

Pt-M 合金(M=Ru, Sn)上におけるCO酸化に関する活性化エネルギーの評価

岡 利昭* 水関博志 川添良幸

東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 6 (2006), pp. 495-499
© 2006 The Japan Institute of Metals

Activation Barriers of CO Oxidation on Pt-M(M=Ru, Sn) Alloys

Toshiaki Oka*, Hiroshi Mizuseki and Yoshiyuki Kawazoe

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Fuel cells have attracted attention in recent years because they are very energy-efficient. However, we have to face up to a serious problem in that platinum, which is the usual anode electrocatalyst, is readily poisoned by CO. In the case of the Direct Methanol Fuel Cell (DMFC), it is very important to develop new materials for use as electrocatalysts that exhibit good tolerance to CO, since CO is invariably present as an intermediate in the dissociation of methanol. The aim of this study is to examine the mechanism of H₂O dissociation and of the CO+OH combination reactions in the CO oxidation process by calculating the adsorption energies and the activation barriers. In the case of Pt-Ru alloys, the activation barrier of the H₂O dissociation reaction is almost the same as it is for pure Pt. The activation energy of the CO+OH combination reaction on Pt-Ru alloy is larger than that on pure Pt. Nevertheless, the adsorption energy of H₂O is larger than that on pure Pt. On the other hand, the activation barrier and adsorption energies of H₂O on Pt-Sn alloy are very close to the corresponding values on pure Pt. Moreover, the activation barrier for the CO+OH combination reaction on Pt-Sn alloy is lower than that on pure Pt.

(Received February 24, 2006; Accepted April 11, 2006)

Keywords: direct methanol fuel cell, platinum alloy, electrocatalyst, carbon monoxide, density functional theory

1. 緒 言

ダイレクトメタノール型燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell)は電池の出力が低いものの、小型化が可能のため、携帯電話やノートパソコンなどへの応用が期待されている。

しかし、DMFCのアノード電極触媒である白金は、メタノールの酸化から生じるCOによって被毒され、その触媒性能が著しく衰えることが問題となっている。この問題に関しては多くの研究がなされてきた^{1,2)}。

COは白金上で安定に存在する物質である。このCOはH₂Oの解離によって生じたOHによって酸化されることでCO₂となり脱離する。Gojkovicら³⁾はPt-Ru合金を用いたサイクリックボルタンメトリーの実験から、COとOHの結合反応がアノード側の反応中の律速段階となっていると結論づけている。よって、この律速段階における活性化エネルギーを下げるような触媒が耐CO被毒性のよい触媒となる。

この問題を解決する手段として合金化が取り上げられた。中でもよい耐CO被毒性を示した第2種元素がルテニウムとスズである^{2,4)}。

Pt-Sn合金はPt-Ru合金よりも良いCO酸化性を示したものの、Pt-Ru合金に比べて安定性が悪く、長時間使用す

ると純Ptと大差がなくなる⁵⁾。また、Pt-Sn合金はメタノールの酸化に対してPt-Ru合金ほどの活性を示さない⁶⁾。一方、Pt-Ru合金は安定性もよく、耐CO被毒性も大きく改善されるため実用化の方向に向かった。この合金化による触媒改善のメカニズムに関して、Morimotoら⁷⁾は、サイクリックボルタンメトリーによる実験から、Pt-SnとPt-RuではCOを酸化するメカニズムが異なっているという報告をしている。LEEDによる実験から、COはPt(111)面のトップサイトが最安定であるが、被覆率が高くなるにつれブリッジサイトにも吸着することが確認されている⁸⁾(吸着サイトに関してはFig.1を参照)。Morimotoらは、この2種類のCOに対して、Pt-Sn合金ではbridgeサイトのCOを示す

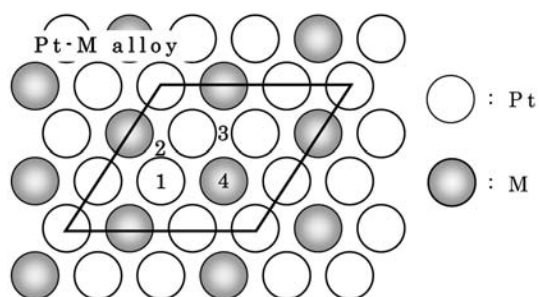


Fig. 1 3×3 unit cell and adsorption sites. 1: top Pt site, 2: 3-fold hollow site, 3: bridge site, 4: top M site (M=Ru, Sn).

