

戦略的創造研究推進事業  
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域「エネルギーの高度利用に向けた  
ナノ構造材料・システムの創製」  
研究課題「電極二相界面のナノ領域  
シミュレーション」

研究終了報告書

研究期間 平成16年10月～平成20年3月

研究代表者：池庄司 民夫  
((独)産業技術総合研究所  
計算科学研究部門長)

## 1 研究実施の概要

一次電池や二次電池は、そのエネルギー密度、出力密度などが優れていることから、エネルギー問題や環境問題で重要な役割を担うと期待されている。携帯機器などの電子産業から、さらには自動車などの運輸産業へとその用途が広がりつつある。このような電池の性能を決めるのは、寿命など経年変化を除くと、エネルギー密度と電流-電位曲線である。実際的な性能は後者で決まる。

本研究は、この電流電位曲線を決定する要素を主に第一原理的なシミュレーションから研究する。すなわち

- ・ 電極上での電子移動反応
- ・ 電極表面ナノ構造
- ・ 電解質膜内のイオン移動

など電極二相界面を対象とした分子・原子のオーダーからのナノ領域シミュレーションである。工学的には、このシミュレーションからそれぞれのパラメータがわかれば、

- ・ ナノからマクロへの階層的なシミュレーション

と組み合わせることで最終的な電池としての電流-電位曲線を決定できる。このような電気化学系のシミュレーションは、第一原理計算の立場からも、非常に挑戦的なものであり、本研究で大きな進展が得られた。本研究は、このように工学的にも理学的にも重要な課題についての研究であり、ここでは、特に固体高分子形の水素燃料電池を対象に研究を進めた。

### 1.1 電極上での電子移動反応

電子の移動自体は非常に早い過程といわれているが、電気化学的な実験系ではそれが原子の移動すなわち化学反応とカップルした過程が測定される。ここでは、そのような過程を詳細に解析することを目的とした。そのための計算手法を開発し、有限温度での電圧バイアス下でのwetな(溶媒を含む)電極反応の第一原理シミュレーションを世界で初めて可能にした。このシミュレーションで得られた電極反応のパラメータは階層的なシミュレーションと組み合わせることで燃料電池の総合的な性能予測に用いることができる。

対象としては、基本的な解析手法の開発にはよく知られた水素極の反応を使ったが、燃料電池では酸素極と白金量の削減が課題であり、この問題にも対応した。第一原理計算には、密度汎関数法(DFT)の標準的な第一原理分子動力学計算プログラムである STATE(一般化密度勾配近似(GGA)、擬ポテンシャル、平面波基底;森川らが開発)を用いた。

#### 1.1.1 燃料電池の水素極の第一原理分子動力学シミュレーション

燃料電池の水素極での反応(水素分子が電子移動反応して水素イオンになる反応)について、第一原理分子動力学シミュレーションに必要な条件を検討し、反応機構等について詳細に解析した。

#### 1.1.2 有効遮蔽体(ESM)法の開発

第一原理計算では扱える原子数がせいぜい数 10 から数 100 であり、そのような少ない原子数でバルクで起こる反応をシミュレーションするには、周期境界条件が適している。このような周期系の第一原理計算で対象とする系に電位を与える方法は、これまでいくつか提案されているが、大きなユニットセルが必要であったり、電位の参照が不完全であるなどの問題があった。本研究では、有効遮蔽体(ESM)を用いる方法を開発した。この方法では、周期セルの中の任意の点に任意の誘電率を設定できる。第一原理分子動力学計算による水素極反応の解明に本方法を適用し、本研究で最も大きな成果をあげた(図 1.1.2-1 参照)。

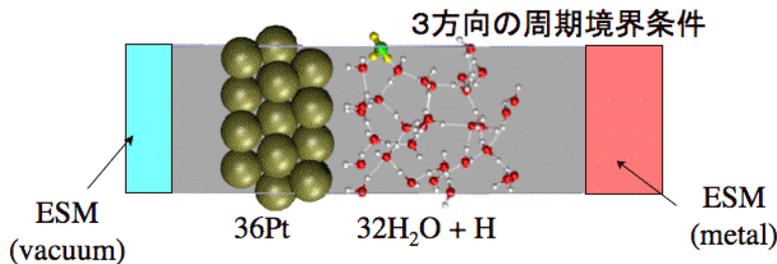


図 1.1.2-1 電位制御が可能な第一原理分子動力学計算の基本セル

### 1.1.2 水素電極反応の電位制御第一原理分子動力学計算による解明

第一原理分子動力学計算プログラムである STATE に ESM 法を導入した。単位セル中では、図 1.1.2-1 のように Pt(111) $3 \times 2\sqrt{3}$  の表面単位格子で 3 層の Pt 原子層(36 原子)を電極とした。さらに、Pt スラブ上に 32 分子の液体の水を置いた。水分子層の中にはプロトンが入っており、ヒドロニウムイオンを形成している。

電圧を印可する前の電極/水界面では、水の配向はランダムであるが、Pt 層表面にマイナス電荷を導入すると、電極近傍の水分子がその水素原子を電極の方に向きをそろえて外部電場を遮蔽する。その結果、電極/水界面に電場が集中し、Pt 表面に最も近い水分子は、水素原子を電極側に向けて、層状構造を形成する。

さらに、電荷を加えて電場を大きくすると、シミュレーション開始後約 5.3ps で水素が Pt 表面に吸着した(Volmer 反応)。吸着に伴い、ヒドロニウムイオンの最低非占有軌道(LUMO)への電子移動が起こった。水素原子は Pt のオントップサイトに吸着し、その後 Pt 表面を拡散する。ゼロ電荷点(PZC)の解析などから、この時の反応過電圧を計算できたので、電流電位曲線を定める交換電流密度の予測が可能となった。

### 1.1.4 電位制御第一原理分子動力学計算による表面電気化学系

電極表面では、水分子やイオンが特異な構造をもつことが実験的に知られて(予想されて)いるが、吸着水素原子の振動数解析などを、電位を規制した状態で行い実験結果と比較した。

### 1.1.5 燃料電池の酸素極の第一原理分子動力学計算

実際上問題である酸素極について、白金バルク表面、および白金量削減のために微量白金電極での反応について、第一原理分子動力学計算で検討した。

### 1.1.6 時間依存密度汎関数法(TDDFT)による電子移動過程

電極では、電子移動と共に水素イオンなどが反応するが、その電子と原子のカップルした反応過程の高精度な記述のために、時間依存密度汎関数法(TDDFT)を用いた方法を開発した。

## 1.2 電極表面ナノ構造と反応活性

燃料電池の電極の活性をあげるためには、電極表面をどのように設計したらいいのか? 第一原理シミュレーションからその指針を得た。

### 1.2.1 水素電極反応の電極金属依存性

水銀上では水素発生電極反応は非常に過電圧が高く、白金上では低いという良く知られた実験事実を d 電子の効果として説明した。

### 1.2.2 燃料電池の酸素および水素極の電位制御分子軌道法計算

上記 1.1 で述べた第一原理分子動力学法による反応解析は現実の電極反応に近い条件で高精度であるが、計算負荷が高いので、より簡単に分子軌道計算で電場の効果を取り入れる方法を開発した。すなわち Dipped Adcluster Model (DAM)法を改良して、電場をかけた場合と等価な電子の化学ポテンシャルを規制した計算結果が得られるようにした。これを酸素極と水素極の反応とそ

の電極の形状依存性に適用した。

### 1.2.3 白金/カーボン界面の構造

燃料電池電極のモデルとして、Ptクラスター/graphene界面系の第一原理計算を行い、界面の結合(吸着)エネルギーや電子構造の分析を通じて、Pt粒子と炭素材料の間の基本的な相互作用を明らかにした。

### 1.2.4 Pt, Au/カーボン系の触媒活性

Pt/カーボン系と Au/カーボン系の触媒活性と、それへの炭素や界面の効果を探るため、graphene上のPtクラスターとAuクラスターについて水素原子の解離吸着エネルギーの第一原理計算を系統的に行い、詳細に検討した。

### 1.2.5 金属触媒微粒子構造形成シミュレーション法の開発

カーボン上のPt微粒子がどのようなサイズ分布をもち、どのように変化するかは、燃料電池の動作や寿命において非常に重要であり、Phase-Field法を用いる方法を開発した。その方法を用いて、Pt微粒子の成長・消滅過程がシミュレーションで得られた。その際に、上記1.2.3で得られたPt-C間のエネルギーなどを用いた。

## 1.3 電解質膜内のイオン移動

固体高分子形燃料電池では、正極と負極を分離するプロトン選択性電解質膜としてナフィオンなどのフッ素系の膜が用いられている。プロトンはどのようにして膜中を高速に移動するのか？どのように燃料電池全体の性能に影響するのか？これらを明らかにすることを目的とした。

### 1.3.1 ナフィオンの第一原理分子動力学計算

水溶液中で、プロトン伝導は結合の組み替えを伴うグロタス機構で進むことが知られているが、これまでのプロトン伝導のシミュレーションでは、経験的なパラメータを使うことが多く、電解質膜のような不均一な場でのプロトン伝導の予測は無理であった。本プロジェクトでは、ナフィオンのメゾ構造を考慮した第一原理分子動力学の計算をおこなった(図1.3.1-1)。水と高分子を含む大規模な系を対象にするので、これまで開発してきた有限要素基底の擬ポテンシャルDFTのコードであるFEMTECK(土田が開発)を用いた。その結果、プロトン伝導度と水の含有量との関係などがわかった。さらに、均一電場を掛ける方法を使って、電解質膜中のプロトン伝導、水輸送の詳細を把握した。

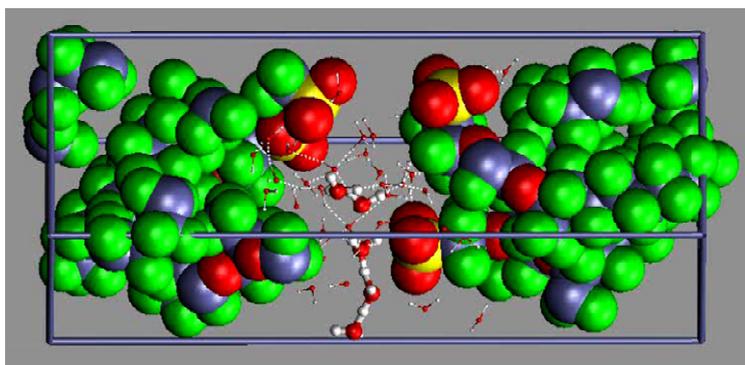


図 1.3.1-1 ナフィオン膜中のプロトン伝導の第一原理分子動力学計算の基本セル

### 1.3.2 電解質膜内のイオン輸送の格子ボルツマン法(LBM)シミュレーション

電解質膜内のプロトン輸送について、ナフィオンのメゾ構造を反映できるように、拡散方程式版の格子ボルツマン法(LBM)を使用するシミュレーションスキームを開発した。これにより、第一原理計算から得られたプロトンの拡散係数を使って、実験的に観測される膜の伝導度が得られる。

#### 1. 4 ナノからマクロへの階層的なシミュレーション

燃料電池の電流電位曲線を第一原理から求めるには、次のようにして行う。①ESM 第一原理分子動力学計算(1.1.3)あるいは電極形状の影響を計算できる拡張 DAM 法(1.2.2)で、水素極と酸素極の電子移動反応の交換電流密度を求める。②白金-炭素間の性質を第一原理計算(1.2.3)で得てそれをもとに Phase Filed 法(1.2.5)で電極表面の有効な白金形状を決める。③プロトンの伝導度を第一原理分子動力学計算 (1.3.1) で得て、それから LBM(1.3.2)でナフィオン膜の有効的な伝導度を求める。④最後にマクロな拡散・流動問題を解く。この最後の部分は、自動車の排ガス処理のシミュレーション方法をもとに、三次元電気化学シミュレーション法を開発したので、それを使う。電極や膜の開発には、1. 1～1. 3で紹介した各種の第一原理計算の手法を用いることができる。そこで得られたパラメータが最終的に燃料電池の性能にどのように影響するかを、①から④の階層的なシミュレーションで明らかにできる。

## 2 研究構想及び実施体制

### (1) 研究構想

本研究の当初の目的は、「電極に代表される固液界面および界面付近の構造、電子移動とそれにもなう化学反応を、分子・原子のオーダから第一原理シミュレーションで明らかにし、さらに実用的な意味での電極全体の挙動をシミュレーションするための計算理論を構築する。」というものである。具体的には固体高分子形の燃料電池を対象として、以下のようなサブテーマを選んだ。

- ・ 時間依存密度汎関数法(TDDFT)による電子移動過程
- ・ 有効遮蔽体法(ESM)の開発
- ・ 電位制御できる第一原理計算
- ・ 電位制御第一原理分子動力学計算による電気化学反応
- ・ 微粒子・クラスター電極、表面構造
- ・ 実用電極システム

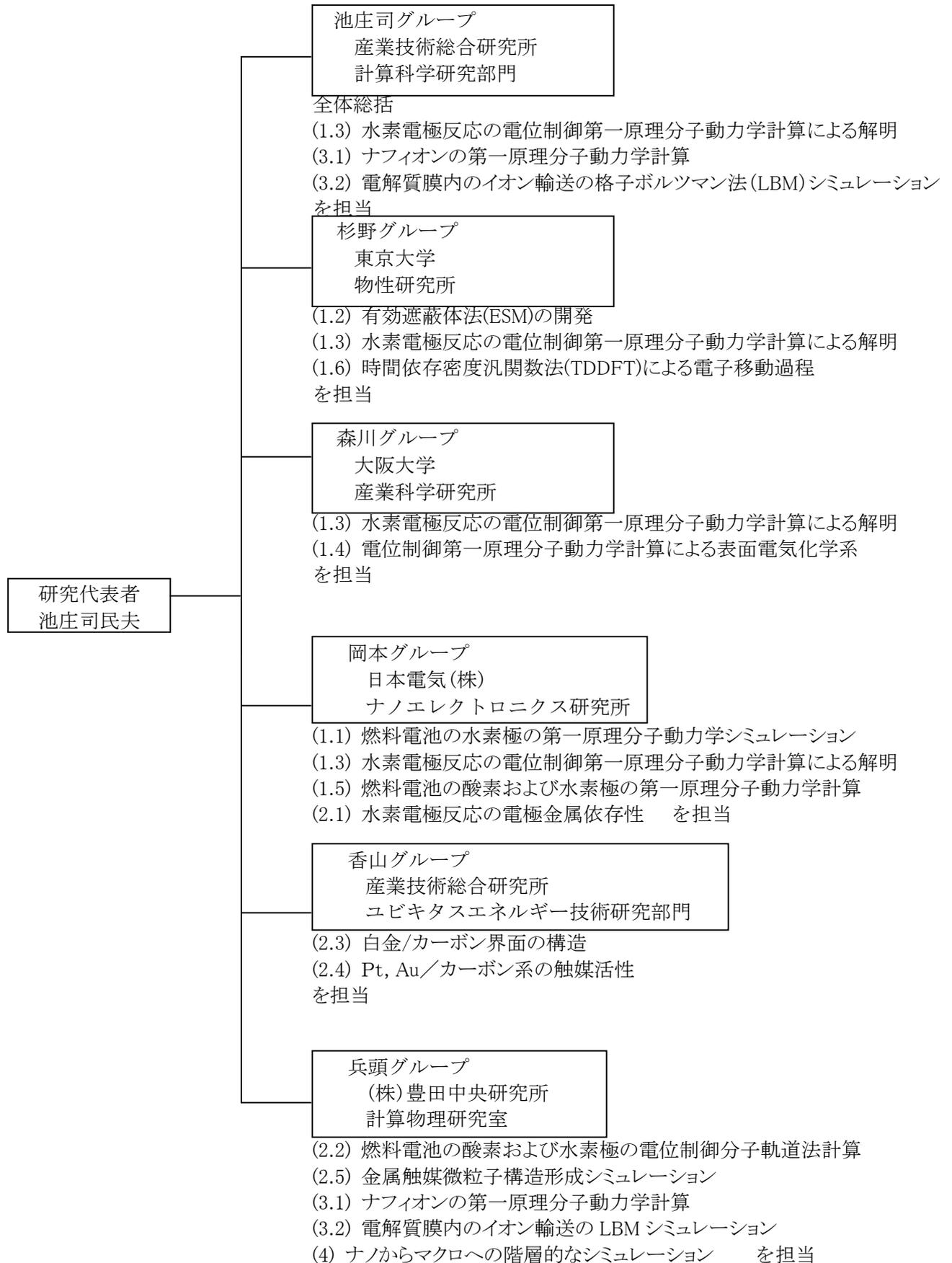
この当初の方針は、3 年間ほぼ維持したが界面のみならず電解質膜などにも対象を拡張したので、本報告書をまとめるにあたっては、全体の流れがわかりやすくなるように上記を以下の 4 テーマにまとめた。

- ・ 電極上での電子移動反応
- ・ 電極表面ナノ構造と触媒活性
- ・ 電解質膜内のイオン移動
- ・ ナノからマクロへの階層的なシミュレーション

我々のチームでは、各グループが共同して一つのサブテーマにとりかかることが多かった。全体会議は年に 2 回開いたが、個別のグループ間の会議は多い時は月 1 回開き(テレビ会議を含む)、異なる面から検討して研究を進めた。各サブテーマごとの受け持ちは以下の通りである。

- (1) 電極上での電子移動反応
  - (1.1) 燃料電池の水素極の第一原理分子動力学シミュレーション (岡本グループ)
  - (1.2) 有効遮蔽体法(ESM)の開発 (杉野グループ)
  - (1.3) 水素電極反応の電位制御第一原理分子動力学計算による解明  
(杉野グループ、森川グループ、岡本グループ、池庄司グループ)
  - (1.4) 電位制御第一原理分子動力学計算による表面電気化学系 (森川グループ)
  - (1.5) 燃料電池の酸素極の第一原理分子動力学計算 (岡本グループ)
  - (1.6) 時間依存密度汎関数法(TDDFT)による電子移動過程 (杉野グループ)
- (2) 電極表面ナノ構造と触媒活性
  - (2.1) 水素電極反応の電極金属依存性 (岡本グループ)
  - (2.2) 燃料電池の酸素および水素極の電位制御分子軌道法計算 (兵頭グループ)
  - (2.3) 白金/カーボン界面の構造 (香山グループ)
  - (2.4) Pt, Au/カーボン系の触媒活性構造 (香山グループ)
  - (2.5) 金属触媒微粒子構造形成シミュレーション (兵頭グループ)
- (3) 電解質膜内のイオン移動
  - (3.1) ナフィオンの第一原理分子動力学計算 (池庄司グループ、兵頭グループ)
  - (3.2) 電解質膜内のイオン輸送の格子ボルツマン法(LBM)シミュレーション  
(兵頭グループ、池庄司グループ)
- (4) ナノからマクロへの階層的なシミュレーション (兵頭グループ)

(2)実施体制



### 3 研究実施内容及び成果

#### 3.1 電極上での電子移動反応

電気化学反応は電荷移動を伴う化学反応の総称であるが、特に金属あるいは半導体電極上での電子移動に伴う化学反応が電極反応である。この化学反応は溶媒の再配向を含むものであり、そのような複雑なダイナミクスをシミュレーションに取り入れるには有限温度の第一原理分子動力学計算が必要である。

電極反応が普通の化学反応と異なる最大の特徴は、電極の電位を規制できることである。このような系について、ある程度電位を規制しつつ第一原理的に(すなわち電子状態計算から)理解することは、1990年代から行われてきた(ただし、有限温度ではなく、原子位置は固定されている)。電位規制とは、化学の言葉では電子の化学ポテンシャル、物理の言葉ではフェルミエネルギーを一定にすることである。このことは、系の電子の量を制御することである程度可能であり、初期には分子軌道(MO)計算では Dipped Adcluster Model (DAM) 法、密度汎関数理論(DFT)では back ground charge 法などが提案された。比較的最近では、系内に部分電荷を設定して、電位勾配を導入する方法などが提案されている。しかし、現実の電気化学系をシミュレーションして定量性のある結果をだすにはいくつかの問題がある。我々は、そのような問題を解決すべく新たな方法を提案した。ここでは、電位規制しない第一原理分子動力学計算の結果も含めて、水素極と酸素極について、何がわかったかを、新たな方法論の展開も含めて述べる。

#### [第一原理計算プログラム]

電極は「金属」であることが重要であるが、白金 1 原子は金属とは言えず、またそのクラスターも金属とはならない。少ない原子数の計算で金属としての性質をもたせるために、全系を周期境界条件下に置いた。ここでは表面反応を扱うので、白金と水はスラブ状となる。このような周期系での第一原理計算としては密度汎関数法が適している。そこで、計算プログラムとしては表面反応の計算などに実績のある STATE (Simulation Tool for Atom TEchnology)を主に用いた。STATE は 1985 年ごろから物性研で開発の始まった密度汎関数理論による電子状態計算プログラムであり、第一原理分子動力学計算が可能である。JRCAT、産総研と引き継がれ日本を代表する標準的な第一原理計算コードであり、現在は阪大の森川准教授が中心になって開発が進んでいる。PBE 汎関数法を用いた一般化密度勾配近似(GGA)のもと、ウルトラソフト擬ポテンシャル、平面波基底を用いた周期境界条件下での計算を行った。分子動力学計算の温度は室温 25 °C、あるいは燃料電池の動作温度である 80 °C に設定し、水素の質量としては重水素 D の値を用いて時間ステップを 1.2 fs と長くなるようにした。

この種の計算にはベクトルコンピュータが適しているので地球シミュレータの共同プロジェクトに応募し、採択されたので主にそのマシンおよび物性研の NEC SX-8 を用いた。また、本プロジェクトで導入した PC クラスタも用いて、計算を促進させた。プログラムについては、これらのマシン用にチューニングした。

#### 3.1.1 燃料電池の水素極の第一原理分子動力学シミュレーション (岡本グループ)

##### (1) 研究実施内容及び成果

燃料電池のカソード、水素発生反応(HER)のアノードでは、形式的には水素ガスとプロトンとの間の電子移動反応

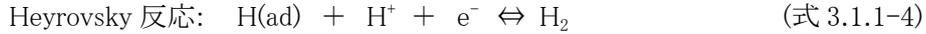


が起きている。この反応は、まず電極からプロトンに電子移動して水素原子として電極上に吸着する Volmer 反応、および吸着した水素原子同士の結合で水素分子の発生する Tafel 反応





からなることが知られている。Tafel 反応の代わりに、吸着水素にプロトンが付加しながら電子移動して水素分子が生成する Heyrovsky 反応



でも進むことが知られている。ここでは、電子移動反応として最も単純でよく知られた白金電極上での Volmer 反応について主に解析した。上記反応式の左向き反応が燃料電池内の反応である。

[Pt/H<sub>2</sub>O 界面モデル]

燃料電池の水素極のモデルとして図 3.1.1-1 のように、白金電極は Pt(111)  $3 \times 2\sqrt{3}$  表面を用い、単位セルに白金 12 原子の層を 3 層重ねた。系は 3 次元の周期境界条件下に置いた。この白金スラブの間に液体の水 48 分子を置いた。

[吸着水素からヒドロニウムイオン生成の電子移動反応(Volmer 過程)]

水素分子を Pt/H<sub>2</sub>O 界面に存在させると、容易に白金原子の top サイトで解離し水素原子となり、Tafel 反応(式 3.1.1-3)が起こることがわかった。解離した水素原子は、安定な fcc サイトへと移動して吸着される。

この状態でシミュレーションしても、吸着水素は Volmer 反応(式 3.1.1-2)を起こさないので、反応を加速するために、図 3.1.1-2a のように、Pt の片面の on-top 位置のすべてに H 原子 (12 原子)を吸着させた。この系について、温度 300 K で第一原理分子動力学計算を行った。その結果、同図 b のように、シミュレーション開始後 0.1 ps 程度で表面吸着水素原子が水分子と反応して H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンとして溶液中に取り込まれる。生成された水素イオンはプロトン・リレー機構によって溶液中を伝播していく(同図 c, d)。このシミュレーションでは Heyrovsky 反応(式 3.1.1-4)は観測されなかった。

