



# 贵金属及稀有金属替代设计与催化剂设计

明石工业高等专门学校 高级专业科 中西 宽

## 发挥元素各自特性的用途

3族	4族	5族	6族	7族	8族	9族	10族	11族
Sc Scandium	Ti Titanium	V Vanadium	Cr Chromium	Mn Manganese	Fe Iron	Co Cobalt	Ni Nickel	Cu Copper
Y Yttrium	Zr Zirconium	Nb Niobium	Mo Molybdenum	Tc Technetium	Ru Ruthenium	Rh Rhodium	Pd Palladium	Ag Silver
La系 Lanthanides	Hf Hafnium	Ta Tantalum	W Tungsten	Re Rhenium	Os Osmium	Ir Iridium	Pt Platinum	Au Gold

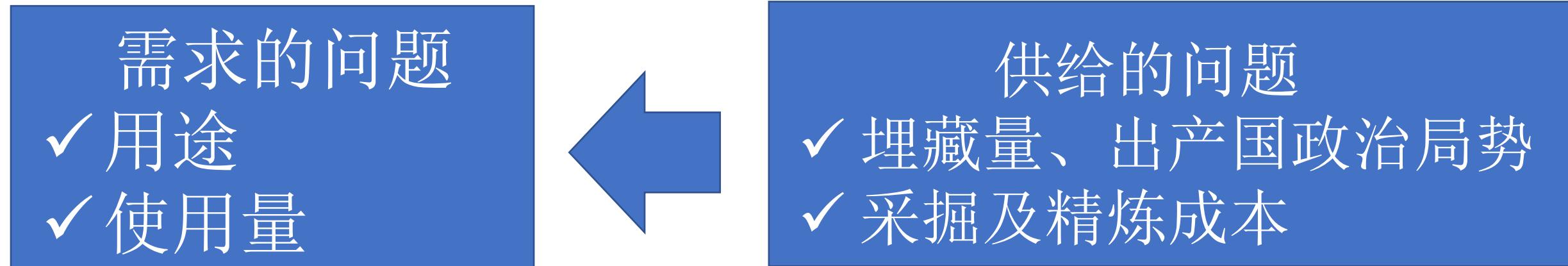
<http://stw.mext.go.jp/series.html>

产业用行情信息 (2018年2月) <http://pro.tanaka.co.jp/library/rate/>

	铂	金	银	钯	铑	钇	钇
高价	3,587	4,749	62.10	3,740	7,100	3,650	780
低价	3,450	4,570	58.00	3,445	6,600	3,500	720
平均	3,507	4,647	59.08	3,609	6,789	3,589	748

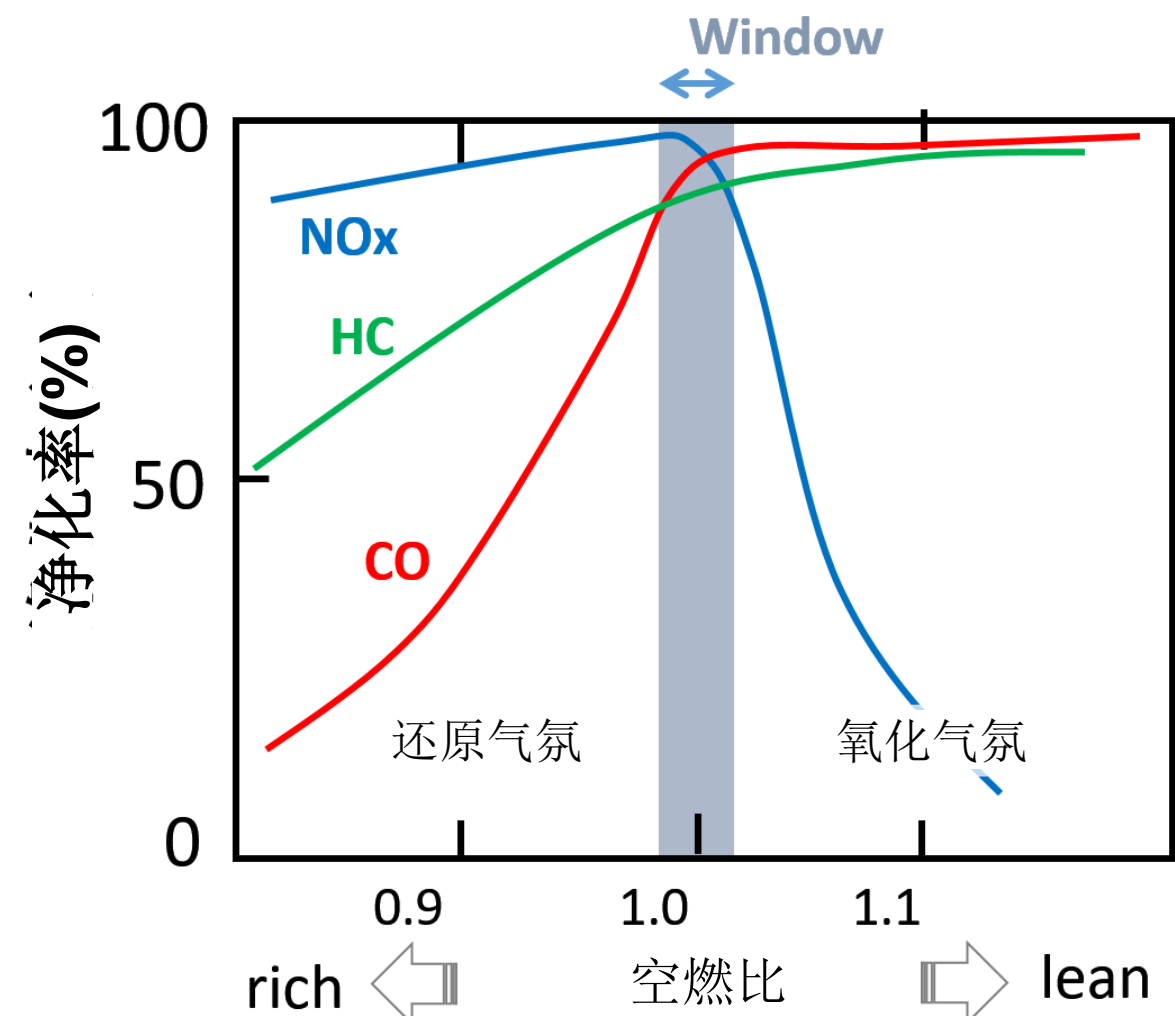
日元/克

供给风险 (价格、稳定供给)



