

# 大規模計算を活用した金属ナノ粒子の機能発現機構に関する第一原理計算

石元孝佳<sup>1</sup>、古山通久<sup>1,2</sup>、稲富雄一<sup>3</sup>、本田宏明<sup>4</sup>

<sup>1</sup>九州大学稲盛フロンティア研究センター

<sup>2</sup>九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

<sup>3</sup>九州大学大学院システム情報科学研究院

<sup>4</sup>九州大学情報基盤研究開発センター

## 【緒言】

燃料電池電極触媒や排ガス浄化触媒、水素吸蔵材料などの幅広い分野で利用されている金属ナノ粒子の高機能化、高性能化を目指し様々な研究が盛んに行われている。近年ナノ粒子化によってバルクとは異なる新たな物性や化学的性質を有する金属ナノ粒子が見出されている。中でも京都大学の北川(宏)らの研究グループでは、水素化プロセスによりバルクでは混ざるはずのない金属同士をナノレベルで固溶させたり、バルク状態では存在しない結晶構造を持つ金属ナノ粒子の合成に成功した[1-3]。これら金属ナノ粒子で発現する物理・化学的現象にはナノ粒子の構造的特徴のみならず電子状態変化が大きな影響を及ぼしている。しかしながら、数 nm サイズの金属ナノ粒子の電子状態を従来のクラスターモデルやスラブモデルで模擬することは困難である。我々は「平成 26 年度先端的計算科学研究プロジェクト」に採択いただき、密度汎関数理論(DFT)に基づく Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)[4,5]を利用し、世界最大規模の 3 nm を超える金属ナノ粒子の電子状態計算に成功し、実サイズ金属ナノ粒子の電子状態計算という新しい計算アプローチを確立した。平成 27 年度は金属ナノ粒子の有する特異な物理・化学的性質を明らかにするために以下に示す 2 つのテーマについて取り組んだ。

1. Pd ナノ粒子の電子状態計算

2. PdPt 金属ナノ粒子の相安定性

計算方法、結果の詳細について以下に示す。

## 【計算方法】

本研究では、計算プログラムとして VASP を使用し、金属ナノ粒子の構造最適化および電子状態計算を行った。交換相関汎関数には GGA-PBE[6]を使用し、カットオフエネルギーを 400 eV とした。全ての計算は九州大学情報基盤研究開発センターの計算機資源(HA8000 および CX400)を利用した。

## 【結果】

1. Pd ナノ粒子の電子状態計算

金属ナノ粒子の有する電子状態の本質的な理解に向けて図 1 に示すように粒径約 1.8 と 3.5 nm に相当する Pd ナノ粒子のモデル構造(Pd<sub>201</sub>、Pd<sub>1289</sub>)を取り上げた。これらは truncated-octahedral 構造を有している。まず Pd<sub>201</sub> と Pd<sub>1289</sub> の構造最適化

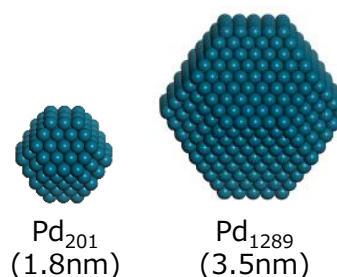


図 1 Pd ナノ粒子のモデル構造

計算を行い、得られた安定構造から最近接 Pd-Pd 距離を計算した。得られた最近接 Pd-Pd 距離の分布を図 2 に示す。これらの金属ナノ粒子は原子間距離が  $0.3 \text{ \AA}$  程度の幅を持っていることから、金属ナノ粒子が不均一な構造をとっていた。Pd<sub>201</sub> と Pd<sub>1289</sub> の平均原子間距離はそれぞれ  $2.758$  と  $2.780 \text{ \AA}$  となりバルク ( $2.794 \text{ \AA}$ ) の状態よりも短い構造をとっていることがわかった。また Pd<sub>201</sub> と Pd<sub>1289</sub> を比べると、粒径が小さくなるにつれて平均原子間距離は短くなる傾向を示した。ナノ粒子化によって原子間距離が収縮するという結果は Lamber らの Pd ナノ粒子に対する電子線回折の実験とよい対応関係を示した[7]。

