

# 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

## 著者

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 20 年 4 月 1 日～平成 21 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。注目する現象は、白金表面の一酸化炭素 (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。理想的な白金 (111) 清浄表面から原子を取り除く事で作成した欠陥表面について、その欠陥周縁部での酸素原子や CO 分子の安定吸着サイト、そして CO 酸化反応における反応障壁の変化について第一原理電子状態計算を用いて解析を行った。地球シミュレータを利用する事で、表面構造と CO 酸化反応触媒活性について、その傾向を明らかにすることが可能となった。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、欠陥、第一原理電子状態計算

## 1. 本プロジェクトの目的

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得られる事と、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最終年度である 2008 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。過去、我々は 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った。この 2 年間は、Pt 合金触媒に元素添加したことによる CO 酸化反応の反応性評価を行うことで、白金

の触媒能力向上の可能性について検証を行ってきたが、これは省白金化を目指した解析である。

省白金化のアプローチの他の考え方として『表面構造の制御』が挙げられる。触媒最表面に現れるステップ/テラス構造やキンク構造を制御する事で、同一元素表面であっても、より触媒活性の向上が期待される構造を作成するというものである。しかしながらこの表面構造と反応性に関しては、実験的な検証の困難さから、触媒設計に有用となる Chemical Trend に関する知見は、2008 年度現在、限定的なものであり十分であるとは言えない。そこで本年度は、この表面構造と触媒活性について注目し、第一原理電子状態計算を用いて解析する事とした。本報告書では、理想的な白金清浄(111)表面から原子を取り除く事で作成した欠陥表面について、その欠陥周縁部での酸素原子や CO 分子の安定吸着サイトや CO 酸化反応の解析結果について報告する。

## 2. 計算方法

### 2.1 モデル構造 (点欠陥)

モデル構造は Pt(111) 面  $p(4 \times 2)$  の 5 層構造を基本構造とした。これは、欠陥を形成後においても CO 酸化反応解析が行える最小単位であるため選択した。スラブ構造 (= 層状構造) を作成する際に用いた Pt 原子間距離は、Pt バルクの構造最適化計算で得られた最近接原子間距離の値  $d(\text{Pt-Pt})_{\text{NN}} = 2.83\text{\AA}$  を用いている。スラブ最表面上方には厚さ  $12.0\text{\AA}$  の真空層を用意し、以上までのモデリングよりユニットセルのサイズは  $11.320\text{\AA} \times 4.902\text{\AA} \times 21.243\text{\AA}$  となった。このユニットセルには 3 次元の周期境界条件を課している。続いて、表面第 5 層を固定し、最表面から白金原子を 1 原子取り除いた白金スラブについて構造最適化計算を行い、そこで得られた構造を反応場となる Pt スラブとした。吸着子の吸着エネルギー計算を行う場合や反応プロセス解析の際にはこの欠陥スラブ構造は固定している。

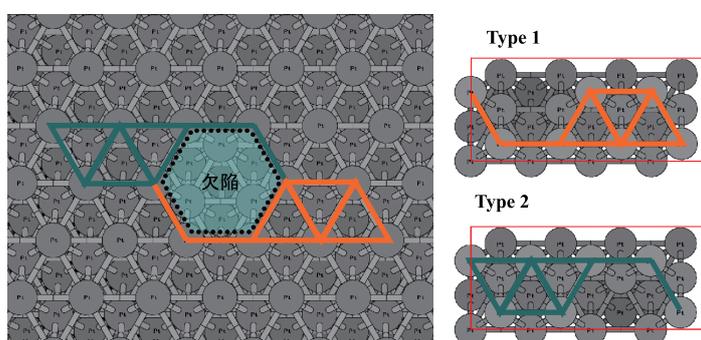


Figure 1. 欠陥とその周辺構造のモデル化

白金 (111) 表面上方より見た図であり、点欠陥の下半分を含んだものを Type 1, 上半分を含んだものを Type 2 として切り出しモデル化

### 2.2 反応プロセス解析の手法

我々は、以下に示す手順 (Figure 2 も併せて参照のこと) の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。

- (1) Pt スラブは固定したまま、CO 吸着した構造 (= 始状態) と、CO<sub>2</sub> 分子が表面に吸着した構造 (= 終状態) それぞれについて構造最適化計算を行う。
- (2) 始状態から終状態への直線移動距離を算出:  $\Delta R_i$ 。
- (3)  $\Delta R_i$  を反応座標  $\lambda$  ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ) の一次関数と近似し ( $\Delta R_i(\lambda)$ )、 $\lambda$  値を 0.125 刻みで変位させる事で原子を移動する。
- (4) 各  $\lambda$  点でエネルギー計算を行う。

