

Cu/CeO₂の構造・電子物性、およびNO解離反応に対する触媒活性

¹北大院理, ²京大ESICB, ³NIMS-GREEN
○岩佐豪^{1,2}, Lyalin Andrey³, 武次徹也^{1,2,3}

Structural and electronic properties of Cu/CeO₂ and reactivity to NO

○Takeshi Iwasa^{1,2}, Andrey Lyalin³, Tetsuya Taketsugu^{1,2,3}

¹Department of Chemistry, Hokkaido University, Japan

²Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan

³Global Research Center for Environment and Energy based on Nanomaterials Science, National Institute for Materials Science, Japan

【Abstract】 Heterogeneous catalysts used in automotive gas exhausts control, water gas shifts, and fuel cells rely mostly on the precious metals such as Pt, Rh, Pd. Due to their high cost and limited amounts, to reduce or even replace these metals is emergent issues in industry. In this study, we focus on nano-sized Cu as an abundant metal and study the catalytic reaction of NO reduction, which is the most difficult step in the automotive exhaust gas conversion. Specifically, structural and electronic properties of single Cu atom supported by pristine and reduced (O-defective) CeO₂ surface are studied by means of periodic DFT+U calculations to account for localized 4f electrons in Ce atoms. Results for NO adsorptions to these surfaces are also reported.

【序】 自動車の排ガス浄化には、CO酸化・CH酸化・NO還元の3つの反応を同時に行う必要があり白金・ロジウム・パラジウムを用いた三元触媒が利用されている。これらの貴金属は三元触媒以外でも多くの重要な場面で触媒として用いられているが、高価であることに加えて産出国が偏っているため、持続可能社会の実現に向けて、これらの貴金属の使用量の低減や安価で豊富に存在する元素による代替触媒の開発が強く期待されている。これまで活性がなくあまり用いられてこなかった金属も、ナノサイズにすることで新たな触媒活性を発現することが期待出来る。豊富元素をナノサイズ化したクラスターの触媒機能の解明に向けて、当研究では銅に注目して銅クラスターのNO解離に対する触媒機能の理論研究を進めてきた。今回は、実用の際に重要になってくる酸化物担持の効果に着目して、CeO₂がCu原子を担持した際の構造や電子状態の変化およびNO吸着を調べた結果を報告する。

【計算手法】 銅原子を担持する基板CeO₂(111)はO-Ce-Oの酸素終端ユニット3層分の4×4で、ユニットセルはCeを48原子、Oを96原子含む。この清浄表面および酸素1原子が欠陥した表面に銅原子を担持した構造の探索および電子状態をVASPを用いたバンド計算によって求めた。計算精度は、PBE+U/PAW (U = 5.0 eV)、カットオフエネルギー420 eV、k点は5×5×1を用いた。

【結果・考察】 図1aにCu/CeO₂の構造探索で得られた3つの安定構造を示す。最安定の構造では、最表面酸素のHollowサイトに銅が吸着している。他の2つの構造で

は銅原子はそれぞれ 0、Ce の直上にいるが、最安定構造に比べるとエネルギーは高く不安定である。これらの構造に対する Bader 電荷を見ると銅が 0.5 程度正に帯電しており、周辺の Ce の内一つについて清浄表面の時に比べて -0.2 程度の変化が見られた。これを形式電荷で解釈すると Cu から Ce へと 1 電子移動し、Cu⁺ と Ce³⁺ を生成していることに相当すると考えられる。また、銅原子の吸着により周辺の酸素が銅に近づき、Ce-O 距離が 0.2 Å 程度伸びていた。これらの結果は過去の報告 [1] と一致する。銅原子吸着の際の差電子密度を見たところ、図 1b に示すように構造の違いに依存してその分布が異なるが、主に銅原子から近くの Ce への電荷移動が見られる。

図 2 には酸素欠陥を持つ CeO₂ 表面上に銅原子が吸着したときの安定構造と差電子密度を示す。最も安定な構造では、酸素欠陥の近くに銅原子が位置しており、この時 2 つの酸素原子と 1.9 Å 程度の距離で結合している。酸素欠陥上に銅原子を配置した構造では、周囲のセリウムや酸素原子との距離は 3 Å 以上離れており、電荷移動はあるものの銅原子は物理吸着状態と考えられる。

図 1a に示した最安定構造の銅原子に対する NO 分子の吸着を調べたところ、Cu-N 結合が出来ており、その結合距離は 1.80 Å で結合エネルギーは 1.0 eV 程度であった。Bader 電荷を計算したところ、銅原子に吸着した NO は -0.3 程度負に帯電していた。これは、NO の反結合性軌道へ電荷が流入して結合が弱まったことを示唆しており、Cu/CeO₂ の系が NO 解離反応に有効であると考えられる。当日は酸素欠陥のある CeO₂ 表面上の銅原子の結果も併せて報告する。

【参考文献】

[1] L. Szabová et al., J. Chem. Phys. 133, 234705 (2010)

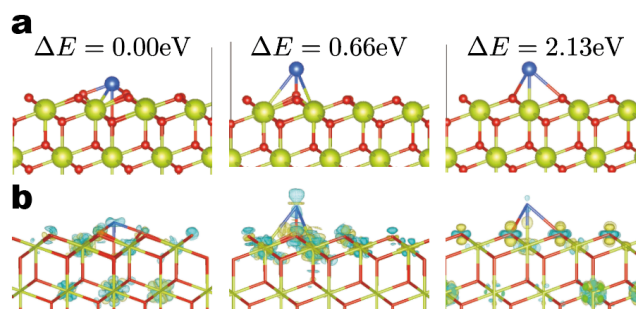


Fig. 1 (a) Three stable geometries of Cu/CeO₂ and (b) electron density difference upon the adsorption of Cu atom, i.e., $\rho [\text{Cu/CeO}_2] - \rho [\text{Cu}] - \rho [\text{CeO}_2]$ is plotted.

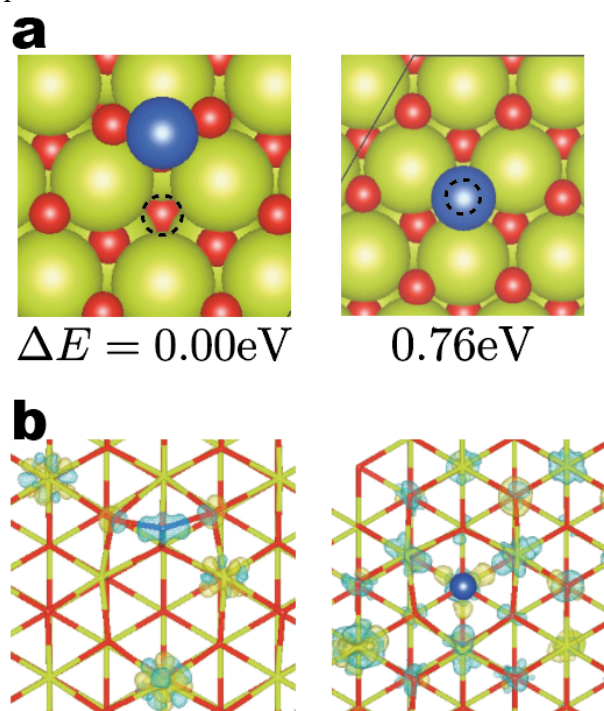


Fig. 2 Same to Fig.1 but for Cu/O-defective CeO₂ surface. Black dotted circles show the oxygen vacancy.