* 東北大学大学院生(Graduate Student, Tohoku University)

ピークのみが純 Pt に比べて低電圧側にシフトし、Pt-Ru 合金では top サイトの CO を示すピークのみが低電圧側にシフトしたことを確認した。この結果から、彼らは Pt-Sn 合金と Pt-Ru 合金はそれぞれ異なったサイトに吸着した CO 酸化の促進をしていると報告している。

この結果はスズとルテニウムが同様の効果で白金触媒を改善しているのではないことを示している。よって、スズとルテニウムによる改善の違いを明らかにすることは、今後の触媒開発において大変重要である。

過去数年以上、理論的な技術は金属表面上の化学反応の基礎的な理解を得るための有効な手段として利用されてきた。最近では Ishikawa ら⁹⁾が Pt および他の遷移金属クラスター上でのメタノールの酸化に関する第一原理計算の理論研究を行ない、その反応パスの決定を試みた。そして、アノード反応では水の解離反応が律速段階であるとした。また、Koper ら¹⁰⁾は、被毒の原因である CO の酸化に関して純 Pt と Pt-Ru 合金では CO および OH の吸着状態がどのように異なっているかを理論的に解析している。

本研究では密度汎関数理論に基づく計算を行なう。スラブモデルを用いることによりクラスターの計算で生じるサイズ効果をなくすることができ、これにより金属表面の電子構造をより正確に再現できる。

以上より、本研究では、純 Pt, Pt-Ru 合金と Pt-Sn 合金をとりあげ、これらの表面上で、DMFC のアノード反応の律速段階である CO 酸化に関する吸着種の結合エネルギーおよび活性化エネルギーを理論的手法によって調べる。そして合金化することでそれぞれのエネルギーがどのように変化しているのかを比較検討し、(1)なぜ、Pt-Ru 合金は top サイトの CO の酸化を、Pt-Sn 合金は bridge サイトの CO の酸化を促進するのか？ (2)表面の違いにより水の解離反応、CO + OH 結合反応の活性化エネルギーはどのように変化しているのか？ を議論する。

2. 計算方法

計算は密度汎関数理論に基づく計算プログラムとして VASP¹¹⁾ を用いた。Kohn-Sham 方程式¹²⁾は平面波基底を用いセルフコンシステントに解く。カットオフエネルギーは 350 eV とした。原子の原子核と内核電子にはウルトラソフト擬ポテンシャル¹³⁾を用いた。電子の交換相関の計算には GGA PW91 交換相関汎関数¹⁴⁾を用いた。K-point は $5 \times 5 \times 1$ とした。計算に用いたセルは表面が(111)面の 3×3 ユニットセルによるスラブモデルを用いた。スラブの厚さは 5 層とし、真空層も 5 層分の間隔(およそ 1.1 nm)とした。3 種類の表面を考え、それぞれ純 Pt, Pt-Ru (2 : 1)合金, Pt-Sn (2 : 1)合金とした。格子定数の計算値は純 Pt が 0.399 nm, Pt-Ru 合金が 0.395 nm, Pt-Sn 合金が 0.403 nm となった。それぞれの実験値は純 Pt が 0.392 nm, Pt-Ru 合金が 0.388 nm¹⁵⁾, Pt-Sn 合金が 0.396 nm¹⁶⁾ であり、よく一致している。計算に用いた吸着種は CO, H₂O, OH, COOH と H である。計算には H, OH, COOH 以外の計算でスピン分極の効果を考慮せずに計算を行なった。このような方法で計算して

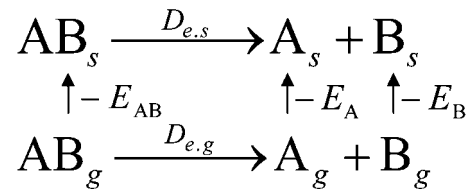


Fig. 2 Schematic of dissociation reaction. The subscript s indicates an adsorbate on the surface. The subscript g indicates an adsorbate in the gas phase. E_i indicates the adsorption energy of adsorbate i. D_e indicates dissociation energy.

