

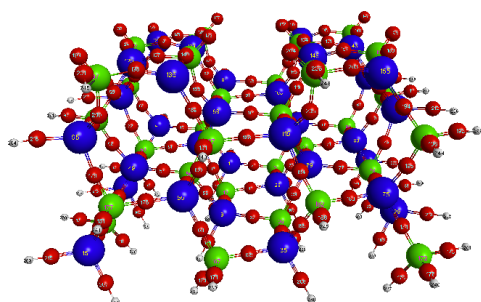
担体 AlPO_4 表面への Rh クラスタ吸着機構に関する理論的研究

(京大・ESICB*, 京大・福井センター*) ○酒井章吾*, 松井正冬*, 榊茂好*,**

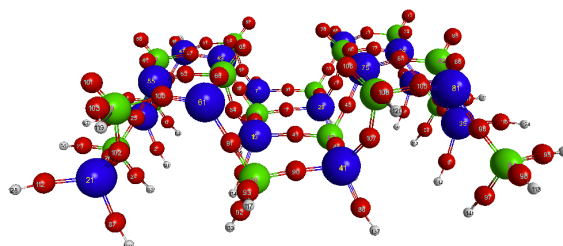
Theoretical Studies on the Adsorption Mechanisms of Rh cluster on the support
 AlPO_4 surface(Kyoto Univ. ESICB*, Kyoto Univ. Fukui Center**) Shogo Sakai*, Masafuyu Matsui*,
Shigeyoshi Sakaki***

[序] 金属担持触媒の活性は担体と金属の相互作用によることが知られており、担体としての AlPO_4 はゼオライト等に比べ Rh クラスタの触媒効果が非常に良いことが最近報告されており、先にスラブモデルを用いた平面波 DFT 計算において担体 AlPO_4 への Rh クラスタの吸着に対し大きな安定化エネルギーが得られることを示した。今回、我々は先に報告した計算結果を基に AlPO_4 の吸着部分の種々のクラスターモデルを用い、Rh クラスタの吸着機構について調べた。

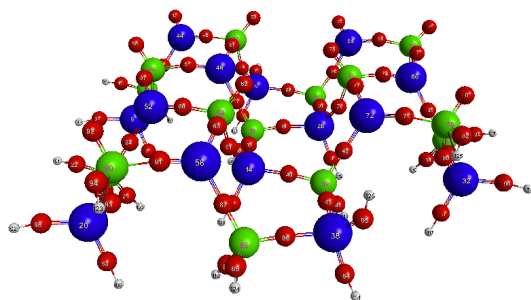
[計算方法およびモデル] 計算方法としては B3LYP 密度汎関数法、基底関数としては LanL2DZ に Al および P に d 軌道を加えたものを用いた。 AlPO_4 のクラスターモデル



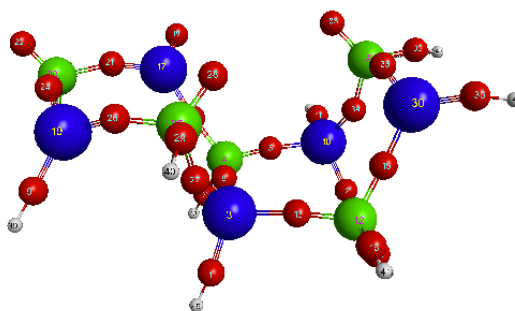
(A) 2層構造のモデル



(B) 一層構造モデル



(C) 8-リングモデル



(D) 2-リングモデル

として (A) 二層構造 (264 原子)、(B) 一層構造 (144 原子)、(C) 8-リングモデル

(126 原子)、(D) 2-リングモデル (48 原子)、(E) 最小モデル (27 原子) の 5 つを用いた。

[結果および考察] 上記の 5 つのモデルにおける Rh_2 吸着エネルギー (ΔE) を求めた。その結果、最小モデル以外のモデルでの吸着エネルギーは約 82 – 87 Kcal/mol であり、最小モデル以外ではほぼ一定であった。これは吸着エネルギーがクラスターのサイズに依

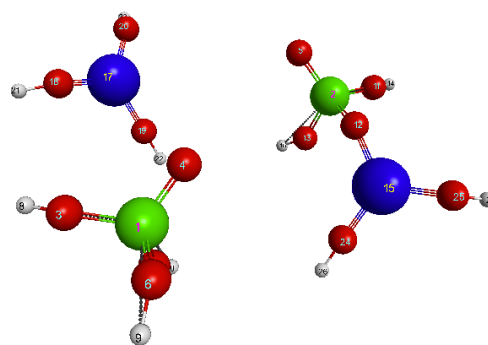
存せず、ローカルな相互作用から生じている。最小モデルでの Rh_2 の吸着エネルギーは約 57 kcal/mol であり、他のモデルより小さかった原因について調べた。 Rh_2 の吸着は $AlPO_4$ の表面の二つの(P=)O と Al 原子の 3 点に Rh_2 が相互作用している。この 3 点の吸着前と吸着後の構造変化からこの表面で“おつまみ機構”(Pinching effects) が起こっていることが明らかとなった。

すなわち $AlPO_4$ は 12 員環の組み合わせから成り立っており、Pinching のポイントである(P=)O と Al 原子は 12 員環の対角に存在し、この原子間の構造変化が容易に起こるためだと考えられる。クラスターへの Rh_2 吸着をクラスターの構造を固定した場合の吸着エネルギー (ΔE (Fix)) を表に示す。(A) から (D) のこの吸着エネルギーは 52 – 56

Kcal/mol であり、Pinching 効果によるエネルギーは約 30 Kcal/mol に成ることが明らかになった。

$AlPO_4$ のクラスターへの水和 (OH) モデルに関し同様の吸着エネルギーを求めた。その結果、水和のない系に比べて数 kcal/mol 吸着エネルギーが大きく、これは水和間の水素結合により Pinching の構造変形エネルギーを小さくしたためと考えられる。

以上のように $AlPO_4$ の担体としての働きを大きくしている原因はこの構造による Pinching effects が大きいためと考えられる。



(E) 最小モデル

表 1. 吸着エネルギー (Kcal/mol)

モデル	ΔE	ΔE (Fix)
(A)	87.1	51.7
(B)	86.2	55.6
(C)	82.7	52.7
(D)	82.1	55.5
(E)	57.5	41.0