

1P073

## サブナノサイズ白金クラスターが示す触媒活性の 元素戦略的向上を目指した合金化の理論的提案

(お茶大院理\*、お茶大基幹研究院\*\*、JST-CREST\*\*) ○宮崎かすみ\*, 森寛敏\*\*

Theoretical proposal for Pt-common metal alloying toward improving the catalytic activity of subnanosized Pt-clusters: An element strategy

(Dept. of Chemistry and Biochemistry, Ochanomizu Univ\*, Faculty of core research, Natural science division, Ochanomizu Univ\*\*, JST-CREST\*\*)

○Kasumi Miyazaki\*, Hirotoshi Mori\*\*

【序論】 百原子以下から構成されるサブナノサイズ金属クラスターは、量子性に由来してバルク・ナノ粒子（数百～数千原子）とは大きく異なる性質を示し、その物性は原子数や合金組成に鋭敏に依存する。最近、山元・今岡らにより、少数原子 Pt クラスターはナノ粒子・バルク Pt よりも酸素還元反応（ORR）活性が高いことが明らかにされ<sup>1</sup>、Pt<sub>12</sub>は Pt<sub>13</sub>の2倍以上の触媒活性を持つことが報告された<sup>2,3</sup>。だが、当該クラスターはレアメタルである Pt のみから構成されるものであり、元素戦略的観点から見れば、合金化による更なる高機能化が要請される。合金系クラスターの幾何構造および電子構造は、原子数のみならず組成に対して非線形に変化し、その設計指針を直感的に得ることは非常に難しい。本研究では、サブナノサイズ白金クラスターの示す触媒活性を向上させるための設計指針を理論的に導くことを目的とした。合金化に伴う物性変化を、幾何構造・電子構造の観点から考察したので報告する。

【計算対象と方法】 サブナノサイズ Pt クラスターにおいては構造の揺らぎの効果が無視できない<sup>4,5</sup>。構造のゆらぎは理論的設計において複雑な要素となるため、なるべく抑えることが望ましい。また、合金化により Pt の電子構造を変化させるためには電子構造の分布を大きくする、すなわち、分極を大きくすることが考えられる。よって、Pt に比べて安価であり、軌道混成がシンプルで構造を固定効果への寄与が予測され、加えて、電気陰性度の観点から分極誘起が期待される p ブロック典型金属を加えた Al<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub>、Ga<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub> を ORR 活性向上を狙った合金クラスターの候補として選択した。遷移金属サブナノサイズクラスターの幾何構造は室温条件で揺らぎを伴うことが示唆されており、任意の初期構造に依存しない安定構造を得る大域的構造探索の手法が必須である。本研究では第一原理分子動力学計算（AIMD）と simulated annealing（SA）を組み合わせ用い、Pt<sub>12</sub>、Pt<sub>13</sub>、Al<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub>、Ga<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub>の構造探索を行った。位相空間におけるローカルミニマムトラップを避けるため 2000K の高温条件から開始し、1000K、500K と段階的に温度を下

げた後に SA を行い、安定構造を得た。異なる初期構造を 3 種用意し、AIMD-SA を行った。MD の各ステップにおける幾何構造及び量子化学計算によって得られた電子構造を解析し、各クラスターの性質を比較した。

【結果】 AIMD-SA の結果得られた安定構造を図 1 に示す。Al<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub> においては 3 つの SA の結果が同一であることから、高確率で、構造(a)が最安定構造であると言える。この特異的に安定な構造の存在から、Al<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub> では純 Pt サブナノサイズクラスターと比べて構造揺らぎが抑えられていると予測される。一方 Ga<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub> では各 AIMD-SA で(b)、(c)、(d)の異なる構造が得られた。

さらに、電子構造解析において構造の揺らぎを考慮した比較をするため、AIMD-SA で得られた全構造についてその幾何構造・電子構造の分布を

調べた。図 2 において、純 Pt クラスタと比較し、合金クラスターでは縦軸方向の広がりが小さく、横軸方向の広がりが大きい。これは、Al<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub>、Ga<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub> において幾何構造の揺らぎが抑えられつつも、電子構造の揺らぎは大きいことを示す。Al・Ga の添加は、Pt サブナノサイズクラスターの幾何・電子構造の制御に有用であることが分かった。これらの系の ORR 活性の違いの詳細は当日報告する。

【謝辞】本研究は JST-CREST の助成を受けて実施した。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。また、東工大の山元・今岡グループには、実験的観点より有意義な議論・コメントを頂いた。感謝申し上げます。

【参考文献】 [1] Yamamoto, K. *et al.*, *Nat. chem.*, **2009**, *1*, 397, [2] Imaoka, T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13089, [3] Imaoka, T. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9810, [4] 第 9 回分子科学討論会 2015 東京、2P069、東京工業大学大岡山キャンパス、2015 年 9 月, [5] Rodríguez-Kessler, P. L. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 184312

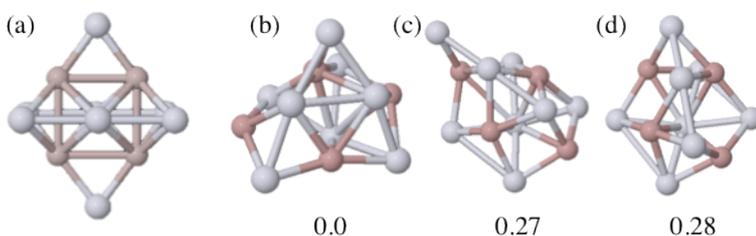


図 1 AIMD-SA の最終構造と各構造の相対エネルギー[eV]

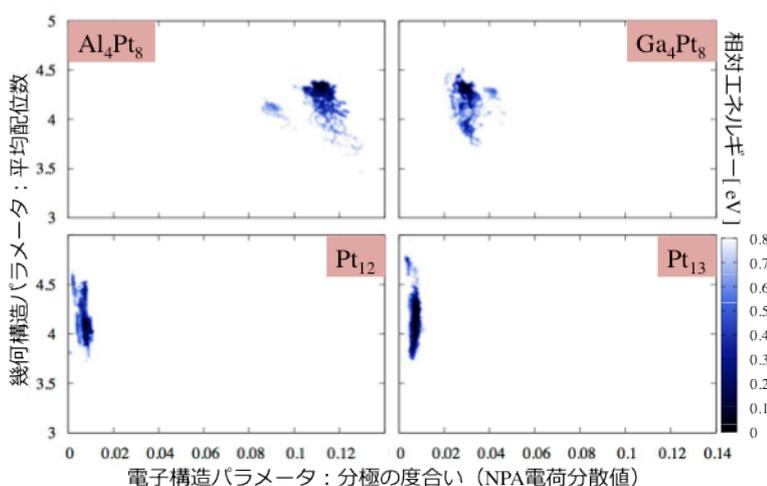


図 2 各サブナノサイズクラスターの幾何構造と電子構造の分布。各点の一つの幾何構造を表す。スケールバーに従い、安定な構造ほど濃くプロットされている。