
地球シミュレータ産業戦略利用 プログラム戦略分野利用推進枠

「機能性ナノ粒子設計シミュレーション」 2007年度利用成果報告

(2年間の公開延期制度を利用)

(旧ES利用)

株式会社 東芝
研究開発センター
吉田 孝史

本プロジェクトが目指すもの

機能性ナノ粒子の設計指針を得る

↳ ターゲット：燃料電池用電極触媒

取り組みで重要な要素

1. 触媒表面／吸着分子の電子論

(2006年度 地球シミュレータ戦略活用プログラム)

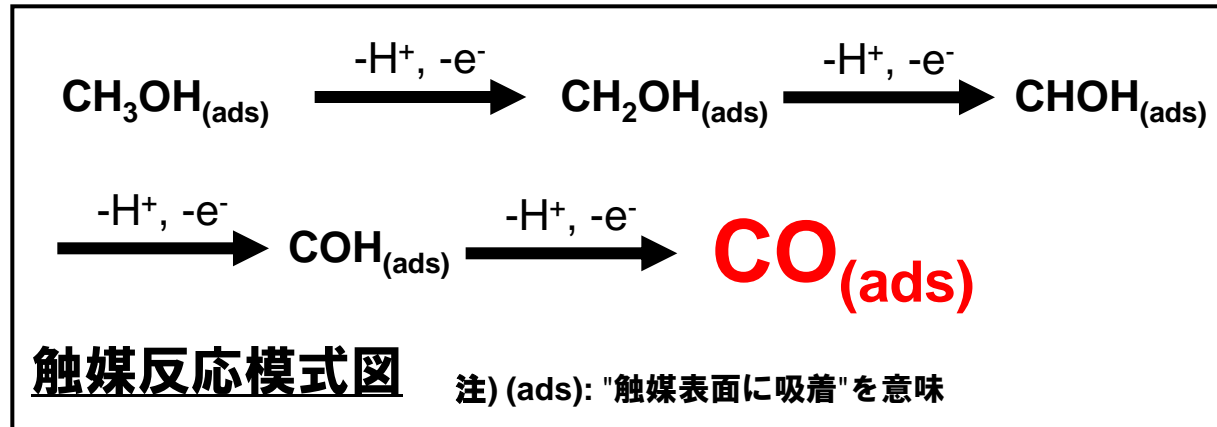
2. 吸着－反応素過程

→2007年度課題

3. 表面構造と反応性

2007年度課題（CO酸化反応素過程の解析）

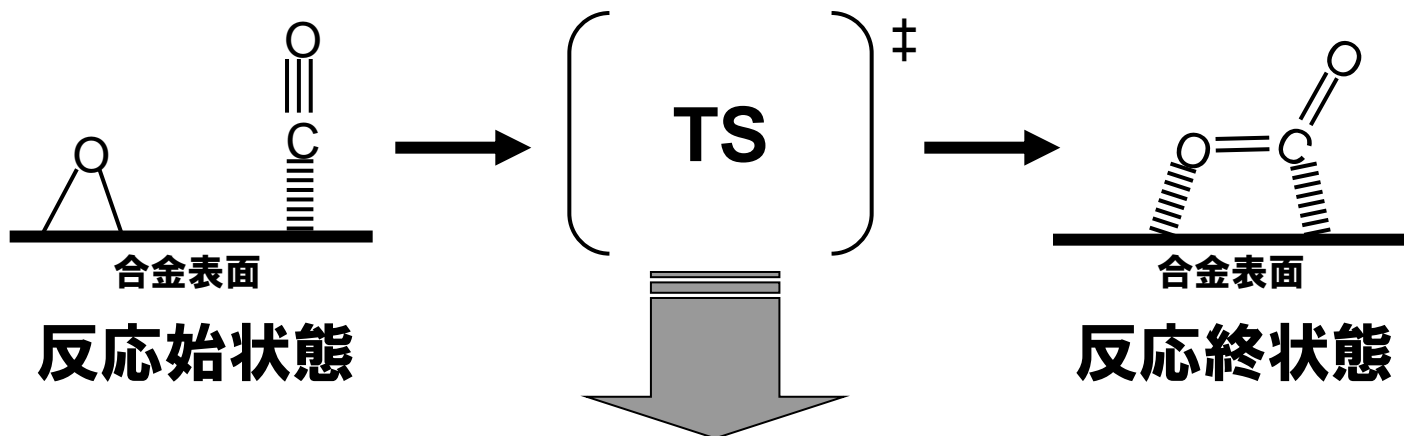