このように燃料電池の水素極で起きる素反応の詳細過程をシミュレーションにより明らかにしたが、それぞれの素過程の速度定数を定量的に求めるには至っていない。実際の電気化学系とは異なる点がある。一つは、Pt スラブの両面が同じ水層に接していることであり、もう一点は本システムでは、Pt 電極に実質的に電位はかかっているが、外部から積極的に制御していない点である。そこで次に述べるように、効率的に電位制御できる方法を開発した。

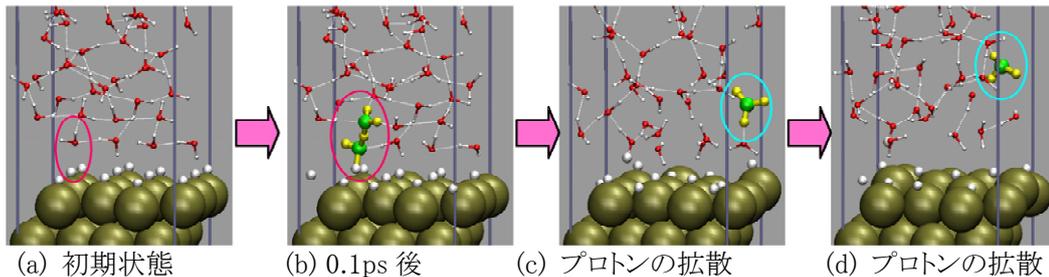


図 3.1.1-2 燃料電池の Volmer 反応過程に対する第一原理分子動力学計算。赤球は酸素原子、白球は水素原子、黄球は白金原子。H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>と H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>の酸素原子は緑色で示した。

(2)研究成果の今後期待される効果

水素極での反応を実際に目でみるように再現できたことは意義深いものであり(当時には類例がなかった)、詳しい今後の効果については、3.1.5 の酸素極のあとに述べる。

3.1.2 有効遮蔽体法(ESM)の開発

(杉野グループ)

(1)研究実施内容及び成果

電極溶液界面は酸化還元反応を促進する特殊な場を提供する。表面近傍には電気二重層が形成され大きな電位勾配が存在するため、電子移動を伴う反応種のエネルギーは二重層内外で大きく異なる。また、電極表面の触媒機能が反応活性を高める。一方、水の構造・機能が反応の促進・抑制に寄与する。これらの因子により電極反応は大きな影響を受け、その結果例えば水素発生反応は白金表面で著しく反応が促進されることが知られている。その定量的な側面を知るためには、この界面電気二重層を的確にモデル化する必要がある。しかしこれまでのところそれを可能にするような計算手法は存在しない。そこで本研究では、このモデル化を可能にするような新たな第一原理的計算手法を確立し、その計算手法を他グループと共に電子移動反応に適用することを目指した。その結果十分高効率な計算が可能になり、それを用いて次節 3.1.3 で述べるように白金表面上での水素発生反応の過程を計算することに成功している。

電気二重層をすべて原子レベルから扱うことはもちろんできないので、いかに遠方の水の効果を簡単に表し、電極表面と近傍の水だけを扱うかを考える必要がある。その際、表面近傍に電位勾配をいかに与えて電気二重層をモデル化できるかが肝心である。このようなモデル化の試みは世界各地で行われてきたが、我々は図 3.1.2-1 に示した有効遮蔽体 (Effective Screening Medium; ESM)法と呼ばれる方法を新たに開発し、電極・水界面に電場 (電位差) をかけて電気二重層を第一原理的にモデル化することに世界に先駆けて成功した。

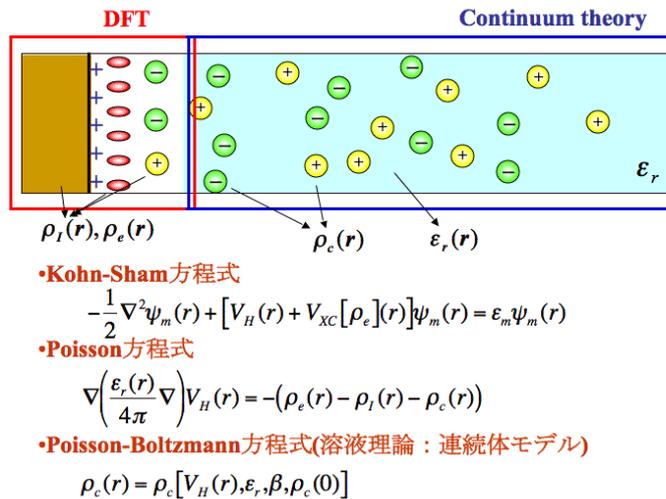


図 3.1.2-1 有効遮蔽体(ESM)法の基本原理

この ESM の基本的な考え方は図 3.1.2-1 に示すようにまず、界面から離れた場所の溶液の効果を連続体で表すところにあり、界面付近はその連続体を境界として取り入れつつ電子状態を第一原理的に取り扱う。溶液効果は水の分極効果と電解質イオンの遮蔽効果の和として取り扱い、それぞれ比誘電率  $\epsilon$  (78.6) とマクロなイオン濃度  $\rho$  を用いて連続体的に取り扱う。なお、次節 3.1.3 の計算では比誘電率を無限大にとってより簡単化して(コンデンサモデルを用いて)シミュレーションを行っている。図 3.1.2-2 のように ESM では次に、界面に過剰電子を導入することにより電気二重層を表現する。分子動力学計算を行いしばらく時間がたつと、水中の電場を打ち消すように界面付近の水が分極する。この水の応答により電気二重層が自然に形成され、電極触媒反応が起こる場が用意されることになる。なお、この界面過剰電子が水和した水素イオン等と結合すれば、それが電気二重層で起こる電気化学反応を現実的にシミュレートしたことになる。

## Charging up with the ESM model

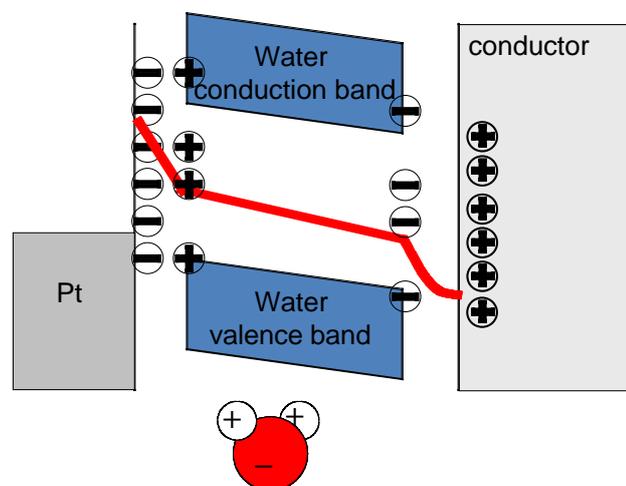


図 3.1.2-2 ESM 法における過剰電荷の導入と電気二重層の形成

この ESM と類似の考え方はこれまでいくつか提唱されてきたが、ESM が初めて成功した理由は、それら類似の方法は実際には数値的に不安定あるいは非効率であるためであると考えられる。ESM の特長は効率化のためにポアソン方程式をグリーン関数法を用いて解析的に表す点にあり、そのことにより既存の第一原理プログラムをほとんど変更することなく適用することが可能である。過剰電子を加えた場合、数値的に多少不安定になる傾向があるが、その影響はあまり深刻な問題ではなく、計算の繰り返し時間が少し増えるだけの影響しか与えない。

なお、この ESM 法は電気二重層だけでなく他の表面・界面系にも広く適用可能である。例えば表面と STM 探針間に電場がかかっている系や、ゲート電圧がかかっている系にも適用可能である。またそれだけでなく超高真空中の表面の計算の効率化も達成することができる。そのため現在様々な応用が行われている。

### (2)研究成果の今後期待される効果

この研究の結果確立された計算手法 (ESM) は、一般的であり柔軟なモデリングを可能にしているので、これから表面・界面の計算に広く用いられることが予想される。また ESM の考え方はかなり単純で数値的に取り扱いやすいため、さらに発展させることにより、より広い問題に適用されるものと考えられる。この計算手法の開発は当初燃料電池計算を念頭に行われたが、予想以上に適用範囲の高い新たな計算手法となったことは特筆すべきである。

### 3.1.3 水素電極反応の電位制御第一原理分子動力学計算による解明

(森川グループ、杉野グループ、岡本グループ、池庄司グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

水素極の反応機構については、3.1.1 節ですでに述べたが、電位制御の第一原理分子動力学計算の対象としては、電子移動反応として単純な、水素発生反応の第一段階である Volmer 反応(式 3.1.1-2)をとりあげた。第一原理計算のプログラム STATE に ESM 法を導入した。当初は、周期境界条件下でスラブを帯電させる簡便な手法も検討したが、その方法では電極として用いる金属スラブの両面に分子を吸着させる必要が出てくるため計算規模が大きくなり、効率的でなかった。そこで ESM 法を取り入れて、金属スラブの片面は電場がかからないような境界条件を用いることにより、計算効率を上げた。

[Pt/H<sub>2</sub>O+プロトンのモデル]

プログラムの並列度や計算時間を考慮して、可能な最大のサイズとして、すでに示した図 3.1.2-1 のような単位セル(8.38Å x 9.67Å x 27.75Å)を用いた。電極表面としては Pt(111) 3x2√3 表面を用い、単位セルに白金 12 原子の層を 3 層重ねた。この白金スラブ上に、密度が 1 g/cm<sup>3</sup>となるように液体状態の水分子 32 個を置いた。さらにヒドロニウムイオンを形成させるために、水層中に水素原子を1個入れた。その上に真空層を挟んで、誘電率∞の ESM すなわち金属を置いた。白金層の下には真空層を挟んで、誘電率1の ESM すなわち真空を置いた。2 つの ESM に挟まれた部分を単位セルとして 3 次元の周期境界条件下にある。なお、図 3.1.2-1 に示した単位セルの境界、水表面近くには、計算をスムーズに行うために、電子及び原子に対して付加的なポテンシャルを追加している。

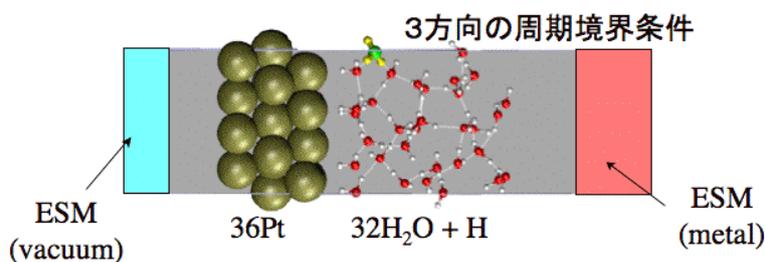


図 3.1.2-1 電位制御を伴う電極反応の第一原理分子動力学計算の基本セル

[電位制御した水素発生の電子移動反応]

DFT 計算の電子数を中性より  $n$  だけ大きくすると、正電荷が  $n$  だけ ESM(metal)に誘起される( $n$  は整数である必要はない)。本系ではフェルミ準位の軌道は白金金属側にあるので、追加された電子は白金スラブに入る。正電荷が ESM(metal)にあるので、これとコンデンサを形成して白金スラブの水側に電子は集まる。このようにして、白金と水層の間に電気二重層が形成される。

まず系にヒドロニウムイオンもなく、かつ系に電荷も与えていない時は、図 3.1.3-1a のように白金表面にある水分子はランダムな方向を向いている。ゼロ電荷点(PZC)である。ヒドロニウムイオンを入れ負電荷を与えると、同図 b のように水素原子が白金電極(水側の表面が負に荷電している)に向けた配向をとり、水分子は層構造となる。このような層構造により電極近くで水の密度は増大するが、このことは X 線散乱の測定 [M.F. Toney et. al., *Nature*, 368, 444 (1994)] からも予測されていた。

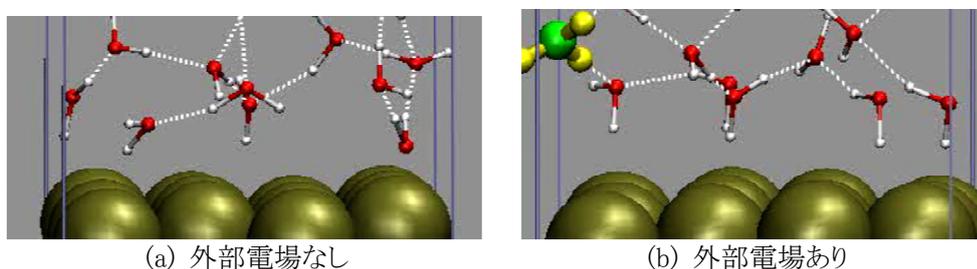


図 3.1.3-1 白金電極近傍の水分子の配向

このようにして、白金表面の電荷を図 3.1.3-2 のように時間的に増大させると(赤線)、水の平均的なダイポール(緑線)は白金電極の方を向く。その結果、外部からの電場を遮蔽し、より多くの電荷を注入できる。すなわち、電極表面近くの電気二重層の電位勾配をより大きくできる。白金と最近接の水素原子の間(Pt-H)の距離(青線)をモニタリングしていると、

-0.95 の電荷を与えた時に(シミュレーション開始後 5.3 ps)、Pt-H 距離が 2.2 Å から 1.6 Å 程度に短くなり、ヒドロニウムイオンから水素原子が離れ、白金原子上に吸着したことがわかる。この時、白金の表面電荷量と吸着した水素原子の部分電荷量を見ると、白金から水素原子に電子移動したことがわかる。このようにして、水素発生反応の第一段階である Volmer 反応が起きたことが確認できた。

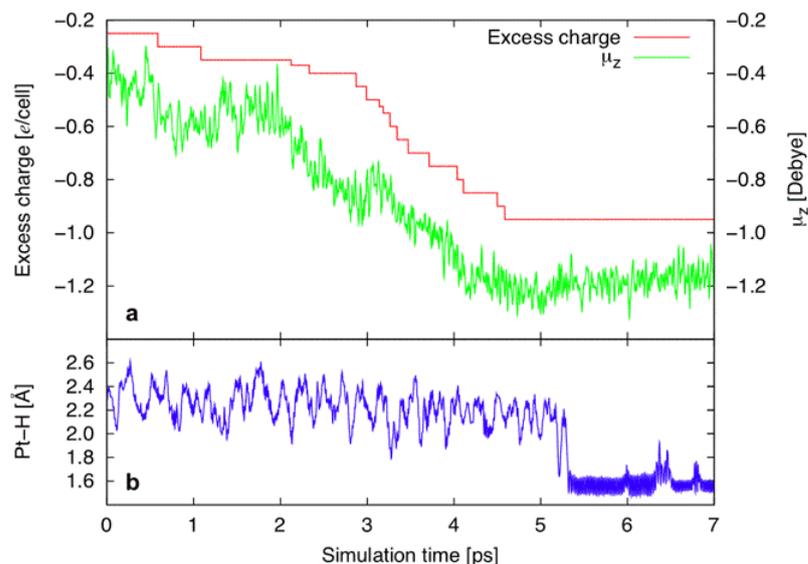
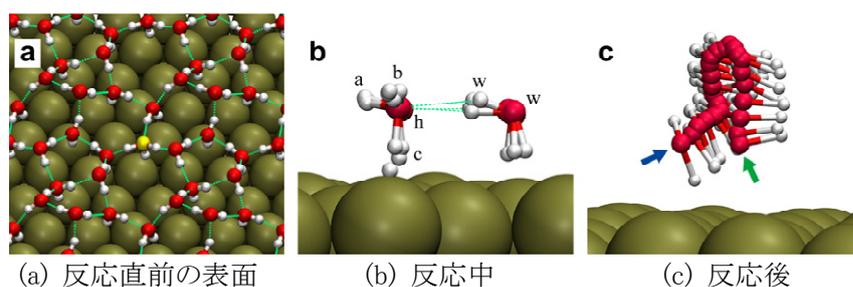


図 3.1.3-2 表面電荷量(赤)、水ダイポール(緑)、最短 Pt-H 距離(青)の時間変化。

このシミュレーションで得られた電子状態を詳しく解析すると、ヒドロニウムイオンの最低非占有軌道(LUMO)が金属表面の d バンドと強く相互作用し、電子が金属側から分子側に移動する様子が明らかになった。また、この反応が水の挙動と電位差の働きにより著しく促進されていることが解り、なぜ白金上の水素発生反応が極めて速いのかという問題の解決に重要な手掛かりを与えた。

この計算で、反応した時の電極表面の電荷量はわかるが、それがどのような電位なのかはすぐにはわからない。電気化学的な実験では、本計算のように単極の反応だけを見る場合は、参照電極を使う。今回の計算では白金の電位(白金由来であるフェルミ準位)は、ESM(真空)を基準にすると、反応系を構成していないバルクの白金の電位と同じである。すなわち、白金は電子溜りとして機能している。溶液側の酸素位置での静電ポテンシャルを求めて、吸着反応が-0.8 V (SHE 基準)で起きたことがわかった。標準状態では 0 V (SHE)で起こる反応がこのように大きな過電圧が必要となったのは、ピコ秒オーダーという非常に短時間で反応を起こす必要があったからである。このような過電圧から、電極反応の早さを表すパラメータである交換電流密度が予測できる。

実験的に得られる電子移動反応の早さは、電子が実際に電極からプロトンに移動する早さでなく、吸着過程やその周りの溶媒分子の再配向などを総合した動的な遅れが測定されている。反応(水素吸着)前には、図 3.1.3-3a のように白金表面で水の水素結合が発達してプロトンが電極表面に近づきやすい状態となっている。ヒドロニウムイオンの酸素原子はバルクの水の中では水素結合を持たないが、反応直前では同図 b のように水分子が結合していて、それは不安定な活性化状態になっていると予想される。反応後は、水素原子を遊離したヒドロニウムイオンは中性の水分子となるが、酸素原子が電極側(負に荷電)を向く不安定な配向にあり(緑色矢印)、これは同図 c のように一度水のバルク側に移動し、向きを変えて水素原子を電極に向けて再配向する(青色矢印)。



(a) 反応直前の表面 (b) 反応中 (c) 反応後

図 3.1.3-3 電子移動反応前後の水分子の挙動。

(c)では吸着水素原子を離した水分子の挙動を示した。

## (2)研究成果の今後期待される効果

今回の計算では、最も単純で良く知られた反応である水素発生反応を例にして、その最初のステップの反応電位、過電圧、交換電流密度などの電気化学反応を表す基本パラメータがシミュレーションから得られることがわかった。この計算の拡張として、(100)や(110)などの異なる表面、あるいはキックやステップを含む系などに簡単に拡張できる。さらに異なる金属、合金電極などの系をも対象にできる。今回の計算では計算負荷が高く、さらなる拡張はできなかったが、今後の計算機の進歩、特に並列的に種々の条件の計算を同時に行うことで、電極の材料探索や反応系の改善に向かうことができる。このような意味で、正確な電極反応のシミュレーションができたことは、非常に大きな波及効果がある。燃料電池では酸素極と白金量の削減が課題であり、この問題にも適用することができる。そのための試みは別の項で述べる。

以上のようにして、有限温度での電圧バイアス下での wet な(溶媒を含む)電極反応の第一原理シミュレーションを世界で初めて可能にした。このシミュレーションで得られた電極反応のパラメータは階層的なシミュレーション(4)と組み合わせて燃料電池の総合的な性能予測に用いることができる。

今後の課題としては、基本的なシミュレーションはできたが、電気化学パラメータをより正確に求めるには、さらなる理論的考察と、バルク水の増加(例えば、古典分子動力学とのハイブリッドにする)など計算上の工夫が必要である。

### 3.1.4 電位制御第一原理分子動力学計算による表面電気化学系 (森川グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

##### [SHE 基準の電極電位の決定]

前節 3.1.3 で、シミュレーション中の電極電位について言及したが、その決定方法について詳細を述べる。図 3.1.4-1(a)に、Pt スラブに与える電荷を変えたときの Pt 層と水層の電子の感じる相対的な静電ポテンシャルを示す。溶液側の静電ポテンシャルを位置の関数として単純に求めると、非常にばらつきが大きくなる。そこで、Pt 原子位置での静電ポテンシャルを基準として、酸素原子位置での静電ポテンシャルの平均値を Pt 表面からの関数として計算した。Pt 層は金属であるので、内部のポテンシャルは一定になるが、この図が示すように、水中の静電ポテンシャルも、Pt 表面からの距離によらず、ほぼ一定となっていることがわかる。これは、水の誘電率が大きく、水中の電場がほぼ遮蔽されているためである。黒い点線は水中のヒドロニウムイオンがなく、Pt スラブも中性である場合、すなわち Pt 層と水層が共に中性である場合の静電ポテンシャルである。赤い実線は、全系の電荷は中性であるが、水中にヒドロニウムイオンがある場合の静電ポテンシャルを示す。この図が示すように、ヒドロニウムイオンがある場合の水中のポテンシャルは、ない場合に比べてやや深くなっている。すなわち、電極電位が負の方向に動いている。これは、水中に水素原子が溶け込むと、電子が金属電極に移動して、ヒドロニウムイオンは正に帯電し、Pt 電極は負に帯電していることを示している。さらに、余分な電子を Pt 層に加えていくと、Pt 電極はさらに負に帯

電し、電子の感じる水層の静電ポテンシャルは電極上の静電ポテンシャルに比べてさらに深くなっている。図 3.1.4-2(b)に Pt 電極に与えた電荷と水層中の電子の感じるポテンシャルとの関係を示す。水層と Pt 層が共に中性である場合の静電ポテンシャルをゼロ電荷点 (point of zero charge, PZC) であるとする、この図から、電極電位を導出することが可能である。すなわち、電荷を与えていない時が PZC に相当するから、今回の Volmer 反応は  $-1.0\text{V}$  (PZC 基準) で起きていることがわかった。白金の PZC は  $-0.23\text{V}$  (SHE) であるから、反応は  $-0.8\text{V}$  (SHE 基準) で起きたことになる。

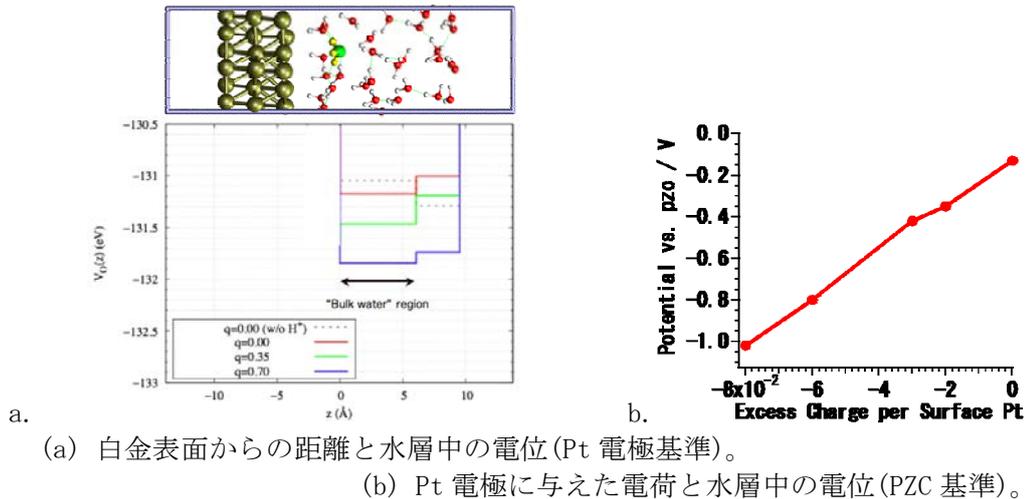


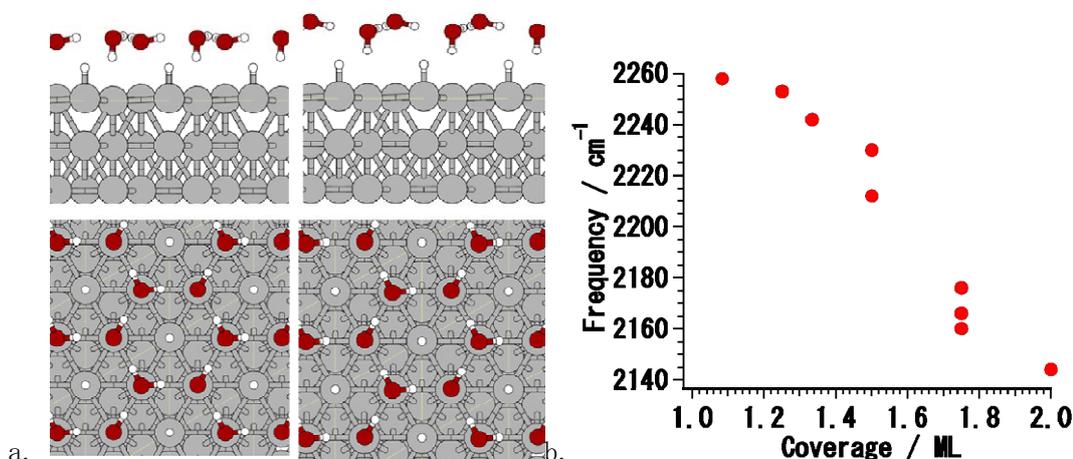
図 3.1.4-1 水層中の電子の感じる静電ポテンシャル。

[吸着水素の振動数解析]

