



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201829059 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：106129316

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl.：

B01J23/50 (2006.01)

B01J23/42 (2006.01)

B01J23/44 (2006.01)

B01J35/02 (2006.01)

H01M4/90 (2006.01)

(30)優先權：2017/01/16

日本

2017-005449

(71)申請人：日本國立大學法人大阪大學 (日本) OSAKA UNIVERSITY (JP)

日本

田中貴金屬工業股份有限公司 (日本) TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K. (JP)

日本

(72)發明人：松谷耕一 MATSUTANI, KOICHI (JP)；海江田武 KAIEDA, TAKESHI (JP)；政広泰 MASAHIRO, YASUSHI (JP)；迪諾 威爾森,阿傑利哥 唐 DINO, WILSON, AGERICO TAN (PH)；強塔拉摩利 布梅 CHANTARAMOLEE, BHUME (TH)；岸田良 KISHIDA, RYO (JP)；里姆 包魯斯 希瑪萬 LIM, PAULUS HIMAWAN (ID)；中西寬 NAKANISHI, HIROSHI (JP)

(74)代理人：賴安國；王立成

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：23 共 45 頁

(54)名稱

核殼式觸媒及氧還原方法

CORE-SHELL CATALYST AND METHOD FOR REDUCING OXYGEN

(57)摘要

本發明係能夠提供一種具有核殼式構造的觸媒及使用該觸媒的氧還原方法，該觸媒係用於燃料電池陰極之氧還原反應，其係將電化學穩定性高且較便宜的材料作為核以降低白金的使用量，且相較於使用白金粒子作為觸媒的情形，其觸媒活性的性價比較高。其係含有由銀作為核材料且由白金作為殼材料，並用於氧還原反應之核殼式觸媒，其特徵在於：以構成上述殼層之複數白金原子來形成面心立方晶格之（111）面或（001）面的同時，在上述殼層中，最接近之白金原子間的距離係 2.81Å~2.95Å。

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 核殼式觸媒及氧還原方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種核殼式觸媒及使用該核殼式觸媒之氧還原方法。

【先前技術】

【0002】 一直以來，主要使用活性高的白金材料來作為燃料電池的電極觸媒。然而，因為白金係稀有金屬且高價，故尋求降低其使用量。

【0003】 為了降低燃料電池電極觸媒中的白金使用量，有人提案了一種方法，其係藉由將具有核殼構造的觸媒粒子擔載於載體並作為電極觸媒來降低白金的使用量。核殼構造係一種僅於觸媒粒子的表面（殼）使用活性高的材料（例如白金），並於對觸媒反應沒有貢獻的內部（核）使用其他材料之構造。

【0004】 舉例來說，專利文獻1揭示了一種核殼式觸媒，其係從鎳、銅、鈰、銀、鈳等所組成之群中選擇至少一種過渡金屬作為核，並從白金、鎳、銅等所組成之群中選擇至少一種過渡金屬作為殼。該核殼式觸媒藉由降低一氧化碳中毒而實現高觸媒活性。

【0005】 [先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本國專利公報「特開2013-163137號公報（2013年8月22日公開）」

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

作為上述專利文獻1的具體實施例，其係記載將上述候選物質中的鈦作為核，並將白金作為殼，接著，由經過HAADF-STEM圖像所觀察之構成立方八面體粒子的（111）面及（002）面來看，其顯示了高觸媒活性。

【0007】 然而，上述核殼式觸媒係以提供一種藉由降低一氧化碳中毒而顯示對於燃料電池陰極反應之氫氧化反應具有高觸媒活性之觸媒來作為目的，並未考慮燃料電池陰極反應之氧還原反應。

【0008】 又，在專利文獻1中，作為別的具體實施例之核殼式觸媒，其係將鎳作為核，並將白金作為殼。在用於氧還原反應之情況下，該核殼式觸媒與白金的奈米粒子觸媒相比，係具有高觸媒活性。然而，並未針對此核殼式觸媒中具有反應活性的面有具體記載。

【0009】 更甚者，因為鈦及鎳的氧化電位較低（負值較大），故其在電化學上不穩定。因此，在燃料電池陰極之嚴苛條件（強酸性、高電位）使用的情況下，使用鈦及鎳的觸媒會產生容易溶解的問題。

【0010】 本發明係鑑於上述問題，並以提供一種用於燃料電池陰極反應之氧還原反應的觸媒作為目的，本發明係提供一種具有核殼式構造的觸媒及使用該觸媒的氧還原方法，其係將電化學穩定性高且較便宜的材料作為核以降低白金的使用量，且相較於使用白金粒子作為觸媒的情形，本發明觸媒活性的性價比（cost performance）較高。

【0011】 [用於解決課題之手段]

本發明人們為了達成上述目的，使用計算材料設計（CMD, Computational Material Design）（參照計算機材料設計入門（笠井秀明等人編著，大阪大學

出版會，2005年10月20日發行））且實行第一原理計算，並深入探討後的結果，著重於使用銀及鈀作為核進而完成了本發明。

【0012】 也就是說，本發明之核殼式觸媒係含有由銀作為核且由白金作為殼層，並用於氧還原反應之核殼式觸媒，其特徵在於：以構成上述殼層之複數白金原子來形成面心立方晶格之（111）面或（001）面的同時，在上述殼層中，最接近之白金原子間的距離係 $2.81\text{\AA} \sim 2.95\text{\AA}$ 。

【0013】 又，本發明之核殼式觸媒係含有由鈀作為核且由白金作為殼層，並用於氧還原反應之核殼式觸媒，其特徵在於：以構成上述殼層之複數白金原子來形成面心立方晶格之（111）面或（001）面的同時，在上述殼層中，最接近之白金原子間的距離係 $2.783\text{\AA} \sim 2.81\text{\AA}$ 。

【0014】 [發明的效果]本發明一態樣的核殼式觸媒係含有由銀作為核且由白金作為殼層，並用於氧還原反應之核殼式觸媒，其特徵在於：以構成上述殼層之複數白金原子來形成面心立方晶格之（111）面或（001）面的同時，在上述殼層中，最接近之白金原子間的距離係 $2.81\text{\AA} \sim 2.95\text{\AA}$ 。或者，本發明一態樣的核殼式觸媒係含有由鈀作為核且由白金作為殼層，並用於氧還原反應之核殼式觸媒，其特徵在於：以構成上述殼層之複數白金原子來形成面心立方晶格之（111）面或（001）面的同時，在上述殼層中，最接近之白金原子間的距離係 $2.783\text{\AA} \sim 2.81\text{\AA}$ 。藉此，該等觸媒能夠具有以下效果：於燃料電池陰極之氧還原反應中，僅在將氧分子解離成氧原子並使其吸附於觸媒表面之步驟存在有活化能障礙，之後，在氧原子與氫離子反應並形成水分子的步驟、以及將水分子自觸媒表面脫離的步驟中，並不存在有活化能障礙。接著，本發明一態樣之核殼式觸媒的此特性(觸媒活性)，係與僅由白金所組成之觸媒粒子相同。又，銀

