

---

# 2008年度地球シミュレータ利用成果報告

白金表面に欠陥が存在する場合の酸素・CO吸着と  
CO酸化反応に関する解析

(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

# はじめに（触媒表面について）

触媒反応は触媒表面構造に強く影響される

例：面方位とCO酸化反応 (K. Nakao, et al., *J. Phys. Chem.* 109, 24002 (2005).)

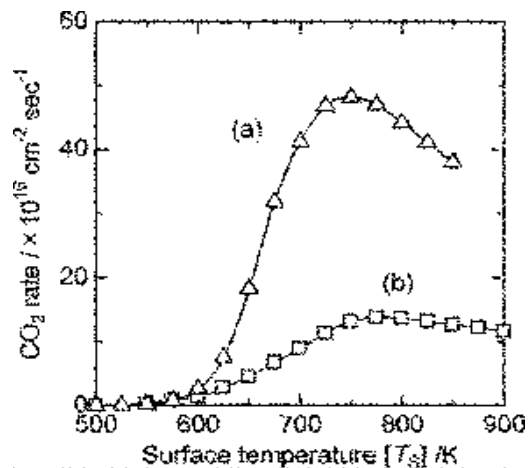


Figure 1. The formation rate of CO<sub>2</sub> during the CO + O<sub>2</sub> reaction (CO/O<sub>2</sub> = 1) on (a) Pt(110) and (b) Pt(111). The total flux of reactants (CO + O<sub>2</sub>) was  $8.2 \times 10^{18}$  molecules cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>.

