

1P129

周期系とクラスター系の hybrid 計算による金属担持触媒の  
金属・表面間相互作用の研究

(京大 ESICB<sup>1</sup>、京大 FIFC<sup>2</sup>) ○松井 正冬<sup>1</sup>、酒井 章吾<sup>1</sup>、榊 茂好<sup>1,2</sup>

A Theoretical Study of the Interaction between the Metal Cluster and  
the Support Surface using Hybrid Calculation of  
Periodic and Cluster Systems

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

【序論】 金属微粒子が担体表面に分散・担持された金属担持触媒では、微粒子の粒成長により触媒活性が低下する。担体として  $\text{AlPO}_4$  を用いた自動車三元触媒  $\text{Rh}/\text{AlPO}_4$  は、粒成長の抑制により高活性を示すことが報告されており<sup>1</sup>、この成長抑制は  $\text{Rh-O-P}$  結合による  $\text{Rh}$  と表面との強い相互作用によってもたらされると考えられている。しかし、この触媒の活性を決める金属・表面間相互作用については理論・実験の両面から未だに多くの点が不明である。よって本研究では、金属・表面間相互作用の解明を目的として、スラブモデルとクラスターモデルを用いた理論計算によって、 $\text{Rh}$  と  $\text{AlPO}_4$  表面との相互作用を評価し、電子状態に基づく解析を行った。また  $\text{Pt}$  についても同様の検討を行い、結果を  $\text{Rh}$  と比較した。

【モデルと計算手法】  $\beta$ -tridymite  $\text{AlPO}_4(110)$  表面の無水表面モデル (Type-I) と水和表面モデル (Type-II) を構築した。Type-I 表面は 3 配位  $\text{Al}$  と  $\text{P}$  に結合した  $\text{O}$  で構成され、模式的に  $\text{Al} + \text{P} = \text{O}$  と表現できる。Type-II 表面は  $\text{H}_2\text{O}$  解離吸着により形成されたもので、模式的に  $\text{Al-OH} + \text{PO-H}$  と表現される。 $\text{Rh}_n$  相互作用サイトとして、Type-I 表面では  $\text{P}$  結合  $\text{O}$  サイト ( $\text{PO}:\text{Type-I}$ )、Type-II 表面では  $\text{P}$  結合  $\text{O}$  サイト ( $\text{PO}:\text{Type-II}$ ) と  $\text{Al}$  結合  $\text{O}$  サイト ( $\text{AlO}:\text{Type-II}$ ) を検討した。 $\text{Pt}_n$  についても同様の検討を行った。 $\text{Rh}_n$  および  $\text{Pt}_n$  には最小単位の  $\text{Rh}_2$ 、 $\text{Pt}_2$  を採用した。

$\text{AlPO}_4(110)$  表面のスラブモデルは  $\text{AlPO}_4$  7 層、 $2 \times 1$  表面ユニットセルからなり、スラブ間の不合理な静電相互作用を避けるため  $\text{Rh}$  クラスターを両面から吸着させ、表面 2 層までを構造最適化した。クラスターモデルは、スラブモデルの構造から吸着部位を囲むように  $\text{AlPO}_4$  の 6 ユニットの切り出し、境界領域は  $\text{Al}$  を  $\text{OH}$  で、 $\text{P}$  結合  $\text{O}$  を  $\text{H}$  でキャップした。スラブモデルの計算には  $\text{VASP}$  を使用し、平面波基底、 $\text{PAW}$  potential を用いた。クラスターモデルの計算には  $\text{Gaussian}$  を使用し、基底と  $\text{ECP}$  として  $\text{LANL2DZ}$  を用いた。汎関数には  $\text{PBE}$  を採用した。

【結果と考察】 スラブモデルを用いた計算による  $\text{AlPO}_4(110)$  表面への  $\text{Rh}_2$  クラスター相互作用エネルギーは  $\text{PO}:\text{Type-I}$ 、 $\text{PO}:\text{Type-II}$ 、 $\text{AlO}:\text{Type-II}$  表面で各々  $-3.6$ 、 $-2.4$ 、 $-0.5$  eV となり、