次に、この手法を用いて、電気化学反応の最も基本的な問題である、Pt 電極上での吸着水素の挙動について研究を行った。サイクリックボルタモグラムなどの実験から、水素発生の電位よりも高い電位で Pt 表面上に水素が吸着し始めることが知られている。この水素は under potential deposition (upd) 水素と呼ばれており、Pt 表面上の hollow サイトに吸着すると考えられている。さらに、電極電位を負にすると、on top サイトにも水素が吸着し始め、over potential deposition (opd) 水素と呼ばれている。この opd 水素が水素発生反応の反応中間体であると考えられている。北大の大澤、国松らは、この opd 水素の振動モードを表面増強赤外吸収 (Surface Enhanced InfraRed Absorption Spectroscopy, SEIRAS) を用いて観測した。それによると、水素発生電位付近で、 $2096\text{ cm}^{-1}$  の振動モードによる赤外吸収スペクトルが観測され、電位を負にするにしたがって強度は強くなると共に、振動数が低くなる。振動数の変化は  $94\sim 184\text{ cm}^{-1}/\text{V}$  とかなり電位依存性が大きい。これらの現象について、第一原理シミュレーションを行い、水素原子の吸着状態、振動モード、さらには、界面での電場の影響について調べた。

まず、Pt(111)表面と真空との界面において水素の吸着状態を調べたところ、fcc-hollow サイトが最も安定で、atop サイトはそれよりもわずかに  $3\text{ kJ/mol}$  不安定であることがわかり、最初に fcc-hollow サイトに吸着し、その後 atop サイトに吸着するという実験結果と定性的に一致した。振動モードについては、fcc-hollow サイトに吸着した水素は  $1155\text{ cm}^{-1}$ 、atop サイトに吸着した水素は  $2272\text{ cm}^{-1}$  の振動数になり、atop 水素の振動モードは opd 水素として観測された  $2096\text{ cm}^{-1}$  と比較的良い一致を示した。次に、電極電位の振動モードに対する依存性を調べた。図 3.1.4-2(a)に示すように、atop に吸着した水素の存在する状態で電極電位を変えた場合の Pt-H の振動数について計算を行った。水の影響を取り入れるために、bilayer 構造の水が一層、Pt 表面を覆ったモデルを用いた。その結果、 $0\text{ V vs. pzc}$  の場合は  $2299\text{ cm}^{-1}$ 、 $-0.74\text{ V vs. pzc}$  の場合は  $2279\text{ cm}^{-1}$  となり、振動数の電位依存性としては

27 cm<sup>-1</sup>/V 程度であることがわかった。これは、上に述べた実験的な結果である、94~184 cm<sup>-1</sup>/V に比べてかなり小さく、振動数の変化は電位の影響ではないことが明らかとなった。実験では、電極電位を下げるにしたがって水素の吸着量も増えている。そのため、水素の被覆率の変化によって振動数が変化しているとも考えられる。そこで、吸着水素の振動モードの被覆率依存性について調べた。ここでは、atop 吸着水素の振動モードを調べたいので、仮想的であるが、1 ML 以下ではすべての水素が atop サイトに吸着している場合、1 ML 以上では atop サイトに加えて fcc-hollow サイトに吸着している構造を仮定して計算を行った。その結果、図 3.1.4-2(b)に示すように、特に fcc-hollow サイトと atop サイトの吸着水素が混在する状況下では atop 水素の振動モードの被覆率依存性が非常に大きいことが明らかとなった。このことから、実験的に観測される opd 水素の振動数の電極電位依存性は被覆率の影響が大きいことがわかった(被覆率は電位の関数である)。



(a) 水と吸着水素の位置。赤球:O, 白球:H。 (b) 振動数の水素被覆率依存性  
 図 3.1.4-2 Pt 電極表面上に吸着した水素の状態と振動数の水素被覆率依存性。1 ML 以下ではすべての水素が atop サイト、1 ML 以上では atop サイトに加えて fcc-hollow サイトにも吸着している。

## (2)研究成果の今後期待される効果

以上述べたように、電極電位を制御した電極界面の第一原理シミュレーションが可能になった。様々に実験的な研究が行われてきたが、その実験結果を電極電位の関数として解析する手法が確立した。さらに、電気化学反応で基本的な水素発生反応の中間体と考えられている opd 水素の吸着状態、および、振動状態の電極電位依存性についておこなった第一原理シミュレーションは、実験的な状況を良く再現することに成功し、さらに、実験的には不明であった振動モードの電極電位依存性の要因を理論的に明らかにすることが出来た。今後は、様々な電気化学的反応について、本手法を適用することにより、実験的には原子スケールの理解が不可能であったような現象について、理論的な解明が可能になると期待できる。さらに、電気化学反応を支配する重要な要因について明らかにしていくことによって、より有用な電極触媒を開発する指針が得られると期待できる。こうして、本シミュレーション手法が燃料電池や太陽電池、水の光分解反応など新産業の創生やエネルギー問題の解決に波及効果があると期待できる。

### 3.1.5 燃料電池の酸素極の第一原理分子動力学計算

(岡本グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

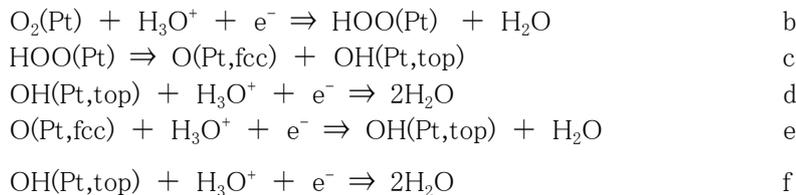
燃料電池の酸素極では、酸素分子の 4 電子還元



が起こることが期待されている(酸性中)。しかし、この 4 電子反応の速度が十分には早くなく、上式から期待される出力電圧が出ない問題がある。十分な速度を得ようとすると、多くの白金が必要となる。特に、白金代替材料の探索でこの点が問題となる。ここでは、ESM による電位のあらわな制御は行わないで、有限温度、周期境界条件での第一原理分子動力学計算を STATE で行い、2 種類の反応系についてその反応過程を解析した。

#### [O<sub>2</sub>-Pt(111)系]

計算モデルは、種々の条件で計算するためにやや小さなシステムを用いた。Pt 層を 6(原子/層)×3(層)の薄膜、水溶液層を 16 個の水分子、さらに反応物として 1 個の O<sub>2</sub> 分子が side-on に吸着した構造に周期的境界条件を課した。さらに、1 個または 2 個の H 原子を水分子に付加することで溶液層中にヒドロニウムイオンを導入した。以後、1 個または 2 個のヒドロニウムイオンを入れた計算モデルをそれぞれ 1 プロトンモデル、2 プロトンモデルと呼ぶことにする。2 プロトンモデルの初期状態は図 3.1.5-1a に対応している。1 プロトンモデルとしては同図 a の上方のプロトンが水分子のままである構造を用いた。計算モデル全体は中性に設定してあるので、溶液層中のヒドロニウムイオンの正電荷を補償するために負電荷が Pt 層表面に誘起されている。従って 2 プロトンモデルは 1 プロトンモデルよりも Pt 表面に多くの負電荷が存在しているため、より負の電位、すなわちより激しい還元雰囲気であらわすことになる。あらわには電荷を入れていないが、実質的には表面電荷と電位が変化している。1 プロトンモデルと 2 プロトンモデルの挙動を温度 363 K で第一原理分子動力学計算で追跡した。1 プロトンモデルに対して 3000 ステップ(3.6 ps)まで計算したが吸着 O<sub>2</sub> とプロトンは反応しなかった。一方、2 プロトンモデルでは 1.3 ps で OOH(ad) を生成する(同図 b)。これが Pt 表面上でより安定な吸着種である O(fcc) と OH(top) に速やかに分解する(同図 c)。さらに上方のプロトンが電極側に移動して、OH(top) と反応する(同図 d) と水分子が生成する。引き続いて、ここまでの生成物である O(fcc) に対して、新たに 1 プロトンモデルと 2 プロトンモデルの分子動力学シミュレーションを行ったところ、1 プロトンモデルでは 2000 ステップ(2.4 ps)まで反応は起きていない。一方、2 プロトンモデルでは 0.5 ps で O(fcc) とプロトンが反応した(同図 e)。以上の計算結果から、酸性条件下での Pt(111) 面上での O<sub>2</sub> 分子の還元経路は



であると、このシミュレーションでは示された。

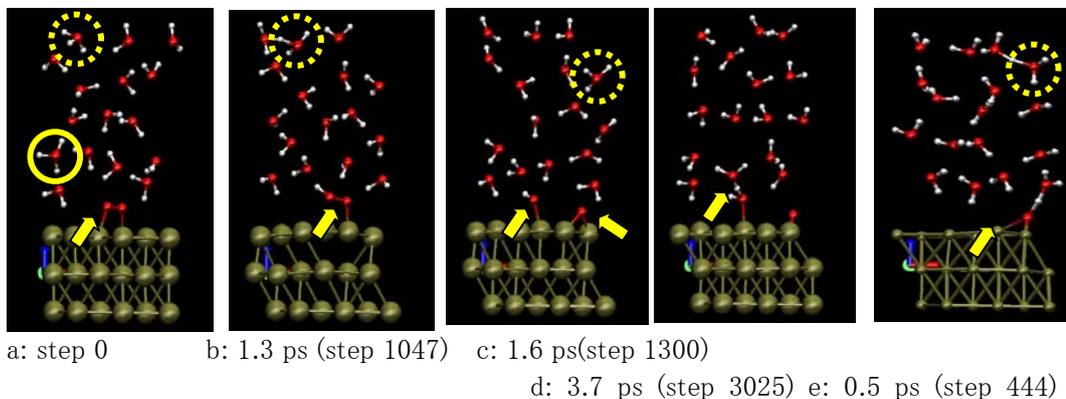


図 3.1.5-1 酸素の電極反応(2プロトンモデル)。反応種を矢印で示した。  
ヒドロニウムイオンは黄色の丸の中にある。

上記の計算では、OH(top)は1プロトンモデルで反応したが、 $O_2(\text{Pt, top-bridge-top})$ と $O(\text{fcc})$ は2プロトンモデルで反応した。従って OH(top)は  $O_2(\text{t-b-t})$ や  $O(\text{fcc})$  に比べて還元反応が起こりやすいことを示している。ところで、Pt(111)面上での O 原子は吸着サイトによって安定性が大きく変化することが知られている。すなわち、 $O(\text{top})$ は不安定で  $O(\text{fcc})$ が安定である。 $O(\text{hcp})$ は両者の中間の安定性を示す。そこで、 $O_2(\text{t-b-t})$ と  $O(\text{hcp})$ あるいは  $O_2(\text{t-b-t})$ と  $O(\text{fcc})$ が同時に吸着した系について、2プロトンモデルでの第一原理分子動力学シミュレーションを行うことで、吸着子間の還元されやすさの度合いを調べた。まず、 $O_2(\text{t-b-t})$ と  $O(\text{hcp})$ ではシミュレーション開始後 0.2 ps で  $O(\text{hcp})$ がプロトンと反応して OH(top)を生成した(図 3.1.5-2a)。一方、 $O_2(\text{t-b-t})$ と  $O(\text{fcc})$ では 2.0 ps で  $O_2(\text{t-b-t})$ と反応した(同図 b)。この後、O 原子と OH に分かれるが、このモデルでは表面に他の O 原子が吸着しているために、生成した O 原子は安定サイトである fcc へ緩和できず、不安定な top サイトに留まる。その後、残ったプロトンが表面へ移動して、 $O(\text{fcc})$ や OH(top)ではなくて  $O(\text{top})$ と反応して OH(top)が生成した(同図 c)。これらの結果から、プロトンによって還元されやすい表面吸着子を順番に左から並べると、 $O(\text{top}) > \text{OH}(\text{top}) > O(\text{hcp}) > O_2(\text{t-b-t}) > O(\text{fcc})$ となった。すなわち、今回の計算からは  $O(\text{fcc})$ の還元が Pt(111)面上の還元反応全体の律速反応であると推定された。

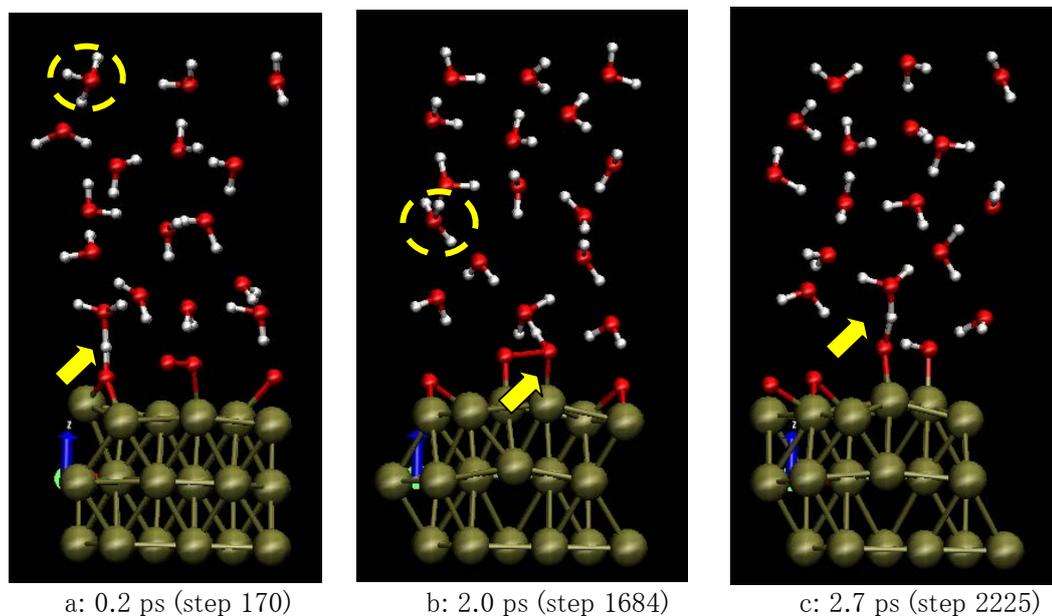


図 3.1.5-2 Pt(111)面での酸素分子と酸素原子共存時の還元過程。

#### [Pt<sub>2</sub> on defect C]

固体高分子形燃料電池の触媒には白金系金属が使用されるが、これは燃料電池のコストを上昇させ、その普及にとって課題の1つとなっている。貴金属の使用を極小化する、あるいは安価な元素による新触媒の開発に対してシミュレーションが貢献していくことは今後、重要度を増していくと考えられる。ここでは、そのような新触媒につながるアイデアとして、図 3.1.5-3 のようなグラファイト上に金属ダイマーを埋めたモデル触媒構造に関して還元作用の有無を検討した。

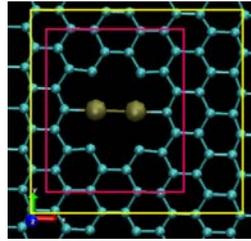


図 3.1.5-3 グラファイトシートに埋め込まれた金属ダイマーの触媒モデル。

まず、金属ダイマーとして  $\text{Ni}_2$ ,  $\text{Ru}_2$ ,  $\text{Pd}_2$ ,  $\text{Pt}_2$ , と  $\text{Au}_2$  の5つを取り上げ、このなかで次の2つの基準を同時に満たすものを選ぶ。

- (基準 A) 金属ダイマーの安定性
- (基準 B) 金属ダイマーの酸素還元性

基準 A は、金属ダイマーをグラファイトから取り出すエネルギーと金属ダイマー自身の結合エネルギーの和の半分が、実際の触媒物質の安定度 (5.47 eV) 以上となるようにした。基準 B は前駆体  $\text{O}_2$  分子と中間体 O 原子の (真空中での) 金属ダイマーへの吸着エネルギーが、現実の触媒である 3 つの Pt 表面でのそれらに近いかどうかで評価する。

計算結果は以下ようになった。基準 A は  $\text{Au}_2$  以外の4つの金属ダイマーが満たす(図 3.1.5-4a)。基準 B は  $\text{Pt}_2$  と  $\text{Pd}_2$  の2つの金属ダイマーが満たす(同図 b)。したがって、基準 A と B を同時に満たす  $\text{Pt}_2$  と  $\text{Pd}_2$  が触媒候補となる。同図aは金属ダイマーのみを考慮した吸着エネルギーで、この場合は  $\text{Pt}_2$  だけが Pt 表面での値に近い。一方、同図 b は金属ダイマーと担体であるグラファイトを考慮した吸着エネルギーで、この場合、 $\text{Pd}_2$  のエネルギーが低下して Pt 表面での値に接近していることが分かる。

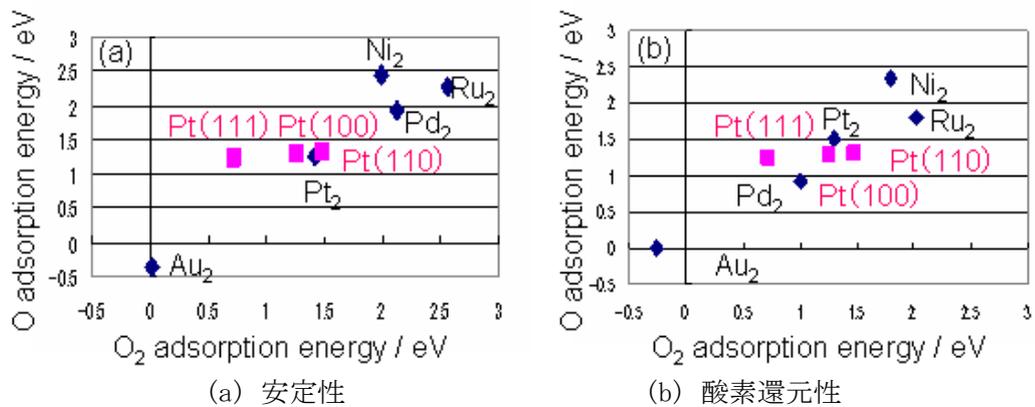


図 3.1.5-4 金属ダイマーの選定基準

そこで、第2段階として、 $\text{Pt}_2$  分子に対して一連の第一原理分子動力学シミュレーションを行い、グラファイトに埋め込まれた  $\text{Pt}_2$  ダイマーの酸素還元作用の有無を調べた。計算結果は以下ようになった。まず、 $\text{Pt}_2$  上で  $\text{O}_2$  分子がプロトンによって還元されて  $\text{OOH(ad)}$  が生成する。 $\text{OOH(ad)}$  は不安定な過酸であるが、自発的には分解しない。これは上記の  $\text{Pt}(111)$  面と全く異なる。この  $\text{Pt}_2$  ダイマーの触媒モデルでは  $\text{OOH(ad)}$  の位置が時間の経過とともに少し変化すると、 $\text{OOH}$  は Pt ではなくて炭素と相互作用することになる。しかしこの相互作用は弱いので  $\text{OOH}$  は side on の配置を維持できず OH 側を溶液に突き出した end on に近い配置となる(図 3.1.5-5a)。そしてプロトンはプロトン・リレーにより  $\text{OOH}$  の下側の酸素を攻撃する(同図bとc)。そして  $\text{HOOH}$  を生成する(同図d)。生成後、 $\text{HOOH}$  は  $\text{Pt}_2$  から離れて溶液中を漂う。これは、この触媒モデルでは2電子還元反応が起こることを示す。しかし実際の触媒としては、 $\text{OOH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HOOH}$  ではなく  $\text{OOH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$

のような4電子還元につながる反応が起きることが望ましい。そこで初期構造を変えてさらに2回シミュレーションを行ったが、いずれもHOOHが生成する結果を得た。一方、Pt<sub>2</sub>上で酸素原子が吸着した場合をシミュレーションすると、OHを経てH<sub>2</sub>Oへ還元されることが確認された。

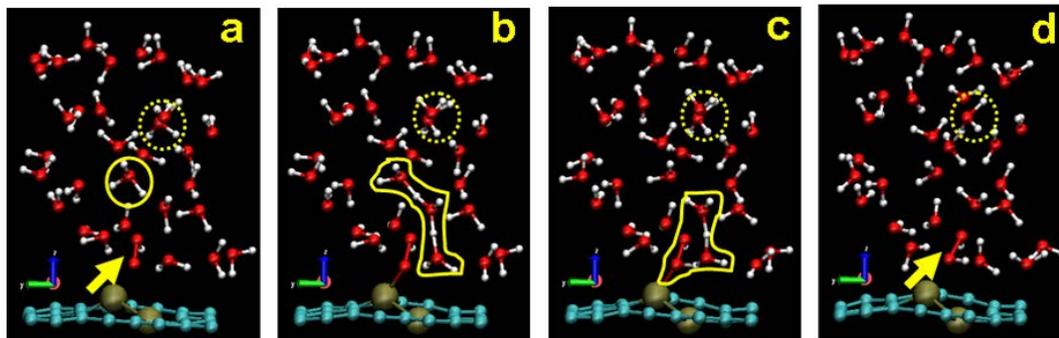


図 3.1.5-5 グラファイト上の Pt<sub>2</sub> による酸素分子の還元。(a-d は本文参照)

## (2)研究成果の今後期待される効果

固体高分子形燃料電池は持続可能な社会における主要なエネルギー源として期待され、その触媒開発は既に数 10 年の歴史を持つが、現在実用化されている触媒は高価な白金系金属を使用するものに限定される。このため固体高分子形燃料電池の普及には経済上の困難がある。そこで、白金のような希少元素を用いず、安価な材料からなる新触媒の開発は社会への波及効果が大きい。特に、反応速度が遅いためにより多くの白金を必要とする正極において非白金系触媒の潜在的インパクトは大きい。しかし、触媒開発の歴史を鑑みるなら非白金系触媒の開発とは、ある意味、無理筋で錬金術的であり、ハイリスク・ハイリターンの研究開発であると言えよう。化学的に困難な課題であるため、実験的な取り組みだけでなく、無理を通すための道理を見つける理論的アプローチが必要である。そこではまず、なぜ白金触媒で酸素還元反応が進行するのかという電気化学において根源的な謎が問われなければならない。本研究では第一原理分子動力学計算によって Pt(111) 表面では最初の還元反応とほぼ同時に O-OH 結合が切断されることが分かった。このため HOOH 生成という 2 電子還元反応が抑止される。また静的な第一原理計算によると、各段階の還元反応熱から O や OH という表面に吸着した反応中間体の平衡電位が正の値に留まることがわかった。これは O や OH の表面吸着エネルギーが大きすぎ、また小さくもない適当な値にあることが、O や OH が表面で被毒せず Pt(111) 面を触媒として機能させていることを意味する。さらに上で述べたグラファイトに埋め込まれた金属ダイマーのような仮説的な触媒構造での酸素還元作用の有無を明らかにすることも可能である。このように、密度汎関数法に基づいた第一原理計算による原子レベルからの物質シミュレーションは今後、触媒開発において実験を補完するツールとして広く用いられることが期待される。

