

立方体および八面体型 Pd ナノ粒子の
水素吸蔵特性の違いに関する理論的検討

(お茶大院・人間文化創成科学¹, お茶大・基幹研究院², JST-CREST³)

○松田 彩¹, 森 寛敏^{2,3}

Theoretical consideration on difference in hydrogen absorbing character
between cubic and octahedral Pd nanoparticles

(Ochanomizu Univ.^{1,2}JST-CREST.³) ○Aya Matsuda¹, Hirotohi Mori^{2,3}

【序論】 水素エネルギーを運用する上で高密度に水素を貯蔵する水素吸蔵材料が求められている。この背景のもと、水素吸蔵特性を示す Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性に関する研究がなされてきた。[1] 近年、Li らは (100) 面のみを露出させた立方体及び (111) 面のみを露出させた八面体 Pd ナノ粒子を合成し、その水素吸蔵特性について報告した。[2] Li らは Pd ナノ粒子の結晶面の違いによって水素吸蔵速度が異なることを見いだした。これは水素吸蔵特性の面依存性を示す結果であるが、その詳細に関する理論的な報告例はまだない。そこで本研究では、(1) 相対論的量子化学計算による立方体および八面体 Pd ナノ粒子の水素吸蔵経路解析、(2) 反応分子動力学計算から、両ナノ粒子中における水素の拡散係数の算出をおこなったので報告する。

【理論計算】

- (1) **水素吸蔵経路解析**: Pd₁₀₈, Pd₈₅ をそれぞれ立方体および八面体構造を有する Pd ナノ粒子のモデルとした。ナノクラスターの連続的な電子状態を鑑み、Fermi 分布関数を用いた熱励起配置を考慮した電子状態計算を RI-PBE/def-SV(P) を用いて構造最適化計算をおこなった。得られた最適化構造に対して水素原子を配置し、水素吸蔵経路解析をおこなった。計算プログラムには TURBOMOLE 6.4 を用いた。
- (2) **Pd ナノ粒子中の水素の拡散係数の算出**: 両ナノ粒子の水素吸蔵速度の違いを Pd ナノ粒子中の水素の拡散係数の違いから考察する。そこで、両 Pd ナノ粒子内に水素原子を配置させたモデルを構築し、量子化学計算により最適化した反応性力場 ReaxFF を用いた分子動力学計算をおこない水素の拡散係数を算出した。また、拡散係数 D は、アインシュタインの関係式

$$\langle |r(t_0+t) - r(t_0)|^2 \rangle = 6D \cdot t$$

を用いて算出した。

【結果・考察】

(1) 水素吸蔵経路解析：(100) 面のみを露出させた立方体及び (111) 面のみを露出させた八面体 Pd ナノ粒子の構造最適化計算の結果を図 1 に示す。紙面の都合、(100)、(111) 面からの水素吸蔵経路の結果はここでは割愛するが、その結果から得られた結晶面の違いによる水素吸蔵経路の差異に関する考察をまとめる。Pd ナノ粒子内の最安定な水素吸蔵サイトである八面体 (O_h) サイトに至るまで、どちらの結晶面から水素を吸蔵させたかによって水素吸蔵経路は異なることが分かった。具体的には、

- ・(100) 面から：4 点フォローサイト→四面体 (T_d) サイト→ O_h サイト
- ・(111) 面から：3 点フォローサイト→ O_h サイト

という経路をそれぞれに対して得た。また、それぞれの吸着サイトから、ナノ粒子内へ吸蔵される際の、活性障壁も (111) 面から吸蔵させた場合の方が約 0.40 eV 低く速度論的観点からも、(111) 面の方が水素吸蔵により有利な結晶面だと考えられる。当日は、(100) 面及び (111) 面が混在する Pd ナノ粒子の場合についても比較しつつ、水素吸蔵経路の違いについて議論する。

(2) Pd ナノ粒子中の水素の拡散係数の算出：Li らの報告より、水素濃度が低い (~0.20 H/M) 領域において、立方体、八面体 Pd ナノ粒子の水素吸蔵速度の際が大きいことが示されている。そこで、水素濃度が 0.05 H/M になるように水素を配置させ、ReaxFF での反応分子動力学計算を試みた。計算温度は 298 K である。図には、時間に対する平均二乗変位 (MSD) を示しそれぞれのナノ粒子の拡散係数を図 1 に示す。八面体 Pd ナノ粒子内の水素の拡散係数の方が大きくより速く水素吸蔵しうることを示され、定性的に実験事実を説明することができた。

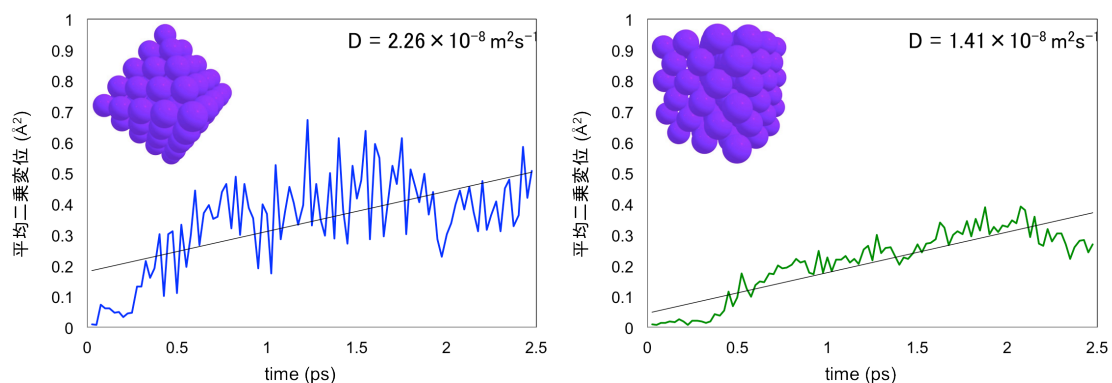


図 1. Pd ナノ粒子内の水素の拡散係数 (左：八面体、右：立方体)

【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）及び JST-CREST の助成を受けて実施した。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。