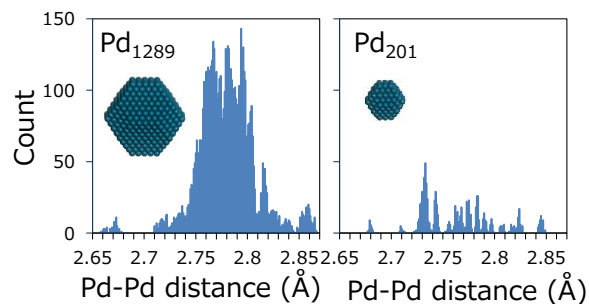


図 2 最近接 Pd-Pd 距離の分布

続いて Pd<sub>201</sub> と Pd<sub>1289</sub> の安定構造に対する電子状態を解析した。図 3 には Pd<sub>201</sub> と Pd<sub>1289</sub> の状態密度(total density of states (DOS))を示す。ここでは比較のためにバルク Pd に対して得られた total DOS も示している。バルクでは  $0$ 、 $-3$ 、 $-5 \text{ eV}$  付近に特徴的な 3 つのピークが存在するが Pd<sub>1289</sub> では  $-3$  および  $-5 \text{ eV}$  付近のピークが減少した。また粒径の小さい Pd<sub>201</sub> ではピーク変化の傾向が大きくなった。さらに表面に露出している各々の Pd 原子の状態密度を解析すると、(111)面内の Pd より(100)面の Pd や頂点付近の Pd はバルク Pd の total DOS から大きく形状が異なることが明らかとなった。このようにナノ粒子の不均一な構造が電子状態変化と密接に関連していることが明らかとなった。このことから金属ナノ粒子表面の複雑な電子状態変化が金属ナノ粒子特有の物理・化学的性質に影響していることが示唆された。

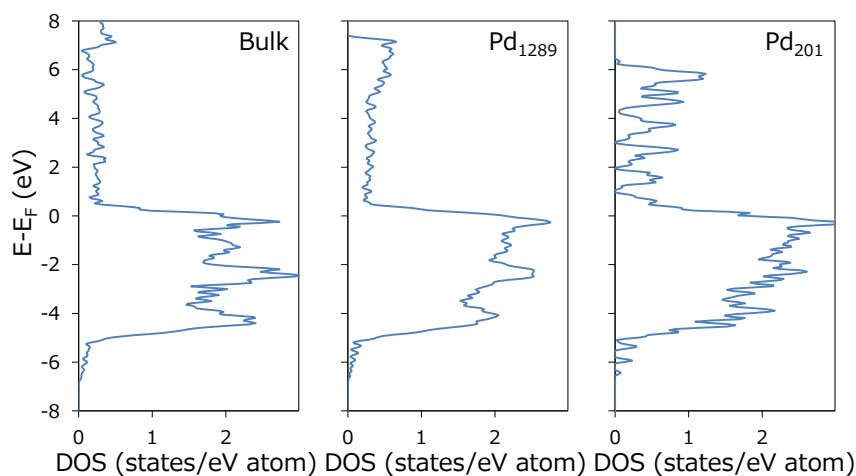


図 3 Pd ナノ粒子とバルク Pd の状態密度

## 2. PdPt 金属ナノ粒子の相安定性

Pd と Pt はバルク状態では相分離を示すが、コア部分が Pd、シェル部分が Pt という構造を持った Pd-Pt コアシェルナノ粒子に水素の吸蔵・放出(水素プロセス)を繰り返すことで PdPt 固溶体ナノ粒子が合成された[1]。異なる金属元素の混合状態を原子レベルで制御できれば、優れた特性を持つ触媒や新規機能を有する金属ナノ粒子を設計することが可能となる。しかしながら、ナノ粒子化によりなぜ Pd と Pt は固溶するのか、また相変化における水素の役割やコアシェル・固溶体ナノ粒子の安定性については不明のままである。本研究では 711 原子からなる粒径約  $3 \text{ nm}$  に相

当するコアシェル・固溶体ナノ粒子モデルを作成し、安定構造および電子状態を解析した。コアシェル・固溶体ナノ粒子の安定性については過剰エネルギー( $E_{exc}$ )として以下の式で評価した[8]。

$$E_{exc} = \frac{1}{711} (E(\text{PdPt}) - \frac{N_{\text{Pd}}}{711} E(\text{Pd}) - \frac{N_{\text{Pt}}}{711} E(\text{Pt})), \quad (1)$$

ここで  $N_{\text{Pd}}$  と  $N_{\text{Pt}}$  は PdPt ナノ粒子を構成する Pd と Pt の原子数である。また  $E(\text{PdPt})$ 、 $E(\text{Pd})$ 、 $E(\text{Pt})$  はそれぞれ PdPt ナノ粒子、単体の Pd および Pt ナノ粒子のエネルギーである。過剰エネルギーが負である場合、PdPt ナノ粒子は安定に存在することを意味する。図 4 に得られた PdPt ナノ粒子の過剰エネルギーをプロットした。同一組成で比較すると Pd-Pt コアシェルナノ粒子より PdPt 固溶体ナノ粒子のほうが安定だった。一方、Pt-Pd コアシェルナノ粒子は PdPt 固溶体ナノ粒子より安定だった。この結果から PdPt 固溶体ナノ粒子は Pd-Pt コアシェルナノ粒子より熱力学的に安定であることがわかった。さらに実験条件に相当する 373 K における振動・配置エントロピーを考慮するとある組成では PdPt 固溶体ナノ粒子と Pt-Pd コアシェルナノ粒子の過剰エネルギー差が減少あるいは逆転する場合が見られた。この結果は Pd と Pt の組成や温度を制御することで実験では得られていない Pt-Pd コアシェルナノ粒子から PdPt 固溶体ナノ粒子を合成出来る可能性を示唆している。さらに最近接原子間距離や電子状態の解析から同一組成でもコアシェルと固溶体構造では異なる電子状態を有していることが明らかとなり、コアシェル・固溶体ナノ粒子の異なる触媒活性の本質に迫る手がかりをつかむことが出来た。

