

## 自動車排ガスの触媒に関するマルチスケールシミュレーション計算化学手法の開発

○鄭 善鎬<sup>1</sup>、鈴木 愛<sup>2</sup>、坪井秀行<sup>1</sup>、畠山 望<sup>1</sup>、遠藤 明<sup>1</sup>、高羽洋充<sup>1</sup>、久保百司<sup>1</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 6-6-11)

<sup>2</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 6-6-10)

### 【緒言】

酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )は、自動車排ガス浄化用触媒の担体としてよく使用されている。 $\text{CeO}_2$ は燃料過剰雰囲気では酸素を放出し、酸素過剰雰囲気では酸素の貯蔵を行う。これにより、貴金属触媒表面における空燃比変動を抑制し、高活性を保つ役割を果たしている。酸素吸蔵能 (OSC) とは、Ce 原子が 4+ から 3+ に可逆的変化する際に放出・貯蔵する酸素の量で定義されている。近年厳しい環境規制に伴い、更なる  $\text{CeO}_2$  の酸素吸蔵能 (OSC) の向上が求められている。そのためには、Pt- $\text{CeO}_2$  間の相互作用を原子・電子レベルで調べることが重要となり、近年計算化学手法が大いに用いられている。原子・電子レベルで調べる計算化学手法に関しては、密度汎関数理論計算手法が挙げられるが、Ce 原子が 4f 軌道を有するため、非常に計算コストが必要となり、貴金属粒子/酸化物担体のような大規模系の扱いは困難である。そこで本研究では、大規模量子化学計算手法を用い、Pt- $\text{CeO}_2$  の電子状態を検討し、酸素吸蔵能向上のための知見を得ることを目的とした。

### 【方法】

Pt/ $\text{CeO}_2$  における電子状態計算には当研究室で開発した超高速化量子分子動力学法 (UAQCMD) を用いた。TBQC 計算では系のエネルギーを表すハミルトニアンに半経験的パラメータを用いることで高速化を実現しており、大規模系の取り扱いが可能となっている。それぞれの緩和計算は 200 °C で行った。

### 【結果】

図 1 に Pt/ $\text{CeO}_2(111)$  と Pt/ $\text{CeO}_2(100)$  の緩和構造を示す。Pt/ $\text{CeO}_2(111)$  では Pt-Pt 間距離の大きい変化がなく比較的規則正しい構造となっているようすがわかる。この結果は Bernal らによる TEM 画像の結果と再現している [1]。すなわち、TEM 画像でも Pt 粒子が  $\text{CeO}_2(111)$  面上で酸化状態ではなく、規則正しい構造であることが観察されている。一方で、 $\text{CeO}_2(100)$  面上の Pt 粒子は、不規則な配列となっており、Pt-Pt 間距離が最大 2.75 Å から 4.49 Å まで変化した。また、2 層目の Pt 原子が  $\text{CeO}_2$  の表面に近づいている。これらの結果から、Pt 粒子は  $\text{CeO}_2(100)$  面上でより Pt-Pt 結合が解離しやすく、Pt-O 結合が生成しやすいと考えられる。また、Pt-O 結合が生成しやすいと  $\text{CeO}_2$  の酸素放出が容易であると考えられる。Pt- $\text{CeO}_2$  間電子移動による相互作用を調べるために、図 2 のように部分状態密度を算出した。O 2p - Pt 5d の重なり領域が Pt- $\text{CeO}_2(100)$  でより大きいことが観測された。この結果から Pt-O 間電子移動は  $\text{CeO}_2(100)$  上でより容易であると考えられる。発表当日には、実時間におけるマクロシミュレーションによる触媒性能評価の結果を報告する。

[1] S. Bernal *et al.*, *J. Catal.*, **200** (2001) 411.

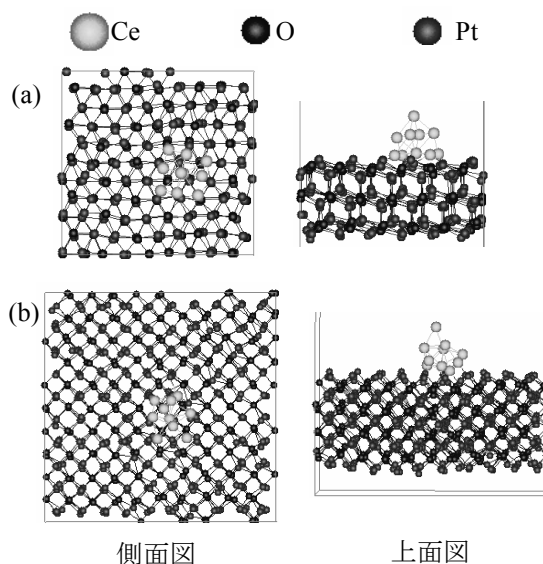


図 1 緩和構造 (a) Pt/ $\text{CeO}_2(111)$   
(b) Pt/ $\text{CeO}_2(100)$

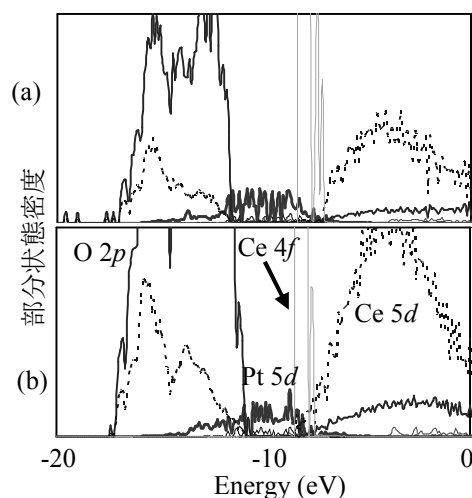


図 2 部分状態密度 (a) Pt/ $\text{CeO}_2(111)$   
(b) Pt/ $\text{CeO}_2(100)$