CO分子 = Pt合金触媒を被毒



効率的なCO酸化は、高性能触媒の設計に重要なファクターとなる

元素置換効果に関する化学的傾向を解析することで高性能触媒の設計指針を得る。

反応解析

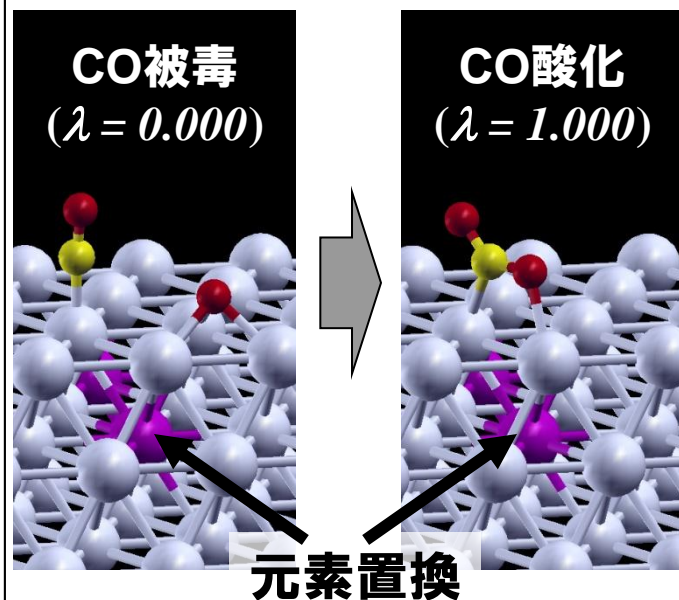
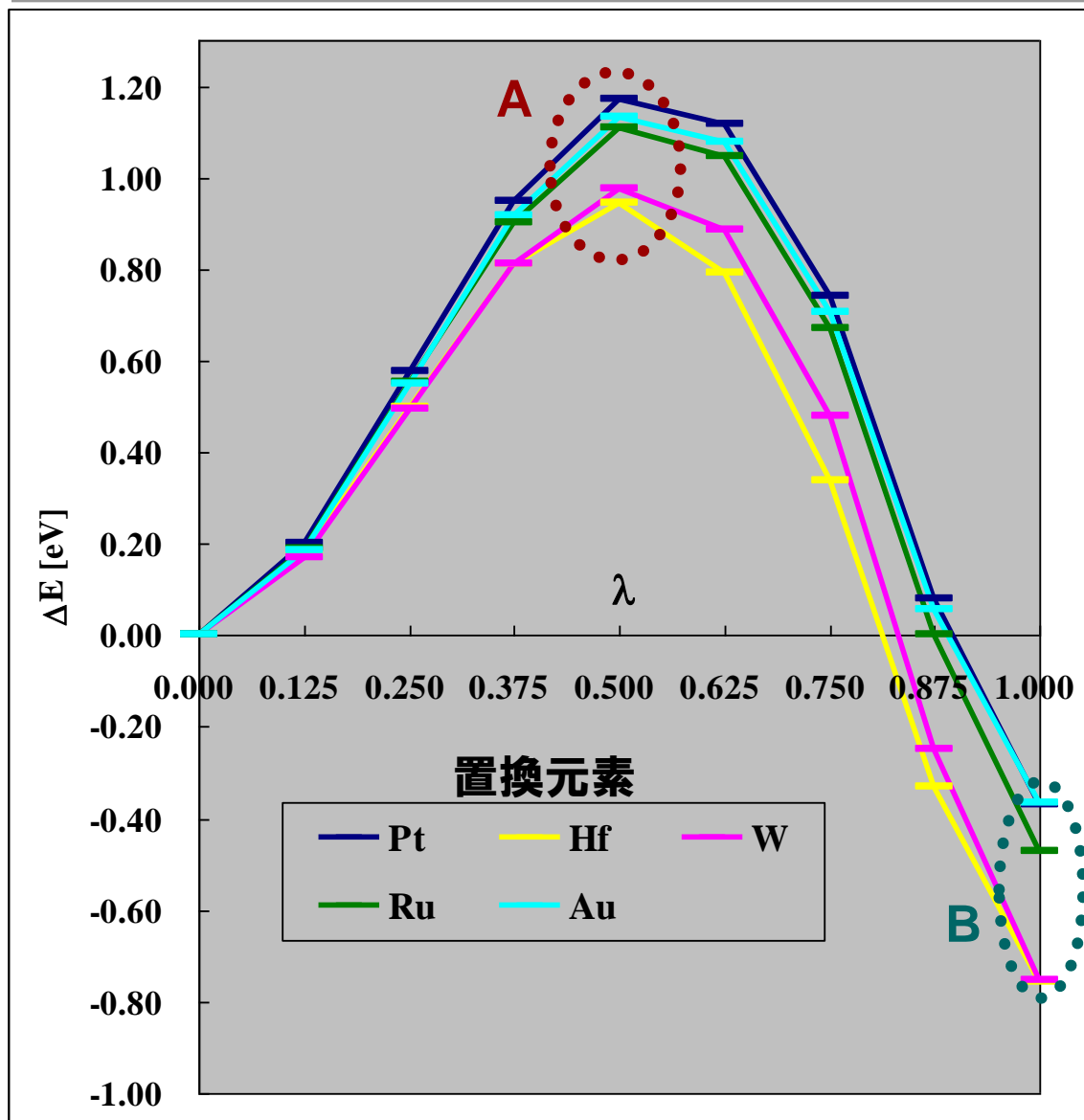


