「担体の電子状態制御による金属ナノ粒子触媒活性化の機構解明と設計」 研究期間:2020年10月~2024年3月 研究者:中田 彩子

1. 研究のねらい

公開

金属ナノ粒子は金属錯体やバルク金属とは異なる性質を持つことから、幅広い分野で機能性材料 として用いられている。金属ナノ粒子を用いた化学反応において担体効果は反応活性を左右する 大きな要素の一つである。

表面・界面の構造や電子状態の解析において第一原理に基づく密度汎関数(DFT)計算は大変 有力なツールである。しかし、接続界面などの特異的なナノ表面構造を表すには数千原子を超え る大規模モデルを扱う必要があり、従来の DFT 計算手法では計算コストの問題からそのような系を 扱うのは難しい。特に金属部分を含む触媒反応では電子の移動が重要な役割を果たすので第一 原理計算は欠かせないが、金属を含む大規模 DFT 計算は非常に難しく、世界的にもほぼ例がな い。これに対し、申請者らは大規模 DFT 計算に特化したプログラム CONQUEST を開発してきた。 CONQUEST は大規模 DFT 計算で世界をリードするプログラムであり、電子密度を最適化してエネ ルギーや原子に働く力を計算することで、構造探索や各部位の安定性の議論が可能である。さら に、申請者らが近年開発した高精度且つ高効率な計算手法であるマルチサイト法により、絶縁体・ 半導体・金属の種類を問わず高精度な大規模第一原理 DFT 計算が可能となってきた。

そこで本研究では、上記の大規模 DFT 計算を用いて、担体上金属ナノ粒子触媒の活性サイトの局所的な構造や電子状態、また担体の電子状態変化がナノ粒子に与える影響について解析、 予測を目指す。本研究では、ナノ粒子のサイズ・形状や担体への担持だけでなく、担体へ欠陥を 導入し構造や電子状態が変化した際に、ナノ粒子との相互作用がどのように変化するかを解析す る。実際の実験で用いられているサイズに近い数 nm サイズの金属ナノ粒子を担体上に担持させ、 その構造や電子状態のサイズ・サイト依存性や反応エネルギーを計算することで、実在系で担体 が金属ナノ粒子触媒に与える影響を詳細に解析する。また、担体へ欠陥を導入して電子状態を変 化させた場合に、金属ナノ粒子の性質・反応性に与える影響を明らかにする。これらの計算から、 担体の欠陥を制御することにより反応活性をコントロールするための指針を得ることが本研究のね らいである。

2. 研究成果

(1)概要

はじめに、孤立金属ナノ粒子に関する DFT 計算を行い、構造や電子状態のサイズ・サイト依存 性を解析した。0.5 nm (13 原子)~4 nm (2057 原子)までの複数のサイズの Au ナノ粒子につい て安定構造と電子状態を求めたところ、電子状態が Fermi レベル近傍での連続的となる金属的 な性質を示しだすのは約 2nm 以上からであることが示された。

ナノ粒子内の各原子の状態密度(pDOS)をもとに主成分分析を行うことによって、電子状態の サイトによる違い、またサイズによる違いを網羅的に検証した。その結果、サイトごとの電子状態



が収束するのも約2nmからであることが分かった。ナノ粒子内では、表面、表面第2層の電子状態が得意となっており、それより内側の電子状態は収束していることが示された。また、表面内でも頂点、辺、面など各サイトの電子状態が異なっており、サイトごとの電子状態もナノ粒子が大きくなるにつれてばらつきが大きくなることが示された。

つぎに、1 nm および 2nm のナノ粒子を MgO(100)面上に担持させ、ナノ粒子の形状を変化さ せた場合の構造および電子状態を計算した。ナノ粒子を表面に担持させた計算モデルは数千 原子を含むことになるため、本研究者らが開発してきたマルチサイト法を用いた。これにより金属 を含む大規模 DFT 計算が実行可能となり、安定構造とともに電子状態の情報を得ることができ た。

ナノ粒子と担体表面との相互作用により、ナノ粒子だけでなく担体側にも構造変化が起こるこ とや、構造変化の程度と相互作用の大きさには相関があることを明らかにした。電子状態に関し ても、担持ナノ粒子の pDOS を主成分分析によって解析し、孤立ナノ粒子と比較した。これによ り、担持によって変化を受ける Au 原子やその変化の度合いを効率よく判別することに成功し た。担持によって大きな変化を受ける原子は接続界面近傍の原子が主であるものの、界面から 離れた頂点原子なども影響を受けていることが明らかとなった。

