

# 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

吉田 孝史 株式会社東芝 研究開発センター

吉田 孝史<sup>\*1</sup>, 西田 靖孝<sup>\*1</sup>, 相賀 史彦<sup>\*1</sup>, 伊藤 聡<sup>\*1</sup>, 数納 広哉<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 19 年 7 月 1 日～平成 20 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。白金触媒中に異なる遷移金属元素を添加した場合における白金表面上の反応性変化について第一原理電子状態計算を用いて解析したものであり、注目する反応は一酸化炭素 (CO) の酸化反応である。この酸化反応は CO 分子による触媒表面被毒に対する耐性を向上させるような新規触媒を開発する際の評価指標となる。地球シミュレータを利用する事で添加元素の種類や触媒中での分布状態と CO 酸化反応との科学的傾向を明らかにする事が可能となった。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： ナノ粒子, 燃料電池, 白金合金, CO 被毒, 第一原理電子状態計算

## 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となってきた。

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 2 年目として 2007 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。2006 年度行った Ru 清浄表面ならびに部分的に酸化された Ru 表面への分子吸着特性に関するシミュレーションより得た知見から発展し、2007 年度は Pt 表面や PtRu 合金系表面での CO 酸化反応プロセスに関する解析を行う事を課題とした。まず、Pt 清浄表面と PtRu 合金清浄表面それぞれにおける CO 酸化反応プロセスに関する解析を行い、Ru が CO 酸化に与える影響について述べる。続いて、Pt スラブ内へ異なる遷移金属元素を添加した場合における Pt 表面の CO 酸化反応へ与えるその影響について解析を行った。これら計算結果から合

金触媒の組成や添加元素が表面反応に与える影響と効果について明らかにすることを 2007 年度の課題とした。

## 2. 計算方法

本プロジェクトでは第一原理分子動力学シミュレーションプログラム PHASE ver. 6.01 を用いた。これは文部科学省の革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発プロジェクト（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た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。今回行ったシミュレーションにおける計算条件の詳細であるが、交換・相関相互作用の汎函数として 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 [1, 2]。基底関数は平面波とし、波動函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 とした。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。計算は 16 ノードを使用し、この場合の実行性能は 0.25 TFLOPS であった。

## 3. 反応プロセス解析の方法

我々の目的は元素置換における化学的傾向を得ることにあるので、比較的簡便な手法を用いて反応エネルギー障壁を見積もることとした。以下の手順である (Figure 1 も併せて参照のこと)。

- (1) 金属スラブは固定したまま、CO 分子と O 原子がそれぞれ吸着した構造 (=始状態) と、CO と O が反応した直後の CO<sub>2</sub> 分子が吸着した構造 (=終状態) について構造最適化計算を行う。
- (2) 反応に関係する原子（本稿では、炭素原子ならびに吸着酸素原子）の始状態から終状態までの移動量  $\Delta R_i$  をそれぞれ算出する。
- (3)  $\Delta R_i$  を反応座標  $\lambda$  ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ) の関数にし ( $\Delta R_i(\lambda)$ )、それに基づいて反応に関係する原子を移動させる。尚、金属スラブは全て固定している。
- (4) 移動させた原子は座標に固定し、吸着子である CO 分子の酸素原子の位置についてのみ構造最適化を行う。
- (5)  $\Delta E = E(\lambda) - E(0)$  を算出する ( $0 \leq \lambda \leq 1$ )

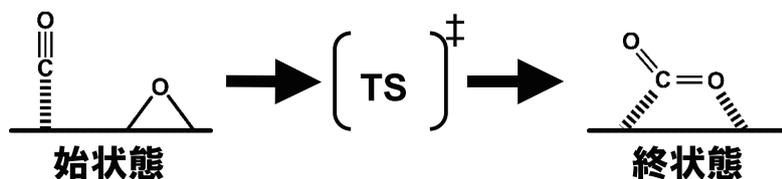


Figure 1. 反応始状態と終状態の模式図.

