

3D08

Cu/CeO₂ 触媒表面のギャップ状態の消失と酸化反応過程における 第一原理計算からの考察

(分子科学研究所¹、京都大学触媒・電池元素戦略拠点ユニット²、ストラスブール大学³)

○小泉健一^{1,2}、信定克幸^{1,2}、Mauro Boero³

Absence of gap state and enhancement of reactivity of oxygen atoms on the Cu/CeO₂ surface: A first-principles study

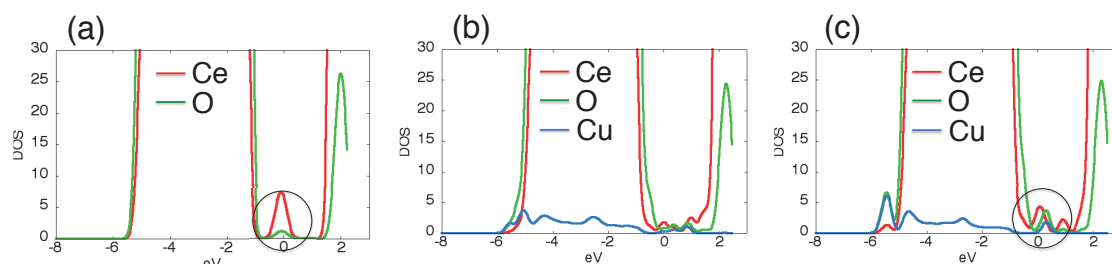
(IMS¹, ESICB², IPCMS³) ○Kenichi Koizumi^{1,2}, Katsuyuki Nobusada^{1,2}, Mauro Boero³

[序] 三元触媒は化石燃料の燃焼に伴う有害な排気ガスである CO、NO 等を有効に変換し無害な CO₂、N₂ 等に変換する。しかし、高価かつ希少なプラチナ、パラジウム、ロジウムが主成分であり、資源の有効な活用という点では、この一部を汎用元素で置き換えることが重要な課題となっている。CeO₂ は表面の酸素原子が酸化反応を起こし欠陥を生成した後、大気中の酸素分子に補修され酸化反応を繰り返し起こすことが可能である (Mars-van Krevelen 反応機構[1])。銅元素がドーピングされた Cu/CeO₂ はこの CeO₂ の性質を活性化し CO、NO 等を有効に酸化できるため新たな環境浄化用触媒としての応用をめざして研究が進められてきている[2,3]。この系は実験的にキャラクタリゼーションされた後、多くの理論計算が報告されてきているが、なぜ銅のドーピングが触媒活性を強めるのかという基本原理についてはまだ明らかとなっていない。今回は静的な第一原理計算から Cu/CeO₂ の電子状態を明らかにし、動的な第一原理シミュレーションを用いて反応過程を見ることで、Cu/CeO₂ の特異な電子状態と反応性の相関を明らかにした。

[計算の詳細] 周期境界条件下において約 440 原子を含む 9 層、7×7 の CeO₂ のスラブモデルを用い、銅をドーピングして一つの酸素原子を表面から取り除いたモデルで計算を行った。このユニットセルのサイズは系が金属的であっても Γ 点サンプリングでの状態密度の精度を保證する大きさになっている[4]。セリウムの 4f 軌道は強く局在しているため、密度汎関数法の一電子近似による誤差や自己相互作用に起因する誤差を抑制するため on-site クーロン反発を経験的に導入する強相関系に適した DFT+*U*法[5]を用いて静的な計算を行った。パラメータ *U* は Wang 等の報告に基づいて *U*=7.0eV を用いた[6]。動的なシミュレーションにおいては計算時間の都合から小さい 9 層、4×4 の CeO₂ のモデルを用いて計算を行った。Car-Parrinello 型の分子動力学法を用い、Nosé-Hoover chain 温度コントロール法によって温度を導入して NVT アンサンブルの下でシミュレーションを行った。

[計算結果] 構造最適化計算によってドーピングされた Cu 原子は周辺酸素と平面型の配位

構造をとり、表面から第三層付近まで潜り込むことが明らかとなった。酸素欠陥の存在する CeO_2 表面では、欠陥由来の余剰電子が Ce の 4f 軌道に捕らえられてバンドギャップ中にギャップ状態を作ることが実験、理論計算ともに報告されている[7,8]。今回表面上の Ce を Cu に置換すると、酸素欠陥が Cu に近接している場合、このギャップ状態が消失することが明らかとなった。各原子軌道に射影した状態密度の解析からこれは余剰電子が一つホールを持つ Cu の 3d 軌道に捕らえられるためであること及び Cu 置換により価電子が一つ減るためであることが明らかとなった。Cu の 3d 軌道はすでに周辺の酸素原子の 2p 軌道と混合しているため HOMO (Highest occupied molecular orbital) は Cu および周辺酸素に局在することが明らかとなった。Cu の 3d 軌道は全て占有され一価のイオンになることが明らかとなり、この結果は実験結果との良い一致を見せている[9]。表面上の酸素原子に局在した HOMO は、この原子の活性を上げていることが推測できる。動的なシミュレーションにより NO がこの HOMO が局在した酸素原子を自発的に攻撃し Mars-van Krevelen 反応機構によって NO_2 に酸化されることが明らかとなった。さらに詳細は当日発表する[10]。



図：DFT+U 計算による PDOS。(a)酸素欠陥のある CeO_2 表面。(b) 酸素欠陥のある Cu/CeO_2 表面。欠陥は Cu の第一近接。(c) 酸素欠陥のある Cu/CeO_2 表面。欠陥は Cu の第三近接。黒丸はギャップ状態を示している。

- [1] P. Mars and D. W. Krevelen *Chem. Eng. Sci.* 1954, **3**, 41-59
- [2] P. Bera *et al. Chem. Mater.* 2002, **14**, 3591-3601
- [3] H. Yoshida *et al. ACS Catal.* 2015, **5**, 6738-6747
- [4] G. Santarossa *et al. J. Phys. Chem.* 2005, **309**, 234703
- [5] S. L. Dudarev *et al. Phys. Rev. B* 1998, **57**, 1505-1509
- [6] Y.-G. Wang *et al. J. Phys. Chem. C* 2013, **117**, 23082-23089
- [7] F. Esch *et al. Science* 2005, **309**, 752-755
- [8] J.-F. Jerratsch *et al. Phys. Rev. Lett.* 2011, **106**, 246801
- [9] W. Liu *et al. J. Catal.* 1995, **153**, 317-332
- [10] K. Koizumi *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, **18**, 20708-20712