## 【例1】铑(Rh)替代

汽油发动机尾气净化 三元催化剂

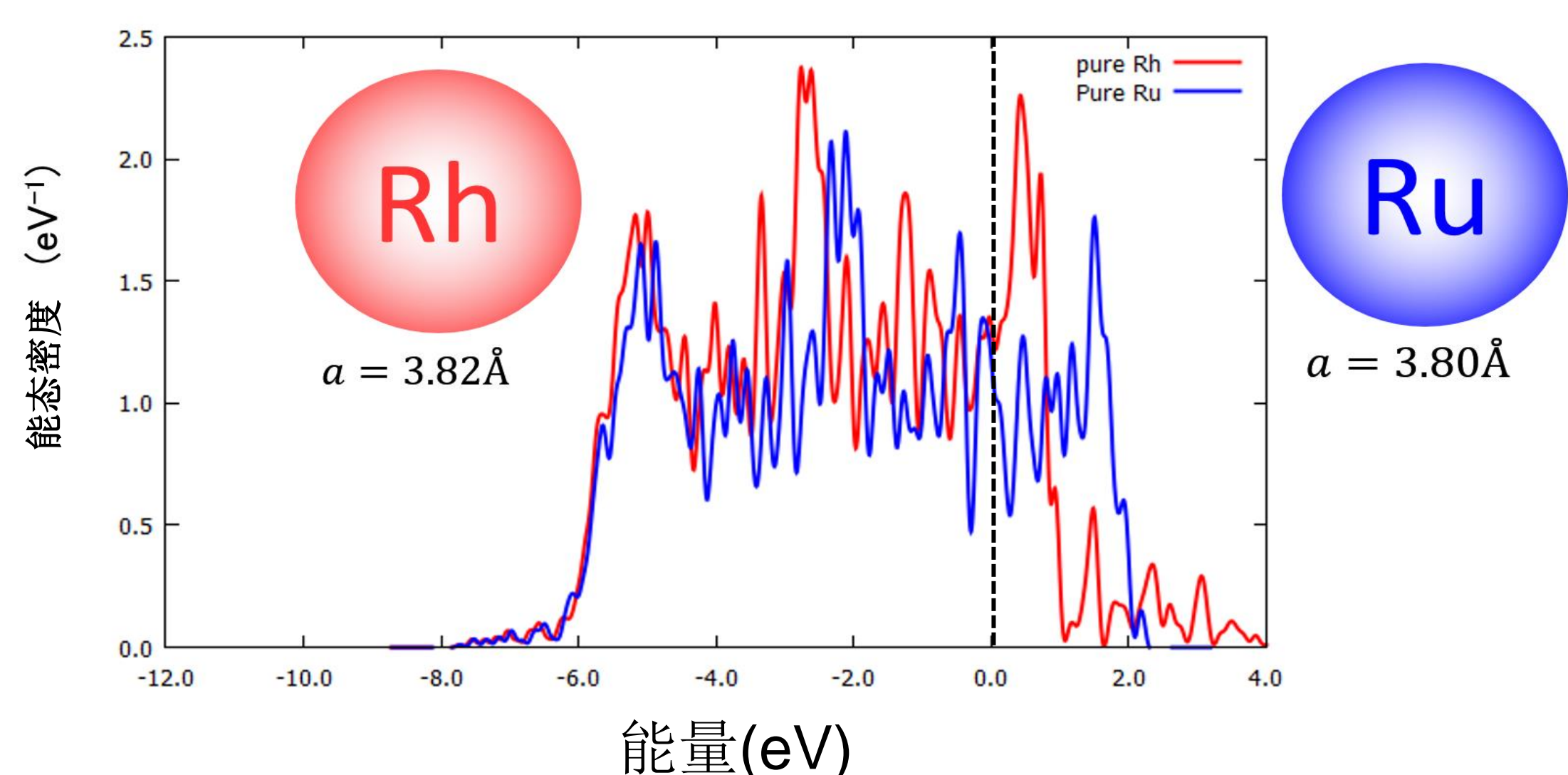


氮氧化物: 还原  
碳氢化合物: 氧化  
一氧化碳: 氧化  
Pt Pd Rh  
NOx还原离不开Rh

