

# 大規模第一原理計算を用いた担持金属ナノ粒子の電子状態解析

難波優輔<sup>1</sup>、石元孝佳<sup>1</sup>、David Samuel Rivera Rocabado<sup>2</sup>、古山通久<sup>1</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>九州大学大学院工学府

## 1. 緒言

白金やパラジウムを始めとした白金族やそれらの合金を担体上に担持した担持金属触媒は排ガス浄化触媒や燃料電池電極触媒などとして活用されており、高性能化に向けた研究が盛んに行われている[1,2]。担持金属触媒の活性は元素や粒径、粒子形状、担体との相互作用などに依存している。それらの高度制御によりさらなる性能の向上や使用する資源量の大幅削減することは元素資源戦略上喫緊の課題である。

実サイズスケールの白金族金属ナノ粒子の電子状態計算への期待の高まりを受け、粒径 3 nm を超える金属ナノ粒子の電子状態計算が行われている[3,4]。一方、金属ナノ粒子自体の電子状態は基礎研究として重要ではあるが、実用上では担持された状態ではじめて触媒として機能する。また、同じ金属ナノ粒子でも、担持される担体によってその触媒活性は異なる[5]。よって、金属ナノ粒子が担体上でどのような構造・電子状態を有しているかを明らかにすることは実用触媒の高性能化を目指す上で必須の課題である。本研究では、担持金属ナノ粒子の大規模電子状態計算を行い、担体がナノ粒子に及ぼす効果を明らかにする。

## 2. 計算手法

本研究では、密度汎関数理論に基づく Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)[6,7]を使用し、金属ナノ粒子、担体および担持された金属ナノ粒子モデル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[8]を用い、カットオフエネルギーを 400 eV とした。収束条件は自己無撞着場計算において  $1 \times 10^{-5}$  eV/atom、構造最適化において  $1 \times 10^{-4}$  eV/atom とした。計算は九州大学情報基盤センターの高性能演算サーバシステム CX400 を使用した。

## 3. 結果

金属ナノ粒子モデルでは 3 nm を超える粒径を再現するのに 700 以上の原子が必要なのに対して、金属ナノ粒子が 2 nm を超えるのに 1000 以上の原子で構成された担持金属ナノ粒子モデルを作成することが必要であった。また、金属ナノ粒子を担持させる上で、最適な面および方向を導出するのに数通りの配置を考慮しなければならない。そのため、担持金属ナノ粒子モデルの第一原理全電子状態計算には莫大な計算時間を要する。担持金属ナノ粒子モデルに関するこれまでの研究では、構造最適化の収束条件を  $10^{-2}$  のオーダーとすることで計算

時間を短縮させている。本研究では、正確な構造・電子状態を得るために、より厳密な条件下で実施した。本研究の計算は一般的な計算機資源で実施することはできず、「先端的計算科学研究プロジェクト」で CX400 の 128 ノード (2048 コア) の長期間占有によってはじめて実現された。

以下に結果の詳細を項目ごとに記述する。

#### ・担持による金属ナノ粒子の構造変化

金属ナノ粒子の担持させる面や担持に伴う金属ナノ粒子の構造変化は担持金属ナノ粒子の性質の決定において重要要素となりうる。担持金属ナノ粒子の構造・電子状態の理解のために、担持金属ナノ粒子の構造変化に関して遷移金属ナノ粒子の元素、担持させる面、担体の依存性を明らかにした。遷移金属元素 Ru、Rh、Pd、Ir、Pt について 55 原子で構成されたナノ粒子モデル ( $M_{55}$ ) を作成し、構造最適化後に (110) 面、(100) 面、(111) 面で切り出した  $M_{33}$ 、 $M_{34}$ 、 $M_{37}$  を担体に担持させた。隣接するナノ粒子と直接的もしくは担体を介した間接的な相互作用を避けるため、担体である MgO ((100) 面)、 $Al_2O_3$  ((001) 面)、 $SnO_2$  ((110) 面) について 23~30 Å の担体モデル ( $Mg_{128}O_{128}$ 、 $Al_{120}O_{180}$ 、 $Sn_{128}O_{256}$ ) を作成した。金属ナノ粒子と担体を合わせると、構成する原子の数は 280 を超えるモデルとなる。図1には例として  $M_{33}$  を MgO に、 $M_{34}$  を  $Al_2O_3$  に、 $M_{37}$  を  $SnO_2$  に担持させたモデルを示す。担持させる面と担体の方向で数通りの配置を考慮することが必要であり、75 通り以上のモデルの構造最適化を行った。

