

「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

((独)産業技術総合研究所 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(特に固体高分子形)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の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)の材料設計とそのナノ担持構造の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の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)の開発(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

H18 年度は、これまでの準備期間をもとに各グループが連携してシミュレーションと解析を行い、複数の課題で大きな進歩があった。これまで、H16 に提案した有効遮蔽体法(ESM)を平面波基底の第一原理分子動力学計算コード STATE に組み込んでテスト計算をしていたが、H18 にはこれを使って電場をかけたシミュレーションを行った。ヒドロニウムイオンから白金電極に電荷移動して水素原子として白金上に吸着する過程(水素発生反応の第一段階の Volmer step)がシミュレーションでき、電位、反応過程等を詳細に解析した。また、電解質膜であるナフィオン中のプロトン伝導に

についても、古典 MD から作った初期座標をもとに有限要素基底の第一原理分子動力学計算コード FEMTECK を用いてシミュレーションした。実験で得られる伝導度をほぼ再現でき、シミュレーションの信頼性が高いことがわかった。また、均一電場をかけた計算も行い、プロトン移動について詳細な解析が可能となった。電極触媒の担体である炭素の影響をみる第一原理シミュレーションや、さらにスケールを nm から  $\mu\text{m}$  に延ばした領域での白金の炭素上での凝縮過程や電解質膜と電極を含む系のシミュレーションなども進展し、H19 の最終年度に向けて順調に進んだ。

## 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

電子及び原子核の時間発展を、TDDFT を用いて調べ、電気化学反応を電子移動という観点から明らかにするのが目的である。従来の方法では、Rydberg 励起や電荷移動型励起に対して精度が著しく劣化するという問題があった。これを修正線形応答理論(MLR)とよばれる方法を開発することにより、励起エネルギーの精度を十分な精度にまで向上させることに成功した。次に TDDFT を用いて非断熱結合定数を計算する方法の開発に取り掛かり、これに MLR を用いることにより初めて十分な精度を持った計算をすることが可能になった。電子移動反応のダイナミクスをシミュレーションするための方法論が出揃ったので、次年度は最終目的である確率計算に反映させたい。(杉野グループ)

### (2) 有効遮蔽体法(ESM)の開発

ESM は第一原理計算において電位を制御することを可能にし、電気化学反応のダイナミクスを(断熱的に)調べることを可能にする有効な方法である。昨年までの課題であった SCF 収束性の問題もクリアし、実際の大規模計算が可能で段階にまで到達した。以下の(3)、(4)の研究はこの方法を積極的に利用したものである。(杉野グループ)

### (3) 電位制御できる第一原理計算

第一原理分子動力学計算コード STATE に ESM 法を導入してこれを、Pt(111)  $3\times 2\sqrt{3}$  表面に水 32 分子を接した二相界面モデルに適用し、徐々に表面電荷を注入する方法を用いてこのモデルに実際に電位をかけることに成功した。水素標準電極電位より測って約  $-1\text{V}$  までの電位をかけることにより、界面付近に水の接触層(第一水和層)が形成されることが判明した。接触層における水の密度は電位差がかかるにつれ増加し、水素結合網が次第に明瞭に形成される。接触層から離れるにつれ水分子はバルクの水の様に自由に向きを変え強く分極することができ、電場を遮蔽することができることがわかった。(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)

平行して、水と金属や酸化物との界面での吸着水素の挙動についても調べた。Pt(111)表面上での水素原子の吸着構造、吸着エネルギー、Pt-H 伸縮振動モードなどについて、被覆率依存性、電場依存性、さらには、水の影響について詳細に調べ、実験的に観測されている赤外吸収スペクトルと詳細な対応付けを進めた。その結果、真空中の Pt(111)上では、ホローサイトがオントップサイ