及鈀的電化學穩定性係比鈳及鎳的電化學穩定性還高，且銀及鈀比白金便宜。因此，雖然就觸媒活性而言，本發明之核殼式觸媒係與僅由白金而成的觸媒粒子相同，但能夠降低觸媒整體的成本（材料費）。也就是說，能夠提升性價比，其係作為顯示觸媒活性大小相對於觸媒整體成本的指標。因此，能夠提供一種具有核殼式構造的觸媒及使用該觸媒的氧還原方法，該觸媒係用於燃料電池陰極之氧還原反應，其係將電化學穩定性高且較便宜的材料作為核，以降低白金的使用量，且相較於使用白金粒子作為觸媒的情況，其觸媒活性的性價比較高。

【圖式簡單說明】

【0015】

[圖1] 圖1係顯示氧還原反應中氧分子解離的反應路徑之圖。

[圖2] 圖2係顯示氧還原反應中過氧基解離的反應路徑之圖。

[圖3] 圖3係顯示氧還原反應中過氧化氫解離的反應路徑之圖。

[圖4] 圖4係自（111）面的法線方向觀看FCC構造的（111）面之圖。

[圖5] 圖5係顯示針對Pt、Pt_{ML}Ag與Pt_{ML}Pd，FCC構造（111）面之各吸附位置中氧原子吸附能的計算結果之圖。

[圖6] 圖6係顯示自（111）面的法線方向觀看Pt_{ML}Ag的（111）面之圖，

（a）~（c）係各自顯示H-B-F位置、H-T-F位置及F-NT-F位置之圖。

[圖7] 圖7係顯示Pt_{ML}Ag的（111）面中氧分子吸附反應的勢能面之圖，

（a）~（c）係各自顯示H-B-F位置、H-T-F位置及F-NT-F位置中的勢能面之圖。

[圖8] 圖8係顯示在圖7 (a) 所示之路徑I下進行氧分子解離吸附反應時，Pt與氧原子的位置關係推移圖，(a) 係顯示分子狀吸附狀態、(b) 係顯示活化狀態、(c) 係顯示解離吸附狀態、(d) 係顯示穩定化狀態。

[圖9] 圖9係顯示在圖7 (b) 所示之路徑J下進行氧分子解離吸附反應時，Pt與氧原子的位置關係推移圖，(a) 係顯示分子狀吸附狀態、(b) 係顯示活化狀態、(c) 係顯示解離吸附狀態。

[圖10] 圖10係顯示從圖6 (c) 所示之氧分子以分子狀吸附於F-NT-F位置的狀態下，進行解離吸附反應時之Pt與氧原子的位置關係推移圖，(a) 係顯示分子狀吸附狀態、(b) 係顯示活化狀態、(c) 係顯示解離吸附狀態。

[圖11] 圖11係顯示於Pt_{ML}Ag的(111)面的H-B-F位置、H-T-F位置及F-NT-F位置中，氧分子解離成氧原子並吸附時之吸附能、活化能障礙、氧原子間距離的算出結果之圖。

[圖12] 圖12係顯示氫離子從水合氫離子(hydronium ion)被傳遞至吸附於觸媒表面上的氧原子的過程之圖。

[圖13] 圖13係顯示於Pt_{ML}Ag的(111)面中形成OH之位能(Potential energy)的計算結果之圖。

[圖14] 圖14係顯示在Pt_{ML}Ag的(111)面中，由存在於形成之OH附近的氧原子來形成OH之位能的計算結果之圖。

[圖15] 圖15係顯示自(111)面的法線方向觀看在觸媒表面形成複數OH時之FCC構造的(111)面之圖，(a)~(c) 係各自顯示Pt、Pt_{ML}Ag與Pt_{ML}Pd的(111)面。

[圖16] 圖16係顯示Pt、Pt_{ML}Pd與Pt_{ML}Ag的(111)面中形成H₂O之位能的計算結果之圖。

[圖17] 圖17係顯示Pt、Pt_{ML}Pd與Pt_{ML}Ag的(111)面中氧解離步驟、OH形成步驟及H₂O形成步驟的活性能障大小之圖。

[圖18] (a)係顯示白金(111)面之表面的狀態密度之圖，(b)係顯示Pt_{ML}Ag(111)面之表面的狀態密度之圖。

[圖19] 圖19係顯示自(001)面的法線方向觀看FCC構造的(001)面之圖。

[圖20] 圖20係顯示Pt_{ML}Ag的(001)面中H-T-H位置、H-B-H位置、B-B位置、T-B-T位置等各位置中，氧分子解離成氧原子並吸附時之吸附能的變化之圖。

[圖21] 圖21係顯示在Pt_{ML}Ag的(001)面中形成OH之位能計算結果之圖。

[圖22] 圖22係顯示在Pt及Pt_{ML}Ag的(001)面中形成H₂O之位能計算結果之圖。

[圖23] 圖23顯示在Pt、Pt_{ML}Ag及Pt_{ML}Pd的(001)面中氧解離步驟、OH形成步驟及H₂O形成步驟的活性能障大小之圖。

【實施方式】

【0016】 以下，針對本發明的實施形態進行詳細地說明。

【0017】 本發明的一實施形態係為將銀或鈀作為核，並將白金作為殼材料之核殼式觸媒，其係對於在燃料電池陰極所引起之氧還原反應具有與白金觸媒粒子同等級的觸媒活性，且能夠降低白金的使用量。又，本發明一實施形

態的核殼式觸媒係藉由以構成殼層之複數白金原子來形成面心立方晶格之（111）面或（001）面。接著，在以銀作為核材料的情況下，殼層中最接近之白金原子間的距離係 $2.81\text{\AA} \sim 2.95\text{\AA}$ ，且在以鈀作為核材料的情況下，殼層中最接近之白金原子間的距離係 $2.783\text{\AA} \sim 2.81\text{\AA}$ 。

【0018】 此處，殼層中最接近之白金原子間的距離，係可為存在於殼層之複數白金原子中，最接近之白金原子間的平均距離。如此之最接近之白金原子間之距離的平均值係能夠例如基於X光吸收細微結構（X-ray Absorption Fine Structure, XAFS）法來測定。

【0019】 本發明一實施形態之製造核殼式觸媒的方法係未特別限定，亦可使用液相還原法等化學方法，欠電位沉積法（UPD，Underpotential Deposition）等電化學方法。

【0020】 舉例來說，在液相還原法中，將含有構成殼之白金的鹽，添加至在液中分散有銀或鈀的核粒子之溶液，或添加至使擔載有該核粒子之擔體懸浮的溶液。使用氫、硼氫化鈉及乙醇等還原劑，將溶液中的白金離子還原，並使白金元素析出於核粒子上，而能夠獲得核殼式觸媒。

【0021】 舉例來說，在電化學的方法中，將含有構成殼之白金的鹽，添加至在液中分散有銀或鈀的核粒子之溶液，或添加至使擔載有該核粒子之擔體懸浮的溶液。藉由控制還原電位，能夠控制白金在核奈米粒子表面的析出速度，並製作核殼式觸媒。

