

Tight-Binding 量子分子動力学法を用いたCeO₂ 担持触媒に関する研究

○ 鄭 善鎬¹、石本良太¹、Shital Das¹、坪井秀行¹、古山通久¹、畠山 望¹、
遠藤 明¹、高羽洋充¹、久保百司¹、Del Carpio Carlos¹、宮本 明^{1,2}

¹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 6-6-11-1302)

²東北大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 6-6-10)

【緒言】

近年、排出ガスの更なる規制強化に対し、大都市圏におけるNO_xの環境基準の達成率は未だ低い状態である。自動車排気ガス触媒の助触媒であるCeO₂は燃料過剰(リッチ)雰囲気では酸素を放出し、酸素過剰(リーン)雰囲気では酸素の貯蔵を行う。これにより、触媒活性をもつ貴金属近傍での空燃比変動を抑制し、その活性を高く保持することが可能となり、酸素過剰雰囲気でのNO_x浄化率が改善され、より高性能触媒を設計するため、担体効果や触媒活性など不明な点が多いので、電子、原子レベルで解析する必要がある。そこで本研究では、量子分子動力学プログラムを用いて、高性能触媒設計に指針となる有限温度におけるNO_xのPt/CeO₂との相互作用に関する解析を行った。

【方法】

量子分子動力学計算には、当研究室で開発した New-Colors プログラムを用いた。Tight-binding 近似に基づく量子分子動力学法では、ハミルトニアンにパラメータを用いることで高速な計算を実現している。これらのパラメータは第一原理的に決定しており、高速計算を実現しながら、第一原理分子動力学に匹敵する高精度計算を実現している。

【結果】

図 1 にTight-binding 量子分子動力学計算のスナップショットを示す。CeO₂ (111)表面の酸素欠陥に NO 分子を配置したモデルを初期構造とした。図 1 から、200 fs において窒素分子が分解し、窒素原子がPt 表面に吸着する様子が観察された。N-O1 間の初期の結合距離は 1.154 Å であるが、200 fsでは 3 Å以上の距離になった。また、図 2 にbond populationを示す。図 2 から、Ce-O1 間の共有結合性が強くなっていくとともに N-O1 間の共有結合性が逆に弱くなっていき、120 fsで解離する様子がわかる。その後、Pt-N間の共有結合性が強くなる様子がわかる。また、図 3 にPt の平均電荷及びNO分子の電荷の時間変化を示す。図 3 から、CeとO1 間の共有結合性が強くなり、NO分子が解離する際にNO分子に電子が流れることがわかった。また、NとO1 間の結合が完全に解離すると、PtとNの電荷が大きく変化する様子が観察された。その電荷が変化する際のPtとNの電荷を比較すると、同じような増加、減少の傾向が観察されるため、Ptの電子は酸素欠陥に入り込んだ酸素の影響によってCeO₂表面に流れると考えられる。以上のようにNOの還元反応の再現に成功しCeO₂(111)表面がNOによって酸化されると、CeO₂表面の電子状態とともにPtの電子状態が変化することが観測され、Ptの活性に影響を与えることが示唆された。

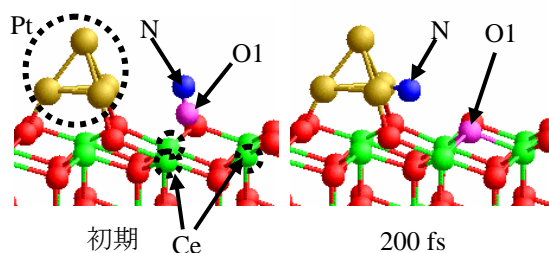


図 1 CeO₂(111)表面におけるNOの還元

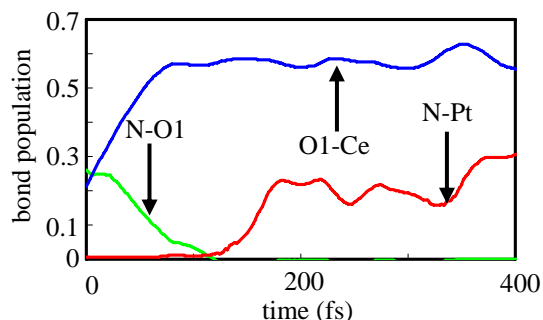


図 2 bond population の時間変化

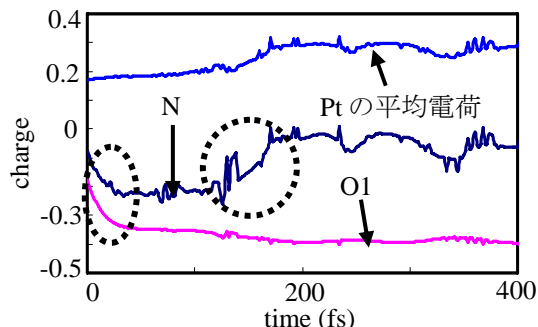


図 3 Pt および NO 分子の電荷の時間変化