## 从Ru制作Rh!

不同 Ru Z=44 ... 44个电子/Ru原子  
Rh Z=45 ... 45个电子/Rh原子

面心立方格子\*的Ru与Rh的能态密度



\*注意) 在常温常压下, Rh是简单立方结构, Ru是六方最密堆积格子。

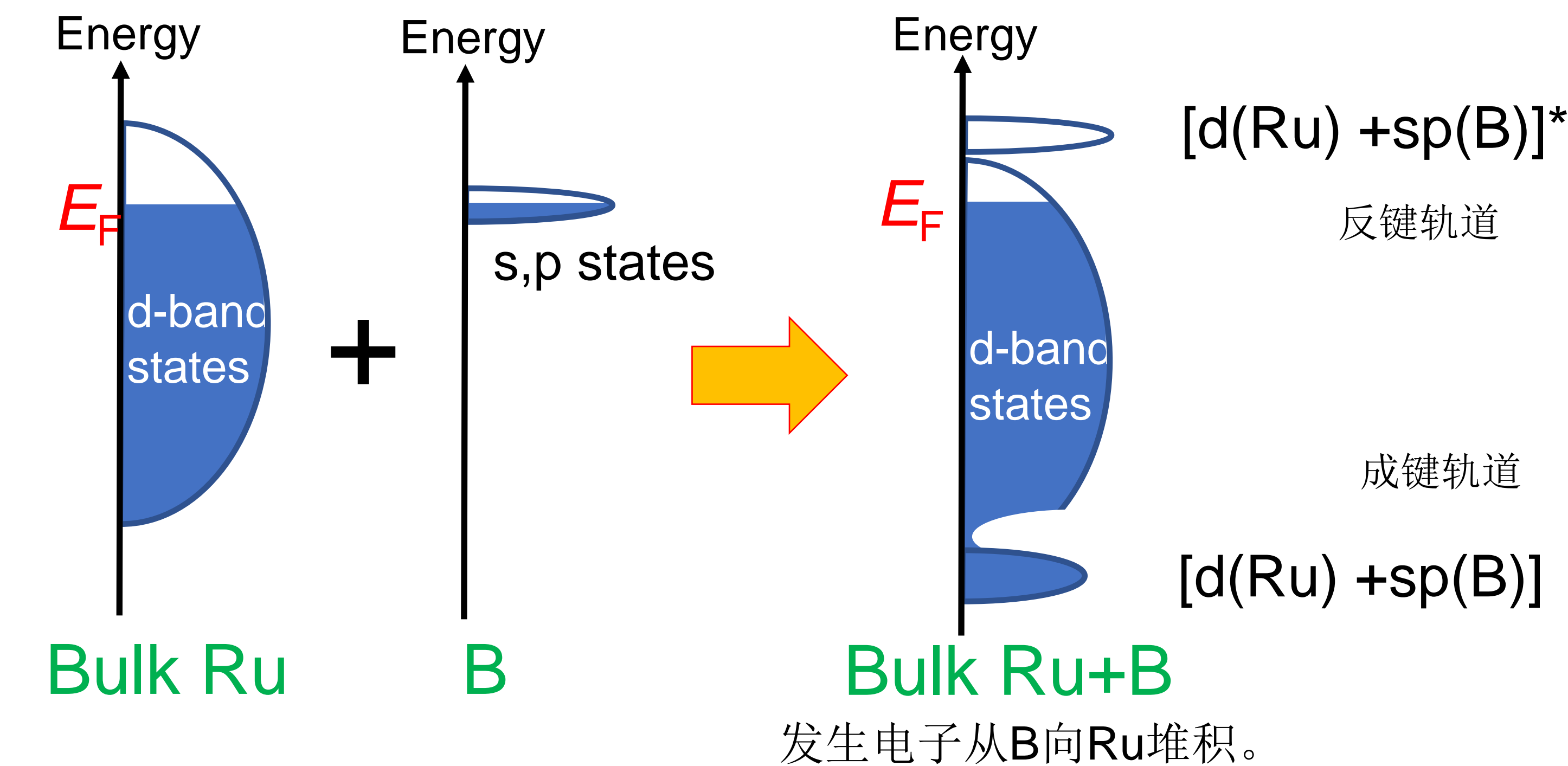
