

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」
平成16年度採択研究代表者

池庄司 民夫

(産業技術総合研究所 計算科学研究部門長)

「電極二相界面のナノ領域シミュレーション」

1. 研究実施の概要

電池、触媒、バイオセンサー、分子デバイスなど二相界面が重要な役割をしている系は、非常に多くある。特に固液界面は燃料電池、湿式太陽電池や触媒、自己組織化膜などこれからの環境・エネルギー分野やナノ材料の分野の中心となるものである。本研究は、電極に代表される固液界面および界面付近の構造、電子移動とそれにもなう化学反応を、分子・原子のオーダーから第一原理シミュレーションで明らかにし、さらに実用的な意味での電極全体の挙動をシミュレーションするための計算理論を構築しようとするものである。このような系のなかで（固体高分子型）燃料電池での電極二相界面を対象として、以下の項目について研究する。

- (1) 時間依存密度汎関数法(TDDFT)による電子移動過程
- (2) 有効遮蔽体法(ESM)の開発
- (3) 電位制御できる第一原理計算
- (4) 電位制御第一原理分子動力学計算による電気化学反応
- (5) 微粒子・クラスター電極、表面構造
- (6) 実用電極システム

3年計画の最初の半年であるH16年度は、(1)、(2)、(3)、(6)については、主にその理論的枠組みについて考察し、それぞれにおいて方向性がさだまった。(2)については、計算手法の主要部分が完成した。(4)、(5)については、その計算の枠組みを作った。(4)は主にプログラムの高速化に力をそそぎ、スーパーコンピュータを使わなくても、小・中規模の計算はできるようにした。(5)は、テスト計算を始めた。

H17からは、地球シミュレータも使えるようになり、計算が本格化するであろう。

2. 研究実施内容

- (1) 時間依存密度汎関数法(TDDFT)による電子移動過程

電子移動には非断熱的な過程と断熱的な過程があり、それらを調べるためには古典的なMarcus理論を越え、時間依存シュレディンガー方程式を出発点として電子が波として伝わる基本的な過程からシミュレーションする必要がある。そのために、

電極近くでイオンに電子が流れる過程について、TDDFTと原子の動きを組み合わせたTDDFT-MDを調査した結果、計算効率や計算精度の面で改良が必要であることがわかった。計算精度を上げるため、励起エネルギーをより正しく求めるための動的線形応答理論の改良、非断熱遷移を扱うための理論的拡張、密度汎関数理論の自己相互作用補正の導入を試みた。精度を上げると計算効率が落ち、現実的な時間内に計算が収まらなくなる。どこをどこまで改良すべきかの試行錯誤を行なった。

(2) 有効遮蔽体法 (ESM) の開発

電極に近い溶液側では、その近傍数Åに電気二重層があり、その外側に電位が緩やかに変化する電位の拡散層が存在する。電極上の吸着や反応は、このような電位分布の影響を受ける。このような電位分布を求めて、電子移動や、反応の第一原理計算に反映させる新しい方法、有効遮蔽体法 (Effective Screening Method, EWS) を開発する。

電極に隣接する水分子や電解質イオンをどのようにモデル化し第一原理計算手法で扱うかに関して様々な検討を行なった。これらを原子スケールで古典的に扱うことは可能であるが、そうすると量子的に扱う部分（電極表面等）のサイズが大きくなりすぎるため、計算は不可能になる。そのため連続体として扱い、空間的・時間的ゆらぎを無視する近似が必須となる。そこでまずデバイ・ヒュッケル理論に注目し、電解質イオンの分布を表すこととした。これを第一原理計算と組み合わせると、

①電解質イオンが表面電荷を遮蔽するため、真空から測った電子のフェルミ準位が常に定義できる。このため電極電位一定の計算が可能になる。

②電子間の相互作用が電解質イオンにより修正される効果は、単に相互作用のグリーン関数に繰り込むことができる。このため既存の第一原理計算プログラムをほとんど修正することなく電解質イオンの効果を取り入れることができる。

などの非常に有望な計算手法となることがわかった。しかし、デバイ・ヒュッケル理論は近似の程度が高すぎるので、実際には拡張ポアソン・ボルツマン理論を採用することとした。この方法はイオン間反発を含み、数値的にも安定で、電位一定の計算が可能であり、さらに

