

1B17

白金代替担持金属クラスターにおける CO 酸化反応の第一原理分子動力学計算

(分子科学研究所¹、京都大学触媒・電池元素戦略拠点ユニット²、ストラスブール大学³)

○小泉健一^{1,2}, 信定克幸^{1,2}, Mauro Boero³

First-principles dynamical simulations of the reaction mechanisms for CO oxidation catalyzed by supported Al doped Pt clusters

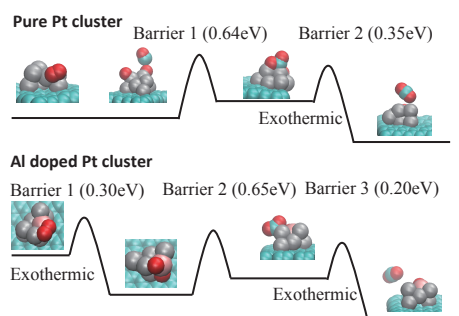
(IMS¹, ESICB², IPCMS³) ○Kenichi Koizumi^{1,2}, Katsuyuki Nobusada^{1,2}, Mauro Boero³

[序] プラチナは三元触媒に用いられるなど、実用的な触媒の作成に有望な元素である。8 原子サイズのプラチナクラスター上の CO 酸化反応が近年報告されている[1-2]。プラチナクラスターをカーボン担体に担持する例は多く、今回の計算のモデルではグラフェン上に担持された Pt₈ クラスターを考察した。近年の第一原理分子動力学によるシミュレーションでは、クラスターがある決まった形状を持つという今までの直感的なイメージは覆されてきており、遷移金属クラスターは柔軟かく、容易に構造変化することが明らかになってきている[2-6]。このような知見に基づくクラスターの動的な過程の追跡は必須であり、温度を露わに組み込んだシミュレーションが重要になってくる。その一方で高価かつ希少なプラチナを一部アルミニウムなどの安価な材料に置き換えることができれば、新たな触媒の設計指針を得ることができる。今回は第一原理分子動力学法により Pt₈ クラスターとアルミニウムをドーピングした Pt₇Al クラスターの CO 酸化過程の全容を明らかにし、効果的なドーピングの方法を提案した。

[計算の詳細] 周期境界条件下において 60 原子の一層グラフェン担体を用意し Pt₈ クラスター、Pt₇Al クラスターを担持し、室温(300K)において分子動力学を実行して、クラスターの形状を定めた。分子動力学には密度汎関数理論に基づいた Car-Parrinello 型の分子動力学を用いた。Pt には精度を検証した上で *semicore* を含んだ Hartwigsen-Goedecker-Hutter 型の擬ポテンシャルを用い、Al にはノルム保存型擬ポテンシャル、C, O にもノルム保存型擬ポテンシャルを用いた。Nosé-Hoover サーモスタット法により 300K の温度コントロールを行った。CO や O₂ の吸着過程及び化学反応の記述には拘束の動力学を基礎とした *Blue-moon ensemble* (BME) とガウシアン型ポテンシャルで自由エネルギーミニマムを埋め立てる *Metadynamics* の自由エネルギー・サンプリング法を用い、全反応過程の自由エネルギープロファイルを求めた。汎関数は静的な計算、動的な計算で先行研究に多く使われている GGA-PBE を用いた。

[計算結果] 初めに、Pt₈ のクラスターへの O₂ 及び CO の自発的吸着過程を調べた。O₂、CO とともにプラチナ表面への自発的吸着を見出した。この結果は金クラスターの結果とは大きく異なる[6]。吸着した酸素分子は室温下で自発的に解離し反応性の高い原子状

酸素に変化した。これらの結果はプラチナクラスターの CO 酸化過程は、金とは異なることを示しており、さらにその高い触媒活性の原因になっていると考えられる。酸素分子の結合が極端に弱まるメカニズムはクラスターから酸素分子への電荷移動にあり、酸素分子の反結合性が強められるためであることが明らかとなった。さらに、吸着し解離した酸素原子は Langmuir-Hinshelwood(LH)機構を介して CO と反応し CO₂ となって放出された。全ての過程は 0.65eV 以下の自由エネルギーバリアを超えて反応が進行し、律速段階は上記の LH 機構の所にあることを明らかにした。Pt₈ の CO 酸化反応のメカニズムを明らかにした上で、同様のシミュレーションを Pt₇Al クラスターにも行った。アルミニウムはプラチナより酸素との親和性が高いため効果的に酸素分子を吸着することが明らかとなった。しかし、表面上で自発的な酸素分子の開裂は起こらないため、BME 法で開裂の自由エネルギーバリアを測定した所、0.3eV の発熱過程であることがわかった。クラスターから酸素分子への電荷移動が見られ、ある程度酸素分子の結合を弱めていることが示唆された。その後は Pt₈ と同様の LH 機構を介して 0.65eV 以下の自由エネルギーバリアを超えて反応が進行した。初期段階の酸素開裂過程が室温で可能な発熱過程であることを考慮すると、アルミニウムドーピングは触媒活性を妨げないことが推論できる。当日はアルミニウムが合金クラスター内で塊を作ると触媒活性が妨げられる点についても発表したい。



図：第一原理分子動力学法で明らかになった Pt₈ と Pt₇Al クラスターの全 CO 酸化反応過程とその自由エネルギーバリア。

- [1] Heiz, U.; Sanchez, A.; Abbet, S.; Schneider, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 3214- 3217
- [2] Schweinberger, F. F. *Catalysis with Supported Size-selected Pt Clusters* Springer (2013)
- [2] Beret, E. C.; Ghiringhelli, L. M.; Scheffler, M. *Faraday Discuss.* 2011, 152, 153-167
- [3] Santarossa, G.; Vargas, A.; Iannuzzi, M.; Baiker, A. *Phys. Rev. B* 2010, 81, 174205
- [4] Vargas, A.; Santarossa, G.; Iannuzzi, M.; Baiker, A. *Phys. Rev. B* 2009, 80, 195421
- [5] Musolino, V.; Selloni, A.; Car, R. *Phys. Rev. Lett.* 1999, 83, 3242-3245
- [6] Koizumi, K.; Nobusada, K.; Boero, M. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 15421-15427