## 理论

向Ru的d态堆积电子。

专利申请2017-014554 “过渡金属替代金属材料”

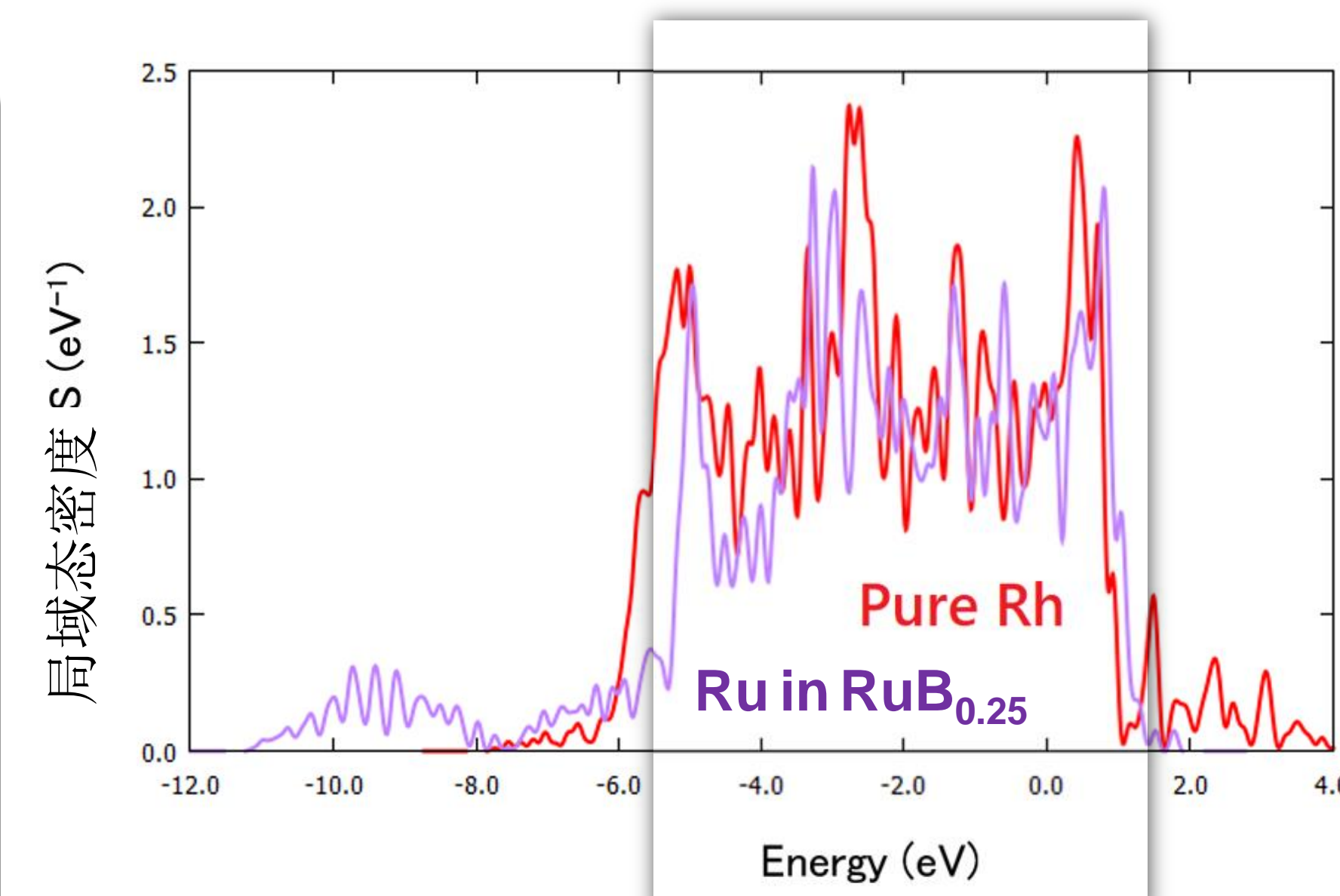
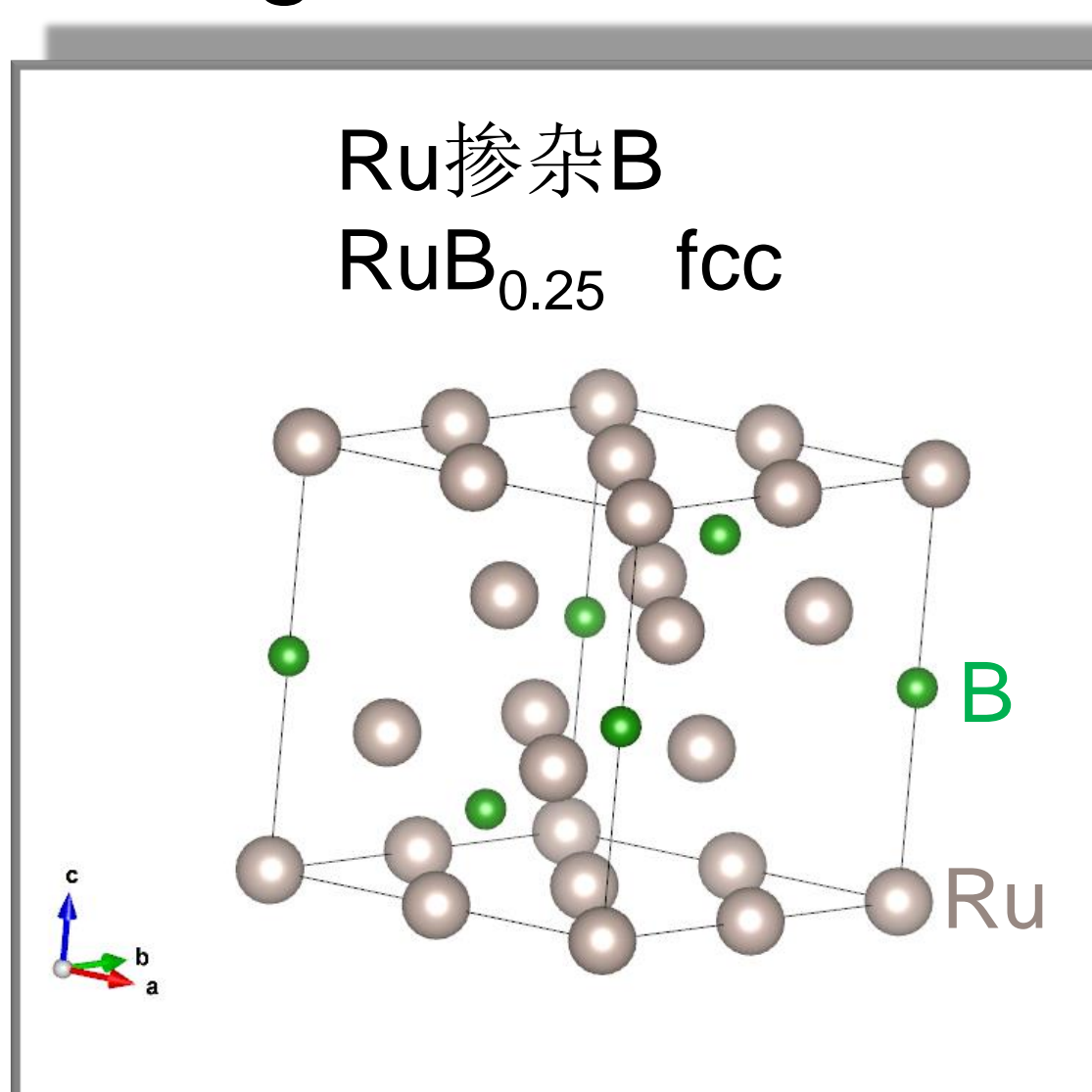
掺杂作为价电子拥有s或者p电子的硼B