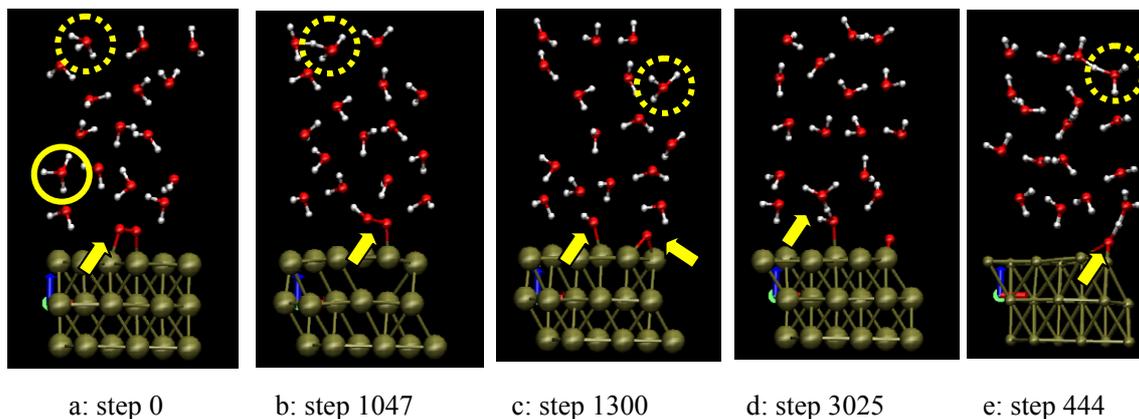
トよりもやや安定であり、相対的なエネルギーは被覆率や電場によっては変化しないことがわかった。オントップサイトの Pt-H 伸縮振動モードは、電場による影響よりも被覆率による影響によって大きく変化することも明らかとなった。さらに、水と Pt(111)の界面でシミュレーションから、水の存在によって安定吸着構造が変わる可能性が示唆され、詳細な解析を進めている。(森川グループ)

#### (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)  $3 \times 2 \sqrt{3}$  表面に水 32 分子を接した界面モデルを用いて、水素発生反応の第一ステップである Volmer 過程  $H^+ + e^- \rightarrow H(ad)$  について ESM を導入した第一原理計算分子動力学計算を行った。白金を負に荷電すると、水中の  $H^+$  はプロトンリレー機構により水素結合網を速やかに拡散し界面に到達した。水素標準電極電位より測って約 -1V までの電位をかけると、反応中間体が形成されその後直ちに Volmer 反応が始まること等が分かった。すなわち、ヒドロニウムイオン  $H_3O^+$  からひとつプロトンが取れて Pt 側に移動し、吸着水素となる反応が起こった。この反応結果を詳しく解析し、ヒドロニウムイオンの LUMO が金属表面の d バンドと強く相互作用し、電子が金属側から分子側に移動する様子が明らかになった。また、この反応が水の挙動と電位差の働きにより著しく促進されていることが解り、なぜ白金上の水素発生反応が極めて速いのかという問題の解決に重要な手掛かりを与えるシミュレーションとなった。この ESM を用いたシミュレーションは非常に有効であり他の界面等にも適用することにより燃料電池反応を含めた同種の電気化学反応の解明にも重要な役割を果たすものと考えられる(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)

さらに、酸素極の電位制御のシミュレーションの準備段階として、ESM 法を用いないで Pt(111)/ $H_2O$  界面に  $O_2$  分子が吸着したモデルを用いて酸素還元反応の第一原理分子動力学シミュレーションを行った。計算モデルは、Pt 層を 6(原子/層)  $\times$  3(層)の薄膜、水溶液層を 16 個の水分子、さらに反応物として 1 個の  $O_2$  分子が side-on に吸着した構造に周期的境界条件を課している。さらに、1 個または 2 個の H 原子を水分子に付加することで溶液層中にヒドロニウムイオンを導入した。以後、1 個または 2 個のヒドロニウムイオンを入れた計算モデルをそれぞれ 1 プロトンモデル、2 プロトンモデルと呼ぶことにする。2 プロトンモデルは下図の a に対応している。1 プロトンモデルでは下図 a の上方のプロトンが水分子のままである。計算モデル全体は中性に設定してあるので、溶液層中のヒドロニウムイオンの正電荷を補償するために負電荷が Pt 層表面に誘起される。従って 2 プロトンモデルは 1 プロトンモデルよりも Pt 表面に多くの負電荷が存在しているため、より激しい還元雰囲気であらわすことになる。(ESM であらわに電荷を入れていないが、実質的には表面電荷と電位が変化している。) 1 プロトンモデルと 2 プロトンモデルの挙動を温度 363 K で第一原理分子動力学計算コード STATE を用いて追跡した。1 プロトンモデルに対して 3000 ステップまで計算したところ  $O_2$  とプロトンは反応しなかった。ここで 1 ステップは 1.21 fs に相当している。一方、2 プロトンモデルでは 1047 ステップで  $OOH(ads)$  を生成する(下図 b)。これが Pt 表面上でより安定な吸着種である O(fcc) と OH(top) に速やかに分解する(下図 c)。さらに上方のプロトンが移動して、OH(top) と反応する(下図 d) と水分子が生成する。引き続き、ここまでの生成物である O(fcc) に対して 1 プロ

