

平成 22 年 5 月 10 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20860048

研究課題名（和文）第一原理法に基づく合金表面材料の設計

研究課題名（英文）First-principles-based design of alloy surface materials

研究代表者

弓削 是貴（YUGE KORETAKA）

京都大学・工学研究科 助教

研究者番号：70512862

研究成果の概要（和文）：

経験的パラメータを用いない量子力学の理論計算に基づいて、合金表面の安定な構造・相安定性と触媒特性を系統的に予測するための手法を開発した。さらに、従来は取り扱うことが不可能であった、合金表面の結晶構造が組成・原子配置・吸着構造などに依存する系を厳密に取り扱うための理論計算手法：「可変格子クラスター展開法」を開発し、理論計算に基づく合金表面材料設計の適用範囲を飛躍的に広げることに成功した。

研究成果の概要（英文）：

Based on first-principles calculation, we develop calculation method that enables us to systematically predict structure, phase stability, and catalytic properties for alloy surfaces. Furthermore, we develop theoretical method of “Variable Lattice Cluster Expansion (VLCE)” that can treat alloy surfaces whose crystal structure depend on their circumstances including composition, atomic arrangements, and adsorbate structure, which cannot be treated by existing calculation method so far. Our proposed method of VLCE can significantly expand applicability of first-principles-based design of alloy surface materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,250,000 円	375,000 円	1,625,000 円
2009 年度	1,130,000 円	339,000 円	1,469,000 円
年度			
年度			
年度			
総計	2,380,000 円	714,000 円	3,094,000 円

研究分野：工学

科研費の分科・細目：金属物性

キーワード：第一原理計算 クラスター展開法 合金表面 構造と相安定性 触媒特性

## 1. 研究開始当初の背景

合金表面の化学的性質や触媒活性は表面近傍の原子構造や組成に大きく依存する。そのため、表面の構造や相安定性を系統的に把握しておくことは応用上の観点から極めて重要であり、その際に平衡状態図が出发点となる。しかし、合金表面では特に実験における熱力学データが不足していることが多い。その理由は、バルクと異なる表面特有の組成・原子構造の存在や、分子吸着に起因した表面構造・組成の変化、低温での平衡状態実現の困難、また多元系合金では膨大な実験データが必要になること、などが挙げられる。したがって、経験的パラメータを必要としない量子力学の理論に基づく第一原理計算を用いて、合金表面の構造と相安定性を正確に予測することの重要度は高く、表面材料の効率的な研究・開発のためには必要不可欠である。申請者は既に過去の研究で、表面構造緩和、格子振動効果、表面の混合のエンタルピーの寄与などを考慮した上での表面の構造と相安定性を第一原理計算に基づいて定量的かつ系統的に評価するためのプログラムを開発し、Pt合金系の表面に適用してきた。

## 2. 研究の目的

本研究では次のステップとしてこれまでの手法を拡張し、理論計算に基づくより現実的な合金表面材料設計についての重要な問題点のうち、特に次に挙げる4つの項目に着目して計算を行う。(1) 熱力学的に安定な合金表面の触媒活性に対する合金化の効果の評価、(2) 多元系合金表面の構造と相安定性の予測、(3) 分子吸着による表面平衡状態の変化の予測、(4) 高い触媒活性を有する表面合金の包括的な探索。

## 3. 研究の方法

有限温度における合金表面の構造・相安定性を系統的に評価するために、第一原理計算で得た合金表面の電子系のエンタルピーおよび格子系の自由エネルギーをクラスター展開法に適用し、得られた有効相互作用を適当なアンサンブル下の Monte Carlo (MC)法と組み合わせて平衡状態をシミュレーションする。本研究では特に、上記項目(2)多元系合金表面や(3)分子吸着を考慮した合金表面の相安定性を取り扱えるように従来のプログ