(2)詳細

研究テーマ A「孤立 Au ナノ粒子の構造・電子状態のサイト・サイズ依存性」

はじめに、代表的な金属ナノ粒子触媒である、Au ナノ粒子、Ag ナノ粒子、Ru ナノ粒子および Pdナノ粒子に関して、Oh 構造における安定構造および電子状態の解析を行った。担体上に乗 せる際に接続界面を適切に表現するためにはある程度の粒子サイズが必要と考えられるため、 0.5 nm(13 原子)~4 nm(2057 原子)までの複数のサイズのナノ粒子を扱い、安定性、電子状態 のサイズ依存性を検討した。その結果、電子状態が Fermi レベル近傍での連続的となる金属的 な性質を示しだすのは約 2nm 以上からであることが示された(図 1)。また、Au ナノ粒子とAg ナ ノ粒子では、構造の柔軟さに違いが見られ、電子状態や表面に現れる電荷も大きく異なることが 示された。





とが確認された[1]。一方、数千原子の計算モデル における全ての原子を目の子で比較するのは非常 に困難であり、従来はドメイン知識に基づいて解析 する対象原子を絞るしかなかった。そこで本研究で は、大規模系の電子状態を網羅的に効率よく解析 するため、機械学習手法を用いることを検討した。

図2に、3nmの孤立Auナノ粒子における各原子 の電子状態を線形次元削減手法の一つである主 成分分析(PCA)により解析した結果を示す。DOSを 各原子に射影した projected DOS (pDOS)のスペク トル形状を入力データとした。図2(a)において、 pDOS は主に表面、表面第2層、内側の3つのグ ループに分かれている。これは、ナノ粒子化による 電子状態の変化は主に表面、表面第2層までであ り、それより内側はバルクの状態に収束していること を示している。この傾向は、粒子サイズに依らない 一般的な傾向であることも確認された。また、図2(b) のように、pDOS は表面内でもサイトごとに異なる形



状を示しているが、pDOSのPCAではサイト依存性も明確に解析することができた。

異なる粒子サイズに対して PCA の結果を比較した。図1ではナノ粒子全体の電子状態の収 束性を確認したが、この比較からは各サイトにおける電子状態の収束性を議論することができ る。その結果、PCA 図内の点のおおまかな分布は2nm 程度から収束してくることが示された。一 方、各サイトに関する点の分布を比較すると、粒子サイズが大きいものほど広がっており、同一 サイトにおいても粒子が大きくなるほど電子状態の差が大きくなってくることを示している。

研究テーマB「担持 Auナノ粒子の構造・電子状態のサイト・サイズ依存性」

つぎに、直径約 1nm および約 2nm の孤立 Au ナノ粒子を MgO(100)担体上に担持させ、ナノ粒 子の形状やサイズに対する安定構造や電子状態の変化について詳細に解析した。2nm ナノ粒 子を担持するためには担体のサイズも大きくする必要があるため、約 3000 原子の計算モデルが 必要になる。そのため、近年研究者らが開発しているマルチサイト法を用いた。マルチサイト法 では、局所的な分子軌道様の関数を用いて波動関数を記述することで、含金属系の大規模 DFT 計算が可能である。

構造最適化計算の結果、1nm ナノ粒子では、半分に切り出して担持させた場合に構造が大きく変形した。これは、切り出しで Au の原子数が少なくなったため、ナノ粒子というよりはむしろ 金属クラスターに近い状態になったためと考えられる。

一方、2nm のナノ粒子では、半分まで切り出しても大きな崩れは起こらず、ナノ粒子の形状を 保っていた。担持による安定化エネルギーを計算したところ、図 3(a)のように完全ナノ粒子を担 持させた場合と比べ、図 3(b)のようにナノ粒子の下層を切り取った形で担持させた場合のほうが 安定化(相互作用)していることが示された。これは TEM 像などの実験の傾向とも一致してい





図 3. MgO 上に担持された完全 Au ナノ粒子(a,c) 及び切り出した Au ナノ粒子(b,d)の安定構造及び Au(赤丸), Mg, O(青丸)の状態密度図。

のの、孤立系からは電子状態が変化した頂点原子があ ることも判明した。

担体の欠陥についても検討した。担持ナノ粒子系に おいて、様々な形状のナノ粒子の安定性、また担体に 欠陥を導入した際の欠陥の配置とエネルギーの関係 を、大規模 DFT 計算および汎用機械学習力場 PFP[Nat Commun, 13, 2991 (2022)]を用いて検証した。 機械学習力場は通常小さな系でのデータをもとに作成 されているため大規模系での精度が必ずしも担保され ていないが、従来は大規模系での精度検証は困難であ った。今回、研究者らの開発している計算手法を用いる ことで大規模系における精度検証が可能となり、PFP の 結果は定性的な傾向を再現していることが確認できた。