a) Pt(110)面

b) Pt(111)面

CO酸化反応の活性は、Pt(110)面  
がPt(111)面よりも高い

一般に、ラフな表面は触媒活性が高い

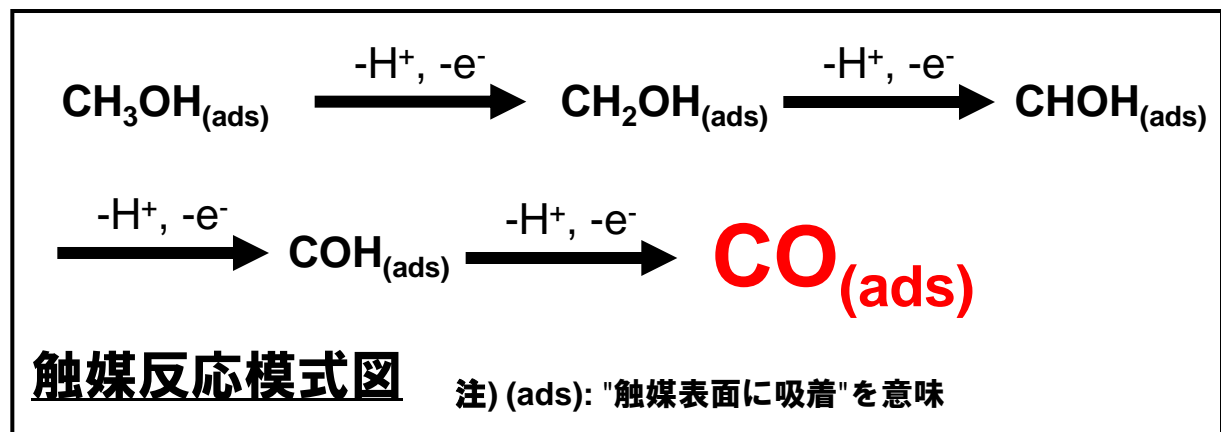
何故？

- 表面積の増大

これに注目 → • ラフな表面固有の電子状態

# はじめに（何を対象にするか）

## CO分子 = Pt合金触媒を被毒

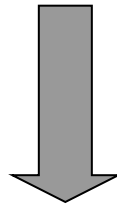


効率的なCO酸化は、高性能触媒の設計に重要なファクターである

触媒表面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。

# はじめに（現実的表面からモデル表面へ）

現実の触媒表面構造は様々（ステップ、欠陥・・・）

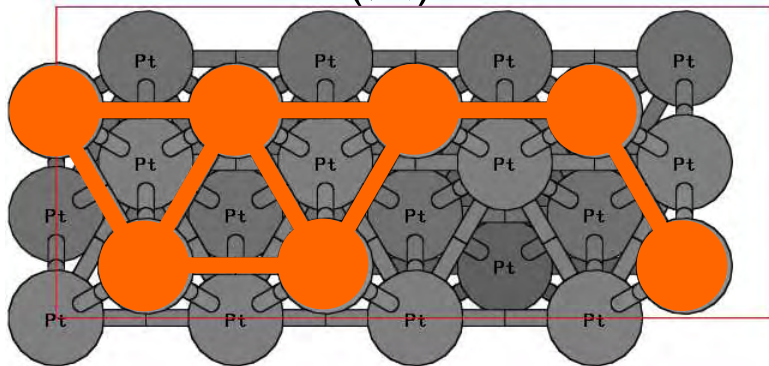


そのまま扱うには複雑すぎる

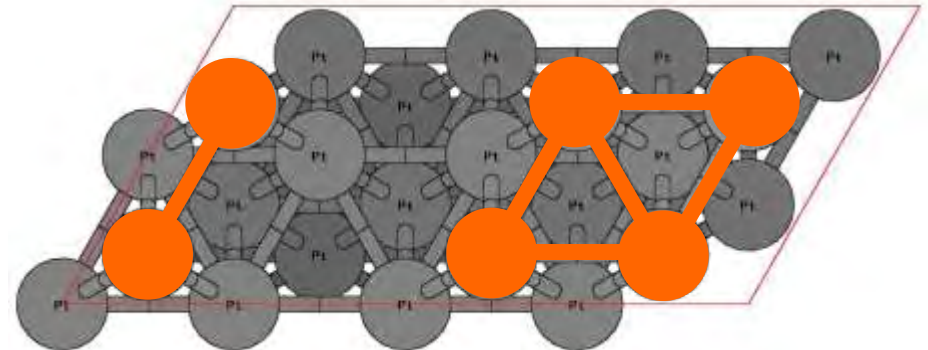
"平滑なPt表面に欠陥がある"を  
単純化した構造要素に分ける

表面原子をオレンジで強調

Pit  
(穴)



Trench  
(溝)



# 利用した計算プログラムなど

## 計算プログラム：PHASE ver. 7.01

文部科学省『革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発』の一環として開発されたナノシミュレーションプログラム。2005年度中に地球シミュレータへの基本的な移植作業を終えたものであり、L系での実行に支障のないことが保証されている。

### パフォーマンス：

(ver. 6.01のデータより)

