

「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

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、電子移動とそれにとまなう化学反応を、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。

このような二相界面系のなかで燃料電池が、環境適合型エネルギー変換技術、あるいは小型・移動型の新電源技術として、幅広い応用が期待されている(特に固体高分子型)ので、そこでの電極二相界面を対象とする。通常の水素燃料電池では酸素還元 of 起るカソード極、メタノール直接燃料電池ではメタノール酸化 of 起るアノード極での過電圧(すなわち反応の活性化エネルギー)が問題であり、過電圧の低い触媒電極(Pt あるいは Pt 合金) of 材料設計とそのナノ担持構造 of 設計指針が求められている。さらに、実用上は、電極を含むナノ領域全体での最適構造 of 設計指針が必要である。

以上のような問題を基礎から解決するために、以下のテーマについて研究する。

- (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) of 開発(マルチスケール第一原理計算)
- (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

H17 年度においては、これまでに得た基本的なアイデアをもとに、本計算を開始すると同時に、アイデア of 確立に、力をそそいだ。特に、(1),(2),(3),(6) of テーマについて、どのような方法論が適当であるかを、他のテーマを念頭におきつつ考察した。具体的には、プログラムの作成、テスト計算をしつつ検討した。(4),(5) of テーマにおいては、従来 of 方法での計算も可能な限り進めた。H17 年度からは地球シミュレータも使えるようになりそのため of コードチューニング、および計算手法 of 確立に力をそそいだ。

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

TDDFT の計算精度を向上させるために新たな計算手法を開発し、それを基に既存のプログラムの改造を行った。本手法は修正線形応答理論とよばれる方法で、従来の線形応答理論がうまく適用できない電荷移動型励起に対しても励起エネルギーを精度良く計算できるように改良したものである。本手法を典型的な二原子分子に適用した結果、実際に Rydberg 励起・電荷移動励起が価電子励起と同様の精度で求まることがわかった。次年度以降は同様の考えを電子移動確率計算にも反映させたい。(杉野グループ)

(2) 有効遮蔽体法(ESM)の開発

本年度は ESM 理論をさらに発展させ、その適用範囲を拡張させることに成功した。特に、非対称スラブに対しても計算が可能になり、その結果計算量を著しく減少させることが可能になった。この手法に基づきプログラムの改造・整備を行い、テスト計算の実行も行った。次年度以降は SCF 収束性の改善という最後の課題をクリアして、実際の大規模計算が可能な段階にまで到達することを目指す。(杉野グループ)

(3) 電位制御できる第一原理計算

大規模な第一原理シミュレーションを行うために、これまで開発してきた第一原理分子動力学法プログラム"STATE"(ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた平面波基底密度汎関数法による電子状態計算コード)のさらなる並列化効率および計算効率の向上をはかった。STATE は MPI を用いて並列化されているが、大規模な並列計算を可能にするためにさらに k 点およびバンドの二重並列化を取り入れた。k点間の計算はほぼ独立であるため、金属表面のようにk点を複数取る必要がある系については並列効率が向上する。さらに電極電位を制御して金属上での化学反応を追えるように、まずは荷電層モデル(charged slab model)を導入した。(森川グループ、池庄司グループ)

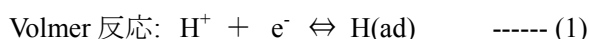
白金(Pt)やロジウム(Rh)などの遷移金属表面上の水の構造に関しては最近論争となっており、実験とシミュレーションの両面から盛んに研究がなされているが、計算と実験が必ずしも一致していない。本グループでは Rh や Pt 表面上に吸着した水の構造を種々に仮定して、上記の第一原理コードを用いて振動モード解析を行った。この時、従来の計算では行われていなかった遷移双極子による赤外吸収強度を計算し実験と比較することにより、従来の赤外線吸収の実験と計算との不一致の原因が吸収強度に原因していることを明らかにした。(森川グループ)

当初、スラブを帯電させる手法を取り入れて周期境界条件の下で電場を制御していたが、金属スラブの両面に分子を吸着させる必要が出てくるため、計算規模が大きくなり、効率的でなかった。そこで、杉野グループで開発した ESM 法を取り入れて、金属スラブの片面は電場がかからないような境界条件を用いることにより、計算効率を上げることとした。STATE に ESM を実装し、地球シミュレーター上でテスト計算を開始した。それと平行して、実際の電極系のシミュレーションを行うための準備の計算を始めた。Pt(111) $3 \times 2 \sqrt{3}$ 表面に水 48 分子を接して有限温度の分子動力学シミュレ

ーションを行い、水と Pt 金属との界面の構造の緩和を行った。また、同じ表面上に水素原子が吸着した構造についてもいくつかの構造を調べ、有限温度でのダイナミクスを調べた。(森川グループ、杉野グループ、岡本グループ、池庄司グループ)

(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

Pt(111)/H₂O 界面モデルを用いて、酸性溶液下での水素発生に対応する Volmer 反応と Tafel 反応の2つの素過程について第一原理計算分子動力学計算を行った。



