

# 機能性ナノ粒子設計シミュレーション

プロジェクト責任者

伊藤 聡 株式会社東芝 研究開発センター 機能材料ラボラトリー

著 者

吉田 孝史<sup>\*1</sup>、相賀 史彦<sup>\*1</sup>、梅 武<sup>\*1</sup>、中野 義彦<sup>\*1</sup>、伊藤 聡<sup>\*1</sup>、数納 広哉<sup>\*2</sup>、西川 憲明<sup>\*2</sup>

\* 1 株式会社東芝 研究開発センター 機能材料ラボラトリー

\* 2 独立行政法人海洋研究開発機構 横浜研究所

利用施設： 独立行政法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ

利用期間： 平成 18 年 4 月 1 日～平成 19 年 3 月 31 日

アブストラクト

触媒として産業応用上重要な遷移金属ナノ粒子の基礎特性の解析を行った。白金系触媒との比較の意味で、ルテニウム (Ru) を取り上げ、表面への酸素分子の吸着プロセスと酸化初期過程、部分酸化されたルテニウム表面での吸着プロセスにおける遷移金属置換効果を第一原理分子動力学シミュレーションによって解析した。地球シミュレータを用いることで、以上の現象における化学的傾向を明らかにすることが可能となった。また SPring-8 との併用利用により効果的な知見探索が可能であることがわかった。このような知見をさらに蓄積することで、産業応用上重要な材料の開発が加速されることが期待される。

キーワード： 金属ナノ粒子、触媒反応、第一原理分子動力学手法、元素置換効果

## 1. はじめに

ナノ粒子はその母相がマクロなサイズのときに示す物性とは大きく異なる性質を示すことがあり、燃料電池の高性能触媒や高密度磁気記録媒体の新規素材として注目を集めている。とくに最近では分析技術が進んできており、nm スケールのさまざまな情報がえられること、このスケールで構造制御することが可能になりつつあることによって、ナノ粒子の産業応用に関する研究開発が進んでいる。一方、地球シミュレータを活用することによって nm スケールの物性解析を第一原理的に行うことができるので、最先端の分析装置と地球シミュレータを組み合わせることによって、これまで手探りで進めてきた材料開発から得たい機能に対して、組成や構造を絞り込んで開発を進めることが可能になってきた。

本報告書では 3 ヶ年計画の機能性ナノ粒子設計シミュレーションの 1 年目として 2006 年度に行った燃料電池の高性能触媒開発における実施例について報告する。ここでもっとも代表的な触媒は白金触媒であるが、小型長寿命の燃料電池の実用化には高性能触媒の開発が欠かせない。白金よりも高性能なものとして PtRu 触媒が知られている。本プロジェクトの共同研究者らが併行して SPring-8 による XAFS 解析を行ったところ、PtRu 系触媒表面の Ru 原子は酸化物状態として存在する比率が高いことが示された [1]。またこのような Ru 酸化物 (RuO<sub>2</sub>) が触媒反応に対して重要な役割を果たすこ

とが Scheffler らによって提唱されている [2,3,4]。更なる高性能化のひとつは多元系への拡張である。そのために PtRu 合金触媒による酸化反応、特に表面 Ru 酸化物に関する知見の重要性が高まるものと考え、その構造と反応性の関係を明らかにするために、Ru(0001) 清浄表面への酸素分子吸着プロセスを解析することによって部分酸化過程を検討し、次に部分酸化された Ru 表面に対する CO 吸着プロセスを解析した。とくに後者においては Ru 原子の一部を他の遷移金属元素で置換することによって得られる化学的傾向を検討し、反応性を議論する手がかりを得ることとした。