終状態の構造は、酸素原子が CO 分子の炭素原子を攻撃してすぐの反応中間体を想定してモデル化を行った。

本研究で用いた方法で見積もった反応障壁エネルギーが半定量的に元素置換による反応エネルギー障壁の変化を評価する上で問題が無い事は確認しており、白金表面のCO酸化反応を反応解析では一般的に用いられるNudged-Elastic Band (NEB) 法[3]などを用いた解析における反応エネルギー障壁と比較するとほぼ同程度で見積もることが可能である。例えば、NEB法+基準振動解析を用いて帰属した清浄白金(111)表面におけるCO酸化反応(吸着酸素原子が反応)のエネルギー障壁を1.20eVであるとする報告[4]に対し、我々の手法で見積もった場合の反応障壁は1.17eVであった。

#### 4. 結果・考察

##### 4.1 Pt 清浄表面と PtRu 清浄表面における CO 酸化反応

合金触媒表面の元素組成は、周囲環境の影響(溶媒、吸着物、外場等)によって表面元素の溶出などが起きることから、バルクの組成と必ずしも一致する訳では無い。そこで、白金・ルテニウム合金に関して、バルクの組成と表面組成が異なることによるCO酸化反応への影響について解析を行ったので本章でその詳細を述べる。

モデル構造の構築は次の手順で行った。触媒構造はPt(111)面 $p(2 \times 2)$ の3層構造を基本構造とし、組成はPt : Ru = 1 : 1とした。スラブ構造を作成する際に用いた原子間距離は、Pt : Ru = 1 : 1合金バルク(面心立方格子:FCC)の構造最適化計算で得られた値 $d(\text{Pt-Ru}) = 2.76\text{\AA}$ とした。スラブ最表面上方には厚さ $8.0\text{\AA}$ の真空層を用意している。以上までのモデリングにより、ユニットセルのサイズは $5.530\text{\AA} \times 4.789\text{\AA} \times 12.515\text{\AA}$ となった。このユニットセルには3次元の周期境界条件が課してある。表面組成が変わったことによる影響を評価するため、最表面の元素組成はPt : Ru = 4 : 0, 3 : 1, 2 : 2, 1 : 3, 0 : 4の5通りについて反応解析を行った。2層目以降の組成はPt : Ru = 2 : 2のままである。

Figure 2にCO酸化反応解析結果であるエネルギープロファイルを示す。図中には比較として白金単体スラブ表面での反応解析の結果と白金スラブの表面1原子のみRuに置換した場合について示している。まず、表面2層目以下と同じ組成比の表面である『Pt : Ru = 2 : 2』におけるエネルギープロファイルに注目する。白金単体スラブ表面のCO酸化反応と比較した場合、0.2539eVの反応障壁の低下が見られ、一般的に知られている『PtRu合金はCO被毒に強い』事と矛盾の無い結果が得られた。反応終状態は、始状態と比べ0.0296eVエネルギーが高い状態であるが、CO酸化後に起きるCO<sub>2</sub>分子が脱離する段階(正確には終状態の化学吸着状態から物理吸着状態に移行した状態)で、より安定な構造に移行する事からCO酸化反応の促進に働いているものと理解できる。次に、この『Pt : Ru = 2 : 2』の結果を基準にして最表面の組成比が変化した場合について述べる。まず、Ru比が増加した場合、明らかな反応障壁エネルギーの増加と反応終状態のエネルギー増が見られる事がわかる。Ru比が増加すると、白金単体スラブでの反応と比較しても大きな反応障壁の増加ならびに反応終状態のエネルギー増が見られる事から、表面組成がRuリッチになる様な場合『CO酸化反応を阻害する』傾向になる事が明らかとなった。続いて、Ru比が減少した『Pt : Ru = 3 : 1』の組成比の場合について述べる。この場合、先の傾向とは大きく異なっており、反応障壁は『Pt : Ru = 2 : 2』表面の場合より更に0.2216eV低下している。反応終状態も始状態よりエネルギーは低くなっている。加えて、この表面組成が『Pt : Ru = 3 : 1』となるPtRu合金の結果と、表面組成が『Pt : Ru = 3 : 1』となる白金単体スラブのCO酸化反応エネルギープロファイルと比較すると非常に興味深い。Figure 2の"Ru (surface)"としたものが表面組成が『Pt : Ru = 3 : 1』となる白金単体スラブの場合であるが、反応障壁は『Pt : Ru = 3 : 1』の