- (5) 始状態 ( $\lambda = 0.000$ ) を規準にして、各反応座標での  $\Delta E (= E(\lambda) - E(0))$  を算出、反応エネルギーカーブを描き、そこから反応障壁エネルギーを見積もる。

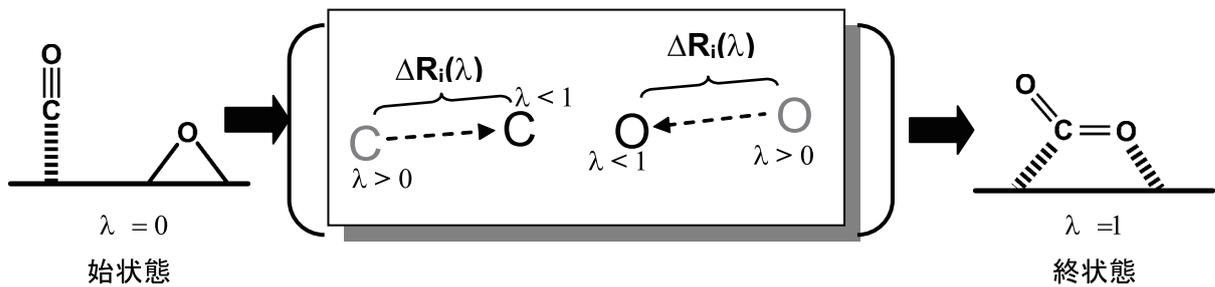


Figure 2. CO 酸化反応解析方法

始状態・終状態の間の構造を C ならびに O の移動距離を元にして作成する

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、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 [1] などを用いた解析における反応エネルギー障壁 [2] と比較するとほぼ同程度で得られる事より確認している

### 2.3 計算手法

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. 7.01 を用いた [3]。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・相関相互作用の汎関数として PBE96 を用い、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 [4]。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 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。

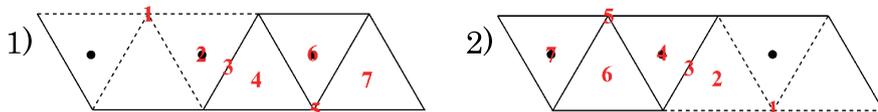
## 3. 結果・考察

### 3.1 吸着子の安定吸着サイト

<酸素原子吸着サイト> まず始めに、点欠陥表面の酸素原子吸着安定サイトについて Table 1 に示す。欠陥の中に酸素原子が吸着する場合、その安定化エネルギー値は表面に吸着する場合と比べ 1~2 eV 程度小さい。これは、穴空間が狭く隣接の Pt 原子間と接近してしまう事から、斥力が働くためであると考えられ、この事から点欠陥内部に酸素原子が侵入する可能性は低い事が分かる。最安定吸着サイトは欠陥近傍の 3-fold fcc-hollow サイト (1)-4 : -5.94 eV) であり、第 2 安定吸着サイトは欠陥エッジ部分に相当する位置 (2)-2 : -5.88 eV) である。無欠陥 Pt(111) 表面での吸着エネルギーの値を規準にした場合 (fcc-hollow : -5.83 eV)、概ね 0.05~0.11 eV 程度の吸着エネルギーの向上が見られる事が分

かる。この事から点欠陥周縁部において酸素原子の吸着エネルギーが増加するものと理解できる。

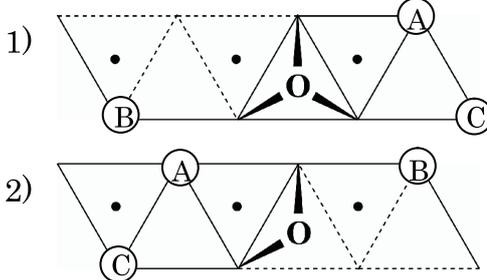
**Table 1. 点欠陥 (pit) 表面の酸素吸着エネルギー** 吸着サイトはそれぞれ、1) : 1 = pit, 2 = edge, 3 = bridge, 4 = 3-fold hollow (fcc), 5 = atop, 6 = 3-fold hollow (hcp), 7 = 3-fold hollow (fcc); 2) : 1 = pit, 2 = edge, 3 = bridge, 4 = 3-fold hollow (hcp), 5 = atop, 6 = 3-fold hollow (fcc), 7 = 3-fold hollow (hcp); 単位 : eV



	1	2	3	4	5	6	7
1)	-3.92	-5.67	-5.68	-5.94	-4.48	-5.40	-5.72
2)	-3.85	-5.88	-5.73	-5.66	-4.49	-5.58	-5.30

<CO分子吸着サイト> 続いて、最安定・第2安定酸素吸着サイトに酸素原子が予め吸着した状態を考え、CO分子安定吸着サイトについて解析を行った。CO分子は白金の上に垂直に立って吸着し、位置は酸素原子に対して最近接となる様な位置を想定している。Table 2に示した結果の様に酸素吸着の場合と同様、欠陥周縁部分への吸着が最も安定となる事が明らかになった。

