

1Pa001 DMFC(メタノール直接分解型燃料電池)の電極上での触媒反応の理論計算

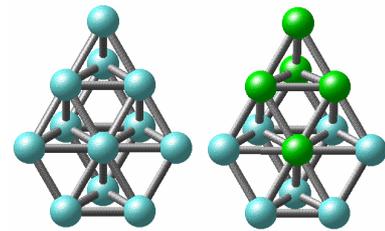
(NEC基礎研) 友成六美

<序>

メタノール直接分解型燃料電池(DMFC)の電極に用いられる白金電極上での電極(触媒)反応の解明をめざして、クラスターモデルを用いた理論計算を行っている。DMFCでは負極には白金(Pt)を主体としたPt-Ru等の合金触媒を用い、負極における全反応は、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ である。反応途中で生成する(と思われる)COにより触媒活性が落ちるといふCO被毒の問題が、DMFC開発上の大きな課題の一つであり、CO被毒を抑制する触媒を開発する方向で研究が進んでいる。Pt触媒にRu等を混ぜ合金とする事によりメタノール酸化活性が上がる事が発見されて以来、様々な合金触媒が試されてきた。ここでは表面のCOがH₂Oにより酸化されCO₂として脱離する反応を、Ptのみの場合とPt-Ru合金の場合に対して行い比較することによって、Ruの役割を検討した。又、クラスターをPt₃とRu₃、Pt-Ru、等の小分子に換えてMO計算を行い、電荷分布の変化等の詳細を求めたが、ここでは省略し、ポスターで発表する。

<計算方法>

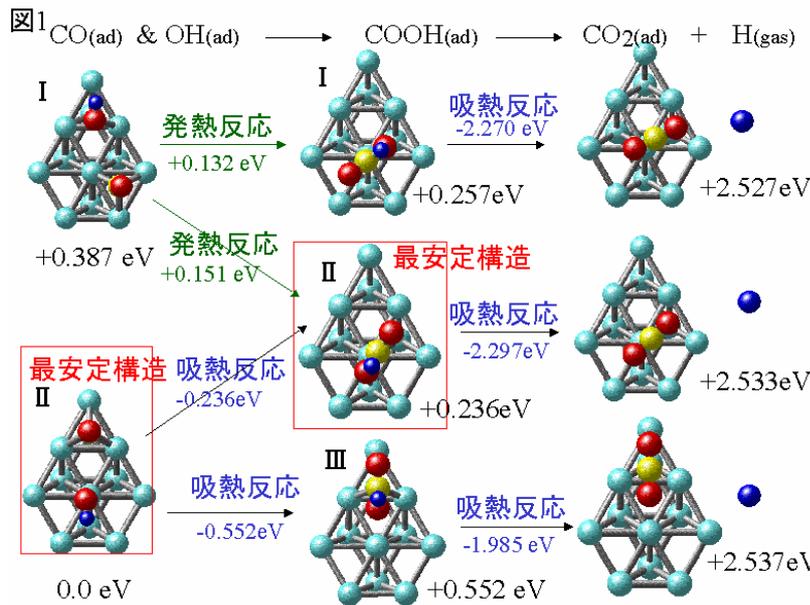
Pt(111)面から表面2層分切り出してPt₁₂クラスターを考えた(クラスターに2層目を加える事は重要である)。Pt-Ru合金クラスターは、Ptクラスターの構造に固定して原子だけPtをRuに置き換えた。ここで、Pt-RuクラスターではPtの領域とRuの領域は別れていることを仮定した(右図参照)。これにCO分子とOH分子を独立に吸着させた構造、COOH分子が吸着した構造、そこからH原子が脱離してCO₂分子が吸着した構造、の3通りの構造をモデルとした。DFT計算にはAmsterdam Density Functional(ADF)プログラムパッケージを用いた。金属にはeffective core potentialを用い、(n-1)dとnsをvalenceとし、CやOは2s、2pをvalenceとし、valence部分をtriple-zetaとした基底を用いた。又、Beckのexchange関数とPerdewのcorrelation関数を用いた。さらに、fractional occupation number(FON) techniqueを用いた。



<結果と考察>

PtクラスターへのCO吸着(three-hollow site)、OH吸着(bridge site、on-top site)では、ADF計算により吸着エネルギーは実験値を再現することができた。得られた吸着エネルギーはCOの場合1.43eV、OHの場合で2.72 eVで、OH吸着の方が1 eV以上も大きい。CO吸着の場合、PtクラスターでもPt-Ru合金クラスターのRu部分でも、吸着エネルギーはほぼ一定である。OH吸着の場合、Pt-Ru合金クラスターのRu部分への吸着はPtクラスターへの吸着よりも、吸着エネルギーは約1 eV大きく、合金触媒ではOHはRu部分に優先的に吸着すると思われる。

