

4P031

Au_{2n+1} クラスタ ($n = 1 \sim 5$) への酸素分子吸着機構の解明

(北大院総合化学[†], 北大院理[‡], 京大触媒電池[§]) ○堀田大資[†], 高敏[‡], 小野ゆり子[‡],
Andrey Lyalin[§], 前田理^{‡, §}, 武次徹也^{‡, §}

A theoretical study on the adsorption mechanism of oxygen molecules to small Au clusters

(Hokkaido Univ.[†], Kyoto Univ.[‡]) ○Daisuke Horita[†], Min Gao[†], Yuriko Ono[†],
Andrey Lyalin[‡], Satoshi Maeda^{†, ‡}, Tetsuya Taketsugu^{†, ‡}

【序論】金は化学的に極めて安定で不活性な物質であるが、原子数が数個から数十個で構成されたナノ粒子（クラスター）になるとバルクでは見られない特性を持つことが見出され、注目を集めている。例えば、金ナノ粒子は表面の割合増大や電子構造の変化により高い触媒活性を示し、その触媒活性はクラスターのサイズに依存することが実験より報告されている。近年、金クラスターが酸素還元能を持つことが示され、燃料電池電極触媒の白金代替触媒としての有用性も検討されている。一方で、金クラスター触媒を用いた触媒反応機構についても興味を持たれており、実験的・理論的な微視的機構の解明が重要な課題となっている。

【目的】最近の研究から、酸素還元反応の第一ステップである酸素分子吸着の際に金クラスターが構造変化を起こすことが振動分光実験と理論計算から示された¹

(図 1)。これまでの理論研究では、酸素分子吸着前後での最安定クラスター構造が調べられているのみであったが、本研究では、当研究室で開発が進められている反応経路自動探索 (GRRM) 法²を用いることで通常の構造最適化法では困難である系統的な反応経路の探索を行う。実験で報告されている金 7 量体および 9 量体に加え、酸素活性化能が高いとされている奇数個の金の

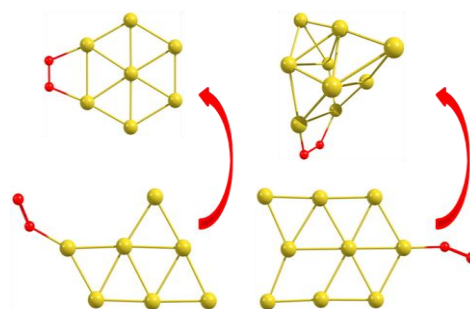


図 1 : 金クラスター (Au_7O_2 , Au_9O_2) への酸素分子吸着構造¹

クラスター (Au_{2n+1} , $n = 1 \sim 5$) を計算対象とし、各クラスターで酸素分子吸着前後の最安定構造およびそれらをつなぐ反応経路の遷移状態構造を求め、酸素分子吸着機構を解明する。

【計算手法】計算は以下の 3 段階で実行した。

- ① 金クラスター (Au_{2n+1} , $n = 1 \sim 5$) に対して、非調和下方歪み追跡法による異性化経路の自動探索を適用し、最安定構造を決定する。
- ② 得られた Au_{2n+1} クラスタの最安定構造への酸素分子の吸着構造 $\text{Au}_{2n+1}\text{O}_2$ を人工力誘起反応法により探索する。
- ③ $\text{Au}_{2n+1}\text{O}_2$ クラスタの異性化経路を非調和下方歪み追跡法により探索する。

エネルギー勾配は GGA 汎関数の一つである PBE 汎関数を用いた DFT 計算により求めた。SIESTA プログラムで得たエネルギー勾配に基づく反応経路探索を GRRM プログラムで行った。

【結果・考察】金クラスター (Au_{2n+1} , $n = 1\sim 5$) に対し、非調和下方歪み追跡法を用いることにより多数の異性体 (下表) の中から最安定である構造体を決定した。

	Au_3	Au_5	Au_7	Au_9	Au_{11}
異性体数	2	9	12	72	43

得られたそれぞれの金クラスター最安定構造に酸素分子を加え、人工力誘起反応法・非調和下方歪み追跡法により酸素分子吸着前後の構造探索した結果を図 2、3 に示す。

Au_3O_2 では酸素分子の吸着前後で構造が鎖状型 (図 2 左側) から三角形型 (図 2 右側) に変化し、金クラスター単体の場合と安定な構造が異なることが分かった。また、金クラスター単体では最安定構造からのエネルギー差が 3.6 kJ/mol となっていたが、酸素分子が吸着することで 21.4 kJ/mol と差が大きくなる結果が得られた。酸素の結合長に着目すると、左側の構造では 1.274 Å、右側の構造では 1.300 Å となっており、酸素分子が活性化されていることを見出した。

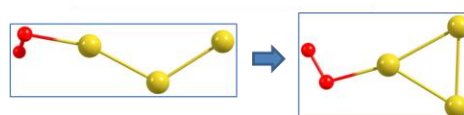
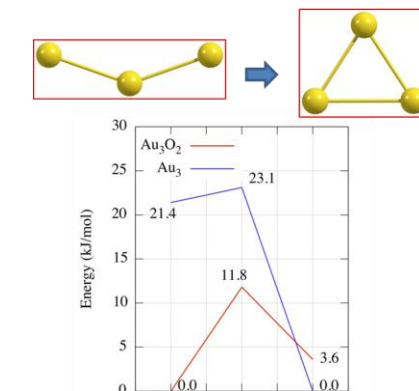


図 2 : Au_3O_2 における酸素吸着機構

一方、 Au_5O_2 では Au_3O_2 と結果が異なり、酸素分子が吸着しても金クラスター単体で最安定となる台形型 (図 3 左側) から 2 番目に安定である X 型 (図 3 右側) への構造変化は起きなかった。この要因として、 Au_5O_2 では単体の最安定構造と 2 番目に安定な構造とのエネルギー差が 49.3 kJ/mol ときわめて大きかったためと考えられる。このエネルギー差は、酸素分子が吸着することにより 40.9 kJ/mol と減少し、X 型構造への障壁は低くなった。その原因として、金クラスターは吸着した酸素分子に電子を供与し、カチオンに近づく可能性が示唆された。

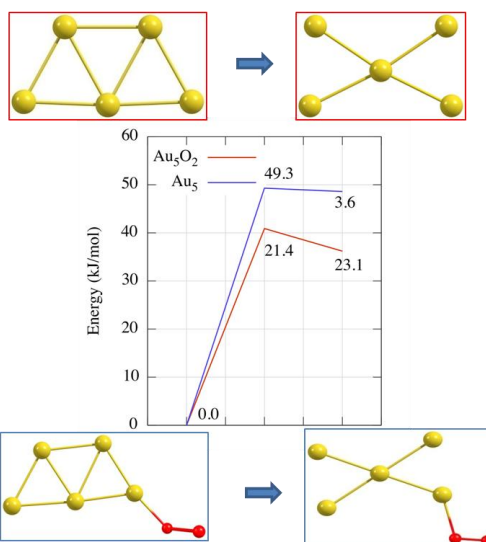


図 3 : Au_5O_2 における酸素吸着機構

これらの結果から、金クラスターに酸素分子が吸着することにより Au_3O_2 では吸着前後で構造変化が起き、 Au_5O_2 では起こらないことを見出した。また、その構造変化に重要である遷移状態構造の決定にも成功した。各遷移状態構造の詳細やより大きなクラスターに関する計算結果については当日報告する。

【参考文献】

1. A. P. Woodham, G. Meijer, and A. Fielicke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1727–1730.
2. S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 3683–3701.