

3E05

金属クラスターとの相互作用における各種担体表面の特徴と比較： 理論的研究

(京大 ESICB¹、京大 FIFC²) ○松井 正冬¹、榊 茂好^{1,2}

Comparison and characterization of support surfaces upon interaction with metal clusters: Theoretical study

(ESICB, Kyoto Univ.¹, FIFC, Kyoto Univ.²) ○Masafuyu Matsui¹ and Shigeyoshi Sakaki^{1,2}

【序論】 SiO₂、Al₂O₃、CeO₂などの金属酸化物は、金属担持触媒の担体として広く用いられている。金属微粒子と担体表面との相互作用は、触媒活性の制御・向上に重要な役割を果たす。例えば自動車排ガス浄化 Rh 触媒では、担体を従来の Al₂O₃ から AlPO₄ に変えることにより高活性を示すことが報告されている。¹ これは Rh から AlPO₄ 表面への電荷移動 (CT) による強い金属-表面相互作用によって、Rh 粒成長が抑制されるためであることが、実験及び理論研究から示されている。^{1,2} このように金属-表面相互作用は金属担持触媒の活性を決める重要な因子であるが、その理解や予測はほとんど進んでいない。本研究では、この金属-表面相互作用の統一的理解を目的として、スラブモデルを用いた平面波 DFT 計算により SiO₂、Al₂O₃、CeO₂、AlPO₄ 表面への Rh₂、Pt₂ の吸着安定性の評価を行った。そして金属-表面相互作用を担体表面の吸着による構造変化、電荷分布変化、バンド構造変化に基づき解析し、吸着機構を解明し金属・担体による違いの原因を明らかにした。

【表面モデルと計算手法】 SiO₂ ではβ-cristobalite SiO₂(110) 水和表面モデル (以後 SiO₂^{hy} と表記) を、Al₂O₃ ではγ-Al₂O₃(110) 水和表面モデル (Al₂O₃^{hy}) とγ-Al₂O₃(100) 無水表面モデル (Al₂O₃^{nh}) を、CeO₂ では fluorite CeO₂(111) 無水表面モデル (CeO₂^{nh}) を、AlPO₄ ではβ-tridymite AlPO₄(110) 無水表面モデル (AlPO₄^{nh}) と水和表面モデル (AlPO₄^{hy}) を構築した。金属クラスターの最小モデルとして、Rh₂、Pt₂ を採用した。スラブモデルの計算には VASP を用いた。

全系 (例えば Rh₂/AlPO₄ 等の吸着系) のバンド $\psi_{i,k}$ は部分系 (孤立 Rh₂ と AlPO₄ 表面) のバンド ϕ_{Fn,k_F} の線形結合 (LCBO) として以下のように表現される。³

$$\psi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_F} \sum_{Fn} \phi_{Fn,k_F}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_F) c_{Fn,k} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_F) / N_F$$

LCBO に基づき、全系のバンドにおける部分系のバンドの寄与は、projected density of states (P-DOS) から求めることができる。この P-DOS を用いて金属-表面間の CT を解析する。

【結果と考察】 Rh₂、Pt₂ の各種担体への吸着エネルギーと、吸着前後での Bader 電荷変化を表 1 にまとめた。Rh₂ の吸着安定性は、SiO₂^{hy} < Al₂O₃^{hy} < Al₂O₃^{nh} ≤ CeO₂^{nh} < AlPO₄^{nh} < AlPO₄^{hy} の順番となった。AlPO₄^{nh} の差電荷密度 (図 1 (a)) は Rh₂ から表面 3 配位 Al への CT を示した。吸着による AlPO₄^{nh} 表面の構造変化によって、Al 上に局在化した孤立最低非占有 (LU) バンドが生成していた。この LU バンドの P-DOS は吸着系の価電子バンドに現れており (図 1 (b))、

