

h-BN/Au (111)に担持した金クラスターの水素発生反応に対する触媒活性に関する理論的研究

¹北大・触媒研, ²北大院・総化, ³NIMS・GREEN, ⁴北大・院理
○高敏¹, 中原真希², Andrey Lyalin³, 武次徹也^{3,4}

【序】 近年、hexagonal-Boron Nitride (h-BN) を用いた触媒に注目が集まっている。h-BN 自身は不活性だが、欠陥を導入したり他の材料と接合することによって高活性な触媒として働く。最近の研究で、金表面に h-BN を乗せた触媒 (h-BN/Au) が酸素還元反応 (ORR) と水素発生反応 (HER) に活性を示し、h-BN/Au の上にさらに金クラスターを担持した触媒が ORR にさらに高い活性を示すことが報告された。本研究ではこの触媒に着目し、量子化学計算を用いて触媒の構造探索と水素発生反応の検討を行った。また、機械学習を使用し、触媒の構造解析を行った結果も報告する。

【計算手法】 SIESTA を用いて DFT 計算を行った。h-BN/Au 表面のモデルは $7 \times 7 \times 4$ の Au(111) に 8×8 の h-BN を乗せたものを使用し、周期境界条件を適用した。汎関数には Wu-Cohen(PBE)を使用し、Mesh Cutoff を 100 Ry に設定した。

【結果】 まず、 $n = 1 \sim 8$ に対して Au_n クラスターの安定構造 (Figure 1 に一部を示す) を h-BN/Au 上の様々な場所に Au_n を乗せて構造最適化計算を行い、吸着エネルギー E_{ad} から Au_n -h-BN/Au の最安定構造を探索した。 Au_n クラスターは h-BN/Au 上の窒素原子の近くで安定化されることが示された。また、 Au_n クラスターは構造が平面的であり、h-BN/Au 表面に対し垂直に立った状態で安定化される傾向があることがわかった。次に、上記の最安定構造を用いて Au_n -h-BN/Au 上の h-BN 表面や Au_n クラスターに水素原子を吸着させて ΔG_{H^*} を求め、水素発生反応を検討した結果を示す。 ΔG_{H^*} は水素原子が吸着した状態の E_{el} から離れた状態の E_{el} を差し引き、自由エネルギー変化を見積もるために 0.3 eV を加えた。h-BN/Au 表面よりも担持した Au_n クラスターが HER 触媒として働くことが示唆された。さらに、孤立した Au_n クラスターと Au_n -h-BN/Au の活性を比較し、h-BN/Au 表面が活性に与える影響を調べた。その結果、 Au_n クラスターと h-BN/Au との間の電荷移動が触媒活性に影響を与える可能性が示唆された。また、機械学習(deep learning, decision tree etc.)を用いて Au_n -h-BN/Au の構造解析を行ったところ、触媒の構造と吸着エネルギーとの間に相関があることが示された。詳細は当日報告する。

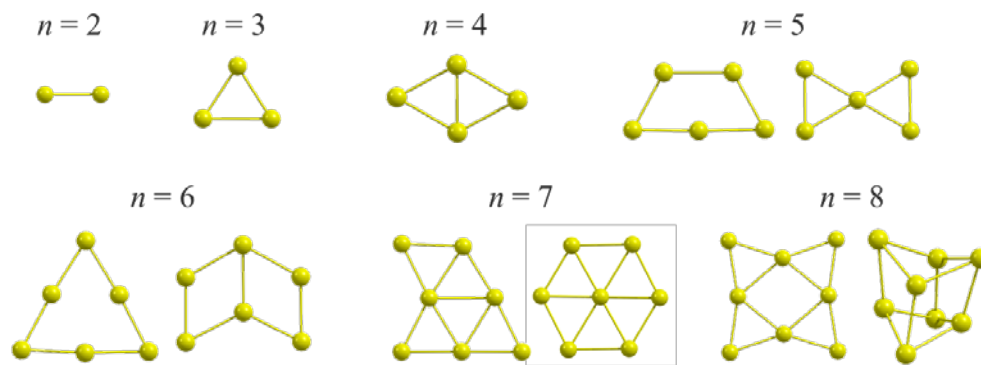


Figure 1. Stable structures of Au_n cluster ($n = 1 \sim 8$).