

2P035

酸化グラフェン上に担持した
複数金属原子に関する密度汎関数法計算

(京都工芸繊維大*, 岡山大**)○山崎愛弓*, 湯村 尚史*, 若杉 隆*,
小林 久芳*, 後藤 和馬**, 黒田 泰重**

Density functional theory calculation study on structural
properties of metal atoms on graphene oxides

(Kyoto Institute of Tech.* , Okayama Univ.**)○Ayumi Yamasaki* , Takashi Yumura* ,
Takashi Wakasugi* , Hisayoshi Kobayashi* , Kazuma Gotoh** , Yasushige Kuroda**

【緒言】酸化グラフェン (GO) は、酸素原子を含む官能基で修飾されたグラフェンから成る層状化合物である。主要な官能基としてエポキシ基とヒドロキシ基が挙げられる。最近の透過型顕微鏡観察により、GO 上に担持した金属が特異な配列をとり、その配列は金属の種類によって異なることが明らかになっている [1]。この実験報告では、ロジウム原子を GO 上に担持した場合、約 5 Å 間隔で規則的に単原子の状態に配列した。一方、白金またはパラジウム原子の場合はクラスターが生成するが、白金の場合は三原子クラスターが、パラジウムの場合は大きなクラスターが生成することが報告されている。そこで、本研究ではこの特異な配列挙動の要因を探るため、密度汎関数法計算を用いて GO 上に担持した金属の構造特性に関する知見を得た。

【計算方法】本研究では、GO 上に担持した複数金属原子 M ($M = \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Pt}$) の形態 ($M_n\text{-GO}$) を調べるため、密度汎関数法計算 (B3LYP 法) を行った。ここで GO として $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}(\text{OH})_4$ を用いた。基底関数は、炭素、水素および酸素原子には 6-31G** 基底、ロジウム、パラジウムおよび白金原子には CEP-121G 基底を用いた。

【結果・考察】GO 上に担持した複数金属原子 M の形態を調べるため、密度汎関数法計算を行った。本研究では、以下の三つの相互作用に注目した。一つ目は金属原子間の相互作用で、金属原子に二つ目の金属原子が結合する時 ($M\text{-}M$) の安定化エネルギーに相当し、 $E_b(M\text{-}M) = E_{\text{total}}(M\text{-}M) - 2 \times E_{\text{total}}(M)$ で表される。ここで、ある最適化構造におけるエネルギーを E_{total} と表す。二つ目は金属原子と GO の相互作用で、GO に金属原子が結合するエネルギー $E_b(M\text{-GO}) = E_{\text{total}}(M\text{-GO}) - E_{\text{total}}(\text{GO}) - E_{\text{total}}(M)$ とした。三つ目の相互作用は、 n 番目の金属原子と GO の相互作用で、 n 番目の金属原子と $n-1$ 番目の金属を担持した GO との相互作用を $E_b(M_n\text{-GO}) = E_{\text{total}}(M_n\text{-GO}) - E_{\text{total}}(M_{n-1}\text{-GO}) - E_{\text{total}}(M)$ とした。

Figure 1 に金属原子を GO 上に担持したモデルの最適化構造を示す。パラジウムおよび白金原子は GO の上に結合した状態となったが、ロジウム原子は GO 上に存在した酸素原子と錯体を形成した。この結合状態の違いが、GO 上での金属配列の差異の起源になるものと考えられる。ここで、ロジウム、パラジウムおよび白金の相互作用 $E_b(M\text{-}M)$, $E_b(M\text{-GO})$ を Table 1 にまとめた。