### 3.1.6 時間依存密度汎関数法(TDDFT)による電子移動過程

(杉野グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

電極反応は電子移動過程を伴う化学反応であり、電子移動と原子変位がカップルした量子動的過程である。電極反応は通常、断熱近似に基づき電子と原子の自由度を分離して取り扱うが、この近似は常に正当化されるわけではない。すなわち断熱近似の下では電子移動は瞬時に起ると仮定する。しかし電子移動がトンネル領域にある場合など移動に有限の時間がかかる場合があり、その場合、非断熱効果を正しく取り入れる必要がある。これは長らく未解決になっている問題であり、燃料電池反応(電極反応)の重要性が増すにつれて顕在化している。

従来は配置間相互作用法(CI)などの手法をもとに計算が行われてきたため計算に多大

な時間がかかり、系統的な研究はなかなか進んでいない。しかし最近では時間依存密度汎関数法(TDDFT)などの励起状態を扱うための理論体系が整備されたため、この非断熱量子ダイナミクスに必要な計算量を劇的に減少させられる可能性がある。すなわち、TDDFT を用いれば電子密度の時間発展を計算できるため、そこから状態間の相互作用(非断熱結合)を導き出すことができる。その方法を世界に先駆けて確立することが研究の目標である。

本研究ではまず、線形応答理論を修正するための新たな方法を開発して電子移動を伴う励起エネルギーの精度を向上する方法をまず確立し、さらにそれを用いて非断熱結合を求めるアルゴリズムの開発を行った。その結果を小さな分子に適用することにより十分な精度が出ていることを確かめ、さらに励起状態のダイナミクス計算を行った。この計算に要する計算量は十分に少なく、より複雑な(電極反応を含む)酸化還元反応等にも適用可能であることが分かってきた。

この手法は、原子核を仮想的に変位させたときに電子系がどのように影響を受けて励起状態成分が混ざるかを、修正線形応答理論により精密に求める方法である。これまで確立されている CI 等の量子化学計算に比べ計算量は劇的に少なく、しかも Slater 遷移理論に基づく経験的な方法と異なり理論的な基盤がしっかりしている。我々が採用したアルゴリズムは、基本的には Chernyak と Mukamel により考案され、Baer により試されたものであるが、それを密度行列理論と組み合わせることにより数値精度と効率を格段に向上させている。確固とした理論基盤を持ち、しかも多自由度系に対しても計算が可能な現実的計算手法はこれまで開発例がない。そのため国内外から注目を集めている。

3.1.2 節で述べたシミュレーション結果と組み合わせることにより、非断熱効果がどれだけ重要であるかを示すことができるものと思われる。また電極反応における非断熱効果という純粋にアカデミックな問題に対しても定量的な結論を出すことができるものと考えられる。そのためには(並列化などの)計算アルゴリズムの向上が必要になってくる。また 3.1.3 節で述べるように計算の境界条件をどのようにしてモデル化するかの検討も重要な課題となる。

## (2)研究成果の今後期待される効果

本研究成果である非断熱計算手法は、電極反応だけでなく光化学反応等の他の電子移動がからむ分野のシミュレーションに適用可能であると考えられる。光化学反応においては非断熱効果がより強く効いてくるのでその方面への応用は急務の課題である。

純粋にアカデミックな研究領域では電子系と原子系を両方量子的に取り扱い励起ダイナミクスの理解を深め、原子核の位相がどのように物性に現れるかが議論されている。レーザー励起を用いた構造変化や相転移の誘導、またそれを利用した新物質設計などが考えられる。そのためのモデル計算によるアプローチは存在するが、第一原理的な(すなわち物質に即した)定量的計算は存在しない。本研究はそのような計算を可能にするための基礎研究であると位置づけられる。

## 3.2 電極表面ナノ構造と触媒活性

前段で述べた有限温度の第一原理分子動力学による電極反応の速度論的解析はエネルギーのみならずエントロピー項も含む正確なかつ実際に測定される値を与えるが、計算負荷が高い問題がある。実際の電極系の開発では、種々の全体構成や原子配置を考慮して、設計する必要がある。特に電極の設計では、その表面構造とその安定性が重要である。ここでは、そのような表面の重要性を指摘して、ナノ構造をシミュレーションで求めた。そのために必要な新たな手法を開発した。

### 3.2.1 水素電極反応の電極金属依存性

(岡本グループ)

異なる金属電極に対する水素極の活性については、水素原子の金属上の吸着エネルギーで整理できることが知られている。すなわち、吸着エネルギーが小さいと反応が進まず、大きすぎるとそれ以上の反応が進まない。白金は適度な吸着エネルギーを持ち、最も適し

ている金属である。

電極金属によって水素発生反応の活性度の相違する理由を明らかにするために、金属-吸着水素系について分子軌道計算コード GAUSSIAN03 を用いて電子状態を求め、その波動関数を調べた。Pt のように活性な d 軌道を持つ金属は結合性軌道に電子が充填されて水素原子は強く金属表面に吸着する。一方、Zn のように満たされた d 軌道を持つ金属や Pb のような sp 金属の場合、非結合性あるいは反結合性軌道に電子が詰まることにより d 活性な金属と比べると相対的に金属表面への水素原子吸着は弱められる。このことが Zn や Pb において水素発生反応の活性度を低下させていると結論された。

### 3.2.2 燃料電池の酸素および水素極の電位制御分子軌道法計算 (兵頭グループ)

電極反応は、前節に示したように反応種の存在する場所の雰囲気の影響を強く受ける。それは、電極微粒子(白金)の粒径/サイズ効果としても現れる。第一原理分子動力学法による反応解析は現実の電極反応に近い条件で高精度でありすでに述べたように電位制御も可能であるが、計算負荷が高く、また白金微粒子の粒径/サイズ効果を検討することは困難である。そこで、より簡単に分子軌道計算で電場の効果を取り入れる方法を開発した。すなわち拡張クラスターモデルのひとつである Dipped Adcluster Model [H. Nakatsuji, H. Nakai, and Y. Fukunishi, J. Chem. Phys., 95, 640 (1991).]を改良して微粒子形状効果を考慮した分子軌道計算モデルを開発するとともに、電場をかけた場合と等価な電子の化学ポテンシャルを規制した計算結果を得る方法に拡張した。これを酸素極と水素極の反応に適用した。

オリジナルの DAM では、吸着分子とそれが吸着している表面の一部で構成されるクラスターモデルを考え、①モデルクラスターの電荷に非整数値を与えてエネルギーの電荷依存性から化学ポテンシャルを求める。②モデルクラスターのエネルギー計算の際に表面原子を含めた平板表面をもって静電的境界条件を与える。導体表面をバルクの電子浴と考え、モデルクラスターを部分系として電子の熱力学的平衡を計算するモデルになっている。本研究課題では、②の境界条件として球状および半球状の導体境界条件や平板状の誘電体境界条件が適用できるように DAM の拡張を行った。

改良した DAM を用いた触媒粒子サイズ依存性についての解析の妥当性を数ナノメートルサイズの貴金属微粒子の分子軌道計算により確かめた。この結果を図 3.2.2-1 に示す。分子軌道計算には並列化効率のよいアプリケーションである GAMESS を用いた。この結果から、触媒の「粒子サイズ効果」について従来から提唱されている表面の面指数変化や粒子間距離の変化が触媒活性に影響を与えるという説に加えて、粒子サイズごとに異なる静電的な相互作用が触媒反応に深く関わることを明らかにした。また、数ナノメートルサイズの貴金属粒子の表面では、吸着分子による電子緩和が引き起こす分極の効果が大きく、分子の吸着エネルギーや振動数をシフトさせることが全電子計算からも明らかになった。この効果は拡張版 DAM によって定性的に再現でき、計算コストを抑えた手法として利用できることを明らかにした。また、電極電位の効果を取り込むことによって、電位と触媒の活性化エネルギーの相関式であるバトラーボルマー式を量子論から説明することができた。さらに、3.4 節のナノ-マクロ領域に対する電極反応シミュレーションとの連成計算および 3.3.5 節のフェーズ・フィールドモデルで使用した Pt-グラファイト間相互作用の計算にも利用した。

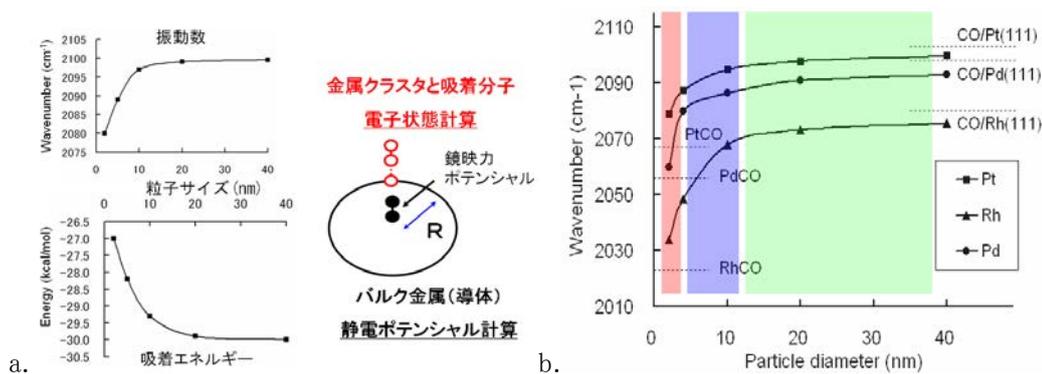
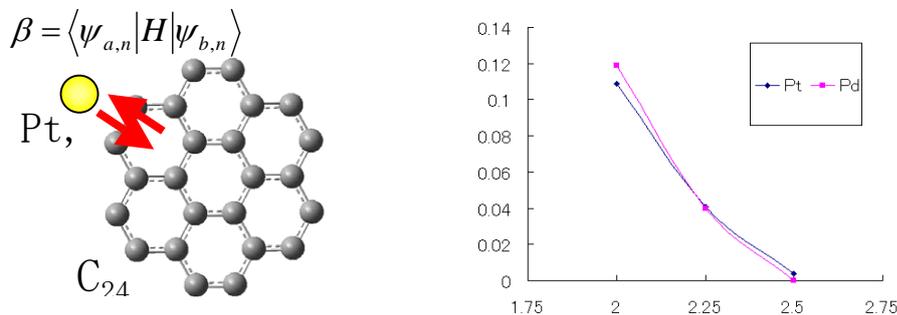


図 3.2.2-1 拡張クラスターモデルによる貴金属粒子への CO 分子吸着。

(a) Pt 粒子上で吸着エネルギーと振動数の粒子径依存性とモデル。

(b) Pt,Pd,Rh 粒子上の CO 分子伸縮振動数の粒子径依存性。赤部分(2 nm 以下)では PtCO 分子の値に近く、青部分(約 2~10 nm)では大きくシフトし、緑部分(10 nm 以上)では単結晶の値に近づく。

また、触媒層全体の活性を評価するうえで重要となる触媒層自体の内部抵抗を、担体-金属間の電子伝導度を励起状態波動関数から計算する飛び移り積分より評価した。計算モデルと結果を図 3.2.2-2 に示した。カーボン担体と金属の距離により電子伝導が著しく変化することがわかる。このことが実触媒において低電流側での理想的な電位を得ることができない要因であることが示唆される。



(a)担体-金属粒子相互作用モデル (b) Pt-C<sub>24</sub> および Pd-C<sub>24</sub> モデル計算結果

図 3.2.2-2 カーボン担体と金属粒子の電子伝導度評価。

## (2)研究成果の今後期待される効果

静電的境界条件として曲率を持った表面を検討できるようになったので、これを数値的に計算することにより任意の形状を持った表面への吸着状態を分子軌道法によって計算できる。表面の効果は古典的な静電気学によって見積もるモデルであるため、表面形状を規定する大きさには制限がない。このような特徴をもつモデルであるために、例えば 3.2.5 で述べる担体上の金属触媒微粒子構造形成シミュレーションによって求められた金属微粒子形状を与えた電子状態計算が可能となる。また、担体上の微粒子形状分布を与えたマクロな表面を仮定して、それぞれの微粒子形状での吸着分子の電子状態計算を行っておくことで、3.4 で述べるようなマクロな電極反応シミュレーションとの連成計算が可能となる。このようなマルチスケールでの取り扱いは、電極表面反応のみならず、微粒子分散系における吸着状態の電子状態計算をメゾ-マクロな連続体モデルでのシミュレーションと連成させるより一般的なシミュレーション法に発展させることが可能である。工業的にも微粒子分散系

は重要であり、このような系内での分子間相互作用をマクロな境界条件の下で量子力学的に評価できる道筋がつけられたことは、科学技術やそのような科学技術を応用した製品開発を通じた社会への波及効果として無視し得ない影響が見込まれる。

### 3.2.3 白金/カーボン界面の構造

(香山グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

固体高分子形燃料電池の電極は、カーボンブラックなど炭素材料に Pt 微粒子が担持した構造である。炭素材料は、Pt ナノ粒子を安定に高分散に保ち、Pt 上での活性な反応を実現させ、電子伝導を担うと共に、ナフィオンなど電解質や気相と接して、プロトンや反応ガス、生成水の物質移動とも関わる。こうした Pt/炭素材料系のマイクロ・ナノスケールの詳細な構造を理解し、そこでの反応や物質移動の支配因子を明らかにすることは、高効率で耐久性に優れた燃料電池を実現するために不可欠である。

そこで、Pt/カーボン界面系の第一原理計算を行い、界面の結合(吸着)エネルギーや電子構造の分析を通じて、Pt 粒子と炭素材料の間の基本的な相互作用を明らかにする。カーボンブラックは、graphene フレークの集合体と考えられるため(最近の J. Power Sources 156 (2006) 142 などの論考)、本研究では、様々な形態の Pt と graphene シートとの相互作用を計算する。ここで得られた Pt/カーボン(graphene)間の基本的な相互作用の第一原理計算データは、3.2.5 節で説明する Phase-Field 法で用いることでメソスケールの組織の解明に利用される。

第一原理計算プログラムとしては、3.1.1 で紹介した STATE を使用した。

#### [Pt monolayer、クラスター、原子と graphene との相互作用]

Pt(111) monolayer、Pt<sub>10</sub> クラスター、Pt 原子の各々を、graphene の  $\pi$  面上に置いて安定構造を計算し、相互作用エネルギーや電子構造を分析した。Pt(111) monolayer では、相互作用は極めて弱い(図 3.2.3-1a)。平衡界面間隔は 3.48 Å と大きく、結合エネルギーはかなり小さい(0.091 eV/atom)。明確な軌道混成や電子移動は存在しない。Pt 単独原子の吸着では軌道混成が可能で、明確な相互作用がある。平衡 Pt-C 距離は 2.31 Å と短くなり、結合エネルギーは 2.82 eV/atom と急増する。一方、Pt<sub>10</sub> クラスターでは、相互作用の様子は両者の中間的になる(最短 Pt-C 距離 3.1 Å、結合エネルギー 1.33 eV、界面 Pt 原子 1 個当たり 0.19 eV)。ただし、Pt クラスターと graphene 間に電荷の移動や強い軌道混成は存在しない(同図 b)。なお、monolayer の計算では、計算を簡略化するため Pt-Pt 間を graphene 格子に人為的に合わせている。Pt-C の界面間隔が大きく、相互作用が弱く、格子を合わせない incoherent 界面を扱っても本質は変わらないと考えられる。

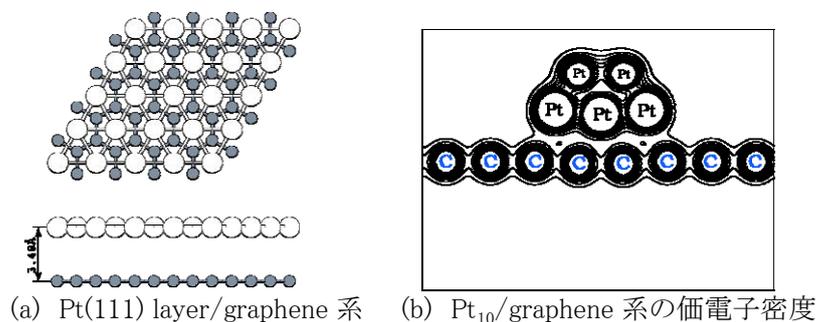


図 3.2.3-1 Pt/カーボン系の安定構造

重要なことは、カーボン  $\pi$  面と Pt 系の原子当りの結合エネルギー(界面形成エネルギー利得)は、Pt 系の配位数が増えると次第に低下し、1原子で最大、(111)layer で最小、クラスターで中間値を持つことである。一般にカーボンの  $\pi$  面は、結合性が低く(軌道混成や電子移動が生じにくい)、Pt 側が安定な layer を形成すると相互作用は減少し、原子や微小ク

ラスタのように軌道混成が生じやすい構造の場合に Pt-C 相互作用が増加する。

一方、graphene の欠陥や  $\sigma$  面(エッジ部分)については、当然、 $\pi$  面よりも強い相互作用が期待できる。Pt 単独原子の原子空孔への結合エネルギー(吸着エネルギー)は 8.01 eV で、極めて大きい。graphene の zigzag エッジと armchair エッジへの結合エネルギーがそれぞれ 7.32 eV、5.50 eV で、空孔への結合エネルギーの方が大きい。空孔では、Pt 原子は C 原子面から上にずれた位置が安定で、周囲の graphene が歪む。空孔にトラップされた Pt 原子はクラスター成長の起点になる可能性がある。もちろん、エッジとの相互作用から、一般に Pt 粒子が graphene の  $\sigma$  面やステップと強く相互作用することが推定される。

[種々のサイズの Pt クラスターと graphene との相互作用]

次に、 $\pi$  面上での Pt クラスターの基本的な成長過程を探ることと、上記の Pt 単独原子と Pt<sub>10</sub> クラスターの間を埋めるため、graphene の  $\pi$  面上での Pt<sub>n</sub> クラスター ( $n=1\sim 7$ ) の安定原子配列と結合エネルギーを詳細に検討した。特に graphene 上での Pt クラスターが二次元形状と三次元形状でどちらが安定かは、最近の電顕観察等とも関係するホットな話題である。その結果を Pt-C 間、Pt-Pt 間の相互作用の観点から分析すると、三原子以下では全ての Pt 原子が C 原子に接する平面形状が安定だが、四原子以上では Pt-Pt 間の相互作用を増やすように立体的な形状になる。またその方が Pt-C 相互作用の点でもかえって有利になっている。もちろん、Pt<sub>4</sub> と Pt<sub>10</sub> の比較からも、立体構造で Pt 原子数がさらに増えると、界面の Pt 原子当りの Pt-C 相互作用は減るようである。

以上のような Pt 面、種々のサイズのクラスター、原子の graphene との相互作用、より詳細な結合エネルギーデータは、3.2.5 節の Pt 微粒子の成長についての Phase-Field 法でのシミュレーションに使用され、カーボン面上での Pt 微粒子のサイズ分布やその時間変化の予測を可能にした。これによりメゾスケールの Pt/カーボン組織の理解が可能となる。なお、エッジやステップとの相互作用についても、同様に、より詳細な第一原理計算データを構築中である。

## (2)研究成果の今後期待される効果

次節 3.2.4 のあとに、まとめて述べる。

### 3.2.4 Pt, Au/カーボン系の触媒活性構造

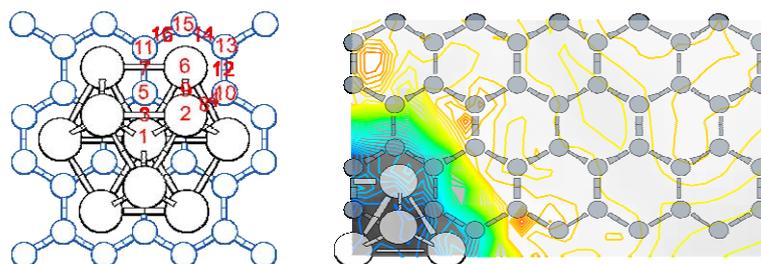
(香山グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

Pt 微粒子の触媒活性は、カーボンに担持された場合どのように変化するのか、カーボンや界面の効果を理論的に明らかにすることは重要である。そのために、Pt/カーボン系での Pt の触媒活性、それへのカーボンや界面の効果を探るため、Pt クラスター/graphene 系への水素原子吸着の第一原理計算を行った。

[Pt<sub>n</sub> クラスター/カーボン]

まず、上記の Pt<sub>10</sub>/graphene 系について、graphene シートと平行な面上の各点(図 3.2.4-1a)において水素原子を z 方向に動かして最安定な z 座標を探る吸着エネルギーを計算し、吸着ポテンシャル面を求めた(同図 b)。その結果、同図 a の 5 番付近の吸着エネルギーが最大である。続いて 3 番の bridge サイト付近が安定である。クラスターでは Pt バルク表面での計算(3 配位位置が最安定)や実験と異なる。



(a) 吸着エネルギーを計算するサイト (b) ポテンシャル面

図 3.2.4-1 Pt<sub>10</sub>/graphene 系の水素原子吸着ポテンシャル面。  
青色はエネルギーが大きく、黄色で小さい。

[Au クラスタ/カーボン]

続いて Au クラスタについて、Au<sub>10</sub> クラスタ/graphene 構造で同様の吸着計算を行った。Au クラスタは、CO 被毒のない触媒の可能性が考えられている。図 3.2.4-1a の 3H サイト(No.1)、T サイト(No.2)、B サイト(No.3)の各々での H<sub>2</sub> 分子基準の解離吸着エネルギーは、Pt<sub>10</sub> クラスタ/graphene 構造では 1.18 eV、1.22 eV、1.31 eV であるが、Au<sub>10</sub> クラスタ/graphene 構造では、0.28 eV、-0.02 eV、0.32 eV であり、Au クラスタは Pt クラスタに比べて解離吸着エネルギーは相当に小さい。一般に Au/graphene 系は、Au/酸化物系に比べて触媒活性はよくないようである(実験とも合致)。

[Pt<sub>n</sub> クラスタおよび Ru<sub>n</sub> クラスタ/カーボン]

一方、Pt<sub>n</sub> クラスタ ( $n=1\sim 4$ )/graphene 系への水素原子吸着計算も進めており、界面や graphene の効果をより詳細に検討している。Pt-C 間の相互作用が大きくなると、水素は Pt に吸着しにくくなる傾向がある。相互作用で Pt の電子状態が変化するためである。空孔に吸着した Pt では水素の吸着エネルギーは小さく、不安定なサイトに吸着した Pt では逆に水素の吸着エネルギーは大きい。局所状態密度(LDOS)は、空孔に吸着した Pt の場合、フェルミ準位近傍の d 軌道状態が C 原子軌道との強い混成で変化している。

Pt<sub>n</sub> ( $n=2\sim 4$ )/graphene 系の場合、水素の安定な吸着位置と吸着エネルギーは、表 3.2.4-1 のように、孤立クラスタとかなり異なっている。graphene 上の Pt クラスタは graphene との相互作用により、その原子配列・形状が変化しているが、さらに Pt-C の直接の軌道混成も電子状態を変化させる。

表 3.2.4-1 Pt、Ru クラスタの graphene 上の吸着エネルギー

	孤立 Pt cluster 系	Pt cluster/graphene 系
Pt <sub>2</sub>	101 kJ/mol (Bridge)	105 kJ/mol (Edge)
Pt <sub>3</sub> (Triangle)	66.7 kJ/mol (Bridge)	120 kJ/mol (Top)
Pt <sub>4</sub> (Tetrahedron)	80.7 kJ/mol (Bridge)	47.5 kJ/mol (Top)