## 2. 計算手法

本プロジェクトでは地球シミュレータへのプログラム移植作業の効率化を考慮し、第一原理分子動力学シミュレーションプログラム PHASE ver. 5.00 を用いた。これは文部科学省の革新的ソフトウェア開発プロジェクト（プロジェクトリーダー：加藤千幸東大生研教授）の一環として開発されているナノシミュレーションプログラム（サブリーダー：大野隆央 NIMS 計算科学センター長）において、2005 年度中に地球シミュレータへの基本的な移植作業を終えたものであり、L 系での実行に支障のないことが保証されていたためである。また PHASE は機能的にも他の第一原理分子動力学シミュレーションプログラム（VASP、PWscf、CASTEP など）に対して遜色がない。以下の計算では交換・相関相互作用の汎関数として PBE96 を使い、擬ポテンシャルは Vanderbilt 型のウルトラソフト擬ポテンシャルを採用した [5,6,7]。基底関数は平面波とし、波動関数のカットオフエネルギーは 36Ry で、電荷密度のカットオフエネルギーは 234Ry である。 $\mathbf{k}$  点のサンプリングは均等メッシュで行い、逆格子空間を  $4 \times 4 \times 1$  で切った。以下の計算では 32 ノードを使用し、この場合の実行性能は 0.9 TFLPOS であった。

ナノ粒子の機能性設計という点からは 10nm 程度のナノ粒子を直接扱うことが望ましいが、報告者らは 2005 年度までに地球シミュレータによって数百原子からなるナノ粒子が地球シミュレータで取り扱えること、同時にそれは一点計算とも言うべきものであって、多数のケースを調べて化学的傾向を調べるには数十原子系/ケースとする必要があることを示してきた。今回使用する PHASE の特性も生かして、スラブ構造によってナノ粒子を表現することとした。

図 1-a に計算に用いた hcp 構造の Ru(0001) 表面を示す。表面構造は  $p(4 \times 4)$ 、スラブは 3 層からなり、最下層の原子を固定し、その他の原子は自由に緩和できるようにした。スーパーセルの単位胞は  $10.760 \text{ \AA} \times 9.318 \text{ \AA} \times 11.393 \text{ \AA}$  である。ここでは Ru 原子間距離が、同じ計算条件で行った Ru 結晶での計算結果 ( $2.69 \text{ \AA}$ ) と一致するようにした。酸素分子の初期配置は、幾つもの分子配向が想定されるが、今回の計算では、金属表面上  $1.9 \text{ \AA}$  の位置に基板に対して平行かつ bridge-site と直角に交差する様に配置した系での酸素分子の吸着プロセスの計算を行った。酸素分子の O-O 間距離は構造最適化計算の結果 ( $1.258 \text{ \AA}$ ) を用いている。表面部分酸化 Ru スラブの原子構造は Ru スラブ構造と同じで、 $p(4 \times 4)$  の 3 層スラブであり、最下層の原子を固定し、その他の原子は自由に緩和できるようにしている。部分酸化表面のモデルとして表面に配置する酸素原子は、 $(2 \times 2\sqrt{3})R90^\circ$  の超格子で配置し、配置サイトは three-fold hollow-site とした。CO 分子の吸着サイトは酸素原子を配置した隣接の Ru-atop サイトに配置した。これら表面吸着子は自由に構造緩和できるようにしている。部分酸化表面での CO 吸着エネルギーに対する元素置換効果は酸素原子と結合している Ru 原子を他の遷移金属に置き換えた系に対して計算した（図 1-b に青色に示した原子が置換原子）。置換原子は、Ru 原子と同じ第 5 周期遷移金属原子（Zr, Nb, Mo, Tc, Rh, Pd）とした。

### 3. Ru(0001) 表面への酸素分子吸着に関する結果

図 2 に Ru(0001) 表面への酸素分子の吸着過程の計算結果を示す。Ru 表面上では酸素の原子間距離  $d(\text{O}-\text{O})$  は平衡結合長より  $1.07\text{\AA}$  ほど伸びて、各々の酸素原子は three-fold hollow site (以下 hollow site) 上で安定化する。hollow site は、サイト直下の表面第二層目に、原子がある場合と無い場合で異なる二つのサイトが存在し、それぞれ hcp hollow-site, fcc hollow-site とよぶ。今回の計算結果では初期配置近傍にある hcp hollow-site, fcc hollow-site それぞれに酸素原子が吸着した構造となっている。図 3 に電荷分布を示した。図から明らかなように O-O 間の電荷は減り、Ru-O 間に電荷が集まっているので、Ru 表面では酸素分子は解離吸着して Ru-O 結合が形成されることを意味している。この吸着プロセスはエネルギー障壁無しに起こるとというのが今回の計算結果からわかることである。しかしよく知られている通り、密度汎関数法は、表面吸着におけるエネルギー障壁を過小に評価する傾向があるので、今回の計算結果のみで吸着プロセスにエネルギー障壁がなく、解離吸着が起きて Ru 表面原子が酸化されるとは結論付けられないが、少なくとも Ru 表面では酸素分子は O-O 結合の解離が起きやすくなっているものと予測される。一方で SPring-8 を用いた XAFS 解析によれば、合金ナノ粒子中の Ru 原子は一部酸化されているという報告もあり [1]、この実験結果とよく合致する。

