

|       |       |
|-------|-------|
| 受付 ID | 16a47 |
| 分野    | 物質科学  |

## 大規模第一原理計算を活用した Pd-Pt コアシェルナノ粒子の 水素吸蔵特性の解明

### Theoretical study on hydrogen absorption property of Pd-Pt core-shell nanoparticle by using Large-scale first-principles calculation

石元 孝佳

広島大学大学院工学研究科

#### 1. 研究目的

金属ナノ粒子は燃料電池触媒や排ガス浄化触媒、水素吸蔵材料など環境・エネルギーなどの幅広い分野で利用されている。目的とする金属ナノ粒子の機能を創出するためには単一組成での粒径サイズ・形状制御に加え構成元素の組成やコアシェル/固溶体構造などを自在に制御することが重要である。例えばバルクで相分離を示す Pd と Pt からなる Pd-Pt コアシェルナノ粒子は水素プロセス(水素の吸蔵・放出)により Pd 単体よりも高い水素吸蔵能を示す PdPt 固溶体ナノ粒子を形成する(*J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5576 (2010))。水素プロセスの初期段階において Pd-Pt コアシェルナノ粒子の Pd-Pt 界面への水素吸蔵が示唆されているが、なぜ水素吸蔵を示す Pd ではなく、Pd-Pt 界面に水素は吸蔵されるのか、また Pd-Pt 界面に吸蔵した水素が固溶体への相変化にどのような役割を果たしているのか、その機構は不明である。金属ナノ粒子の構造・機能を制御する上でコアシェル/固溶体構造の相変化と水素吸蔵機構に関する本質的理解が新規機能性金属ナノ粒子の設計指針となりうる。そこで研究では大規模第一原理計算を用いて実サイズスケールの Pd-Pt コアシェルナノ粒子に対する水素吸蔵エネルギーを解析した。

#### 2. 計算方法

本研究では、Pd-Pt コアシェルナノ粒子として粒径約 2.5nm に相当する 405 原子からなるモデル構造を取り上げた(図 1)。なおナノ粒子表面には吸着水素を考慮した。構造最適化後、水素吸蔵サイトとして考えられている八面体サイトと四面体サイトに水素原子を配置し吸蔵後の安定構造および水素吸蔵エネルギーを求めた。水素に対するゼロ点エネルギーを考慮するために、水素および周辺の

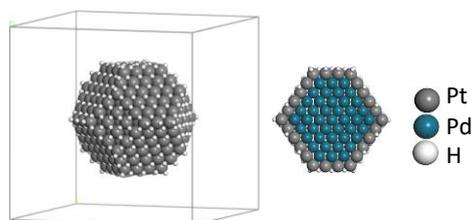


Figure 1. Model of calculation and slice view of Pd<sub>201</sub>Pt<sub>204</sub>H<sub>324</sub>.

Pd もしくは Pt 原子に対する部分振動数解析を行った。すべての計算には密度汎関数計算プログラムである VASP を使用し、交換相関汎関数には GGA-PBE、カットオフエネルギーは 400eV とした。

### 3. 結果と考察

$\text{Pd}_{201}\text{Pt}_{204}\text{H}_{324}$  に対する水素の安定吸蔵サイトを計算するために COMA の 32 ノードを利用し 1~2 日程度の計算コストだった。また、吸蔵水素およびその周辺の Pd もしくは Pt 原子に対する部分振動数解析に 1 日程度必要であった。

本研究では  $\text{Pd}_{201}\text{Pt}_{204}\text{H}_{324}$  に対する水素吸蔵エネルギーを解析した。ナノ粒子のコア領域において、ゼロ点エネルギー補正により八面体サイトではより安定な水素吸蔵エネルギーが得られた。一方、四面体サイトでは水素吸蔵エネルギーが不安定化した。Pd コア領域に相当する 2Å 付近の水素吸蔵エネルギーに関する挙動はバルク Pd と類似していた。八面体サイトでは Pd のみならず Pd と Pt で構成されるサイト  $\text{Pd}_3\text{Pt}_1$  に対しても水素吸蔵エネルギーが安定になった。さらに四面体に関しては、Pd と Pt から構成される  $\text{Pd}_3\text{Pt}$  や  $\text{PdPt}_3$  は不安定であるものの、Pd-Pt 界面近傍にある Pd で構成されるサイトは安定な水素吸蔵サイトとなる可能性が示された。Pd-Pt コアシェルナノ粒子の不均一な構造変化に加え、Pd-Pt 界面における電荷移動や Pt 表面に対する吸着水素などが影響していると考えられる。

### 4. 成果発表

#### (1) 学会発表

○N. D. B. Zulkifli, T. Ishimoto, and M. Koyama “Hydrogen absorption properties in Pd/Pt Core/Shell nanoparticles: A DFT study”, 日本化学会 27 回春季大会、横浜、2017.3.

○N. D. B. Zulkifli, T. Ishimoto, and M. Koyama “Theoretical study on hydrogen absorption properties in Pd/Pt nanoparticles”, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ、東京、2016.11.

○N. D. B. Zulkifli, T. Ishimoto, and M. Koyama “Density functional theory study on hydrogen absorption properties in Pd/Pt nanoparticle”, IMPRES2016, Taormina, Italy, 2016.10.

#### (2) 受賞

○N. D. B. Zulkifli 『優秀ポスター賞』第 6 回 CSJ 化学フェスタ

| 使用計算機                             | 使用計算機に○ | 配分リソース* |
|-----------------------------------|---------|---------|
| HA-PACS                           |         |         |
| HA-PACS/TCA                       |         |         |
| COMA                              | ○       | 2700    |
| ※配分リソースについては 32node 換算時間をご記入ください。 |         |         |