3P13

燃料電池電極反応に関する理論的研究

○石元孝佳、刘世学、小倉鉄平、古山通久
九州大学稲盛フロンティア研究センター（〒819-0395 福岡市西区元岡 744）

【緒言】

次世代エネルギー技術として注目を集めている燃料電池の中でも固体高分子形燃料電池(PEFC)は、高出力密度、低温作動等の特徴を活かした家庭用、可搬型電源、自動車用電源としての普及が期待されている。また、エネルギー密度の高いエタノールを利用した直接エタノール形燃料電池(DEFC)はバイオマスからの大量生産が可能な燃料電池として期待されている。これら燃料電池の高性能化、高耐久化のためには電極でみられる電気化学反応の詳細な機構を明らかにすることが重要である。そこで本研究では、PEFC の深刻な性能低下を引き起こす白金電極触媒の劣化機構[1]、および DEFC の非白金系電極触媒として期待されているルベアン酸銅上でのエタノールの電気化学酸化機構[2]について密度汎関数法(DFT)を用いて解析した。

【方法】

全ての計算は密度汎関数プログラムである DMol^3 により実行した。交換・相関汎関数には、BLYP および PBE を用い、DNP 数値基底関数と有効内殻ポテンシャルを使用した。周辺からの溶媒効果は COSMO 法により考慮した。

【結果】

本研究では白金電極触媒の劣化機構を解析するために白金錯体として四配位 Pt(II)および六配位 Pt(IV)を取り上げた。白金錯体に対する錯体形成エネルギーと溶媒和自由エネルギーの解析に加え、白金錯体間で起こりうる反応性を比較し、白金電極触媒からの白金の溶解・析出に至る詳細な機構を検討した。Fig.1 に代表的な Pt(IV)と Pt(II)錯体間でのプロトン移動反応(青)と電荷移動反応(緑)を示す。解析の結果、六配位の$[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$と四配位の$[Pt(OH)_4]^{2-}$が白金からの溶解種として鍵を握る錯体であることが量子化学計算より示唆された。これらの錯体は長岡技科大・梅田らの濃硫酸中での白金溶解に関する実験結果とよい対応関係にあることから、白金電極触媒の劣化に関して重要な白金錯体であることが明らかとなった。現在、白金上での化学種の吸着や反応性に大きな影響を与えている電位の影響について解析を進めているところである。

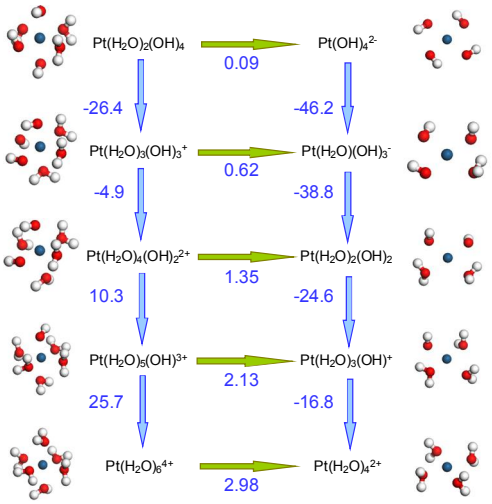

Fig. 1 Reaction mechanism of Pt(II) and Pt(IV) complexes.

また、ルベアン酸銅上でのエタノールの吸着・反応性に関する計算結果等については当日報告する。

【謝辞】

本研究の一部は京セラ(株)の助成により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

[1] T. Ishimoto, T. Ogura, M. Umeda, and M. Koyama, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 3136 (2011).
[2] L. Yang, S. Kinoshita, T. Yamada, S. Kanda, H. Kitagawa, M. Tokunaga, T. Ishimoto, T. Ogura, R. Nagumo, A. Miyamoto, and M. Koyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 5348 (2010).