【0022】 殼層中最接近白金原子間的距離係因應白金層的厚度而變化。本發明一實施形態的核殼式觸媒係藉由使上述厚度可達成最接近白金原子間的

距離，在觸媒表面的氧還原反應中，其顯示了與白金觸媒粒子同等級的觸媒活性。

【0023】 以下，詳細地說明本發明人們在完成本發明一實施形態之核殼式觸媒之前所獨立獲得的知識，同時針對上述核殼式觸媒的效果進行說明。

【0024】 本發明人們為了針對將銀或鈀作為核材料，並將白金作為殼材料之核殼式觸媒的觸媒活性進行評價，係使用基於密度泛函理論的第一原理計算進行模擬。再者，第一原理計算係表示基於「藉由電子密度分布來決定相互作用下多電子系基底狀態的能量」之密度泛函理論的計算方法。（參照P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864（1964），W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133（1965），或者，藤原毅夫著「固體電子構造」朝倉書店發行第3章）。根據第一原理計算，將能夠在沒有經驗參數的情況下，定量地討論物質的電子構造，且實際上，根據多數實證，第一原理計算顯示了可媲美實驗的有效性。於本模擬中，使用現今第一原理計算中精確度最高之一般化梯度近似法（Generalized-Gradient Approximation）來計算。

【0025】 於本模擬中，除了將銀作為核材料，並將白金作為殼材料之核殼式觸媒（以下，稱為Pt_{ML}Ag），以及將鈀作為核材料，並將白金作為殼材料之核殼式觸媒（以下，稱為Pt_{ML}Pd）之外，為了比較，亦進行了僅由白金構成的觸媒（以下，稱為Pt）之計算。就模擬的條件而言，只要沒特別記載，各觸媒係由6層的原子層而成。就Pt_{ML}Ag與Pt_{ML}Pd而言，係於5層的原子層的Ag與Pd上，層積單原子層的Pt之構造。再者，於核殼式觸媒中，殼層之白金層的厚度係不限定於單原子層。

【0026】 （1.氧還原反應）

作為觸媒活性評價的前提，首先，針對燃料電池陰極反應之氧還原反應進行說明。

【0027】 作為氧還原反應之反應模型，經由（1）氧分子解離（Oxygen dissociation）、（2）過氧基解離（Peroxyl dissociation）、（3）過氧化氫解離（Hydrogen peroxide dissociation）等3個路徑進行反應之反應模型係廣為人知的。

【0028】 圖1係顯示氧還原反應中氧分子解離路徑的反應模型之圖。如圖1所示，於氧的分子解離路徑中，首先，氧分子吸附於觸媒表面（ $O_2 + * \rightarrow O_2^*$ ）。再者，「*」係表示觸媒表面， O_2^* 係表示氧分子吸附於觸媒表面。接著，吸附於觸媒表面之氧分子解離成氧原子（ $O_2^* + * \rightarrow O^* + O^*$ ）。然後，從陽極側移動的氫離子（ H^+ ）透過電解質與觸媒表面的氧原子反應，並於觸媒表面形成OH（ $O^* + H^+ + e^- \rightarrow OH^*$ ）。最後，觸媒表面的OH與氫離子反應並生成水，之後水脫離（ $OH^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$ ）。

【0029】 圖2係顯示氧還原反應中過氧基解離路徑的反應模組之圖。如圖2所示，過氧基解離亦與氧分子解離相同，首先，氧分子吸附於觸媒表面（ $O_2 + * \rightarrow O_2^*$ ）。接著，從陽極側移動的氫離子透過電解質與觸媒表面的氧分子反應，並於觸媒表面形成OOH（ $O_2^* + H^+ + e^- \rightarrow OOH^*$ ）。然後，OOH解離成氧原子和OH（ $OOH^* \rightarrow O^* + OH^*$ ）。之後，觸媒表面的氧原子與氫離子反應，形成OH（ $O^* + H^+ + e^- \rightarrow OH^*$ ）。最後，觸媒表面的OH與氫離子反應並生成水，之後水脫離（ $OH^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$ ）。

【0030】 圖3係顯示氧還原反應中過氧化氫解離路徑的反應模組之圖。如圖3所示，過氧化氫解離也和氧分子解離相同，首先，氧分子吸附於觸媒表

面 ($O_2^+ \rightarrow O_2^*$)。接著，從陽極側移動的氫離子透過電解質與觸媒表面的氧分子反應，並於觸媒表面形成OOH ($O_2^* + H^+ + e^- \rightarrow OOH^*$)。然後，觸媒表面的OOH與氫離子反應並於觸媒表面形成 H_2O_2 ($OOH^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2^*$)。之後，觸媒表面的 H_2O_2 解離成OH* ($H_2O_2^* \rightarrow OH^* + OH^*$)，且觸媒表面的OH與氫離子反應並生成水，之後水脫離 ($OH^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$)。

【0031】 如此一來，在氧還原反應中，不論是氧分子解離、過氧基解離以及過氧化氫解離的反應模型，皆先產生氧分子吸附於觸媒表面。

【0032】 此處，銀、白金及鈀的任一者皆具有面心立方 (FCC) 的構造。與其他的面 (例如 (111面)、(001面)) 相比，FCC構造中 (110) 面內的原子密度較低。因此，能夠預測到，與其他的面相比，(110) 面較易產生作為氧還原反應第一階段之氧分子的吸附。

【0033】 一直以來，就白金晶面之反應活性的優劣而言，有報告指出 (110) 面 > (111) 面 > (001) 面。另一方面，與其他的晶面相比，因為 (110) 面的表面能較大而化學不穩定。因此，與其他的晶面相比，在 (110) 面形成Pt的粒子表面係困難的。

【0034】 目前為止，本發明人們針對在Pt_{ML}Ag與Pt_{ML}Pd的 (110) 面進行氧還原反應進行調查，結果發現以下知識。也就是說，在燃料電池的發電條件 (施加電壓後的狀態) 下，與僅由白金構成之觸媒 (Pt) 的 (110) 面相比，Pt_{ML}Ag的 (110) 面顯示較高觸媒活性，且Pt_{ML}Pd的 (110) 面顯示同等級的觸媒活性。

【0035】 另一方面，在電極電位存在時，Pt、Pt_{ML}Ag與Pt_{ML}Pd的 (110) 面皆在「作為氧還原反應之最終步驟之將生成之水從觸媒表面脫離」的步驟存在著活化能障礙，故能夠判定該步驟為速率決定步驟 (rate-determining step)。

【0036】 另一方面，就 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 與 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 的(111)面及(001)面中氧還原反應之活化能障礙而言，目前為止尚未明瞭。因為此等面於核殼式觸媒的觸媒粒子中係具有主導性地存在，本發明人們針對(111)面及(001)面的活化能障礙大小與速率決定步驟進行驗證。

【0037】 因此，於以下，著重於(111)面及(001)面進行模擬。

【0038】 (2. FCC構造中的(111)面)

(2. 1. 氧原子的吸附)

首先，在考慮氧還原反應第一階段之氧分子的吸附之前，考慮氧原子吸附於觸媒表面的情形。

【0039】 圖4係自(111)面的法線方向([111]方向)觀看FCC構造的(111)面之圖。如圖4所示，在表面具有FCC構造(111)面之觸媒的情況下，就氧原子的吸附位置而言，考慮了On-top (以下稱為Top)位置、Bridge (以下稱為B)位置、HCP Hollow (以下稱為HH)位置、及FCC Hollow (以下稱為FH)位置共計4個位置。

