

2019年度 MERIT インターンシップ（国内）報告書

MERIT8 期生

新領域庄勢科学研究科 物質系専攻
大谷研究室 博士課程一年 小林鮎子

受け入れ先：株式会社日産アーク 解析プラットフォーム開発部 デバイス解析室
計算科学・インフォマティクスチーム

期間：令和元年11月1日～令和2年1月15日

実施テーマ：DFT 計算の習得と放射光実験

研究インターンシップ内容：

固体高分子形燃料電池（PEFC）は、室温で起動が可能であり、小型軽量化も見込まれることから現在最も注目を集めている燃料電池の一種である。PEFC では電極に合金触媒を使用しており、この触媒の活性や耐久性などが活発に研究されている。特に、従来のナノ粒子状の触媒に比べ、比表面積が大きく耐久性が高いことから、シート状の金属触媒に大きな期待が寄せられている。今回のインターンシップでは、日産アークの連携先研究機関で研究されている Ru 及び Pt を用いたナノシート触媒について、DFT 計算と放射光実験の両観点から研究を行った。

DFT 計算では、Ru が 2, 3 原子層重なった二次元状の Ru ナノシートモデル、およびその比較対象としてナノ粒子モデル（Ru5 層で構成されたシート構造モデル）を扱った。Ru ナノシートはナノ粒子触媒とは異なり、一度酸化しても電位を下げることにより還元反応が起こることが知られている（可逆的な酸化還元反応性）。この酸化還元反応の可逆性が Ru ナノシートの高い耐久性に繋がっているため、詳細な機構解明が求められていた。我々は還元過程を Ru が酸化した場合に表層と第二層との間に形成される 0 原子 subsurface に関連付けた。一度 Ru に吸着し subsurface に入り込んだ 0 原子に着目すると、還元過程はこの 0 原子が表面に移動し、Ru から解離することと解釈できる。一連の動きを複数のステージに分けたうえで、Ru ナノシートとナノ粒子を代表する 2 つのモデルにて各過程の障壁エネルギーを調べた。日産アークの所有する Material Studio にて上記モデルを作成し、DFT 計算プログラムとして VASP を適用した。結果として、還元過程における全工程においてナノシートの障壁エネルギーがナノ粒子の場合よりも小さいことが確かめられた。また、より実際の系に近づけるため Ru に欠陥がある構造でも同様の計算を行ったが、再度ナノシートの方において障壁エネルギーがより小さく還元反応が起きやすいことを確かめた。いずれの計算・解析結果も、Ru ナノシートの可逆的な酸化還元性に対応付けることができる。このような機構の要因として、ナノシートの方が subsurface 中の 0 原子配位数が少なく、0 原子の束縛度

が低いためであると考えている。

放射光実験では、Ru ナノシートをコアとし Pt が数原子層形成された Ru@Pt コアシェルナノシートの CO 被毒性を SPring-8 における XAFS 実験により検証した。燃料電池で用いられる水素にはわずかに有害な CO が含まれる場合があり、触媒の活性サイトに CO が吸着すると活性が著しく落ちることから、触媒の CO 被毒性は重要な検証課題のひとつである。Ru@Pt コアシェルナノシートをカーボンシートに付着させ、燃料電池内の環境をセル内で再現し測定を行った。期待する結果としては Pt の L 吸収端にて XANES および EXAFS の結果に CO 吸着依存性があげられていたが、残念ながら有意な差は検出できなかった。一方、本来はナノシートのコアであるはずの Ru、K 吸収端において、EXAFS の結果から、CO 雰囲気では Ru-C 結合のピークが増加し、CO 吸着に伴い Ru の酸化が抑えられていることがわかった。一連の結果は、測定したシートが想定とは異なる構造をとっている可能性を示唆しており、さらなる構造分析が求められている。

所感：

丁寧な指導を受け 2 か月間 DFT 計算に取り組んだため、初歩的なことは理解し、他のプログラムパッケージにも自学で取り組む素養が形成されたように思う。また、初めて放射光施設に赴き、一連の実験と解析に携わったことは新たな実験手法や解析法の選択肢を学び、視野を広げることに繋がった。分析会社は比較的大学等の研究機関に通ずる点を有し、専門性を生かして日々課題に取り組める点に魅力を感じた。顧客のニーズに合わせた手法や技術が毎プロジェクト変化し、個人が新規の技術等を取得すること会社が後押ししてくれる環境は、自分の可能性を広げるのに最適に思える。本インターンシップによって、企業の内情がわかり満足したというよりは、より多くの企業、研究機関について調べ、様々な視点を比較してキャリアを見極めるモチベーションが大いに向上した。一方で、限られた就業時間で効率的に課題をこなすために、細かなスケジュールを最初に立て、週単位で計画を見直す必要があったと思う。特に、時間内には不可能なことへの線引きを明確にし、自分の力量を正確に見積もる能力を今後は高めていきたい。

謝辞： 本インターンシップにおいて、直接ご指導して頂いた大脇さま、石野さまをはじめとする計算科学チームの方々、また、放射光施設での測定にてご教示くださった苑さま、宋さま、稲葉さまをはじめとする量子ビーム解析チームの皆様には、大変お世話になりました。実際の研究はもとより、キャリアパスや効率向上へのヒントなど、数多くのことを教えて頂き深く感謝しております。また、その他業務、事務をご支援くださった日産アークの皆様にも厚くお礼申し上げます。長期インターンシップを快諾して下さった指導教員の 大谷先生、期間を通してご支援頂いた計算物質科学人材養成コンソーシアム(PCoMS)事務局、そして最後になりますが本機会を与えてくださった統合物質科学リーダー養成プログラム(MERIT)の方々にも心からの感謝の意を表します。