課題番号　2013B　―　E04

固体高分子形燃料電池コアシェル触媒 Pt の価電子帯電子状態観察による高活性化に関する研究

Research on the oxygen binding energy with Pt and the catalytic activity of Core-Shell catalyst for PEFC cathode by valence DOS measurement

原田　慈久[1)]　　干鯛　将一[2)]　　石井　賢司[3)]

Yoshihisa HARADA　　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)]原子力機構

（概要）

高活性な PEFC カソード触媒として期待されるコアシェル触媒の高活性化のメカニズムを解明するために、Pt - 酸素間結合エネルギーを共鳴非弾性 X 線散乱（RIXS）法にて評価した。触媒は Pd をコアとし、Pt 単原子層で被覆している（石福金属興業（株）製）。コアシェル触媒を適用した燃料電池セルについて RIXS 測定の結果、初期化操作によって Pt - 酸素間結合エネルギーが、2.3 eV から 2.9 eV へと増加していることが明らかになった。Pd 溶出に伴う触媒粒子形状の変化も捉えられており、Pt 電子状態が変化した結果であると考えられる。一方、初期化操作後に行った 0.6V から 1.0V の電位走査では、Pt - 酸素間結合エネルギーは 3.0eV と変わらず、触媒構造に変化が無く安定であったことが示された。

キーワード：固体高分子形燃料電池、共鳴非弾性 X 線散乱、コアシェル触媒

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、高活性な Pt/Pd コアシェル触媒について、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。燃料電池セルで測定し、Pt-酸素間の結合エネルギーが、触媒活性および耐久性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。

燃料電池のカソード環境を模擬し、大気中で RIXS 測定を行った。サンプルは Pd をコアとし Pt1 原子層を被覆したコアシェル触媒（石福金属興業㈱製）を用いた。触媒をカーボンペーパー上に塗布して形成した電極を作成し、電解質膜と熱圧着することで燃料電池セルとした。燃料電池セルは、

初期化操作として 0.05V と 1.2V の間を 150 回電位走査した。更に、燃料電池動作環境下における触媒劣化を模擬するために、0.6V と 1.0V の間を 10000 回電位走査した。

３．結果及び考察

大気中で測定した Pt/Pd コアシェルの RIXS スペクトルを Fig. 1 に示す。a)は電極、b)は初期化操作後のセル、c)は電位走査後のセルの測定結果である。図は入射エネルギーごとに、遷移エネルギーに対する発光強度を 2 次元マッピングで示している。入射エネルギー11.565 keV から 11.570 keV に Pt の L 吸収端に由来する発光強度のピークが見える。そこから右上に向かう発光が強い初期化操作後のセルでは、Pt がメタリックな状態になっていることがわかる。一方、電位走査後のセルでは、Pt が酸化されていることを示している。

Fig. 1 の RIXS スペクトルの 2 階微分の最小値から、ラマン散乱のピーク位置を読み取った。ピークのエネルギー遷移が、Pt - 酸素間の結合エネルギー値を示す。値はそれぞれ、2.3 eV, 2.9 eV, 3.0 eV であった。すなわち、初期化操作によって、Pt - 酸素間の結合エネルギー値が大きく変化しており、Pt の電子状態に大きな変化が生じたことを示している。別途行った TEM 観察では、コアの Pd が溶出し、触媒粒子の形状が球に近づいていることが確認できた。おそらく、Pt シェル層の原子間距離が変化し、Pt の電子状態が変化したと考えられる。また、初期化操作によって、触媒活性が向上することが燃料電池セル評価から確認されている。

一方、電位走査では Pt - 酸素間の結合エネルギー値は変化していない。Pt は酸化されているものの、Pt の電子状態には変化が無かったことを示している。初期化操作の結果として得られた触媒構造では、1.0 V までの電位走査では、Pt は溶出することが無く安定であると言える。

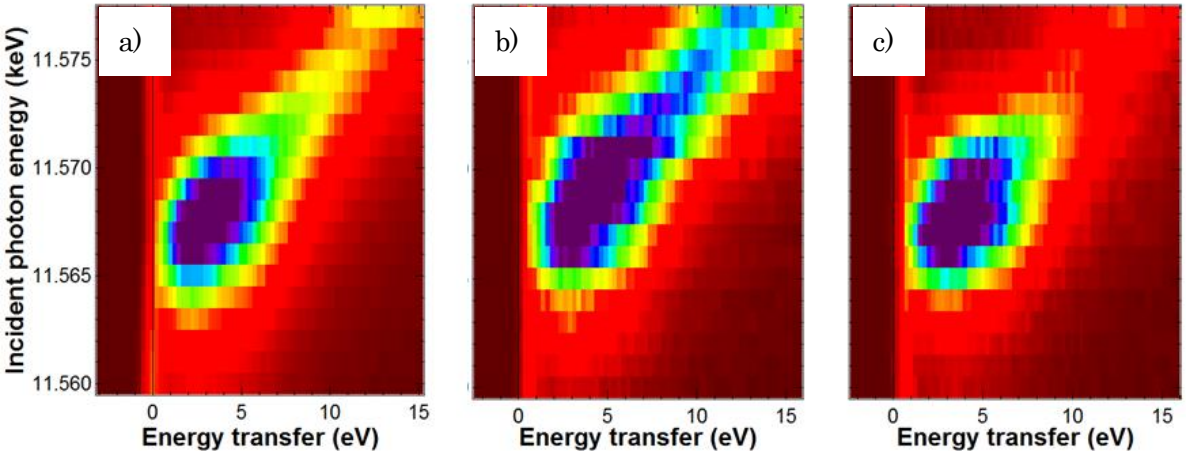

Fig. 1　Pt/Pd コアシェル触媒の RIXS スペクトル a) 電極, b) 初期化操作セル, c) 電位走査セル

４．引用(参照)文献等

1. V. Stamenkovic et al. Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 2897.