

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760023

研究課題名(和文) 量子分子動力学法に基づくアルカリ形燃料電池におけるアニオン伝導プロセスの解明

研究課題名(英文) Conduction Process of Anion in Alkaline Fuel Cell by Quantum Chemical Molecular Dynamics Method

研究代表者

尾澤 伸樹 (Ozaw, Nobuki)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60437366

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ形燃料電池の高性能化のため、金属触媒表面上のアニオン伝導プロセスを計算科学シミュレーションによって検討した。まず、大規模スケールの計算を可能にするため、我々が開発したTight-Binding量子分子動力学プログラムを分割統治法及び並列化処理によって高速化した結果、従来の計算コードの100倍の高速計算を実現した。ナノ粒子触媒におけるアニオンの伝導プロセスを評価するため、Pt及びAgナノ粒子上におけるアニオン拡散プロセスを第一原理計算によって検討した。アニオンはPtナノ粒子上ではほぼ障壁無しで拡散するのに対し、Agナノ粒子上では7.65 kcal/molの拡散障壁を示した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a high efficient alkaline fuel cell, I investigated an anionic conduction process on a surface of metal catalyst by computational simulation. At first, to enable the simulation of the large-scale model, I speeded out developed tight-binding quantum molecular dynamics code. Then, I realized a high speed calculation 100 times as large as a conventional calculation code. Next, I investigated the anionic diffusion process on Pt and Ag nano-particles by first-principles calculation to evaluate the anionic conduction process on the nano-particles catalyst. Then, the diffusion barrier on the Pt nano-particle shows no value, while that on the Ag nano-particle takes a value of 7.65 kcal/mol.

研究分野：応用物理学・工学基礎

科研費の分科・細目：薄膜・表面界面物性

キーワード：計算科学シミュレーション 高速化 アニオン 表面反応 伝導プロセス

1. 研究開始当初の背景

温暖化ガスを排出しないクリーンなエネルギーシステムとして期待されている燃料電池は、近年実用化に向けた試験的運用の段階を迎えているが、その材料には希少かつ高価なレアメタルが用いられているため、一般家庭にまで普及させるのは難しい状況である。そこで、電極触媒にレアメタルを使用する必要がないアルカリ形燃料電池が近年再び注目されている。しかし、アルカリ形燃料電池は酸性環境下で動作する高分子型燃料電池といった従来の燃料電池に比べて起電力が低く、実用化における基準を満たしていない欠点がある。このような問題を迅速に解決するには、アルカリ形燃料電池の電極表面で起こるアニオン（水酸基 OH⁻）生成過程及び電解質への伝導プロセスで起こる諸化学反応を詳細に解析し理解する必要がある。そのためには実験的手法に加えて、理論的アプローチを援用することが近道であることが、学術的な分野だけではなく産業界においても認識され始めている。ここで、分子やイオンの表面における吸着・拡散過程といった諸化学反応を正確に調べるためには、電子・原子スケールにおける解析が必要不可欠であり、量子分子動力学法及び第一原理計算といった計算科学的手法が有効である。

2. 研究の目的

アルカリ形燃料電池のさらなる高起電力化のためには高効率のアニオン伝導システムを構築しなければならない。そこで本研究では、高起電力のアルカリ形燃料電池の開発を支援するため、金属触媒電極表面近傍におけるアニオン伝導プロセスを解析し、基礎的知見を得ることを目標とする。そのためにアニオン伝導プロセス解明に向けた Tight-Binding 量子分子動力学法プログラムの高速化、金属表面近傍におけるアニオン伝導プロセスの解析を行う。

3. 研究の方法

電極表面近傍におけるアニオンの伝導プロセスを高精度に解析するためには、アニオンの挙動に誘起される表面原子振動の効果も入れる必要があり大規模な計算モデルで行う必要がある。また、計算方法として分子動力学法が適当と考えられるが、第一原理計算に基づく分子動力学法は計算速度が遅いため期間内にアニオン伝導プロセスの解析を行うことは困難である。そこで、高精度かつ大規模なアニオン伝導シミュレーションを行うために、既存の Tight-Binding 量子分子動力学法プログラムに高速化処理を行う。ここで、従来の計算コードでは計算量がモデルサイズの 3 乗に比例して計算量が増える。そのため、計算量を軽減する工夫としてスパース法や分割統治法などを導入し、計算時間がモデルサイズの 1 乗にしか比例しないオーダー N のシミュレーションコードの開発を

