

金属ナノ粒子の物性発現機構に関する理論解析

(九大稲盛セ・JST-CREST)

○石元孝佳・古山通久

【序論】

燃料電池電極触媒や排出ガス浄化触媒、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が見出されている。中でも京都大学の小林らはバルク状態では相分離を示す Pd と Pt から Pd/Pt コアシェル型ナノ粒子を作成し、水素の吸蔵・放出(水素プロセス)を繰り返すことで安定な PdPt 固溶体の合成に成功した[1]。またこの PdPt 固溶体ナノ粒子は Pd 単体ナノ粒子よりも大きな水素吸蔵特性を示した。このような金属ナノ粒子で発現する物理・化学的性質には構造のみならず電子状態が大きな影響を及ぼしていると考えられる。しかしながら従来の表面モデルや小規模クラスターモデルではナノ粒子の電子状態を模しているとは言い難く、金属ナノ粒子を露に考慮した計算アプローチが必要である。そこで本研究では、金属ナノ粒子特有の物理・化学的性質を解明するために、2 nm を超える PdPt 金属ナノ粒子に対する大規模第一原理計算を実行し、構造変化や電子状態、安定性について解析した。

【方法】

本研究では、金属ナノ粒子として粒径約 2.8 nm に相当する Pd と Pt、711 原子からなるモデル構造を取り上げた。具体的には Pd₇₁₁、Pt₇₁₁ の単体モデルに加え、Pd₂₀₁Pt₅₁₀、Pd₄₀₅Pt₃₀₆、Pt₂₀₁Pd₅₁₀、Pt₄₀₅Pd₃₀₆ の 4 種類の組成からなるコアシェル型、固溶体型構造を作成した。すべての計算には密度汎関数計算プログラムである VASP (Vienna Ab-initio Simulation Program)を使用し、金属ナノ粒子モデルの構造最適化計算を行った。交換相関汎関数には GGA-PBE を使用し、カットオフエネルギーは 400 eV とした。

【結果】

はじめに、711 原子からなる金属ナノ粒子の構造最適化計算の結果を示す。図 1 には例として Pd₄₀₅Pt₃₀₆ からなるコアシェル型と固溶体型の最近接原子間距離の分布を Pd₇₁₁、Pt₇₁₁ の単体モデルとともに示す。すべての金属ナノ粒子モデルで原子間距離が 0.2~0.3 Å 程度の幅を持っており金属ナノ粒子が不均一な構造を有することがわかった。Pd₇₁₁ と Pt₇₁₁ の場合、平均原子間距離は 2.775、2.786 Å となりバルク(2.795、2.812 Å)の状態よりも短い構造をとっていることがわかった。ナノ粒子化により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[2]とよい対応関係を示していた。Pd₄₀₅Pt₃₀₆ の場合、固溶体型は 2.78 Å を中心に正規分布のような形状を示しているが、コアシェル型では 2.78 Å

付近に加え 2.65、2.9 Å などいくつか特徴的なピークが見られた。原子間距離の平均値は固溶体型とコアシェル型で 2.778、2.768 Å だった。固溶体型は Pd と Pt の間に位置しているのに対し、コアシェル型は Pd 単体よりも原子間距離が短くなっていた。この理由については Pd と Pt 間での電荷移動等の影響が考えられる。

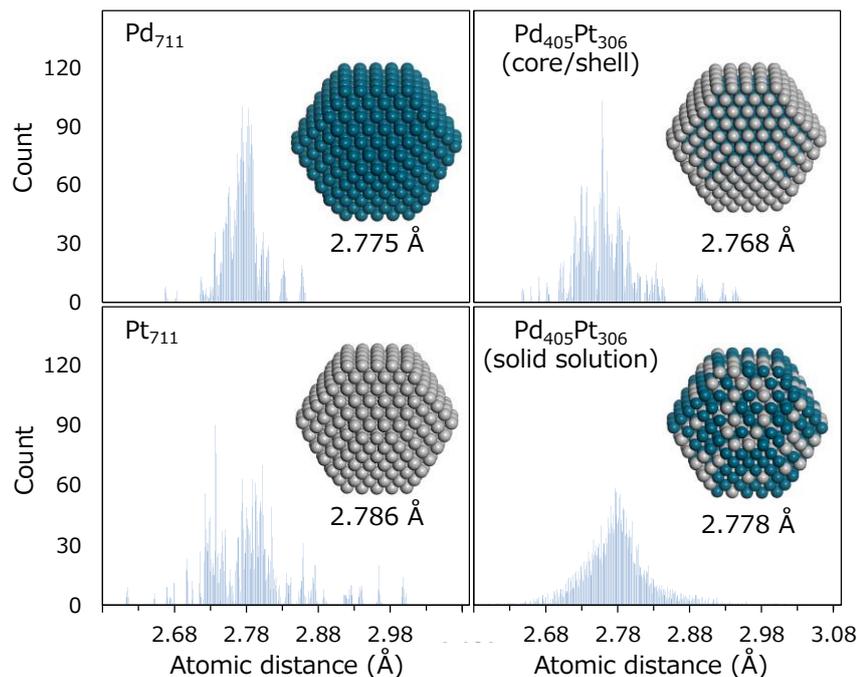


図 1 Pd₇₁₁(左上)、Pt₇₁₁(左下)、Pd₄₀₅Pt₃₀₆(コアシェル(右上)と固溶体(右下))ナノ粒子における最近接原子間距離の分布

次に Pd₄₀₅Pt₃₀₆ の状態密度(DOS)について解析した。図 2 にはナノ粒子全体の DOS に加え Pd、Pt それぞれの DOS を示す。まずコアシェル型と固溶体型では DOS の形状が大きく異なっており、ナノ粒子中の原子配置が電子状態に大きく影響を及ぼすことがわかった。Pd の DOS に着目すると、コアシェル中の Pd では Pd に特徴的な 3 つの大きな状態が存在するが、固溶体型ではコアシェル型では見

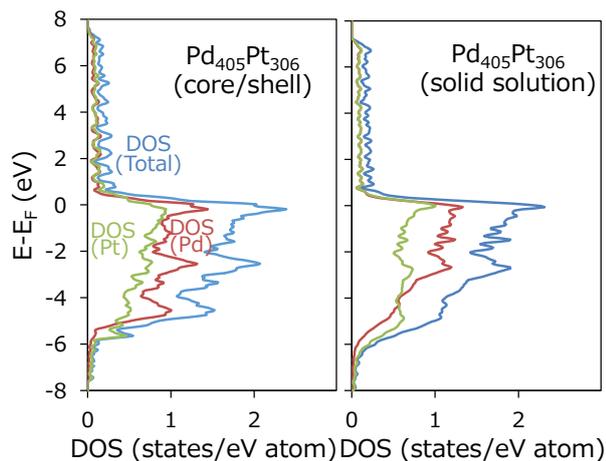


図 2 Pd₄₀₅Pt₃₀₆ のコアシェル(左)と固溶体(右)型構造の全状態密度と Pd、Pt の状態密度

られる -2.5、-5 eV 付近のピークが減少する一方で、Fermi 近傍の状態数が増加していた。PdPt ナノ粒子の他の組成や安定性に関する詳細な解析結果については当日報告する。

【謝辞】

九州大学稲盛フロンティア研究センターの研究活動は京セラ(株)の支援により行われた。また本研究は九州大学情報基盤開発研究センターの「平成 27 年度先端的計算科学プロジェクト」の支援により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

- [1] H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, and M. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5576 (2010).
- [2] R. Lamber, S. Wetjen, and N. I. Jaeger, *Phys. Rev. B*, **51**, 10968 (1995).