

共同利用(産業利用トライアルユース:先端研究施設共用促進事業
『みんなのスパコン』TSUBAMEによるペタスケールへの飛翔)
成果報告書 平成21年度 戦略分野利用推進「シミュレーションによるナノ材料・加工・デバイス開発」

排ガス浄化触媒材料開発における第一原理シミュレーション
The development of automotive exhaust purification catalyst by first-principles calculation

課題責任者: 関場徹

Sekiba Toru

日産自動車株式会社 総合研究所 先端材料研究所

Advanced Materials Laboratory, Nissan Research Center

<http://www.nissan.co.jp/CORPORATE/>

自動車排気ガス浄化触媒の分野で遷移元素による白金族代替に関する研究開発を行っている。今回、活性の高い LaFeO_3 の触媒反応性に影響を及ぼす因子の1つである酸素吸放出能(oxygen storage capacity:OSC)が第一原理計算で得られる酸素欠陥生成エネルギーと関連があるかを確認し、エネルギー差が生成する要因を検証した。その結果、 LaFeO_3 のAサイトを置換したOSC能の高い材料群は置換前に比べ酸素欠陥生成エネルギーが小さくなることがわかった。また、これはAサイト置換によりFe-Oの結合距離の長短が生成するため起こると考えられる。

Transition elements in stead of platinum group elements for automotive exhaust purification catalyst is developed. An oxygen storage capacity is one of the factors related to catalytic reaction. Correlation between an oxygen storage capacity and an oxygen vacancy formation energy by first-principles calculation is studied in high-activity LaFeO_3 . It was found that an oxygen vacancy formation energy of A site substituted LaFeO_3 which has high oxygen storage capacity ability is smaller than that of LaFeO_3 , and it is reduced that the formation of long- and short-bond distance by A site substitution.

Keywords: LaFeO_3 , vacancy, catalysis, OSC, density functional theory

背景と目的

近年科学技術の発達のため、貴金属の需要が高まっている。特に自動車触媒の分野では、現状、耐久性や反応性向上のため貴金属が大量に使われており、貴金属使用量の削減が求められている。

これまでの対策として、Pt 量の使用量削減のため、弊社において Pt 粒子をナノ化し搭載してきた。

今後のさらなる貴金属使用量削減のため、ナノ化した鉄等の遷移元素を用いた代替材料の新規排ガス浄化触媒開発を行う必要がある。

遷移元素を用いた排ガス浄化触媒を開発するにあたり、本反応に関わる触媒機能に対し活性点を介した酸素の吸放出能が性能に大きく寄与していることが示唆されている。

本研究では、材料設計を行う上で第一原理計算を適用し、 LaFeO_3 のOSC能を向上させるメカニズムを明確にするための一助として、 LaFeO_3 のAサイトを置換したモデルの酸素欠陥生成エネルギーと構造変化を比較した。この結果、実験でOSC能の高い材料群はバルク及

び表面とも酸素欠陥生成エネルギーが小さいことが分かった。またこれらの特徴として、Fe-O結合距離の分布が LaFeO_3 に比べ広がり結合が長くなる部分を持つ特徴があることがTSUBAMEの並列実行性能を利用した計算によってわかった。

概要

$\text{La}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{FeO}_3$ (M=Ca, Sr, Ba) 結晶のバルクでの安定化構造は、第一原理計算手法として密度汎関数理論に基づいたCASTEPを用いた。また表面構造に関してはDmol³を用いた。

CASTEPにおいては、ウルトラソフト擬ポテンシャル、交換相関汎関数はGGA(一般化密度勾配近似)を用いた。Dmol³では、CASTEPで構造最適化したバルクモデルを用い010表面を作成した。ここで全電子計算とし、交換相関汎関数はGGA、基底関数はDNPとした。

バルクの計算モデルは、斜方晶 $\text{La}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{FeO}_3$ で、ユニットセル内組成は $[\text{La}_3\text{MFe}_4\text{O}_{12}]$ である。系はG型反強磁性秩序と高スピン状態を再現した。(図1左) 酸素

欠陥モデルのユニットセル組成は $[La_3MFe_4O_{11}]$ である。表面モデルとしては(010)面を考えた(図 1 右)。

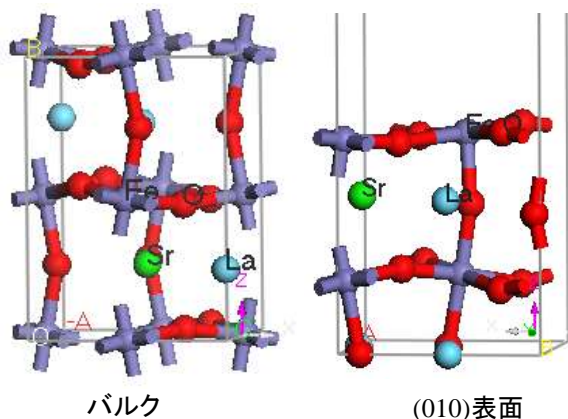


図1 $La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$ の結晶構造

結果および考察

各結晶構造について得られた最適化構造について述べる。各結晶の構造パラメータの計算値を表1に示す。最適化構造は、セル構造で見た場合、実験値とはセルサイズ(a,b,c)で約 2.0%以内の範囲で良い一致が得られた。このことから上記計算精度がこの系を扱う上での妥当であるといえる。

