析出が可能な液相還元法⁽²⁶⁾を用い合金化した粒子を γ -Al₂O₃ 上に担持した。なお金属元素の還元電位差が大きく同時析出が容易ではないと想定される系、あるいは還元剤の還元電位以上の元素を含む系についてはアー

クプラズマを用いて γ -Al₂O₃ 上へ直接スパッタリングすることで合成した⁽²⁷⁾。

3.4.2. 二元系合金触媒のキャラクタリゼーション

γ -Al₂O₃ 酸化物上で合金粒子になっていることを確認するため、X ray diffraction (XRD) による構造解析、Scanning transmission electron microscope-energy dispersive X-ray spectroscopy (STEM-EDS) による粒子分布測定ならびに元素分析をおこない合金触媒合成の成否を総合的に判断した。

代表例として、液相還元法で合成した PdCo 合金触媒の XRD 測定結果を示す (Fig. 15)。回折ピーク解析の結果、Pd (111) と Co (111) を示す回折角度にピークが現れていない一方で、それらの回折角度の間に PdCo 固溶体合金を示すピーク (矢印) が確認された。

このように XRD による構造解析で固溶体合金化が確認されたサンプルについては STEM-EDS 分析をおこなった。そこで PdCo 合金触媒の観察結果ならびに元素分析結果を示す (Fig. 16)。

原子番号に起因してコントラスト差が得られる高角環状暗視野 (HAADF) 像より γ -Al₂O₃ 酸化物上に金属粒子が高分散していることが確認された。また EDS マッピングによる元素分布状態解析から Pd と Co がほぼ同じ位置に存在していることがわかった。そこで、XRD 測定結果と STEM-EDS 観察結果より PdCo は合金粒子