実際の計算では水素燃料電池の負極反応に対応させるために、これらの逆反応を計算した。具体的には、Pt を 36 原子、水分子を 48 分子を周期境界条件下におき、Pt の片面の on-top の位置すべてに H (12 原子)を吸着させた系について、温度 300K で第一原理分子動力学計算コード STATE を用いて計算した。まず(1)の逆反応では 100 fs 程度で表面吸着水素原子が水分子と反応して H₃O₂⁺イオンとして溶液中に取り込まれる。生成された水素イオンはプロトン・リレー機構によって溶液中を伝播していく。このシミュレーションでは Heyrovsky 反応 ($\text{H(ad)} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$) は観測されなかった。(2)の逆反応については、水素分子が Pt/H₂O 界面に存在すれば、300 K のシミュレーションでも容易に白金原子の top site で解離し水素原子となり安定な fcc site へと移動して吸着されることが分かった。このように燃料電池の水素極で起きる素反応の詳細過程をシミュレーションにより明らかにした。本システムでは、Pt 電極に実質的に電位はかかっているが、外部から積極的にはまだ制御していない。

また、電極金属によって水素発生反応の活性度の相違する理由を明らかにするために、金属－吸着水素系について分子軌道計算コード gaussian を用いて電子状態を求め、その波動関数を調べた。Pt のように活性な d 軌道を持つ金属は結合性軌道に電子が充填されて水素原子は強く金属表面に吸着する。一方、Zn のように満たされた d 軌道を持つ金属や Pb のような sp 金属の場合、非結合性あるいは反結合性軌道に電子が詰まることにより d 活性な金属と比べると相対的に金属表面への水素原子吸着は弱められる。このことが Zn や Pb において水素発生反応の活性度を低下させていると結論された。(岡本グループ)

(5) 微粒子・クラスター電極、表面構造

(5-1) 金属／カーボン界面系の構造と性質の第一原理計算

高分子形燃料電池(PEFC)の電極は、炭素材料に Pt や Pt 合金の微粒子を担持させた構造である。このマイクロ・ナノ構造が、実際の PEFC の反応効率や耐久性を大きく支配している。電子顕微鏡観察とも連携しながら、計算科学により掘り下げて解明することが求められる。

まず、Pt／カーボンの基本的な相互作用を明らかにするため、グラファイトの1層に相当する graphene シートと、(a) Pt(111) monolayer、(b) Pt 原子、(c) Pt₁₀ クラスターとの相互作用を第一原理電子状態計算(STATE を使用)により検討した。Pt(111) monolayer では相互作用はきわめて弱い

が(平衡界面間隔 3.48 Å、結合エネルギー 0.091 eV/atom)、Pt 原子では軌道混成が可能で相互作用がある(平衡 Pt-C 距離 2.31 Å、結合エネルギー 2.82 eV/atom)。Pt₁₀ クラスタでは両者の中間である(最短 Pt-C 距離 3.1 Å、結合エネルギー 1.33 eV、界面 Pt 原子 1 個当たり 0.19 eV)。ただし、Pt クラスタと graphene 間に電荷の移動や強い軌道混成はない。

以上の結果から、カーボンの π 結合面と Pt 粒子の界面エネルギーは、Pt 粒子の大きさや形態に応じて、界面原子あたり 0.1 eV~0.2 eV/atom の範囲で見積もることができる。このような界面エネルギーは、兵頭グループが進めている Phase-Field 法で使用可能であり、今後、連携してメゾ組織の解明を図ることにした。その解明に必要なパラメータで、第一原理計算から求められるのが何であるかを相互に検討した。例えば、カーボンの σ 結合面との相互作用、C 原子空孔や step、edge との相互作用の計算が必須であり、H18 年度に行う予定である。(香山グループ)

(5-2) 金属微粒子電極の化学反応性の第一原理計算

カーボン上の Pt クラスタ電極の基本的な化学反応性を探るため、上記の Pt₁₀ クラスタ/graphene についてその水素原子に対する吸着ポテンシャル面を第一原理電子状態計算で求めた。graphene シートと平行な x-y 面上の各点に於いて、水素原子を z 方向に動かして最安定な z 座標を探る計算であり、2 個の Pt 原子にまたがるサイトが最安定であった。今後、CO 吸着計算や水素分子の解離計算を進める予定である。

また、Pt クラスタ電極への合金添加効果を探るため、アノードの CO 被毒の防止のための Ru について検討した。PtRu 合金では、Ru の存在形態(固溶体か、相分離か、Ru 又は Pt の表面偏析か)、それによる表面の電子状態・化学反応性の変化、が焦点である。そこで、Pt(111)原子層スラブに Ru 原子層が挿入した系の第一原理計算を試みた。その結果、Ru は最上表面よりも第二層の方が安定であること、Ru の増加によりフェルミレベルよりも上に空の状態密度が増えることが判明した。今後、こうした系の表面電子状態や化学反応性を掘り下げて検討する予定である。(香山グループ)