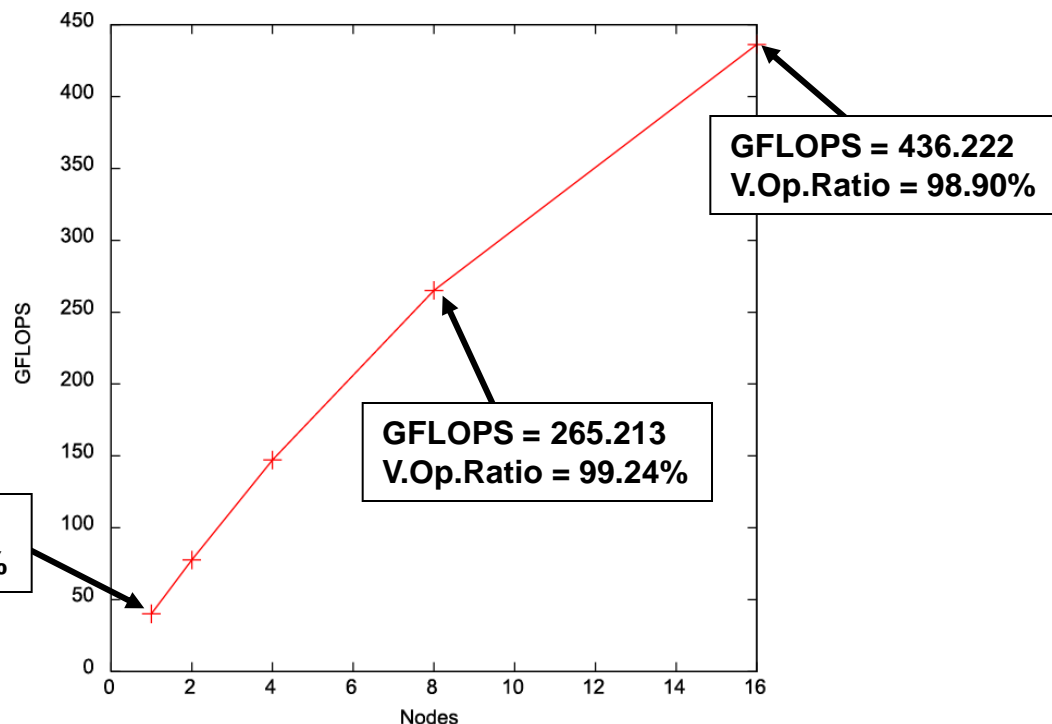
#### 問題サイズ：

周期境界条件の白金32原子  
バルクモデル。

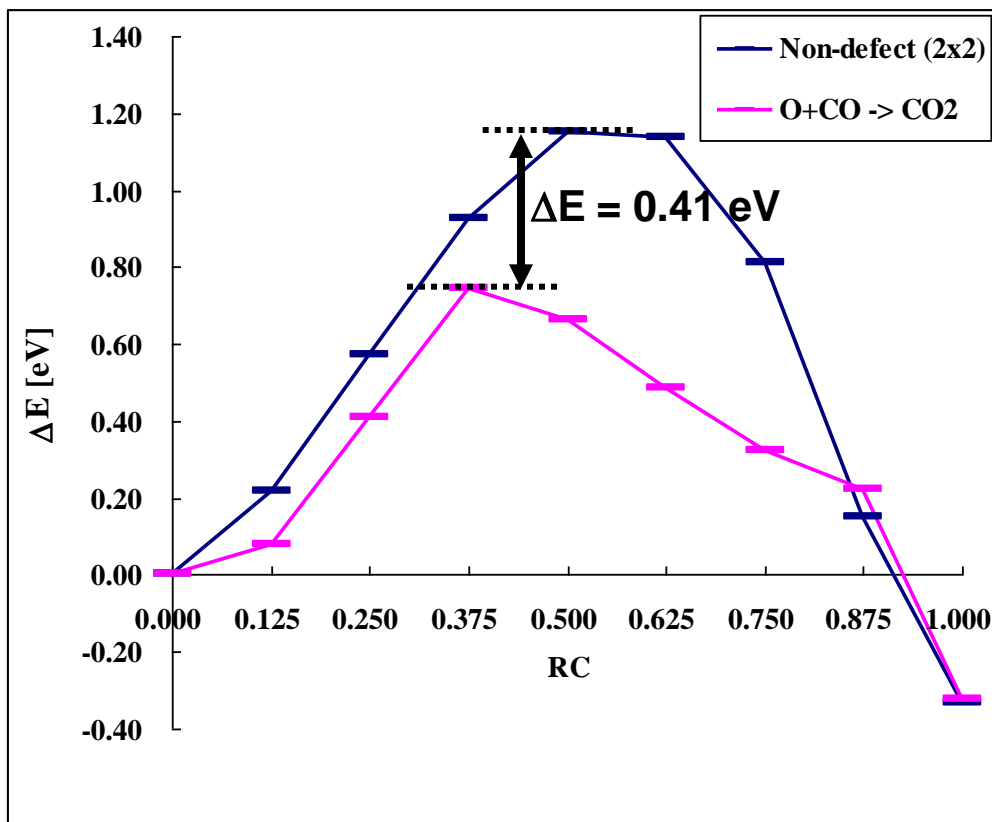
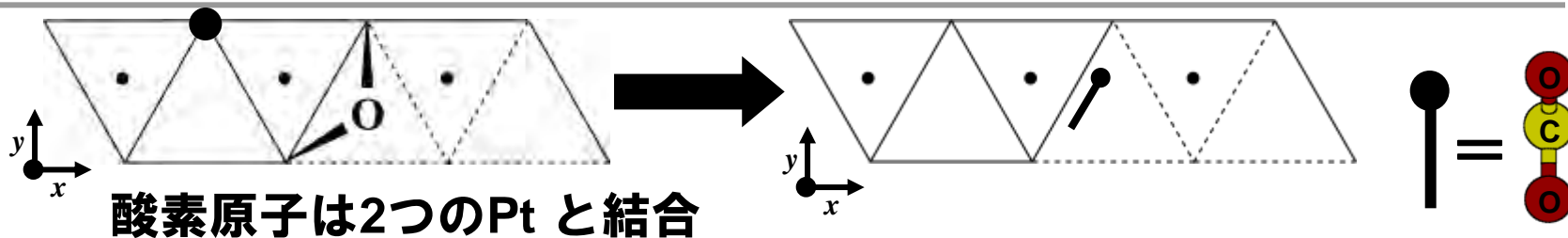
波動関数カットオフ = 36 Ry

電荷密度カットオフ = 144 Ry

GFLOPS = 40.142  
V.Op.Ratio = 99.54%



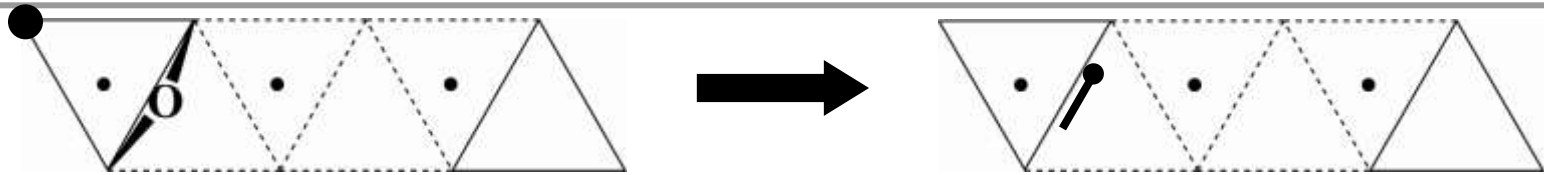
# 反応障壁が小さなパスを見出す (Pit)