いる例として Koper ら¹⁰⁾の研究がある。

構造最適化はまずスラブの上 3 層の構造最適化を行なった後、その表面を固定して吸着種のみ構造最適化を行なった。表面第 1 層と第 2 層の間隔はバルクの面間隔に対して、純 Pt は 1.00%, Pt-Ru 合金は 1.59%, Pt-Sn 合金は 1.08% の膨張を示した。

すべての化学吸着エネルギーの計算には以下の方程式を用いる。

$$E_{\text{ads}} = -(E_{\text{A/M}} - E_{\text{A}} - E_{\text{M}}) \quad (1)$$

ここで E_{ads} は Pt(111)上に吸着した吸着種の吸着エネルギー、 $E_{\text{A/M}}$ はメタル表面上で最適化した吸着種の全エネルギー、 E_{A} は吸着種の全エネルギー、 E_{M} は清浄なメタル表面の全エネルギーである。 E_{ads} は正のとき、エネルギーを放出していることを表し、吸着することを示す。

次に活性化エネルギーの求め方について説明する。解離反応の概略図を Fig. 2 に示す。解離エネルギーは $D_{e,s}$ 、結合エネルギーは $C_{e,s}$ とする。吸着種 AB の解離エネルギーは、

$$D_{e,s} = D_{e,g} + E_{\text{AB}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}} \quad (2)$$

であり、CO + OH 結合エネルギー $C_{e,s}$ は COOH が CO と OH に解離する解離反応の逆反応と考えて

$$C_{e,s} = -D_{e,s} \quad (3)$$

となる。この $D_{e,s}$ と $C_{e,s}$ は正の値のとき吸熱反応、負の値のとき発熱反応であることを示す。

反応エネルギーに加えて、活性化エネルギーも反応プロセスを解釈する上で重要である。しかし、表面の反応の遷移状態を計算する上で、その吸着種の位置を決定することは難しい。この問題を避けるために、Shustorovich ら¹⁷⁾は UBI-QEP 法を開発した。これはメタル表面上での吸着種の解離および結合の活性化エネルギーを精度よく予測するための方法である。吸着種 AB の解離反応に対して、活性化エネルギーは以下の式で与えられる。

$$E^* = \frac{1}{2} \left(\frac{E_{\text{A}}E_{\text{B}}}{E_{\text{A}} + E_{\text{B}}} + D_{e,s} \right) \quad (4)$$

結合反応の活性化エネルギーを与える式は

$$E^* = C_{e,s} + \frac{1}{2} \left(\frac{E_{\text{A}}E_{\text{B}}}{E_{\text{A}} + E_{\text{B}}} + D_{e,s} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{E_{\text{A}}E_{\text{B}}}{E_{\text{A}} + E_{\text{B}}} + C_{e,s} \right) \quad (5)$$

である。本研究ではこの評価方法を用いて活性化エネルギーの計算を行なった。

3. 結果と考察

純 Pt, Pt-Ru 合金, Pt-Sn 合金から得られた各吸着種の吸

着エネルギーを Table 1 に示す. 吸着エネルギーは各吸着サイトでいくつかの吸着形態を計算し, もっとも安定である吸着形態から得られた値である. また H_2O 解離反応と $\text{CO} + \text{OH}$ 結合反応の解離エネルギー, 結合エネルギーと活性化エネルギーを Table 2 に示す.

3.1 CO

CO の吸着サイトは実験からトップサイトとブリッジサイトである⁸⁾. CO は被覆率が低い状態ではトップサイトに吸着し, 被覆率が上がるにしたがってブリッジサイトにも吸着する. よって CO はトップサイトの方がより安定であると考えられる. しかし, 本研究で用いた計算方法では CO に関してのみ最安定サイトおよび吸着エネルギーを正しく評価することができない. この問題についてはいくつかの論文において議論されている^{18,19)}. よって本研究では同じ表面での吸着サイトの比較は行わず, 同じ吸着サイトでの表面の違いによる吸着エネルギーの変化についてのみ着目し議論を行な

Table 1 Adsorption energies (eV) of adsorbates on pure Pt, Pt-Ru and Pt-Sn alloy. Bold type values indicate the most stable site. Adsorption energies of CO can't be compared with that on different site.

