イオンビーム照射グラッシーカーボンに担持した白金ナノ微粒子触媒：密度汎関数理論計算による電子構造解析

Platinum nanoparticle catalysts supported on ion-beam-irradiated glassy carbon: electronic structure analysis by density functional calculation

*垣谷 健太[1]，木全 哲也[1]，八巻 徹也[2]，山本 春也[2]，毛 偉[1]，寺井 隆幸[1]，小林 知洋[3]
[1]東京大学大学院，[2]量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所，[3]理化学研究所

イオン照射したグラッシーカーボン上の白金ナノ微粒子は、未照射の場合に比べて、酸素還元触媒として高い活性を示す。本研究では、そのメカニズム解明を目指し、密度汎関数法による電子構造解析を行った。

キーワード：密度汎関数理論，イオンビーム，白金ナノ微粒子，グラッシーカーボン，酸素還元触媒

1. 緒言

固体高分子形燃料電池におけるカソードの酸素還元反応（ORR）触媒として、高い活性と耐久性を持つ白金(Pt)ナノ微粒子が求められている。我々はこれまでに、380 keV の Ar イオンを照射したグラッシーカーボン（GC）基板上の Pt ナノ微粒子が、未照射の基板上と比べて高活性であることを見出している[1]が、その詳細な機構は明らかになっていない。そこで本研究では、照射欠陥を導入した GC 上の Pt ナノ微粒子に対して、電子構造を密度汎関数理論（DFT）に基づき解析し GC の欠陥構造が及ぼす影響を調べた。

2. 計算

本研究では、GC の深さ方向に格子空孔を形成するというイオンビームの特徴[2]を反映させるため、従来[3]とは対照的に、三層のグラファイト構造（PG）を採用した。その直上に正二十面体の Pt_{13} クラスターを（面を下に向けて）配置し、図 1 のような計算モデルを作成した。GC の最下層は完全なグラファイト層とし、その上の二層における層内の単空孔と二重空孔、及び層間欠陥[4]など、図 1 に示される 5 つの欠陥構造を考慮した。DFT 計算には Vienna Ab-initio Simulation Package （VASP）を使用し、交換相関汎関数に一般化勾配近似を適用した。カットオフエネルギーは 400 eV とした。

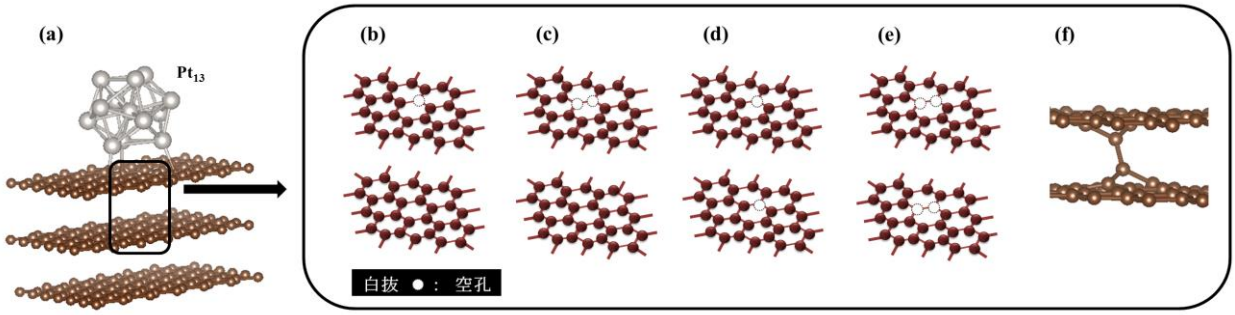


図 1: (a)PG 上の Pt_{13} のモデルと欠陥構造のモデル（(b)SV、(c)DV 、(d)2SV 、(e)2DV、(f)IDV）

3. 結果・考察

GC に近い 3 つの Pt 原子と C 原子との距離の平均値を $d_{Pt\text{-}C}$ とする。欠陥を有する GC 上では $d_{Pt\text{-}C}$ が短縮する傾向があり、強固な Pt-C 結合の形成を示唆している。また、特に複数の空孔を有する DV と 2SV と 2DV の構造では、無欠陥の PG 上と比べて Pt_{13} の d バンドセンター（フェルミ準位以下の d 電子のエネルギーの平均値）が低下していた。E_d と ORR 活性の関係については当日報告する。

参考文献

[1] 木全，加藤，八巻，山本，箱田，小林，鈴木，寺井，日本原子力学会 2015 年春の大会予稿集，M23
[2] D. G. McCulloch, S. Prawer and A. Hoffman, Phys. Rev. B 50, 5905-5917 (1994).
[3] D. H. Lim and J. Wilcox, J. Phys. Chem. C 116, 3653-3660 (2012).
[4] R. H. Telling, C. P. Ewels, A. A. El-Barbary and M. I. Heggie, Nature Mater. 2, 333-337 (2003).

*Kenta Kakitani[1], Tetsuya Kimata[1], Tetsuya Yamaki[2], Shunya Yamamoto[2], Wei Mao[1], Takayuki Terai[1] and Tomohiro Kobayashi[3]
[1]U.Tokyo, [2]QST, [3]RIKEN