トンモデルと2プロトンモデルの分子動力学シミュレーションを行ったところ、1プロトンモデルでは2000ステップまで反応は起きていない。一方、2プロトンモデルでは444ステップでO(fcc)とプロトンが反応した(下図e)。以上の計算結果から、酸性条件下でのPt(111)面上でのO<sub>2</sub>分子の還元経路はO<sub>2</sub>⇒OOH⇒OH+O⇒H<sub>2</sub>O+O⇒H<sub>2</sub>O+OH⇒2 H<sub>2</sub>Oとシミュレーションでは示された。(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)では、炭素材料にPtやPt合金の微粒子を担持させた電極のミクロ・ナノ構造が、反応効率や耐久性を大きく支配しており、電顕観察とも連携しながら掘り下げて解明することが重要である。前年度までに、Pt/カーボン間の基本的相互作用を明らかにするため、grapheneシートとPt-atom、Pt-monolayer、Pt<sub>10</sub>クラスターの相互作用の第一原理計算を行ってきた。H18年度は、①欠陥の効果、②Ptクラスターの初期成長過程の様子について、第一原理計算で検討した。Pt原子の場合、エッジと空孔では、空孔への吸着エネルギーの方が大きく、Pt原子はC原子面からずれた位置が安定である。周囲のgrapheneが歪むため、空孔にトラップされたPt原子はクラスター成長の起点になると言える。欠陥の無いgraphene上のPtクラスターの安定原子配列は、Pt-C間、Pt-Pt間の相互作用から分析でき、3原子以下ではC原子はすべてPt-C結合を有する形態だが、4原子以上ではPt-Pt間の相互作用を増やすようにPtは立体的な形状になる。全体的にクラスターの原子数が増えるほど、Pt-C間の相互作用エネルギーは低下する。(香山グループ)

一方、こうした基本的な相互作用の第一原理計算データは、兵頭グループが進めているPhase-Field法で有効であり、データを提供して連携してメゾ組織シミュレーションを進めた。今後、より現実的な欠陥やエッジと大きなクラスターの相互作用の解明を進める計画である。(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

前年度に引き続き、カーボン上のPtクラスターの基本的な化学反応性を探るため、Pt<sub>10</sub>クラスター/graphene構造への水素原子の吸着ポテンシャル面の第一原理計算を行った。より詳細な吸着

点で計算し、実験情報と比較した。クラスターのエッジが最も吸着エネルギーが大きく、続いて原子の On-Top 位置が安定である。Pt バルク表面の計算(三配位位置が最安定)や実験と少し異なるが、クラスターの特徴と考えられる。続いて、CO 被毒のない触媒の可能性が考えられている Au クラスターについて、Au<sub>10</sub> クラスター/graphene 構造で同様の吸着計算を行った。同様にエッジ位置が安定であるが、吸着エネルギーは小さく、単独での触媒特性はよくない可能性が判明した。今後、Pt/graphene 系への各種の分子吸着計算をさらに進める計画である。(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

酸素極近傍のナノからマクロな領域に対して電極表面における素反応レベルでの反応動力学と実際のメゾ細孔内部での濃度拡散現象の両方を考慮できる三次元電気化学シミュレーション開発を行った。これにより電極二相界面近傍でのミクロな現象(電気化学反応素過程, 細孔構造)がマクロな電池性能に与える影響を評価できるツールが確立できた。マクロスコピックなモデルを構築する上では多数の素反応過程が存在するため、現状においてはそれら全ての素反応パラメータの定量的な解明には至っておらず、さらに量子化学的もしくは実験的な検討による素反応機構の解明を進める予定である。(兵頭グループ)