	configuration	pure Pt	Pt-Ru	Pt-Sn
CO	top Pt	1.56	1.31	0.58
	bridge	1.63	1.40	0.42
	top M	—	1.97	0.04
H_2O	top Pt	0.22	0.14	0.03
	bridge	0.04	0.10	—
	top M	—	0.62	0.30
OH	top Pt	2.20	2.13	1.95
	bridge	2.12	—	—
	top M	—	2.72	2.65
COOH	top Pt	2.24	1.97	1.34
	bridge	1.94	—	—
	top M	—	2.13	1.21
H	top Pt	2.69	2.55	2.31
	3-fold hollow	2.70	2.66	2.12 (bridge)
	top M	—	2.48	1.57

Table 2 Reaction energies and activation barriers of H_2O dissociation and $\text{CO} + \text{OH}$ combination reaction on pure Pt, Pt-Ru and Pt-Sn alloy.

(a) Dissociation reaction $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$

surface	configuration	dissociation energy (eV)	activation barrier (eV)
pure Pt	top Pt	0.67	0.95
Pt-Ru	top Ru	0.60	0.97
Pt-Sn	top Sn	0.69	0.96

(b) Combination reaction $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{COOH}$

surface	configuration of CO	combination energy (eV)	activation barrier (eV)
pure Pt	top	-0.42	0.24
	bridge	-0.37	0.28
Pt-Ru	top	0.09	0.49
	bridge	0.17	0.55
Pt-Sn	top	-0.07	0.21
	bridge	-0.22	0.07

う.

CO の吸着エネルギーに関して特筆すべきは Pt-Sn 合金のトップ M サイトである. 吸着エネルギーが 0.04 eV とゼロに近く, このサイトには CO が吸着しにくい.

純 Pt に関して Shubina ら²⁰⁾が計算した CO の吸着エネルギーはトップ Pt サイトで 1.63 eV, ブリッジサイトで 1.75 eV であり, 本研究で得られた値とよく一致している.

Pt-Ru 合金に関して Koper ら¹⁰⁾が計算した CO の吸着エネルギーはトップ Pt サイトが 1.27 eV, トップ Ru サイトが 2.07 eV であり, 本研究から得られた値とよく一致していると言える. また Liu ら²¹⁾が Pt_3Sn 合金を用いて計算した CO の吸着エネルギーはトップ Pt サイトで 0.98 eV, トップ Sn サイトでほぼゼロである. 本研究では Pt_2Sn を用いているためトップ Pt サイトでの吸着エネルギーに差がでたものの, トップ Sn サイトでの吸着エネルギーがほぼゼロとなるという傾向は一致した.

3.2 H_2O

純 Pt のトップ Pt サイトの吸着エネルギーは 0.22 eV と小さく, H_2O は純 Pt 表面に吸着しにくい分子であると考えられる. 合金でのトップ M サイトの吸着エネルギーはより大きな値となっており, 特に Pt-Ru 合金では純 Pt のトップ Pt サイトのおよそ 3 倍になっている. これより合金上では純 Pt に比べて H_2O がより吸着しやすくなっており, 選択的にトップ M サイトに吸着すると考えられる.

Desai ら²²⁾が計算した H_2O の吸着エネルギーは, 純 Pt のトップ Pt サイトで 0.31 eV, Pt-Ru 合金のトップ Ru サイトでは 0.35 eV である. この差は被覆率の違いであろう. 本研究の被覆率は 1/9 であるのに対し, Desai らは 1/4 として計算している. よって Desai らの方では H_2O 分子の距離が近く, H_2O 分子間に水素結合が生じ安定化していると考えられる.

3.3 OH

吸着エネルギーは合金のトップ M サイトで純 Pt のトップ Pt サイトよりも大きな吸着エネルギーとなっている. また, 合金上では OH はトップ M サイトに吸着していると考えられる.

純 Pt に関して, Koper ら¹⁰⁾が計算した OH の吸着エネルギーはトップサイトで 2.20 eV, ブリッジサイトで 2.12 eV であり, 本研究から得られた値とよく一致している.

