

1P110

第一原理分子動力学計算による
燃料電池の電極表面でのアンモニアの酸化反応機構の解析

(豊橋技術科学大学¹、プエルトリコ大学²)

○干場靖浩¹、前田躍¹、塚本貴志¹、Ishikawa Yasuyuki²、栗田典之¹

【はじめに】

近年、CO₂の排出による地球温暖化の問題が重要視され、地球に優しいクリーンなエネルギー生成システムを持ち、高いエネルギー変換効率を持つ燃料電池が注目されている[1]。その中で、アンモニアを燃料とする固体高分子タイプの直接型アンモニア燃料電池 (Direct Ammonia Fuel Cell: DAFC) は、水素を燃料とする燃料電池などと比較して、エネルギー密度が高く、小型・軽量化が可能であり、ノートパソコンや携帯電話などの小型電子機器及び自動車などの電源としての利用が検討されている。DAFC は、アルカリ性溶液内でのアンモニアの電気酸化反応によって電力を取り出す装置であり、反応生成物は窒素と水のみであるため、クリーンなエネルギー生成を実現できる。しかし、電極表面上に反応生成物の窒素が付着することにより、DAFC の電極における触媒効率が下がり、DAFC の発電効率が劣化する問題がある。この問題を解決するには、高効率な電極触媒を開発する必要がある。

本研究では、密度汎関数 (DFT) 法に基づく第一原理分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 計算を用い、燃料電池内の水素極の電極表面におけるアンモニアの酸化反応機構を解析し、その詳細を電子レベルで明らかにすることを目的とした。

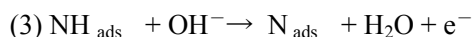
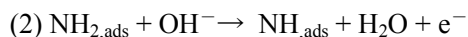
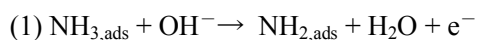
【計算手法】

本研究では、プラチナ Pt 電極表面でのアンモニア NH₃ の酸化反応機構を、周囲のイオン及び溶媒水を露に考慮して解析した。実験[2,3]により、Pt(100)表面は NH₃ の酸化反応をより活性化することが示されている。そこで、電極モデルとして、Pt(100) 表面構造から 57 個の Pt 原子を切り出した構造を採用した。Fig. 1 に示すように、その構造表面に NH₃ を付加し、さらに、アルカリ性電解質の溶媒環境を正しくモデル化するため、Na⁺、OH⁻イオン、及び水分子を付加した。NH₃、Na⁺、OH⁻及び水分子の位置を DFT 法により最適化し、安定構造を高精度に求めた。その際、DFT の汎関数には PBE、基底関数には DNP を用いた。この構造中で NH₃ が酸化する反応を、電極の電荷を-2 から+2 まで変化させ、DFT 計算により解析した。

【計算結果と考察】

上記の手順で作成した Fig. 1 の構造を、DFT 法により最適化した結果を Fig. 2 に示す。Na⁺イオンは表面から離れたままであるが、OH⁻イオンは、Pt 表面に吸着し安定化する。電極の電荷を-2 から+2 まで変化させた場合も、同様の構造に安定化した。Fig. 2 の構造において、OH⁻の酸素原子と NH₃ の水素原子間の最短距離は 1.77 Å であり、OH⁻は NH₃ の一つの水素原子を引き抜き NH₃ を酸化し、それと同時に水分子に変化し、Pt 表面から解離し水和クラスタ内に取り込める可能性があると考えられる。

この結果は、以下に示す実験結果[4]を基に提案された Pt 電極触媒上に吸着した $\text{NH}_{3,\text{ads}}$ の電氣的酸化機構における反応(1) に相当する。



現在、反応(1)の機構を DFT 法に基づく第一原理 MD 計算により解析し、この反応の活性化エネルギーを解析しようとしている。さらに、反応(2)(3)の活性化エネルギーを求め、電極表面での NH_3 の酸化反応の律速反応を明らかにする予定である。また、Figs. 3、4 に示すように電極に負の電荷を与えると、水分子は水素原子を Pt 表面へ向けた配置で安定化した。この構造を初期構造にし NH_3 の酸化反応機構を解析し、この機構が電極の電荷によりどのように変化するかを明らかにする。結果の詳細は当日のポスターにて発表する。