(Li, Be, C等也作为候选)。



通过第一性原理计算验证电子堆积

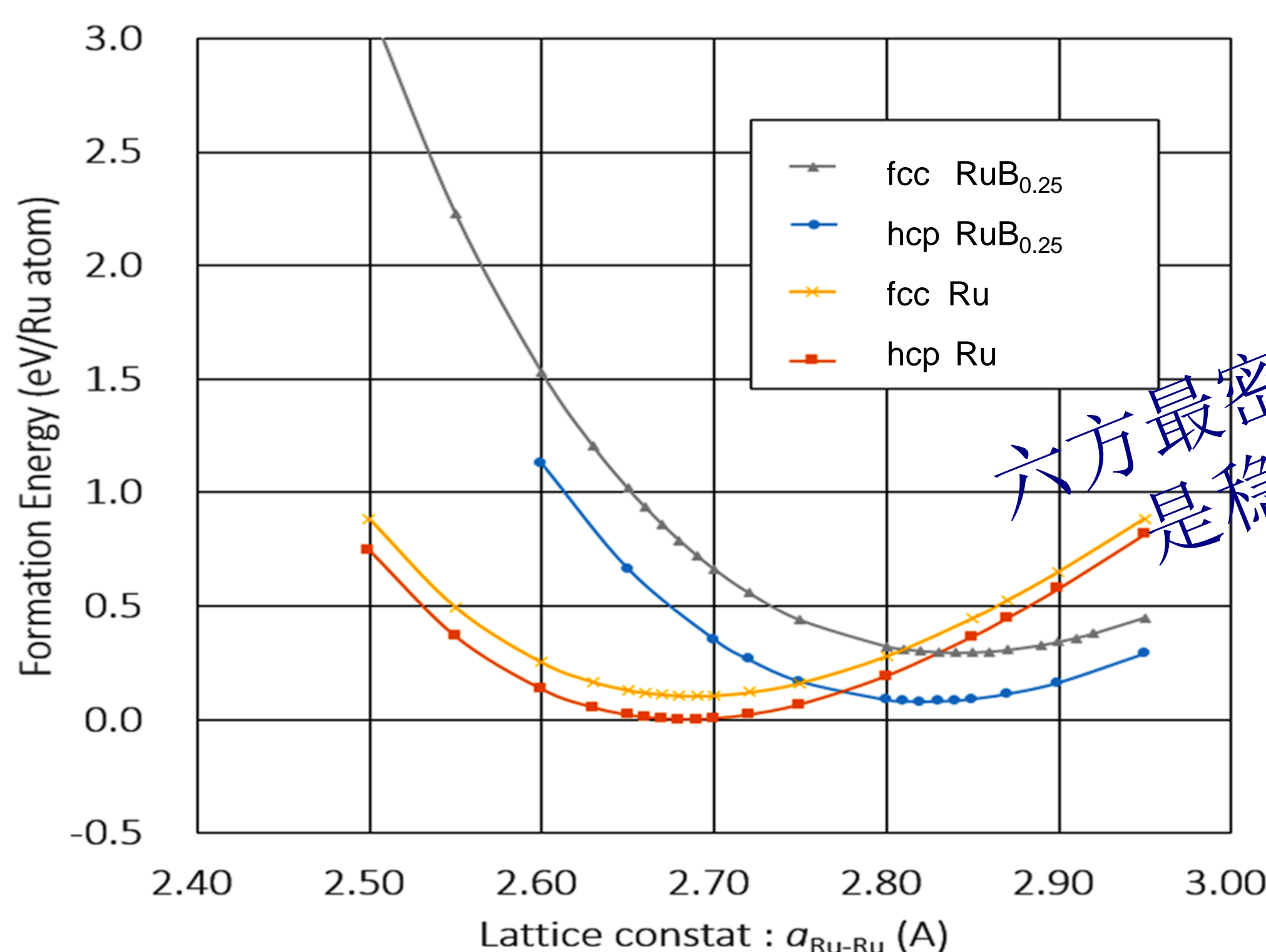
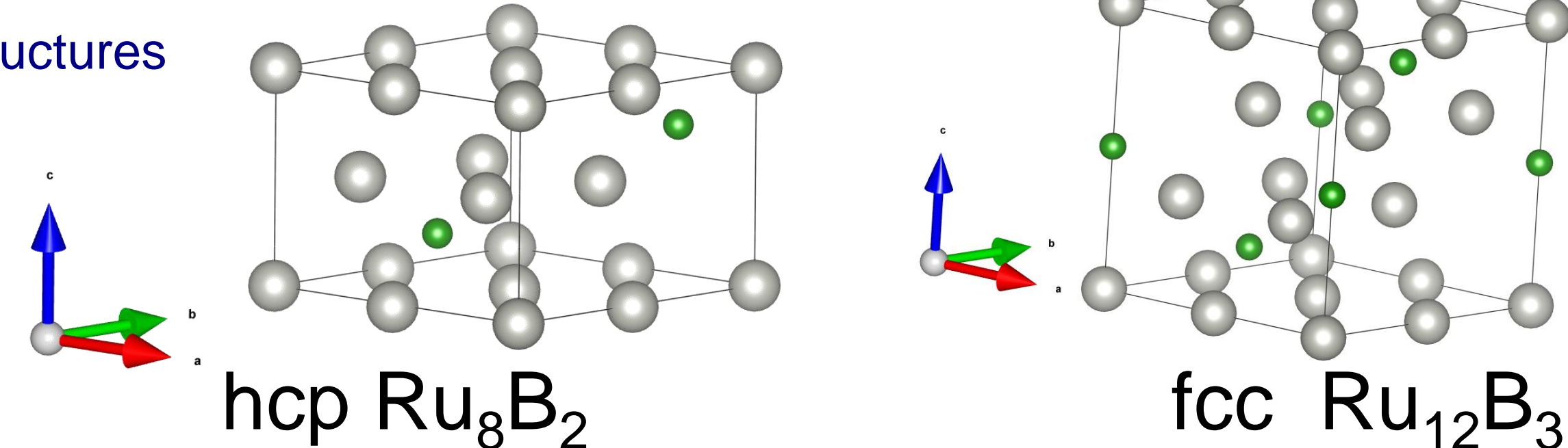
Designed Structure



与铑Rh极其相似的电子态

结晶结构的稳定性比较

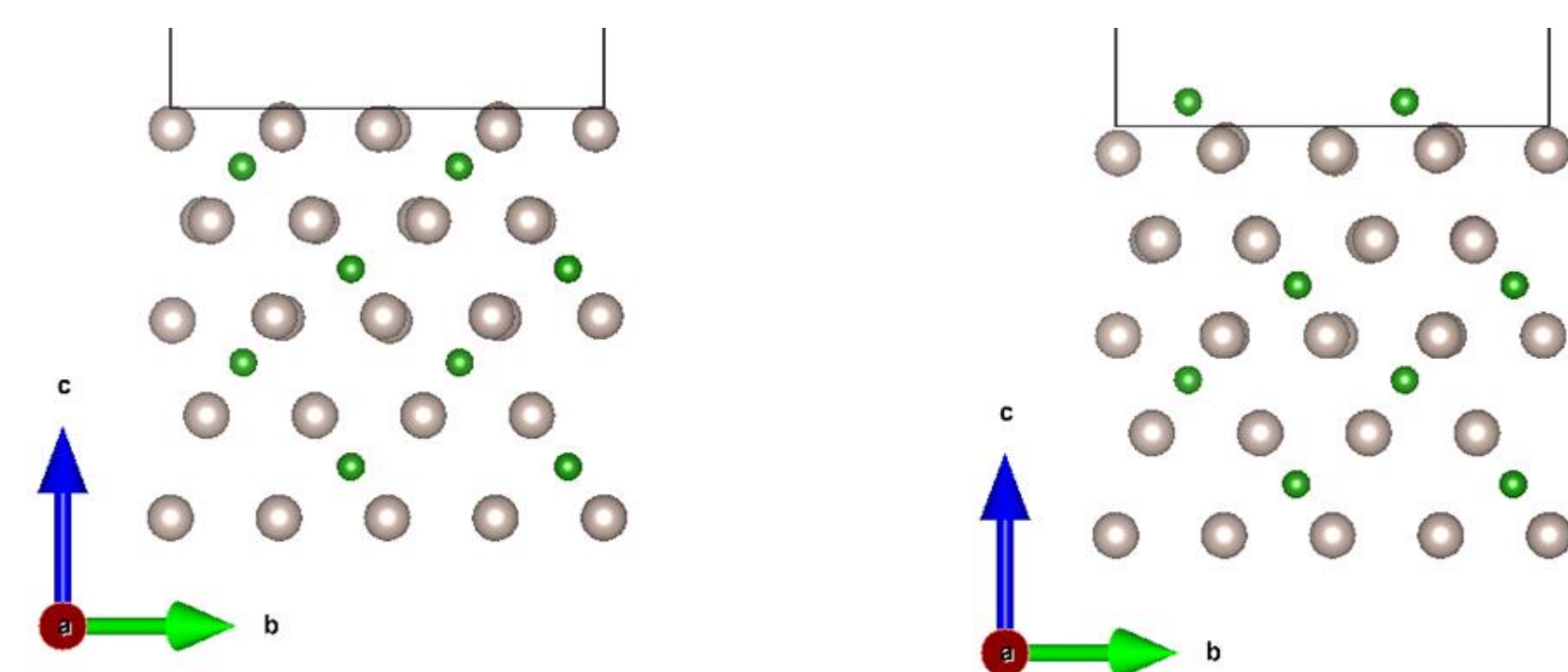
Model Structures



六方最密堆积格子是稳定结构

RuB0.25的稳定性?

