

## ステップ構造を持つ Pt(322) 表面における水バイレイヤー中の OH 吸着及び水の解離 ～第一原理分子動力学シミュレーション～

阪大院工<sup>1</sup>、物材機構<sup>2</sup> 木崎栄年<sup>1</sup>、稲垣耕司<sup>1</sup>、濱田幾太郎<sup>2</sup>、森川良忠<sup>1</sup>

燃料電池の Pt 表面での酸素還元反応 (ORR) において、ステップを持つ表面で平坦な Pt(111) 表面よりも格段に反応性が高くなることが報告されている[1、2]。本研究では第一原理シミュレーションを用いて ORR と Pt ステップ構造との関係を調べた。

まずステップ構造を持つ Pt スラブ表面での酸素還元反応の分子動力学計算を行う前段階として Pt 原子 3 層からなり、真空層 $\sim 12 \text{ \AA}$  をもつ Pt(322)- $3 \times \sqrt{17}$  スラブ構造を用意し、その表面上での水のバイレイヤー及びヒドロキシル基の振る舞いを第一原理計算コード STATE により調べた。交換相関汎関数として PBE-GGA を使い、エネルギーカットオフを 25Ry、電荷密度に関するカットオフを 225Ry とした。k 点メッシュを  $2 \times 2 \times 1$  とし、すべての原子に働く力が  $1 \times 10^{-3} \text{ Ha/a.u.}$  以下になるまで最適化した。また、双極子補正の効果は Effective screening medium 法を用いて導入された。Pt 表面上の水バイレイヤーに OH 分子を導入したとき、その吸着エネルギーを  $E_{\text{ads}} = E(((\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{OH})/\text{metal}) - \{E((\text{H}_2\text{O})_n/\text{metal}) - E(\text{H}_2)/2\}$  と定義する。水バイレイヤー中に 2 つ目の OH 分子を導入したときの吸着エネルギーを  $E_{\text{ads}} = E(((\text{H}_2\text{O})_{n-2} + 2\text{OH})/\text{metal}) - \{E((\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{OH}/\text{metal}) - E(\text{H}_2)/2\}$  とし、最後に 3 つ目の OH 分子を導入したとき、 $E_{\text{ads}} = E(((\text{H}_2\text{O})_{n-3} + 3\text{OH})/\text{metal}) - \{E((\text{H}_2\text{O})_{n-2} + 2\text{OH}/\text{metal}) - E(\text{H}_2)/2\}$  と定義する。吸着サイトとして Pt スラブモデルの上側ステップと下側ステップそれぞれに対してブリッジサイトとオントップサイトを考慮し、テラス面に対しては FCC ホローサイト、HCP ホローサイト、オントップサイトを考慮した。その結果、1 つ目の OH の場合、水バイレイヤーを保ちながら Pt 上側ステップのオントップサイトに吸着する傾向が得られた。さらに OH 分子を導入すると、ステップ上とテラス上での吸着エネルギーは同程度となった。最後にもう一つ OH 分子を導入すると、Pt 上側ステップ上で水素結合ネットワークを形成しながらオントップサイトに吸着する傾向が見られた。

次に Pt(111)- $3 \times 2\sqrt{3}$  平坦表面と Pt(322)- $3 \times \sqrt{17}$  スラブ表面上での水の挙動を第一原理分子動力学シミュレーションで調査した。その結果、Pt(322)表面のステップ構造上のブリッジサイトで水の解離が起こった(図 1)。この結果は Pt(322)ステップ表面で様々な吸着サイトにおける OH 分子のみの吸着エネルギーから得られた最安定構造と一致した。

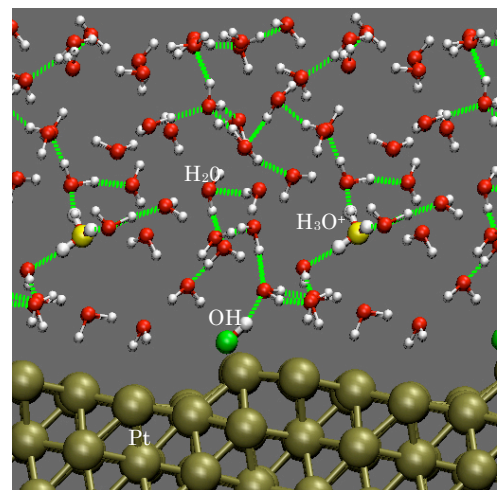


図. 1. Pt(322)ステップ表面でのステップ構造上の水の解離。

文献

- [1] A. Kuzume *et al.*; J. Electroanal. Chem., **599**, 333 (2007).
- [2] A. Hitotsuyanagi *et al.*; Electrochim. Acta, **82**, 512 (2012).