(6) 実用電極システム

(6-1) ナノ領域における動力学シミュレーション法の開発

排気浄化触媒での転化率の時間変化の予測で実施した熱・流体、反応速度式からなる連成シミュレーションを、酸素極近傍のナノからマクロな領域での酸素ガス拡散、水生成、水蒸気拡散シミュレーションへの適用を試みた。基本的な手順は完成し、シミュレーションの結果を見ながら微視的なリファインの段階にある。(兵頭グループ)

電解質膜内のイオン輸送について、ナノからメゾ領域に拡張するために、また、拡散方程式版の格子ボルツマン法についてイオン輸送(特にプロトン輸送)を対象とした電気化学系への適用を検討した結果、この方法が有望あることがわかり、現在その計算のためのプログラムを作って評価を進めている(兵頭グループ+池庄司グループ)。

上記のシミュレーションに必要なナノ領域のパラメータのうち電解質膜に関するプロトン伝導度等を第一原理的に求めるために、数 10 nm スケールでの粗視化動力学計算に基づく膜構造情報を

基に古典的分子動力学計算を実施し(兵頭グループ)、そこで得られた結果を初期データとして第一原理分子動力学の計算を開始した。計算には、有限要素基底を用いた擬ポテンシャル密度汎関数法のコード FEMTECK を用いて、プロトンホッピングの過程を再現できた(池庄司グループ)。

(6-2) 金属触媒微粒子構造形成シミュレーション法の開発

電極の寿命に関係する金属微粒子のシンタリングを対象に、保存場・非保存場を連成させたフェーズ・フィールド法のプログラムを作成中であり、基本コードはほぼ出来上がった。これには香山グループで得られる第一原理電子状態計算の結果を反映させ、比較的広い空間スケールでのシンタリング挙動の予測を行う。

上記計算で数 10nm スケールでの微粒子形態が計算できるが、それにより反応性がどのように変化するかを予測できるようにするために、拡張クラスターモデル(DAM)により担持貴金属触媒表面における酸素還元反応のポテンシャル計算を実施した。いくつかの貴金属元素による微粒子(半球状の形状を仮定)サイズと CO、酸素、水等の小分子の吸着状態との対応を、電極電位の影響も含めて検討した。論文執筆の段階にある。(兵頭グループ)

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（産業技術総合研究所、研究部門長）

②研究項目：研究総括

電位制御できる第一原理計算(3)

実用電極システム(ナノ領域における動力学シミュレーション法の開発)(6-1)

「杉野」グループ

①研究分担グループ長：杉野 修（東京大学、助教授）

②研究項目：有効遮蔽体法と時間依存密度汎関数法による第一原理計算 (1)&(2)

「森川」グループ

①研究分担グループ長：森川 良忠（大阪大学、助教授）

②研究項目：電位制御できる第一原理計算(3)&(4)

「岡本」グループ

①研究分担グループ長：岡本 穂治（日本電気(株)、主任）

②研究項目：第一原理計算による電気化学反応(水素極および酸素極)(4)

「香山」グループ

①研究分担グループ長：香山 正憲（産業技術総合研究所、グループ長）

②研究項目：金属／カーボン界面系の構造と性質の第一原理計算(5-1)

金属微粒子電極の化学反応性の第一原理計算(5-2)

「兵頭」グループ

①研究分担グループ長：兵頭 志明 ((株)豊田中研、研究室長)

②研究項目：実用電極システム(ナノ領域における動力学シミュレーション法の開発)(6-1)

実用電極システム(金属触媒微粒子構造形成シミュレーション法の開発)(6-2)

4. 主な研究成果の発表

(1) 論文(原著論文)発表

- Yasuharu Okamoto (NEC), "Density-functional calculations of graphene interfaces with Pt(111) and Pt (111)/RuML surfaces," Chem. Phys. Lett., Vol.407, pp.354-357, 2005.
- Hideo Orita (AIST) and Yasuji Inada (Accelrys K.K.), "DFT investigation of CO adsorption on Pt(211) and Pt(311) surfaces from low to high coverage," J. Phys. Chem. B, Vol.109, No.47, pp.22469-22475, 2005.12.
- Yasuharu Okamoto (NEC), "Density-functional calculations of icosahedral M13(M=Pt and Au) clusters on graphene sheets and flakes," Chem. Phys. Lett., Vol.42, pp.382-386, 2006 .3.
- Minoru Otani and Osamu Sugino (ISSP, Univ. Tokyo), "First-principles calculations of charged surfaces and interfaces: A plane-wave nonrepeated slab approach," Phys. Rev. B, Vol.73, 115407, 2006.3.
- Kazuyuki Okazaki-Maeda (JST-CREST), Yoshitada Morikawa (ISIR), Shingo Tanaka and Masanori Kohyama (AIST), "Atomic and Electronic Structures of Pt Supported on Graphene," MRS Proceedings Volume 900E "Nanoparticles and Nanostructures in Sensors and Catalysis" 0900-006-35.

(2) 特許出願

H17 年度出願件数：0 件 (CREST 研究期間累積件数：0 件)