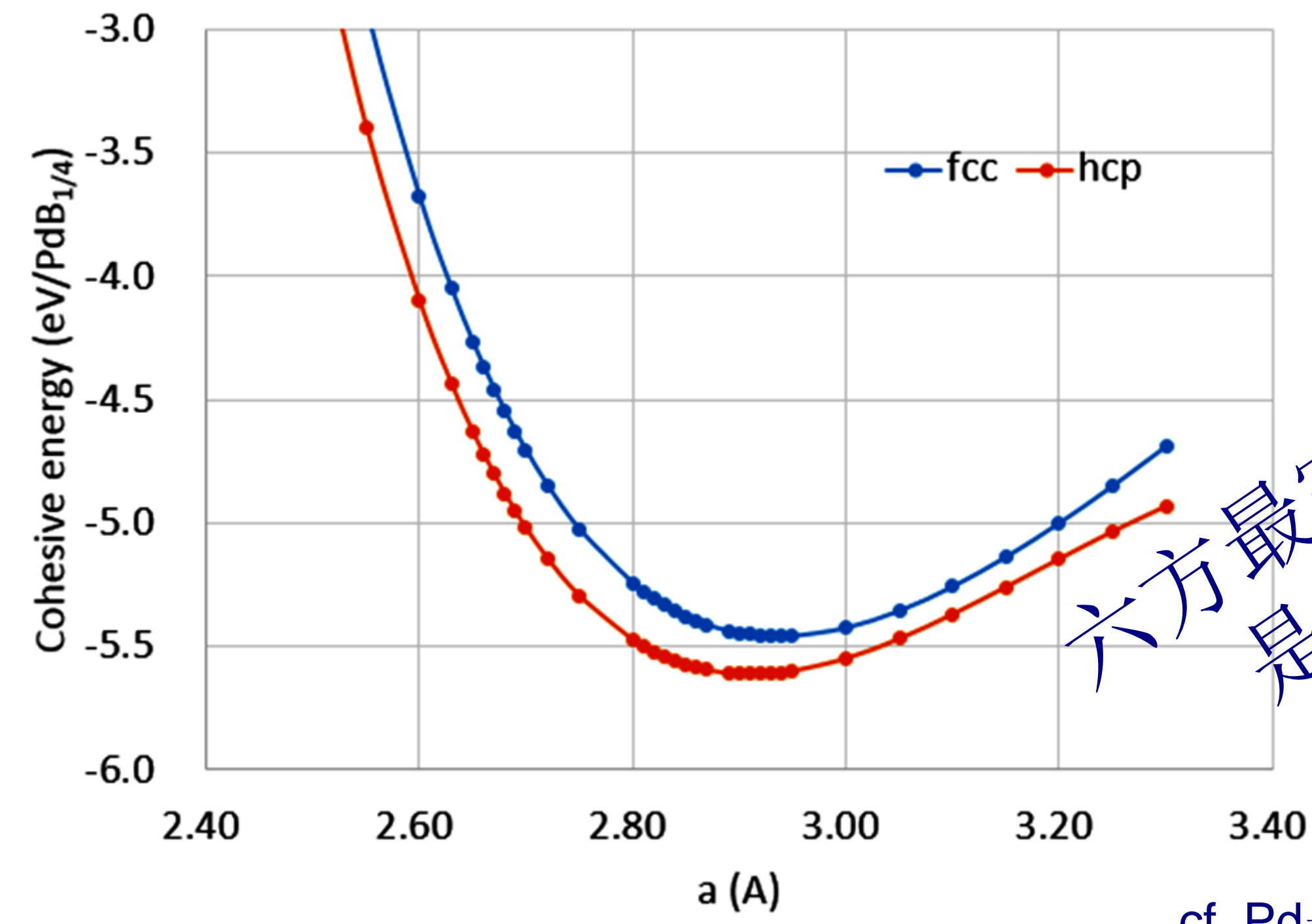
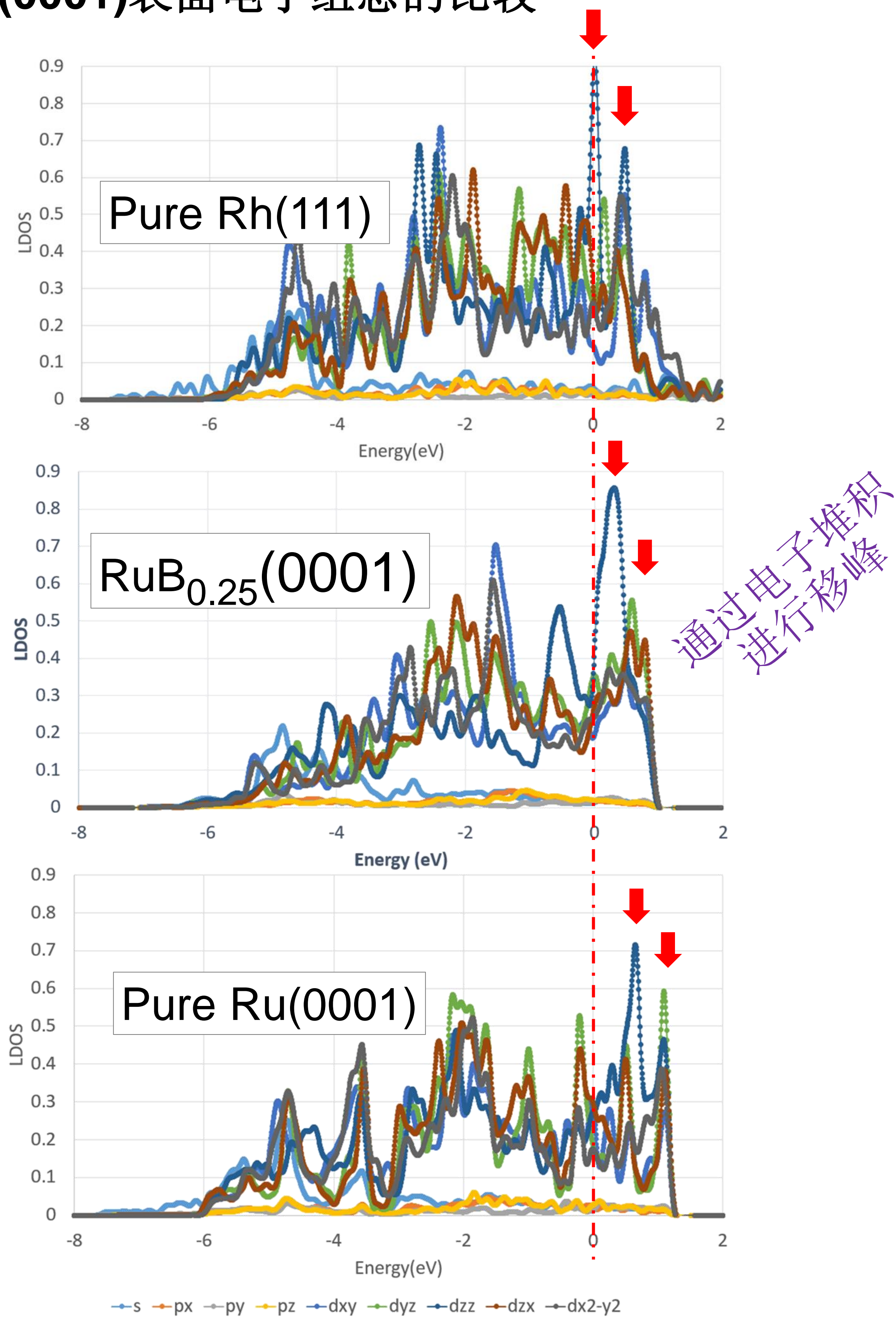
ΔE=+1.34eV/B atom



