

## 担持貴金属触媒における担体効果に関する大規模量子化学計算

○鄭 昌鎬<sup>1</sup>、草谷友規<sup>1</sup>、遠藤 明<sup>1</sup>、久保百司<sup>1</sup>、今村 詮<sup>2</sup>、宮本 明<sup>1,2</sup><sup>1</sup>東北大学大学院工学研究科(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07)<sup>2</sup>広島国際学院大学工学部(〒739-0321 広島市安芸区中野 6-20-1)<sup>3</sup>東北大学未来科学技術共同研究センター(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 04)

## 【緒言】

近年、貴金属担持 ZrO<sub>2</sub> 触媒が更なる高性能触媒設計の観点から注目を集めている。しかし、より効率的な材料設計のために必要不可欠である分子レベルでの理論的検討はまだ十分ではない。そこで本研究では、密度汎関数法及び高速化量子分子動力学法を周期境界条件の下で用い、ZrO<sub>2</sub> 触媒上での貴金属(Pt、Pd、Rh)の吸着特性に関する量子化学的検討を行った。

## 【計算手法】

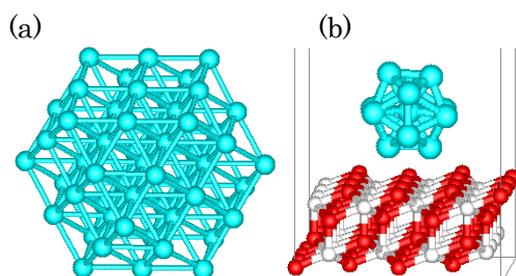
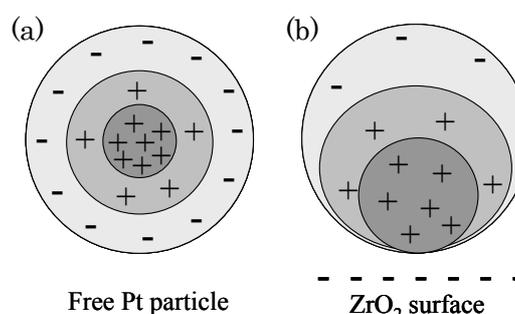
密度汎関数理論計算には Accelrys 社の DMol<sup>3</sup> プログラムを使用した。全原子に対して DNP 基底関数を適用し、構造最適化計算はすべて VWN 型の局所相関汎関数を用いた局所密度近似(LDA)レベルで行った。また得られた最適化構造に対して PW91 型の一般化密度勾配近似(GGA)によるエネルギーの補正を行った。全ての電荷は Hirshfeld の方法で解析を行った。また、より現実に近い大規模触媒系に対する検討を行うため、当研究室で開発した Tight-binding 近似に基づく高速化量子分子動力学法プログラム colors を適用した。

## 【結果】

Cubic 型と monoclinic 型の ZrO<sub>2</sub> 表面における貴金属 4 原子クラスター(Pt, Pd, Rh)の吸着エネルギーを密度汎関数法で計算した結果を Table 1 に示す。この結果から ZrO<sub>2</sub> 表面では Pt が最も強く吸着し、Pd は弱く相互作用していることが分かる。また貴金属から ZrO<sub>2</sub> 表面に電荷が流れ、貴金属は正の電荷を取っていることが分かった。次に、Fig. 1 に示すような大規模モデルを用いて高速化量子分子動力学計算を行った。55 原子の Pt クラスターと ZrO<sub>2</sub>(111) 面上に担持された 13 原子 Pt クラスターについて計算した結果、真空中の Pt クラスターは Fig. 2(a) に示すような負の表面電荷を持つことが分かり、さらに粒子径が大きくなることに連れて表面の負の電荷が大きくなること示された。また担持された Pt クラスターは ZrO<sub>2</sub> 担体と相互作用し、Fig. 2(b) に示すような局所的に異なる表面電子状態を持つことが示唆された。

Table 1. Adsorption feature of metal clusters on cubic/monoclinic ZrO<sub>2</sub>(111) surface.

ZrO <sub>2</sub> phase	Metal cluster	Eads (kcal/mol)	Cluster charge
Monoclinic	Pt	-93.2	+0.204
	Pd	-56.5	+0.490
	Rh	-75.6	+0.255
Cubic	Pt	-90.0	+0.184
	Pd	-60.5	+0.363
	Rh	-84.1	+0.193

Fig.1 (a) Free Pt<sub>55</sub> cluster and (b) supported Pt<sub>13</sub> cluster on ZrO<sub>2</sub>(111)Fig.2 A concept picture for the charge distribution of (a) free Pt particle and (b) Pt particle on ZrO<sub>2</sub>(111).