

2P139

## AlPO<sub>4</sub>(110) 表面への Rh dimer 吸着の理論的研究

(京大・触媒電池<sup>1</sup>、京大・福井センター<sup>2</sup>) ○松井 正冬<sup>1</sup>、榊 茂好<sup>1,2</sup>

### A DFT study of Rh dimer adsorption on AlPO<sub>4</sub>(110) surface

(ESICB, Kyoto Univ.<sup>1</sup>, FIFC, Kyoto Univ.<sup>2</sup>) ○Masafuyu Matsui<sup>1</sup>, Shigeyoshi Sakaki<sup>1,2</sup>

【序論】 Rh 微粒子が  $\beta$ -tridymite 型リン酸アルミに分散・担持された Rh/AlPO<sub>4</sub> は、自動車三元触媒として高活性を示し、脱白金触媒として注目されている。この高活性の原因は Rh の sintering (微粒子の担体表面上での成長) の抑制にあること、また sintering の抑制をもたらすのは Rh-O-P 結合による金属-担体相互作用であることが、Hinokuma らにより報告<sup>1</sup>されている。このように触媒の活性決定に重要な役割を果たす金属微粒子と担体表面間の相互作用だが、その詳細については理論・実験の両面において未だ謎が多い。そこで本研究では、Rh と AlPO<sub>4</sub> 表面間の相互作用がどのようなものであり、どのように安定化をもたらしているかを明らかにするため、Rh dimer の AlPO<sub>4</sub>(110) 表面への架橋吸着安定性の評価と、吸着相互作用の電子状態に基づく解析を、スラブモデルと DFT 計算を用いて行った。

【表面モデルと吸着サイト】 AlPO<sub>4</sub>(110)表面のモデルとして次の2種類を考えた: (1) 全ての表面酸素が P に配位した化学量論表面 (Type I (図 1 (a))). (2) Type I 表面の Al に OH が、PO に H が配位した水和表面 (Type II (図 2 (b))). Rh dimer 架橋吸着サイトとして、Type I では P 配位酸素サイト (PO@Type I)、Type II では P 配位酸素サイト (PO@Type II) と Al 配位酸素サイト (AlO@Type II) に対する吸着エネルギーを求めて、サイトごとの安定性を評価した。この際、Type II サイトへの吸着では形式的に H<sub>2</sub> 脱離を伴う。よって Type I, Type II への吸着エネルギーをそれぞれ

$$E_{ad}^{Type I} [Rh_2/AlPO_4] - E[Rh_2] - E[AlPO_4]$$

と定義する。

【計算手法】 AlPO<sub>4</sub> 7 層 (15 atomic layer) からなるスラブモデルを用いた。全ての吸着構造で、第3層以深を bulk 構造に固定し第2層までを構造最適化した。プログラムは VASP を使い、平面波基底、PAW potential, PBE functional を用いてスピン分極を考慮した計算を行った。

【結果と考察】 吸着エネルギーを Table I に示す。PO@Type I が最安定な吸着サイトであり、AlO@Type II への吸着安定化は小さいことがわかった。この吸着エネルギーは、H<sub>2</sub> の脱離エネルギー (H<sub>2</sub> elimination energy:  $E_{elim}[H_2]$ , Type II のみ)、吸着構造への構造変化に伴う dimer と表面の不安定化エネルギー (deformation energy:  $E_{deform}$ )、不安定化した dimer と表面間の安定化エネルギーに分解することができる。定化相互作用エネルギー (interaction energy;  $E_{int}$ )

に分解できる。これを示したのが図に表 2 である  $E_{\text{deform}}[\text{AlPO}_4]$  と  $E_{\text{int}}$  が、PO@Type II と AlO@Type II の吸着安定化の違いに寄与していることがわかる。

また Bader population analysis の結果を表 3 に示す。全ての場合で Rh から  $\text{AlPO}_4$  への電荷移動

が見られるが、PO@Type II と AlO@Type II では前者の方が電荷移動が大きく、これが両者の  $E_{\text{int}}$  の違いに寄与しているものと思われる。

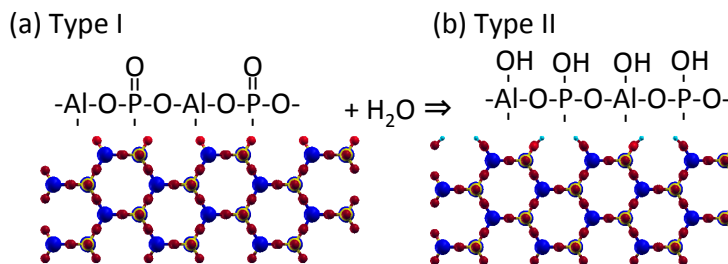


図 1  $\text{AlPO}_4(110)$  の構造. Type I (a), Type II (b). (青; Al, 黄; P, 赤; O, 水色; H)

ad site	spin	$E_{\text{ad}}$
	singlet	-3.39
PO@Type I	triplet	-3.59
	quintet	-3.65
	singlet	-1.80
PO@Type II	triplet	-1.96
	quintet	-1.79
	singlet	-0.57
AlO@Type II	triplet	-0.47
	quintet	-0.32

Ad site	$E_{\text{elim}}[\text{H}_2]$	$E_{\text{deform}}[\text{AlPO}_4]$	$E_{\text{deform}}[\text{Rh}_2]$	$E_{\text{int}}$
PO@Type I	(none)	+1.86	+0.05	-5.96
PO@Type II	+6.37	+0.23	+0.01	-8.76
AlO@Type II	+6.52	+0.88	+0.00	-7.93

ad site	Bader population of Rh dimer
PO@Type I	17.95 (-0.05)
PO@Type II	16.08 (-1.92)
AlO@Type II	17.28 (-0.72)

<sup>1</sup> S. Hinokuma et al. / Catalysis Today 175 (2011) 593–597