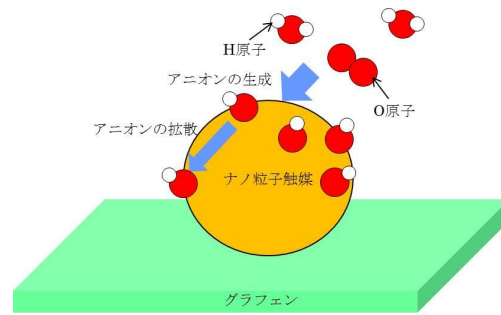
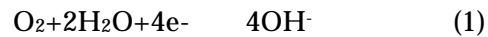


図1 空気極におけるアニオン生成及び伝導プロセスの模式図

目指す。また、並列化処理を施すことによって、複数のコンピューター及びプロセッサによる計算の分割・分担を行い計算時間の短縮化を行う。

また、近年のアルカリ形燃料電池の空気極には炭素担体上に Pt 及び Ag のナノ粒子が担持された触媒が用いられている。そのナノ粒子表面上では、



のアニオン生成反応が起き、その後、アニオンが表面上を拡散し、電解質へと伝導すると考えられる(図1)。そこで、まず、ナノ粒子触媒におけるアニオンの伝導プロセスを評価するため、空気極として高い性能を示す Pt ナノ粒子及びアニオンが生成しやすいことが実験的に知られている Ag ナノ粒子上におけるアニオンの拡散プロセスを、計算科学手法によって検討した。まずは、アニオンとナノ粒子間の基礎的な化学反応プロセスを明らかにするために、Pt ナノ粒子及び Ag ナノ粒子上におけるアニオンの拡散プロセスを密度汎関数理論に基づく第一原理計算コードによって検討した。

4. 研究成果

(1) 量子分子動力学シミュレータの高速化

高精度かつ大規模なアニオン伝導シミュレーションを行うために、東北大学久保研究室で開発済みの Tight-Binding 法に基づく量子分子動力学法プログラムに高速化及び大規模計算化処理を施し、計算時間の短縮化を行った。具体的には、量子分子動力学計算において計算負荷がかかるハミルトニアン行列の対角化を、従来用いられていた QR 法から分割統治法に変更して行った。ここで、Tight-Binding 法におけるハミルトニアンの行列要素には零の部分が多く、対角化のためには零の行列要素を除いてより小さな固有値問題を解く分割統治法は有効である。そこで、ある程度小さい値を持つ行列要素は 0 とすることでスパース領域を増やし、分割統治法を用いて固有値問題を解いた(図2)。その結果、従来の QR 法による対角化の計算時間と比較すると、分割統治法を用いることによ

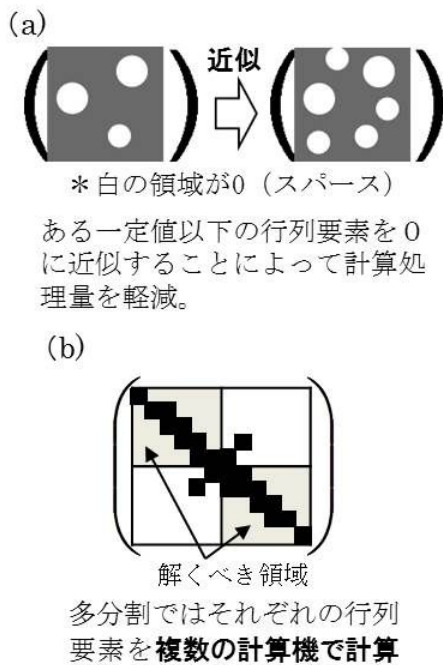


図2 本研究における Tight-Binding 量子分子動力学法的高速化手法 [(a) スパース行列、(b) 分割統治法]