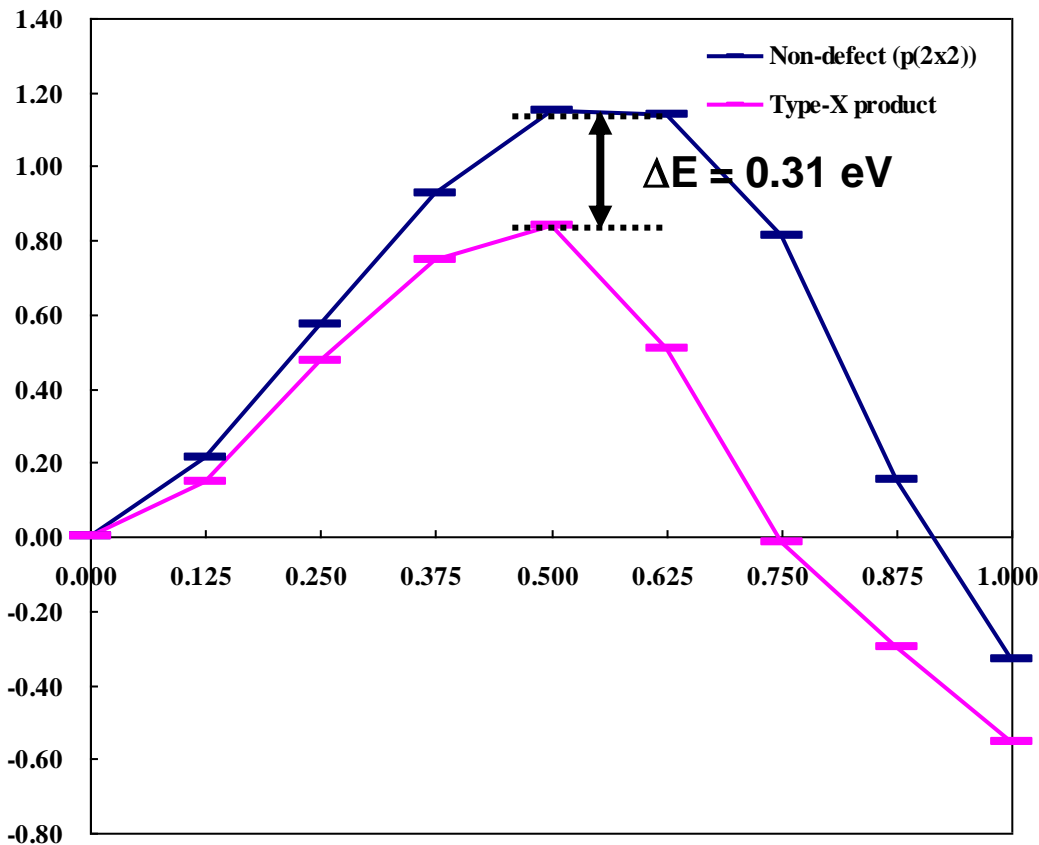
← 欠陥の無いPt(111)面の反応パス  
 ← 今回見出した反応パス

酸素原子が欠陥周縁部に  
 ある場合、反応障壁が低下す  
 る経路が存在する

# より反応障壁が小さなパスを見出す (Trench)



酸素原子は2つのPt と結合



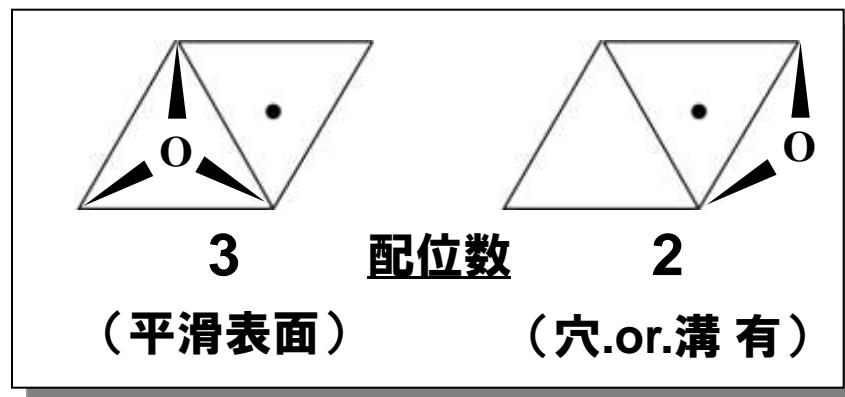
← 欠陥の無いPt(111)面の反応パス  
 ← 今回見出した反応パス

酸素原子の配位状態が点欠陥と似た構造的特徴を持っている

# "反応障壁低下"の理解に向けて（1）

障壁低下の解釈：

反応中に切れるPt-O結合が少ない方が反応に有利



