

硬X線光電子分光による燃料電池酸素還元触媒の研究：
 白金-銅合金ナノ粒子触媒の格子歪と電子状態
**Hard X-ray photoemission study of fuel cell oxygen reduction reaction
 catalysis: an investigation of the electronic structures of Pt-Cu alloy
 based lattice strained nanopore/nanoparticle systems.**

小笠原 寛人, ジャネイ マクノートン, ラース ナスルンド,
 トイリ アニエフ, アンダース ニルソン

Hirohito Ogasawara, Janay MacNaughton, Lars Naslund, Toyli Anniyev, Anders Nilsson

スタンフォード放射光研究所
 Stanford Synchrotron Radiation Laboratory

燃料電池における酸素還元反応において高い触媒活性を示す白金-銅バイメタリックナノ粒子触媒の組成と電子状態について大型放射光施設 SPring-8 の BL47XU を使って、バルク敏感硬 X 線光電子分光で解析を行った。白金-銅ナノ粒子触媒は、バルクの組成が表面近傍の組成とは異なる Core-Shell 型構造を有することが明らかになった。

A new family of Pt-Cu nanoparticle alloy electrocatalysts were identified as having the highest ever reported ORR activities. Using hard x-ray photoemission spectroscopy, we analyzed the bulk composition of these nanoparticles. The results obtained at BL-47XU shows that there is a Cu-Pt alloy shell in these nanoparticles, indicating the formation of core-shell structure upon dealloying.

キーワード：燃料電池、水素エネルギー、ナノ触媒

背景と研究目的： クリーンなエネルギー社会を目指し、燃料電池触媒としての白金と安価な 3 d 金属との合金触媒の国際的な開発競争が進められている。近年、実験および理論的表面科学手法の進歩から、触媒の活性がその電子状態（価電子帯の幅、価電子帯の中心位置）と非常に密接に関わっていることが示されている[1,2]。

白金-銅合金ナノ粒子を出発物質とし、電気化学的浸出処理で銅を選択的に浸出させることにより調整された白金-銅合金ナノ粒子触媒は、これまでに報告された純白金系の触媒と比較して 5 – 6 倍の触媒活性を示す[3]。白金-銅合金ナノ粒子触媒は白金のみからなるナノ粒子触媒に比較して反応の過電圧が小さいためにアノード側で高い活性が得られる。さらに、触媒に含まれる白金単位重量あたりのこの触媒の活性は 0.7 A/mg となる。この値は現時点での米国エネルギー省が開発目標としている 0.44 A/mg を大きく上回る。

軟エックス線を用いた表面敏感の光電子分光を用いてこの触媒の表面組成を分析したところ、電気化学浸出処理で白金-銅合金ナノ粒子触媒から銅が選択的に溶解していることが確認され、表面層は出発物質では銅が主成分であるが、電気化学浸出処理後の表面相、白

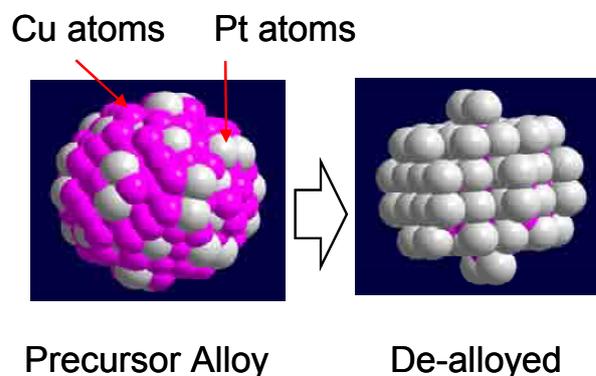


Fig. 1. Schematic picture of dealloying a copper-platinum alloy particle.

金が主成分となっていることが分かった(Fig. 1)。さらに、白金と合金触媒では価電子帯の幅、価電子帯の中心位置に違いがみられた。

本研究ではバルク敏感硬 X 線光電子分光を用い、反応場である表面層を担持しているナノ微粒子触媒の内部（バルク）の組成と電子状態を明らかにすることを目的とした。

実験： 実験は SPring-8 BL47XU の硬 X 線光電子分光装置を用いて行った。励起光のエネルギーは 8 keV を用いた。試料は未処理の合金、電気化学処理を施した合金箔、プロトン伝導

高分子ナフィオンに担持したナノ粒子触媒である。電子分光器のレンズ軸と電気ベクトルは平行、軟X線波数ベクトルと試料表面は10度の角度を満たす配置を採用した。全ての測定は室温で行った。