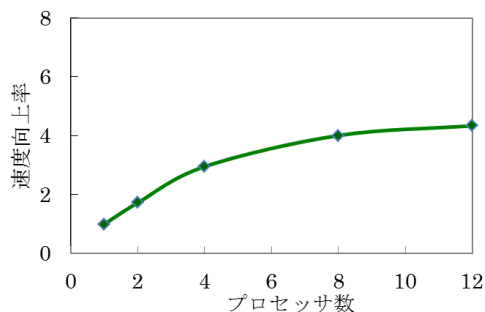


図3 並列化処理を行った Tight-Binding 量子分子動力学計算におけるプロセッサ数に対する速度向上率

って約 30 分の 1 の計算時間の短縮に成功した。また、さらに計算時間を短縮するため、特に計算負荷がかかるハミルトニアン行列の対角化、Atomic bond population、原子間に働く力の計算部分について、12 コアのマルチコアプロセスを用いた並列化によって高速化を行った。本手法の導入により、1000 原子以上の大規模計算において 1 ステップあたり約 3000 秒かかっていたが、並列化によって 30 秒まで大幅に削減することに成功し、現状より 100 倍の高速計算を実現した。このため、現実的な時間で終了する計算において、200 原子までしか扱えなかった Tight-Binding 量子分子動力学コードは 2000 原子まで取り扱えるようになった。

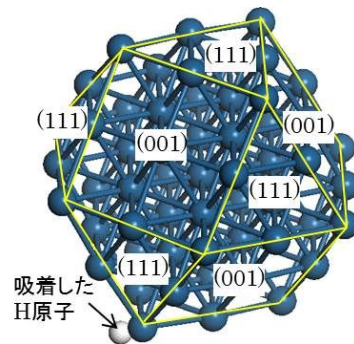


図4 fcc 構造における Pt_{55} ナノ粒子モデル

次に、プロセッサ数に対する並列計算の速度向上率を調べた。図 3 にシングルプロセッサ、2 プロセッサ、4 プロセッサ、8 プロセッサ、12 プロセッサを用いた Tight-Binding 量子分子動力学計算における速度向上率を示す。ここで、計算モデルは 1200 原子の SiO_2 バルクとした。その結果、2 プロセッサで 1.72 の効率を示し、4 プロセッサでは 2.93 倍の速度向上率が見られた。一方で、8 プロセッサ以上では、ほぼ 4 倍の速度向上率と、計算速度の増加が見られなかった。これは、量子分子動力学計算コードの全てにおいて並列化が実装されているわけではなく、対角化計算における並列化以外の部分で計算時間がかかっているためである。今後の課題として、対角化以外の部分も並列化することで、より並列化効率を上げることが挙げられる。

(2) 第一原理計算による Pt 及び Ag ナノ粒子上におけるアニオンの伝導プロセスの検討

Pt ナノ粒子における OH の化学反応プロセスを検討するため、図 4 に示す 55 個の Pt 原子で構成された Pt_{55} ナノ粒子における OH の吸着エネルギーを計算した。ここで、全体の電荷を中性にするために、H 原子をナノ粒子上に吸着させた。また、 Pt_{55} ナノ粒子は fcc 構造の (111) 面(図 4 の三角形で囲まれた領域)と (100)面(図 4 の四角形で囲まれた領域)を表面に出した構造である。図 5(a)、(b)に、(001)と(111)面上のアニオンの吸着位置と考えられる、Pt 原子上の on-top サイト、2 つの Pt 原子間の中点上の bridge サイト、3 つ及び 4 つの Pt 原子に囲まれた hollow サイトを示す。ここで、サイトを構成する Pt 原子の配位数が異なると、別々のサイトであると区別した。そして、これらのサイト上にアニオンを配置して、構造最適化を行った。構造最適化後の、 Pt_{55} ナノ粒子上の各サイトにおけるアニオンの吸着エネルギーを表 1 に示す。その結果、(111)面上では on-top 1 サイト、bridge 2 サイト、hollow2 サイト上で、OH はそれぞれ、61.24 kcal/mol、76.80 kcal/mol、66.49 kcal/mol と高い吸着エネルギーを示し