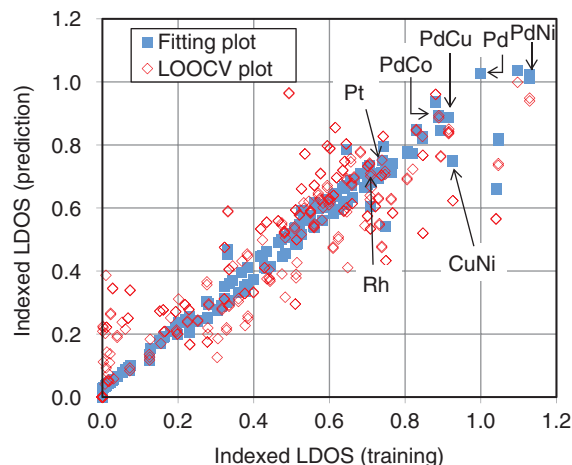


Fig. 14 Fitting result and LOOCV result

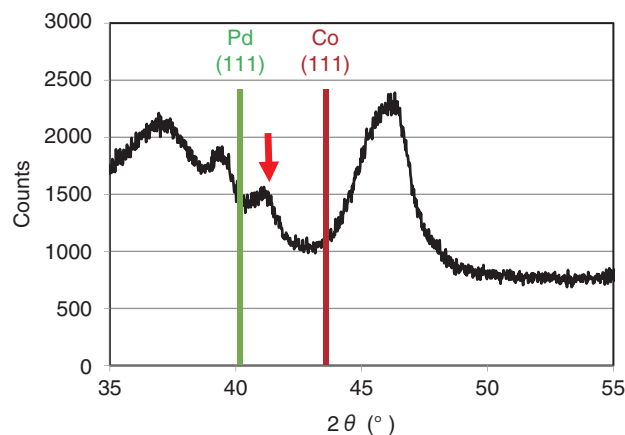


Fig. 15 XRD profile of PdCo alloy catalyst

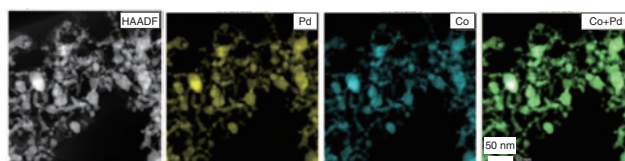


Fig. 16 STEM-EDS analysis of PdCo alloy catalyst

Table 7 Results of synthesis of alloy catalyst

Alloy system	Synthesis		Indexed valence (a.u.)
	Method	Success or failure	
Pd (Ref.)	Liquid phase reduction	S	26.1
PdNi	Liquid phase reduction	S	30.2
PdCu	Liquid phase reduction	S	12.2
PdCo	Liquid phase reduction	S	36.0
PdAu	Liquid phase reduction	S	6.2
PdAg	Liquid phase reduction	F	-
AuNi	Arc plasma	S	11.9
CuNi	Liquid phase reduction	S	9.1
CoNi	Liquid phase reduction	S	5.1
CoRe	Arc plasma	F	-
CoGe	Arc plasma	F	-
NiSn	Arc plasma	F	-
MoNi	Arc plasma	F	-
NiW	Arc plasma	F	-
CoMo	Arc plasma	F	-
NiRe	Arc plasma	F	-
CoCu	Arc plasma	S	11.2

として γ - Al_2O_3 酸化物上に存在していると判断した。同様に各種合金触媒の合成成否を判断した。また合金触媒であると判断したサンプルに関しては XPS による電子状態測定も実施し、担持金属濃度当たりの Indexed valence 値を算出した。

計算による絞り込みで候補となった二元系合金の触媒合成方法ならびに合成成否とそれら合金触媒の Indexed valence 値の一覧を Table 7 に示す。

4. 二元系合金触媒の性能評価

合金触媒の新品時の性能評価を 3.1.1. 項 (2) の NO-CO 条件でおこない Indexed valence 値に対する 300℃ における触媒性能の相関関係を評価した (Fig. 17)。触媒性能指標には、以下の式 (1) で表される Turnover Frequency (T.O.F.) 指標を用いた。なお反応面積 (Reaction surface: S)

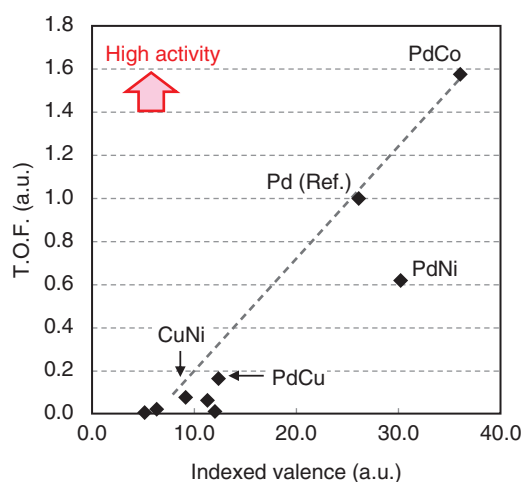


Fig. 17 T.O.F. against indexed valence for various alloy catalysts

はそれぞれの合金触媒の実際の担持量と平均粒子径から算出した。

$$T.O.F. (\text{mol/sec}\cdot\text{m}^2) = A (\text{mol/sec}) / S (\text{m}^2) \quad (1)$$

A : Reaction molecule amount per second

S : Reaction surface

その結果、予測通り Indexed valence 値が大きい合金触媒は還元性能が高い傾向が得られた。特に PdCo 合金触媒は Pd 触媒 (Ref.) の約 1.6 倍の性能を示した。そこで、PdCo 合金触媒について、3.1.1. 項 (2) の模擬排ガス条件においても性能評価を実施した。その結果を Fig. 18 に示す。

PdCo 合金触媒は Pd (Ref.) 触媒に対して Pd 含有量は重量比で Pd 触媒の約 2/3 であるにもかかわらず 300℃ から 400℃ の範囲で Pd 触媒より優れた還元性能を示した。