3.4 COOH

吸着エネルギーは Pt-Ru 合金のみトップ M サイトの方が大きく, 純 Pt と Pt-Sn 合金ではトップ Pt サイトの方が大きい. COOH は $\text{CO} + \text{OH}$ 結合反応から生じるため, 吸着サイトは結合反応が起こる前の CO と OH の吸着サイトに依存すると考えられる. Pt-Ru 合金上では, 吸着エネルギーの比較からトップ M サイトには CO よりも OH の方が吸着しやすい. したがって, この OH と結合反応を起こす CO は隣接する Pt サイトと考える方が妥当である. この場合, COOH はトップ Pt サイトに吸着する. $\text{CO} + \text{OH}$ 結合反応に

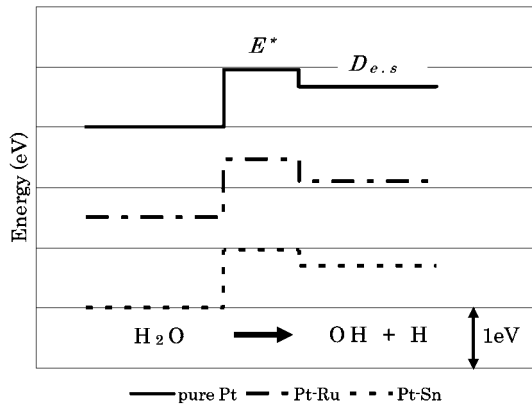


Fig. 3 Energy diagram of the H_2O dissociation reaction. E^* : activation barrier, $D_{e,s}$: dissociation energy.

よって生じた COOH がトップ Pt サイトに吸着するという結果は Desai ら²³⁾が遷移状態を考慮した計算結果と一致する。

3.5 H_2O 解離反応

H_2O 解離反応は、 H_2O が OH に解離する反応である。上記の吸着エネルギーの議論から、 H_2O と OH はともにトップ M サイトが最安定サイトであった。よって H_2O 解離反応もトップ M サイトで起こっているものとして解離エネルギーと活性化エネルギーを計算した。Fig. 3 に解離エネルギーおよび活性化エネルギーをまとめたエネルギー図を示す。図より、各表面ともに解離エネルギーおよび活性化エネルギーに大きな差がないことがわかる。Pt-Ru 合金の場合、吸着エネルギーの議論から H_2O は純 Pt よりも吸着しやすいという結果になった。 H_2O がより多く吸着すればその分、解離反応から生じる OH も多くなる。 H_2O の解離反応の活性化エネルギーはおおよそ 1 eV と大きく起こりにくい反応であると考えられるため、OH が多く生じるということは CO を酸化するうえで有利である。

3.6 CO+OH 結合反応

CO+OH 結合反応は CO が OH によって酸化され COOH を生じる反応である。各吸着種の吸着サイトは OH がトップ M サイト、COOH がトップ Pt サイトであった。また、CO に関しては実験から得られている結果を考慮し、トップ Pt サイトもしくはブリッジサイトに吸着しているものとした。Fig. 4 に結合エネルギーと活性化エネルギーをまとめたエネルギー図を示す。CO がトップ Pt サイトの場合、純 Pt と比べて、Pt-Ru 合金では活性化エネルギーが大きくなっており、Pt-Sn 合金では活性化エネルギーに大きな差がない。CO がブリッジサイトの場合、純 Pt と比べて、Pt-Ru 合金では活性化エネルギーが大きくなっており、Pt-Sn 合金では活性化エネルギーは小さくなっている。この結果から、CO+OH 結合反応は Pt-Ru 合金では純 Pt よりも起こりにくくなっている。一方、Pt-Sn 合金ではブリッジサイトに吸着している CO に対してのみ結合反応が起こりやすくなっている。