また、Pt クラスタ電極への合金添加効果を探るため、アノードの CO 被毒の防止のためによく添加される Ru について検討した。PtRu 合金では、Ru の存在形態(固溶体か、相分離か、Ru 又は Pt の表面偏析か)、それによる表面の電子状態・化学反応性の変化、が焦点である。そこで、Pt(111)原子層スラブに Ru 原子層が挿入した系の第一原理計算を試みた。その結果、Ru は最上表面よりも第二層の方が安定であること、Ru の増加によりフェルミ準位よりも上に空の状態密度が増えることが判明し、CO 吸着特性に影響すると考えられる。

(2)研究成果の今後期待される効果

Pt/炭素材料系の燃料電池電極の微視的構造や電子状態、基本的な性質は、これまであまり解明されておらず、本格的な電子顕微鏡観察も、最近開始されたばかりである。これまでの Pt/炭素系の電極材料開発は、経験と推測に基づくものがほとんどであった。燃料電池の真の実用化を達成するためには、電極の効率や耐久性の飛躍的な向上が不可欠であり、そのために、例えば、Pt ナノ粒子をナノサイズのまま安定に高分散に配置し、効率的に反応を起こさせ、さらに Pt の溶出や炭素の劣化を防ぐようなナノ組織・ナノ構造を設計し、創製・制御すること等が求められる。そのためには、Pt/カーボン間の基本的な相互作用や電子状態、マイクロ・ナノスケールの構造や組織、それらの化学反応性を理解することが、第一に必要なことである。

今回、様々なPtクラスター/カーボン界面の結合エネルギーや電子状態、化学反応性を詳細に検討した。従来、断片的な限られた構造での検討はあったが、単独原子から様々な微小クラスター、平面系など、総合的な構造の検討は初めてであり、Pt-C相互作用の全体像を掴むことができた。こうしたPt-C結合エネルギーデータの蓄積は、初めてPhase-Field法に適用され、メゾ組織の予測に成功した。

また、微小Ptクラスター/カーボン系での水素原子吸着特性の詳細な計算は、Ptの触媒特性へのカーボンの効果を初めて探るものである。カーボンの存在によるPtクラスターの形態変化・電子状態変化が、触媒特性をどのように変化させるかは、重要な問題である。

担当グループは、CREST参加者以外にも電子顕微鏡観察グループや実際の開発や耐久試験を行っているグループとも緊密な連携の下に研究を進めてきた。こうした連携により、今後、さらに研究が進展することが期待される。

### 3.2.5 金属触媒微粒子構造形成シミュレーション (兵頭グループ)

燃料電池の正負極触媒層では、カーボンブラック表面に粒子状に担持された白金(Pt)触媒が、充放電サイクルにより溶出および再析出による粗粒化等の経時変化を示すことが報告されている。本研究は燃料電池触媒層におけるPt粒子の析出過程をナノ-ミクロスケールの連携シミュレーションから明らかにしようとした。ナノサイズのPt-カーボンブラック間の相互作用エネルギー( $E_{Pt-C}$ )としては3.2.3節の第一原理電子状態計算で得たのを使用した。ミクロスケールの計算にはナノ空間における材料の相状態や濃度の時間変化を計算機上で数値シミュレーションする技法の一つであるPhase-field法[L.Q. Chen, Ann. Rev. Mater. Res. 32, 113 (2002).]を用いた。

計算モデルでは、直方体空間の1面をカーボンブラックの表面構造としてモデル化して、その面上におけるPt粒子の析出過程を検討した。カーボンブラック面上での $E_{Pt-C}$ を設定する際には、3.2.3節の第一原理計算結果や実験報告を基にしてサイト(結晶子サイズ、結晶性、エッジ等)依存性とPt配位数(Ptクラスターサイズ)依存性を考慮した。Ptの相状態(固、液、気相)に対しては、金属-原子空孔の正則溶体近似に基づいて自由エネルギー汎関数形式を決定した。温度293Kにおいて、その面上にPt気相が存在する状況を初期状態として、Cahn-Hilliard方程式[J.W. Cahn and J.E. Hilliard, J. Chem. Phys. 28, 258 (1958).]とAllen-Cahn方程式[S.M. Allen and J.W. Cahn, Acta Metall. 27, 1085 (1979).]を解くことで時間発展を計算した。

カーボンブラックをモデル化した表面上では、担体表面の結晶子分布およびサイトエネルギー分布の影響を受けて、気相側に自発的な濃度揺らぎが生じVolmer-Weber modeに従って粒子状に核生成することが明らかとなった(図3.2.5-1)。シミュレーションで得られた粒子形状は扁平球で、粒子径は数nmであり透過電子顕微鏡等による観察結果と対応した結果が得られた。析出サイトは表面の構造不均一性の影響を受けて決定されており、計算では境界に析出した。熱分解高配向グラファイト(HOPG)上ではエッジサイトに粒子が優先的に核生成することが原子間力顕微鏡(AFM)で観察されており妥当な結果と思われる。また、成長過程と核生成過程が競合する条件では粗粒化と粒径分散が増大することが確認されてきた。本シミュレーションによってこれまで不明であった実電極触媒における触媒粒子の析出過程の一端をPt-担体間の相互作用の観点から明らかにすることができた。今後この検討結果を基礎として、分散力及び電解溶液等の影響を順次検討することでより精緻な評価が可能と考えている。ここでは、Pt気体からの析出を扱ったが、溶液中ではPtの溶出過程の評価へと発展させることで、カーボン担体上におけるPt粒子の形態変化の全容を一貫した計算理論に基づいて把握することが可能と考えられる。

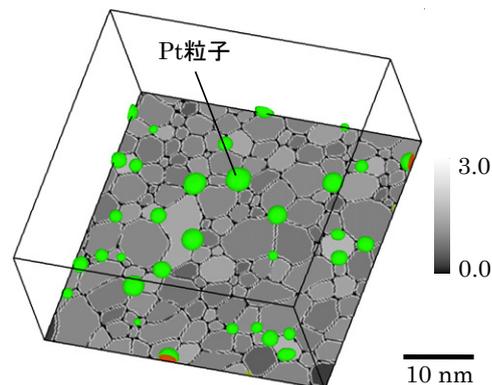


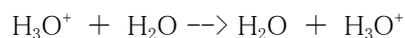
図3.2.5-1 カーボンブラック表面構造モデルと粒子の析出形態。  
表面の濃淡はPt-C相互作用エネルギー分布を表しており、Pt-graphene  
間の相互作用を1として規格化した。

## (2)研究成果の今後期待される効果

本研究課題では電極であるグラファイト表面に担持された白金ナノ微粒子の形状シミュレーションを検討してきたが、Phase-Field 法による同様の扱いは任意の担体上での微粒子形状/分散状態のシミュレーションにストレートに拡張できる。Phase-Field 法で用いるパラメータの決定方法の標準化もしくは一般化といった課題は残っており今後の発展が期待されるが、微粒子分散系の形状/分散シミュレーションが一般的に行えるようになると、産業的に重要な材料系への適用を見込むことができるようになる。例えば酸化物担体に担持された金属触媒は排ガス浄化触媒を始めとする多くの不均一触媒反応で利用されている系であり、学術的にも工業的にもこのようなシミュレーションの適用範囲は広く存在すると見込まれる。また、3.2.2や3.4で述べている計算方法との連成計算は、電子状態計算が必要となる階層を含めたマルチスケールシミュレーションのキーとなるシミュレーション法の一つとして重要な役割を担うものになっていくと期待できる。

## 3.3 電解質膜内のイオン移動

固体高分子形燃料電池では、正極と負極を分離する固体膜としてプロトン選択性電解質膜が使われる。フッ素系のナフィオンが代表的なものである。プロトン伝導性が高いことが基本的な性能として必要であるが、それ以外にガス分離性、長時間安定性なども要求される。プロトンは、水溶液中をヒドロニウムイオンとして拡散するのではなく、プロトンをリレーするようなグロタス機構(プロトンジャンプ、プロトンホッピングとも言われる)



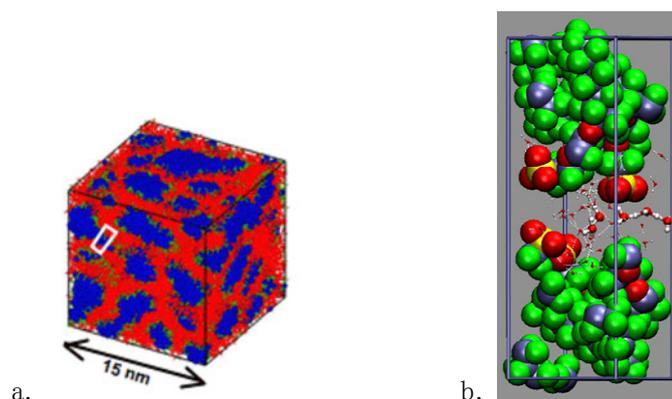
で移動するので、他のイオンより1桁高い伝導度があることが知られている。その直接的な確認は、第一原理シミュレーションで初めて明らかになった[D. Marx et. al, Nature 397, 601 (1999)]。しかし、電解質膜内のプロトンの挙動の第一原理シミュレーションは、高分子骨格を含む大きな系となるので、これまでに報告がない。そのため実験データを使った古典分子動力学計算や、半第一原理的なシミュレーションが行われてきた。高分子骨格にある硫酸基を渡り歩くようなプロトン移動の機構や、電解質膜内の水の部分でのプロトン移動など種々の機構が提案されているが、決定的なことはわからないのが現状である。これまでに開発してきた大規模な第一原理シミュレーションを可能にするプログラムを用いてナフィオンの第一原理分子動力学計算を行った。その結果、電解質膜中でのプロトン伝導の詳細な機構がわかった。

また、第一原理的に局所部分のプロトン伝導がわかっても、膜全体のプロトン伝導については、膜の持つメゾ構造(水クラスターとそれをつなぐチャンネルの存在)が重要な役割をする。そのような膜全体のプロトン伝導については、膜の複雑な構造を考慮した新しいシミ

シミュレーション手法が必要であり、それに対しては格子ボルツマン法(Lattice Boltzman Method, LBM)に基づく方法を開発した。

### 3.3.1 ナフィオンの第一原理分子動力学計算 (池庄司グループ、兵頭グループ)

ナフィオンは「固体」高分子膜といわれるが、結晶のようにある構造のまわりに原子が揺らいでいるのではなく、膜の骨格は比較的固定されているが(それでもアモルファス的である)、プロトン伝導の部分は液体的である。そのため周期境界条件下での分子動力学シミュレーションが必要である。ナフィオンはこれまでの実験と計算からメゾ構造を有することが知られているが、本プロジェクト以前に兵頭グループでは散逸粒子動力学(DPD)でそのメゾ構造のシミュレーションを行ってきた。例えば図 3.3.1-1a のような構造が得られており、その一部分を切り出したような構造となるように原子配置を古典分子動力学計算から得た。



(a) 散逸粒子動力学計算によるメゾ構造(青:水、赤:高分子骨格)  
(b) 第一原理分子動力学計算で使った単位セル(wet)

図 3.3.1-1 ナフィオンの構造

計算条件は表 3.3.1-1 の通りであり、水の量の少ない場合(dry)と多い場合(wet)の2種類の条件で計算した。

表 3.3.1-1 ナフィオンの第一原理分子動力学計算の単位セルの大きさとその中に含まれる分子数

含水率	長軸/ 短軸比	短軸(Å)	長軸(Å)	Nafion	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	atoms	
4.3	16/7	12.30	28.12	2	13	4	4	331	dry
12.8	20/7	12.30	35.15	2	47	4	4	433	wet

#### [計算プログラム]

第一原理計算は、対象とする系が電子的に絶縁体であれば(十分に HOMO-LUMO エネルギー差があれば)、金属と比べて計算負荷は小さくなる。周期系の第一原理計算で一般に使われる平面波基底は高速で高精度な計算ができる利点があるが、フーリエ変換(FFT)を多用するので、並列性が悪いところがある。そこで、今回のナフィオンのシミュレーションでは有限要素基底を使った PBE 汎関数、GGA、擬ポテンシャルの DFT コード FEMTECK (Finite Element Method based Total Energy Calculation Kit; 産総研土田が開発)を用いた。計算は AIST スーパークラスタの 49 ノード(98 cpu)を用いた。

イオン選択透過膜は電場をかけて使われるが、第一原理電子状態計算で周期系に均一電場を掛けることは、ワニエ関数を使った方法が最近提案されており、その方法を FEMTECK に組み込んだ[Umari and Pasquarello, Phys. Rev. Lett. **89**, 157602 (2002).].

#### [計算条件]

原子座標は、古典分子動力学計算でアニールしたが、それには富士通 Material Explore 3.0 を用い、原子間ポテンシャルには、Nafion 分子内は Dreiding, 分子間は UFF、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{H}_3\text{O}^+$  は剛体分子で分子間は SPCE のポテンシャルをそれぞれ用いた。時間ステップ 0.2 fs、温度 90°C で 200 ps 間計算して十分に平衡化を行った。第一原理シミュレーションでは、温度 80 °C、時間ステップ 1.2 fs で計算した。まず、硫酸水溶液を計算して、グロタス機構によるプロトンの拡散と、その拡散係数の計算精度を確認してから、ナフィオンのシミュレーションを行った。

#### [プロトン移動のシミュレーション]

動径分布関数の解析から、プロトンは wet では、硫酸基-水分子-ヒドロニウムイオンのように硫酸基とヒドロニウムイオンの間に水分子が 1 個入るが、dry では、硫酸基-ヒドロニウムイオンのように直接にコンタクトしている。そのため、プロトンは硫酸基にトラップされ、そのプロトンジャンプの時間が長くなっている。wet では、プロトンは硫酸基に近づいてもそこにトラップされることはなく、ジャンプ時間は、硫酸基の近くでも遠くでも同じである。

平均2乗変移から拡散計算が計算できるが、wet ではプロトンの拡散係数は水分子の拡散係数の数倍大きな値であり、グロタス機構が有効に働いていることがわかる。しかし、dry では、ほぼ同じ値である。クラスター解析をした結果、wet では水分子は水素結合で互いに結ばれているのに対して、dry では水分子の数個がクラスターとなっており、そのクラスター同士が水素結合で結ばれていない。そのため、グロタス機構によるプロトンジャンプが有効に働かず、拡散係数が小さな値となっていることがわかった。

プロトンジャンプの頻度は平均すると 0.1 ps に 1 回程度であり、ジャンプ距離は 2 Å 程度であり、これから拡散係数を予測すると、平均2乗変移から計算されたプロトンの拡散係数の数倍速い値となる。第一原理分子動力学の軌跡を詳細に解析すると、プロトンジャンプでは、ジャンプしてもすぐにもとに戻る non-constructive proton transfer の場合が多くあり、真に constructive proton transfer (完全にプロトンが別のヒドロニウムに移動する) の時間を計測すると、それはほぼ平均2乗変移の拡散係数に相当する。

上記のことをさらに詳細に検討するために、プロトンの軌跡から各配置の存在確率を求めて、そこからプロトン移動の自由エネルギープロファイルを描いた。その結果、単純なプロトン移動は活性化エネルギーが  $RT$  程度であった ( $R$  は気体定数、 $T$  は温度)。それに対して constructive なプロトン移動では、ヒドロニウムイオン周辺の水の配位が重要であり、まずプロトンの移る先の水の酸素原子への周囲の水素結合が切れて(切れつつ)プロトンが移動し、初めにヒドロニウムであった酸素原子には別の水分子が水素結合するようになる。このような過程の活性化エネルギーは  $2.5 RT$  程度であり、単純なプロトン移動の活性化エネルギーより大きな活性化エネルギーがあることがわかる。このように周囲の水分子の再配向が重要なことはこれまでのシミュレーションでも指摘されていたが、このようにエネルギープロファイルから直接的に説明されたことはこれまでにない。

燃料電池では、水は電極反応で生成あるいは消費される。あるいはガス流路で凝縮するなど水の管理が重要である。その一つに、プロトン伝導に伴って水が移動する電気浸透 (electro osmosis) の現象がある。これによって運ばれる水は随伴水と言われる。プロトン自身の伝導度は拡散係数から求められるが、このようにプロトン伝導に伴って移動する水の量は、電場をかけてプロトンの流束と、それによって誘起される水の流束との比から計算する必要がある。実験的には、随伴水の量としては、プロトンの移動量の1から5倍程度まで、種々の値が報告されており、確定していない。これは上記のように種々の理由で水が移動するので、電気浸透のみで移動する水の量を決めるのが困難だからである。今回の計算では、電場をかけて純粋にプロトンと水の移動量が求まるので、信頼性ある数値が得られる。dry と wet の両方とも、ほぼ 1 であった。

#### (2)研究成果の今後期待される効果

以上のようにして、電解質膜中のプロトン移動の詳細が理解できた。このことから、水素結

合ネットワークをうまく維持するようなメゾ構造が得られれば、良好なプロトン伝導が得られることがわかる。現在膜設計は、フッ素系から炭化水素系に移っているが、その場合でもこのような良好な水素結合ネットワークを維持するようなメゾ構造を持つようにすることが重要である。ナフィオンのモデルとしては、周期境界条件を使っているので水がスリット状になっていて、実際の水クラスターモデルとは異なる。この点は注意して計算結果を解析する必要があるが、3.3.2 節の LBM で大規模系に拡張できる。

以上のようにして、第一原理計算からこれまで分からなかったナフィオン膜中でのプロトン移動について信頼性ある詳細がわかったことは、新たな膜設計への指針をえる上に大きな進展といえる。今回の計算は 98cpu の PC クラスターで行ったものであり、そのような計算機規模でも、重要な結果が得られたことは、他の類似の計算への拡張が可能なことを示している。

さらなる大規模化を目指してオーダ( $N$ )化(通常電子状態計算が原子数  $N$  の 3 から 4 乗に比例して計算負荷がかかるのに対して、 $N$  に比例する方法)も進んでいるので、今後はオーダ( $N$ )による計算を進めることで、研究開発への第一原理シミュレーションがさらに普及するであろう。

### 3.3.2 電解質膜内のイオン輸送の格子ボルツマン法 (LBM) シミュレーション

(兵頭グループ、池庄司グループ)

上記のように第一原理分子動力学計算によって電解質膜内のプロトン運動の詳細を研究することができるようになった。しかし、この方法で電解質膜のメゾ構造に依存する伝導度等を計算することは依然として不可能であり、数 10 nm スケールでの構造の計算に適した計算方法を採用することが必要である。電解質膜内のプロトン輸送について、ナフィオンのメゾ構造を反映できるように電気化学系に対する拡散方程式版の格子ボルツマン法 (LBM) を使用するシミュレーションスキームを検討した。これにより、第一原理計算から得られたプロトンの拡散係数を使って、実験的に観測される膜の伝導度が得られる。

計算モデルの検討を行った系は電荷が分布した対向スラブモデルである。すなわち、電解質高分子のイオン基に相当する点電荷が適当に分布した対向する 2 枚の平板によって挟まれた空間をプロトンが運動している。プロトンにはグロタス機構での拡散に相当する摩擦抵抗が加わっており、さらにスラブに平行に加わる外部電場と壁面に分布する点電荷による静電力が与えられている。Poisson 方程式を解いて得られる静電ポテンシャルの下で水溶液中で働く摩擦抵抗を受けたプロトンの拡散的運動を格子ボルツマン法を用いて解く。平板間の領域には純水の誘電率を、外側の領域には電解質高分子のそれを与えた。静電ポテンシャル下での格子ボルツマン法の計算方法は、He-Li の方法を参考にしてプログラムコードを作成した。

拡散方程式の解法に格子ボルツマン法を採用したことで、任意の水クラスター形状に対応できることのみならず、均一反応・不均一反応を考慮した多成分の拡散問題にまで適用範囲を広げることができること、スルホン基の分布を単位面積あたりの電荷量の形で平均化せずにランダムで離散的な点電荷として扱っていることで、スルホン基分布の揺らぎを計算結果に反映させることができること、といった利点が期待できる。そこで、ナフィオンの水クラスター構造を反映したメゾ構造を含む系に拡張している。

#### (2) 研究成果の今後期待される効果

本研究課題で実施した電解質膜内のイオン輸送の LBM シミュレーションでは電解質膜のメゾ構造を考慮したものには至っていないが、このようなシミュレーションの実現に至れば、例えば 3.2.5 の微粒子分散シミュレーションの結果を参照した電極表面のメゾスケール構造を与えた電気化学セル系でのイオン輸送の問題にアプローチできるようになる。LBM では任意境界条件を取扱い易いので、本研究課題で行った単一イオンチャネルでの計算を電解質膜のような複雑多孔体に拡張することは比較的容易であると考えられる。LBM で使う拡散係数は 3.3.1 の電解質の第一原理計算を参考にして得ることが可能になると見込ま

れる。電極表面における電子過程に基づく電池特性シミュレーションの実現のための重要かつ不可欠な要素技術として位置付けられる。また、電解質膜のメゾ構造シミュレーションは電解質高分子の分子構造と対応させた粗視化モデルに基づくシミュレーションで計算可能となっており、このようにして求められたメゾ構造の下でのイオン輸送のシミュレーションは、電解質高分子の分子設計と電解質膜のモルフォロジー設計を連動させる手続きの中に電気化学セル特性に繋がる物理量の見積もりを可能とするものである。

### 3.4 ナノからマクロへの階層的なシミュレーション

(兵頭グループ)

固体高分子形燃料電池は、基本的には正負電極と高分子電解質膜およびガス拡散層によって構成されるが、それぞれが原子分子のミクロスケールからそれらの集合体が形成するナノスケールで特徴的な構造とそれに見合った物理過程を有している。それらがマクロなスケールで組み合わせられて電池セルを構成しており、このような階層的な構造が電池特性に影響を与えている。図 3.4-1 にこのような特徴を現す模式図を示した。

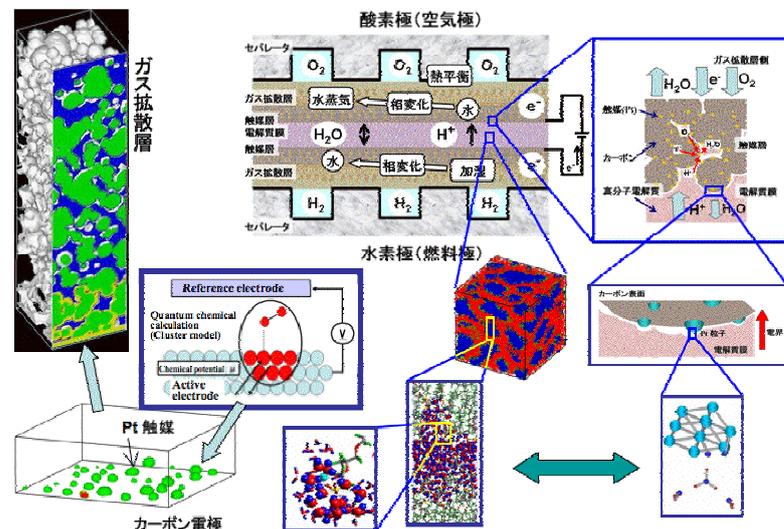


図 3.4-1 固体高分子形燃料電池における階層構造の模式図。

燃料電池の電流電位曲線を求めるには、次のような手続きが考えられる。①ESM 第一原理分子動力学計算(3.1.3)で、水素極と酸素極の電子移動反応の交換電流密度を求める。②白金炭素間の性質を第一原理計算(3.2.3)で得てそれをもとに Phase Filed 法(3.2.5)で電極表面の有効な白金部分を決める。③プロトンの伝導度を第一原理分子動力学計算(3.3.1)で得て、それから LBM(3.3.2)でナフィオン膜の有効的な伝導度を求める。④最後にマクロな拡散・流動問題を解く。この最後の部分は、自動車の排ガス処理のシミュレーション方法をもとに開発した三次元電気化学シミュレーション法を使う。電極や膜の開発には、(3.1)-(3.3)で紹介した各種の第一原理計算の手法を用いることができる。そこで得られたパラメータが最終的に燃料電池の性能にどのように影響するかを、①から④の階層的なシミュレーションで明らかにできる。