PtRu 合金とほぼ同じ値である一方で、反応終状態のエネルギーの低下は若干弱くなっている事が分かる。両者の違いは、表面第2層目以降が『白金のみ』であるか『PtRu 合金』であるかであり、表面の組成は同じものである。

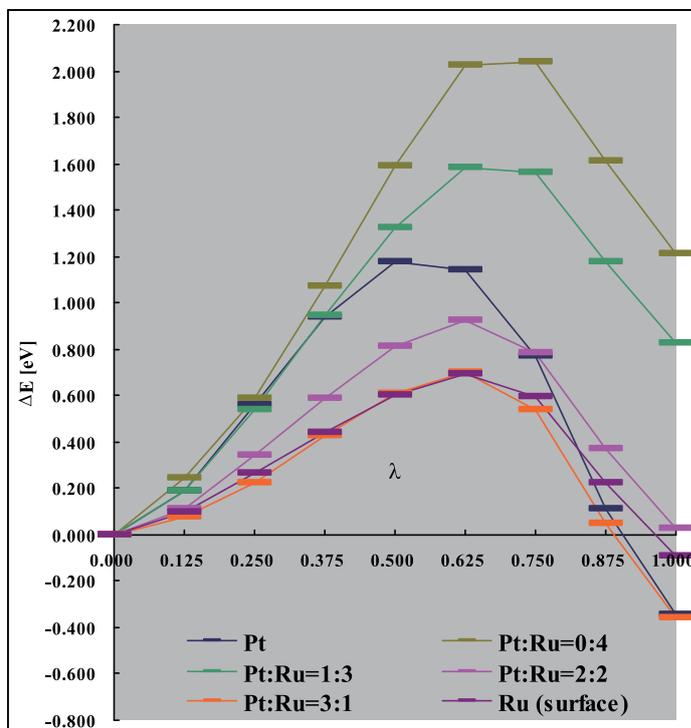


Figure 2. 最表面組成を Pt : Ru = 0 : 4 から 3 : 1 に変化させた場合の各 CO 酸化反応のエネルギープロフィール. "Ru (surface)" は白金単体スラブ表面に Ru が 1 原子が置換されているものについて.

#### 4.2 Pt スラブ中に他元素を置換した場合の Pt 清浄表面における CO 酸化反応

白金の使用量を減らしつつ電極触媒としての性能を向上させる事は燃料電池を普及するための大きな鍵となる。その命題に対する一つの解として『多元系触媒』への拡張が挙げられる。つまり、白金の反応性に影響を及ぼす元素群を添加することで白金合金触媒の活性を向上させ、白金量を相対的に減らすというアプローチである。添加される元素は、白金の反応性を促進するものが選択されるが、その選択は想定される元素数と組成比の数から考えて非常に膨大であり、何らかの指針がなければならぬ事は明らかである。このセクションでは、白金で構成されるモデル触媒に対して、触媒表面の反応性に影響を及ぼすであろう金属元素を添加した場合における白金触媒表面での CO 酸化反応について述べる。

モデル構造の作成について、先のセクションで示した方法とほぼ同じ方法で算出しているのので、大枠だけ述べる。まず、Pt(111) 面  $p(2 \times 2)$  の 3 層構造を基本構造とした。スラブ構造を作成する際に用いた原子間距離は、金属バルクの構造最適化計算で得られる値  $d(\text{Pt-Pt})_{\text{NN}} = 2.83 \text{ \AA}$  とし、ユニットセルのサイズは  $5.660 \text{ \AA} \times 4.902 \text{ \AA} \times 12.647 \text{ \AA}$  となった。表面にある Pt 原子の一つを Ru 原子に置換し、(111) 表面の hcp-hollow サイト直下の原子を表面 2 層目の置換元素の位置とした。本解析では表面第 2

層目の元素を種々の元素に置換する。置換元素は、先の ES におけるシミュレーション結果から、表面置換されている元素である Ru 原子と、CO 酸化反応の向上にはリガンド効果として寄与しないことが考えられる Au 原子を選択した。合計 2 種類の元素を置換することになる。反応始状態ならびに終状態は、先のセクションで示した特徴をそれぞれ持つ構造をモデルとしている。