ラムを改良する。さらに、項目(4)について、合金表面の状態密度の多次モーメントを原

子配置の関数として展開し、分子吸着特性と原子配置・組成との相関を評価する。

## 4. 研究成果

- (1) 熱力学的に安定な合金表面に対する触媒特性を評価するために、申請者らが第一原理計算に基づく過去の研究で既に予測した、Pt<sub>25</sub>Rh<sub>75</sub>及びPt<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub>合金(111)表面の基底状態の原子配置について、CO分子吸着エネルギーを計算した。これらの合金は、最表面の組成はPtが100%、表面第二層はRh原子が100%或いはCu原子が75%であり、いずれも最表面にPt原子が顕著に偏析している。Fig. 1には第一原理計算により得られたCO分子およびH原子の(111)表面への吸着エネルギーを、フェルミエネルギーを基準にした清浄表面第一層の原子のdバンドの重心 $\epsilon_d$ に対してプロットしたものを示す。図中の“Pt<sub>25</sub>Rh<sub>75</sub>”及び“Pt<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub>”はPt-RhおよびPt-Cu合金の安定な表面構造、“Pt: epitaxial”は純粋なPt金属を、表面に平行な格子定数が基底状態のPt<sub>25</sub>Rh<sub>75</sub>合金バルクと同一になるようにepitaxial strainを与えた表面構造である。“Pt<sub>25</sub>Rh<sub>75</sub>”及び“Pt<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub>”や“Pt: epitaxial”においてPtのdバンドの重心は純粋なPt金属表面よりも低い。これは、定性的には合金の格子定数が純粋なPt金属の格子定数よりも小さいことと関連付けられる。すなわち最表面と第二層の間で電荷の移行がない場合には、表面に平行な方向に格子定数が圧縮されるとPtのdバンド幅が広がり、さらにPtのdバン

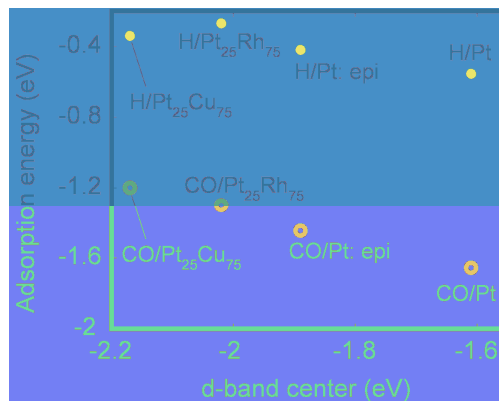


Fig. 1 CO and H adsorption energy for four surface slabs as a function of  $d$ -band center of atoms at the top layer.

ドの電子数が5より多いためにdバンドの重心がフェルミエネルギーに対して下がる。このdバンドの低下がCO分子およびH原子の吸着を弱めると考えられる。しかし、表面の格子定数だけでは”Pt: epi”と安定な合金表面の分子吸着エネルギーの差は説明できない。したがって、分子吸着特性は合金化による格子定数の変化に加え、最表面だけでなく第二層目以降の原子配列や組成にも大きく依存することが確認される。このことから、申請者らは「研究の目的」の項目(4)「高い触媒活性を有する表面合金の包括的な探索」を行うために、クラスター展開法を用いてdバンドの状態密度の重心を原子配置の関数として展開した。その結果、Pt-RhおよびPt-Cu合金ではdバンドの重心と表面副層の原子配置には有意な相関がなく、表面に平行な方向の格子定数および表面第2層の組成でほぼ決まることを明らかにした。また、Fig. 1の結果から、PtはRh或いはCuと合金化して熱力学的に安定な表面を形成することで、例えば燃料電池の電極触媒での水素吸着に対するCO被毒耐性を顕著に改善することが明らかとなった。

- (2) 多元系合金表面の構造と相安定性を評価するために、Cu-Pt-Rh3元系合金を選択する。Pt-Rh系合金とPt-Cu系合金では共に最表面にはPtが、表面第二層にはRhまたはCuが偏析することが申請者の過去の研究から示されているが、その偏析の主要な駆動力は異なっており、Pt, Rh, Cuが3元系合金を形成した際の表面偏析挙動を理解することは第3元素導入による合金表面構造の変化を予測する上で基礎的かつ重要な知見を与えると考えられる。表面での偏析挙動や原子配置の規則化の傾向を評価するために、まず実験面から明らかにされていないCu-Pt-Rh合金バルクの構造と相安定性を第一原理計算とクラスター展開法、MC法を用いて予

