

## 1P032

Pd および Pt クラスターの水素吸蔵特性に関する量子化学計算  
(お茶大・人間文化創成科学) ○松田 彩, 森 寛敏

### Electronic structure calculation for hydrogen absorption properties of Palladium/Platinum clusters

(Ochanomizu Univ.) Aya Matsuda, Hirotohi Mori

**【序論】** 低環境負荷エネルギーとして水素が注目され、その貯蔵媒体として水素吸蔵材料の開発が進められている。バルク状態で水素を吸蔵する金属として、Pd が知られる。一方で、Pt は同じ 10 族元素であるにも関わらずバルク状態では水素吸蔵特性を示さない。近年、山内らによって、Pd および Pt のナノクラスター化による水素吸蔵特性の改良を狙った実験が行われた [1]。この実験では、バルク金属にはない吸蔵サイトの存在、また表面積の増大から、ナノクラスターでは水素吸蔵量の増大が期待されたが、山内らは、ナノクラスター化することで Pd は水素吸蔵量を減少させること、Pt は水素を吸蔵できるようになることを明らかにしている。この結果は、水素吸蔵特性が金属クラスターの表面の電子状態によってコントロールされることを示す。しかし、これまでにバルク□ナノクラスター化による電子状態変化の詳細は解明されていない。そこで、Pd および Pt クラスターの水素吸蔵特性の違いを量子化学計算によって明らかにすることを目的として理論的な研究を行った。

**【理論計算】** Pd, Pt ナノクラスターは fcc 構造をもつことが X 線回折測定結果 [1] から明らかとなっている。そこで、本研究では  $O_h$  対称性を持つ立方八面体 (Cuboctahedron) 構造 (図 1) を対象とした。本研究で用いた量子化学計算のレベルは、RI-PBE/def-SV(P) であり、計算プログラムには turbomole 6.4 を用いた。

まず、クラスター内外での水素原子の挙動を理解するために、中性  $Pd_{55}/Pt_{55}$  クラスターの構造最適化を行った。スピン多重度は  $2S+1=1-11$  を仮定して計算を行い、 $Pd_{55}$  および  $Pt_{55}$  クラスターの最安定なスピン状態として  $S=0$  および  $S=5$  を決定した。次に、得られた最適化構造 Pd および Pt クラスターにおける水素原子のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を計算した。具体的には、クラスター上および内部の計  $17 \times 17 \times 17$  ( $0.25 \text{ \AA}$  間隔) のグリッドで 1 点エネルギー計算を行った。各ポイントにおいて Natural Population Analysis を行い、水素吸蔵過程に電子状態変化を解析した。

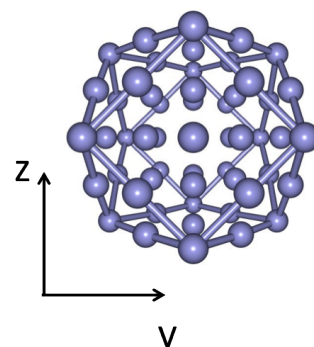


図 1. 立方八面体 ( $O_h$ )  
 $Pd_{55}/Pt_{55}$  クラスターモデル

【結果・考察】 図 2 (a), (b) に、クラスターの Y-Z 平面（座標は図 1 参照）に沿って切り出した水素原子の 2 次元 PES を示す。(a), (b) はそれぞれ、クラスター表面を  $X = 0.0 \text{ \AA}$  と定義し、クラスター中心から表面に向かう方向に X 軸を定義した際、 $X = -0.25, -1.0 \text{ \AA}$  に対応する面上で切り出した 2 次元 PES である。図 2 に示されるように、 $\text{Pd}_{55}$  はエネルギー的に安定な領域が  $\text{Pt}_{55}$  よりも広範囲に亘って確認され、また、そのポテンシャル井戸も  $\text{Pd}_{55}$  の方が深い。ポテンシャルの形状比較から、 $\text{Pd}_{55}$  内部への水素拡散がより容易であることが分かる。しかし、 $\text{Pt}_{55}$  クラスタの場合でも、クラスター内部に水素原子が侵入する際のポテンシャル障壁でのポテンシャルエネルギー値は負であることから、（詳細は水素を量子的に取り扱った計算が必要であり、現在検討中だが）バルク状態に比して  $\text{Pt}_{55}$  では水素原子がクラスター内部への拡散は容易であることが示唆される。また、 $\text{Pd}_{55}/\text{Pt}_{55}$  両クラスター内部には、水素に近接する金属原子の数が異なる四面体サイトと八面体サイトが存在するが、両サイト間の安定性を比較すると、八面体サイトがそれぞれのクラスターで  $0.21 \text{ eV}$  および  $0.36 \text{ eV}$  より安定であった。

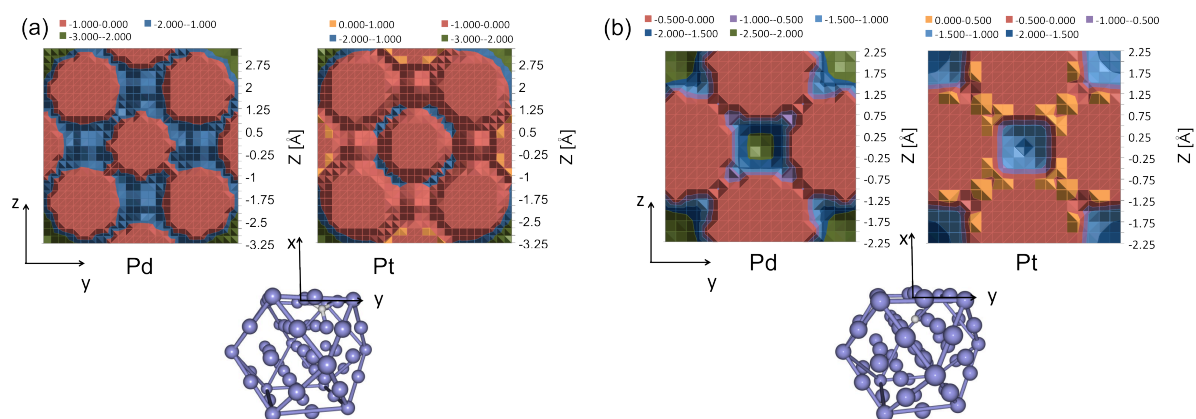


図 1. 二次元ポテンシャルエネルギー等高線図 (a)  $x = -0.25 \text{ \AA}$ , (b)  $x = -1.0 \text{ \AA}$

図 1 の結果は、中性クラスターに関するものであるが、山内らの実験では、PVP (N-ビニル-2-ピロリドン) を保護コロイドとして用いているため、PVP からクラスターへの電子移動に伴いクラスターは負に帯電しており、その水素吸蔵特性に影響が及んでいる可能性も考えられる。当日はクラスターの電荷が負の場合における水素原子のポテンシャルエネルギーについても比較し、水素の量子波動性を含め Pd および Pt クラスタの水素吸蔵特性の違いを議論する。

【参考文献】 [1] M. Yamauchi *et al.*, *Chem. Phys. Chem.*, **10**, 2566 (2009). [2] S. J. Grimme *et al.*, *J. Comput. Chem.* **25**, 1463–1473 (2004).

【謝辞】 本研究は科研費（特別研究員奨励費）の助成を受けて実施したものである。また、計算には自然科学研究機構計算科学研究センターの資源を利用させて頂いた。感謝致します。