①系の熱力学的ポテンシャルが容易に定義でき、そのため原子間力、安定構造、分子動力学計算が可能である。

②電解質イオンの分布は複雑な関数であるため、グリーン関数に繰り込むことはできないが、数値的に容易に扱うことができる。

といった好ましい性質を持つ。これに隣接する水の影響をマクロな誘電体として近似して計算手法に導入することにより、ついに計算手法の主要部分が完成した。

(3) 電位制御できる第一原理計算

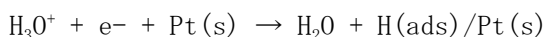
電気化学系が他と異なるのは、電極の電位を制御できる点である。そこで、これまでに開発してきた第一原理分子動力学コードに、電子の化学ポテンシャルが一定、

すなわちFermiレベルをコントロールできる機能を追加する。電極は、周期境界条件の中で、スラブ状となるので、Fermiレベルを一定に保つようにスラブの電子数を変化させて電位を制御できるようにする。その結果、断熱的な電子移動の過程を伴う反応過程がシミュレーションできるようになる。

第一原理分子動力学のコードとして、計算の信頼性が重要なので、これまで開発してきて多くの系に対して実績のあるSTATEを選んだ。本研究では、電極である金属と溶液を含む大規模な系での長時間シミュレーションが必要である。しかし、このコードはベクトル機のスーパーコンピュータに最適化されているので、H16は、大規模PCクラスタで大規模できるように、コードの最適化に力をそそいだ。その結果、金原子を150程度含む典型的な例について、スーパーコンピュータと同程度の計算時間が、同程度のコストのPCクラスタで可能となった。

(4) 電位制御第一原理分子動力学計算による電気化学反応

電位制御した電極表面では電子移動が起ると同時に化学反応も進行する。この過程の活性化エネルギーを前述の電位制御第一原理計算を用いて求める。対象としては、電気化学反応としてまた燃料電池反応としても最も基本的である、水素発生の初期過程として溶液中の H_3O^+ からHが電極上に吸着する以下のVolmerの素反応を考える。



H16は、まず準備段階として電位制御していない電極面での挙動を調べた。

(i) Pt/ H_2O 界面モデルの構築

3層Pt(111) ($3 \times \sqrt{3}$) 表面が H_2O 24分子からなる6方晶氷と接した初期構造を約1psの分子動力学計算によって構造緩和させてPt(111)/ H_2O の固-液界面モデルを作成した(図1)。

(ii) Pt/ H_2O 界面等でのpzc(potential of zero charge)の計算

Pt(111)/ H_2O 界面の第一原理バンド計算を行い、外場が存在しない時に水からPtへの電子移動が起こること、これによりフェルミレベルが上方シフトすることを観測した。電子移動やレベルシフトの量は界面モデルやマリケン電荷等の定義に依存するので、この詳細は次年度以降で引き続き検討する。

(iii) 水溶液中のプロトン移動と中和反応

水溶液系で特徴的な協奏的機構によるプロトン移動は、酸性条件下におけるPt表面での水素発生の第一段階であるVolmer反応においても重要な役割を担っていると考えられる。そこで、水中での $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ 中和反応を調べるために混合密度汎関数法による分子動力学計算を行った。水溶液環境を表すため48分子からなる水クラスタを用いた。反応前後のO-H距離の解析(図2c)から、反応直前にO-Hの振動モードが凍結して、反応に関与する6つのO-H結合が全て1.2 Å程度になる $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}$ 複合体が存在することが分かった(図2b)。一方、マリケン電荷解析から、数fs程度の間隔で正電荷(プロトン)が H_3O^+ と OH^- の間にある水分子を段階的に