【0040】 Top位置係存在於觸媒表面第一層原子上的吸附位置。此處，FCC構造(111)的面中，在晶胞方向[-110]之方向與亦作為晶胞方向之[0-11]方向中的原子間距離相同。B位置係存在於原子間的吸附位置。又，在FCC構造(111)面中，就存在於3個原子所圍起來之位置(Hollow)的吸附位置而言，係具有下述兩種。HH位置係指，從[111]方向觀看時，存在於位於第一層下方之第二層原子上的Hollow吸附位置。FH位置係指，從[111]方向觀看時，存在於位於第一層下方之第二層原子所圍起來之位置(Hollow)上的Hollow吸附位置。

【0041】 換言之，HH位置係指，假設在第一層上堆積原子並形成第 α 層，以使第 α 層、第一層、第二層形成六方最密填充構造（HCP）的方式來堆積原子時，存在於第 α 層原子所堆積位置的Hollow之吸附位置。FH位置係指，在上述情況下，以使第 α 層、第一層、第二層形成面心立方構造（FCC）的方式來堆積原子時（FCC係指，在[111]方向，週期性地重複A層B層C層A層B層C層...），存在於第 α 層原子所堆積位置的Hollow之吸附位置。再者，雖然原本在結晶學中係使用記號“-”作為方向的表示且應該附於數字的上方，但本說明書中為了標示方便故將其附於數字的前方。

【0042】 此處，將氧原子存在於距離觸媒表面無窮遠時的能量（ E_0 ）與氧原子吸附於觸媒表面時的能量（ E ）之差值（ $\Delta E = E - E_0$ ）作為吸附能，並針對各個吸附位置求出氧原子的吸附能。

【0043】 圖5係顯示針對Pt、Pt_{ML}Ag與Pt_{ML}Pd，FCC構造（111）面之各吸附位置中氧原子吸附能的計算結果之圖。圖中，不穩定係表示氧原子吸附於吸附位置的狀態不穩定。如圖5所示，在Pt、Pt_{ML}Ag與Pt_{ML}Pd的任一者中，FH位置的吸附能都是最小的。因此，吾人可明白，在FCC構造（111）面中，於氧原子吸附於觸媒表面的情況下，Pt、Pt_{ML}Ag與Pt_{ML}Pd的任一者皆以吸附於FH位置為穩定。

【0044】 （2.2. 氧分子的吸附）

接著，考慮氧分子吸附於觸媒表面的情況。於表面具有FCC構造的（111）面之觸媒中，於氧分子吸附於觸媒表面的情況下，考慮了Top位置、B位置、NT位置來作為吸附位置。NT位置係指Near Top位置，即存在於Top位置附近的吸附

位置。此處，舉例來說，於氧分子吸附於Top位置的狀態係指氧分子的重心位於Top位置的狀態，即兩個氧原子各自重心的中點位於Top位置的狀態。

【0045】 此處，將氧分子存在於距離觸媒表面無窮遠時的能量（ E_0 ）與氧分子吸附於觸媒表面時的能量（ E ）之差值（ $\Delta E = E - E_0$ ）作為吸附能，並針對各個吸附位置求出氧分子的吸附能。

【0046】 以下係顯示在Pt_{ML}Ag的（111）面中，針對氧分子的吸附反應進行模擬的結果。

【0047】 再者，在各吸附位置中，雖然能夠考慮配置（氧分子的三次元角度）無限個氧分子，但在以下，係顯示計算結果中吸附能低（吸附狀態穩定）的氧分子配置，即使在後述的圖式亦相同。

【0048】 圖6係顯示自（111）面的法線方向（[111方向]）觀看Pt_{ML}Ag的（111）面之圖，（a）～（c）係各自顯示H-B-F位置、H-T-F位置及F-NT-F位置之圖。此處，舉例來說，於氧分子吸附於H-B-F位置的狀態係指氧分子的重心在位於B位置的同時，兩個氧原子排列於HH位置、B位置及FH位置所連成之線上的狀態。同樣地，氧分子吸附於H-T-F位置的狀態係指，兩個氧原子排列於HH位置、Top位置及FH位置所連成之線上的狀態；同樣地，氧分子吸附於F-NT-F位置的狀態係指，兩個氧原子排列於FH位置、NT位置及另一個FH位置所連成之線上的狀態。

【0049】 在圖6的（a）～（c）中，氧分子的吸附高度（氧分子到觸媒表面為止的距離）皆約為4.5Å，吸附能約-0.07eV。也就是說，吾人明白氧分子係處於在稍微遠離觸媒表面緩緩吸附的狀態（分子狀吸附狀態）。

【0050】 針對以此等狀態為始並使氧分子接近觸媒表面，且氧分子解離成氧原子來吸附時之位能的變化，進行模擬。

【0051】 圖7係顯示Pt_{ML}Ag的(111)面中氧分子吸附反應的勢能面之圖，(a)~(c)係各自顯示H-B-F位置、H-T-F位置及F-NT-F位置中的勢能面之圖。將橫軸以氧分子間的距離 r 來表示，且將縱軸以氧分子與觸媒表面的距離 z 來表示，在圖中，每0.2eV顯示位能的等位線。

【0052】 如圖7(a)所示，在Pt_{ML}Ag的(111)面中的H-B-F位置中，考慮沿著圖中所示之虛線I來進行氧分子的解離吸附反應。圖中的點 α 係顯示氧分子吸附於觸媒表面的上述分子狀吸附狀態。

【0053】 由此分子狀吸附狀態(點 α)為始，並使氧分子接近於觸媒表面，距離 z 減少且距離 r 增加。接著，吾人明白，經過圖中點 β 的狀態，距離 r 更增加且氧分子解離成氧原子來吸附。此處，相較於分子狀吸附狀態(點 α)，點 β 中的位能變大1.4eV，吾人明白沿著虛線I的路徑存在著活化能障礙。

【0054】 如圖7的(b)及(c)所示，相較於分子狀吸附狀態，在Pt_{ML}Ag的(111)面中的H-T-F位置及F-NT-F位置亦相同，點 β 中的位能係變大，且各自存在著1.8 eV、1.4eV的活化能障礙。

【0055】 圖8係顯示在圖7(a)所示之路徑I下進行氧分子解離吸附反應時，Pt與氧原子的位置關係推移圖，(a)係顯示分子狀吸附狀態、(b)係顯示活化狀態、(c)係顯示解離吸附狀態、(d)係顯示穩定化狀態。

【0056】 在圖8(a)中，氧分子吸附於遠離觸媒表面約4.5Å的位置，此時氧原子間的距離沒有變化。如圖8(b)所示，若氧分子接近觸媒表面，氧原子間的距離稍微變長(活化狀態)。接著，如圖8(c)所示，吾人明白氧分子解離成

氧原子，且氧原子吸附於HH位置及FH位置。此處，如圖8（d）所示，若允許吸附之氧原子結構鬆弛並進行模擬，則獲得氧原子從HH位置移動到FH位置並進行重新排列的結果。此重新排列後之氧原子的配置係與後述之F-NT-F位置中的解離吸附狀態相同。

