

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

Platinum nanoparticles on an ion-beam-irradiated carbon support
(2) An X-ray absorption study

*垣谷 健太^{1,2}, 八巻 徹也², 木全 哲也³, 山本 春也², 松村 大樹⁴, 下山 巖⁴, 田口 富嗣²,
寺井 隆幸¹

¹東京大学, ²量子科学技術研究開発機構, ³東京工業大学, ⁴日本原子力研究開発機構

白金ナノ粒子触媒の酸素還元反応活性と耐久性は、炭素担体へのイオンビーム照射により向上する。このメカニズム解明を目指して、白金 (Pt) L₃端と炭素 K 端において X 線吸収微細構造 (XAFS) を測定した。

キーワード: イオンビーム, 照射欠陥, 白金 (Pt) ナノ粒子触媒, X 線吸収微細構造 (XAFS)

1. 緒言

イオン照射欠陥を導入したグラッシーカーボン上の Pt ナノ粒子触媒が高い酸素還元活性と耐久性を有することを前発表で報告した。本発表では、このような触媒高性能化のメカニズム解明に不可欠な Pt-C 界面の局所構造を分析するため、XAFS 測定を行った。

2. 実験

前発表と同様に作製した照射試料と未照射試料を大気下に保持し、その Pt L₃端 XAFS 測定を SPring-8 BL-14B1 で蛍光法により行った。高真空下の炭素 K 端 XAFS 測定は、炭素担体に高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 基板を用い、立命館大学 SR センター BL-8 において電子収量法で行った。

3. 結果および考察

Pt L₃端 XAFS スペクトルから抽出した EXAFS 振動をフーリエ変換することで図 1 の動径分布関数を得た。この動径分布関数の解析から、Pt-Pt 結合長が未照射試料では 2.78 Å であるのに対して照射試料では 2.71 Å であることが分かった。

一方、図 2 の炭素 K 端 XAFS スペクトルでは、HOPG の照射によって、1s→π*遷移に由来する 285 eV 付近のピークが減少し欠陥形成という構造変化が確認できた。興味深いことに、照射 HOPG に Pt を堆積すると、同ピークがさらに減少した。これは Pt から炭素担体への電子移動により π*の非占有状態密度が減少したことに起因している。密度汎関数理論計算から、この電子移動で Pt d 電子の平均エネルギーが低下することが分かり、その結果として大気中酸素の表面吸着が抑制されたことが上記の Pt-Pt 結合短縮化に対する説明として考えられた。

以上から、炭素担体へのイオンビーム照射による欠陥導入が Pt ナノ粒子から炭素担体への電子移動を促進することによって、Pt-Pt 結合長の短縮という特異な局所構造がもたらされていることが明らかになった。この局所構造と触媒性能との関連性については当日報告する。

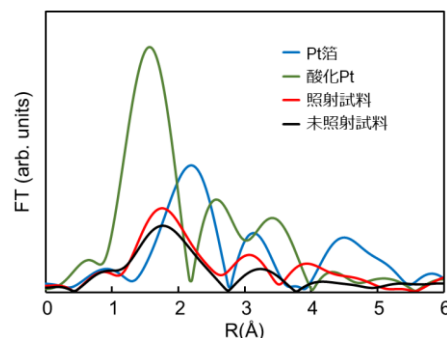


図 1 : Pt L₃端 XAFS により導出した動径分布関数

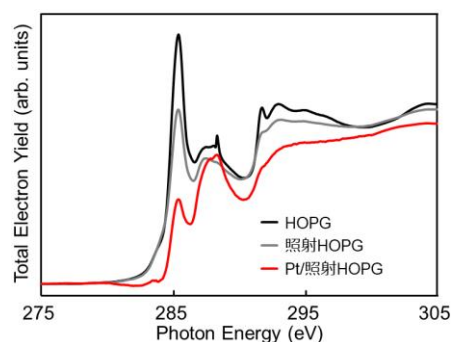


図 2 : 炭素 K 端 XAFS スペクトル

*K. Kakitani^{1,2}, T. Yamaki², T. Kimata³, S. Yamamoto², D. Matsumura⁴, I. Shimoyama⁴, T. Taguchi², and T. Terai¹

¹U Tokyo, ²QST, ³Tokyo Tech., ⁴JAEA