

S17010

XAFS によるナノ粒子触媒／イオンビーム照射担体の界面構造解析

XAFS analysis of the interfacial structures between the nanoparticle catalysts and ion-beam-irradiated support

垣谷 健太^{a,b}, 八巻 徹也^a, 木全 哲也^c, 山本 春也^a, 松村 大樹^d, 寺井 隆幸^b
Kenta Kakitani^{a,b}, Tetsuya Yamaki^a, Tetsuya Kimata^c, Shunya Yamamoto^a,
Daiju Matsumura^d, Takayuki Terai^b

^a量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所, ^b東京大学工学系研究科,
^c東京工業大学フロンティア材料研究所, ^d日本原子力研究開発機構物質科学研究センター
^aTakasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, ^bSchool of Engineering, The University of Tokyo, ^cLaboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology, ^dMaterials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency

e-mail: yamaki.tetsuya@qst.go.jp

イオンビーム照射した炭素担体上の Pt ナノ粒子触媒は高い酸素還元反応 (ORR) 活性を示す。このような高活性をもたらしている Pt-C 界面相互作用を調べるため、Ar⁺照射した高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 基板上に Pt ナノ粒子を堆積し、C の K 吸収端における X 線吸収微細構造 (XAFS) を測定した。Pt を堆積する前後のスペクトルを比較した結果、Pt ナノ粒子から炭素担体への電子移動により、C の非占有状態密度が減少していることが示唆された。

Platinum nanoparticle catalysts on the carbon support pre-irradiated with ion beams have a high ORR activity. To investigate the Pt-C interfacial interaction, we prepared Pt nanoparticles on the Ar⁺-irradiated HOPG and measured their XAFS spectra at the carbon K-edge. Spectral comparison between with and without the Pt nanoparticles implied a decrease in the unoccupied density of states due to the electron transfer from the Pt nanoparticles to the carbon support.

Keywords: HOPG, Ion beam, C K-XAFS, Catalyst-support interaction

背景と研究目的

自動車の動力源などとして期待されている固体高分子形燃料電池では、カソードにおける ORR の触媒として、炭素材料に担持された Pt ナノ粒子が用いられている。貴金属である Pt の使用量を低減するために、Pt ナノ粒子の ORR 活性向上を目指す研究が盛んに行われている。

我々はこれまでに、イオンビーム照射により炭素担体に予め原子空孔を導入することで、Pt ナノ粒子触媒の ORR 活性が最大で未照射の場合の 2.4 倍に向上することを見出している[1]。この高活性化には照射欠陥を含む特異な Pt-C 界面における電子的相互作用が関与していると考えられるが、その詳細は明らかではない。そこで本研究では、界面相互作用を調べることを目的として、Pt ナノ粒子触媒を担持する前後における炭素担体の電子状態変化を C の K 吸収端 XAFS 測定によって分析した。

実験

厚さ 1 mm、面積 1×1 cm² の HOPG 基板を炭素担体として使用した。量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のイオン注入装置を用いて、380 keV Ar⁺ を 1.0×10¹⁴ ions/cm² のフルエンスで照射した。この基板上に、高周波マグネトロンスパッタリング法により粒径約 2.5 nm の Pt ナノ粒子を堆積した。

立命館大学SRセンター BL-8 にて、

試料(1) HOPG基板

試料(2) Ar⁺照射したHOPG基板

試料(3) Ar⁺照射後にPt堆積したHOPG基板

のXAFSをCのK吸収端において測定した。X線入射角度を30° (斜入射) と90° (直入射) として、全電子収量法によってスペクトルを取得した。

結果、考察

Fig. 1、2 にそれぞれ斜入射と直入射の条件で取得した XAFS スペクトルを示している。放射光の偏光特性により、斜入射では C 1s 電子が π^* 軌道に励起されることに対応する 285 eV のピークが強調されている一方、直入射では σ^* 軌道への励起に対応する 291 eV のピークが強調されている。

はじめに、Ar⁺照射前後の変化、すなわち試料(1)と試料(2)のスペクトルの差異に着目する。試料(2)のスペクトルでは、285 eV (Fig. 1 参照)、291 eV (Fig. 2 参照) におけるピークの強度がともに低下している。この変化は、C 同士の結合により生じる反結合性軌道の状態密度が減少していることを表すので、イオンビームによって六員環構造が壊されたこと、つまり照射欠陥の形成が確認された。ただし、Fig. 2 の 285 eV 付近において照射後にピーク強度が増しているのは、イオンビーム照射による HOPG 基板表面の配向性低下に起因していると考えられる。