他に要因は？

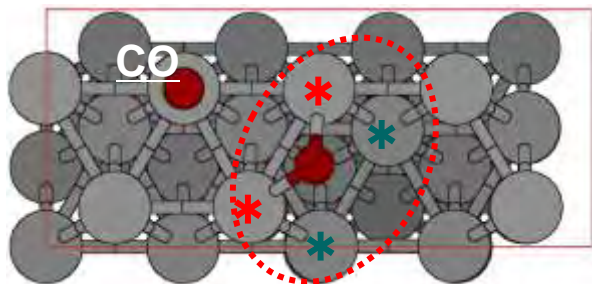


白金との配位数が同様の2配位 且つ反応位置周辺環境が異なる 始状態について反応解析を行う事で検証

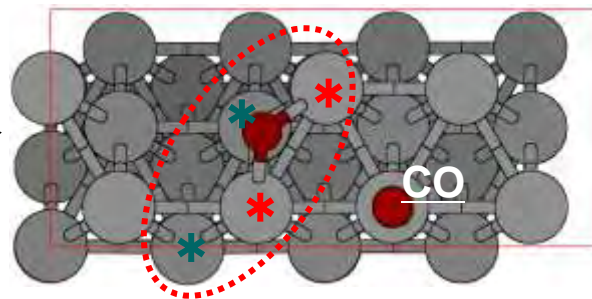


# "反応障壁低下"の理解に向けて（2）

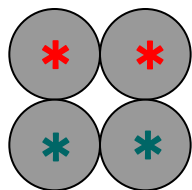
酸素原子が吸着している白金最表面と表面第二層目の構造に注目（赤の囲み部分）



Pt表面上から  
見ると

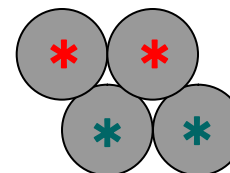


正方形で構成



を横から  
見ると

菱形で構成