Rh₂からLUバンドへのCTの存在を示している。このCTが、Rh₂/AlPO₄^{nh}の強いRh-表面相互作用の原因だと考えられる。AlPO₄^{hy}でも同様であった。Al₂O₃^{nh}では、吸着エネルギーはAlPO₄より小さい。差電荷密度 (図2(a)) にはRh₂から表面へのCTは見られず、LUバンドのP-DOSは価電子・導電バンドの双方に分布している (図2(b))。これは、表面3配位Alの存在しないAl₂O₃ではLUバンドのエネルギー準位はAlPO₄より高く、その結果、Rh₂からAl₂O₃表面へのCTは起きるが弱くなり、吸着エネルギーが減少したと考えられる。CeO₂^{nh}、Al₂O₃^{hy}、SiO₂^{hy}についても、P-DOSの解析よりAl₂O₃^{nh}と同様にCTが弱くなることが示された。

Pt₂の吸着安定性は、SiO₂^{hy} < Al₂O₃^{hy} < Al₂O₃^{nh} ≤ CeO₂^{nh} < AlPO₄^{nh} < AlPO₄^{hy}と順番はRh₂と同様となり、安定化はRh₂よりも大きかった。P-DOSの解析からはRh₂と同様にPt₂から表面へのCTが起きていることが示されたが、Bader解析からは吸着によるPt₂の電子増大が見られ、担体表面からPt₂へのCTの存在が示唆された。HOMO、LUMOの準位はどちらもPt₂の方がRh₂よりも低く、表面へのCTは起こりやすい。また、電場の分布より、結合軸垂直方向ではPt₂の方がRh₂よりも表面上の正電荷との相互作用が安定化される。以上より、Pt₂の大きな吸着安定化エネルギーは、表面からPt₂へのCTや、Pt₂と表面との静電相互作用によるものと考えられる。

表1 Rh₂, Pt₂ の吸着エネルギー E_{ad} (eV) 及び吸着前後の Bader 電荷変化 ΔN_{el} (e)

		SiO ₂ ^{hy}	Al ₂ O ₃ ^{hy}	Al ₂ O ₃ ^{nh}	CeO ₂ ^{nh}	AlPO ₄ ^{nh}	AlPO ₄ ^{hy}
Rh ₂	E _{ad}	-0.67	-1.59	-2.41	-2.75	-3.63	-4.54
	ΔN _{el} [*]	+0.00	+0.07	+0.28	-0.36	-0.08	-0.05
Pt ₂	E _{ad}	-0.82	-1.91	-2.72	-2.84	-4.13	-5.20
	ΔN _{el} [*]	+0.18	+0.32	+0.45	+0.10	+0.17	+0.23

* 正値は吸着による電子増大を、負値は減少を示す。

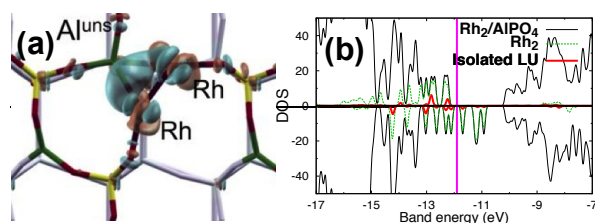


図1 Rh₂/AlPO₄^{nh}: (a) 差電荷密度, (b) DOS

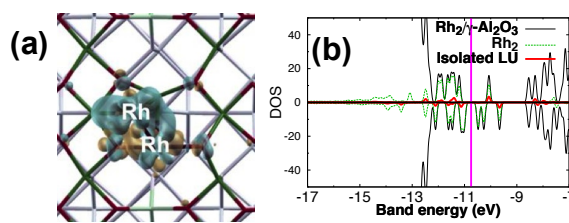


図2 Rh₂/Al₂O₃^{nh}: (a) 差電荷密度, (b) DOS

¹ M. Machida, S. Minami, S. Hinokuma, H. Yoshida, Y. Nagao, T. Sato, and Y. Nakahara, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 373–380.

² M. Matsui, M. Machida, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, in press.

³ M. Matsui, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 19294–19307.