

固体高分子形燃料電池のアノード触媒の不純物耐性に関する第一原理計算

○加地剛史¹, 大谷優介¹, 西松毅¹, 樋口祐次¹, 尾澤伸樹¹, 久保百司¹

¹ 東北大学金属材料研究所(〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

1. 目的

水素社会実現に向けて固体高分子形燃料電池(PEFC)が注目されている。PEFCのアノードにはPt触媒及びPt系合金触媒が用いられるが、燃料中に含まれる不純物であるCOやNH₃の吸着により触媒活性が劣化する。実験的にPt-Co合金はCOに対して高耐性を示しているが¹, NH₃に対する耐性を持つ構造も提案する必要がある。本研究はPtナノ粒子に対するCoによる合金化がCOやNH₃の不純物耐性に与える影響を解明するために第一原理計算を行った。代表的な不純物であるCOとNH₃のPt-Co合金ナノ粒子上における吸着状態を検討し、水素酸化反応の活性サイトにおける不純物耐性について議論した。

2. 計算手法

本研究ではPt-Co合金ナノ粒子に対するCOとNH₃の吸着状態を解明するため、第一原理計算プログラムDMol³を用いた。交換相関汎関数にはGGA-PW91を、基底関数はDNPを使用した。Fig. 1で示すようなPt原子33個、Co原子22個で構成されるPt-Co合金ナノ粒子モデルの吸着サイトから見た第二近接原子のPt原子とCo原子の組成を変えたモデルを複数用意した。このPt-Co合金ナノ粒子モデルを用いてCOとNH₃の吸着エネルギーを計算した。

3. 結果および考察

Pt原子55個からなるPtナノ粒子モデルを用いて水素が吸着し易いサイトを計算した結果、Fig. 1に示すOn-topサイトにおける吸着エネルギーが最も高く、水素酸化反応の活性サイトと判定した。水素酸化反応の活性サイトにおけるCOまたはNH₃の吸着エネルギーの計算結果をTable 1に示す。Ptナノ粒子モデルのCOとNH₃の吸着エネルギーは、それぞれ-52.53 kcal/molと-31.02 kcal/molとなった。Pt-Co合金ナノ粒子モデルで第二近接位置にCo原子が表面に1個のみの時のCOの吸着エネルギーは-51.01 kcal/molを示し、第二近接位置にCo原子が内側に1個のみの時は-44.58 kcal/molを示した。内側にあるPt原子をCo原子に置換することでCOの吸着エネルギーは低下した。また、NH₃の吸着エネルギーは第二近接位置の表面に1個のみの時に-27.15 kcal/molを示し、内側に1個のみの時に-22.41 kcal/molを示した。NH₃の場合においても内側にあるPt原子をCo原子に置換することで吸着エネルギーは低下した。これより、Pt-Co合金ナノ粒子の内側にCo原子を配置することで、水素酸化反応の活性サイトにおけるCOやNH₃の不純物耐性が向上することを示唆した。

4. 謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援によって実施されたことを記し、ここに感謝の意を表す。

(1) H. Igarashi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 306 (2001).

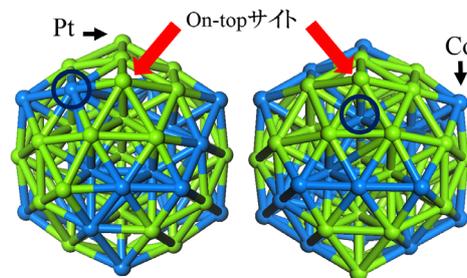


Fig. 1 Pt-Co合金ナノ粒子触媒(左: On-topサイトの第二近接位置の表面にCo原子(丸印)が1つ, 右: 同内側にCo原子(丸印)が1つ)

Table 1 水素酸化反応の活性サイトにおける不純物の吸着エネルギー

不純物	第二近接位置のCo原子数	吸着エネルギー [kcal/mol]
CO	置換なし	-52.53
	表面 1 個	-51.01
	内側 1 個	-44.58
NH ₃	置換なし	-31.02
	表面 1 個	-27.15
	内側 1 個	-22.41