是稳定的。



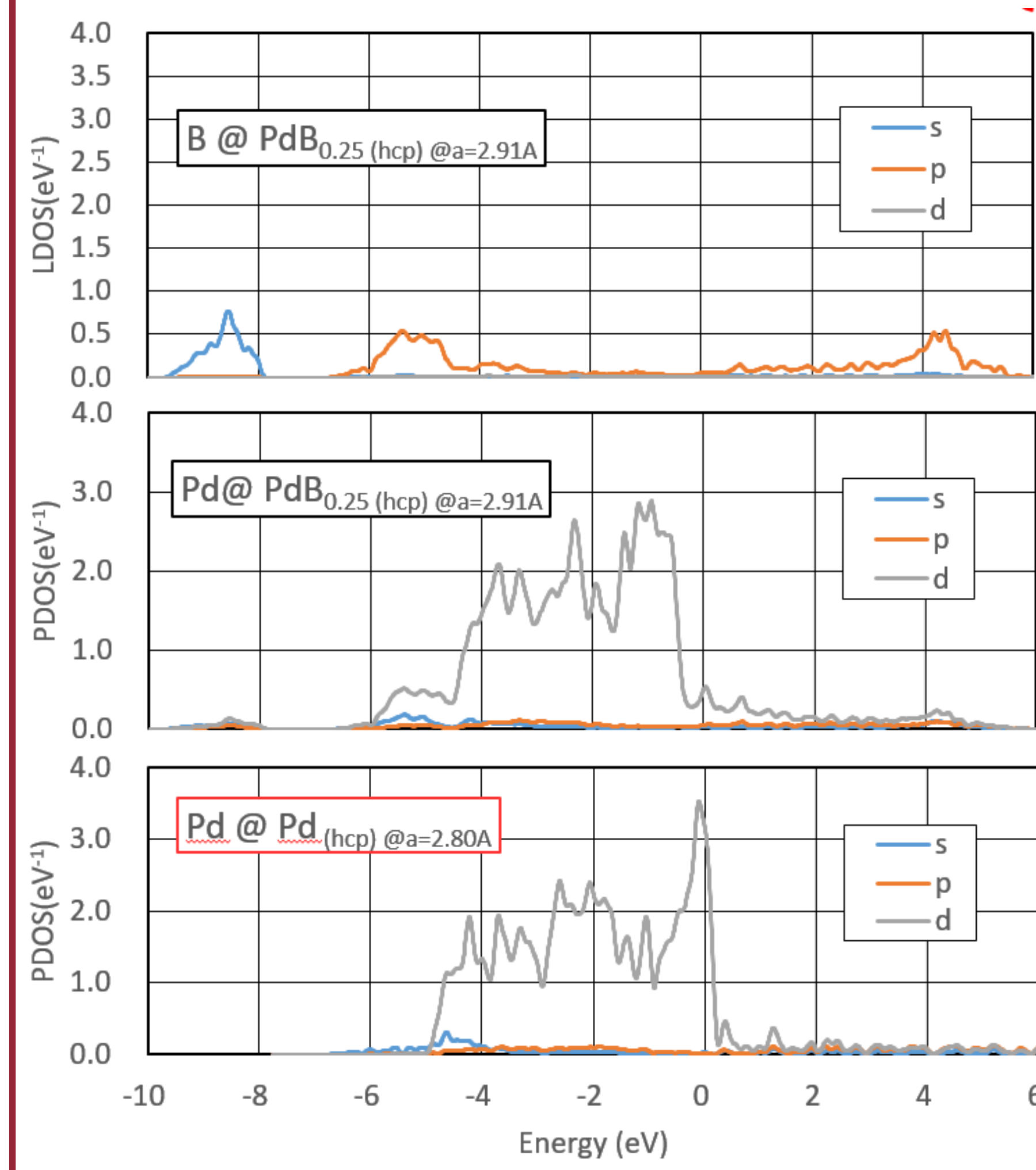
## hcp (0001)表面电子组态的比较



六方最密堆积格子是稳定结构

cf. Pd是面心立方格子。

## hcp Pd<sub>0.25</sub>B的电子态



hcp结构Pd<sub>0.25</sub>中的B

可观察到与d(Pd)的共振。  
反键轨道、成键轨道的形成

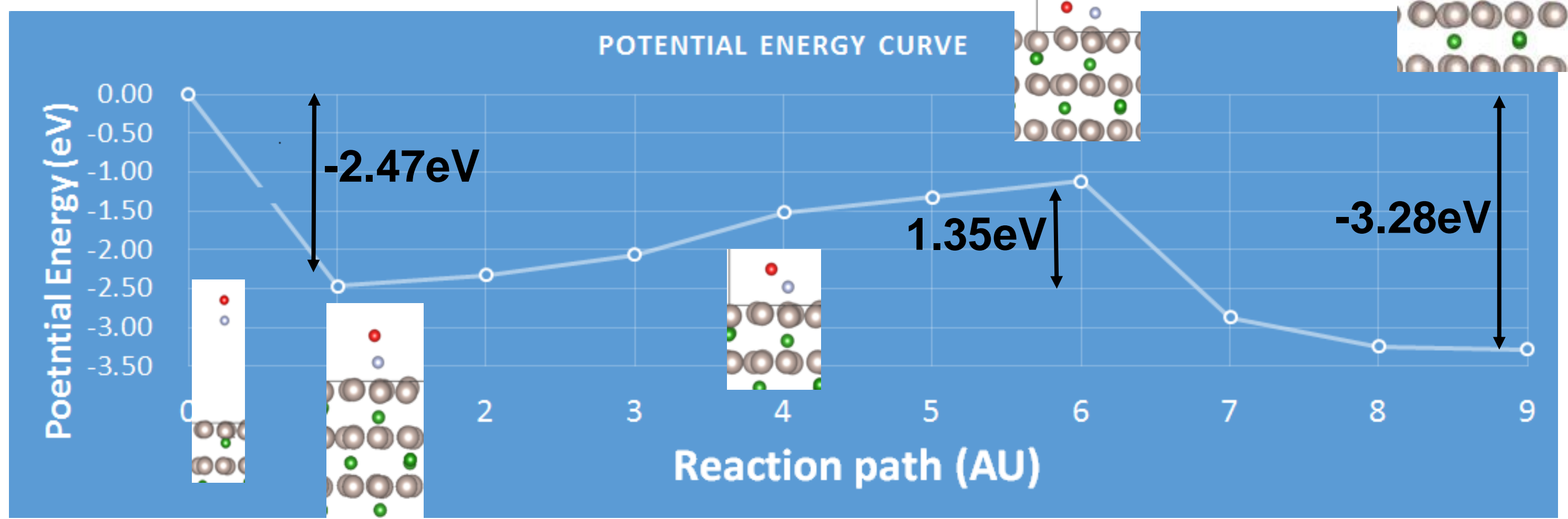
hcp结构Pd<sub>0.25</sub>中的Pd

通过电子堆积，可观察到d键朝低能侧移动，d空隙减少。

hcp结构Pd中的Pd\*\*

## 验证NO<sub>x</sub>还原能力

一氧化氮的还原:  $2NO \rightarrow O_2 + N_2$



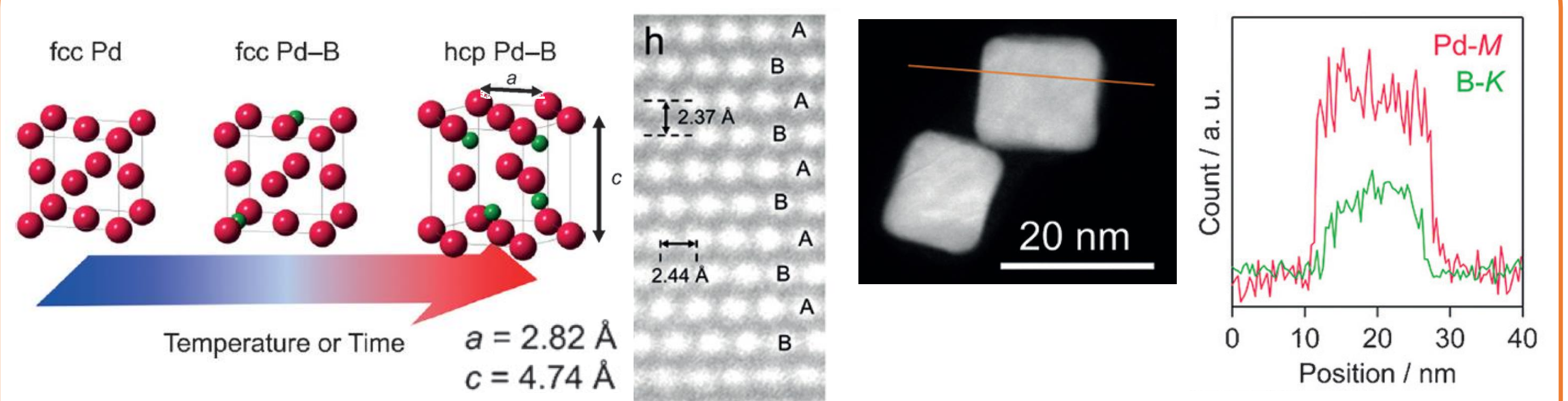
速率控制步骤: 解离吸附反应:  $NO \rightarrow N_{ad.} + O_{ad.}$

	Rh	RuB <sub>0.25</sub>
吸附能量	-2.62eV	-4.32 eV
活化能垒	No barrier	No barrier

RuB<sub>0.25</sub>有NO<sub>x</sub>还原活性。

## 通过掺杂B进行电子堆积

验证实验: 京都大学 北川教授 “通过纳米结晶成功创制Pd掺杂B!!”



- 六方最密堆积结构 (hcp结构)
  - 确认了费米能级附近的态密度减少。(by magnetic susceptibility测量)
- K. Kobayashi et al. Angew Chem Int Ed Engl. 56 (2017) 6578.

## 总结

- 提出供给风险高的稀有金属的替代材料创制方法建议
- 通过在过渡金属中掺杂B、Li、Be、C进行电子堆积

【1】通过在Ru中掺杂B，具有替代Rh的特性。

【2】在Pd中掺杂B，确认了电子堆积效果 (以进行实验实证)

【3】创制虚拟元素

本研究成果是以下项目的成果。



JST ACCEL 战略性创造研究推进项目

“以元素融合为基轴进行物质开发与应用展开”

研究代表人: 北川 宏 京都大学教授 (No.JPMJAC1501)



理论设计班: 名石工业高等专门学校 中西研究室

“支撑元素融合的标准理论构建与功能创造设计”

## 【例2】向Pd堆积电子

结晶结构的稳定性

Model Structures