原系と生成系の間には構造として中間的な特徴を持った構造を幾つか用意し、それらを構造最適化計算

得られた計算結果の全エネルギー値を元に、反応障壁を見積もる

利用プログラム：PHASE ver 6.01

表面第二層目に他元素置換した場合

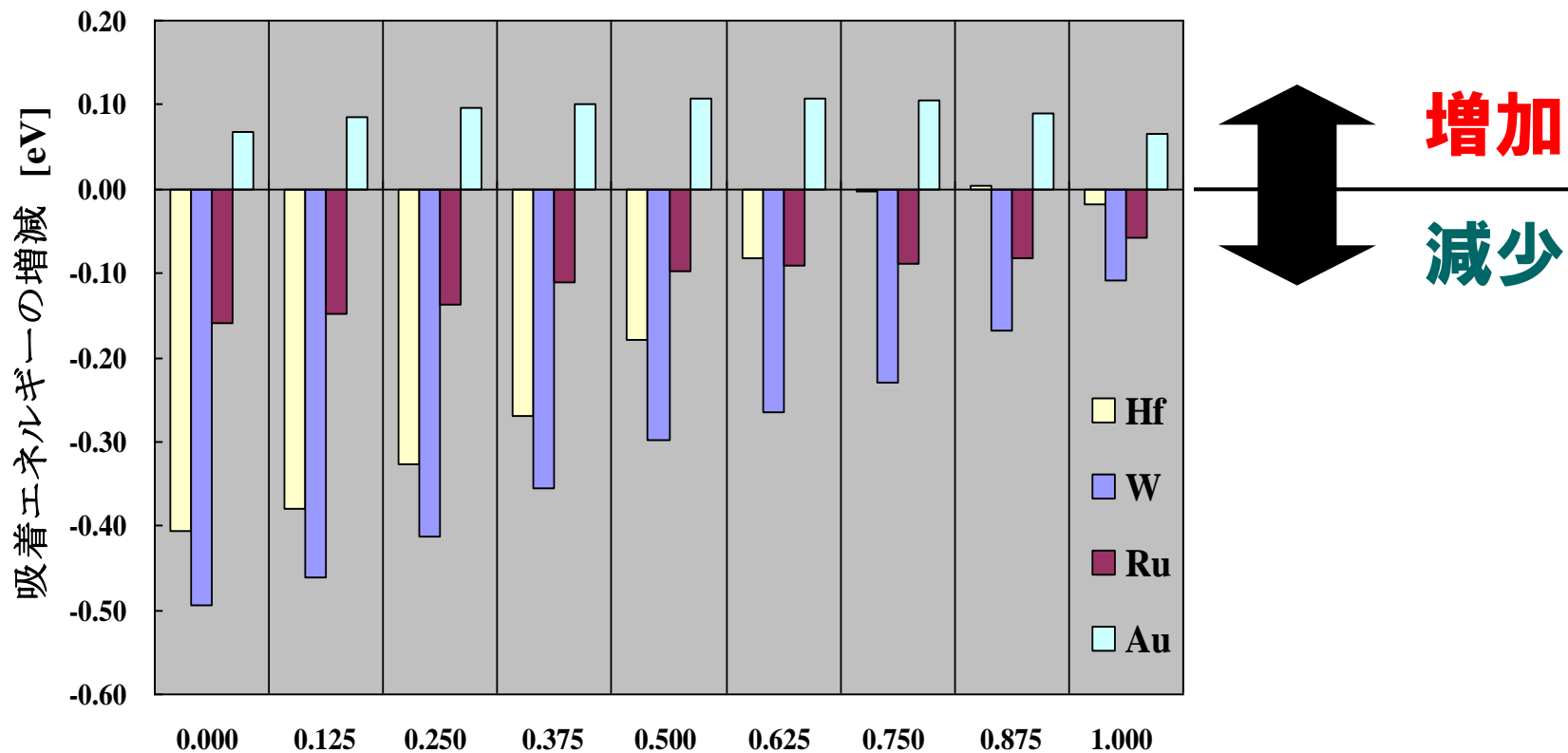


A (反応遷移状態) W置換ならびにHf置換でより大きな反応エネルギー障壁の低下が見られる。

B (反応終状態) 反応始状態よりエネルギーが低い事から、全ての元素置換においてCO酸化は進行する。