る。また、相互作用の大きい図 3(b)の ほうが担体側の構造変化が大きいこと も示された。電子状態に関しても、図 3(c)および(d)のように、相互作用の大 きさによって明確な違いが見られた。 相互作用の大きい図 3(d)の場合、Au の d バンドの形状が大きく変化してお り、またナノ粒子近傍の Mg 及び O 原 子のバンドギャップが局所的に小さくな っていることが示された。

担持ナノ粒子に関してもPCAを用い た解析を行った。孤立ナノ粒子のPCA ベクトルを用いて担持ナノ粒子の pDOSをPCA図に射影することで、孤 立系から電子状態が大きく変化した原 子をまとめて判別することに成功した。 図4のように、孤立系では見られなかっ た領域に表れている点が変化の大き かった原子に相当し、それらは接続界 面の原子であることが確認された。一 方で、接続界面からやや離れているも



図 4. 孤立および担持ナノ粒子 (2nm)の pDOS に関する主成分 分析(黄:孤立系、青:担持系).

研究テーマ C 「酸化物クラスター修飾金ナノ粒子触媒の電子状態計算」(領域内共同研究)



同さきがけ領域内の鈴木康介准教授(東大)と共同で、金属酸化物クラスターで修飾した金ナノ粒子触媒の理論計算に取り組んだ。鈴木らは金属酸化物クラスター[SiW9O34]¹⁰⁻を吸着させることで金ナノ粒子の触媒活性を向上させることに成功した。金属酸化物クラスターがナノ粒子に与える影響を詳細に解析するため、 2nm 金ナノ粒子に酸化物クラスターを修飾した状態で DFT 計算 を行い、安定構造および電子状態を計算した。その結果、図5に 示すように、大きく負に帯電した金属酸化物クラスターが吸着す ることによって金ナノ粒子への電子移動が起こること、移動した電 子はナノ粒子全体に広がるが、修飾箇所近傍ではやや電子が多 くなり電子状態のサイト依存性が生じることを示した。[2,3]



図 5. [SiW₉O₃₄]¹⁰⁻修飾 Au ナノ粒子における修 飾前後での差電子密度 図(黄:増加、水:減少)。

3. 今後の展開

本研究では、大規模 DFT 計算と機械学習手法を連携することにより、孤立および担持 Au ナノ粒 子の特異サイトを電子状態の観点から客観的に判別することができた。現在、各サイトの吸着、反 応性を求める第一原理計算に取り組んでいる。この結果と本研究での電子状態解析の結果とを 連携することにより、担持による電子状態変化と触媒活性との関係を解析していく予定である。ま た、本研究で用いた解析手法を用いて、担体欠陥のある場合の担持ナノ粒子についても電子状 態解析に取り組んでいる。様々な形状のナノ粒子や欠陥のある系の PFP による大規模計算の精 度が確認されたので、今後多数の欠陥配置を考慮していくうえで、DFT 計算の前の予備計算へ の PFP の利用が期待される。今回行われた計算・解析は、Au ナノ粒子触媒に限らず様々な種類 の金属ナノ粒子及び触媒反応へ応用可能であり、燃料電池触媒などの系への応用を計画してい る。

4. 自己評価

本研究では、本研究者らが開発してきた大規模 DFT 計算手法、とくにマルチサイト法を用いて担 持金属ナノ粒子触媒の活性メカニズムの解析と担体の欠陥コントロールによる反応制御の指針を 得ることを目指していた。独自の手法を実材料に応用するうえで、金属や欠陥を含む大規模系と いう計算化学として難しいターゲットであったにもかかわらず大規模 DFT 計算自体は安定して実 行できたことは良かった点と認識している。一方で、対象とする系が大きいことにより、解析の困難 さや、吸着、反応サイトのパターン数が通常よりかなり多いという困難があり、反応メカニズムの解 明にまで現時点では至れておらず、今後も検討を続けていきたいと考えている。解析の困難さに 関しては、機械学習手法を導入することにより、複雑な大規模系の中から特異的なサイトを効率 的かつ客観的に判別、解析することができるようになったのは、大きな収穫だった。このような解析 は構造的特徴に関しては近年広く取り組まれていたが、電子状態の解析に発展させることができ たことで、大規模第一原理計算の利点を生かした独特の解析が可能になった。また、数多の構造 パターンの取り扱いに関して、アドバイザー等の助言のもと、機械学習力場の利用に取り組めたこ とは非常に有意義だった。大規模第一原理計算では機械学習力場で検証したのと同等のサイズ