### 4. Ru 部分酸化表面への CO 吸着に関する結果

図 4 に CO 分子の吸着エネルギーの計算結果を示す。Zr 置換で  $E_{\text{ads}} = -2.116\text{ eV}$  と Ru 表面への吸着エネルギーと比較した場合で  $\Delta E_{\text{ads}} = -0.309\text{ eV}$  の吸着エネルギー増加が見られる。一方で吸着エネルギーが減少してしまう置換原子は、Pd 置換の場合であり  $\Delta E_{\text{ads}} = +0.025\text{ eV}$  ( $E_{\text{ads}} = -1.782\text{ eV}$ ) である。図 4 から明らかであるが、置換原子の d 電子数が増えると CO 分子の表面吸着エネルギーが小さくなる (周期律表の並びに完全に一致する)。これは Ru のバンド構造から定性的に理解することができる。結晶の Ru の電子構造では d バンドが 70% 程度占有されている。この場合、d 電子の数を減らせば d バンドに非占有状態が増え、half-filled band に近づけることができる。電子相関による half-filled band の異常な振る舞いはこのような第 5 周期元素では起きないので、単純な一体近似を行う事に問題は無く、さらに吸着子と表面の間の電荷移動を無視すれば、表面の“半占有準位”の存在が“結合性”軌道を最も作りやすいために安定化するだろうことが tight-binding 描像から予想される。計算結果はこの描像を支持している。

図 5 に部分的に酸化した表面に吸着した CO 分子の原子間距離の計算値を示す。吸着子の C-O 間距離は、Zr に置換した場合には  $1.177\text{\AA}$  となり、CO 分子の平衡原子間距離の計算値  $1.147\text{\AA}$  と比較すると、一部を Zr 原子で置換した Ru の部分酸化表面に吸着することで、 $0.03\text{\AA}$  の結合長の伸びが起きたことが分かる。Zr から Nb, Mo と置換原子を変化させた場合、それに応じて Zr から Nb へは若干大きな結合長の変化が見られるが、それ以降の原子置換では、緩やかな結合長の縮小が見られ、Rh, Pd に置き換えた場合に  $1.166\text{\AA}$  と最も短くなる。これらの結果は、図 4 で示した吸着エネルギーと負の相関を持っていることがわかる。すなわち、吸着エネルギーの大きな系では、吸着分子 CO の C-O 結合距離が伸びるということを意味している。吸着エネルギーが大きいと言うことは、表面に分子が強く結びついているように思えるが、むしろ逆に強く結びついているのは表面と接している CO 分子の炭素原子だけで、酸素原子との相互作用は弱くなっているように見える。このことから CO 分子を構成していた分子軌道から、表面に強く引かれることによって混成軌道の形式が変わり (s-p 混成の混成量)、このため、強く相互作用する系ほど分子としての安定性は弱まっているのかもしれない。

これを確認するには、波動関数を原子基底関数で展開して展開係数の変化を調べる必要がある。今回使用した PHASE はシミュレーションエンジンとしては地球シミュレータにおいて十分な性能を示すことがわかっているが、その一方で、計算結果の解析用ポスト処理機能に不十分なところがあり、局在基底での展開は今のところ出来ない。今後のソフトウェアの発展が期待される。