**Table 2. 欠陥近傍におけるCO分子吸着エネルギー**



	A	B	C
1)	-1.43	-1.81	-1.41
2)	-1.43	-1.83	-1.38

単位 : eV

<CO<sub>2</sub>分子吸着サイト> 続いて、CO酸化反応の終状態であるCO<sub>2</sub>分子吸着構造について解析結果をTable 3に示す。ここでは、白金表面でCO酸化反応で生成直後のCO<sub>2</sub>分子について解析を行うため、Figure 3に示す様に屈曲構造で表面に吸着した状態を計算している。吸着状態は、欠陥近傍の三角格子周辺部であり (Table 3内A, B, C) 加えてCO分子配向の違い (Table 3内1, 2) を考慮することで6通りの吸着構造が考えられる。それら全ての構造について計算を行い、安定CO<sub>2</sub>分子吸着サイトの解析を行った。その結果がTable 3である。吸着構造A-1が最も安定であり、その構造的特徴は欠陥エッジ部分にCO結合が平行に配位したものである。次に安定であったものは同じく欠陥エッジ部分にCO結合軸が平行に配位したA-2構造である。CO<sub>2</sub>分子吸着においても、酸素原子吸着やCO分子吸着で見られた『欠陥近傍に吸着する』傾向を持つ事がわかる。

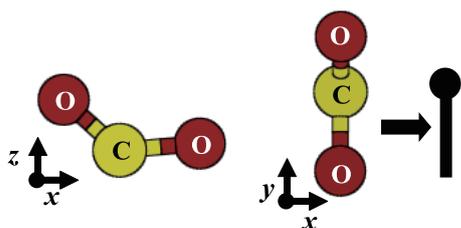


Figure 3. 生成 CO<sub>2</sub> の構造

Table 3. 欠陥近傍の CO<sub>2</sub> 分子吸着エネルギー差  
吸着位置 A-1 を規準に  $\Delta E = E_{EX-i} - E_{A-1}$  (X=A, B; i=1, 2, 3) を算出. 単位: eV

	1	2
A:		
B:	0.00	0.06
C:	0.41	0.31
	0.27	0.16

### 3.2 CO 酸化反応解析

始状態・終状態双方とも最も安定であった構造を選択し、解析を行った結果が Figure 4 である。酸素原子が欠陥近傍の 3-fold hollow サイトに吸着した状態が反応始状態である場合、反応障壁となる状態（擬反応遷移状態）のエネルギー： $\Delta E^\ddagger$  値は 1.78 eV であり、ほぼ Pt-Pt 結合の真上を通過し、酸素と Pt 表面との結合力を保持する様なパスを選んだにもかかわらず、無欠陥 Pt(111) 表面での CO 酸化反応の反応障壁が 1.15 eV である事を考えると明らかに大きな値である。他の終状態を想定して反応解析を行ったとしても無欠陥 Pt(111) よりも低い反応障壁を持った反応パスを見出す事はできなかった。

一方で Figure 5 に示したのは、酸素原子が欠陥周縁部にあり CO 分子は欠陥から離れ且つ酸素吸着位置の最近接になる様に配置した構造を初期状態とし、その初期状態から最短で生成可能且つ最も安定な構造であるものを終状態とした場合である。この様な始状態・終状態である場合には、無欠陥 Pt(111) 表面上の CO 酸化反応障壁と比較して明らかな反応障壁の低下が見られることが明らかとなった。この様な反応パスが理論的に実現可能であるかについては、この初期状態は最安定構造ではないものの、先の最安定始状態とのエネルギー差は 0.06eV 程度と小さな値である事から、十分想定される反応パスであると考えられる。

