

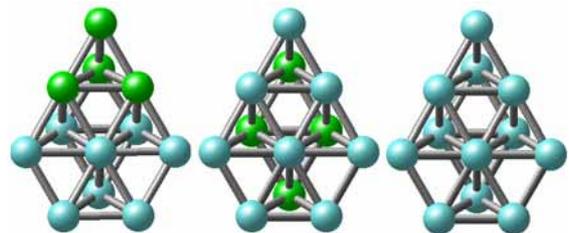
2P080 DFT計算によるDMFC(メタノール直接分解型燃料電池)の負極上での触媒反応の解析

(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(DFT)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、負極での全反応は、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ である。反応途中で生成する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の開発が進められている。Pt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みられている。本研究では表面に吸着したCOがH₂O(が分解して生成したOH)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2パターンのPt-Ru合金の場合に対して計算を行い、比較することによって、Ruの役割を検討した。

<計算方法> Pt(111)面から表面2層分切り出してPt₁₂クラスターとし、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。Pt-Ruクラスターでは、Ptの領域とRuの領域が別れたPt₈Ru₄(#1)、一層目はPtで二層目はRuのPt₈Ru₄(#2)の2種類を考えた(右図)。

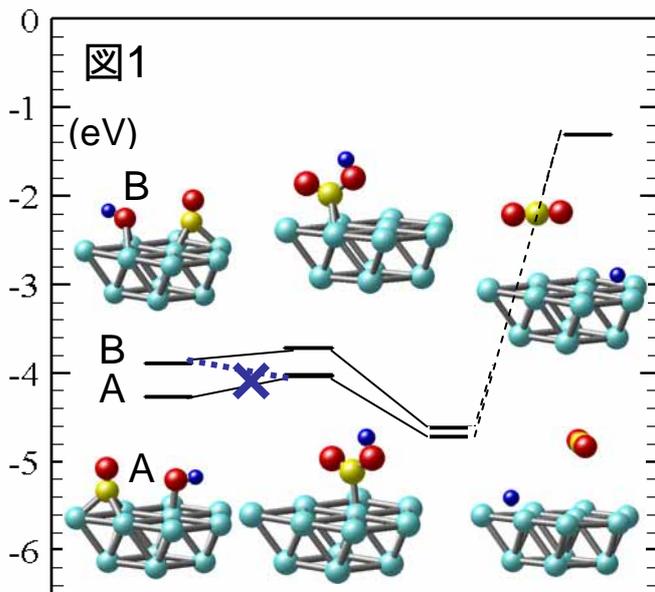
この表面にCO分子とOH分子を独立に吸着させた構造、COOH分子が吸着した構造、そこからH原子が脱離してCO₂分子が吸着した構造、の3通りの構造をモデルとした。



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STO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、SCF計算の収束を速めた。

<結果と考察> 得られたCO、OHの吸着エネルギーはどのクラスターでもCOよりもOHの方が大きい。Pt₈Ru₄(#1)クラスターへの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1eV大きく、OHはRu部分に優先的に吸着すると思われる。また、Pt₈Ru₄(#2)クラスターへのCOやOHの吸着エネルギーは、Pt₁₂クラスターの場合よりも小さい。

図1にはPt₁₂クラスターに於ける構造(部分)最適化計算によって得られた各々の反応過程での相対的エネルギーレベルをその構造の一部と共に与えてある。左から順に、表面でCOとOHの共吸着状態(2個)、COOH分子の吸着状態(4個)、そこからH原子が引き抜かれH原子と共にCO₂分子が緩く吸着している状態(2個)、さらに気相のCO₂とHの準位も与えてある。COとOHの共吸着状態ではA構造が最安定である。が、ここから発熱反応で進めるCOOH吸着構造はない。Aの状態から約0.4eV上に共吸着状態のB構造があり、ここからCOOH吸着の状態と(はのPt-C軸回りで回転した構造)状態へは0.13-0.15eV程度



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。つまり、純 Pt 触媒では COOH 吸着状態に移行するのが容易ではない。尚、COOH 吸着状態から CO₂ と H の吸着状態へは、どの場合も発熱反応で容易に進む。CO₂ の吸着エネルギーは約 0.4 eV 程度と小さく、容易に脱離すると思われる。

Pt₈Ru₄ (#1)クラスターでの共吸着状態は CO が Pt 部分に、OH が Ru 部分に吸着する(上図のB構造に相当)構造のみ考えた。COOH 吸着の最安定構造は図1の に相当する構造である。この構造へは0.16 eV 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、この反応は起こりそうである。この反応は、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 が結合に至る。この反応経路は”bi-functional mechanism”の示す描像と符合する。

図2には、同様の Pt₈Ru₄ (#2)クラスターにおける各吸着状態でのエネルギーレベルを与えてある。CO と OH の共吸着エネルギーはPt₁₂クラスターの場合より小さいが、COOH の吸着エネルギーは、同程度かやや大きかった。つまり、相対的に始状態(共吸着状態)のレベルが低いため、COOH 吸着状態へ発熱反応で進めるケースが多い事が図からもわかる。共吸着状態の A 構造は最安定構造(B)よりわずかに0.27 eV 高く、COOH 吸着の最安定構造 ()へは0.58 eV の発熱反応で進む。この反応は CO の migration が必要で、Pt 表面上では確認されており、又 Pt₈Ru₄ (#2)クラスターへのCOの吸着エネルギーはPt₁₂クラスターへのそれよりも小さい事から、ここでの活性化エネルギーはさほど大きくなく、この反応は起こり得ると思われる。Pt₈Ru₄(#2)クラスターでの Ru の役割は、Pt₈Ru₄(#1) クラスターの場合とは全く異なっている。Ru から Pt への電荷移動により表面での電子密度が増加し、結果 OH や CO の吸着が弱まり、相対的に始状態(CO と OH の共吸着状態)を下げる事によって、終状態(COOH 吸着状態)へ発熱反応で進む事が容易になる。これは”ligand (electronic) effect”と呼ばれる合金効果に対応すると考えられる。