## 5. まとめ

機能性ナノ粒子設計シミュレーションとして、産業的に大きなインパクトのある燃料電池向け触媒の基本特性解析を行った。とくに従来の白金系触媒を凌駕する性能を有する遷移金属合金系触媒を念頭に、Ru 表面への吸着プロセスの解析を行った。その構造や反応性の議論を行うための第一ステップとして、Ru(0001) 表面への酸素分子吸着、表面の一部が酸化された Ru 表面への CO 分子の吸着エネルギーの計算を行った。その結果として、Ru(0001) 清浄表面上では酸素分子は解離吸着して表面 Ru 原子が酸化状態になりやすいことが分かり、これは SPring-8 で観測された Ru 合金ナノ粒子において Ru 酸化物が存在するという結果と合致するものであった。次に、一部分が酸化された Ru 表面での CO 分子吸着について計算を行った結果、表面を構成する一部の Ru 原子を他の遷移金属原子に置き換えた場合、Zr や Nb といった周期律表でⅧ族から離れた元素において吸着エネルギーの増加が顕著に見られることが明らかとなった。これらの結果は電子構造に関する半定量的な議論で理解できることがわかった。

3 年間のプロジェクトとしての一年目として地球シミュレータによって現在産業界で開発が急がれている機能性ナノ粒子系の物性を理解し、かつ推測することが可能であることを示した。とくに SPring-8 を併用活用し、SPring-8 で得られた結果を参照することで、SPring-8 での結果を微視的な観点で理解することが出来ただけでなく、計算対象を絞り込む上でも有効であることが明らかになった。すなわち、SPring-8 と地球シミュレータとの間で知見をやり取りすることで単独で利用するよりも効果的な結果が得られることがわかった。現実の機能性ナノ粒子系は複雑であるが、地球シミュレータによって得られる 10nm スケールのシミュレーション結果はこれらの実験データと比較していくことで、より現実に即した系を解析できるだけでなく、こうした知見が燃料電池をはじめとする産業上重要な製品の研究開発に大きな寄与を与えるであろうことが期待される。次年度以降、より具体的な系への適用を進めていく予定である。

## 参考文献

- 1) 2006 年度戦略活用プログラム課題利用報告書 (実施課題番号：2006A0118, 2006B0108)
- 2) K. Reuter and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **90**, 046103 (2003).
- 3) K. Reuter and M. Scheffler, Phys. Rev. **B73**, 045433 (2006).
- 4) C. Stampfl and M. Scheffler, Phys. Rev. **B65**, 155417 (2002).
- 5) D. Vanderbilt, Phys. Rev. **B41**, 7892 (1990).
- 6) K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, Phys. Rev. **B47**, 10142 (1993).
- 7) ウルトラスフト疑ポテンシャルは、文部科学省プロジェクト『革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発』(<http://www.rss21.iis.u-tokyo.ac.jp/index.html>) にて公開されているものを利用した。



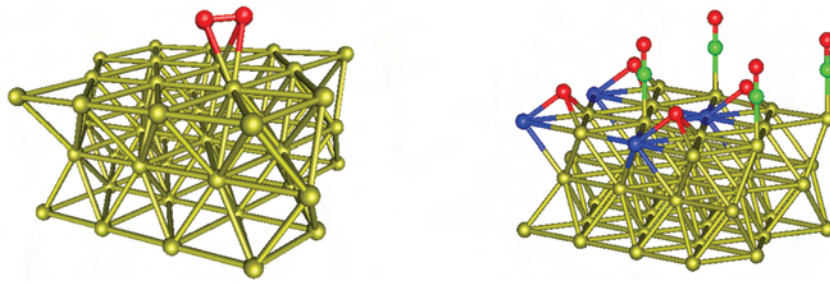


図1 a) 酸素分子吸着モデル b) 部分的に酸化された Ru 表面への CO 吸着モデル

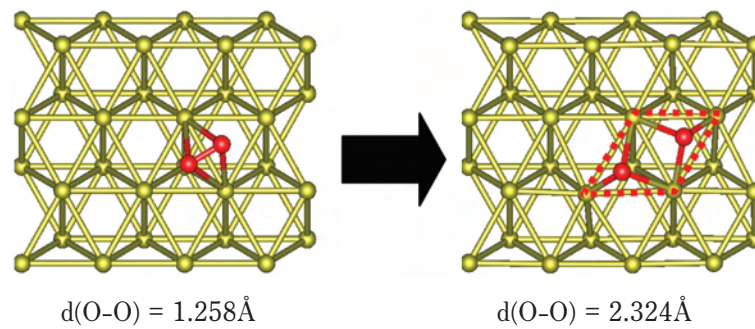


図2 Ru<sub>48</sub> スラブ + O<sub>2</sub> 分子の構造最適化計算結果 (左: 初期構造, 右: 最適化構造)