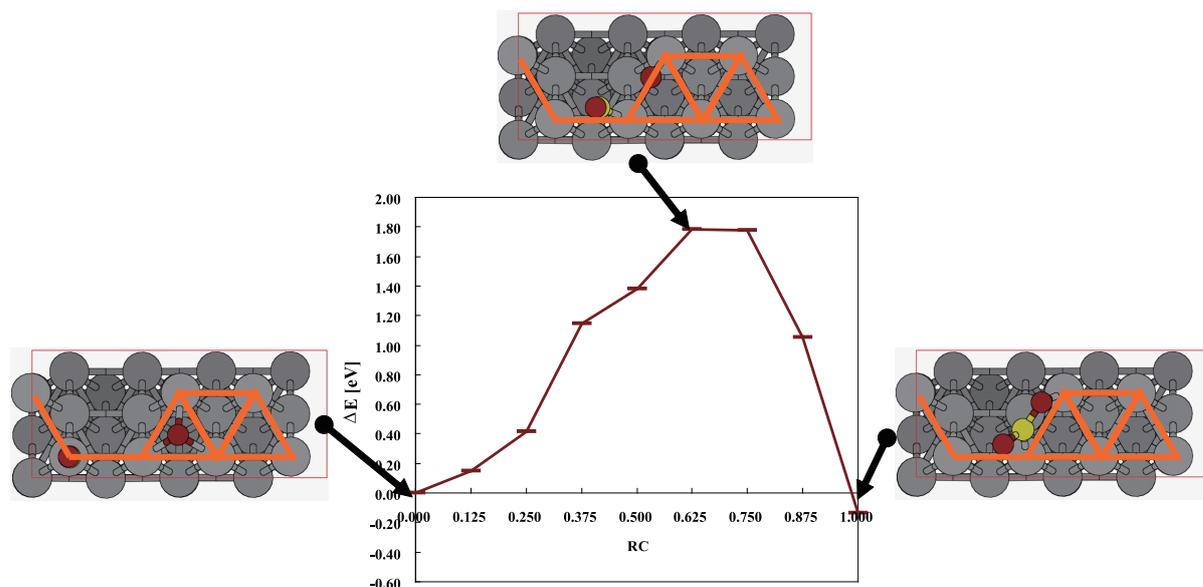


Figure 4. CO 酸化反応解析結果—反応障壁の低下が現れない場合—

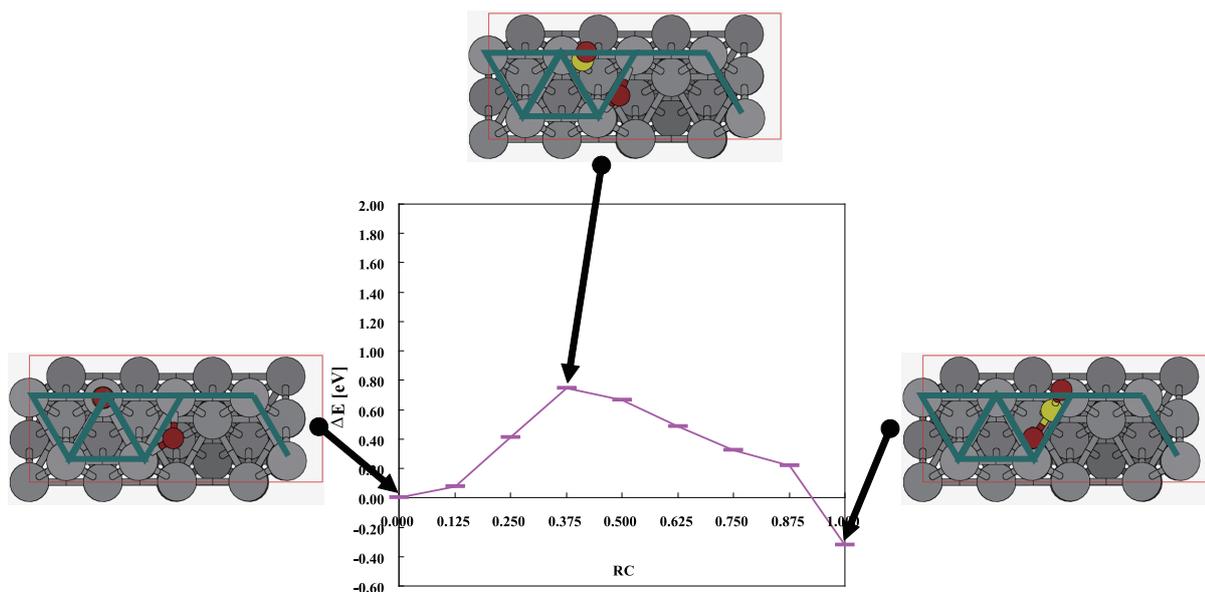


Figure 5. CO 酸化反応解析結果—反応障壁の低下が現れる場合—

#### 4. 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 3 点である。

- I. 点欠陥近傍では、酸素原子、CO分子そしてCO<sub>2</sub>分子の吸着エネルギーは増加する。
- II. 点欠陥エッジ部分に酸素原子が吸着し、その酸素原子が関与したCO酸化反応において、反応障壁が低下するパスが存在する。
- III. 欠陥最近傍の3-fold hollowサイトに酸素原子が吸着した場合、その酸素原子が関与したCO酸化反応において、反応障壁が低下するパスは見出せない。

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 nm 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) G. Mills, H. Jónsson, G. K. Schenter, *Surf. Sci.* 324, 305 (1994).
- 2) Z. Ji, J.-Q. Li, *Chem. Phys. Lett.* 424, 111 (2006).
- 3) <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21/index.html>
- 4) 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).