

2P05

演 題	PEFC 系カソード電極触媒における電子反応解析	
発 表 者 (所 属)	○ 加藤潤一・不破章雄 (早稲田大学・理工)	
連 絡 先	〒169-0071 東京都新宿区大久保 3-4-1 早大理工 60-110	
キーワード	PEFC , Reduction , First Principal , Density Functional	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 など		
環 境	適 応 機 種 名	
	O S 名	
	ソ ー ス 言 語	
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に ○ を つ け て く だ さ い)	<ul style="list-style-type: none"> ・日本コンピュータ化学会の無償利用ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他 	<p style="text-align: center;">具 体 的 方 法</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ・未定 	

PEFC系カソード電極触媒における電子反応解析

加藤潤一 不破章雄 (早大理工)

1 研究背景

固体高分子形燃料は他の燃料電池に比べて、作動温度が約 80 ℃ ともっとも低いため、起動が早く、取り扱いが容易であり次世代エネルギー技術として注目を浴びている。固体高分子形が注目されているもう一つの理由は、単位体積あたりの電気出力 (出力密度) の高さである。電極を高分子の膜で被覆して触媒としているため、電極の反応面積を大きくすることが可能となり、高い出力を得ることができるのである。固体高分子形燃料電池の作動温度の低さと高い出力という特性が家庭用自家発電や輸送機器、モバイル機器用など、民生用の燃料電池の用途を拡大することとなった。固体高分子形燃料電池のコスト上のボトルネックは、電極触媒として高価な白金を利用しなければならないことである。そしてさらに重要な問題としてカソード電極側の問題が挙げられる。一般にカソード側では以下の統括反応式



で表される酸素還元反応が起こるが PEFC の全損失の内約 70% を占めるのが、酸素還元反応が遅いため生じる活性化過電圧に起因していると考えられているこのようにコスト、性能の両面でカソード電極触媒技術は重要な要素となっているといえる。

このように反応過程の概要に関しては理解されているが、触媒開発で重要となる反応機構に関しては不明な点が多い。例えば律速過程においては第一仮定である酸素吸着反応が律速であるとする主張と、その後続くプロトン移動が律速であるとする主張が存在し不明な部分が多い。また様々な活性化実験から Pt 合金の反応速度が d バンド占有状態に関して Pt をピークに持つことが明らかにされており触媒の電子状態と反応速度との間になんらかの相関が存在すると予想できる。しかし実験において反応中間物質である吸着酸素および HO_2 の観察が困難であるためにメカニズムの解明が進んでいないのが現状となっている。本研究では、白金触媒をクラスターによってモデル化することにより O_2 分子の解離吸着からプロトン移動による O_2 分子の解離還元反応までの反応速度および律速課程に深く関わる反応中間物質の酸素吸着解離構造解析を Gaussian03 によって行う。図 1 に文献 [1] から得られた酸素還元反応の全体図を示す。

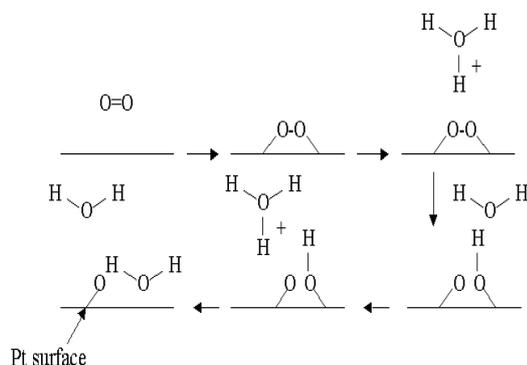


図 1: 酸素還元反応

2 計算方法

計算方法は実験値とのエネルギー平均二乗誤差を考慮の結果密度汎関数法 (B3LYP) を採用した。基底関数は 6 - 311G(d,p) レベルを使用し OnTop と OnSide から酸素およびプロトンの接近をモデル化することにより反応経路を追った。Pt クラスタには Effective core potential を用い、図 2 のような正八面体構造として計算を行った。

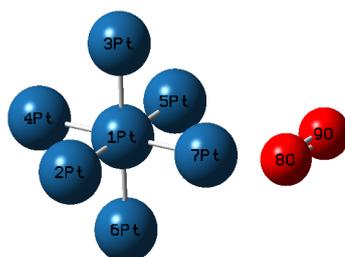


図 2: onSide からの酸素還元反応モデル

3 結果

Pt クラスタへの酸素吸着エネルギーは実験値を再現することができた。クラスタからの BackDonation により酸素の反結合性軌道 π_g^* に電荷が移動することにより酸素の解離とそれに続くプロトンからの H^+ の解離を促進していることが明らかとなった。

総電荷移動量

化学種	8O	9O	PtCluster
気層 O	0.0	0.0	0.0
吸着 O	-0.156	-0.157	0.315

[1] Dawn M, and Mark W. Verbrugge, *A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell*, Journal of Electrochemical Society, **139**, (1992)