

## における担体効果の解明

○鄭 昌鎬<sup>1</sup>, 鍾 慧峰<sup>1</sup>, 伊藤優基<sup>1</sup>, 柴山晴彦<sup>1</sup>, 古山通久<sup>1</sup>, 久保百司<sup>1,2</sup>, 今村 詮<sup>3</sup>, 宮本 明<sup>1,4</sup><sup>1</sup>東北大学大学院工学研究科応用化学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07)<sup>2</sup>科学技術振興機構さきがけ(〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)<sup>3</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>4</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 10)

## 【緒言】

触媒の性能改善を図る上で、まず議論されるのが担体効果である。最近では、更なる触媒性能改善を可能とする新規高性能触媒担体として  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  などが注目を集めており、これらの担体と貴金属活性種として用いられる Pt, Pd, Rh などとの相互作用を明らかにすることが望まれている。そこで本研究では当研究室で開発した高速化量子分子動力学法を用い、 $ZrO_2$  担体及び  $CeO_2$  担体における貴金属(Pt)の吸着特性に関する検討を行った。

## 【計算手法】

高速化量子分子動力学計算にはオリジナルに考案した Tight-Binding 近似に基づき当研究室で開発した colors プログラムを用いた。上記の Tight-Binding 近似に基づく高速化量子分子動力学法では、ハミルトニアンにパラメータを使用することで高速計算を実現している。しかし、このパラメータを実験結果に基づいて決定したのでは、未知の系には応用できず、予測性が失われてしまう。そこで、我々はこれらパラメータを第一原理的に決定する方法論を開発することで、高速計算を実現しながら、第一原理分子動力学法に匹敵する高精度計算を実現した。

## 【結果】

高速化量子分子動力学法によって得られた  $ZrO_2(111)$  面及び  $CeO_2(111)$  面に担持した  $Pt_{13}$  クラスターの電荷分布とその模式図の比較を Fig. 1 に示す。 $CeO_2(111)$  面に担持した  $Pt_{13}$  クラスターでは、 $ZrO_2(111)$  面上の場合に比べ、より顕著な Pt クラスターから担体への電子移動が確認された。また、 $CeO_2$  上での  $Pt_{13}$  クラスターでは全ての Pt 原子が正の電荷を取っているのに対し、 $ZrO_2$  上では部分的に Pt 原子が負の電荷を取るといった担体による違いも明らかにされた。これらの結果は同じサイズの Pt 微粒子でも  $ZrO_2$  表面と  $CeO_2$  表面上では異なる反応性を示す可能性が高いことを意味している。さらに、 $CeO_2(111)$  面側へ移動した電子は酸素原子だけでなく Ce 原子にも移動していることが明らかになった。この違いは、Zr が価数変化を起こしにくい原子であるのに対し、Ce は 3 価と 4 価の電子状態をとりうる原子であることに起因している。このような Ce 原子の価数変化は、 $CeO_2$  表面での酸素の吸放出を導くとされており、触媒表面上での CO や炭化水素の酸化反応と NOx 還元反応の両者を促進する大きな要因であると指摘されている。このように、実験結果とも非常によく対応した計算結果は、触媒設計における本手法の有効性を示唆するものと言える。

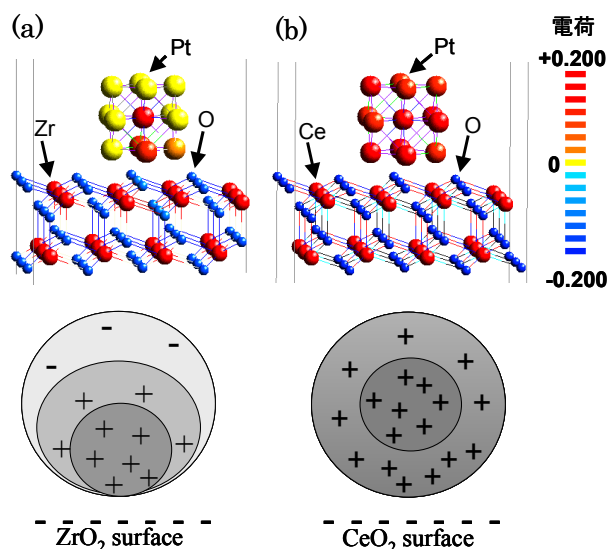


Fig. 1 Charge distributions and its conceptual pictures of: (a)  $Pt_{13}$  particle on  $ZrO_2(111)$  and (b)  $Pt_{13}$  particle on  $CeO_2(111)$ .