

[共同研究成果]

超高速第一原理電子状態計算コードの開発と応用

柳澤将^{1,2}, 田之雪², 木崎栄年², 稲垣耕司², 森川良忠²¹琉球大学理学部, ²大阪大学大学院工学研究科

1. 緒言

自動車排ガス浄化触媒では、ナノスケールの貴金属微粒子を酸化物に担持して用いる。しかしながら高温の排ガスに曝されるために、微粒子が熱的揺動を受け、徐々に小さな微粒子から大きな粒子へと成長し、触媒作用を持つ表面積の低下により触媒性能が劣化することが大きな問題である。貴金属微粒子をペロブスカイト酸化物に担持することによってこの熱劣化を劇的に抑制することが可能であることがダイハツグループによって報告された¹⁾。

我々はこれまでにペロブスカイト担持貴金属触媒の自己再生機構を第一原理シミュレーションと熱力学計算を組み合わせることにより解明を進めてきた。²⁻⁴⁾ さらに、得られた知見を元に、より望ましい自己再生作用を持つ触媒、特に貴金属微粒子の単体であるペロブスカイト酸化物の探索も行ってきた⁵⁾。

今後の新興国における自動車市場の拡大、先進国における排ガス規制の強化等を考えると、貴金属の使用を劇的に減らしたより高性能な排ガス触媒の開発が望まれる。高価な貴金属を用いない触媒として銅酸化物触媒が有望であることが指摘されている⁶⁻⁸⁾。そこで、本研究では銅を用いた自己再生機構を持つ触媒の開発を目指して、第一原理熱力学計算による研究を行った⁹⁾。Cu系インテリジェント触媒の新たな可能性を探索するために、銅酸化物として安定な、レイヤーペロブスカイト構造を持つ酸化物の安定性と酸化・還元状態の相図を、第一原理熱力学法を用いて作成することを試みた。これまで、本研究グループでは様々なペロブスカイト酸化物の母体、および貴金属の替わりとなりうる金属触媒の探索を行ったが、理論計算による結果が実験と食い違いを生じるものがある。例えばNO_x還元能力も比較的期待でき、入手しやすいCu金属について、様々な母体ペロブスカイト中への固溶-析出状態を計算した結果、現実的な酸素分圧下においてCuは母体ペロブスカイトであるLaFeO₃中に固溶しやすい結果となった。しかしながら、実験的には析出した後に再固溶するのが困難であることが報告されている。この場合、酸化雰囲気においてはCuを含むペロブスカイトでは安定に存在しやすいLa₂CuO₄等、異なる構造の酸化物を形成してしまうためだと考えられる。そのため、これまではABO₃型ペロブスカイト母体について考えられてきたが、新たにA₂BO₄型ペロブスカイト構造をもった新規インテリジェント触媒の開発の有効性が高いと思われる。そこで、第一原理計算手法に熱力学的な効果を取り入れた計算機シミュレーションを用いて、A₂BO₄型ペロブスカイトを母体として、貴金属の代替としてCu金属を用いたインテリジェント触媒について種々の計算および考察を開始した。銅を含むレイヤーペロブスカイトとして代表的なLa₂CuO₄について詳細な研究を行い、電子スペクトルについてはGGAを用いるとバンドギャップを過小評価するものの、その生成エネルギー等、安定性については精度良く再現できることが明らかとなった。そこで、GGAに基づいて様々なレイヤーペロブスカイト構造を持つ酸化物を母体として、Cuの固溶析出に関する振る舞いを第一原理熱力学法により計算した。

2. 計算手法

計算には大阪大学グループで開発しているSTATE-Senri (Simulation Tool for Atom Technology)を用いた。本研究で述べる全ての計算は第一原理計算パッケージ「STATE (Simulation Tool for Atom TEchnology)」を用いて行った。このコードは東北大学サイバーサイエンスセンターとの共同研究によりNEC SX-9上でのチューニングを行い、かなり効率的に並列計算が行われるようになってきている。密度汎関数理論(DFT)に基づき、GGAで交換相関エネルギーを近似した。また原子核付近の内核部分のポテンシャルはあるカットオフ半径より外側が正しく再現されるウルトラソフト擬ポテンシャルを用い、波動関数は平面波基底用いて展開される。平面波のカットオフは25Ry、電子密度のカットオフは物質に応じて225Ry, 400Ryを用いている。各々の物質の計算にはバルクのモデルを用い、格子定数、構造、原子配列、磁性の情報は回折実

験等から得られた実験値を論文から参照した。また酸素分子は化学ポテンシャルの基準が合うように孤立分子で計算した。 A_2BO_4 型ペロブスカイトのBサイトに貴金属が固溶する場合は、ユニットセル中のBサイトの原子の一つを貴金属に置換することによって再現している。また貴金属を置換しても格子定数は元の母体物質の実験値で統一し補正は行わなかった。個々の遷移金属酸化物の構造最適化計算は NEC-SX9 の1ノードを用いて数日程度で終了するが、母体の遷移金属酸化物を ABO_3 型と A_2BO_4 型の複数考慮したため数十通りの計算を実行する必要がある。