をそのまま第一原理的に扱うことができるため非常に相性が良く、相補的に利用することで高精 度な解析をこれまでよりはるかに高効率に行うことができるようになると考えている。上記のような 困難さは、本課題の担持金ナノ粒子だけなく、他の金属ナノ粒子触媒や、さまざまなナノスケール 材料においても共通する課題であり、今回得られた知見を様々なナノ材料へ応用していきたい。

本研究は主に本研究者と、機械学習による解析に関しては本研究者が受け入れている博士後 期課程学生と協力して行った。また、領域内の実験研究者との共同研究の機会を多く得られたこ とは非常に有益だった。理論計算を実材料へ応用する際にどのようなことが求められるか、計算 結果を実験的に検証するためにどのような可能性があるのかを実験研究者と密に議論する機会 を得たことは、今後大規模第一原理計算を様々な実材料へ展開していく際に大きな糧となると期 待している。

- 5. 主な研究成果リスト
 - (1)代表的な論文(原著論文)発表研究期間累積件数:2件
 - Ayako Nakata, David R. Bowler, Tsuyoshi Miyazaki, "Large-Scale DFT Methods for Calculations of Materials with Complex Structures", J. Phys. Soc. Jpn. 91, 091011 (2022).
 この論文はマルチサイト法に関するレビュー論文であるが、応用例として孤立金ナノ粒子の 構造や電子状態に関する議論を新規に行った。3nmナノ粒子の大規模 DFT 計算により、ナ ノ粒子内での結合長のサイト依存性がナノ粒子外側の層ほど大きくなることや、頂点の電子 状態が特異的になっている様子を示した。
 - Kang Xia, Takafumi Yatabe, Kentaro Yonesato, Tomohiro Yabe, Soichi Kikkawa, Seiji Yamazoe, Ayako Nakata, Kazuya Yamaguchi, Kosuke Suzuki, "Supported Anionic Gold Nanoparticle Catalysts Modified Using Highly Negatively Charged Multivacant Polyoxometalates", Angew. Chem. Int. Ed., 61, e202205873 (2022).

この論文は大きく負に帯電した金属酸化物クラスターを金ナノ粒子触媒表面に修飾すること により触媒活性を向上させることに実験的に成功したものであり、本研究者は領域内研究者 の鈴木氏らと協力して、ナノ粒子上のクラスターの吸着構造の安定性やクラスターから金ナ ノ粒子への電子移動、ナノ粒子が局所的に負に帯電する様子を理論計算から示した。

3. Kang Xia, Takafumi Yatabe, Kentaro Yonesato, Soichi Kikkawa, Seiji Yamazoe, Ayako Nakata, Ryo Ishikawa, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara, Kazuya Yamaguchi, Kosuke Suzuki, "Ultra-stable and highly reactive colloidal gold nanoparticle catalysts protected using multi-dentate metal oxide nanoclusters", Nat. Commun., 5, 851 (2024).

この論文は、大きく負に帯電した金属酸化物クラスターを金ナノ粒子触媒表面に修飾する際、安定かつ反応性の高い修飾ナノ粒子を作成する方法を提案したものであり、本研究者は領域内研究者の鈴木氏らと協力して、ナノ粒子上の吸着クラスターの安定な配向を大規 模第一原理計算から示した。

(2)特許出願



研究期間全出願件数:0件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

•(招待講演)

Ayako Nakata, David R. Bowler, Tsuyoshi Miyazaki, "Large-scale DFT calculations for nanoarchitectonics", APS March Meeting 2024, Minneapolis (USA), Mar. 5th, 2024.

・(招待講演)

Ayako Nakata, Shengzhou Li, David R. Bowler, Tsuyoshi Miyazaki, "Large-scale DFT calculations using multi-site support functions for materials with complex structures", The 5th conference of Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC2023), Hokkaido University (Japan), Sep. 7th, 2023.

・(招待講演)

Ayako Nakata, "Large-scale DFT calculations for materials with complex structures", The 6th China-Japan-Korea Workshop on Theoretical and Computational Chemistry (CJK-WTCC-VI), Suwon (South Korea), June 21st, 2023.

・(招待講演)

Ayako Nakata, Shengzhou Li, David R. Bowler, Tsuyoshi Miyazaki, "Investigation of interaction between Au nanoparticle and support base by large-scale DFT calculation", 10th German-Japanese Symposium on Electrosynthesis, Keio University (Japan), June 15th, 2023. ·(受賞) 2021 年 4 月 物質·材料研究機構 理事長賞 知的基盤功績賞

