課題番号　2013A　―　E14

固体高分子形燃料電池カソード触媒表面 Pt の価電子帯電子状態観察による酸素結合エネルギーの解明

Investigation for the oxygen bonding energy with Pt by valence band DOS measurement on the PEFC cathode catalyst

原田　慈久[1)]　丹羽　秀治[1)]　干鯛　将一[2)]　石井　賢司[3)]

Yoshihisa HARADA　Hideharu NIWA　Shoichi HIDAI　Kenji ISHII

[1)]東京大学物性研究所　[2)]東芝燃料電池システム株式会社　[3)]日本原子力研究開発機構

（概要）
PEFC カソード Pt 触媒の発電時の酸素吸着による電子状態の変化を捉えることを目的として、RIXS 測定を行った。触媒活性に影響を与える因子として触媒粒径に着目し、粒径の異なる Pt 触媒をサンプルとして選定した。RIXS 測定から求めた Pt-O 結合エネルギーは、粒径に対して反比例することが明らかになった。

キーワード：　固体高分子形燃料電池、共鳴非弾性 X 線散乱、Pt 触媒

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）に用いられる白金系カソード触媒の性能を評価するために、通常は Pt d 軌道の電子状態密度の重心を表す *d* バンドセンターが指標として用いられている[1]。しかし本来触媒性能に関わる電子状態は酸素と混成できる一部の軌道であり、重心よりも、酸素吸着した Pt の価電子状態密度分布を求めることでより直接的な情報が得られると期待される。測定された Pt-酸素間の結合状態を指標として、触媒活性との相関を求めることによって、新規な高活性触媒の開発にフィードバックすることができる。特に、コア微粒子を１原子層の Pt で被覆したコアシェル触媒の研究・開発の指針を得ることが期待されている。

そこで本研究では、燃料電池カソード触媒として標準的な Pt/C 触媒について、Pt の L 吸収端のエネルギー（11.56 keV）の硬 X 線による共鳴 X 線非弾性散乱（RIXS）を測定し、元素選択的に Pt の電子状態密度を求める。触媒性能を決める因子として触媒粒径に着目し、Pt-O 結合エネルギーに与える影響を評価することを目的とする。

２．方法

元素選択的に Pt の電子状態密度を求める手法として、共鳴 X 線非弾性散乱（RIXS）測定を行った。本手法は、Pt の L 吸収端のエネルギー（11.56 keV）の硬 X 線によって内殻の電子を共鳴励起した際に起こる非弾性散乱光のエネルギーを測定することで、フェルミ準位近傍の電子状態密度を求める手法である。測定対象である Pt の吸収端に合わせた入射光で励起するため、元素選択的に Pt のみの電子状態密度分布を測定できることが特徴である。更に、XAFS 測定と組み合わせることによって、伝導帯と価電子帯の情報を分離して求めることができる。

吸着酸素が電子状態に与える影響を評価するため、大気中で RIXS 測定を行った。サンプルは粒径の異なる Pt をカーボンに担持した触媒を用いた。

３．研究成果

粒径の異なる Pt ナノ粒子をカーボンに担持した 6 種類の Pt 触媒について、RIXS 測定を行った。入射エネルギーは吸収端近傍でラマン散乱が強調される 11.260keV から 11.265keV までとした。Fig.1 に入射光エネルギー11.565keV における Pt 触媒のスペクトルを比較する。横軸は入射エネルギーとの差であり、入射光によって励起されて発光する Photon への遷移エネルギーに相当する。Fig1 の 0eV でのピークは弾性散乱のピークである。2～4eV 付近のピークがラマン散乱のピークであり、Pt-O 結合エネルギーに相当

する。粒径が大きくなるにつれて、ピークが低エネルギー側にシフトしていることがわかる。

粒径違いの 7 種の Pt 触媒について、それぞれの Pt-O 結合エネルギーを求めた結果を Fig2 に示す。Pt の粒径に対して Pt-O 結合エネルギーが比例していることが明らかになった。すなわち、Pt 触媒の粒径によって、酸素の吸着の強さが変わることが定量的に示された。

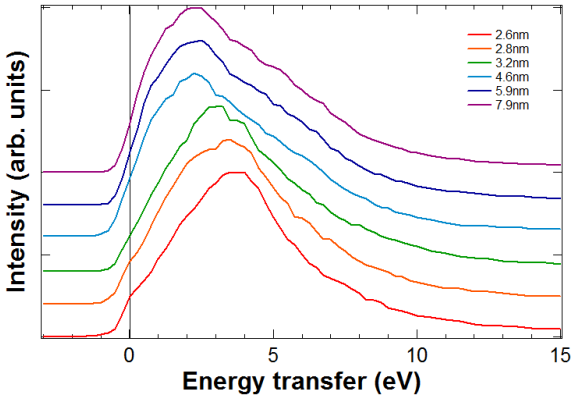

Fig.1　Pt 触媒の RIXS スペクトル

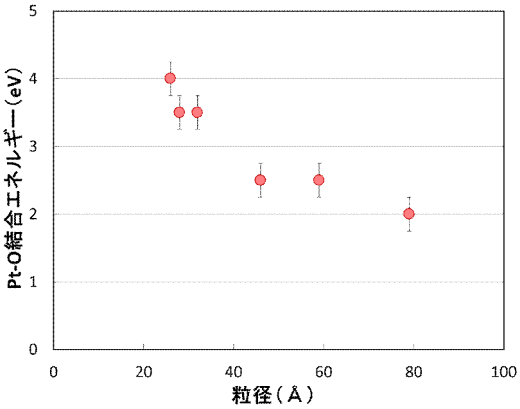

Fig.2　RIXS で求めた Pt-O 結合エネルギーと触媒粒径の関係

４．結論・考察

カーボン担持された Pt 触媒において、Pt-O 結合エネルギーは触媒粒径に比例することが示された。ナノ粒子触媒においては、触媒粒径によって表面の Pt 間距離が変化し、Pt の電子状態に影響することが示唆されているが [2]、本研究ではさらにカーボン担持の実触媒環境における Pt の酸素結合エネルギーと触媒粒径の関係を初めて実験的に示すことに成功した。触媒粒径は、触媒活性あるいは触媒の耐久性に影響することが知られており [3]、本研究が Pt の酸素還元触媒活性という現象を電子論的に理解するための大きな手がかりになるとともに、新規の触媒開発の指針として Pt の L 吸収端 RIXS を用いた議論が今後可能になると期待される。

５．引用(参照)文献等

1. V. Stamenkovic et *al*. Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 2897.
2. T. Toda *et al*., J. Electrochemical Soc. 146 (1999) 3450.
3. S.Hidai et *al*., Journal of Power Sources 215 (2012) 233.