【0057】 圖9係顯示在圖7(b)所示之路徑J下進行氧分子解離吸附反應時，Pt與氧原子的位置關係推移圖，（a）係顯示分子狀吸附狀態、（b）係顯示活化狀態、（c）係顯示解離吸附狀態。

【0058】 如圖9的（a）~（c）所示，吾人明白，氧分子係從分子狀吸附狀態接近觸媒表面，並經過氧原子間距離稍微變長的活化狀態，氧分子解離成氧原子，且氧原子各自吸附於HH位置及FH位置。此時，經吸附之氧原子並沒有藉由結構鬆弛而重新排列。

【0059】 圖10係顯示從圖6（c）所示之氧分子以分子狀吸附於F-NT-F位置的狀態下，進行解離吸附反應時之Pt與氧原子的位置關係推移圖，（a）係顯示分子狀吸附狀態、（b）係顯示活化狀態、（c）係顯示解離吸附狀態。

【0060】 如圖10的（a）~（c）所示，吾人明白，氧分子係從分子狀吸附狀態接近觸媒表面，並經過氧原子間距離稍微變長的活化狀態，氧分子解離成氧原子，且氧原子吸附於兩個FH位置。

【0061】 圖11係顯示於Pt_{ML}Ag的（111）面的H-B-F位置、H-T-F位置及F-NT-F位置中，氧分子解離成氧原子並吸附時之吸附能、活化能障礙、氧原子間距離的算出結果之圖。此處，於將分子狀吸附於H-B-F位置的氧分子解離成氧原子並吸附時，因為會藉由構造鬆弛而使其成為F-NT-F位置的配置，故記載為不穩定。

【0062】 如圖11所示，在H-T-F位置，氧原子間的距離為 $3.40\text{\AA}$ 、在F-NT-F位置，氧原子間的距離為 $2.95\text{\AA}$ 。又，吾人明白，相較於H-T-F位置，F-NT-F位置的活化能障礙較低，同時經過解離吸附之氧原子的吸附能絕對值較大。此係顯示，在 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 的(111)面中，氧分子解離成氧原子並吸附於2個FH位置的反應比較容易產生。再者，F-NT-F位置的解離吸附係包含從H-B-F位置出發且經過構造鬆弛而成為F-NT-F位置的情形。

【0063】 與上述相同地，於核含有鈀的 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 的(111)面中，亦針對氧分子的吸附反應進行模擬。

【0064】 結果，吾人明白，氧分子係從分子狀吸附狀態接近觸媒表面，並經過氧原子間距離稍微變長的活化狀態，氧分子解離成氧原子並成為吸附於兩個FH位置（吸附於F-NT-F的狀態）之狀態，且此狀態在具有最小活化能障礙的同時，吸附能的絕對值亦大。此活化能障礙的值為 1.2eV 。又，吸附於兩個FH位置之氧原子間的距離為 $2.78\text{\AA}$ 。

【0065】 (2.3. OH形成)

吾人明白，在 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 及 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 的(111)面中，氧分子在觸媒表面的分子狀吸附係在稍為遠離觸媒表面的位置緩緩吸附的狀態，又，氧分子越過活化能障礙並解離成氧原子而吸附於觸媒表面的狀態係穩定的。因此，於以下，在作為氧還原反應之反應路徑之一的解離吸附路徑中，進行作為解離吸附之下一階段反應的OH形成進行探討。

【0066】 如上述般，在氧還原反應之作為氧解離下一階段反應的OH形成中，從陽極側移動的氫離子(H^+)透過電解質與觸媒表面的氧原子反應，並於觸媒表面形成OH($\text{O}^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^*$)。此處，針對下述情況進行模擬：氫離子(H^+)

從水合氫離子 (H_3O^+) 被傳遞至吸附於觸媒表面上的氧原子 (O^*)，並在觸媒表面上形成OH ($\text{O}^* + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}$)。

【0067】 於以下，顯示針對在 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 的(111)面之OH形成反應進行模擬的結果。

【0068】 圖12係顯示氫離子從水合氫離子 (hydronium ion) 被傳遞至吸附於觸媒表面上的氧原子的過程之圖。

【0069】 就計算條件而言，如圖12所示，氧原子吸附於觸媒表面的FH位置，水合氫離子係從觸媒表面之氧原子正上方 ((111) 面的法線方向) 接近。接著，將觸媒表面的氧原子與氫離子間的距離設為 $z1$ ，將觸媒表面的氧原子與被含於水分子之氧原子間的距離設為 $z2$ ，以及將氫離子與被含於水分子之氧原子間的距離設為 $z3$ 。

【0070】 固定上述距離 $z2$ ，並針對使距離 $z1$ 變化而形成OH之位能的變化進行模擬。

【0071】 圖13係顯示於 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 的(111)面中形成OH (第一次的OH形成) 之位能的計算結果之圖。又，圖14係顯示在 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 的(111)面中，由存在於形成之OH附近的氧原子來形成OH (第二次的OH形成) 之位能的計算結果之圖。在圖13及圖14中，橫軸為觸媒表面的氧原子與氫離子間的距離 $z1$ ，縱軸為位能，並針對在使觸媒表面的氧原子與被含於水分子之氧原子間的距離 $z2$ 變化的情況下，顯示各圖式。

【0072】 在氫離子從水合氫離子被傳遞至吸附於觸媒表面上的氧原子的過程中，因為水合氫離子接近吸附於觸媒表面的氧原子，故距離 $z3$ 先變短。接

著，氫離子從水合氫離子被傳遞至吸附於觸媒表面上的氧原子，距離 $z1$ 變短，並於觸媒表面形成OH。

【0073】此處，在圖13中，著眼於距離 $z2$ 為 $4.0\text{\AA}$ 的圖。在距離 $z2$ 為 $4.0\text{\AA}$ 的圖中，在距離 $z1$ 為 $3.0\text{\AA}$ 處，位能的變化形成山谷狀，相較於此距離 $z1$ 處前後的位能，此處的位能較低。又，在距離 $z2$ 為 $3.5\text{\AA}$ 的圖中，在距離 $z1$ 為 $2.5\text{\AA}$ 處，位能的變化形成山谷狀。由此可知，水合氫離子在距離 $z3$ 為 $1.0\text{\AA}$ （被含於水合氫離子的氧原子與氫離子間的距離係 $1.0\text{\AA}$ ）時，其係以準穩定狀態存在。

【0074】接著，在任何之距離 $z2$ 的圖中，在距離 $z1$ 約為 $1.0\text{\AA}$ 時的位能最低，且在此距離 $z1$ 約為 $1.0\text{\AA}$ 時的位能，係隨著距離 $z2$ 變短為 $4.0\text{\AA}$ 、 $3.5\text{\AA}$ 、 $3.0\text{\AA}$ 、 $2.5\text{\AA}$ 而降低。再者，在距離 $z2$ 為 $2.0\text{\AA}$ 時，因為水合氫離子過於接近觸媒表面，雖然距離 $z1$ 約為 $1.0\text{\AA}$ 時的位能變大，但與其他之距離 $z2$ 的情況相同，在距離 $z1$ 約為 $1.0\text{\AA}$ 處其位能為山谷狀。

