

相対論的第一原理計算に基づくサブナノサイズ金属クラスターの
大域的構造探索および物性解析：合金系の検討

○宮崎 かすみ¹，森 寛敏²

¹お茶大院・人間文化創成科学，²お茶大・基幹研究院

g1540633@edu.cc.ocha.ac.jp

【序論】サブナノサイズ遷移金属クラスターの高い触媒活性に注目が集まっている。最近、山元らにより、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¹、Pt₁₂は Pt₁₃の2倍以上の触媒活性を持つことが分かってきた²。しかし、電子構造を支配するクラスターの3D幾何構造の直接的な実験観測例がなく、触媒能を支配する電子構造は完全に解明されている訳ではない。クラスター構造と触媒活性の関係を解明できれば、元素戦略を志向しつつ更なる活性向上を目指した触媒設計指針の開拓に繋がる可能性がある。そこで本研究では相対論的第一原理分子動力学計算を用い、クラスターの幾何構造を解明し、その電子構造を解析して触媒活性との関係を考察した。また、低コスト新材料提案を目指し、典型元素 Al、Gaを加えたクラスターについても検討した。

【方法】Pt₁₂、Pt₁₃の構造探索において9つずつ初期構造を用意し、それぞれに対して2000Kの高温条件から開始した第一原理分子動力学計算によるsimulated annealing (SA)で大域的構造最適化を行った。また、この計算データを用いて電子構造の解析を行った。さらに、Pt₁₂の4原子を典型金属元素であるAl、Gaと置換したAl₄Pt₈、Ga₄Pt₈についても、初期構造を3つずつ用意し、同様に計算・解析を行った。すべての計算はTURBOMOLE6.6により相対論効果及び熱励起効果を考慮した密度汎関数計算(RI-PBE/def-SV(P))である。

【結果】SA後、Pt₁₂・Pt₁₃において初期構造に依存しない、且つ安定な構造が複数得られ、最安定構造は密度汎関数計算により大域的構造最適化を行った先行研究の結果と一致した³。また、Pt₁₃において、I_h対称の構造は不安定であり、見つかった最安定構造の方が約70kcal mol⁻¹安定であることが明らかになった。さらに、狭いエネルギー範囲内に複数の安定な局所極小構造が存在しており、構造のゆらぎを考慮する必要性が示唆された。最安定構造同士の有効配位数・NPA電荷の値やその分布に大きな違いが見られなかったが、大域的な解析によりPt₁₂とPt₁₃で電子構造に違いがあり、Pt₁₂のほうがクラスター内での電荷分極が大きくなっていることが明らかになった(図)。ORR素反応においてクラスターからO₂への電子供与により解離反応が起こることを考慮すると、クラスター内により大きな負電荷を持つ方が有利であり、Pt₁₂の触媒活性が高いことが示唆された。この考察をもとに、Al₄Pt₈、Ga₄Pt₈の合金系でも同様の解析を行い検討したところ、純白金クラスターと比較して電荷分極が大きくなっている事がわかった。特にAl₄Pt₈ではその度合が大きく、高ORR活性であることが予測された。

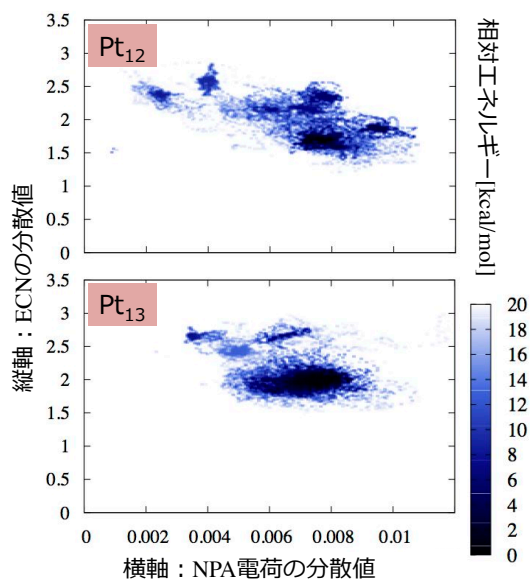


図 第一原理分子動力学計算の結果得られたクラスター構造・エネルギー・電子構造の関係
プロットの色はエネルギーに基づき、安定なほど色が濃くなっている。

【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) Anderson, S. Chaves *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 10813

【謝辞】本研究の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。本研究はJST-CRESTによる支援を受け実施された。