

### 3E11

## ナノ粒子化された 10 族遷移金属が示す 水素吸蔵特性に関する電子論的考察：組成と面依存性

(お茶大・人間文化創成科学) ○松田 彩, 森 寛敏

### A electronic structural study on hydrogen storage properties of Group 10 transition metal nano-particles : composition and surface dependency

(Ochanomizu Univ.) Aya Matsuda, Hirotohi Mori

**【序論】** 近年、低環境負荷エネルギーとして水素の利用が注目を集めており、その輸送・貯蔵媒体として水素吸蔵材料の開発がなされてきた。バルク Pd は水素吸蔵能を示す金属として知られる一方で、同じ 10 族元素である Pt は、バルク状態では水素を吸蔵しない。近年、より高密度に水素を吸蔵する材料の開発を目指して、山内らにより、Pd, Pt ナノ粒子が合成され、それらの水素吸蔵特性が調査された [1]。Pd ナノ粒子は、期待と裏腹に水素吸蔵特性の低下を招く。一方、Pt はナノ粒子化により水素吸蔵能を示すようになる。本研究では、Pd・Pt クラスターに対する水素原子のポテンシャルエネルギーの違いを量子化学計算により比較解析した。また、両クラスターの電子密度分布の違いから、水素吸蔵サイトにおける安定性の比較解析をし、その結果を報告する。

**【理論計算】** Pd, Pt ナノ粒子は、バルク金属で見られる fcc 構造を部分的に保っていることが X 線回折から明らかになっている [1]。そこで、 $O_h$  対称性を持つ立方八面体  $M_{55}$  ( $M=Pd, Pt$ ) をモデルとした。クラスター中心を原点に固定し、 $M_{55}$  を RI-PBE/def-SV(P) レベルの密度汎関数計算で構造最適化した。続いて、3次元空間上に  $0.25 \text{ \AA}$  刻みのグリッドを定義し、H を配置して水素吸蔵ポテンシャルを同レベルの計算で得た。さらに、相互作用エネルギー分割解析を行い、各粒子の水素吸蔵サイトの安定性の違いを解析した。計算プログラムには TURBOMOLE 6.4, GAMESS および ADF 2013 を用いた。

**【結果・考察】** 水素吸蔵後 Pd ナノ粒子は  $0.018 \text{ \AA}$  の格子膨張する一方、Pt ナノ粒子は格子膨張しないことが実験から明らかになっている。そこで、適用した計算方法が妥当であるかどうか検討するため、 $M_{55}$  内の 6 つの八面体型サイトすべてを水素原子で満たした  $M_{55}H_6$  モデルの構造最適化計算を行った。結果、Pd は  $0.036 \text{ \AA}$  の、Pt は  $0.005 \text{ \AA}$  の格子膨張を示し、実験結果を再現した。Pd が格子膨張をする理由はクラスター内の水素原子の電荷から説明ができる。Pd<sub>55</sub> 内の H 原子の電荷は  $-0.10$  であり、わずかながら負に帯電している。負に帯電した H 原子は膨張することが知られ、この膨張した H 原子によって Pd ナノ粒子は格子膨張を引き起こすと考えられる。一方、Pt 内の H 原子の電荷は  $+0.06$  であり、水素原子は膨張しない。よっ

て、Pt ナノ粒子では、格子膨張が観測されない。

本研究で用いた立方八面体クラスタの表面は、6 つの (100) 面と、8 つの (111) 面から構成される。そこで、各面から水素がクラスター内部に吸蔵される際の相互作用エネルギーを、各面の表面からクラスター中心までの距離  $d$  (Å) に対してプロットし、図 1 の水素吸蔵エネルギー経路を得た。どちらの結晶面からクラスター内部へ移動する場合

においても、Pd の方が相対的に安定であり、Pd, Pt 共にクラスター表面より外側の方がより安定である。また、Pd, Pt どちらも (111) 面からの水素吸蔵が有利であることが示された。これは、(100) 面および (111) 面がそれぞれ表面に露出している立方体および八面体 Pd ナノ粒子

の水素吸蔵能は八面体 Pd の方が高いという実験結果に合致する [2]。Pd, Pt 共にクラスター内部では八面体型サイトが最安定であるが、その安定性は、それぞれ Pd では  $-0.54$  eV、Pt では  $-0.18$  eV と大きく異なる。そこで、H とクラスターの相互作用エネルギーを成分分割解析した。相互作用はそれぞれ、静電相互作用  $\Delta E_{ES}$ ・交換反発相互作用  $\Delta E_{EX}$ ・分極相互作用  $\Delta E_{POL}$ ・分散相互作用  $\Delta E_{DISP}$  の 4 項に分割解析した。結果、上記安定性の差は、 $\Delta E_{EX}$  の差 (2.03 eV) に最も強く依存していることが分かった。この差の違いは Electron Localization Function (ELF) の結果から説明できる。ELF は Pt の方がより広がった電子密度分布をもつことを示した。Pd, Pt の最外殻電子はそれぞれ 4d 電子および 5d 電子だが、より原子番号の大きな Pt の 5d 電子は Pd の 4d 電子よりも強い相対論効果を受け、より膨張した広い分布をもつ。結果、H とナノ粒子の間の電子反発を示す  $\Delta E_{EX}$  は Pt ナノ粒子の方が Pd ナノ粒子の場合に比べ大きくなることが分かった。クラスター内の H の安定性を、クラスター原子の電子構造から議論することができた。当日は、Pd・Pt ナノ粒子の水素吸蔵特性に関する詳細な計算結果を示し、その水素吸蔵特性と電子構造の関係について議論する。

【参考文献】 [1] M. Yamauchi *et al.*, *Chem. Phys. Chem.*, **10**, 2566 (2009). [2] G. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 10222–10225 (2014).

【謝辞】本研究は科研費（特別研究員奨励費）の助成を受けて実施したものである。また、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。感謝致します。

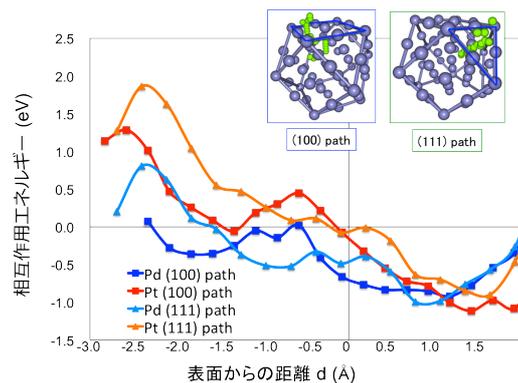


図 1. 各クラスタの水素吸蔵ポテンシャル

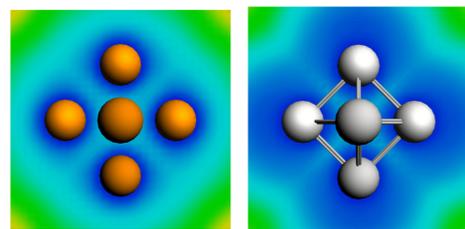


図 2. Pd(左), Pt(右)の ELF