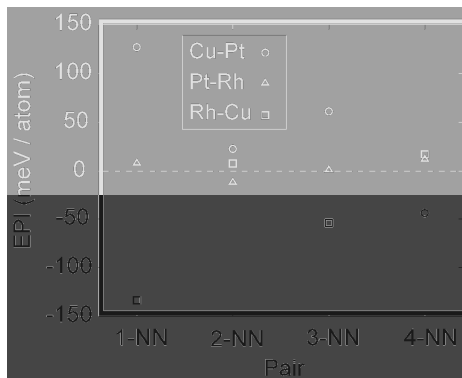


Fig. 2 Effective pair interaction (EPI) for from first nearest neighbor (1-NN) to 4-NN pairs.

測した。Fig. 2にはクラスター展開法により抽出した、異種元素間の最近接(1-NN)から第4近接(4-NN)までの2体の有効相互作用(effective pair interaction: EPI)を示す。定性的にはEPIが正の場合、エネルギー的に異種原子ペアを好み、逆にEPIが負の場合は同種原子ペアを好む傾向にある。Fig. 2より、最も寄与の大きい相互作用はCu-Ptペアでは1-NNで正の値である。これはCu-Pt2元系合金が $T=900\text{K}$ 付近という比較的高い温度で規則不規則相変態することと関連付けられる。逆にRh-Cuペアでは1-NNが負の大きな値であり、これはCu-Rh2元系合金が2相分離することと関連付けられる。最後にPt-Rhペアは1-NNから4-NNまでいずれもゼロに近い正または負の値であり、Pt-Rh2元系合金が $T=100\text{-}200\text{K}$ 付近という極めて低い温度で規則不規則相変態することと関連付けられる。このようにCu-Pt-Rh3元系合金の原子配置の規則化は、いずれもCu-Pt, Pt-Rh, Rh-Cu2元系合金における規則化と同様の傾向を示すという重要な知見を得た。Fig. 2に示した2体の有効相互作用に加え、多体の有効相互作用を考慮して融点近傍の $T=1200\text{K}$ におけるCu-Pt-Rh不規則合金の形成エネルギーをMC法により評価した(Fig. 3)。

Fig. 3のternary diagramでは形成エネルギー

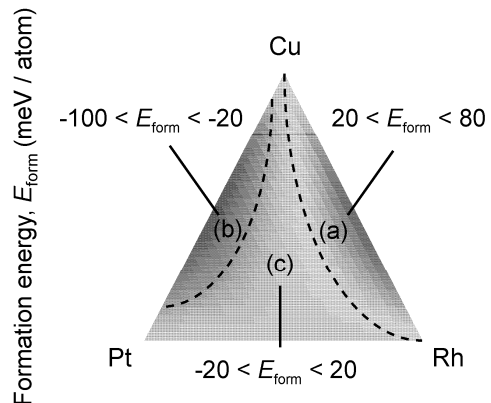


Fig. 3 Ternary diagram of formation energy for Cu-Pt-Rh disordered alloy at  $T=1200\text{K}$ .

一の符号や大きさにより、大まかに(a)-(c)の3つの領域に分けている。Fig. 3より、極めて広い組成範囲(図中(c))で形成エネルギーの絶対値が小さい。Fig. 2の結果と併せて考えると、Cu-Pt-Rh3元系合金では2元系合金と同様の規則化の傾向を示すことと、広い組成範囲において原子配置の規則化の傾向が弱く、このためPt-RhおよびPt-Cu2元系合金の場合と同様に、最表面への負の偏析エネルギーのために