【0075】如此一來，在距離 $z2$ 變短且接著距離 $z1$ 變短的過程中，位能通常持續變低。此係表示，在 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 的（111）面，氫離子從水合氫離子被傳遞至吸附於觸媒表面的氧原子，並於觸媒表面進行OH形成反應時，沒有活化能障礙。

【0076】接著，在 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 的（111）面形成OH的狀態中，針對在形成之OH附近之經解離吸附的氧原子，計算其形成OH的位能。將結果顯示於圖14。在圖14中亦相同地，在距離 $z2$ 變短且接著距離 $z1$ 變短的過程中，位能通常持續變低。此係表示，在 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 的（111）面，於形成OH的狀態下，氫離子從水合氫離子被傳遞至吸附於形成之OH附近之觸媒表面的氧原子，並於觸媒表面進行OH形成反應時，沒有活化能障礙。

【0077】與上述相同地，吾人明白，針對 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 的（111）面之OH形成進行模擬的結果，於觸媒表面進行OH形成反應時，沒有活化能障礙。

【0078】（2. 4. H_2O 形成・脫離）

吾人明白，在 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 與 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 的（111）面中，沒有活化能障礙地從經解離吸附的兩個氧原子形成兩個OH。接著，在作為氧還原反應的反應路徑之一的解離吸附路徑中，針對作為形成OH後下一階段反應之 H_2O 的形成進行探討。在 H_2O 的形成中，觸媒表面的OH與氫離子反應，並生成 H_2O （ $\text{OH}^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ）。此處，針對氫離子係從水合氫離子被傳遞至觸媒表面的OH，並形成 H_2O （ $\text{OH}^* + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O}$ ）的情形，進行模擬。

【0079】此處，於觸媒表面形成OH的狀態中，針對該OH的穩定吸附位置進行模擬。圖15係顯示自（111）面的法線方向觀看在觸媒表面形成OH時之FCC構造的（111）面之圖，（a）~（c）係各自顯示Pt、 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 與 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 的（111）面。

【0080】如圖15的（a）~（c）所示，在Pt、 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 與 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 的（111）面所形成之OH係各自穩定地吸附於Top位置、Top位置及B位置、以及Top位置。因為在Pt、 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 與 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 的（111）面中，氧原子的穩定吸附位置係FH位置（參照圖5），故在氫離子從水合氫離子被傳遞至吸附於觸媒表面的氧原子之過程後，吸附於觸媒表面之OH產生結構鬆弛並移動（重新排列）。此處，雖然在模擬上，於OH形成後，以使吸附於觸媒表面之OH移動的方式進行計算，但在實際的反應中，亦考慮其係在OH的形成中移動（與OH的形成一併進行）。

【0081】以下，針對氫離子從水合氫離子被傳遞至如此之吸附於觸媒表面的OH，來形成 H_2O 的反應進行模擬，並顯示其結果。

【0082】就計算條件而言，使OH吸附於觸媒表面的上述各位置，水合氫離子係從觸媒表面之OH的正上方（（111）面的法線方向）接近。接著，將觸媒表面OH的氧原子與被含於水合氫離子的氧原子間之距離設為 z_4 。使上述距離 z_4 變化，並計算 H_2O 形成的位能。

【0083】圖16係顯示Pt、Pt_{ML}Pd與Pt_{ML}Ag的（111）面中形成 H_2O 之位能的計算結果之圖。

【0084】如圖16所示，在Pt、Pt_{ML}Pd與Pt_{ML}Ag的任一者中，水合氫離子皆從觸媒表面的遠方接近OH，且隨著距離 z_4 變短，位能亦變小。接著，從圖16中能量的最小點進行構造最佳化計算的結果，確認到氫離子自發性地移動至觸媒表面的OH側。因此，吾人明白，在Pt、Pt_{ML}Ag與Pt_{ML}Pd的（111）面形成 H_2O 的反應中，因為距離 z_4 變短的過程（水合氫離子接近OH的過程），使位能持續降低，故沒有活化能障礙。

【0085】接著，求得在Pt、Pt_{ML}Pd與Pt_{ML}Ag的（111）面中生成之 H_2O 吸附於觸媒表面之狀態的位能，並算出吸附能。作為此結果，吾人明白，即使是Pt、Pt_{ML}Pd與Pt_{ML}Ag的（111）面使生成之 H_2O 從觸媒表面脫離的步驟，其活化能障礙在整體反應中，幾乎是能夠忽略的值。

【0086】圖17係顯示Pt、Pt_{ML}Pd與Pt_{ML}Ag的（111）面中氧解離步驟、OH形成步驟及 H_2O 形成步驟的活性能障大小之圖。

【0087】如圖17所示，在氧分子解離成氧原子並吸附於觸媒表面的步驟中，與Pt的（111）面相比，Pt_{ML}Pd與Pt_{ML}Ag的（111）面係具有相同程度的活化能障礙。氧分子在觸媒表面解離吸附後，Pt、Pt_{ML}Pd與Pt_{ML}Ag的（111）面之任一者皆沒有活化能障礙地進行OH形成步驟及 H_2O 形成步驟。就OH形成步驟而言，因為各自產生了解離的氧原子，雖然評價了僅一方氫離子化並形成OH的情形與兩方皆氫離子化來形成第二個OH的情形，但確認到在任

何一個OH形成步驟中皆未存在活化能障礙。接著，即使是生成之H₂O從觸媒表面脫離的步驟，其活化能障礙在整體反應中，幾乎是能夠忽略的值。

【0088】（2.5. 白金原子間距離及狀態密度）

此處，一直以來係有下述（i）及（ii）的知識。

【0089】（i）在習知文獻中揭示，物質表面與氧原子鍵結的強度係與物質的晶格常數相關（參照L. Grabow, Y. Xu, M. Mavrikakis, Phys. Chem. Chem. Phys. 8（2006）3369.、M. Mavrikakis, B. Hammer, J.K. Noerskov, Phys.Rev. Lett. 81（1998）2819.、Y. Xu, A.V. Ruban, M.Mavrikakis, J. Am. Chem. Soc. 126（2004）4717.）。

【0090】（ii）已廣為人知的是，物質表面與氧原子鍵結的強度係與物質表面的電子分佈（狀態密度）相關。特別是，在一個被稱為d帶中心（d-band center）理論的有名理論中，根據該理論，其係說明了以下事項：若Pt之5d軌道的重心（d帶中心）接近費米能階，則因為氧的化學吸附穩定化，其與氧的鍵結亦變強（參照A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. Noerskov, J.Mol. Catal. A: Chem. 115（1997）421.）。

【0091】本發明人們針對本實施形態之Pt_{ML}Ag表面（面心立方晶格的（111）面）的狀態密度，基於密度泛函理論並使用第一原理計算進行模擬。將結果顯示於圖18。

【0092】圖18的（a）係顯示白金表面（面心立方晶格的（111）面）的狀態密度之圖。圖18的（b）係顯示Pt_{ML}Ag之表面Pt（面心立方晶格的（111）面）的狀態密度之圖。在圖18的（a）及（b）中，各自顯示了一個5s軌道、三個5p軌道、五個5d軌道的狀態密度，橫軸的0代表費米能階（Fermi level）。此