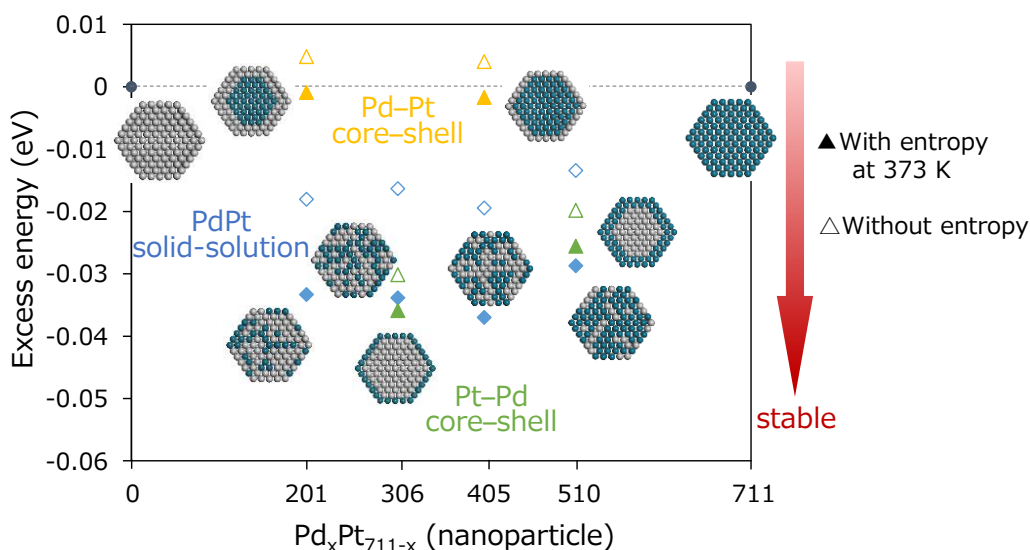


図 4 PdPt ナノ粒子の形状・組成による過剰エネルギー変化

### 【まとめ】

本研究では、DFT に基づく VASP という計算プログラムを使用し、3 nm を超える金属ナノ粒子の大規模電子状態計算を実行した。今年度は 1.Pd ナノ粒子の電子状態計算、2.Pd/Pt 金属ナノ粒子の相安定性、という 2 つのテーマを取り上げ、金属ナノ粒子特有の物理・化学的性質の理解に向けた解析に取り組んだ。1.Pd ナノ粒子の電子状態計算については粒径約 3.5 nm に相当する Pd<sub>1289</sub> の Pd ナノ粒子の電子状態計算を実行し、Pd ナノ粒子が不均一な構造および電子状態を有していることを明らかにした。2.PdPt 金属ナノ粒子の相安定性については金属ナノ粒子の過剰エネルギー

一を評価することでコアシェル・固溶体ナノ粒子の安定性を明らかにすることに成功した。本解析を発展させることで、今後飛躍的に高い触媒活性や新規物性を有する金属ナノ粒子を理論駆動により創製することが期待される。

#### 【参考文献】

- [1] H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, and M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1818 (2008).
- [2] K. Kusada, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota, and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5493 (2013).
- [3] H. Kobayashi, K. Kusada, and H. Kitagawa, *Acc. Chem. Res.*, **48**, 1551 (2015).
- [4] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993).
- [5] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [7] R. Lamber, S. Wetjen, and N. I. Jaeger, *Phys. Rev. B*, **51**, 10968 (1995).
- [8] R. Ferrando, A. Fortunelli, and G. Rossi, *Phys. Rev. B*, **72**, 085449 (2005).

#### 【成果発表リスト】

##### 発表論文

1. Takayoshi Ishimoto, Yuichi Inadomi, Hiroaki Honda, and Michihisa Koyama “Parallel Performance Analysis for Electronic Structure Calculation of Metal Nanoparticles” *Journal of Computer Chemistry, Japan*, **14**, 52 (2015).
2. Takayoshi Ishimoto and Michihisa Koyama “Electronic Structure and Phase Stability of PdPt Nanoparticles” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **7**, 736 (2016).

##### プレスリリース

1. 古山通久、石元孝佳 「混ざらない金属同士がナノ粒子化により均質に交じり合う謎を解明—新しい機能物質創製への展開に期待—」九州大学プレスリリース(2016.2.10)