

Title	Theoretical Study of Geometry, Size and Alloying Effects on the Reactivity of Small Pt Clusters
Author(s)	Oemry, Ferensa
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/34421">https://doi.org/10.18910/34421</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## Synopsis of Thesis

Title: Theoretical Study of Geometry, Size and Alloying Effects on the Reactivity of Small Pt Clusters  
(白金微小クラスター反応性におけるクラスター構造・サイズ・依存性及び合金化効果に関する理論的研究)

Name of Applicant: Ferensa Oemry

Catalytic reaction of small Pt clusters involving oxygen has been one of the most intensive research studies in Pt-based heterogeneous catalysts that play a vital role for the development of diesel oxidation catalyst (DOC). Moreover, there are still many major issues in DOC such as oxygen poisoning that has not been solved yet and this issue needs to be addressed properly. For that purpose, a thorough investigation on the mechanism of bonding interaction between small Pt clusters and oxygen was conducted in order to find the best solution to avoid oxygen poisoning and if possible reduce Pt loading in DOC. Most of the current work here is carried out on non-supported Pt clusters excluding chapter 2 of this work.

Chapter 2 investigates geometric structure effect on small Pt clusters by performing NO adsorption process on two isomers of Pt<sub>4</sub> clusters (tetrahedron and planar rhombus). The adsorption process was carried on isolated Pt<sub>4</sub> and Pt<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. The study shows that certain Pt isomer could have weaker Pt-N bond (tetrahedron), while the other one might exhibit stronger Pt-N bond (planar rhombus). Under the support presence, the most preferable NO adsorption site on isolated Pt<sub>4</sub> cluster (tetrahedron) can be switched to another site, while at the same time the bonding strength of Pt-N bond is also reduced significantly. In planar rhombus structure, the most preferable adsorption site for NO remains same. In general, NO is more favorable to be adsorbed on Pt<sub>4</sub> cluster with planar rhombus configuration whether in conditions with and without the support. However, tetrahedron-structured Pt<sub>4</sub> cluster is much stronger adsorbed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface as compared with planar-rhombus-structured one. Hence, the Pt<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> configuration using tetrahedron-structured Pt<sub>4</sub> cluster has greater stability at their bonding interface.

Chapter 3 discusses O<sub>2</sub> dissociative adsorption process on the isolated Pt<sub>4</sub> and Pt<sub>10</sub> clusters by taking into consideration cluster reconstruction effect. Both clusters acquire similar geometric structure, tetrahedron, where the Pt<sub>10</sub> cluster is a bigger representative size of Pt<sub>4</sub> cluster. The concept of interstitial bonding orbital (IBO) is introduced to explain the mechanism that initially triggers geometry reconstruction in small Pt clusters, particularly Pt<sub>10</sub>. In brief, when oxygen adsorbs on the clusters the IBO strength will be weakened and the clusters would start to undergo atom rearrangement that leads to cluster reconstruction. Moreover, cluster that could undergo structural deformation is found to promote oxygen dissociation without experiencing energy barrier like the one observed in Pt<sub>10</sub> cluster. Further analysis provides that the main key to avoid any

considerable rise of energy barrier is by maintaining the equilibrium of attractive and repulsive intramolecular forces between atoms. Any perturbation (such as adsorbed oxygen) that disrupts the equilibrium of these forces is the main culprit that holds responsibility for the rising energy (barrier) fluctuation during O<sub>2</sub> dissociation process. In summary, oxygen that dissociates on the cluster that has more flexible structure is more likely to experience lower or no activation energy barrier.

In chapter 4, core-shell Ni@Pt cluster is proposed as prospective catalyst candidate for DOC. In comparison to pure Pt cluster of similar size, core-shell Ni@Pt cluster is able to reduce Pt-O bonding strength. Based on the calculation result and existing experimental data, the global trend of Pt-O bonding strength in the clusters follows successive order of bridge (or hcp-like) > fcc-like > vertex site where the vertex sites are presumed to harbor "metastable" oxygen atoms. Furthermore, surface reconstruction that induced by adsorbed oxygen could abruptly change the distribution pattern of the first nearest neighbor (1NN) Pt-Pt bond in the clusters. Qualitatively, the calculated 1NN distribution pattern is similar with the ones observed in EXAFS data of Pt nanoparticles where the amplitude of 1NN Pt-Pt bond distribution of surface atoms would decrease as more oxygen absorbed on the clusters. Lastly, the influence of oxygen-induced surface reconstruction on the stability of bonding interaction at core/shell interface was also investigated. The result shows that the bonding interaction of Pt(core)-Pt(shell) bonds in pure Pt cluster can be changed into more attractive and repulsive bonding depending on Pt-O bonds configuration. However, in Ni@Pt cluster case, the hybridization between 3d orbitals of Ni(core) and 5d orbitals of Pt(shell) under oxygen presence would always impose repulsive bonding character, hence, weakening their Ni(core)-Pt(shell) bonding strength.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( Ferensa Oemry )			
	(職)	氏	名
論文審査担当者	主 査	教授	笠井 秀明
	副 査	教授	澁谷 陽二
	副 査	教授	宗像 利明
	副 査	准教授	佐藤 和則