移動してゆきOHと結合して反応が完了することが分かった。

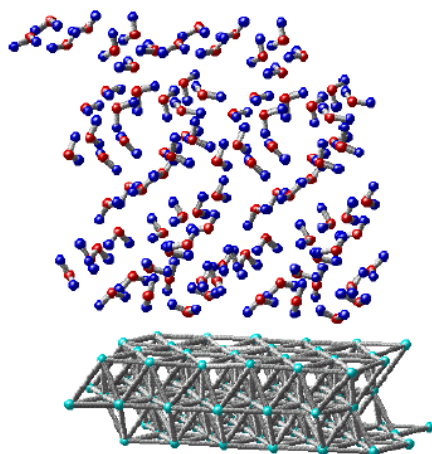


図1 Pt(111)/H₂O界面モデル

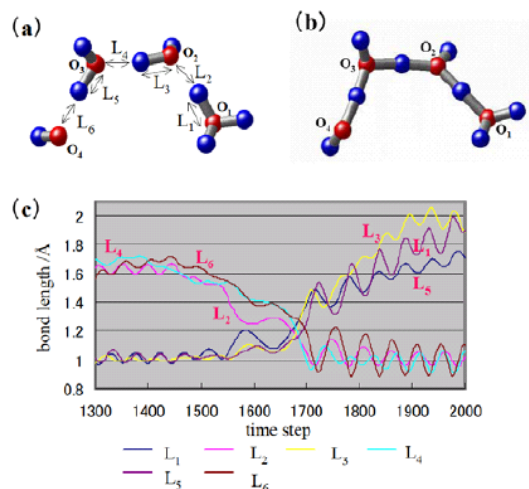


図2 中和反応前後のO-H距離の挙動

(5) 微粒子・クラスター電極、表面構造

電極二相界面の構造と反応性を解明するため、金属/炭素界面系の構造モデルを構築し、第一原理計算を行う。合金添加構造の検討も行う。さらに、化学反応性を探るため、電極に分子の吸着した系の第一原理計算を行い、表面・界面のモルフォロジーの効果、合金添加効果を検討する。

本年度は、(1) 第一原理計算により、Ptと炭素のモデル物質としてのgrapheneシートとの基本的な相互作用を探った。また、Pt/酸化物系の相互作用との比較も行った。grapheneの σ 結合面に比べて π 結合面とPtとの相互作用はかなり弱い。実際の電極では、欠陥上やエッジへの吸着が生じていると言える。(2) 合金化効果や表面の反応性の第一原理計算のために、各種実験情報の検討、モデルの検討を行った。

(6) 実用電極システム

実用的に用いられる電池電極は多孔質電極とそれに担持された触媒、電解質膜などが複雑に入り組んだ構造を有していることが多い。上記(1)-(5)で得られた電位依存性や反応速度、活性化エネルギー、電気二重層の構造などに基づいて電池全体として得られる性能を予測できるシミュレーションを実現するために、複数の要素からなる不均一性を有する場の中での粗視化動力学計算法を開発する。

高分子電解質膜を挟む電極構造でのイオン移動シミュレーションの方法として、拡散方程式版の格子ボルツマン法の適用可能性について検討を開始し、保存させるべき量の選定やシミュレーションの手続きについて絞込みを行っている。電池効率に関するシミュレーションの条件設定として、豊田中研で実施してきた排気浄化触媒の巨視的シミュレーション法での計算手続きをベースとしてシミュレーションに必要な要件等の洗い出しを進めている。

3. 研究実施体制

池庄司グループ

- ① 研究分担グループ長：池庄司 民夫（(独)産業技術総合研究所 計算科学研究部門長）
- ② 研究項目：電位制御第一原理計算による電気化学反応、実用電極

杉野グループ

- ① 研究分担グループ長：杉野 修（東京大学物性研究所 助教授）
- ② 研究項目：時間依存密度汎関数法(TDDFT)による電子移動過程、有効遮蔽体法(ESM)の開発

森川グループ

- ① 研究分担グループ長：森川 良忠（大阪大学産業科学研究所 助教授）
- ② 研究項目：電位制御できる第一原理計算、電位制御第一原理計算による電気化学反応

岡本グループ

- ① 研究分担グループ長：森川 良忠（大阪大学 産業科学研究所 助教授）
- ② 研究項目：電位制御できる第一原理計算、電位制御第一原理計算による電気化学反応

岡本グループ

- ① 研究分担グループ長：岡本 穏治（日本電気(株)基礎・環境研究所CNT応用研究センター 主任研究員）
- ② 研究項目：電位制御第一原理計算による電気化学反応

香山グループ

- ① 研究分担グループ長：香山 正憲（(独)産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門 総括研究員）
- ② 研究項目：微粒子・クラスター電極、表面構造

兵頭グループ

- ① 研究分担グループ長：兵頭 志明（(株)豊田中央研究所 計算物理研究室長）
- ② 研究項目：実用電極システム