次に、試料(2)から試料(3)へのスペクトル変化に注目する。興味深いことに、HOPG 表面の一部に Pt 堆積を施ただけで、285 eV と 291 eV におけるピークの強度が著しく低下した。このような大きな強度変化から、Pt ナノ粒子と HOPG 基板との間に強い相互作用が働いていることがわかった。この結果は、Ar⁺照射 HOPG の C への電子移動により Pt の 5d 電子が減少していることを示す Pt L₃ 吸収端 XAFS スペクトル[2]とよく整合している。Fig. 2 の 288 eV 付近で強度が増していることは、Pt-C 間の共有結合による反結合性軌道の形成に対応している可能性がある。

電子移動を伴う界面相互作用が Pt の電子状態に及ぼす影響を密度汎関数理論に基づいてシミュレーション計算したところ、炭素担体に格子空孔が導入された場合、Pt d 電子の平均エネルギーである d バンドセンターが約 0.2 eV 低下することが明らかになった[3]。これにより Pt-O 間の反応性が低下し、ORR の律速過程である酸素種の Pt 触媒表面からの脱離[4]の速度が高まることが、ORR 活性の向上をもたらしていると考えられる。

参考文献

- [1] 垣谷健太、木全哲也、八巻徹也、寺井隆幸、放射線と産業 141 (2016) 29.
- [2] 八巻徹也、垣谷健太、木全哲也、山本春也、松村大樹、下山巖、田口富嗣、寺井隆幸、電気化学会第 85 回大会講演要旨集 2A05.
- [3] K. Kakitani, T. Kimata, T. Yamaki, S. Yamamoto, T. Taguchi, T. Kobayashi, W. Mao, and T. Terai, Surf. Coat. Technol. (in press).
- [4] V. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, and J.K. Nørskov, Angew. Chem. 118 (2006) 2963.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- [1] 八巻徹也、垣谷健太、木全哲也、山本春也、松村大樹、下山巖、寺井隆幸: イオンビームによる炭素担体の格子欠陥を利用した Pt ナノ微粒子触媒の作製: X 線吸収微細構造測定, 電気化学会第

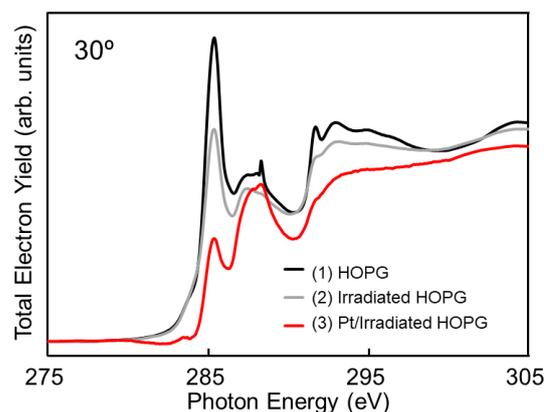


Fig. 1. C K-edge XAFS spectra recorded at grazing X-ray incidence.

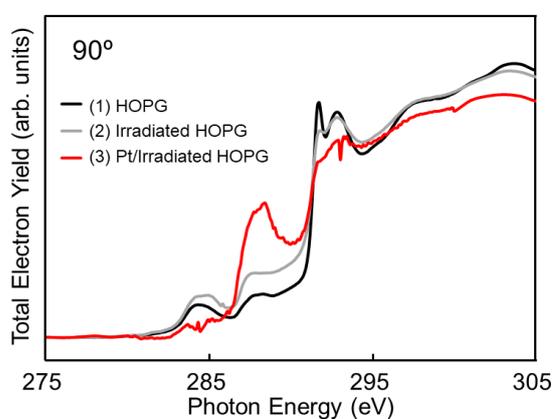


Fig. 2. C K-edge XAFS spectra recorded at normal X-ray incidence.

85 回大会, 東京, 3 月(2018) 2A05.

[2] 垣谷健太, 木全哲也, 八巻徹也, 山本春也, 田口富嗣, 下山巖, 松村大樹, 岩瀬彰宏, 小林知洋, 毛 偉, 寺井隆幸: イオンビーム照射した炭素担体上の白金ナノ粒子 (2) X 線吸収微細構造測定による局所構造分析, 日本原子力学会 2018 年春の年会, 大阪, 3 月(2018) 2I10.

- 固体高分子形燃料電池の電極触媒としての応用を見据えている。