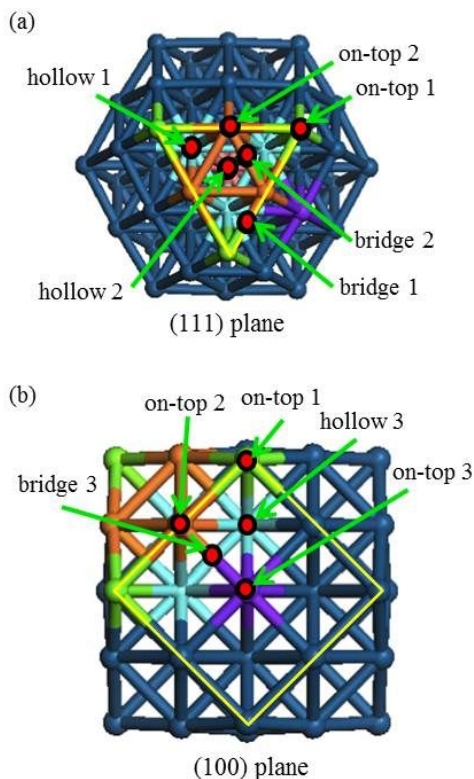


図5 Pt₅₅ ナノ粒子上におけるOH⁻の吸着サイト [(a) (111)面、(b) (001)面] だ。また、(001)面上では on-top3 サイト上で

表1 Pt₅₅ ナノ粒子上におけるOH⁻の吸着エネルギー

		Adsorption energy
(111)	on-top 1	61.24 kcal/mol
	on-top 2	bridge 1 サイトに移動
	bridge 1	53.93 kcal/mol
	bridge 2	76.80 kcal/mol
	hollow 1	50.29 kcal/mol
	hollow 2	66.49 kcal/mol
(001)	on-top 3	65.23 kcal/mol
	bridge 3	hollow 3 サイトに移動
	hollow 3	59.09 kcal/mol

65.23 kcal/mol のエネルギー値をとった。これらの吸着エネルギーは、他のサイトにおける吸着エネルギーよりも高く、つまり Pt₅₅ ナノ粒子上におけるアニオンは、(111)面上では bridge 2 サイト、(001)面上の on-top 3 サイトに安定して吸着することが明らかにされた。以上の結果より、Pt₅₅ ナノ粒子上におけるアニオンが、(111)面から(001)面まで拡

表2 Ag₅₅ ナノ粒子上におけるOH⁻の吸着エネルギー

		Adsorption energy
(111)	on-top 1	64.77 kcal/mol
	on-top 2	bridge 1 サイトに移動
	bridge 1	hollow 1 サイトに移動
	bridge 2	hollow 1 サイトに移動
	hollow 1	59.66 kcal/mol
	hollow 2	63.99 kcal/mol
(001)	on-top 3	hollow 3 サイトに移動
	bridge 3	60.67 kcal/mol
	hollow 3	59.97 kcal/mol

散する場合、bridge2 サイトから on-top3 サイトまで拡散する経路をとると考えられる。この時の、拡散障壁を第一原理計算に基づくLST/QST 法によって求めた。その結果、拡散障壁の値は0に近い値をとり、ほぼノーバリアーで拡散することを明らかにした。

次に、Ag ナノ粒子におけるOH⁻の化学反応プロセスを検討するため、Pt₅₅ ナノ粒子における計算と同様にAg₅₅ ナノ粒子モデルを作成し、OH⁻の吸着エネルギーを計算した。その結果、(111)面上では on-top 1 サイト、hollow2 サイト上で、OH⁻はそれぞれ、64.77 kcal/mol、63.99 kcal/mol と高い吸着エネルギーを示した。また、(001)面上では bridge 3 サイト、hollow 3 サイト上でそれぞれ 60.67 kcal/mol、59.97 kcal/mol の値をとった。これらの結果より、Ag₅₅ ナノ粒子上においてアニオンは(111)面上において、on-top 1 サイトと hollow2 サイト、(001)面上アニオンの拡散経路はこれらのサイトを通ると考えられる。また、アニオンのナノ粒子上において on-top サイト及び hollow サイトを通る拡散経路に対する拡散障壁を計算した結果、Ag ナノ粒子上では律速段階において 7.65 kcal の拡散障壁をとることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 1 件)

1. 尾澤伸樹、計算科学によるナノ合金触媒と燃料電池システムの設計、第2回グリーンマテリアル研究会、2014年1月9日、東北大学青葉山キャンパス

6. 研究組織

(1)研究代表者

尾澤 伸樹 (OZAWA, NOBUKI)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：60437366