Pt原子がCu-Pt-Rh合金の最表面に顕著に偏析しうることが示唆される。

- (3) 分子吸着を考慮した表面の構造と相安定性を予測する上で、表面の結晶構造が分子吸着構造に依存しうることが考慮することは極めて重要である。このような結晶構造の変化は分子吸着でなくとも、A-B2 元系合金を構成するそれぞれの元素のバルクの母格子が異なる場合にも起こりうる。即ち、たとえばバルクの組成がA-richでありバルクがAの結晶構造であっても、Bが顕著に表面偏析する場合には表面近傍でBの結晶構造になることが考えられる。このような原子配置、組成と結晶構造との相関は従来のクラスター展開法では取り扱えず、過去の研究では表面の結晶構造は人為的に選出されたものに限定されていた。これはクラスター展開法では Ising モデルと同様に原子配置をスピン変数で表現するが、スピン変数自身に結晶構造に関する情報が入っていないために、原子配置の関数としての内部エネルギーやエンタルピーが結晶構造に依存するからである。そこで本研究では、結晶構造に関する情報を持った新たなスピン変数を導入することで、原子配置、組成と結晶構造の相関を厳密に考慮し、複数の結晶構造を同時に取り扱える可変格子クラスター展開 (Variable Lattice Cluster Expansion: VLCE) 法を開発した。VLCE 法の有用性を吟味するために、1次元方向に直線あるいは zigzag 状に積層する複数の結晶構造上の原子配置について、任意に15個選んだものを3組作成した。各組の結晶構造・原子配置に対する内部エネルギーを VLCE 法に適用

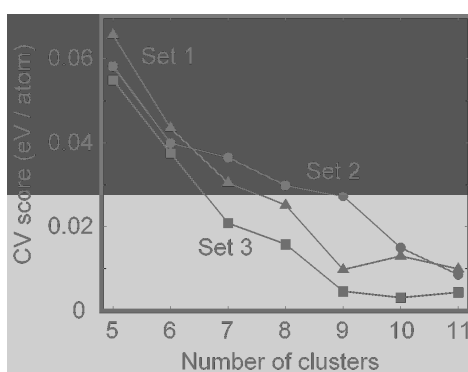


Fig. 4 Smallest CV score as a function of the number of clusters used. Closed circles, triangles and squares correspond to three sets of 15 VLCE input structures.

し、結晶構造と原子配置・組成の相関の寄与を考慮した有効相互作用を抽出し、得られた有効相互作用に基づいて予測さ

れる内部エネルギーの精度を評価した。Fig. 4 にその結果を示す。縦軸はエネルギーの精度、横軸は有効相互作用の数 (即ち基底関数の数) に対応する。Fig. 4 より、本研究で選出した3組の15個の構造については、9-11個程度の有限個数の有効相互作用を用いることで複数の結晶構造上の原子配置・組成に対する内部エネルギーを正確に予測できることを明らかにし、VLCE 法の有用性を示した。

- (4) 研究成果(1)で示したように、熱力学的安定性を有する合金表面の触媒特性を理論計算から理解することの重要度は高い。申請者らは研究をさらに発展させ、合金バルク表面だけでなく、熱力学的安定性を有する合金ナノ粒子の触媒特性を第一原理計算に基づいて予測する手法の開発と適用に着手した。まずナノ粒子の構造と相安定性を予測できるように従来開発したプログラムを改良した。計算対象は合金バルク表面を対象とした Pt-Rh 系合金とし、実験および経験的パラメータを

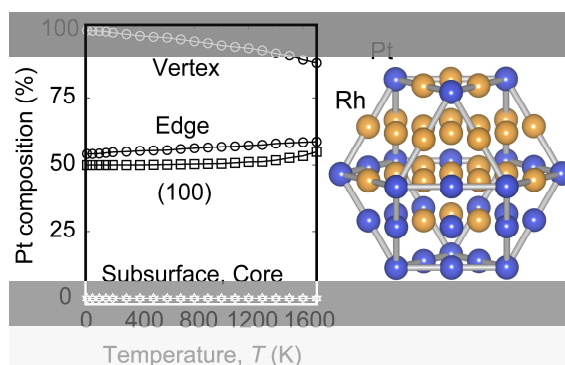


Fig. 5 left figure: Pt composition for symmetry-nonequivalent sites as a function of temperature. Right figure: Predicted atomic arrangement for ground-state.

