

# 第一原理計算および分子動力学を用いた自動車用次世代電池の反応解析

第一原理計算による放射光軟 X 線共鳴光電子スペクトルの解析：  
燃料電池用酸化物系触媒の酸素還元反応サイトと電子状態の解明

株式会社日産アーク 茂木昌都、久保潤啓、大脇創、今井英人

東京大学 生産技術研究所 溝口 照康

## 1. 緒言

グリーンエネルギー促進・普及の観点から、自動車業界においては、電気、ハイブリット、燃料電池といった  $\text{CO}_2$  を全く排出しない若しくは、その排出量を著しく低減させる自動車の開発が進められ、本格実用化に向けて開発が加速されている。中でも、燃料電池を搭載した燃料電池自動車 (FCV) の実用化に向けて、水素インフラの整備が政府主導で行われるなど、急速に開発が進んでいる。

現在、FCV 搭載の燃料電池としては、固体高分子形燃料電池が想定されている。この電池は、室温付近で低温動作することが特徴で、小型化、高容量化が可能である。一方、低温で反応を行うため、Pt 系の触媒を大量に使用しており、FCV 全体のコストを押し上げる要因となっているほか、資源量にも限界があり、本格的な普及を妨げる要因となっている。FCV の本格普及を見据え、Pt に代る元素戦略的にも有利な非貴金属系触媒として、遷移金属の酸化物が注目されている。本課題では、酸化物系白金代替触媒のひとつである  $\text{ZrO}_2$  系触媒の活性と電子状態の相関について考察するため、X 線共鳴スペクトルを測定し、第一原理計算を用いて解析した。

## 2. 実験および計算方法

放射光軟 X 線共鳴スペクトル測定は、高エネルギー加速器研究機構のフトンファクトリー BL-19A で行った。回折格子は 600 lines / mm のものを、検出器は VG SIENTA 製 R4000 を用いた。X 線エネルギーを 1eV 間隔で 31~45eV の範囲で変化させて、測定を行った。放射光軟 X 線共鳴光電子スペクトルの解析は、第一原理計算 (擬ポテンシャル法) を用いて行った。カットオフエネルギーは 340eV とした。最表面を O 層とした表面モデルを構築し、酸素還元反応の活性点として、最表面層に O を導入した。スーパーセルは最表面が (100) 面および (001) 面の場合については、 $2 \times 2 \times 1$  セルを用い、(110) 面については通常格子で計算を行った。全ての計算は、最表面層の上に、高さが 10 Å のスラブ層を形成して行った。

## 3. 結果と考察

図 1 に高活性試料から得られた共鳴 X 線電子分光スペクトルを示す。図 1 中の囲みで示したように、Binding Energy 3 eV 付近に通常の欠陥のない  $\text{ZrO}_2$  の X 線電子分光スペクトルでは現れないピークが観測された。最表面の酸素原子を欠損させたモデルで第一原理計算を行った結果を見ると、図 2 に示すように、伝導帯下端の状態密度が増加する。この準位に関連する共鳴効果が増大することで、前記ピークが増大したと考えられる。この結果は、観測された共鳴 X 線電子分光スペクトルが、酸素原子欠損モデルで得られる電子状態を反映していることを示唆している。また、第一原理計算の結果からは、バンドギャップ中にも、欠陥準位が形成されていることが確認できる。この欠陥準位が、酸素分子からの電子移動を伴う化学吸着の初期過程に有利に作用すると考えられ、 $\text{ZrO}_2$  系触媒の活性を高める要因のひとつになっていると考えられる。

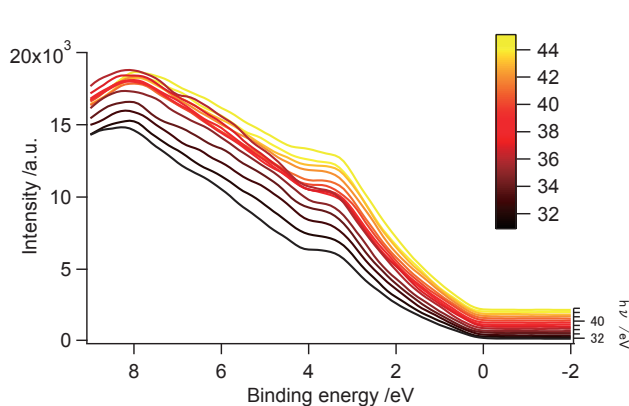


図 1 高活性触媒の共鳴 X 線光電子スペクトル  
(グラフ中右上のバーは共鳴エネルギーを現す。)

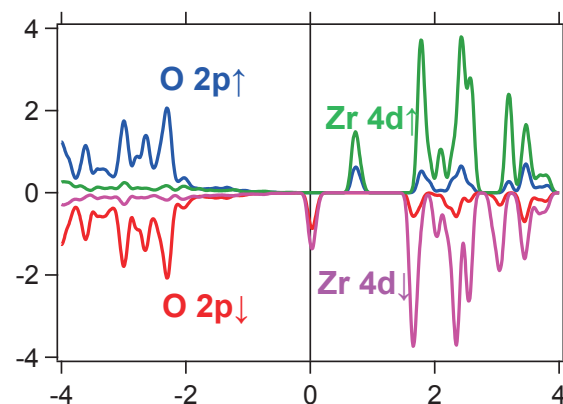


図2  $\text{ZrO}_{2-x}$  最表面の pdos