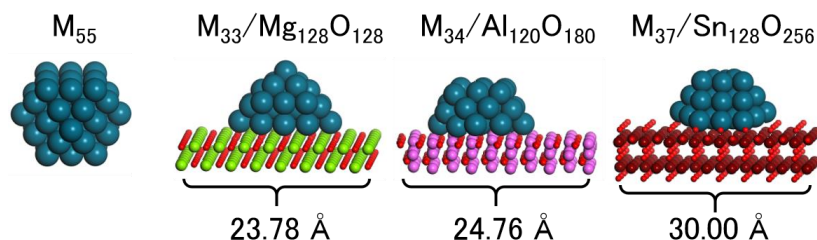


図1: 金属ナノ粒子および担持金属ナノ粒子のモデル (M = Ru, Rh, Pd, Ir, Pt)

担持金属ナノ粒子モデルの構造最適化を行い、最近接 M-M 原子間距離を算出した。一例として、Pd ナノ粒子を (110) 面で切り出し、MgO に担持させた  $Pd_{33}-Mg_{128}O_{128}$  について最近接 Pd-Pd 原子間距離の分布を図2に示す。構造最適化前の Pd ナノ粒子の原子間距離は同一の値にならず、2.65 Å~2.85 Å に分布するなど不均一な構造をとる。構造最適化後、最近接 Pd-Pd 原子間距離の分布の幅は更に大きくなり、担体との相互作用によって金属ナノ粒子はより不均一な構造となった。担持させる面と担体の組み合わせによっては最近接 M-M 原子間距離の分布の幅は更に広がり、元の形状を維持することができなくなった。最近接 M-M 原子間距離の分布について標準偏差をとり、遷移金属と担体の全ての組み合わせについて比較を行った。その結果、MgO では (110) 面で切り出した  $M_{33}$ 、 $Al_2O_3$  では (100) 面で切り出した  $M_{34}$ 、

SnO<sub>2</sub>では(111)面で切り出した M<sub>37</sub> という組み合わせで標準偏差が小さくなり、金属ナノ粒子は担持される前の形状に近い。これらの組み合わせの中で、(111)面で切り出された Pt ナノ粒子が SnO<sub>2</sub> (110)面上に担持されていることは Pt/SnO<sub>2</sub> の走査型電子顕微鏡の観測結果と一致している[9]。本研究から、担持金属ナノ粒子の構造は担持させる面や担体の違いによって大きく変化し、金属ナノ粒子の性質に影響していることが示唆された。

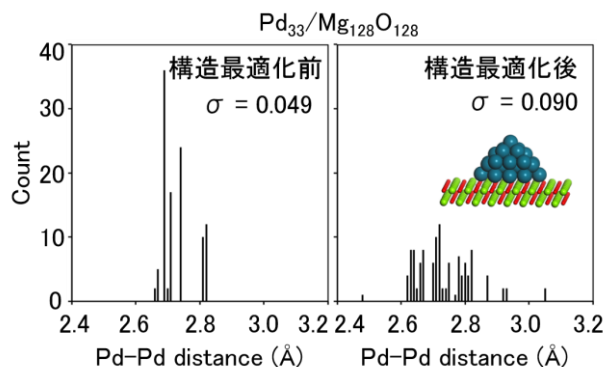


図 2: Pd<sub>33</sub>/Mg<sub>128</sub>O<sub>128</sub> の最近接 Pd-Pd 距離の分布 (左: 構造最適化前、右: 構造最適化後)。σ は標準偏差を表す。

・1000 以上の原子で構成された担持金属ナノ粒子モデルの第一原理全電子状態計算

固体高分子形燃料電池正極・負極の実用触媒としてカーボンに担持された Pt ナノ粒子が用いられている。しかしながら、カーボン腐食によって白金ナノ粒子が脱離し、性能の低下をまねくため、カーボンに替わる担体の研究が行われている。その中で、担体として安定な酸化物であり、高い導電性を有する SnO<sub>2</sub> はカーボン代替材料として期待されている[10]。その電子状態を明らかにすることは実用化する上で大きな助けとなりうる。本研究では、Pt ナノ粒子を SnO<sub>2</sub> (110)面に担持させたモデルを作成し、第一原理全電子状態計算を実施した。55、201、405 原子で構成された金属ナノ粒子モデルについて構造最適化し、(111)面で切り出した Pt<sub>37</sub>、Pt<sub>119</sub>、Pt<sub>233</sub> を SnO<sub>2</sub> に担持させたモデルを作成した。隣接するナノ粒子との相互作用を避けるため 30 Å~41 Å の担体モデル (Sn<sub>128</sub>O<sub>256</sub>、Sn<sub>200</sub>O<sub>400</sub>、Sn<sub>312</sub>O<sub>624</sub>) を考慮した。サイズが最も大きい Pt<sub>233</sub>/Sn<sub>312</sub>O<sub>624</sub> では原子数が 1000 を超え、Pt ナノ粒子モデルの粒径が 2 nm を超える。現在、第一原理全電子状態計算において金属ナノ粒子の原子数が 200 (粒径: 2 nm) を超える担持金属ナノ粒子モデルではなされておらず、本グループのモデルは世界最大規模の担持金属ナノ粒子モデルに相当する。