<sup>1</sup> M. Machida *et al.*, *Chem. Mater.*, **21**, 1796 (2009)

無水表面 PO サイトとの相互作用が最も強く、水和表面 AlO サイトでの相互作用は弱かった。無水表面の PO サイトに相互作用した場合、差電子密度 (図 1a) から、Rh<sub>2</sub> から表面 3 配位 Al への電荷移動が形成されていることが示された。バンド構造を検討したところ、この Al 上にある LUMO バンドへの p-DOS は Rh<sub>2</sub>/AlPO<sub>4</sub> の占有バンドに現れており (図 2)、この LUMO バンドが Rh<sub>2</sub> から表面への電荷移動に関与していることが明らかになった。水和表面の PO サイトに相互作用した場合も、差電子密度 (図 1b) およびバンド構造から同様の 3 配位 Al 上への電荷移動が示された。クラスターモデルでは PO:Type-I, PO:Type-II 表面で各々 -4.2, -2.8 eV となり、スラブモデルの結果と良く一致した。

Pt<sub>2</sub> クラスタ相互作用エネルギーは、PO:Type-I, PO:Type-II, AlO:Type-II 表面で各々 -4.1, -2.8, -0.5 eV となり、安定性の大小は Rh と同様で、安定化エネルギーは Rh より大きかった。クラスターモデルでは PO:Type-I, PO:Type-II 表面で各々 -4.4, -2.5 eV と、スラブモデルと近い結果になった。PO:Type-I 表面では Rh と同様に 3 配位 Al 上 LUMO バンドへの電荷移動が見られた。一方で、PO:Type-II 表面では差電子密度、バンド構造のいずれでも電荷移動は見られなかった。スラブモデルでは Pt<sub>2</sub> 付近に Rh<sub>2</sub> ではなかった静電ポテンシャルの大きな変化が見られた。クラスターモデルによる natural population analysis では、Rh<sub>2</sub> では 0.24 電子が減少 (表面への電荷移動を示唆) していたが、Pt<sub>2</sub> では逆に 0.29 増大していた。また Pt<sub>2</sub> 間の電荷の偏りも大きかった。よって Pt<sub>2</sub> と水和表面間の相互作用では、静電相互作用が寄与していると考えられる。

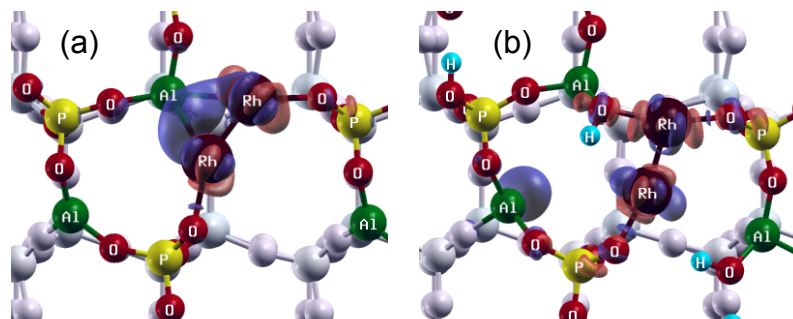


図 1. 差電子密度図 (a) Rh<sub>2</sub>/PO:Type-I (b) Rh<sub>2</sub>/PO:Type-II. 青が増大、赤が減少を示す。

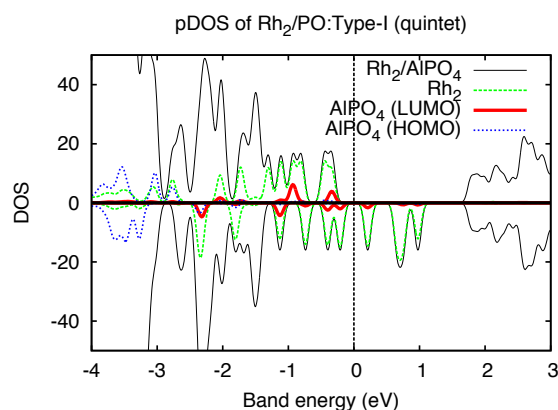


図 2. P-DOS of Rh<sub>2</sub>/PO:Type-I