計算結果 2 : 表面第二層原子置換の場合

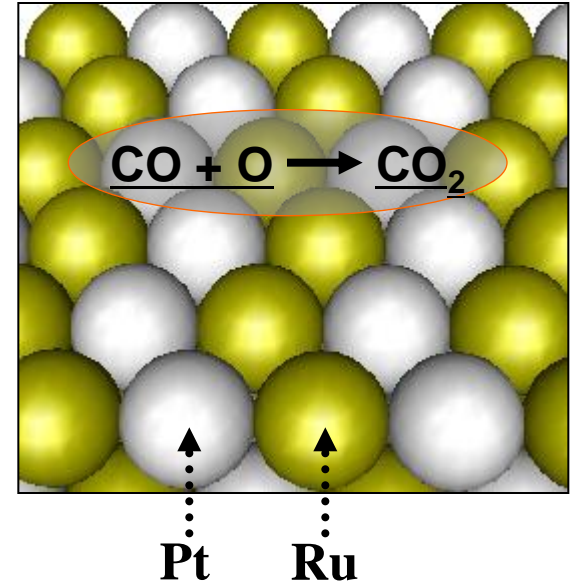
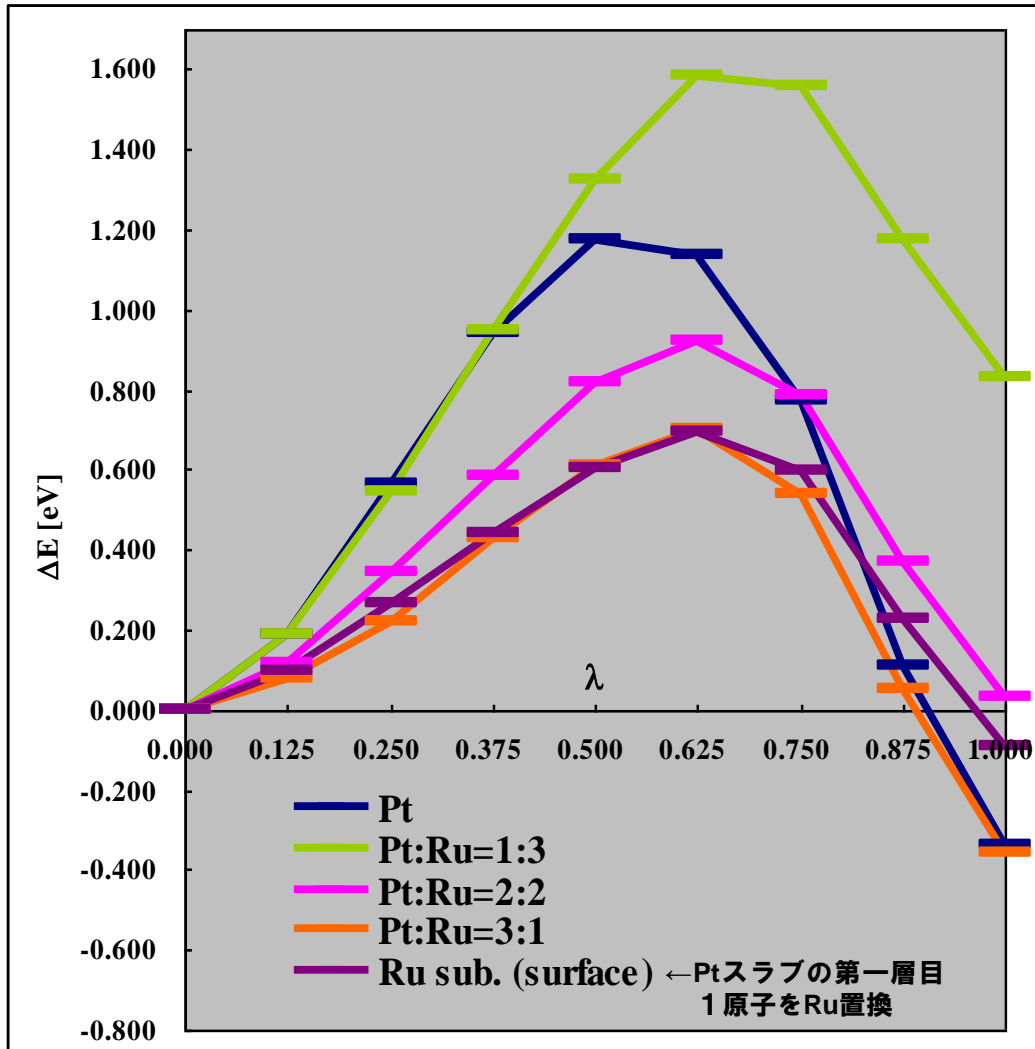
Ptスラブを基準にして元素置換による吸着子の吸着エネルギー変化を解析



Au置換では各ステップで吸着エネルギーの増加 (=安定化) が見られ、周期表でPtより左に位置する金属の添加では吸着エネルギーの減少、特に始状態の吸着エネルギーの減少が見られる。その傾向は前周期遷移金属元素で強い

