

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-銅バイメタル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 lattice strained Pt-Cu  
 alloy nanoparticle systems**

小笠原 寛人, ラース ナスルンド, トイリ アニエフ, ジャネイ マクノートン  
 ベンジャミン レネケ, トーマス ヤラミロ,  
 アンダース ニルソン  
**Hirohito Ogasawara, Lars Naslund, Toyli Anniyev, Janay MacNaughton,  
 Benjamin Reinecke, Thomas Jaramillo  
 Anders Nilsson**

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

白金-銅バイメタルナノ粒子触媒は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。硬 X 線光電子分光はバルク敏感であり、また、硬 X 線領域では 5 d 金属の価電子の光イオン化効率は 3 d 金属、軽元素にくらべて 20 倍以上大きい。プロトン伝導性高分子に担持された白金-銅バイメタルナノ粒子触媒について、白金の 5 d 価電子状態の選択的観測を試みた。

Pt-Cu nanoparticle alloy electrocatalysts shows the highest ever reported ORR activities. Using hard x-ray photoemission spectroscopy, we analyzed the bulk composition of these nanoparticles supported on proton conductive polymer.

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：** 触媒の活性はその電子状態（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、純白金系の触媒と比較して 5 – 6 倍の触媒活性を示す[3]。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。

硬 X 線領域では 5 d 金属の価電子の光イオン化効率は 3 d 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、白金銅合金ナノ粒子から白金に帰属される価電子構造を選択的に観測できる。また、担体からの光電子の信号の寄与も軽減されるので、担持されたナノ粒子を試料として用いることができる。本研究では、イオン交換膜に担持された白金-銅バイメタルナノ粒子電極中の

白金の価電子帯の幅、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。

**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。試料はイオン交換膜（ナフィオン）に担持した白金-銅合金ナノ粒子をカーボン電極にコートしたものである。電子分光器のレンズ軸と電気ベクトルは平行な配置を採用した。全ての測定は室温で行った。

**結果、および、考察：** 軟エックス線を用いた表面敏感の光電子分光と 2007 年度の硬 X 線光電子分光の結果から、合金ナノ粒子（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、表面組成は出発物質の組成（白金 25% 銅 75%）とは異なり、バルク組成は白金 50% 銅 50% 合金、表面はほぼ白金のみ

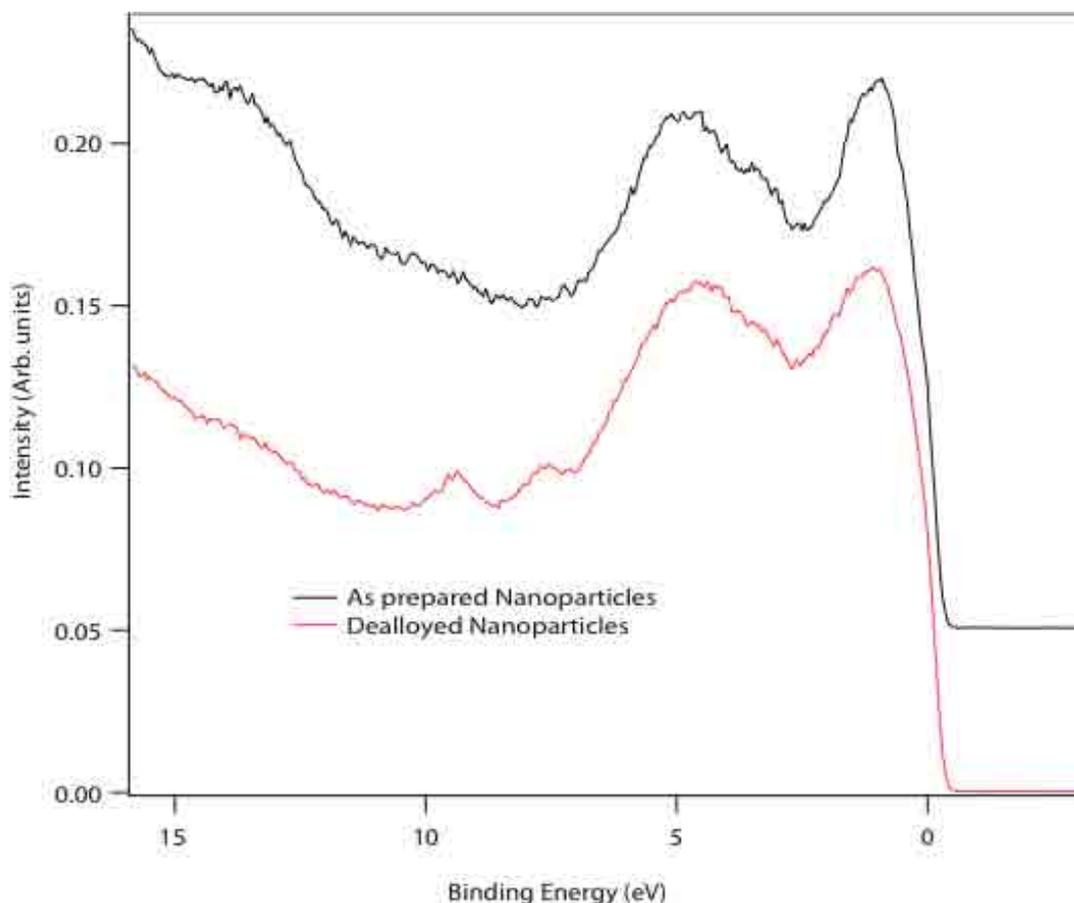


Fig. 1. High resolution valence d-band photoemission spectra of Cu<sub>3</sub>Pt and dealloyed Cu<sub>3</sub>Pt nanoparticles buried in the Nafion resin obtained at 8 keV excitation energy.

の 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。

Fig. 1 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つた白金の価電子構造がはっきりと観測されている。価電子帯光電子スペクトル価電子帯の幅、価電子帯の中心位置が触媒活性と関連する。電気化学浸出処理後のスペクトルは処理前に比べて、価電子帯の中心位置が低結合エネルギー側にシフトしていることが分かる。

金属ナノ微粒子を担持する基板は、金属ナノ粒子の電子状態に影響を及ぼし、触媒活性に影響を与えることは知られているが、その機構は未だ明らかにできない。アルミナ、シリカ、酸化鉄、酸化チタンに担持された単層以下の金ナノ粒子について硬 X 線光電子分光で金ナノ粒子の価電子光電子スペクトルの観測

を試みた。金の価電子帯のスペクトルが選択的観測され、この手法が他の担持触媒の電子状態の解析に有効であることが示された。

**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活性点である 5 d 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、担体の 5 d 金属 ナノ粒子触媒についても実験を計画し、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.* **129** (2007) 12624