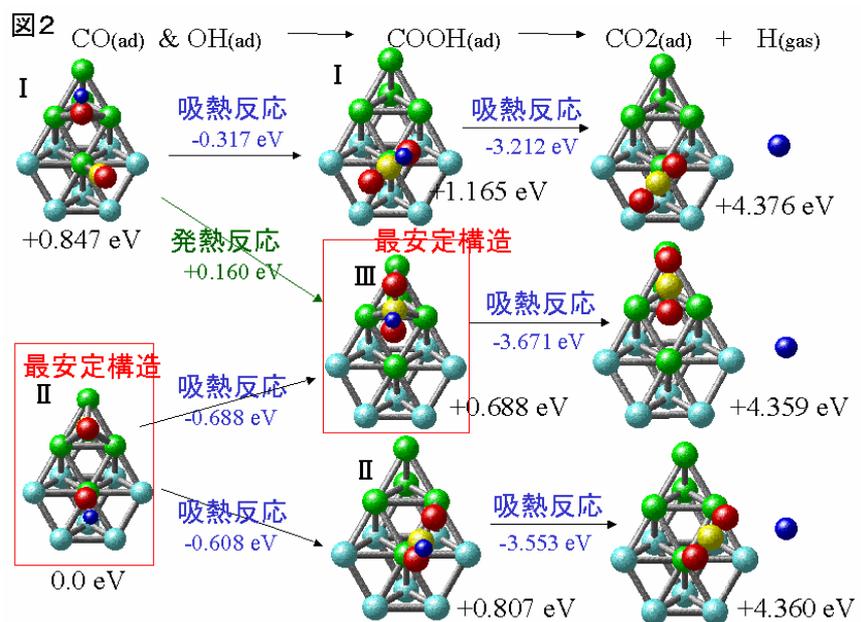
図1に、構造(部分)最適化計算によって得られた、反応経路に従って、表面でCOとOHの共吸着状態が2個、COOH分子が吸着した状態が3個、そしてそこからH原子が引き抜かれCO₂分子が緩く吸着している状態を3個、与えてある。ここで、CO₂吸着の状態では、相対エネルギーはH原子が気相で無限遠にあると仮定して求めた。図のエネルギーは、COとOHの共吸着状態(structure II)、これが共吸着状態の最安定構造である、を0.0 eVとした場合の、各状態の相対エネルギーである。ここからCOOH吸着の最安定状態(structure II)



へは、 0.236eV の吸熱反応で進む。Structure Iの共吸着状態から、COOH吸着のstructure I状態とstructure II状態へは各々 0.132 、 0.151eV の発熱反応で進むが、これにはOHのmigrationが必要で、実際には起こりそうもない(活性化エネルギーが大きい)と予想される。COOHが吸着した状態からH原子が脱離して CO_2 吸着状態へ移行する過程は、どの構造からでも約 2eV 程の吸熱反応である。

ここで計算では、周囲に存在する多くの H_2O 分子が考慮されていない。実際のH原子の脱離には周囲の H_2O 分子による水素結合などによってこれほど多くのエネルギーが必要とされず反応が進むと考えられる。 CO_2 の吸着エネルギーはどの状態でも 0.4eV 程度と小さく、表面で CO_2 となれば容易に脱離すると予測される。

図2には、同様なPt-Ru合金クラスターにおける各吸着状態を与えてある。合金クラスターの場合、COOH吸着の最安定構造はStructure IIIである。共吸着状態の最安定構造(structure II)から3種のCOOH吸着構造へは、どの反応も吸熱反応で進むが、共吸着状態のstructure IからCOOH吸着の最安定構造(Structure III)へは



0.16eV の発熱反応で進む事ができる。この反応はCOのmigrationが必要で、Pt表面上でのCOのmigrationは実験的にも知られており、この反応は実際に起こりそうである。この反応では、Ru部分のbridge siteにOHが、RuとPtのthree-hollow siteにCOが吸着した状態からCOが表面上をmigrateして、Ru部分のbridge siteにCOOHが結合した形になる。H原子脱離に関しては、Ptクラスターの場合よりも大きな吸熱であるが、同様のメカニズムによって容易に反応が進むと考える。この反応経路はbi-functional mechanismの示すメタノール酸化反応の描像と符合する。