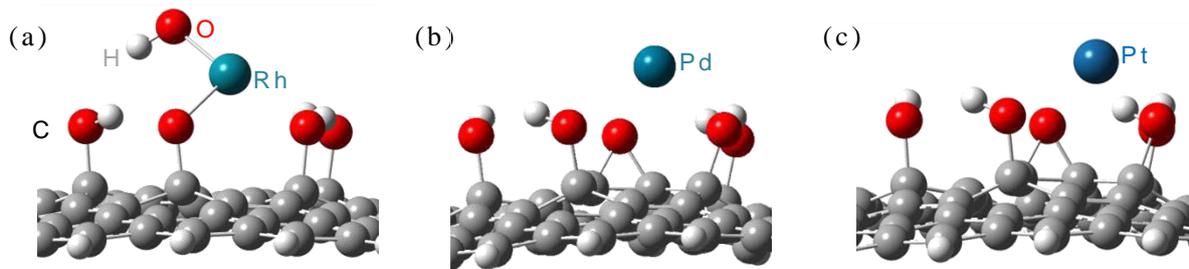


Figure 1. 金属-酸化グラフェンの最適化構造. (a)Rh-GO, (b)Pd-GO, (c)Pt-GO.

Table 1. 金属(Rh,Pd,Pt)の金属-金属間および金属-GO間の相互作用エネルギー.

金属原子 M	$E_b(M-M)$ [kcal/mol]	$E_b(M-GO)$ [kcal/mol]	$E_b(M_2-GO)$ [kcal/mol]	$E_b(M_3-GO)$ [kcal/mol]	$E_b(M_4-GO)$ [kcal/mol]
Rh	-34.9	-132.6	-45.5	-81.3	—
Pd	-11.8	-17.3	-18.3	-35.2	-41.9
Pt	-51.9	-24.3	-64.2	-90.7	-67.0

$E_b(M-M)$ と $E_b(M-GO)$ を比較することにより、金属原子の種類によって結合しやすい原子(金属原子または酸素原子)が異なることがわかる。ロジウム原子は $|E_b(Rh-Rh)| < |E_b(Rh-GO)|$ で、金属と GO との相互作用が構造を決定する上で重要であることがわかった。これは、ロジウム原子が GO 上の修飾酸素原子との親和性が高いことを示す。一方、白金原子の場合は $|E_b(Pt-Pt)| > |E_b(Pt-GO)|$ で、金属間の相互作用が構造決定因子である。つまり、白金原子は GO よりも金属原子との親和性が強い。パラジウム原子の場合、 $|E_b(Pd-Pd)|$ と $|E_b(Pd-GO)|$ はほぼ同じ値をとり、GO または金属原子との親和性は同程度であることがわかった。

次に、複数金属原子が GO 上に存在した場合を考える($E_b(M_n-GO)$, Table 1). Table 1 から、GO 上での複数金属原子の形態が予想できる(Figure 2). $|E_b(M-GO)| > |E_b(M_n-GO)|$ の場合 (Figure 2(A)), ある金属原子はクラスターで存在するよりも単核の状態の方がエネルギー的に安定であり、逆の場合 (Figure 2(B)) はクラスターで存在する方が安定である。

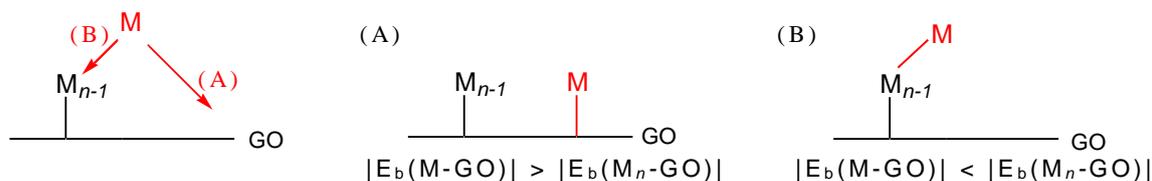


Figure 2. n 番目の金属原子 M が結合するサイト. (A)GO 上の酸素原子 (B)金属原子.

Table 1 から、ロジウムの場合 Figure 2(A) に、パラジウムと白金の場合 Figure 2(B) に相当することがわかる。さらに、クラスター生成が有利な系でも挙動が異なることがわかる。実際、Table 1 からパラジウムは n が増加するにつれて安定化の度合いが大きくなったが、白金では $n=3$ で最も安定化を示した。つまり、パラジウムは GO 上で大きなクラスターを形成するほど安定となり、白金は三原子クラスターを形成する時に最も安定となることが明らかとなった。

【参考文献】 [1]K. Gotoh, et al. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 680-682.