\* : 最表面Pt  
\* : 二層目Pt

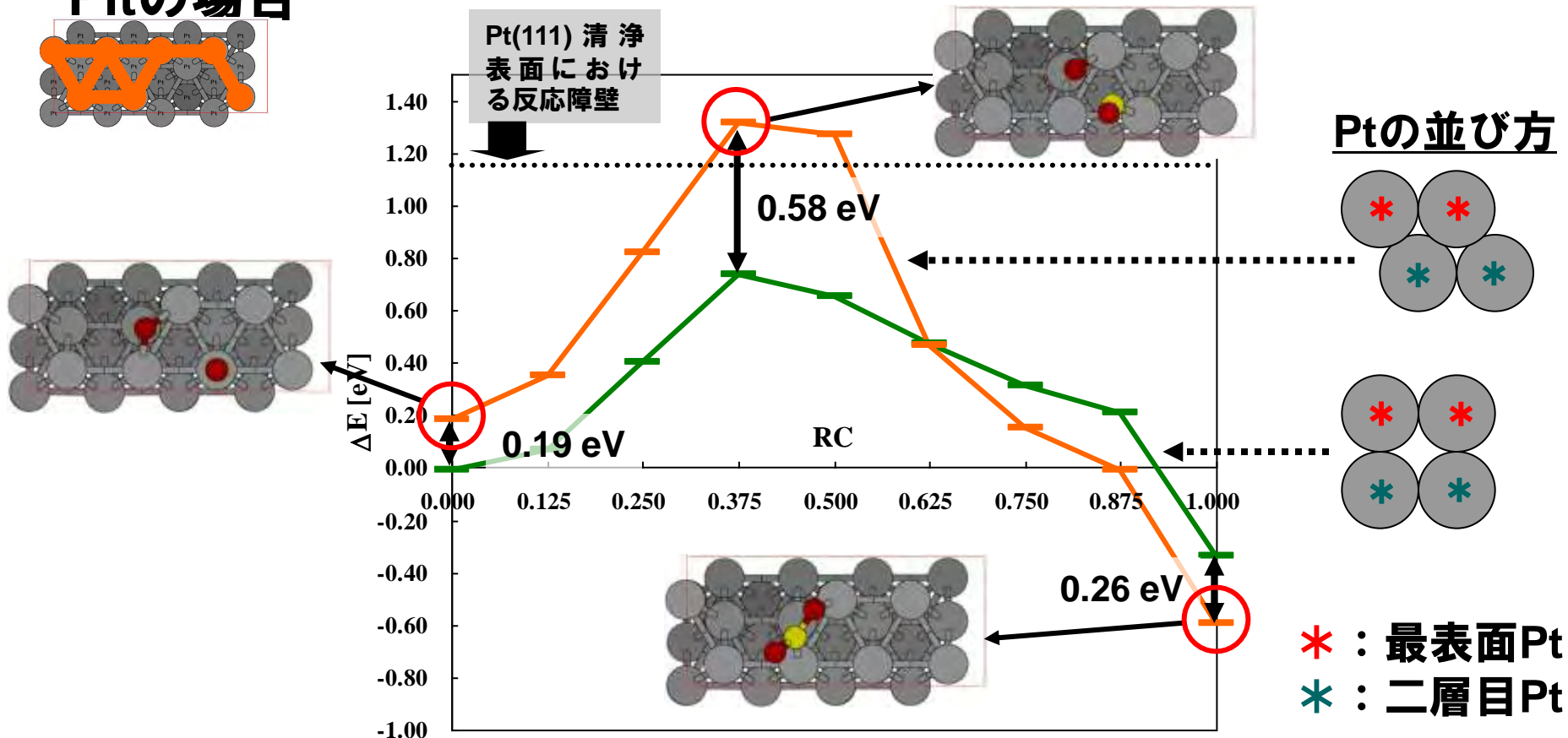
反応障壁の低下

反応障壁  
を比較

この場合では？

# "反応障壁低下"の理解に向けて (3)

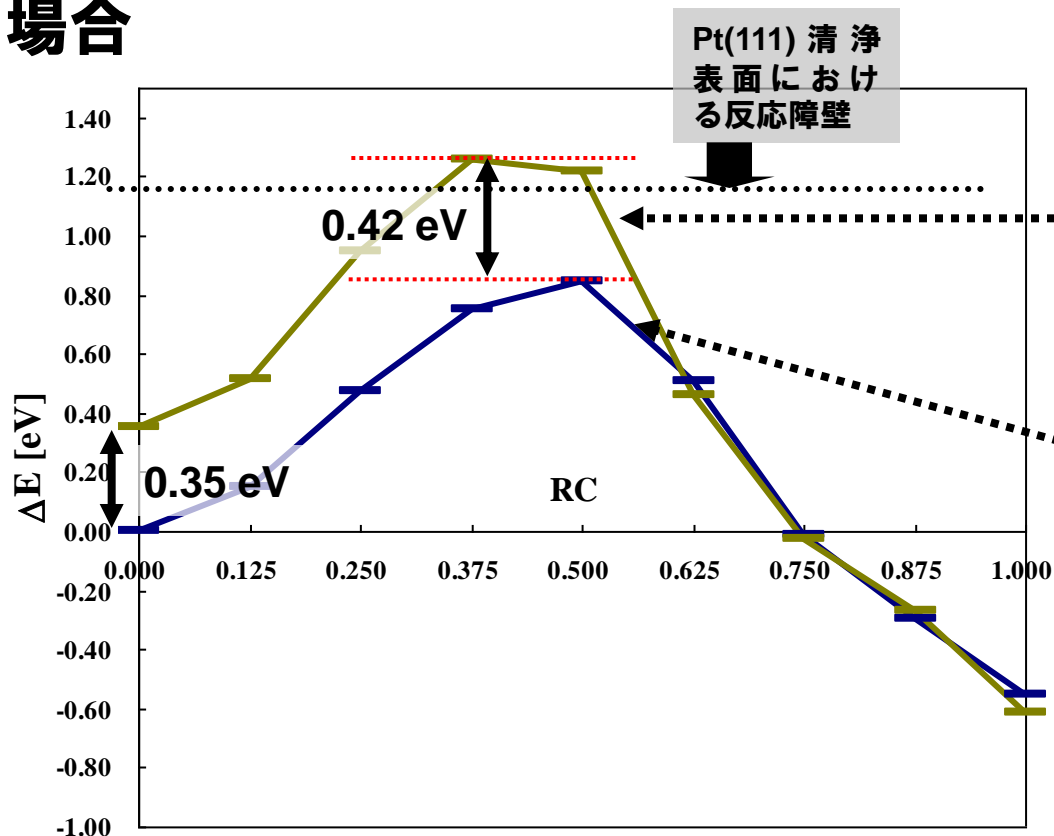
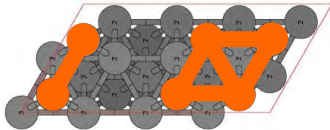
## Pitの場合



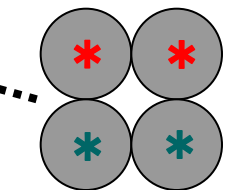
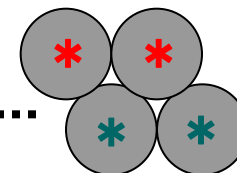
単純なPt-O結合の数だけではなく、欠陥エッジ部分の局所的な電子状態の違いが影響している事を示唆