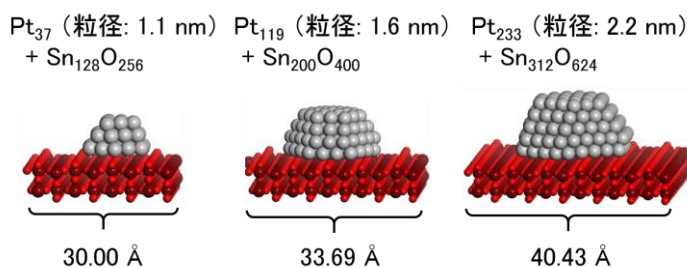


図 3: Pt<sub>N</sub>/SnO<sub>2</sub> モデル (N = 37, 119, 233)

1000 原子を超える担持金属ナノ粒子モデルでは一つの配置における構造最適化の計算時間が非常に長いのに加えて、数通りの配置の中から最適な配置を導出しなければならない。そのため、莫大な計算時間が必要であることが問題となった。そこで、粗い収束条件 ( $1 \times 10^{-4}$

eV/atom(自己無撞着場計算)、 $1 \times 10^{-3}$  eV/atom(構造最適化))で構造最適化を行い、その中で最も安定な配置を厳密な収束条件( $1 \times 10^{-5}$  eV/atom(自己無撞着場計算)、 $1 \times 10^{-4}$  eV/atom(構造最適化))下で構造最適化することで期間内に達成することが可能となった。

現在、SnO<sub>2</sub> への担持に伴う Pt ナノ粒子の電子状態変化を明らかにするため、状態密度の解析を進めている。

#### 4. まとめ

本研究では、密度汎関数理論に基づくVASPプログラムを用いて担持金属ナノ粒子の大規模第一原理全電子状態計算を実施した。遷移金属元素、担持させる面、担体および担持させる面と担体の方向を変え、75通りの構造最適化を行い、担持による金属ナノ粒子の構造変化を明らかにした。担持金属ナノ粒子は担持させる面と担体によって最近接原子間距離が変化することが分かった。SnO<sub>2</sub>に担持させたPtナノ粒子に関してPtの原子数は200を超え(図4)、すなわちナノ粒子の粒径が2 nmよりも大きいモデルの第一原理全電子状態計算に成功した。また、これまでの担持金属ナノ粒子モデルの計算よりも厳しい収束条件で最適化を行い、より厳密な結果を得ることができた。

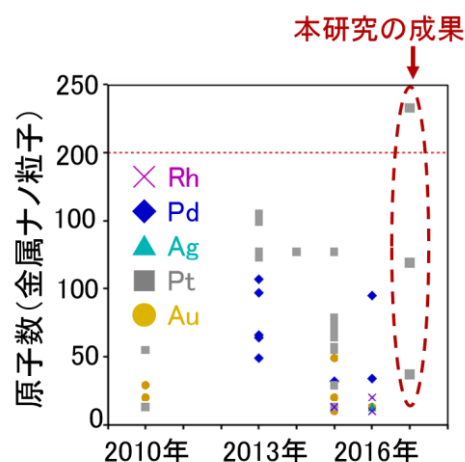


図 4: 先行研究および本研究における担持金属ナノ粒子モデル中の金属ナノ粒子を構成する原子の数

#### 参考文献

- [1] M. A. Newton: *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2644–2657 (2008).
- [2] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming: *Chem. Phys. Chem.* **1**, 162–193 (2000).
- [3] L. Li, A. H. Larsen, N. A. Romero, V. A. Morozov, C. Glinsvad, F. Abild-Pedersen, J. Greeley, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov: *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 222–226 (2013).
- [4] T. Ishimoto, M. Koyama: *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 736–740 (2016).
- [5] J. R. Croy, S. Mostafa, J. Liu, Y. Sohn, H. Heinrich, B. R. Cuenya: *Catal. Lett.* **119**, 209–216 (2007).
- [6] G. Kresse, J. Furthmüller: *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186 (1996).
- [7] G. Kresse, J. Furthmüller: *J. Comput. Mater. Sci.* **6**, 15–50 (1996).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- [9] Y. Chino, K. Taniguchi, Y. Senoo, K. Kakinuma, M. Hara, M. Watanabe, M. Uchida: *J. Electrochem. Soc.* **162**, F736–F743 (2015).

[10] T. Tsukatsune, Y. Takabatake, Z. Noda, T. Daio, A. Zaito, S. M. Lyth, A. Hayashi, K. Sasaki: *J. Electrochem. Soc.* **161**, F1208–F1213 (2014).