以上より、当初の目的である貴金属使用量を低減しつつ還元性能は維持向上する合金触媒を探索し実証することができた。

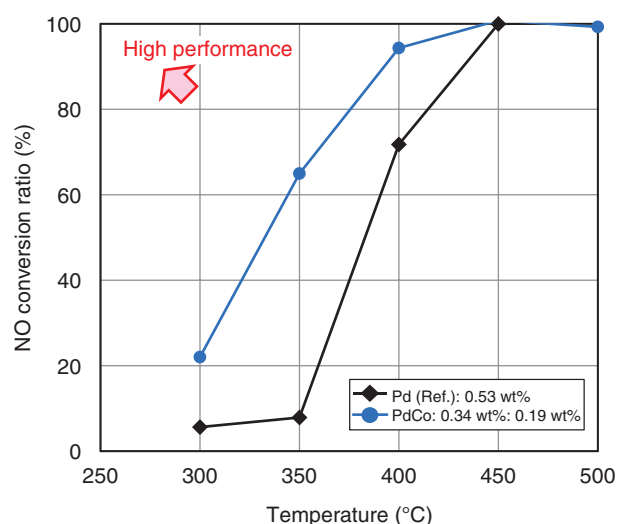


Fig. 18 Results of performance evaluation on condition of simulated exhaust gas composition

5. まとめ

- (1) 実験と第一原理計算およびマテリアルズインフォマティクスを機能的に統合した材料探索フローを構築し、その有用性を示した。ポイントを以下に示す。
 - ・実験にて NO 還元性能と NO 解離特性、および NO 解離特性と触媒金属の価電子帯の電子状態密度にはそれぞれ相関があることを確認した。
 - ・第一原理計算を用いて NO 解離反応に関与する電子状態解析をおこない、フェルミ準位付近の特定エネ

ルギー帯の LDOS を材料探索指標として設定した。

- ・指標化した LDOS を目的変数としてマテリアルズインフォマティクスと第一原理計算を繰り返し実施することで、高性能となり得る二元系合金組成を効率的に探索した。

- (2) 本研究の探索フローによって性能上位となった二元系合金触媒を合成し、Pd 使用量を 30% 削減しつつ Pd 触媒の性能を上回る PdCo 触媒を創出した。