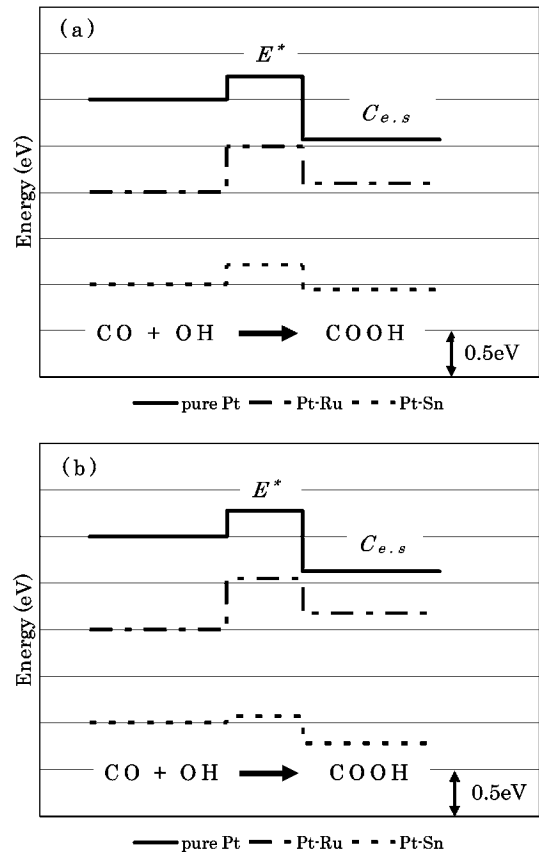


Fig. 4 Energy diagram of the CO+OH combination reaction. (a) In the case of CO on top Pt site. (b) In the case of CO on bridge site. E^* : activation barrier, $C_{e,s}$: combination energy.

4. 結 論

Pt-Ru 合金では H_2O の吸着が容易になっている。純 Pt と比べて H_2O 解離反応の活性化エネルギーに差がないため、 H_2O の吸着が容易になればその分 CO 酸化に必要な OH が多く生じる。この結果、耐 CO 被毒性が向上していると考えられる。CO+OH 結合反応は純 Pt よりも大きな活性化エネルギーが必要な反応となった。

Pt-Sn 合金ではブリッジサイトに吸着した CO に対する CO+OH 結合反応が純 Pt と比べて容易になっている。この結果、耐 CO 被毒性が向上していると考えられる。 H_2O に関しては、純 Pt と大きな差はない。

文 献

- 1) N. M. Marković and P. N. Ross Jr.: Surf. Sci. Rep. **45**(2002) 117-229.
- 2) E. Antolini: Mater. Chem. Phys. **78**(2003) 563-573.
- 3) S. Lj. Gojković, T. R. Vidaković and D. R. Đurović: Electrochim. Acta **48**(2003) 3607-3614.
- 4) A. Hamnett: Catal. Today **38**(1997) 445-457.
- 5) Y. Morimoto and B. Yeager: J. Electroanal. Chem. **444**(1998) 95-100.
- 6) K. Wang, H. A. Gasteiger, N. M. Markovic and P. N. Ross Jr.: Electrochim. Acta **41**(1996) 2587-2593.
- 7) Y. Morimoto and E. B. Yeager: J. Electroanal. Chem. **441**(1998) 77-81.
- 8) Y. Y. Yeo, L. Vattuone and D. A. King: J. Chem. Phys.

- 106(1997) 392-401.
- 9) Y. Ishikawa, M.-S. Liao and C. R. Cabrera: Surf. Sci. **463**(2000) 66-80.
 - 10) M. T. M. Koper, T. E. Shubina and R. A. van Santen: J. Phys. Chem. B **106**(2002) 686-692.
 - 11) G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B **47**(1993) 558-561.
 - 12) W. Kohn and L. Sham: Phys. Rev **140**(1965) A1133-A1138.
 - 13) D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **41**(1990) 7892-7895.
 - 14) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais: Phys. Rev. B **46**(1992) 6671-6687.
 - 15) Q. Lu, B. Yang, L. Zhuang and J. Lu: J. Phys. Chem. B **109**(2005) 8873-8879.
 - 16) W. J. Zhou, S. Q. Song, W. Z. Li, Z. H. Zhou, G. Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides and P. Tsiakaras: J. Power Sources **140**(2005) 50-58.
 - 17) E. Shustorovich and H. Sellers: Surf. Sci. Rep. **31**(1998) 1-119.
 - 18) P. J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Nørskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe and J. Dumesic: J. Phys. Chem. B **105**(2001) 4018-4025.
 - 19) R. A. Olsen, P. H. T. Philipsen and E. J. Baerends: J. Chem. Phys. **119**(2003) 4522-4528.
 - 20) T. E. Shubina, C. Hartnig and M. T. M. Koper: Phys. Chem. Chem. Phys. **6**(2004) 4215-4221.
 - 21) P. Liu, A. Logadottir and J. K. Nørskov: Electrochim. Acta **48**(2003) 3731-3742.
 - 22) S. K. Desai and M. Neurock: Phys. Rev. B **68**(2003) 075420.
 - 23) S. Desai and M. Neurock: Electrochim. Acta **48**(2003) 3759-3773.