このような手続き全体を通して計算できるようになるためにはまだ検討すべき課題や計算負荷の低減などが要求されるが、a) 電解液と電場の影響下での電子移動反応の計算、b) 原子スケールでの相互作用解析に基づく白金粒子の形態変化、c) 量子力学的過程であるプロトン移動をメゾスケールの多孔体構造内での拡散現象に反映させる計算方法、および d) 電極表面反応の素過程に基づく反応速度論の解析とカップルさせた拡散・流動問

題の解法、という観点から燃料電池にかかわる階層的シミュレーションの基礎部分の開発を行った。a)、b) についてはそれぞれ該当する箇所です。c) についてはまだ異なる階層間の情報を受け渡すような手続きは完成しておらず、それぞれで結果を得ている状況である。以下には、d) の結果について簡単に述べる。

[酸素ガス拡散・水生成・水蒸気拡散シミュレーション]

排気浄化触媒での転化率の時間変化の予測で実施した熱・流体、反応速度式からなる連成シミュレーションを、酸素極近傍のメゾからマクロな領域での酸素ガス拡散、水生成、水蒸気拡散シミュレーションへ適用した。触媒層(電極)やガス拡散層における細孔内部での濃度拡散現象については標準的な格子ボルツマン法を適用した。反応速度式の解析には(3.2.2)に示した拡張版 DAM による化学ポテンシャル規制の分子軌道計算の結果を反応速度定数として採用して濃度拡散現象の熱・流体計算とカップルさせた。酸素極近傍のメゾからマクロな領域に対して本法を適用し、実験データとの比較を行いながら実作動条件下での三次元シミュレーションを行い、実機レベルでのセル電池性能をダイレクトに予測可能であることを明らかにした。検討対象とした系では酸素の拡散が反応速度を律速しており、図 3. 4-2 に示すように電流電圧曲線の実測値をよく再現する計算結果を得ることが出来ている。

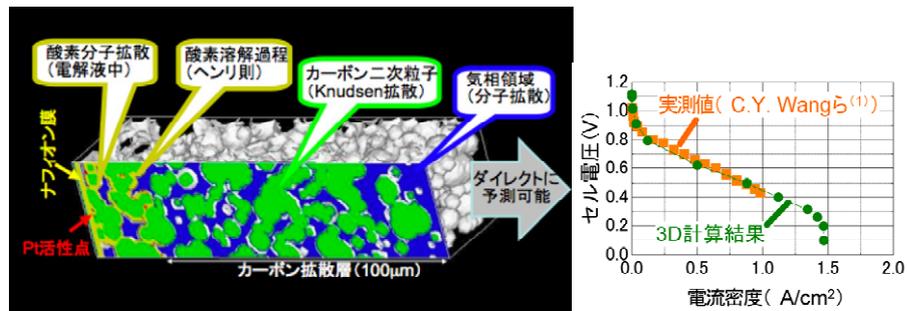


図 3. 4-2 電流電圧曲線の三次元電気化学素反応シミュレーション。

(2)研究成果の今後期待される効果

燃料電池セル全体を包括的に取り扱える階層的シミュレーションはまだ実現できていないが、本研究課題において実施したいくつかの部分的な階層シミュレーションの検討は、セルの構成要素となる材料の化学的/構造的特徴を反映させた物性予測/材料設計の基礎として活用できると期待される。上記に報告した熱・流体、反応速度式の数値計算を連成させた階層シミュレーションでは電極反応の電子状態レベルでの情報に基づいた電流電圧曲線の予測をプリミティブながら実現しており、電極表面の第一原理計算から得られる情報を燃料電池の電気化学特性の予測につなげる方法の道筋をつけたものといえる。酸素の拡散律速ではない現象を扱う際には他の要素を考慮する必要があることは明らかであるが、(3.1)から(3.3)に報告した研究成果に基づいて、より一般的な条件での階層シミュレーションが実現できると期待される。

燃料電池に限らず電気化学系は一般にいくつもの要素が複雑に相関した構成となっており、与える条件によってそれぞれの寄与の仕方が異なってくる。このために、これまで電気化学系の振る舞いの理論的扱いには限界があって、実用的に用いられるのは主に現象論的な理論に限られてきた。複合的な電極材料の選択、電解質膜の分子設計、拡散層の構造、等々の設計に必要な要件を第一原理計算を始めとする電子論/分子論的な方法によって予測することはほとんど不可能といってよい状態であった。本研究課題における検討の結果から、こういった従来不可能であったより原理原則に基づく計算予測をマクロな設計につなげることの道筋が得られたことは、エネルギー問題に関わる科学技術や社会への波及効果として重要な展開につながって行くものと期待される。

#### 4 研究参加者

##### ①池庄司グループ(電極上での電子移動反応と電解質膜の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
池庄司 民夫	産総研計算科学研究部門	研究部門長	全体総括	平成16年10月～平成20年3月
崔 隆基	産総研計算科学研究部門	研究員	電解質膜	平成16年10月～平成20年3月
伏木 誠	産総研計算科学研究部門	主任研究員	電解質膜	平成17年4月～平成20年3月
折田 秀夫	産総研計算科学研究部門	主任研究員	電子移動反応	平成17年4月～平成20年3月
土田 英二	産総研計算科学研究部門	研究員	電解質膜	平成17年10月～平成20年3月
秋永 宣伸	産総研計算科学研究部門	CREST 研究員	電解質膜	平成17年2月～平成20年3月
徳永 典子	産総研計算科学研究部門	チーム事務員		平成17年4月～平成19年9月

##### ②杉野グループ(電極上での電子移動反応の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
杉野 修	東京大学物性研究所	准教授	グループ総括、電子移動反応	平成16年10月～平成20年3月
大谷 実	東京大学物性研究所	助教	電子移動反応	平成16年10月～平成20年3月
吉本 芳英	東京大学物性研究所	助教	電子移動反応	平成16年10月～平成20年3月
胡 春平	東京大学物性研究所	CREST 研究員	電子移動反応	平成16年10月～平成20年3月
高芝 利祐	東京大学物性研究所	M1	電子移動反応	平成16年10月～平成17年3月
中島 紳伍	東京大学物性研究所	D1	電子移動反応	平成17年9月～平成18年3月
平井 宏俊	東京大学物性研究所	M2	電子移動反応	平成18年4月～平成20年3月
中橋 怜	東京大学物性研究所	M2	電子移動反応	平成18年4月～平成20年3月

③森川グループ(電極上での電子移動反応の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
森川 良忠	大阪大学産業科学研究所	准教授	グループ総括、電子移動反応	平成16年10月～平成20年3月
濱田 幾太郎	大阪大学産業科学研究所	CREST 研究員	電子移動反応	平成17年4月～平成20年3月
野口 隆行	大阪大学産業科学研究所	M2	電子移動反応	平成16年10月～平成18年3月
平松 雅規	大阪大学産業科学研究所	M2	電子移動反応	平成17年4月～平成19年3月
光田 直樹	大阪大学産業科学研究所	研究補助員	電子移動反応	平成18年10月～平成18年11月

④岡本グループ(電極上での電子移動反応の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
岡本 穂治	NEC ナノエレクトロニクス研究所	主任研究員	グループ統括、電子移動反応	平成16年10月～平成20年3月

⑤香山グループ(電極表面ナノ構造の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
香山 正憲	産総研ユビキタスエネルギー研究部門	上席研究員	グループ統括、電極表面ナノ構造	平成16年10月～平成20年3月
田中 真悟	産総研ユビキタスエネルギー研究部門	研究員	電極表面ナノ構造	平成16年10月～平成20年3月
前田(岡崎)一行	産総研ユビキタスエネルギー研究部門	CREST 研究員	電極表面ナノ構造	平成17年1月～平成20年3月

⑥兵頭グループ(階層的なシミュレーションの研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
兵頭 志明	豊田中研計算物理研究室	研究室長	グループ統括、電極表面ナノ構造、電解質膜、	平成16年10月～平成20年3月

			階層的なシミュレーション	
山川 俊輔	豊田中研計算物理研究室	研究員	電極表面ナノ構造、電解質膜	平成16年10月～平成20年3月
山内 崇史	豊田中研研究統括室企画G	副研究員	階層的なシミュレーション	平成16年10月～平成20年3月
倉本 圭	豊田中研計算物理研究室	グループリーダー	電極表面ナノ構造	平成18年2月～平成20年3月
陣内亮典	豊田中研燃料電池システム研	副研究員	電極表面ナノ構造	平成17年4月～平成18年3月
伴 美里	豊田中研計算物理研究室	研究補助員	電極表面ナノ構造	平成17年4月～平成20年3月

#### 5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Michiel Sprik (ケンブリッジ大学 教授)	Sprik 教授は、第一原理分子動力学計算において、動力学の統計的性質を工夫して、溶液内の反応や熱力学定数を求める方法を提出している。最近では、レドックス反応の標準電位を計算しており、この方法は、我々が燃料電池の電極反応を第一原理的に解析しようとしていることと非常に関係があり、彼を招聘して意見交換する。	産総研 計算科学研究部門 (茨城県つくば市)	2005.11.1-29 (滞在費のサポートは、このうちの24日間)
Chan Che Ting (The Hong Kong Univ. of Science & Tech. 教授)	Chan 教授は、電極反応における金属電極上の電荷の影響を調べる方法について、手法を提出している。これは我々が開発しているESMと類似している。また、彼は光材料のシミュレーションにも詳しく、相互に意見交換して、今後の我々のシミュレーションにも役立てたい。	産総研 計算科学研究部門 (茨城県つくば市)	2006.4.16-20
Michiel Sprik (ケンブリッジ大学 教授)	Sprik 教授は、第一原理分子動力学計算において、動力学の統計的性質を工夫して、溶液内の反応や熱力学定数を求める方法を提出している。継続して、さらなる意見交換の場を設けたい。	産総研 計算科学研究部門 (茨城県つくば市)	2006.5.29-6.8
Giulia Galli (Dept. of Chemistry, University of California, Davis 教授)	Galli 教授は、第一原理分子動力学計算の先駆者であり、固体・液体の構造や電子状態を研究してきた。最近バルクや制限場における水の挙動の第一原理計算、その計算精度について内外から注目を浴びている。我々の燃料電池の電極反応計算では、水溶液中の水素極および酸素極を対象としており、このような特殊場での水の計算精度は、非常に深刻である。そこで、教授と意見交換することにより飛躍的な研究の進展が期待される。	東京大学物性研究所 杉野研究室 (千葉県柏市)	2007. 7.22-8.2

6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内誌 0件、国際誌 17件)

国内誌 0件

国際誌 17件

1. Yasuharu Okamoto (NEC)

“Density-functional calculations of graphene interfaces with Pt(111) and Pt (111)/RuML surfaces”

Chem. Phys. Lett., Vol.407, pp.354-357, 2005. IF: 2.438

2. Hideo Orita (AIST), Yasuji Inada (Accelrys K.K.)

“DFT investigation of CO adsorption on Pt(211) and Pt(311) surfaces from low to high coverage”

J. Phys. Chem. B, Vol.109, No.47, pp.22469-22475, 2005.12. IF: 4.033

3. Yasuharu Okamoto (NEC)

“Density-functional calculations of icosahedral  $M_{13}$ ( $M=Pt$  and  $Au$ ) clusters on graphene sheets and flakes”

Chem. Phys. Lett., Vol.42, pp.382-386, 2006.3. IF: 2.462

4. Minoru Otani and Osamu Sugino (ISSP, Univ. Tokyo)

“First-principles calculations of charged surfaces and interfaces: A plane-wave nonrepeated slab approach”

Phys. Rev. B, Vol.73, 115407, 2006.3. IF: 3.107

5. Kazuyuki Okazaki-Maeda (JST-CREST), Yoshitada Morikawa (ISIR), Shingo Tanaka, Masanori Kohyama (AIST)

“Atomic and Electronic Structures of Pt Supported on Graphene”

MRS Proceedings Volume 900E “Nanoparticles and Nanostructures in Sensors and Catalysis” 0900-006-35

6. Yasuharu Okamoto (CREST, NEC)

“Comparison of hydrogen atom adsorption on Pt clusters with that on Pt surfaces: A study from density-functional calculations”

Chemical Physics Letters No.429, pp.209-213, 2006.8. IF: 2.462

7. Chunping Hu, Osamu Sugino (CREST,ISSP) and Yoshiyuki Miyamoto

“Modified linear response for time-dependent density-functional theory: Application to Rydberg and charge-transfer excitations”

Phys. Rev. A 74, 032508, 2006.9. IF: 3.047

8. Chunping Hu and Osamu Sugino, (CREST,ISSP)

“Average excitation energies from time-dependent density functional response theory,”

J. Chem. Phys. 126, 074112, 2007. IF: 3.166

9. Yoong-Kee Choe, Eiji Tsuchida, and Tamio Ikeshoji (AIST,CREST)

“First-principles molecular dynamics study on aqueous sulfuric acid solutions”

Journal of Chemical Physics, 126, 154510 (2007). IF: 3.166

10. Yoong-Kee Choe, Eiji Tsuchida and Tamio Ikeshoji

“Electrical property of a sulfuric acid-water mixture from the first-principles molecular dynamics simulation”

Computer Physics Communications, Vol. 177, Issues 1-2, Pages 38-39, July 2007. IF: 1.595

11. Chunping Hu and Osamu Sugino (CREST,ISSP)

“Nonadiabatic couplings from time-dependent density functional theory: Formulation in the Casida formalism and practical scheme within modified linear response”

J. Chem. Phys. 127, 064103, 2007. IF: 3.166

12. O. Sugino (U. Tokyo), I. Hamada (CREST, Osaka U.), M. Otani (U. Tokyo), Y. Morikawa (Osaka U.), T. Ikeshoji (AIST), Y. Okamoto (NEC)

“First-principles molecular dynamics simulation of biased electrode/solution interface”

Surface Science, 601, 5237-5240 (2007). IF: 1.880

13. M. Otani (U. Tokyo), I. Hamada (CREST, Osaka U.), O. Sugino (U. Tokyo), Y. Morikawa (Osaka U.), Y. Okamoto (NEC), T. Ikeshoji (AIST)

“Electrode Dynamics from First-principles”

Journal of the Physical Society of Japan **77**(2), 024802 (2008). IF: 1.926

14. Y. Okamoto (NEC)

“Electrode Dynamics from First-principles”

Journal of Physical Chemistry C (in press).

15. S. Yamakawa, K. Okazaki-Maeda, M. Kohyama and S. Hyodo

“Phase-field model for deposition process of platinum nanoparticles on carbon substrate”

Journal of Physics: Conference Series (in press)

16. K. Okazaki-Maeda (JST-CREST), S. Yamakawa (Toyota Central R&D Labs.), Y.

Morikawa (Osaka University), T. Akita, S. Tanaka (AIST), S. Hyodo (Toyota Central R&D Labs.), M. Kohyama (AIST)

“Simulation of growth process of Pt-particles - First-principles calculations -”

Journal of Physics: Conference Series (in press)

17. K. Okazaki-Maeda (JST-CREST), Y. Morikawa (Osaka University), S. Tanaka (AIST), M. Kohyama (AIST)

“Simulation of growth process of Pt-particles - First-principles calculations -”

Solid State Phenomena (in press)

(2)その他の著作物（総説，書籍など）（国内誌 4件、国際誌 1件）

#### 国内誌 4件

1. 兵頭志明・山本智

「6.1 構造シミュレーション」(分担執筆)

高須芳雄・吉武優・石原達己編, 「燃料電池の解析手法」, 化学同人(京都, 2005)

2. 森川良忠 (ISIR)

「第一原理計算による触媒研究の動向」

表面科学, 27 (6), 354-359 (2006).

3. 岡崎一行 (CREST), 秋田知樹 (産総研), 田中真悟 (産総研), 香山正憲 (産総研)

「担持触媒における界面構造と電子状態」

マテリアルインテグレーション10月号, pp.26-30, 株式会社ティー・アイ・シー (2007).

4. 森川良忠 (ISIR)  
「TiO<sub>2</sub>(110)表面の化学反応の理論的なアプローチ」  
表面科学, 28 (10), 556-560 (2007).

国際誌 1件

1. Osamu Sugino (ISSP) and Yoshiyuki Miyamoto  
“Time-Dependent Density Functional Theory”, Lectures Notes in Physics vol. 706 (2006), edited  
by Marques Ullrich Nogueira Rubio Burke and Gross, p.407-419, Springer

(3)学会発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

- ① 招待講演 (国内 22件, 国際 18件)

国内 22件

1. 池庄司民夫(産総研),  
「Material simulation for fuel cells from the point of view of electrode reactions」,  
第 15 回日本 MRS 学術シンポジウム, 日本大学駿河台校舎, 2004.12.23
2. 杉野修(東大物性研)  
「電極表面の吸着水分子の構造:有効遮蔽体法による第一原理計算」  
日本物理学会第 61 回年次大会, 愛媛・松山大学, 2006.3.27-30
3. 池庄司民夫(産総研)  
「第一原理分子動力学による化学反応シミュレーション」  
第 4 回サマースクール超臨界技術に係わるシミュレーションの基礎と応用, 仙台 2005.8.4
4. 森川良忠(ISIR), 濱田幾太郎(JST-CREST), 岡本穂治(NEC), 大谷実(ISSP), 杉野修  
(ISSP), 池庄司民夫(AIST)  
「電極二相界面のナノ領域シミュレーション(2)水素発生反応の第一原理分子動力学シミュレ  
ーション」  
2006年(春)電気化学第73回大会, 八王子, 2006.4.1~3
5. 兵頭志明(豊田中研)  
「階層的材料シミュレーションとその基礎理論の必要」  
第 13 回理論化学シンポジウム, 葉山, 2006 年 9 月 14 日
6. 池庄司民夫(CREST・産総研)  
「燃料電池系の第一原理シミュレーション」  
第 98 回触媒討論会, 富山国際会議場および富山大学五福キャンパス(富山市), 平成 18 年 9  
月 26 日~29 日
7. 兵頭志明  
「実用材料に関する粗視化および大規模分子シミュレーションと階層的取り扱い」  
スパコン高度利用研究会, 名古屋市, 平成18年 10 月 5 日
8. 池庄司民夫(CREST・産総研)  
「電極固液二相界面の第一原理シミュレーション」  
第 26 回表面科学講演大会, 大阪コンベンションセンター(吹田市), 平成 18 年 11 月 8 日

9. 兵頭志明

「分子レベルからの材料シミュレーションにおける階層的アプローチ - 豊田中央研究所における計算科学の取り組みの例 - 」

企業研究会第20期コンピュータによる材料開発・物質設計を考える会11月例会, 東京, 平成18年11月10日

10. 森川良忠

「第一原理シミュレーションと超大型スーパーコンピュータ利用」

東京大学物性研究所短期研究会「計算物性科学におけるスーパーコンピュータ利用の現状と展望」, 柏, 2006年12月11日～13日

11. 池庄司民夫(CREST,産総研)

「燃料電池の第一原理シミュレーション」

日本化学会第87春季年会(2007), 関西大学千里山キャンパス, 2007/03/26

12. 池庄司民夫(CREST,産総研)

「電場下の固液界面および電極反応の第一原理分子動力学計算の試み」

日本金属学会2007年春期大会, 千葉工業大学津田沼キャンパス, 2007/03/29

13. 大谷実(CREST,ISSP), 濱田幾太郎(CREST,ISIR), 杉野修(CREST,ISSP), 森川良忠(CREST, ISIR), 岡本稔治(CREST,NEC), 池庄司民夫(CREST,AIST)

「電気二相界面のナノ領域シミュレーション(3) 水素発生反応の第一原理分子動力学シミュレーション」電気化学会第74回大会, 東京理科大, 2007/03/30

14. 池庄司民夫(産総研)

「第一原理シミュレーションから見た水溶液・ナフィオン中のプロトン伝導および電極反応」

燃料電池材料研究会(高分子学会), 化学会館(東京), 2007/06/07

15. 兵頭志明(豊田中研)

「階層的な材料シミュレーションと粗視化」

第12回高分子計算機科学討論会 KKRホテル琵琶湖(滋賀), 2007年8月9日

16. 兵頭志明(豊田中研)

「粗視化の理論とその必要性」

第1回日本化学会関東支部大会 首都大学東京(東京), 2007年9月27日

17. 池庄司民夫(産総研)

「第一原理シミュレーションから見た水素電極反応」

第43回触媒フォーラム, 名古屋大学, 2007年10月31日

18. 岡本稔治(日本電気ナノエレクトロニクス研究所)

「非経験的計算による燃料電池正極触媒の設計に向けて」

平成19年度触媒学会燃料電池関連触媒研究会・コンピュータの利用研究会合同講演会および発表会, 東京大学生産技術研究所, 2007年11月30日

19. 岡本稔治(日本電気ナノエレクトロニクス研究所)

「燃料電池触媒のin silico設計」

フラーレン・ナノチューブ学会, 名城大学, 2008年3月3日

20. 岡本穩治(日本電気ナノエレクトロニクス研究所)  
「燃料電池触媒のin silico設計に向けて」  
第8回スーパーコンピューティング・セミナー (スーパーコンピューティング技術産業応用協議会), トスラブ山王, 2008年3月13日

21. 大谷実(東大物性研)  
「電極表面の第一原理シミュレーション」  
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 2007.3.23

22. 池庄司民夫(産総研)  
「電極二相界面のナノ領域シミュレーション(4) 第一原理計算から見える電極界面構造」  
電気化学会第75回大会, 山梨大学, 2007.3.30

#### 国際 18件

1. Tamio Ikeshoji (AIST)  
“Nano-simulation of Electrochemical Two-Phase Interfaces”  
ACCMS-3, The Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, China, 2005.9.7-11
2. Y. Morikawa (ISIR), I. Hamada (JST-CREST), M. Otani (ISSP), O. Sugino (ISSP), Y. Okamoto (NEC), and T. Ikeshoji (AIST),  
“First-principles Molecular Dynamics Simulation of Chemical Reactions at Electrode Surfaces”  
11th International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis, Berlin, Germany, June 11-14, 2006
3. Y. Morikawa (ISIR), I. Hamada (JST-CREST), M. Otani (ISSP), O. Sugino (ISSP), Y. Okamoto (NEC), and T. Ikeshoji (AIST)  
“First-principles Molecular Dynamics Simulation of Chemical Reactions at Electrode Surfaces”  
Workshop on “Predicting catalysis: from ammonia production to the hydrogen economy” Liden, Netherland, June 21-23, 2006
4. S. Hyodo (TOYOTA Central R&D Lab.)  
“Hierarchical and large-scale atomistic simulations for practical materials”  
Foundations of Molecular Modeling and Simulation 2006, Blaine, Washington, USA, July 9-14, 2006
5. S. Hyodo (TOYOTA Central R&D Lab.)  
“Hierarchical material simulation and coarse graining”  
Third International Conference Multiscale Materials Modeling, Freiburg, Germany, September 18-22, 2006
6. Y. Morikawa (CREST, ISIR)  
“First-principles Theoretical Study of Metal/organic Interfaces”  
The University of Tokyo International Symposium and The tenth ISSP International Symposium (ISSP-10) on Nanoscience at Surfaces, Kashiwa, Chiba, 2006.10.10
7. Y. Morikawa (CREST, ISIR), I. Hamada(CREST, ISIR), S. Yanagisawa, K. H. Lee, M. Hiramatsu(CREST, ISIR), A. Nagoya, T. Takeuchi (CREST, ISIR), M. Otani, O. Sugino (CREST,ISSP), Y. Okamoto (CREST,NEC) and T. Ikeshoji (CREST,AIST)  
“First-principles Molecular Dynamics Simulations of Chemical Reactions at Surfaces and Interfaces”

International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology, Osaka, Japan, 2006.10.20

8. Yoshitada Morikawa (CREST,ISIR),  
“First-principles molecular dynamics simulation of chemical reactions at electrode surface”  
Joint Symposium on Fundamental Aspects of Nanostructured Materials and Electrocatalysis,  
Hokkaido University, 2007/06/22
9. O. Sugino (ISSP), M.Otani (ISSP), I.Hamada (CREST,ISIR), Y.Morikawa (ISIR), Y.Okamoto  
(NEC), T.Ikeshoji (AIST)  
“Electrode-solution interface and electrochemical reactions”  
Roberto Car 60th Birthday Symposium, Trieste (Italy), 2007/06/22
10. O. Sugino (ISSP)  
“Chemical reactions: on the Born-Oppenheimer surfaces and beyond”  
Foundations and Applications of the Density Functional Theory, ISSP (Kashiwa), 2007/07/26
11. M.Otani (ISSP), I.Hamada (CREST,ISIR), O. Sugino (ISSP), Y.Morikawa (ISIR),  
Y.Okamoto (NEC), T.Ikeshoji (AIST)  
“First principles description of electrochemical reactions at water/Pt(111) interface”  
Foundations and Applications of the Density Functional Theory, ISSP (Kashiwa), 2007/08/1
12. Chungping Hu (CREST,ISSP), H.Hirai (ISSP), and O. Sugino (ISSP)  
“Formal derivation of nonadiabatic couplings from time-dependent density functional theory and  
the extension within modified linear response”  
Foundations and Applications of the Density Functional Theory, ISSP (Kashiwa), 2007/08/2
13. Y. Morikawa(Osaka Univ.), I. Hamada(CREST, Osaka Univ.), S. Yanagisawa (Osaka Univ.),  
K.-H. Lee (Osaka Univ.), M. Hiramatsu (Osaka Univ.), A. Nagoya(Osaka Univ.), T. Takeuchi  
(Osaka Univ.), M. Otani (Univ. Tokyo), O. Sugino (Univ. Tokyo), Y. Okamoto (NEC), T. Ikeshoji  
(AIST), M. Kawahara (Osaka Univ.)  
“First-principles Simulations of Chemical Reactions at Surfaces and Interfaces”  
9th DLSU-OU Academic Research Workshop, De La Salle Univ. (Manila), 2007/08/6-10.
14. Yoshitada Morikawa (Osaka University)  
“First-principles simulations for chemical reactions at interfaces”  
Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium-Spin, Photonic, and  
Molecular Devices in Quantum Limit-, Osaka University, September 26-28, 2007/09/27
15. I. Hamada (CREST, Osaka U.)  
“First-principles molecular dynamics simulations of electrochemical reactions at the  
water/Pt(111) interface”  
The 10<sup>th</sup> asian workshop on first-principles electronic structure calculations, Hiroshima Univ.  
(Higashi-Hiroshima), 2007/10/29
16. O. Sugino (ISSP, U. Tokyo)  
“Electrode dynamics at platinum-water interfaces”  
21st Century International Symposium Linear Response Theory in Commemoration of 50th  
Anniversary Hongo (Japan) 2007.11.5-7.
17. O. Sugino (ISSP, U. Tokyo)

“Structure of water and catalytic reaction at metal surfaces”  
9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures,  
Komaba (Japan) 2007.11.11-15.