表1 $La_{0.75}M_{0.25}FeO_3$ の構造パラメータ

	$LaFeO_3$		$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$		$La_{0.75}Ba_{0.25}FeO_3$	
	計算	実験	計算	実験	計算	実験
a/Å	5.608	5.557	5.613	5.559	5.662	5.575
b/Å	5.659	5.562	5.588	5.538	5.677	5.562
c/Å	7.956	7.854	7.884	7.833	7.842	7.865

次にバルク及び表面に酸素欠陥を生成した際のエネルギー計算を実施した。酸素欠陥生成エネルギー (Evac)は以下で計算できる。

$$E(La_{0.75}M_{0.25}FeO_3vac) + 1/2E(O_2) - E(La_{0.75}M_{0.25}FeO_3)$$

計算した結果を図2に示す。バルク及び表面とも実験的に OSC 能の高い材料群は酸素欠陥が生成しやすくなっているといえる。

バルクの Fe-O 結合距離の変化について比較した(図3)。 $LaFeO_3$ (a)の Fe-O 結合は平均 2.03 Åであった。それに対し Ca, Sr, Ba を置換した場合、Fe-O 結合は Ca 置換(b)では 1.95–2.08 Å, Sr 置換(c)は 1.93–2.08 Å, Ba 置換(d)は 1.90–2.27 Å と結合距離の分布が広がることがわかった。

このことから A サイト置換により酸素欠陥が生成しやすくなるのは、Fe-O 結合距離分布が広がり長い Fe-O 結合が生成することが要因の一つであると考えた。

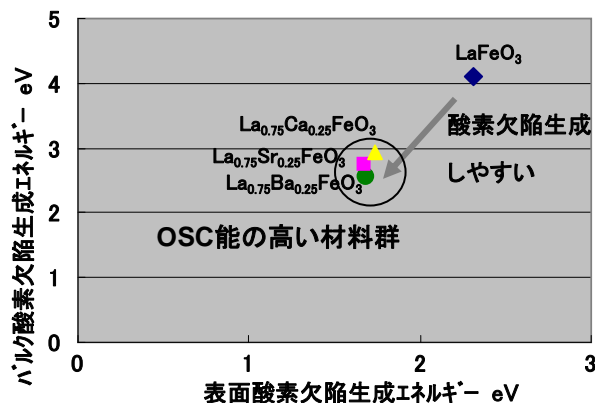


図2. $La_{0.75}M_{0.25}FeO_3$ 酸素欠陥生成エネルギー

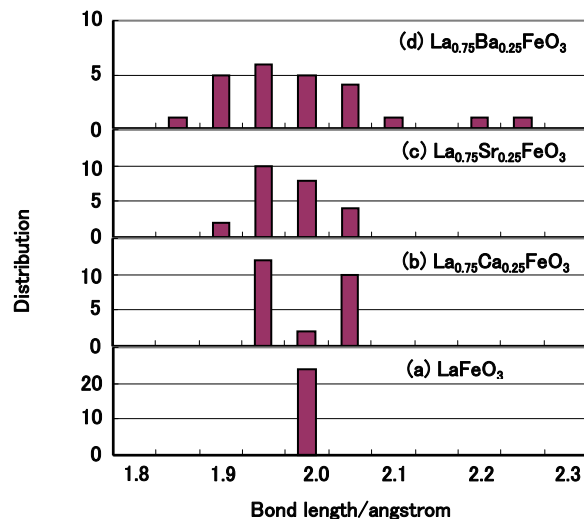


図3. Fe-O結合分布(バルク)

まとめ、今後の課題

遷移元素を用いた排気ガス触媒の材料探索において、TSUBAME を利用し $LaFeO_3$ 系のバルク及び表面の計算を行ったところ、実験的に OSC 能の高い材料群である $La_{0.75}M_{0.25}FeO_3$ は $LaFeO_3$ に比べ、酸素欠陥生成エネルギーが小さくなることがわかった。

また、この酸素欠陥生成エネルギー差が起こるのは A サイト置換により長い Fe-O 結合が生成し、酸素が放出されやすくなることが要因の一つと考えている。

今後、さらなる本材料系の反応発現メカニズム解明及び、材料をナノ化した際の効果を解明できるモデルの作成が課題である。