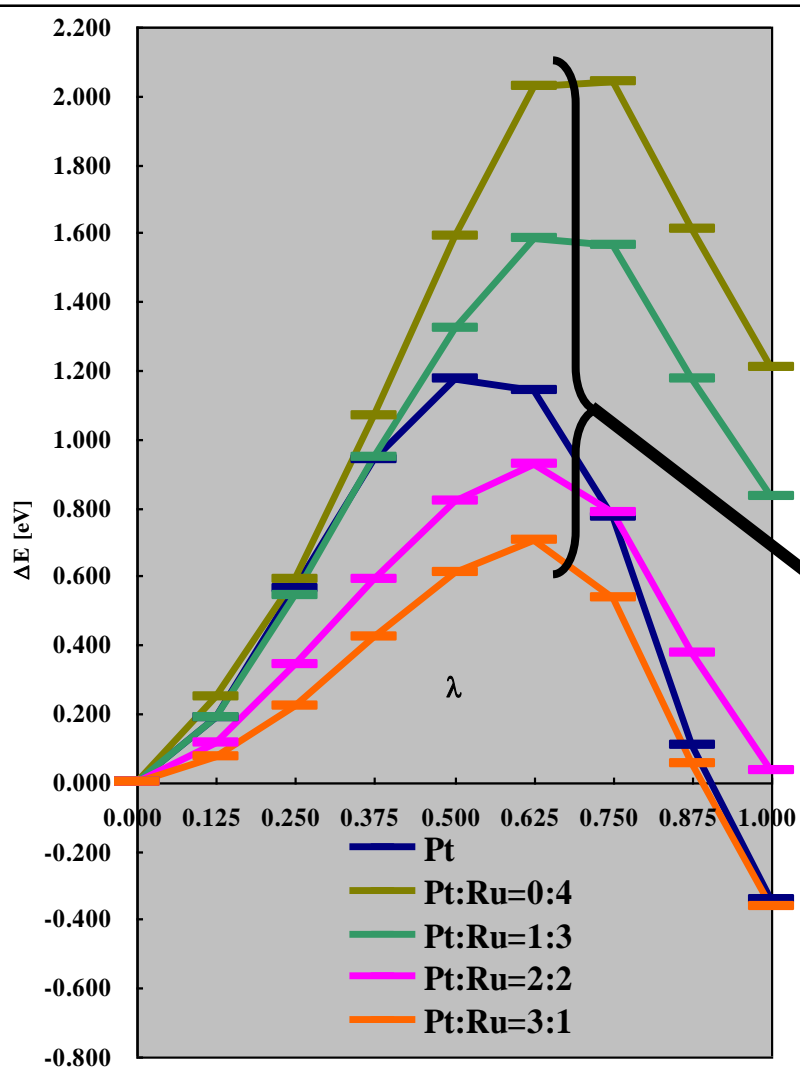
PtRu合金表面でのCO酸化

最表面のPt:Ru組成比と反応障壁との関係

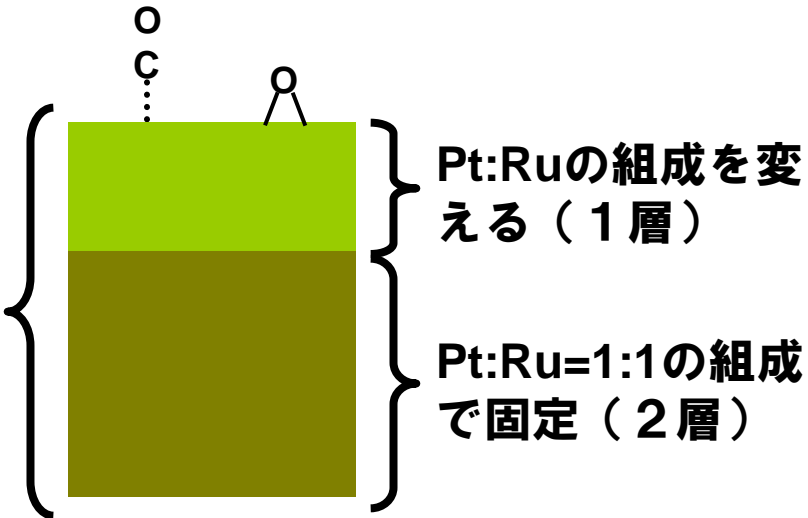


白金リッチ
Pt:Ru=3:1で最も
反応障壁が低下

PtRu合金表面でのCO酸化



3層の板状構造

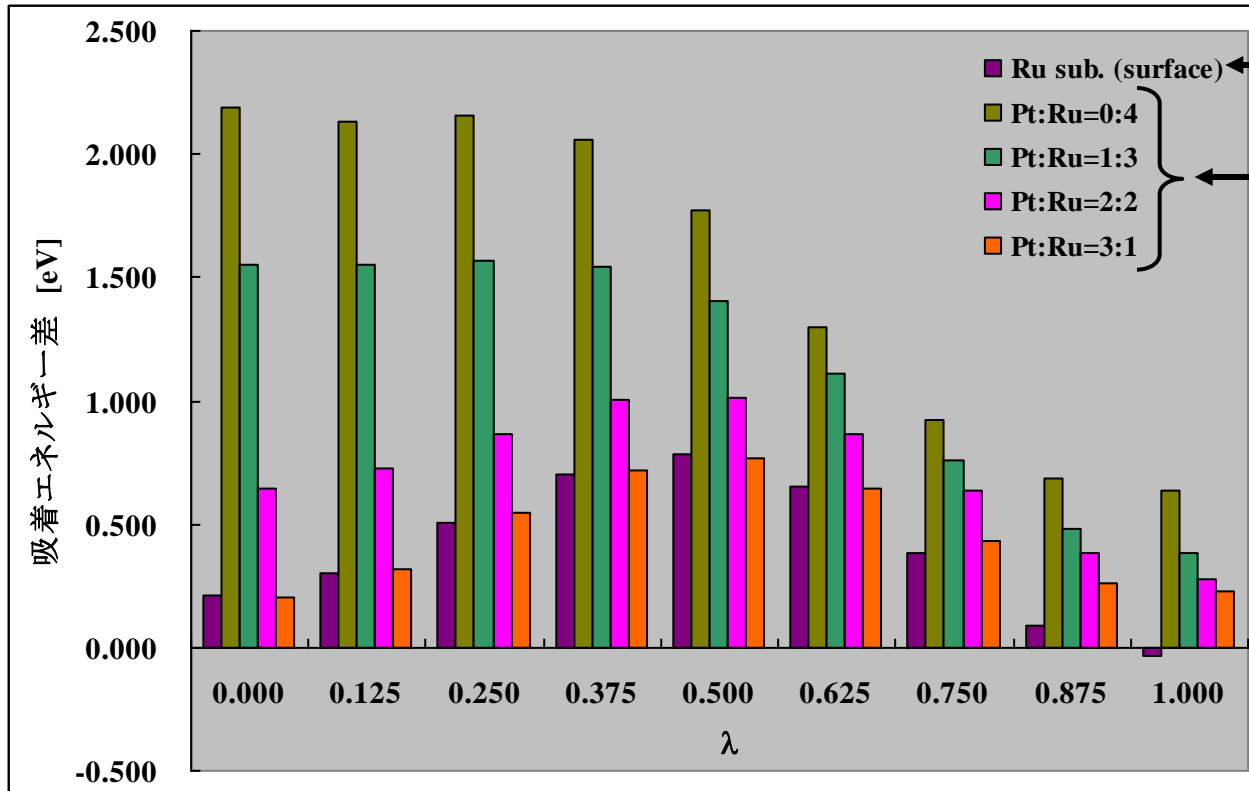


表面のRu比が増加するに従い
反応障壁は増加

表面のRu比の増加
= Ru-O結合数の増加

反応時にRu-O結合を切断する
数が少ないほうが反応に有利

PtRu合金表面でのCO酸化



表面1原子だけRu,
他は全てPt

表面がこの組成比
になっている。
下の層はPt:Ru=1:1

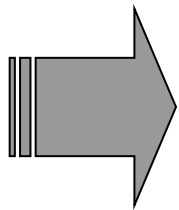
白金単体表面の反応を基
準にして、元素置換を行
った事で得られた吸着エ
ネルギー増加量
(CO, O両方含む)

⇒Ru量が増加するに従って、CO+Oの吸着
エネルギーは増加

『反応時にRu-O結合を切断する数が少ないほう
が反応に有利』とする考えを支持

旧ESを利用したCO酸化反応解析のまとめ

- Pt触媒において、反応表面下層に**前周期遷移金属元素を添加**する事はCO酸化反応の促進に大きく寄与し、その結果としてCO被毒の低減が期待できる
- PtRu合金触媒の場合、表面組成はPtリッチな状態である事が好ましい



地球シミュレータを利用することによって表面反応を理解し、推測することが可能であることを示した