18. Kei Kuramoto (Toyota Central R&D Labs), Misato Ban (CREST), and Shi-aki Hyodo  
(Toyota Central R&D Labs),  
“Molecular orbital calculation of the electro-catalytic reaction”  
International Workshop on Irregular Porous Materials in Fuel Cells, Tohoku University (Sendai),  
2008/02/21

② 口頭発表 (国内 41件, 国際 21件)

国内 41件

1. 大谷実, 杉野修  
「固液界面反応に対する第一原理計算手法の開発」  
日本物理学会第60回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス, 2005.03.24
2. 岡崎一行, 森川良忠, 市川聡, 田中真悟, 香山正憲  
「貴金属/無機化合物界面の電子状態」  
日本金属学会 2005 年度春期大会, 横浜国立大学, 2005.03.30
3. 池庄司民夫(産総研, JST-CREST)  
「電極二相界面のナノ領域シミュレーション(1)概要」  
電気化学会第 72 回大会, 熊本大学, 2005.4.1
4. 濱田幾太郎 (JST)  
「電極電位一定の第一原理シミュレーションに向けて」  
CREST オンサイトミーティング, 首都大学東京, 2005.8.11
5. 倉本圭, 兵頭志明(豊田中研)  
「担持金属触媒における金属粒径および担体効果についての理論的研究」  
第 96 回触媒討論会, 熊本, 2005.9.22
6. 倉本圭, 兵頭志明(豊田中研)  
「担持金属触媒の金属粒径に関する理論的研究」  
分子構造総合討論会 2005, 東京, 2005.9.27
7. 岡崎一行(JST), 田中真悟(産総研), 香山正憲(産総研), 森川良忠(阪大産研)  
「Ru が添加された Pt(111)表面の電子状態」  
日本金属学会2005年秋季大会, 広島大学, 2005.9.30
8. K. Okazaki-Maeda (CREST-JST, AIST), Y. Morikawa(ISIR, AIST), T. Akita (AIST), S.  
Tanaka (AIST) and M. Kohyama (AIST)  
“Electronic Structures of Pt Alloys Supported (111) Surfaces”  
第16回日本 MRS 学術シンポジウム, 日本大学(駿河台校舎), 2005.12.09-11
9. 倉本圭 (豊田中研)  
「担持金属触媒の量子化学計算: 粒子サイズ効果と担体効果もモデル計算」  
立命館大学公開シンポジウム「金属酸化物表面上の金属超微粒子の触媒機構」

立命館大学, 東京, 2006年3月17日

10. 大谷 実 (東大物性研), 杉野 修 (東大物性研)  
「電圧を印加した固体表面に対する電子状態計算手法の開発」  
日本物理学会第 61 回年次大会, 愛媛・松山大学, 2006.3.27-30
11. 胡春平 (東大物性研), 杉野修 (東大物性研), 宮本良之 (NEC)  
「時間依存密度汎関数法に対する電子正孔相互作用補正」  
日本物理学会第 61 回年次大会, 愛媛・松山大学, 2006.3.27-30
12. 濱田幾太郎 (JST-CREST), 森川良忠 (阪大産研, JST-CREST)  
「遷移金属表面上の水の構造に関する第一原理的研究」  
日本物理学会第 61 回年次大会, 愛媛・松山大学, 2006.3.29
13. 岡崎一行 (JST-CREST), 森川良忠 (阪大産研), 秋田知樹, 田中真悟, 香山正憲 (産総研)  
「燃料電池触媒としての Pt10/グラフェンの水素原子吸着特性」  
日本金属学会 2006 年春期大会, 早稲田大学, 2006.3.21
14. 岡崎一行 (JST-CREST), 石橋章司 (産総研), 森川良忠 (阪大産研), 秋田知樹, 田中真悟, 香山正憲 (産総研)  
「PtRu 系(111)表面の電子状態」  
日本金属学会 2006 年春期大会, 早稲田大学, 2006.3.22
15. 崔隆基, 土田英二, 池庄司民夫 (AIST, JST-CREST)  
「硫酸水溶液中のプロトン伝導の第一原理分子動力学シミュレーション」  
電気化学会第 73 回大会, 首都大学東京, 2006/4/3
16. 濱田幾太郎 (JST-CREST), 森川良忠 (阪大産研), 大谷実 (東大物性研), 杉野修 (東大物性研), 岡本穩治 (NEC 基礎研), 池庄司民夫 (産総研)  
「電極表面反応の第一原理分子動力学シミュレーション」  
科学研究費補助金特定領域研究「次世代量子シミュレータ・量子デザイン手法の開発」ミニワークショップ「大規模・高精度電子状態計算手法に関する研究会」, 大阪大学産業科学研究所, 2006年7月13日~14日
17. 山川俊輔 (豊田中研), 兵頭志明 (豊田中研)  
「Phase-field 法によるナノ粒子結合過程のモデル化」  
日本金属学会 2006 年秋期大会, 新潟, 2006年9月16日
18. 倉本圭 (豊田中研), 兵頭志明 (豊田中研)  
「CO酸化反応の金属触媒粒子サイズおよび担体効果の検討」  
分子構造総合討論会 2006, 静岡, 2006年9月22日
19. 濱田幾太郎 (JST-CREST), 森川良忠 (阪大産研), 大谷実 (東大物性研), 杉野修 (東大物性研), 岡本穩治 (NEC 基礎研), 池庄司民夫 (産総研)  
「Pt(111)表面上での電極反応の第一原理シミュレーション」  
日本物理学会 2006 年秋季大会, 千葉大学西千葉キャンパス, 2006年9月23~26日
20. 平松雅規 (阪大産研), 森川良忠 (阪大産研)  
「ルチル型 TiO<sub>2</sub>(110)面に吸着した水素に関する第一原理計算」

日本物理学会 2006 年秋季大会,千葉大学西千葉キャンパス, 2006 年 9 月 23~26 日

21. 倉本圭(豊田中研), 伴美里(CREST), 兵頭志明 (豊田中研)  
「担持金属触媒の量子化学計算:粒子サイズおよび担体効果の検討」  
第 98 回触媒討論会, 富山, 2006 年 9 月 28 日
22. 山川俊輔 (豊田中研), 兵頭志明 (豊田中研)  
「Phase-field 法による白金ナノ粒子の形態変化シミュレーション」  
第 98 回触媒討論会, 富山, 2006 年 9 月 28 日
23. 崔隆基, 土田英二, 池庄司民夫 (CREST・産総研), 山川俊輔, 兵頭志明 (CREST,豊田中研)  
「高分子電解質ナフィオン中でのプロトン移動の第一原理分子動力学シミュレーション」  
第 20 回分子シミュレーション討論会, 仙台国際センター(仙台市), 平成 18 年 11 月 27 日~29 日
24. 森川良忠 (阪大産研)  
「第一原理分子動力学法による金属表面・界面,および,合金液体中での反応シミュレーション」  
第5回HSSワークショップ, 北海道大学, 2007.3.16
25. 胡春平, 杉野修 (東大物性研, CREST)  
「Spin-flip を伴う電子励起の TDDFT 計算」  
日本物理学会 2007 年春季大会, 鹿児島大学郡元キャンパス, 2007/03/20
26. 濱田幾太郎 (JST-CREST,阪大産研), 大谷実 (東大物性研), 森川良忠 (阪大産研), 杉野修 (東大物性研), 岡本稔治 (NEC), 池庄司民夫 (産総研)  
「水/白金界面における電気化学反応の第一原理シミュレーション」  
日本物理学会 2007 年春季大会, 鹿児島大学, 2007.3.21
27. 岡崎一行 (JST-CREST), 森川良忠 (阪大産研), 田中真悟, 香山正憲 (産総研)  
「グラフェン上の Pt クラスターの原子・電子構造」  
日本物理学会 2007 年春季大会, 鹿児島大学, 2007.3.21
28. 池庄司民夫 (産総研)  
「燃料電池の第一原理ナノシミュレーション」  
日本化学会第87春季年会, 関西大学千里山キャンパス, 2007.3.26
29. 崔隆基, 土田英二, 池庄司民夫 (産総研, JST-CREST), 山川俊輔, 兵頭志明 (豊田中研, JST-CREST)  
「高分子電解質ナフィオン中でのプロトン移動の第一原理分子動力学シミュレーション」  
日本化学会 87 回年会, 関西大学千里山キャンパス, 2007.3.27
30. 山川俊輔, 兵頭志明 (豊田中研)  
「Pt ナノ粒子の成長過程シミュレーション」  
日本金属学会 2007 年春季大会, 千葉工業大学, 2007.3.29
31. 岡崎一行 (JST-CREST), 森川良忠 (阪大産研), 田中真悟, 香山正憲 (産総研)  
「成長初期におけるグラフェン上の Pt クラスターの原子・電子構造」  
日本金属学会 2007 年度春季大会, 千葉工業大学, 2007.3.29

32. 大谷実, 濱田幾太郎, 杉野修, 森川良忠, 岡本穩治, 池庄司民夫  
電極二層界面のナノ領域シミュレーション(3)電極固液界面の第一原理シミュレーション  
電気化学会第 74 回大会, 東京理科大学野田キャンパス, 2007 年 3 月 29~31 日
33. 山川俊輔 (豊田中研), 岡崎一行 (JST-CREST, 産総研), 香山正憲 (産総研), 兵頭  
志明 (豊田中研)  
「カーボン担体上における Pt 粒子の成長過程シミュレーション」  
第 100 回触媒討論会 北海道大学(札幌), 2007 年 9 月 19 日
34. 兵頭志明 (豊田中研), 伴美里 (JST-CREST), 倉本圭 (豊田中研)  
「燃料電池の階層型材料シミュレーション」  
第 100 回触媒討論会 北海道大学(札幌), 2007 年 9 月 19 日
35. 倉本圭 (豊田中研), 伴美里 (JST-CREST), 兵頭志明 (豊田中研)  
「大規模計算機を用いた燃料電池触媒反応シミュレーション」  
第 100 回触媒討論会 北海道大学(札幌), 2007 年 9 月 19 日
36. 崔隆基 (産総研), 土田英二 (産総研), 池庄司民夫(産総研), 山川俊輔 (豊田中研),  
兵頭志明 (豊田中研)  
「高分子電解質ナフィオン中でのプロトン移動 の第一原理分子動力学シミュレーション」  
分子科学討論会 2007, 東北大学, 2007 年 9 月 19 日
37. 中野洋輔<sup>A</sup>, 柳澤将<sup>A, C</sup>, 濱田幾太郎<sup>A, C</sup>, 森川良忠<sup>A, B, C</sup> (阪大産研<sup>A</sup>, 産総研計算科  
学<sup>B</sup>, JST-CREST<sup>C</sup>)  
「第一原理電子状態理論による有機分子/金属における界面電気二重層の研究」  
日本物理学会第 62 回年次大会, 北海道大学, 2007 年 9 月 21 日
38. 濱田幾太郎<sup>A, C</sup>, 森川良忠<sup>A, B, C</sup> (阪大産研<sup>A</sup>, 産総研計算科学<sup>B</sup>, JST-CREST<sup>C</sup>)  
「白金表面における水素の第一原理的研究:被覆率, 電場および溶媒効果」  
日本物理学会第 62 回年次大会, 北海道大学, 2007 年 9 月 21 日
39. 岡崎一行 (CREST), 森川良忠 (阪大・産研), 田中真悟 (産総研), 香山正憲 (産総  
研)  
「Pt クラスターへの水素吸着特性の担持効果」  
日本物理学会第 62 回年次大会, 北海道大学札幌キャンパス (札幌市北区), 2007 年 9  
月 23 日
40. 崔隆基 (産総研)  
「高分子電解質膜ナフィオン中でのプロトン及び水輸送第一原理シミュレーション」  
計算科学シンポジウム2007, 東京, 2007 年 12 月 12 日
41. 岡崎一行 (CREST), 森川良忠 (阪大・産研), 前田泰(産総研), 秋田知樹(産総研),  
田中真悟 (産総研), 香山正憲 (産総研)  
「グラフェン上に吸着した Pt クラスターの原子構造」  
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 2008 年 3 月 23 日

#### 国際 21件

1. M. Otani (ISSP) and O. Sugino (ISSP)  
“A new ab initio approach to charged surfaces/interfaces”

Psi-k 2005 conference, Schwabisch Gmund (Germany) 2005/9/17-21

2. K. Okazaki-Maeda (CREST-JST,AIST), Y. Morikawa (ISIR,AIST), S. Tanaka (AIST) and M. Kohyama (AIST)

“Atomic and Electronic Structures of Pt Adsorbed on Inorganic Materials”

International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4), Saitama-Japan, 2005.11.15-16

3. K. Okazaki-Maeda (CREST-JST, AIST), Y.Morikawa (ISIR, AIST), S. Tanaka (AIST) and M. Kohyama (AIST)

“Atomic and Electronic Structures of Pt Cluster Supported on Graphen”

MRS Fall 2005, Boston-U.S.A, 2005.11.29-30

4. K. Okazaki-Maeda (CREST-JST, AIST), Y. Morikawa (ISIR, AIST), T. Akita (AIST), S. Tanaka (AIST) and M. Kohyama (AIST)

“Atomic and Electronic Structures of Pt Cluster Supported on Graphen”

International symposium on Atomic Level Characterizations, Hawaii, 2005.12.6-8

5. Shunsuke Yamakawa and Shi-aki Hyodo (Toyota Central R&D Labs., Inc.,)

“Size Reduction for Eigenvalue Problem of Grid Basis Electronic Structure Calculation by Utilizing Atomic Orbital Basis”

Joint Workshop on Computational Chemistry and Numerical Analysis in 2005 (CCNA05) Tokyo, 2005/12/5

6. Minoru Otani and Osamu Sugino (ISSP, University of Tokyo)

“A method for biased surface electronic structure: a planewave non-repeated slab approach”

APS March Meeting 2006, Baltimore, USA, 2006.3.13-17

7. Chunping Hu, Osamu Sugino (ISSP, University of Tokyo), and Yoshiyuki Miyamoto (NEC)

“Excitation Energies from Time-Dependent Density Functional Theory within Modified Linear Response: Inclusion of the Electron-Hole Hartree-Fock Interaction”

APS March Meeting 2006, Baltimore, USA, 2006.3.13-17

8. I. Hamada, Y. Morikawa, M. Otani, O. Sugino, Y. Okamoto, and T.Ikeshoji

“Ab initio molecular dynamics simulation of hydrogen evolution reaction at metal-water interfaces”

XIIth International congress of quantum chemistry, Kyoto, May 21-26, 2006

9. Yoong-Kee Choe, Eiji Tsuchida, Tamio Ikeshoji (AIST,JST-CREST)

“First principle molecular dynamics study on sulfuric acid-water mixture:

As a preliminary model for Nafion “

Conference on Computational Physics (CCP) 2006, Gyeongju, Korea, 2006/8/31

10. Tamio Ikeshoji (CREST-JST and AIST)

“Atomic and Molecular Clusters in Fuel Cells -A First Principles MD Study-”

Asian Consortium for Computational Materials Science (ACCMS), Sendai, 2006/09/07-09

11. K. Okazaki-Maeda (CREST, JST), Y. Morikawa (ISIR, Osaka University),

T.Akita (UBIQEN,AIST),S.Tanaka (UBIQEN,AIST),M.Kohyama (UBIQEN, AIST)

“Characterization of Adsorption Site of Hydrogen Atom on Pt10/Graphene by First-Principles Calculations”

The Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT 4), Singapore, 2006.12.07

12. Y.Morikawa, S. Yanagisawa, K.H. Lee, A. Nagoya, K. Takeuchi and I. Hamada (CREST, ISIR)  
 “First-principles Theoretical Study of Metal/Organic Interfaces: Origin and Roles of Interface Dipole” International Symposium on Theories of Organic/Metal Interfaces 2007 (ISTOMI'07) Osaka, 2007.1.16
13. Y. Morikawa, I. Hamada, S. Yanagisawa, K.H. Lee, M. Hiramatsu, A. Nagoya, T. Takeuchi (CREST, ISIR), M. Otani, O. Sugino (CREST, ISSP) Y. Okamoto (CREST, NEC) and T. Ikeshoji (CREST, AIST)  
 “First -principles theoretical simulations for surfaces and interfaces” JSPS-DST Asia Academic Seminar on Molecular and Supramolecular Materials with Designed Functions , Pune, 2007.2.26
14. I.Hamada (CREST,ISIR), M.Otani (ISSP), Y.Morikawa (ISIR), O. Sugino (ISIR), Y.Okamoto (NEC), T.Ikeshoji (AIST)  
 “First principles simulations of electrochemical reactions at the water/Pt(111) interface” International Conference on Electrified Interfaces 2007, Sahoro Resort(Hokkaido), 2007/06/27
15. S. Yamakawa (Toyota Central R&D Labs), K. Okazaki-Maeda (CREST), M. Kohyama (AIST) and S. Hyodo (Toyota Central R&D Labs)  
 “Phase-field model for deposition of platinum nanoparticle on graphite” IVC-17/ICSS-13 and ICN+T2007, Stockholm International Fairs, Stockholm, Sweden 2007/07/04
16. Y. Morikawa, I. Hamada, S. Yanagisawa, K.H. Lee, M. Hiramatsu, Nagoya, T. Takeuchi, M. Otani, O. Sugino, Y. Okamoto, T. Ikeshoji and M. Kawahara  
 “First-principles Simulations of Chemical Reactions at Surfaces and Interfaces” 9th De La Salle University-Osaka University Academic Research Workshop&Symposium De La Salle University, Manila, Philippines, 2007/08/07
17. Y. Morikawa, A. Nagoya, I. Hamada  
 “Electric Field Effect on the Atomic Geometries and Electronic Structures of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces”  
 The International workshop on “Electron transport through a linked molecule in nano-scale”, U. Tokyo, 2007/08/18
18. I. Hamada, M. Otani, Y. Morikawa, O. Sugino, Y. Okamoto, T. Ikeshoji  
 “First principles simulations of electrochemical reactions at the water/Pt(111) interface”  
 The 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Banff, Canada, 2007/09/11
19. M. Otani, I. Hamada, Y. Morikawa, O. Sugino, Y. Okamoto, T. Ikeshoji  
 “First principles simulation of biased metal/water interface with a hydrated proton”  
 The 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Banff, Canada, 2007/09/11
20. Yoong-Kee Choe (AIST), Shi-Aki Hyodo (Toyota Central R&D Labs), Tamio Ikeshoji (AIST), Eiji Tsuchida (AIST), Shunsuke Yamakawa (Toyota Central R&D Labs)  
 “Proton Transfer in nafion : First-Principles Molecular Dynamics Study”  
 The 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Banff, Canada, 2007/09/12
21. Tamio Ikeshoji (AIST)  
 “Nano-simulation of electrode reaction and membrane in a polymer electrolyte fuel cell”

③ ポスター発表 (国内 20件, 国際 28件)

国内 20件

1. 岡崎一行, 森川良忠, 田中真悟, 香山正憲  
「貴金属/無機ヘテロ界面の電子状態」  
日本物理学会第60回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス, 2005.03.24
2. 平松雅規, 森川良忠 (阪大産研)  
「TiO<sub>2</sub>(110)表面上における水素吸着に関する第一原理電子状態計算」  
分子構造討論会 2005, タワーホール船堀, 2005.9.27
3. 岡崎一行 (JST), 森川良忠 (阪大産研), 田中真悟 (産総研), 香山正憲 (産総研)  
「Pt<sub>10</sub>/グラファイトの原子構造と電子状態」  
日本物理学会2005年秋季大会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2005.9.21
4. 平松雅規 (阪大産研, JST-CREST), 森川良忠 (阪大産研, JST-CREST, 産総研)  
「TiO<sub>2</sub>(110)面における H の吸着と脱離」  
化学反応討論会, ホテル阪急エキスポパーク, 2005.6.1- 3
5. 金城友之, 兵頭志明 (豊田中研)  
「分子動力学法による粗視化粒子間平均力の計算」  
第 19 回分子シミュレーション討論会 岡崎, 2005/11/30
6. 岡崎一行 (CREST-JST), 森川良忠 (阪大産研), 秋田知樹, 田中真悟, 香山正憲 (産総研)  
「第一原理計算によるグラフェン上に担持された Pt クラスタへの水素原子吸着」  
ナノ学会第4回大会, 京都大学百周年時計台記念ホール, 2006/05/20
7. 崔隆基, 土田英二, 池庄司民夫 (AIST, JST-CREST)  
「硫酸水溶液中のプロトン伝導の第一原理分子動力学シミュレーション」  
ナノ学会第 4 回大会, 京都大学百周年時計台記念ホール, 2006/05/20
8. 岡崎-前田一行 (JST-CREST), 森川良忠 (阪大産研), 秋田知樹 (産総研), 田中真悟 (産総研), 香山正憲 (産総研)  
「グラフェンに担持された Pt<sub>10</sub> クラスタ上への水素原子吸着」  
大規模・高精度電子状態計算手法に関する研究会, 大阪大 (吹田市), 2006/07/13
9. 平松雅規 (阪大), 森川良忠 (阪大)  
「TiO<sub>2</sub>(110)表面上における水素吸着に関する第一原理電子状態計算」  
科学研究費補助金特定領域研究「次世代量子シミュレータ・量子デザイン手法の開発」ミニワークショップ「大規模・高精度電子状態計算手法に関する研究会」, 大阪大学産業科学研究所, 2006/07/13~14
10. 倉本圭 (豊田中研), 伴美里 (CREST), 兵頭志明 (豊田中研)  
「電極触媒反応の理論的研究」  
分子構造総合討論会 2006, 静岡, 2006/09/20
11. 崔 隆基, 土田 英二, 池庄司民夫 (AIST, JST-CREST)