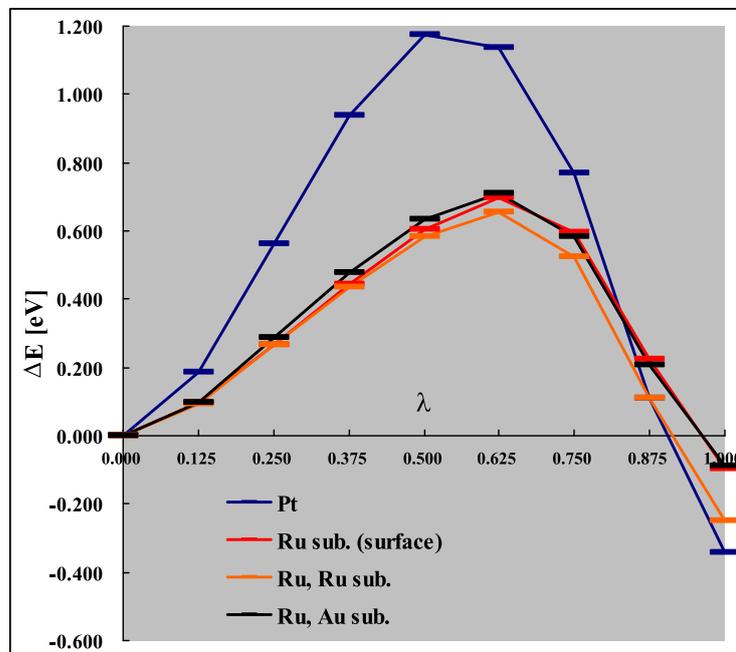


Figure 3. CO 酸化反応のエネルギープロファイル。"Pt" は白金単体表面での反応の場合をプロットしており、"Ru sub. (surface)" とあるのは白金単体スラブ表面に Ru が 1 原子置換した場合である。以下 "Ru, X sub." とあるのは表面に Ru が有り、2 層目に元素 X が置換された場合の白金表面における CO 酸化反応をプロットしたものである。

Figure 3 に CO 酸化反応解析結果であるエネルギープロファイルを示す。図中には比較として白金単体スラブ表面での反応解析の結果と表面に Ru のみ置換を行った白金スラブ表面の結果をあわせて示した。白金単体から Ru を表面に添加したことによる反応エネルギー障壁の低下は非常に大きく、おおよそ 0.6eV の障壁低下が見られる。まず Au 置換の場合では、表面に Ru を置換したのみの場合とほぼ同じエネルギープロファイルを描き反応障壁エネルギーの低下や反応終状態の更なる安定化は見られない。続いて、Ru 置換であるが、表面 Ru 置換のみの場合と比較して  $\Delta E=0.0433\text{eV}$  の反応障壁の低下ならびに  $\Delta E=0.1547\text{eV}$  の反応終状態の安定化が見られる。

## 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。特に、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触媒を念頭に置き、白金触媒で問題となるCO被毒の軽減に有用な知見を得るべくCO酸化反応のプロセス解析を行った。今回の解析で明らかとなった事は以下の2点である。

- I. 最表面組成とCO酸化反応活性との間には明らかな相関があり、最表面は『Pt:Ru=3:1』において最もCO酸化反応は促進される。一方で、Ruリッチな表面ではCO酸化は阻害される。
- II. 白金単体であってもPtRu合金であっても、最表面の組成が『Pt:Ru=3:1』であれば、反応障壁はほぼ同じ程度にある。

地球シミュレータを利用すること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表面反応を理解し、かつ推測することが可能であることを示した。現在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ナノスケールのシミュレーション結果は、実験データと比較・検証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はなく、こうした知見が燃料電池をはじめとする産業応用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事が期待される。

## 参考文献

- 1) a) D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **90**, 7892 (1990). b) K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).
- 2) <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/project/rss/index.html>
- 3) G. Mills, H. Jónsson, G. K. Schenter, Surf. Sci. **324**, 305 (1994).
- 4) Z. Ji, J.-Q. Li, Chem. Phys. Lett. **424**, 111 (2006).