結果、および、考察： 硬X線光電子分光の結果から白金25%銅75%合金微粒子（粒径5 nm 以下）を出発物質として、電気化学的浸出処理を行うと、ナノ微粒子のバルク組成は表面組成とは異なり、白金50%銅50%合金となることが分かり、合金箔でも同様の結果を得た。これは、バルクの組成は表面近傍の組成とは異なることが明らかになり、ナノ粒子はCore-Shell型構造（表面は白金、バルクは白金-銅合金）であることが分かった。このCore-Shell型構造が、ナノ粒子、単位重量あたりの白金含有量を低減させているのである。さて、白金-銅合金Coreの担体効果と白金Shellの価電子帯の幅、価電子帯の中心位置について調べるために、硬X線価電子帯光電子スペクトルの測定を試みた。硬X線領域では5d金属の価電子の光イオン化効率は3d金属、軽元素にくらべて20倍以上大きくなる。このことを利用すると、硬X線価電子帯光電子分光で、白金銅合金の白金に帰属される価電子構造を選択的に観測できる。図2 a-cに合金箔、電気化学浸出処理をした合金箔、白金箔の硬X線価電子帯光電子スペクトルと格子定数を示した。合金の組成、格子歪に伴う、価電子帯の幅、価電子帯の中心位置が触媒活性と関連すると予想される。図2 d,eにナフィオンに担持したナノ微粒子触媒試料の硬X線価電子帯光電子スペクトルを示した。軟エックス線、真空紫外励起の光源では、担持物質であるナフィオンからの信号に埋もれて観測することができなかった白金の価電子構造がはっきりと観測されている。

今後の課題： 本課題により、硬X線光電子分光がナノ粒子触媒の組成・電子状態解明に非常に有効であることが示された。さらに、合金の中から触媒反応の活性点である5d金属の価電子帯の情報を選択的に測定できることが分かった。今後、他の組成の合金ナノ粒子触媒についても実験を計画し、Core-Shell型構造とその担体効果、とくに価電子帯の幅、価電子帯の中心位置について系統的な理解を

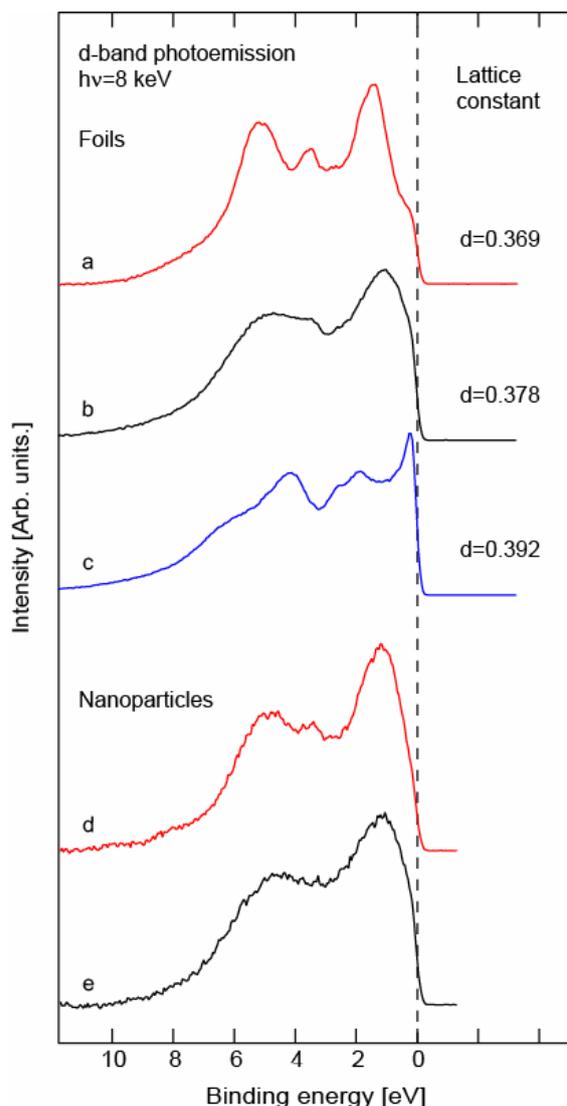


Fig. 2. Valence band photoemission spectra of (a) Cu_3Pt foil, (b) dealloyed Cu_3Pt foil, (c) Pt foil, (d) Cu_3Pt nanoparticles, (e) dealloyed Cu_3Pt nanoparticles. At a photon energy of 8 keV, the contribution from Pt is ~ 20 times larger than that from Cu.

目指したい。

参考文献

- 1) J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard and H. Jonsson, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 17886.
- 2) J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandelov and U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) J23.
- 3) S. Koh, S. P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted (2007).