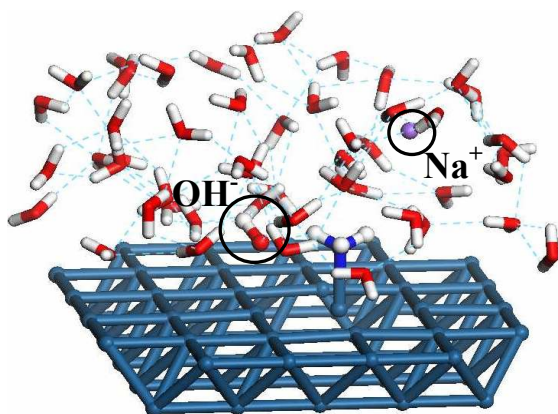


Fig. 1 Initial structure for modeling Pt-electrode, NH_3 , Na^+ , OH^- and 50 solvating water molecules

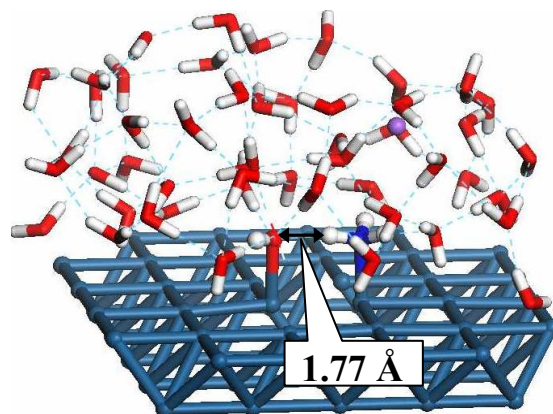


Fig. 2 Optimized structure for modeling Pt-electrode, NH_3 , Na^+ , OH^- and 50 solvating water molecules at $q=0$

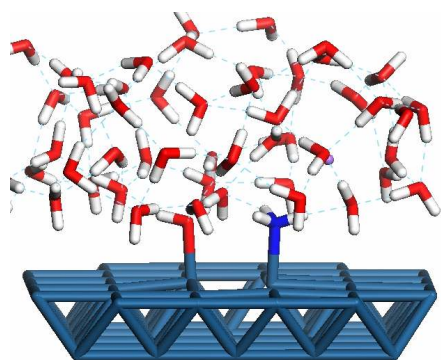


Fig. 3 Initial structure for modeling Pt-electrode, NH_3 , Na^+ , OH^- and 50 solvating water molecules at $q=-1$

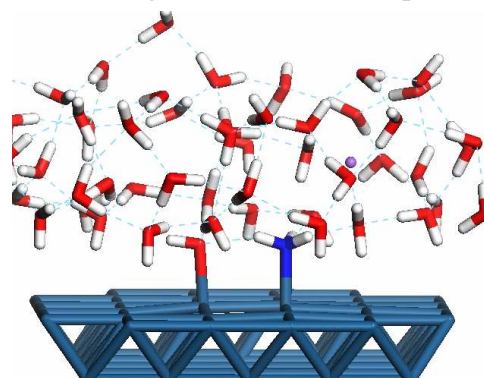


Fig. 4 Initial structure for modeling Pt-electrode, NH_3 , Na^+ , OH^- and 50 solvating water molecules at $q=-2$

【参考文献】

- [1] W. Vielstich, A Lamm, H.A. Gasteiger (Eds), *Handbook of Fuel Cells*, vol. 2, Wiley, (2003).
- [2] F.J. Vidal-Iglesias, N. Garcia-Araez, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Commun.* 5(2003) 22.
- [3] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12914.
- [4] H. Gerischer, A. Mauerer, *J. Electrochem. Chem.* 25 (1970) 421.