## 論文審査の結果の要旨

白金(Pt)は性能の良い触媒材料の一つとしてよく知られており、幅広い分野で用いられているが、埋蔵量が少なく高価であることから、その触媒活性の高効率化及び各種被毒の低減を図り、使用量を減らす試みが必要不可欠である。そのため、Pt クラスターの種々の状態におけるガス分子との相互作用を理論的に解明することは、触媒機構の解明に資するだけでなく、広く普及可能な実用触媒を開発するうえで重要である。

本論文では密度汎関数理論に基づく第一原理計算を援用して、電子構造の観点から NO 分子及び、O<sub>2</sub> 分子との相互作用における Pt クラスターの幾何学構造とサイズ依存性、クラスターを担持させた場合の影響及びクラスターのコアシェル化の影響について理論的に解明することを目的としている。Pt クラスターの安定的な幾何学構造及び担持材料  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響を調査するために、Pt 原子 4 個からなるクラスターを用いて、NO 分子の吸着に関するシミュレーションを行い、安定構造と担持材料との相互作用を調査している。また、酸素被毒の効果に関して、サイズ依存性の探査のため、Pt 原子 4 個からなるクラスターと 10 個からなるクラスター上での O<sub>2</sub> 分子の解離吸着過程をシミュレーションしている。さらにクラスターのコアシェル化による触媒機構の変化を調査するため、Pt のみから構成される純粋な Pt クラスター及び Ni をコアに持ち、Pt が表面に析出している Ni@Pt コアシェルクラスターでの酸素の吸着過程をシミュレーションで比較し、構造の変化とその変化機構を解析している。

本論文の主要な成果を以下に要約する。

- 1) Pt クラスターの幾何学構造及び  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (111) 表面への担持効果の調査を行うため、Pt 原子 4 個から構成されるクラスターについて安定構造を探査し、得られた構造において NO 分子の吸着に関するシミュレーションを行っている。安定な構造として 4 つの Pt 原子を頂点とする四面体構造と、ほぼ平面内に Pt 原子が配置するひし形構造が得られ、NO 分子との反応性に関しては  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上への担持の有無にかかわらず、ひし形構造よりも四面体構造のほうが NO 分子の吸着エネルギーが小さくなることを示している。また、担持材料  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とはひし形構造よりも四面体構造のほうが強く結合していることを明らかにしている。これは、四面体構造では Pt 原子 2 個が表面の Al 原子と O 原子と相互作用していることに対してひし形構造では Pt 原子 1 個が相互作用していることに起因している。そこでは、O(2p)・Pd(5d) 反結合性軌道から Al(3p)・Pd(5d) 結合性軌道へと電子移動が起き、前者の反結合性を弱め、後者の結合性を強めて、担持力を強化していることを解き明かしている。
- 2) クラスターのサイズ依存性及びガス分子との相互作用によるクラスター構造の再構成の効果について調査するため、Pt 原子 4 個からなるクラスターと 10 個からなるクラスター上での O<sub>2</sub> 分子の解離吸着過

程を解析している。O<sub>2</sub>分子の飛来・吸着はクラスタのサイズによらず、Pt-Pt間の結合を弱くし、再構成を誘発することを明らかにしている。また、この再構成はO原子とPtとの結合軌道の形成を促進し、O<sub>2</sub>分子の解離吸着に関する障壁を大幅に軽減することを示している。再構成が起こらないと想定したシミュレーションでは、飛来してきた分子とクラスタとの相互作用が阻害され、O原子が吸着しないことも明らかにしている。また、クラスタサイズが大きくなると内部の原子が多くなり、表面のPt原子が強固に保持されるようになり、再構成の効果が小さくなることを指摘している。これは小さなクラスタは酸化されやすいという実験事実をうまく説明している。以上の議論から被毒を回避するには、クラスタのサイズをある程度大きくする必要があることを示し、反応に有効な表面積との競合からクラスタサイズには最適値が存在すると結論付けている。

3) Ptの使用量を低減させ、かつ酸素被毒を抑制するため、内部をNiに置換したコアシェルNi@Ptでの酸素の吸着反応を解析している。その結果、純粋なPtクラスタと比較してコアシェルはPt-O結合を弱めることを明らかにしている。これはNiとPtの格子定数の差に由来するクラスタ構造の歪に起因する。また、クラスタ構造の再構成により歪が小さくはなるが、消失することはないことも示している。この再構成によるO原子の吸着エネルギーの変化は実験でも観測されており、本論文での議論は実験事実をよく説明している。特に、クラスタ表面のPt-Pt間距離は、実験値を定量的に再現しており、コアシェルの本シミュレーションの妥当性を示している。再構成の効果により、コアシェルクラスタは純粋なクラスタよりも酸素被毒を回避しやすく、触媒寿命を延ばす耐久性強化の触媒デザインに寄与することを示唆している。

これらの研究成果は、性能の良い触媒を開発するうえで重要な知見を提供している。解析は特性評価に留まらず、その特性の起源やそこから見出した新材料のデザインにまで達しており、ディーゼル機関の排ガス浄化触媒などの設計に貢献する優れた研究であると評価することができる。以上のように本論文は次世代科学技術・材料開発に重要な知見を与えることができ、応用物理学、特に物性物理学に寄与するところが大きい。寄って本論文は博士論文として価値あるものと認める。