3. 結果と考察

La_2CuO_4 , La_2NiO_4 , La_2CoO_4 , Sr_2MnO_4 , Sr_2TiO_4 , Sr_2VO_4 , Sr_2CrO_4 , Ca_2MnO_4 の各レイヤーペロブスカイトを母体として、これらの酸化物中への銅原子の固溶析出状態を研究した。実験結果を図1に示す。

この図では、横軸は酸素の化学ポテンシャル、縦軸は、金属銅を基準として、銅が酸化物中に固溶したときの相対的なエネルギーを示している。この図からわかるように La_2CuO_4 , および La_2CoO_4 を母体とすると、Cu金属が析出するのはかなり低い酸素の化学ポテンシャル雰囲気下であり、通常雰囲気では還元しにくいことを示している。一方、 Sr_2MnO_4 , および Ca_2MnO_4 を母体とすると、逆に酸化物中に固溶することが難しいことがわかる。 La_2NiO_4 , Sr_2VO_4 , Sr_2CrO_4 , および Sr_2TiO_4 を母体酸化物とすると、その中間的な状況で固溶-析出を繰り返すと考えられ、インテリジェント触媒としては有望である。これらの結果は論文にまとめて投稿中である⁹⁾。

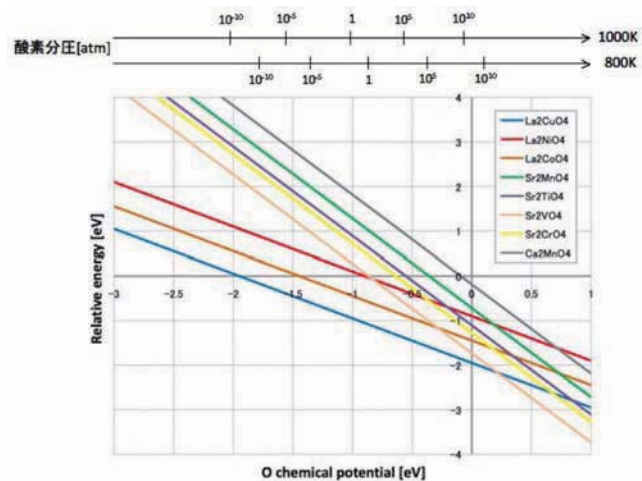


図1. レイヤーペロブスカイト型酸化物への銅原子の固溶析出状態の安定性比較。

4. 結論

第一原理計算手法に熱力学的な効果を取り入れた計算機シミュレーションを用いて、 A_2BO_4 型ペロブスカイトを母体として、貴金属の代替としてCu金属を用いたインテリジェント触媒について種々の計算および考察を行った。銅を含むレイヤーペロブスカイトとして代表的な La_2CuO_4 について詳細な研究を行い、 La_2NiO_4 , Sr_2VO_4 , Sr_2CrO_4 , および Sr_2TiO_4 を母体酸化物とすると、その中間的な状況で固溶-析出を繰り返す有望な触媒となり得ることを見いだした。

文献

- 1) Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, and N. Hamada, "Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control", *Nature*, **418**, 164 (2002).
- 2) Hamada, A. Uozumi, Y. Morikawa, A. Yanase, and H. Katayama-Yoshida, "A Density-Functional Theory Study of Self-regenerating Catalyst $LaFe_{1-x}M_xO_{3-y}$ ($M=Pd, Rh$, and Pt)", *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18506-18509 (2011).
- 3) Z.-X. Tian, K. Inagaki, and Y. Morikawa, "Density functional theory on the comparison of the Pd segregation behavior at $LaO\cdot$ - and FeO_2 -terminated surfaces of $LaFe_{1-x}Pd_xO_{3-y}$ ", *Current Appl. Phys.*, **12**, S105-S109 (2012).
- 4) Z.-X. Tian, A. Uozumi, I. Hamada, S. Yanagisawa, H. Kizaki, K. Inagaki, and Y. Morikawa, "First-principles investigation on the segregation of Pd at $LaFe_{1-x}Pd_xO_{3-y}$ surfaces", *Nanoscale Research Letters*, **8**, 203 (2013).

- 5) S. Yanagisawa, A. Uozumi, I. Hamada, and Y. Morikawa, “Search for a Self-Regenerating Perovskite Catalyst Using *ab initio* Thermodynamics Calculations”, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 1278 (2013).
- 6) N. Mizuno, Y. Fujiwara, and M. Misono, “Pronounced synergetic effect in the catalytic properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ”, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, pp. 316-318 (1989).
- 7) R.D. Zhang, and A. Villanueva, and H. Alamdari, and S. Kaliaguine, “Cu- and Pd-substituted nanoscale Fe-based perovskites for selective catalytic reduction of NO by propene”, *J. Catal.*, **237**, 368 (2006).
- 8) J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan and G. Jiang, “The Structures, Adsorption Characteristics of La-Rb-Cu-O Perovskite-like Complex Oxides, and Their Catalytic Performances for the Simultaneous Removal of Nitrogen Oxides and Diesel Soot”, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5930 (2008).
- 9) S. Yanagisawa, A. Takeda, K. Inagaki, I. Hamada, and Y. Morikawa, “Search for a self-regenerating perovskite catalyst with *ab initio* thermodynamics II: Cu-doped perovskites with K_2NiF_4 structure”, submitted.