# "反応障壁低下"の理解に向けて (4)

## Trenchの場合



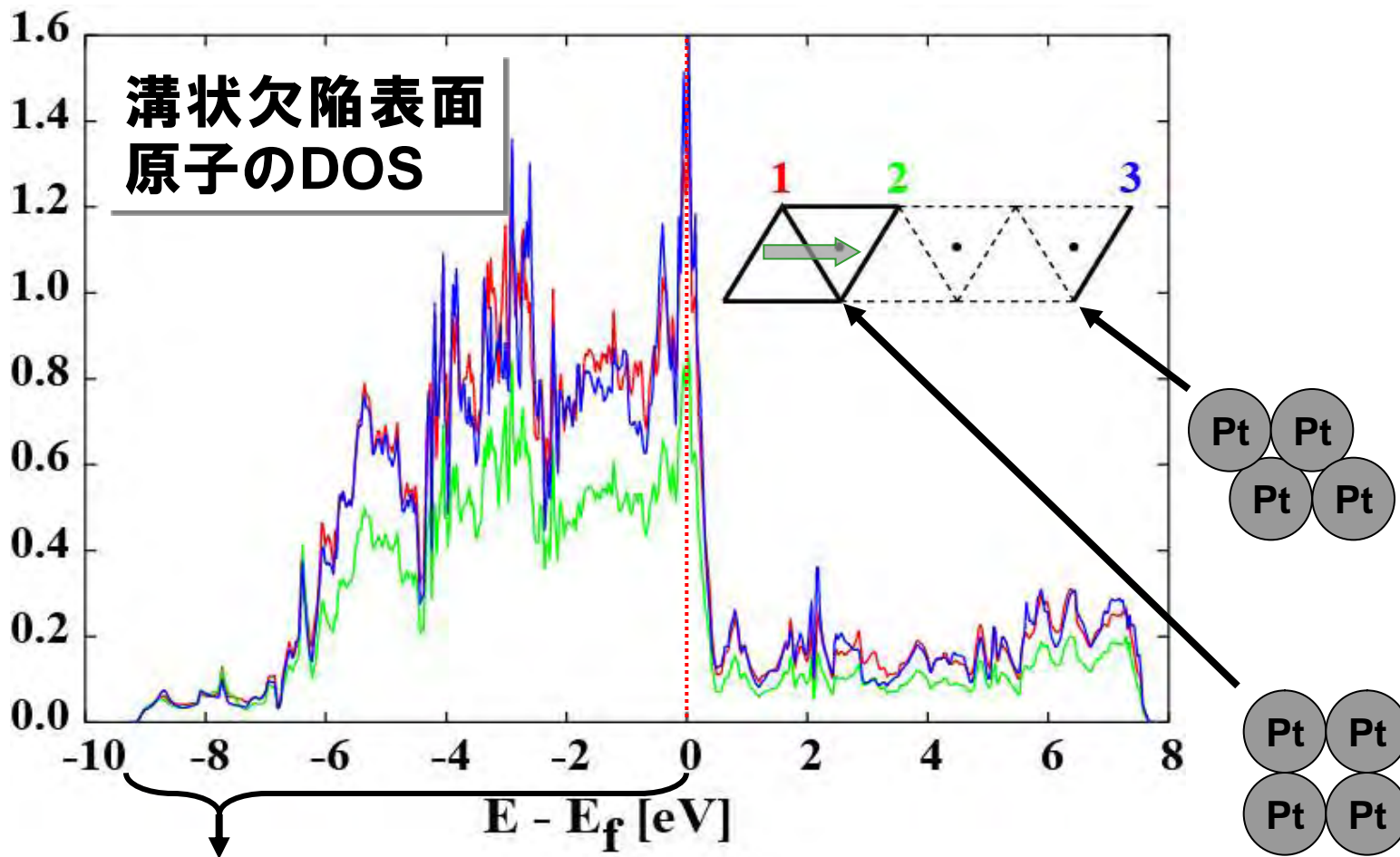
## Ptの並び方



点欠陥の場合と同様の傾向であり、欠陥エッジ部分の局所的な電子状態の違いが影響している事を示唆

⇒ CO酸化反応における欠陥由来の"リガンド効果"

# "反応障壁低下"の理解に向けて (5)



**1** : 4.9513  
 電子数 **2** : 3.1898 ← 電子数が少ない  
**3** : 4.7729

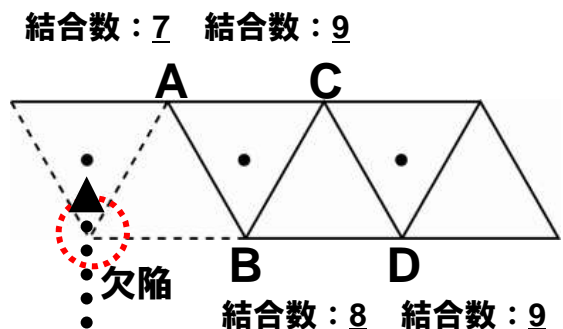
表面分極と吸着子 $[\text{CO}_2]^\ddagger$ との相互作用による安定化

# 欠陥Pt表面でRu置換 (Pit)

点欠陥を持った白金p(4x2)5層モデルに対して  
Pt原子1つをRu原子に置換

## 最表面

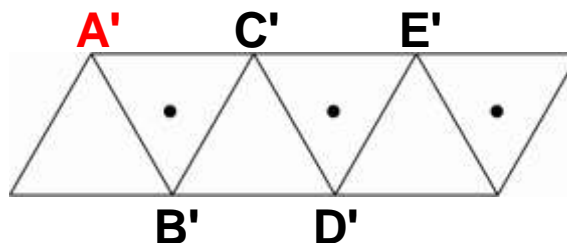
	$\Delta E_{\text{tot}}[\text{eV}]$
A	0.00
B	-0.15
C	-0.22
D	-0.18