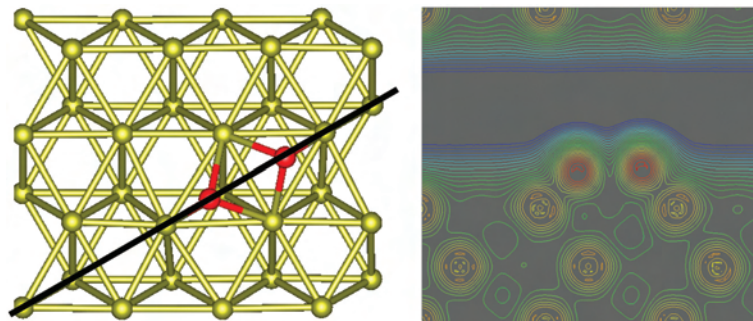


図3 Ru(0001) に酸素分子が吸着した系の電荷分布。O-O 軸に沿った断面を表示。メッシュサイズは 0.1Å で密度  $1.0 \times 10^{-3}$  (緑) ~ 1.0 (赤) を 25 分割して作図。

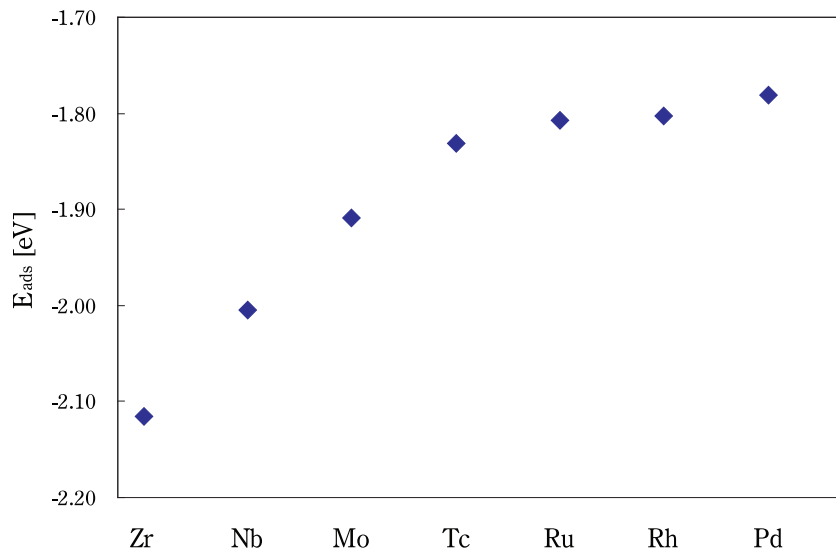


図4 部分酸化Ru表面での吸着子エネルギーと元素置換効果の関係。マイナスに大きな値であるほど、より吸着エネルギーは強くなっている。

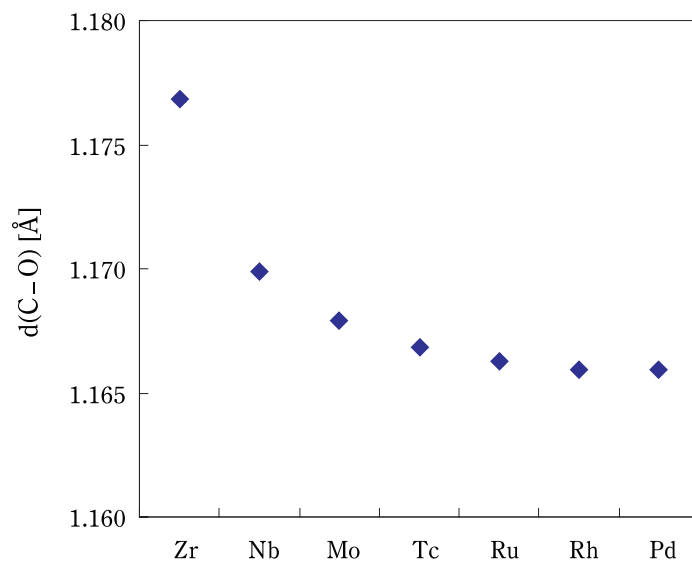


図5 元素置換と吸着CO分子の結合長の関係