處，在圖18的（a）及（b）中，因為s軌道及p軌道的狀態密度小，故其強調應該注重於五個5d軌道（ dx_y 、 dy_z 、 d_{z^2} 、 dx_z 、 dx^2-y^2 ）。

【0093】如圖18的（a）所示，在Pt中，費米能階附近的電子密度變高，此係表示顯示了高觸媒活性。

【0094】如圖18的（b）所示，在Pt_{ML}Ag中，5d軌道整體的狀態密度係分佈的更靠近費米能階。又，在O-Pt的鍵結中扮演重要角色之 dx_z 軌道之費米能階附近的波峰，係變得更靠近費米能階側且變得尖銳。因此，吾人明白，Pt_{ML}Ag在顯示較高觸媒活性的同時，觸媒表面與氧的鍵結亦較強（穩定）。

【0095】再者，就Pt_{ML}Pd的狀態密度而言，亦如同此種計算結果。

【0096】接著，本發明人們，針對包含本實施形態核殼式粒子（Pt_{ML}Ag及Pt_{ML}Pd）之面心立方晶格（111）面之最接近白金原子間的距離，基於密度泛函理論並使用第一原理計算進行模擬。

【0097】在Ag上層積Pt單原子層之構造的計算結果中，最接近白金原子間的距離係2.95Å，在Pd上層積Pt單原子層之構造的計算結果中，最接近白金原子間的距離係2.783Å。

【0098】此處，就作為層積於核粒子（Ag或Pd）表面之殼層的Pt層中最接近白金原子間的距離而言，可如下所述。也就是說，若Pt層的層積數量變多，其最接近白金原子間的距離會接近塊材（Bulk）（例如微米級以上之Pt塊的物質內部）之Pt的原子間距離。使用第一原理計算進行計算的結果，塊材之Pt的最接近白金原子間距離為2.81Å。

【0099】由此可知，伴隨著在Ag上層積Pt層，最接近白金原子間的距離慢慢變小，相反地，伴隨著在Pd上層積Pt層，最接近白金原子間的距離慢慢變大。因此，在本實施形態中，Pt_{ML}Ag的殼層（面心立方晶格的

(111) 面) 中最接近白金原子間的距離為 $2.81\text{\AA} \sim 2.95\text{\AA}$ ，且在本實施形態中， $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 的殼層(面心立方晶格的(111)面)中最接近白金原子間的距離為 $2.783\text{\AA} \sim 2.81\text{\AA}$ 。

【0100】藉由使本實施形態中 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 及 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 之最接近白金原子間的距離在上述算出的範圍，氧原子與Pt的鍵結力成為最適化， H_2O 的生成・解離反應的活化能障礙消失。若最接近白金原子間的距離小於上述算出的範圍，則會因為氧分子吸附反應的活化能障礙變大，而使氧還原活性下降。另一方面，若最接近白金原子間的距離大於上述算出的範圍，則 H_2O 的生成・解離反應產生活化能障礙，並會因為氧還原反應存在有複數活化能障礙，故氧還原活性下降。

【0101】又，根據本發明人的模擬，即使係在Ag或Pd上層積有三層Pt原子層的構造，最接近白金原子間的距離亦與Pt塊材不同。因此，殼層(Pt層)較佳係1~3層原子層。

【0102】 (3. FCC構造的(001)面)

針對FCC構造的(001)面，進行與上述相同的模擬，並將結果顯示於以下。

【0103】圖19係顯示自(001)面的法線方向([001]方向)觀看FCC構造的(001)面之圖。如圖19所示，在表面具有FCC構造(001)面之觸媒的情況下，就氧原子的吸附位置而言，考慮了Top位置、Bridge位置、及Hollow位置共計3個位置。

【0104】Top位置係存在於觸媒表面第一層原子上的吸附位置。Bridge位置係存在於最接近原子間的吸附位置。Hollow位置係指存在於4個原子所圍起來之位置的吸附位置。

【0105】與FCC構造的(111)面之情況相同，在Pt_{ML}Ag的(001)面之各吸附位置中，針對氧分子的吸附、以及氧分子接近觸媒表面且氧分子解離成氧原子來吸附時之位能的變化，進行模擬。

【0106】圖20係顯示Pt_{ML}Ag的(001)面中H-T-H位置、H-B-H位置、B-B位置、及T-B-T位置等各位置中，氧分子解離成氧原子並吸附時之吸附能的變化之圖。此處，將氧分子存在於觸媒表面無線遠處之初期狀態的能量作為基準(0eV)。又，從圖中的左邊開始，依序顯示初期狀態、分子狀吸附於觸媒表面的狀態、活化狀態、氧分子解離成氧原子並吸附於觸媒表面的狀態。

【0107】如圖20所示，在Pt_{ML}Ag的(001)面中，B-B位置之活化狀態之活化能障礙的值為0.28eV，其係大於氧原子的吸附能-1.4eV。也就是說，在Pt_{ML}Ag的(001)面中，若氧分子從分子狀吸附狀態接近於觸媒表面，並經過氧原子間距離稍微變長的活化狀態，氧分子解離成氧原子，且氧原子吸附於2個Bridge位置的狀態(吸附於B-B位置的狀態)，其係在具有最小活化能障礙的同時，吸附能的絕對值大。

【0108】接著，針對Pt_{ML}Ag的(001)面之OH形成反應進行模擬，並顯示其結果。

【0109】圖21係顯示在Pt_{ML}Ag的(001)面中形成OH的位能計算結果之圖。

【0110】就計算條件而言，使氧原子吸附於觸媒表面的Bridge位置，水合氫離子係從觸媒表面之氧原子的正上方((001)面的法線方向)接近，除此之外，與圖12所用之上述條件相同。

【0111】如圖21所示，在距離z2變短，接著距離z1變短的過程中，位能通常持續降低。此係表示，在Pt_{ML}Ag的(001)面中，氫離子從水合氫

離子被傳遞至吸附於觸媒表面的氧原子，並於觸媒表面進行OH形成反應時，沒有活化能障礙。

【0112】接著，針對Pt_{ML}Ag的（001）面之H₂O形成反應進行模擬，並顯示其結果。

【0113】圖22係顯示在Pt及Pt_{ML}Ag的（001）面中形成H₂O的位能計算結果之圖。

【0114】如圖22所示，在Pt及Pt_{ML}Ag的任一者中，水合氫離子皆從觸媒表面的遠方接近OH，且隨著距離z4變短，位能亦變小。接著，從圖22中能量的最小點進行構造最佳化計算的結果，確認到氫離子自發性地移動至觸媒表面的OH側。因此，吾人明白，在Pt及Pt_{ML}Ag的（001）面形成H₂O的反應中，因為距離z4變短的過程（水合氫離子接近OH的過程），使位能持續降低，故沒有活化能障礙。

【0115】接著，求得在Pt_{ML}Ag的（001）面中生成之H₂O吸附於觸媒表面之狀態的位能，並算出吸附能。作為此結果，吾人明白，Pt_{ML}Ag的（001）面使生成之H₂O從觸媒表面脫離的步驟，其活化能障礙在整體反應中，亦幾乎是能夠忽略的值。