電解質膜内のイオン輸送の解析をナノからメゾ領域に拡張するために、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の検討を行っている。プログラムの作成とその評価をほぼ終了し、電解質膜についての第一原理分子動力学計算で得られた拡散係数の場所依存性を取り込んで、電解質膜を対象としたプロトンチャンネルモデルでの計算を進めている。(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 10nm 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継続して実施し(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昨年度より引き続き行っている。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 を用いた。その結果、含水率の異なる2種類のナフィオンの系で実験値をほぼ再現するプロトン伝導率が得られた。さらに周期境界条件下にある系に均一な電場をかけた第一原理分子動力学シミュレーションを行い、電解質膜内の水クラスターの構造とプロトンホッピングの関係などを含む電解質膜中のプロトン伝導の詳細を把握しつつある。(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

高分子形燃料電池(PEFC)の電極触媒層は、炭素材料担体に Pt や Pt 合金の微粒子を担持させた構造である。昨年までに完成させた Pt 微粒子を計算対象としたフェーズ・フィールドモデルに、香山グループで第一原理電子状態計算から得られた Pt-グラファイト間の相互作用エネルギーを導入して、カーボンブラックをモデル化した表面上で Pt 微粒子が担持される様子をナノ空間スケールでシミュレーションした。配位不飽和な Pt 原子に対して Pt-グラファイト間で親和力が生じるため、まず Pt 原子の濃度集積が生じる。更に時間経過すると

粒子径が 1~3 nm 程度の粒子へと成長する様子が観察された。計算よりカーボンブラック表面上の Pt 粒子の分散形態は、担体表面のグラファイト一次結晶子および相互作用エネルギーの分布と相関していることが明らかとなった。

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、生成/変形した微粒子電極上での反応性がどのように変化するかを予測できる必要がある。このために、拡張クラスターモデル (DAM) を用いた分子軌道計算により、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進めた。H18年度は、触媒の「粒子サイズ効果」について、従来から提唱されている表面の面指数変化や粒子間距離の変化が触媒活性に影響を与えるという説に加えて、粒子サイズごとに異なる静電的な相互作用が触媒反応に深く関わることを明らかにした。また、このような計算方法を用いて、(6-1)のナノ-マクロ領域に対する電極反応シミュレーションとの連成計算および上記フェーズ・フィールドモデルで使用した Pt-グラファイト間相互作用の計算を行った。(兵頭グループ)

### 3. 研究実施体制

#### (1)「池庄司」グループ

##### ①研究者名

池庄司 民夫((独)産業技術総合研究所 研究部門長)

##### ②研究項目

- ・研究総括
- ・電位制御による第一原理分子動力学計算(3)、(4)
- ・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)

#### (2)「杉野」グループ

##### ①研究者名

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) 、(3)、(4)

#### (3)「森川」グループ

##### ①研究者名

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)

(4)「岡本」グループ

①研究者名

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)(3)、(4)

(5)「香山」グループ

①研究者名

香山 正憲((独)産業技術総合研究所 上席研究員)

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)

(6)「兵頭」グループ

①研究者名

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. 研究成果の発表等

##### (1) 論文発表(原著論文)

###### 国際

○ Yasuharu Okamoto, (CREST, NEC)

"Comparison of hydrogen atom adsorption on Pt clusters with that on Pt surfaces: A study from density-functional calculations"

Chemical Physics Letters No.429, pp.209-213, 2006.8

○ Chunping Hu, Osamu Sugino, (CREST,ISSP) and Yoshiyuki Miyamoto

"Modified linear response for time-dependent density-functional theory:Application to Rydberg and charge-transfer excitations"

Phys. Rev. A 74, 032508, 2006.9

○ Chunping Hu and Osamu Sugino, (CREST,ISSP)

"Average excitation energies from time-dependent density functional response theory,"

J. Chem. Phys. 126, 074112, 2007.