

大規模量子化学計算手法による貴金属/CeO₂ ベース酸化物間の相互作用評価

○ 鄭 善鎬¹, 南雲 亮², 三浦隆治¹, 鈴木 愛², 坪井秀行¹, 畠山 望¹,
高羽洋充¹, 宮本 明^{2,1}

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)

² 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 6-6-10)

【緒言】 酸化セリウム(CeO₂)ベース酸化物は、酸素吸蔵材料および貴金属の粒子成長抑制の役割を果たすため、自動車排ガス浄化触媒で大いに使用されている。特に La, Nd, Pr などの希土類元素を混合すると、耐熱性や触媒の低温活性などが向上されることが知られているため、近年注目を集めている。高性能の触媒設計のためには貴金属/CeO₂ ベース酸化物の表面相互作用を知ることが重要であり、そのためには量子化学手法が有効である。しかし、希土類元素の影響を調べるためには、Ce サイトと他の希土類元素のサイト両方が貴金属粒子と面する構造が必要であるため、大規模のモデルを考慮しなければならない。そこで、Tight-binding 近似に基づく量子化学計算手法を用いて大規模の貴金属/CeO₂ ベース酸化物担体の構造の電子移動などの相互作用の評価を行った。

【方法】 Tight-binding 量子化学計算手法では電子系全エネルギー E_{MO} を次式により原子間結合エネルギーに分割する。

$$E_{MO} = \sum_{k=1}^{OCC} n_k \varepsilon_k = \sum_{k=1}^{OCC} \sum_r n_k (C_{kr}^2) H_{rr} + \sum_{k=1}^{OCC} \sum_r \sum_{s \neq r} n_k C_{kr} C_{ks} H_{rs}$$

n_k は分子軌道 k における占有電子数、 ε_k は分子軌道 k のエネルギー準位、 C_{kr} 及び C_{ks} は分子起動 k における原子起動 r, s の係数、 H_{rr} はハミルトニアンの特対角要素、 H_{rs} はハミルトニアンの非対角要素である。

【結果と考察】 モデルに関しては、耐熱性を有する Zr リッチの酸化物を考慮し、Pt/ZrO₂(ZR), Pt/Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂(CZ), Pt/Ce_{0.25}Zr_{0.71}La_{0.04}O_{1.98}(CZL)を Fig. 1 に示すように構築した。Pt 粒子には直径がおよそ 1.5 nm である 92 原子のモデルを利用した。まず、Pt 粒子/酸化物担体間電子移動について、ZR 上で Pt の正電荷が小さく、CZ, CZL の順で大きかった。すなわち、最表面の La 原子により、Pt 粒子から担体への電子移動が容易であるといえる。考察のために、Pt 担持前と担持後における Pt 粒子の直下の M (=Ce, Zr, La)原子の電荷を Fig. 2 のように算出した。Zr 原子と比べ、CZL の La, Ce 原子及び CZ の Ce 原子は Pt 粒子の担持とともに正電荷が小さくなり、Pt 粒子から電子が移動しやすいと考えられる。また、Ce 原子の正電荷は CZL でより小さいため、CZL の酸素欠損付近で Pt/担体相互作用が強く、Pt 粒子が安定であることが示された。このように、量子化学計算に大規模モデルを用いることで、貴金属/CeO₂ ベース担体間相互作用に関して、微量のドーパ元素の影響を評価することが可能となり、Tight-binding 量子化学計算の有効性を示した。

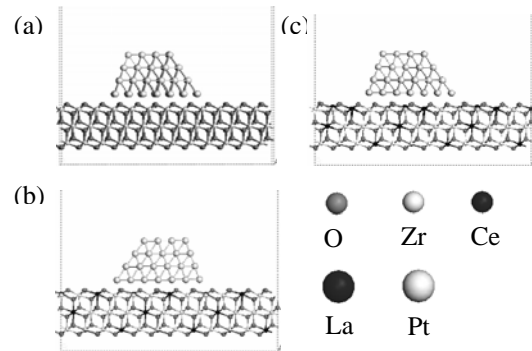


Fig. 1 Large scale models of (a) Pt/ZrO₂

(b) Pt/CeO₂-ZrO₂

(c) Pt/CeO₂-ZrO₂-La₂O₃

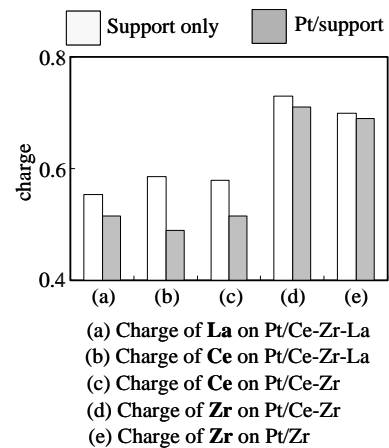


Fig. 2 Charge of Ce, La, Zr atoms which are located below Pt particle