【0116】圖23係顯示Pt、Pt_{ML}Ag與Pt_{ML}Pd的（001）面中氧解離步驟、OH形成步驟及H₂O形成步驟的活性能障大小之圖。

【0117】如圖23所示，在氧分子解離成氧原子並吸附於觸媒表面的步驟中，Pt_{ML}Ag的（001）面係具有與Pt的（001）面相同大小之活化能障礙。氧分子在觸媒表面解離吸附後，Pt及Pt_{ML}Ag的（001）面之任一者皆沒有活化能障礙地進行OH形成步驟及H₂O形成步驟。就OH形成步驟而言，因為各自產生了解離的氧原子，雖然評價了僅一方氫離子化並形成OH的情形與兩方皆氫離子化來形成第二個OH的情形，但確認到在任何一個OH形成步驟中皆未存

在活化能障礙。接著，即使在生成之 H_2O 從觸媒表面脫離的步驟中，亦不存在活化能障礙。

【0118】又，針對 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 的（001）面進行模擬，並獲得與上述相同的結果。

【0119】接著，在面心立方晶格中，因為（111）面之最接近原子間的距離與（001）面之最接近原子間的距離相同，在（111）面「2.5. 白金原子間距離及狀態密度」中所說明過的事項，亦可說是與（001）面相同。

【0120】（4. 本實施形態核殼式觸媒的優點）

如此一來，本發明一實施形態的核殼式觸媒係主導氧還原反應中解離吸附的反應路徑，且雖然在氧分子的解離吸附步驟中存在活化能障礙，但在之後的反應步驟並未存在活化能障礙。因此，氧分子的解離吸附步驟即成為速率決定步驟。

【0121】接著，在 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 與 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 的（111）面中，氧分子解離吸附的活化能障礙係與Pt的（111）面具有相同大小。此係表示 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 及 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 的（111）面係具有與Pt的（111）面相同等級之觸媒活性。接著，吾人明白， $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 及 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 的（001）面亦具有與Pt的（001）面相同等級之觸媒活性。

【0122】造成此相同等級之觸媒活性係因為，觸媒表面之狀態密度中的5d軌域較Pt單體還偏移至高能量側、及 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Ag}$ 的（111）面或（001）面中，最接近之白金原子間的距離係 $2.81\text{\AA} \sim 2.95\text{\AA}$ 、以及 $\text{Pt}_{\text{ML}}\text{Pd}$ 的（111）面或（001）面中，最接近之白金原子間的距離係 $2.783\text{\AA} \sim 2.81\text{\AA}$ 。藉此，氧原子與Pt的鍵結力成為最適化，且 H_2O 的生成・解離反應的活化能障礙消失。

【0123】又，在核殼式觸媒粒子中，如此之（111）面或（001）面係能夠主導性地存在。

【0124】因此，本發明一實施態樣之核殼式觸媒係能夠代替僅由白金而成之觸媒粒子來使用，並能夠用於氧還原反應，且能夠降低白金的使用量。

【0125】又，作為核材料的Ag及Pd的電化學穩定性高，且與白金相比係便宜的材料，故能夠提升材料成本中的觸媒活性。

【0126】因此，能夠提供一種具有核殼式構造的觸媒，該觸媒係用於燃料電池陰極之氧還原反應，其係將電化學穩定性高且較便宜的材料作為核以降低白金的使用量，且相較於使用白金粒子作為觸媒的情況，其觸媒活性的性價比較高。接著，能夠提供一種使用該觸媒的氧還原方法。

【0127】如以上般，本發明的核殼式觸媒係含有由銀作為核且由白金作為殼層，並用於氧還原反應之核殼式觸媒，其特徵在於：以構成上述殼層之複數白金原子來形成面心立方晶格之（111）面或（001）面的同時，在上述殼層中，最接近之白金原子間的距離係 $2.81\text{\AA} \sim 2.95\text{\AA}$ 。

【0128】又，本發明的核殼式觸媒係含有由鈀作為核且由白金作為殼層，並用於氧還原反應之核殼式觸媒，其特徵在於：以構成上述殼層之複數白金原子來形成面心立方晶格之（111）面或（001）面的同時，在上述殼層中，最接近之白金原子間的距離係 $2.783\text{\AA} \sim 2.81\text{\AA}$ 。

【0129】再者，上述殼層較佳係1~3層原子層。

【0130】又，本發明的氧還原方法係使用上述核殼式觸媒的氧還原方法，其係包含：吸附步驟，其係將氧分子解離成氧原子並使其吸附於上述（111）面或（001）面；形成步驟，其係將吸附於上述（111）面或（001）面的氧原子與氫離子反應，並形成水分子；脫離步驟，其係將水分子自上述（111）面或（001）面脫離。

【0131】 本發明並不限定於上述各實施形態，可在請求項所示之範圍內做各種的變更，且將不同的實施形態中所揭示之技術手段適宜地組合而得之實施形態亦包含在本發明的技術範圍內。

[產業利用性]

【0132】 本發明係一種氧還原反應之觸媒，特別係能夠適用於燃料電池中的陰極電極觸媒。

【符號說明】

【0133】

無。



201829059

申請日：106/08/29

IPC分類：

【發明摘要】

【中文發明名稱】 核殼式觸媒及氧還原方法

【中文】 本發明係能夠提供一種具有核殼式構造的觸媒及使用該觸媒的氧還原方法，該觸媒係用於燃料電池陰極之氧還原反應，其係將電化學穩定性高且較便宜的材料作為核以降低白金的使用量，且相較於使用白金粒子作為觸媒的情形，其觸媒活性的性價比較高。其係含有由銀作為核材料且由白金作為殼材料，並用於氧還原反應之核殼式觸媒，其特徵在於：以構成上述殼層之複數白金原子來形成面心立方晶格之（111）面或（001）面的同時，在上述殼層中，最接近之白金原子間的距離係 $2.81\text{\AA} \sim 2.95\text{\AA}$ 。

【英文】

無。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種核殼式觸媒，其係含有由銀作為核且由白金作為殼層，並用於氧還原反應之核殼式觸媒，其特徵在於：以構成上述殼層之複數白金原子來形成面心立方晶格之（111）面或（001）面的同時，在上述殼層中，最接近之白金原子間的距離係 $2.81\text{\AA}$ ~ $2.95\text{\AA}$ 。

【第2項】一種核殼式觸媒，其係含有由鈀作為核且由白金作為殼層，並用於氧還原反應之核殼式觸媒，其特徵在於：以構成上述殼層之複數白金原子來形成面心立方晶格之（111）面或（001）面的同時，在上述殼層中，最接近之白金原子間的距離係 $2.783\text{\AA}$ ~ $2.81\text{\AA}$ 。

【第3項】如請求項1或2所述之核殼式觸媒，其中，上述殼層係1~3層的原子層。

【第4項】一種氧還原方法，其係使用如請求項1或2所述之核殼式觸媒之氧還原方法，其係包含：

 吸附步驟，其係將氧分子解離成氧原子並使其吸附於上述（111）面或（001）面；

 形成步驟，其係將吸附於上述（111）面或（001）面的氧原子與氫離子反應，並形成水分子；及

 脫離步驟，其係將水分子自上述（111）面或（001）面脫離。