Ru原子はエッジに析出するよりも欠陥から離れた位置にある方が安定

## 表面2層目

	$\Delta E_{\text{tot}}[\text{eV}]$
A	0.00
B	0.04
C	-0.08
D	0.00
E	-0.03



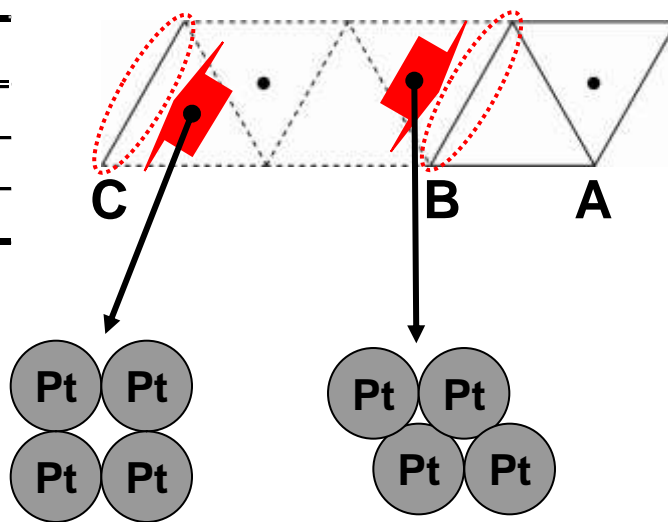
表面の点欠陥位置に対するRu置換位置への影響は軽微

# 欠陥Pt表面でRu置換 (Trench)

線欠陥を持った白金p(4x2)5層モデルに対して  
Pt原子1つをRu原子に置換

## 最表面

	$\Delta E_{\text{tot}}[\text{eV}]$
A	0.00
B	0.29
C	0.29



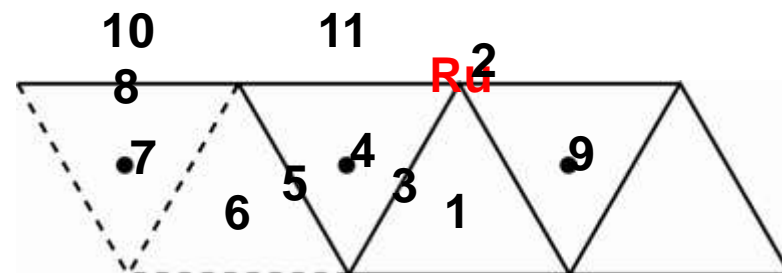
Ru原子は欠陥エッジ  
に析出するよりも欠  
陥から離れた位置に  
ある方が安定

欠陥側面部分に現れ  
ている面の違いとRu  
析出しやすさに違い  
は無い様子

表面第二層目の置換は、点欠陥の結果  
を受け計算せず

# 安定Ru置換位置での安定酸素吸着サイト (Pit)

位置	$\Delta E$ [eV]	
1	0.00	Ruの側 & fcc hollow
2	0.21	
3	0.08	
4	-0.20	欠陥の側 & Ruの側 & hcp hollow
5	0.60	
6	0.55	欠陥の側 & Ruの側 & fcc hollow
7	0.33	
8	0.22	
9	0.04	
10	0.13	
11	-0.32	



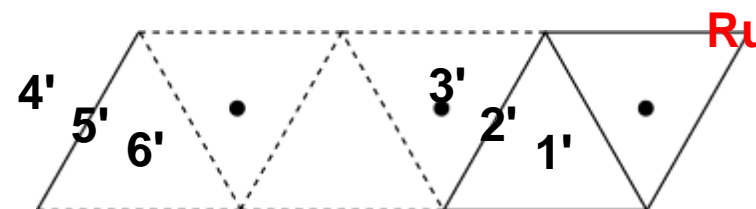
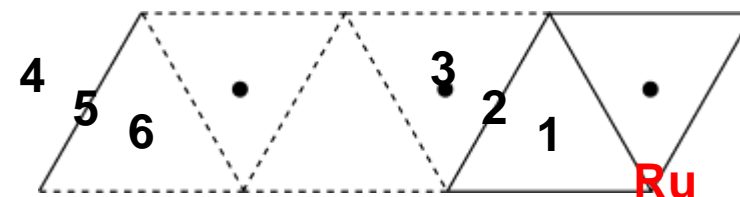
Ruと欠陥の吸着エネルギーの相乗効果は明らかに見られる

その効果でhcp-hollowサイト吸着であっても, Ruの側で欠陥から外れたfcc-hollowサイトへの吸着よりも安定になる

➡ Ru原子は欠陥エッジ部分に無くとも, その第二近接位に置換されれば, 欠陥近傍への酸素吸着を促進する効果が見られる

# 安定Ru置換位置での安定酸素吸着サイト (Trench)

位置	$\Delta E$ [eV]	
1	0.00	欠陥の側 & Ruの側 & fcc hollow
2	0.81	
3	0.81	
4	0.87	
5	0.70	
6	0.49	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
1'	0.90	欠陥の側 & Ruの側 & hcp hollow
2'	0.89	
3'	0.83	
4'	0.19	
5'	0.76	
6'	0.65	



先のPitと同様の傾向であり、  
 "欠陥の側+Ruの側+fcc hollow"  
 が最も安定な吸着サイトになる



# 旧ESを利用したCO酸化反応解析のまとめ

点欠陥周縁領域ではCO酸化反応の反応障壁が低下する反応経路が存在する。



CO酸化反応において、点欠陥周縁ではリガンド効果に似た効果が得られる

欠陥表面にRuが存在する場合、酸素原子の吸着位置は  
"欠陥の側+Ruの側+fcc hollow"  
となる位置に吸着することで最も安定化する



吸着エネルギーは表面の特徴を相乗効果で反映する

# ESをどの様に利用するか（昨年も申し上げましたが）

## 材料開発で知りたい事の一つ：化学的傾向

➡ 元素を変えた場合や置換基を変えた場合に性質がどの様な傾向を示すか？

↳ 反応性, 反応選択性, 伝導性, 等々

## ES利用で期待するのは

中・大規模のモデル系 変化を加えた部分とその周辺部  
を  
多くのパターン 系統的に変化させて傾向を見る  
で

高速な計算ができること スピード感のある研究・開発