“硫酸水溶液の第一原理分子動力学シミュレーション “  
分子構造総合討論会 2006, 静岡県コンベンションアーツセンター, 2006/9/21

12. 倉本圭(豊田中研)・伴美里(CREST)・兵頭志明(豊田中研)  
「燃料電池電極触媒反応の量子化学計算」  
第 98 回触媒討論会, 富山, 2006/09/27

13. Chunping Hu and Osamu Sugino (CREST,ISIR)  
“Average excitation energies from TDDFT linear response theory: Application to spin-flip transitions” 文部科学省「最先端・高性能汎用スーパーコンピュータの開発利用」プロジェクト  
“次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発”第1回公開シンポジウム,  
自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター, 2007/03/06

14. 倉本圭(豊田中研)・伴美里(JST-CREST,豊田中研)・兵頭志明(豊田中研)  
「電極表面における水素生成反応の量子化学計算」  
第99回触媒学討論会, 神戸大学, 2007/03/27

15. 伴美里(JST-CREST,豊田中研)・倉本圭(豊田中研)・兵頭志明(豊田中研)  
「燃料電池電極触媒の粒子サイズおよび担体効果の検討」  
第99回触媒学討論会, 神戸大学, 2007/03/27

16. 前田一行(CREST), 山川俊輔(豊田中研), 森川良忠(阪大産研), 秋田知樹(産総研),  
田中真悟(産総研), 兵頭志明(豊田中研), 香山正憲(産総研)  
「炭素材料上における Pt ナノ粒子の成長シミュレーション」  
ナノ学会第 5 回大会, つくば市, 2007/05/22

17. 崔隆基(産総研), 土田 英二(産総研), 池庄司民夫(産総研), 山川俊輔(豊田中研), 兵  
頭志明(豊田中研)  
「高分子電解質ナフィオン中でのプロトン移動の第一原理分子動力学シミュレーション」  
第 10 回理論化学討論会, 名古屋大学野依記念学術交流館, 2007/05/15

18. 崔隆基(産総研), 土田英二(産総研), 池庄司民夫(産総研), 山川俊輔(豊田中研), 兵  
頭志明(豊田中研)  
「第一原理分子動力学計算によるナフィオン中の水及びプロトン輸送機構の解明」  
第21回分子シミュレーション討論会, 金沢, 2007/11/26

19. 山川俊輔(豊田中研), 岡崎一行(CREST), 香山正憲(産総研), 兵頭志明(豊田中研)  
「カーボン担体上におけるPt粒子の析出過程シミュレーション」  
平成19年度触媒学会燃料電池関連触媒研究会・コンピュータの利用研究会合同講演会「燃  
料電池の最新技術とシミュレーション」, 東大生産研, 2007/11/30

20. 胡春平, 平井宏俊, 杉野修(東大物性研)  
「TDDFT calculation of nonadiabatic couplings in the pseudopotential scheme: Successes and  
challenges」  
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 2008/3/25

#### 国際 28件

1. K. Okazaki-Maeda (JST), Y. Morikawa (ISIR), T. Akita (AIST), S. Tanaka(AIST),  
M. Kohyama(AIST)  
「Atomic and Electronic Structures of Pt on Inorganic Materials」

Psi\_k Conference 2005, Schwabisch Gmund, Germany, 2005.9.17-21

2. K. Akagi (Univ Tokyo), M. Otani (ISSP), O. Sugino (ISSP) and S. Tsuneyuki (Univ. Tokyo)

“Unsaturated hydrocarbon/Si(001) systems in electric field: A first-principles approach”

Psi-k 2005 conference, Schwabisch Gmund (Germany) 2005/9/17-21

3. Yoong-Kee Choe, Eiji Tsuchida, Tamio Ikeshoji (AIST,JST-CREST)

“First principle molecular dynamics study on sulfuric acid-water mixture: As a preliminary model for Nafion”

Computational Science Workshop 2006, Tsukuba, 2006/04/16

4. K. Okazaki-Maeda (CREST-JST), Y. Morikawa (ISIR), T. Akita, S. Tanaka, M. Kohyama (AIST)

“Properties of Adsorption of Hydrogen atom on Pt-Cluster Supported on Graphene”

Computational Science Workshop 2006, AIST-Tsukuba, 2006/04/18

5. Shunsuke Yamakawa and Shi-aki Hyodo (Toyota Central R&D Labs., Inc.)

“Gaussian-finite element mixed basis method for hydrogen-bonded complexes and atomic clusters”

The XIIth International Congress of Quantum Chemistry (ICQC2006) Kyoto, 2006/05/22

6. Yoong-Kee Choe, Eiji Tsuchida, Tamio Ikeshoji(AIST,JST-CREST)

“First principle molecular dynamics study on sulfuric acid-water mixture:As a preliminary model for Nafion”

The XIIth International Congress of Quantum Chemistry,Kyoto Terra, 2006/05/23

7. Kei Kuramoto,Soichi Shirai,Misato Ban,and Shi-aki Hyodo (Toyota Central R&D Labs., Inc.)

“A model for adsorbed molecule on noble-metal-particle”

The XIIth International Congress of Quantum Chemistry (ICQC2006) Kyoto, 2006/5/25

8. I. Hamada(JST-CREST), Y. Morikawa(ISIR), M. Otani, O. Sugino(ISSP), Y. Okamoto(NEC), and T. Ikeshoji(AIST)

“Ab initio molecular dynamics simulation of hydrogen evolution reaction at metal-water interfaces”

XIIth International congress of quantum chemistry, Kyoto, May 21-26, 2006

9. K. Okazaki-Maeda, Y. Morikawa, T. Akita, S. Tanaka, M. Kohyama

“Adsorption Properties of Hydrogen Atom on Pt10/Graphen”

ICTAC-11, 2006/06/12

10. Yoong-Kee Choe, Eiji Tsuchida, Tamio Ikeshoji (AIST,JST-CREST)

“First principle molecular dynamics study on sulfuric acid-water mixture :

As a preliminary model for Nafion “

FOMMS (Foundations of Molecular Modeling and Simulation) 2006, Semiahmoo

Resort, Blaine, UAS, 2006/07/14

11. K. Okazaki-Maeda (CREST, JST),Y. Morikawa (ISIR, Osaka University),

T.Akita (UBIQEN,AIST), S.Tanaka (UBIQEN,AIST), M.Kohyama (UBIQEN, AIST)

“Atomic and Electronic Structures of Pt and Au Supported on Graphene”

GOLD2006, University of Limerick, Limerick, Ireland, 2006/09/03~06

12. K. Okazaki-Maeda(CREST, JST), Y. Morikawa(ISIR, Osaka University), T.Akita(UBIQEN,AIST),S.Tanaka(UBIQEN,AIST),M.Kohyama(UBIQEN, AIST)  
 “Hydrogen Adsorption on Pt10/Graphene System by First-Principles Calculations”  
 IUMRS-ICA2006, Hotel Shilla, Jeju, Korea, 2006/09/10-14
13. M. Hiramatsu, Y. Morikawa (CREST, ISIR)  
 “First-principles Theoretical Study of Adsorption of Hydrogen on TiO<sub>2</sub>(110)”  
 International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology  
 Osaka, Japan, 2006/10/19
14. M. Hiramatsu, Y. Morikawa (CREST, ISIR)  
 “First-Principles Theoretical Study of Adsorption of Hydrogen on TiO<sub>2</sub>(110)”  
 Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium 2006  
 (From Observation of Atoms/Molecules, via Measurement, to Assembly of  
 NanoStructures) 2006/11/20
15. Shunsuke Yamakawa and Shi-aki Hyodo (Toyota Central R&D Labs, CREST)  
 “Coalescence process of platinum nanoparticles examined by phase-field  
 simulation”  
 MRS 2006 Fall Meeting, Boston, 2006/11/29
16. I. Hamada and Y. Morikawa (CREST, ISIR)  
 “Ab initio study of water/transition metal interfaces”  
 International Conference on Quantum Simulators and Design (QSD2006) Hiroshima Univ.  
 2006/12/05
17. M. Hiramatsu (CREST, ISIR)  
 “First-Principles Theoretical Study of Adsorption of Hydrogen on TiO<sub>2</sub>(110)”  
 International Conference on Quantum Simulators and Design (QSD2006), Hiroshima Univ.,  
 2006/12/05
18. Kei Kuramoto, Misato Ban, Shi-aki Hyodo (Toyota Central R&D Labs, CREST)  
 “A model for molecular adsorption on noble-metal-particle”  
 4th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT 4), Singapore, 2006/12/06
19. Masaki Hiramatsu, Yoshitada Morikawa  
 “First-Principles Theoretical Study of Adsorption of Hydrogen on TiO<sub>2</sub>(110)”  
 International Symposium on Theories of Organic/Metal Interfaces 2007 (ISTOMI'07)  
 Osaka Univ. 2007/01/15
20. Yoshinobu Akinaga and Tamio Ikeshoji (AIST / JST-CREST), Shiaki Hyodo (Toyota  
 Central R&D Labs., Inc.)  
 “Mesoscopic simulation of proton transfer in fuel cell systems”  
 Mark Gordon Conference (Practicing Chemistry with Theoretical Tools), Maui, 2007/01/16
21. Ikutaro Hamada (CREST,ISIR),Yoshitada Morikawa (ISIR)  
 “Theoretical analysis of hydrogen on Pt(111):effect of coverage and an electric field”  
 International Conference on Electrified Interfaces 2007, Sahoro Resort(Hokkaido), 2007/06/25
22. Okazaki-Maeda,Kazuyuki (JST-CREST), Yamakawa,Shunsuke (Toyota Central R&D Labs),  
 Morikawa,Yoshitada (ISIR), Akita,Tomoki (AIST), Tanaka,Shingo (AIST), Hyodo,Shiaki  
 (Toyota Central R&D Labs), Kohyama,Masanori (AIST)

“Simulation of growth process of Pt-particles -First-principles calculations-”  
13th International Conference on Surface Science (ICSS-13), Stockholm(Sweden), 2007/07/05

23. Minoru Otani (ISSP)

“A new approach to first principles calculation of charged surface/interface”  
Foundations and Applications of the Density Functional Theory, ISSP(Kashiwa), 2007/08/01

24. H. Hirai (ISSP) and O. Sugino (ISSP)

“Simulation of Nonadiabatic Chemical Reaction using TD-DFT”  
Foundations and Applications of the Density Functional Theory, ISSP (Kashiwa), 2007/08/01

25. Kei Kuramoto (Toyota Central R&D Labs), Misato Ban (CREST), Shi-aki Hyodo (Toyota Central R&D Labs)

“Theoretical calculation of electrode surface reaction using constant chemical potential model”  
EUROPACATVIII, Turku Fair and Congress Center (Turku Finland) , 2007/08/28

26. Takafumi Yamauchi (Toyota Central R&D Labs), Kei Kuramoto (Toyota Central R&D Labs), Shiaki Hyodo (Toyota Central R&D Labs)

“Micro-kinetic Reaction Model with Mass Transport for Fuel-Cell Cathode”  
EUROPACAT8, Turku Fair and Congress Center (Turku Finland) , 2007/08/28

27. Kei Kuramoto (Toyota Central R&D Labs), Misato Ban (CREST), Shi-aki Hyodo (Toyota Central R&D Labs)

“A model for adsorbed molecule on noble-metal-particle”  
EUROPACATVIII, Turku Fair and Congress Center (Turku Finland) , 2007/08/30

28. Kazuyuki Okazaki-Maeda (CREST), Yoshitada Morikawa (Osaka University,CREST), Shingo Tanaka (AIST), Masanori Kohyama (AIST,CREST)

“Effects of supports on hydrogen adsorption on Pt clusters”  
MRS 2007 Fall Meeting Hynes Convention Center, Boston, MA, USA , 2007. 11. 29

#### (4)特許出願

なし

#### (5)受賞等

##### ①受賞

1. 兵頭志明((株)豊田中央研究所)  
「日本応用数学会ベストオーサー賞(論文部門)」  
タイトル:「階層的な材料シミュレーション」  
受賞日:2005/09/24  
受賞団体名:日本応用数学会

##### ②新聞報道

- 2.「電極反応ダイナミクス  
第一原理分子動力学計算で解明  
産学官合同の研究グループ」  
科学新聞, 一面トップ, 2008.2.22

③その他

1. Papers of Editors' Choice

Minoru Otani<sup>1</sup>, Ikutaro Hamada<sup>2</sup>, Osamu Sugino<sup>1</sup>, Yoshitada Morikawa<sup>2,4</sup>,  
Yasuharu Okamoto<sup>3</sup>, and Tamio Ikeshoji<sup>4</sup> (<sup>1</sup>Univ. Tokyo, <sup>2</sup>Osaka Univ., <sup>3</sup>NEC, <sup>4</sup>AIST),  
“Electrode Dynamics from First Principles”,  
*Journal of the Physical Society of Japan*, **77**(2), (2008). [IF: 1.926]

7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2004.10.12	公開セミナー	産業技術総合研究所つくばセンター	30人	全体計画と各グループでの研究内容を紹介した
2004.10.12	キックオフミーティング	産業技術総合研究所つくばセンター	9人	研究計画について各グループ間の調整を行った
2005.5.23	燃料電池の計算科学研究会	産総研関西センター	23人	第一原理シミュレーションで燃料電池の研究を行っている4グループのリーダーを招聘して、相互に議論した。
2005.5.24	第2回チーム全体会議	産総研関西センター	18人	各グループの進捗状況を踏まえて今後の展開についてチーム全体での議論を行った。
2005.11.24	電極/溶液系の計算科学研究会	東大物性研 柏キャンパス	32人	電極-溶液の二相界面における構造や反応性を第一原理的に理解することを目的に、関連する実験的および理論的研究者も含めて議論を行った。
2005.11.25	第3回チーム全体会議	東大物性研 柏キャンパス	25人	各グループの進捗状況を踏まえて今後の展開についてチーム全体での議論を行った。
2006.2.8	電極触媒とシミュレーション研究会	(株)豊田中央研究所	42人	「触媒学会コンピュータの利用研究会」との共催による公

				開シンポジウムを開催した。外部招聘 3 名、研究チームから 2 名が講演した。実験(二次電池開発)研究者 1 名の講演を含む。
2006.2.9	第4回チーム全体会議	(株)豊田中央研究所	21 人	各グループの進捗状況を踏まえて今後の展開についてチーム全体での議論を行った。
2006.7.25	NEC でのセミナー及びチーム会合	NEC 基礎・環境研究所(つくば市)	25 人	研究チーム会議ではチーム内のほぼ全員が集まって、非公開で進捗状況と今後の進め方を相談。その前段として開催場所の研究者も参加できる半公開のセミナーを開いた。
2006.11.6-7	領域横断シンポジウム「ナノレベルシュミレーションの拓く地平」	学士会館(東京都千代田区)	50 人	光機能材料(中村チーム)、燃料電池(池庄司チーム)、生体系(高田チーム)という違う課題を、計算科学で攻略している。その実態を交換し、相互に新たな視点と攻略方法が触発される機会をもった。また、三者が三様に領域の戦略目標にいかにかに適合させて研究を進めているかという大事な点についても、相互に学習の機会とした。
2006.11.9	電極表面の実験・計算に関するシンポジウム	大阪大学産業科学研究所(茨木市)	12 人	電極-溶液の二相界面における構造や反応性を第一原理的に理解することが趣旨であるが、燃料電池電極触媒における炭素-触媒界面の効果について、筑波大学の中村教授に講演いただき、我々の研究に関連する実験的および理論的研究者も積極的に含めて討論を行った。
2007.1.25-26	チームミーティング	大阪大学産業科学研究所および産総研関西センター	20 人	本プロジェクトでは電極-溶液の二相界面における構造や反応性を第一原理的に理解することを目指している。プロジェクト開始後 2 年が経過し、かなり成果が出つつある。今回はチーム内の最近の進展について討議し、今

				後の研究をまとめるための方向性を議論することを主な趣旨とした。
2007.7.26	チームミーティング	東大物性研 柏キャンパス	20 人	最近の進展について紹介し、議論した。
2008.1.29-31	領域横断シンポジウム “CREST Symposium on Theories and Simulations for Charge Migration and Chemical Reactions at Nano-Scale Interfaces”	つくば国際会議場(つくばエポカル)	85 人	電極反応(池庄司チーム)、単分子伝導(浅井チーム)、機能材料(中村チーム)の3チームが、内外の招待講演を含めて、実験系も含めて議論した。

## 8 研究成果の展開

### (1)他の研究事業への展開

本研究をさらに展開するために、以下のプロジェクトにも参加あるいは代表となっている。

地球シミュレータ共同プロジェクト

「燃料電池の電極反応ナノシミュレーション」(代表:池庄司民夫)

NEDO 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発/次世代燃料電池技術開発

「白金代替触媒材料の開発にむけた大規模量子化学計算による触媒構造・電子状態解析」研究代表: 亘 紀子(三菱重工業)、杉野 修(東京大学)

JST-CREST

「マルチスケール・マルチフィジクス現象の統合シミュレーション(矢川研究領域)」研究課題: ナノメゾ-マイクロの複雑固液界面の大規模数値解析(研究代表者: 尾形修司名工大教授) 兵頭志明

科研費

「多孔体内メゾ-マクロ流動の階層シミュレーションに関する研究」(研究代表者: 大阪府大須賀一彦教授。基盤研究(B)課題番号:18360050) 兵頭志明

「電子移動反応を追う: 電極/水溶液界面での第一原理シミュレーション」研究代表: 大谷実(東大物性研)

### (2)実用化に向けた展開

本プロジェクトでは、直接的に新たなシステムや材料は提案しなかったが、本プロジェクトのシミュレーションとその手法開発の成果は本課題に企業からの参加があることでわかるように、企業での開発研究の基盤技術の一つとして位置付け、展開/活用されるであろう。また、ESM法による電位制御第一原理分子動力学による電極反応の解析は、燃料電池開発のために複数の企業(3社)ですでに使われている。さらには、NEDO や産総研(燃料電池研究センター)などを通して、企業がまとめている開発目標を把握している。本プロジェクトの成果をもとに新たな燃料電池用材料のシミュレーションを複数のグループで開始している。

本研究は非常に基礎的なところをベースにしているが、その広がり大きい。今後は、シミュレーションが研究開発を先導できるようにしたい。

## 9 他チーム、他領域との活動とその効果

### (1)領域内の活動とその効果

領域会議、オンサイトミーティングでは、普段は交流の少ない実験系の方々の発表を聞き、また我々のシミュレーション結果を発表した。そのような活動を通して、研究会での講演や学会開催などの協力を依頼したりなどできた。イオン伝導体についての共同研究に発展するきっかけも得られたり、これからのシミュレーションの対象となりえる系が見つかったりした。

### (2)領域横断的活動とその効果

CREST ナノバーチャルラボ領域横断シンポジウムを以下のように2回開いた。

・ナノレベルシミュレーションの拓く地平

2006年11月6-7日 学士会館

中村振一郎(三菱化学) 御園生領域(代表)

池庄司民夫(産業技術総合研究所) 藤嶋領域

高田彰二(神戸大学) 宝谷領域

生体系や光系でのシミュレーションの最新の話題が得られ、今後の方向性を決めるに意義があった。

・CREST Symposium on Theories and Simulations for Charge Migration and Chemical Reactions at Nano-Scale Interfaces

2008年1月29-31日 つくば国際会議場(つくばエポカル)

池庄司民夫(産業技術総合研究所) 藤嶋領域(代表)

中村振一郎(三菱化学) 御園生領域

浅井美博(産業技術総合研究所) 福山領域

電荷移動現象を中心として界面・表面での現象あるいは光現象に関わる理論・シミュレーションについて CREST ナノ・バーチャル領域内の3チームが中心となって、関連領域の内外の有識者を招聘する事により、ナノ領域における電荷移動現象の多様性に関する理解を深める為の国際シンポジウムを開催した。デンマーク、ドイツ、米国から4名、国内から4名の講演者を招待した。実験系の講演も多くあり、我々の電気化学系の電子移動反応が、浅井チームの単一分子伝導などで問題となる電子輸送とどのように関係してくるのか、興味ある議論ができた。また、電極反応の触媒作用について我々の計算手法と招待講演者らの方法について、突っ込んだ議論ができた。企業からの参加者 30 名を含めて、85 名の参加者があった。

## 10 研究成果の今後の貢献について

### (1) 科学技術の進歩が期待される成果

・電極反応のように不均一な電場下で起こる表面反応のシミュレーションを、有限温度の第一原理で可能にさせたことは、大きな進展である。このような第一原理シミュレーションは、燃料電池の電極反応ばかりでなく、様々な対象への展開が可能である。例えばナノ構造を作るためのメッキやエッチングなどのシミュレーションが可能である。将来的には、さらに光励起過程と組み合わせる理論的な発展が興味ある。これにより、湿式太陽電池の第一原理シミュレーションへの道が開ける。また、単一分子伝導などの分野で言われている単一分子反応への、本シミュレーション手法の適用も興味あり、理論的な枠組みから始める必要がある。このようなこれまで不可能であった系のシミュレーションが可能になったことは、自然の理解と技術の発展に大きな寄与をなすであろう。

・また、電解質膜の第一原理シミュレーションにより膜中のプロトン伝導の詳細がわかったことは、これまでの試行錯誤的な電解質膜の開発に大きな変化をもたらすであろう。

・同様に、電極表面や、微粒子電極などの挙動とこれらから燃料電池の最終的な性能予測までの道筋があきらかにできたことは、燃料電池開発でそれぞれの部分の改良がどのように最終性能に影響するかを明確に予測できることを意味している。このような手法は燃料電池のみならず二次電池開発などにも適用できるであろう。

・本研究で対象として燃料電池は、その実用化が社会的に待たれている分野であり、本研究の成果は、この分野の研究開発に大きなインパクトがある。

## 11 結び

・当初予定していた目標をだいたい達成した。水素極という最も基本的でよく知られた系の計算でも、そのシミュレーションには種々の考慮すべきことがあり、簡単にはいかなかった。そのため、より詳細な電極表面の影響(異なる面、欠陥など)は十分にはシミュレーションする時間的余裕がなかった。一つ一つの計算の負荷が高いため、我々は地球シミュレータなどが使えて比較的計算パワーが豊かであったが、これ以上の計算はできなかった。しかし系統的な計算への見通しはできたので、さらなるコンピュータへの投資と人的な投資で、このような計算も

可能であろう。

- チーム内の共同作業が活発にできたことが、大きな研究の進展に重要であった。例えば：
  - 電極反応(物性研、産研、NEC、産総研つくば)のシミュレーションでは、方法、表面反応、電極反応、電気化学の各観点から4グループが頻繁に、直接あるいはテレビ会議で議論した。
  - ナフィオン(産総研つくば、豊田中研)のシミュレーションでは、それまでの研究を生かして第一原理計算で必要な初期構造を豊田中研で作成し、産総研で第一原理計算した。この初期構造が正確にできたので、第一原理計算の結果の信頼性が高まった。
  - カーボン上の白金微粒子の時間変化(豊田中研、産総研関西)では、産総研関西での第一原理計算の結果を、豊田中研でのメゾシミュレーションのパラメータに用いた。
- 企業から2社の参加があったことは、研究の実用化への筋道が見え、また具体的な目標が明確になった点で、研究の進展に良い影響を及ぼした。
- 今回のプロジェクトで始まった共同研究は今後も継続していきたい。