なお本研究で用いた統合フローの基本的な考え方は触媒材料に限らず幅広く応用が可能なため、今後さまざまな材料探索に展開活用が期待できる。

参考文献

- (1) 大須賀稔, 山岡士朗, 伊藤浩道, 佐野博久, 石橋融, 中菌義盛:自動車分野における地球環境と都市環境への配慮, 日立論評, Vol. 99, No. 5, p. 532-539, (2017)
- (2) Rood, S., Eslava, S., Manigrasso, A., Bannister, C.: Recent advances in gasoline three-way catalyst formulation: A review, Proceeding of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, Vol. 234, Issue 4, p. 936-949, (2020)
- (3) 独立行政法人 物質・材料研究機構:全面代替に向けた材料戦略の視点, 材料と全面代替戦略~NIMS における取り組みからその可能性を探る~, p. 5-21, (2009)
- (4) 小澤正邦:環境浄化触媒材料の微細構造制御と高機能化 -アルミナ触媒担体を例として-, 粉末および粉末冶金, 第 64 巻, 第 5 号, p. 230-237, (2017)
- (5) 上松敬禧, 中村潤児, 内藤周式, 三浦弘, 工藤昭彦: 6 章 触媒反応場の構造と物性, 触媒化学, 朝倉書店, p. 99-126, (2004)
- (6) Hammer, B., Morikawa, Y., Norskov, J. K.: CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers, Physical Review Letters, Vol. 76, No. 12, (1996)
- (7) Hammer, B., Norskov, J. K.: Theoretical surface science and catalysis -Calculation and Concepts, ADVANCES in CATALYSIS, Vol. 45, (2000)
- (8) Kishi, H., Padama, A. A. B., Arevalo, R. L., Moreno, J. L. V., Kasai, H., Taniguchi, M., Uenishi, M., Tanaka, H., Nishihata, Y.: A Theoretical study of the reactivity of Cu₂O(111) surface: the case of NO dissociation, J. Phys. Condens. Matter, Vol. 24, No. 26, (2012)
- (9) Kasai, H., Padama, A. A. B., Nishihata, Y., Tanaka, H., Mitachi, C.: Elements Science and Technology Project: Design of Precious Metal Free Catalyst for NO Dissociation, J. Jpn. Petrol. Inst., Vol. 56, Issue 6, p. 357-365, (2013)
- (10) Gajdos, M., Hanfner, J., Eichler, A.: Ab initio density-functional study of NO adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces: II . Dissociative adsorption, J. Phys. Condens. Matter, Vol. 18, Issue 1, p. 41-54, (2006)
- (11) Li, X., Gao, H.: DFT Analysis of NO Adsorption on the Undoped and Ce-Doped LaCoO₃ (011) Surface, Materials, Vol. 12, Issue 9, p. 1379-1394, (2019)
- (12) Ito, T., Shimizu, Y.: Activation energy calculation of NO-CO reaction on rhodium surface by density functional theory, Catalysis Today, Vol. 332, p. 272-279, (2019)
- (13) Seko, A., Togo, A., Hayashi, H., Tsuda, K., Chaput, L., Tanaka, I.: Prediction of Low-Thermal-Conductivity Compounds with First-Principles Anharmonic Lattice-Dynamics Calculations and Bayesian Optimization, Phys. Rev. Lett., Vol. 115, Issue 20, Article No. 205901, (2015)
- (14) Seko, A., Hayashi, H., Tanaka, I.: Compositional descriptor-based recommender system for the materials discovery, J. Chem. Phys., Vol. 148, Issue 24, Article No. 241719, (2018)
- (15) 阿部秀樹:自動車排出ガス触媒の現状と将来, 科学技術動向 2010 年 12 月号, 科学技術政策研究所 科学技術動向研究センター, p. 8-16, (2010)
- (16) 松本益明:Pt(111) 表面上の一酸化窒素吸着構造, Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol. 52, Issue 2, p. 47-55
- (17) 堂前和彦:排ガス触媒のオペランド解析, まてりあ, 第 52 巻, 第 12 号, p. 563-566, (2013)
- (18) 古川敦史, 池田知廣, 岡山竜也:スマートマテリアルズインフォマティクスを用いた材料研究手法, Honda R&D Technical Review, Vol. 29, No. 1, p. 84-90
- (19) Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., Armstrong, F.:第 2 章 分子構造と結合, シュライバーアトキンス 無機化学 (上) 第 4 版, 東京化学同人, p. 49-104, (2008)
- (20) Paolo, G., Stefano, B., Nicola, B., Matteo, C., Roberto, C., Carlo, C., Davide, C., Guido, L. C., Matteo, C., Ismaila, D., Andrea, D. C., Stefano, G., Stefano, F., Guido, F., Ralph, G., Uwe, G., Christos, G., Anton, K., Michele, L., Layla, M. S., Nicola, M., Francesco, M., Riccardo, M., Stefano, P., Alfredo, P., Lorenzo, P., Carlo, S., Sandro, S., Gabriele, S., Ari, P. S., Alexander, S., Paolo, U., Renata, M. W.: QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,

- J. Phys. Condens. Matter, Vol. 21, No. 39, 395502, (2009)
- (21) Jonsson, H., Mills, G., Jacobsen, K. W.: CHAPTER 16; Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions, Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations, World Scientific, p. 385-404, (1998)
- (22) Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M.: Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Can. J. Phys., Vol. 58, p. 1200-1211, (1980)
- (23) Delley, B.: An All-Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules, J. Chem. Phys., Vol. 92, Issue 1, p. 508-517, (1990)
- (24) Delley, B.: From molecules to solids with the DMol³ approach, J. Chem. Phys., Vol. 113, Issue 18, p. 7756-7764, (2000)
- (25) Alayoglu, S., Eichhorn, B.: Rh – Pt Bimetallic Catalysts: Synthesis, Characterization, and Catalysis of Core – Shell, Alloy, and Monometallic Nanoparticles, J. Am. Chem. Soc., Vol. 130, Issue 51, p. 17479-17486, (2008)
- (26) 山内美穂: 無機ナノ粒子の構造制御による新機能発現, 表面科学, Vol. 38, No. 1, p. 24-29, (2017)
- (27) Hinokuma, S., Misumi, S., Yoshida, H., Machida, M.: Nanoparticle catalyst preparation using pulsed arc plasma deposition, Catal. Sci. Technol., Vol. 5, Issue 9, p. 4249-4257, (2015)

■ 著 者 ■



廣瀬 哲



三上 仁志



迫田 昌史



竹折 浩樹



岡山 竜也