用いた理論計算で過去に報告のある 55 原子からなる cuboctahedron 構造における  $\text{Pt}_{28}\text{Rh}_{27}$  合金ナノ粒子を考える。Fig. 5 左図には  $\text{Pt}_{28}\text{Rh}_{27}$  合金ナノ粒子の対称性で等価でない 5 つのサイトに対する、Pt 濃度の温度依存性の計算結果を、右図には基底状態における原子配置を示す。このように、申請者は第一原理計算に基づいて初めて、合金ナノ粒子の偏析挙動や基底状態の原子配置を定量的に予測することに成功した。

- (5) このように申請者は本研究を通し、第一原理計算に基づいて、熱力学的に安定な合金表面の触媒特性を系統的に予測する

ことの重要性、多元系合金の偏析挙動の予測、従来は取り扱いが不可能であった、結晶構造が組成・原子配置などに依存する合金表面の構造・相安定性を取り扱える新しいクラスター展開法である VLCE 法の開発とその有用性の確認、合金ナノ粒子の偏析挙動や基底状態の原子配置の定量予測を行い、従来の理論計算に基づく合金表面に対する構造・相安定性や触媒特性の予測の適用範囲を飛躍的に広げること成功し、第一原理計算に基づく金表面材料設計の進歩に多大な貢献をした。このような研究成果に基づいて、分子吸着に起因した結晶構造の変化までも取り入れた、合金バルクあるいは合金ナノ粒子表面における触媒特性を今後系統的に評価することで、実験データの少ない系においてもより合理的な表面材料の開発が期待できる。

#### 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)

[雑誌論文] (計 4 件)

- 1) Koretaka Yuge, “Segregation of Pt<sub>28</sub>Rh<sub>27</sub> bimetallic nanoparticle: A first-principles study”, J. Phys. Condens. Matter (accepted, in press) 査読有
- 2) Koretaka Yuge, “Cluster expansion approach for transmutative lattice systems”, J. Phys. Condens. Matter **22**, art. No. 125402 pp.1-9 (2010). 査読有
- 3) Koretaka Yuge, Takayuki Ichikawa, and Jun Kawai, “First-Principles Study on Stability and Electronic Structures of Pt-Rh Bimetallic Nanoparticles”, Mater. Trans. **51**, 321-324 (2010). 査読有
- 4) Koretaka Yuge, “First-principles study of phase equilibria in Cu-Pt-Rh disordered alloys”, J. Phys. Condens. Matter **21**, art. No. 415401 pp.1-7 (2009). 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- 1) Koretaka Yuge, ” Extended cluster expansion approach for variable lattice systems”, The 3rd Theory Meets Industry International Workshop, 2009年11月11日, Nagoya International Center, 愛知県
- 2) 弓削 是貴, 第一原理計算に基づく Cu-Pt-Rh 不規則合金の相安定性の予測, 第 53 回材料工学連合講演会, 2009年10月19日, 京大会館, 京都
- 3) 弓削 是貴, 複数の結晶構造に対するク

ラスター展開法, 金属学会 2009年秋季大会, 2009年9月17日, 京都大学, 京都

- 4) 弓削 是貴, 可変格子クラスター展開法に基づく多元合金の相安定性の予測, 第 22 回 DV-X・研究会, 2009年8月6日, 香川大学, 香川
- 5) 弓削 是貴, 可変格子クラスター展開法に基づく合金の構造と相安定性の予測, 第 12 回理論化学討論会, 2009年5月29日, 東京大学, 東京
- 6) 弓削 是貴, 仮想格子クラスター展開法による異なる結晶構造の取扱い, 日本物理学会 第 64 回年次大会, 2009年3月28日, 立教大学, 東京
- 7) 弓削 是貴, 第一原理計算に基づく合金表面材料の設計: Pt 合金系, 第 52 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2008年10月23日, 京大会館, 京都
- 8) 弓削 是貴, 第一原理計算に基づく合金の表面構造設計: Pt 合金系に対する分子吸着特性, 日本物理学会 2008年秋季大会, 2008年9月21日, 岩手大学, 岩手

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

弓削 是貴 (YUGE KORETAKA)  
京都大学・工学研究科・助教  
研究者番号: 70512862

##### (2) 研究分担者

無し

##### (3) 連携研究者

無し