

イオンビーム照射した炭素担体と白金ナノ微粒子との界面電子構造

Electronic structure of the interface between ion-beam-irradiated carbon support and platinum nanoparticles



東大院工¹, 量研機構高崎研², 理研³ ○(M1C)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

U Tokyo¹, QST², RIKEN² ○(M1C)Kenta Kakitani¹, Tetsuya Kimata¹, Tetsuya Yamaki²,
Shunya Yamamoto², Wei Mao¹, Takayuki Terai¹, Tomohiro Kobayashi³

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

固体高分子形燃料電池におけるカソード触媒として、高い酸素還元反応 (ORR) 活性及び耐久性を持つ白金 (Pt) ナノ微粒子が求められている。我々はこれまでに、予め 380 keV の Ar イオンを照射したグラッシーカーボン (GC) 基板上に担持された Pt ナノ微粒子が、未照射の基板上と比べて高い ORR 活性を示すことを見出している[1]。この ORR 活性の向上は、イオン照射 GC が Pt ナノ微粒子の電子構造に影響を及ぼしていることを示唆しているが、その詳細なメカニズムは明らかになっていない。そこで本研究では、高活性化メカニズムの解明を目指し、密度汎関数理論 (DFT) に基づき欠陥構造を含む GC と Pt ナノ微粒子との界面電子構造を解析した。

エネルギーが百 keV 級の重イオンビームは、GC 最表面に加えて飛程内のより深い部分にも欠陥を導入することが可能である[2]。本研究では、この特徴を反映し、三層からなるグラファイト構造と既報[3]で想定される欠陥構造によりイオンビーム照射 GC を模擬した上で、その直上に正二十面体構造の Pt₁₃ クラスターを配置した計算モデルを得た。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 (GGA) を適用した。

得られた Pt₁₃ クラスターの d バンド電子の状態密度 (DOS) を Fig. 1 に示す。無欠陥の GC 上に担持された Pt₁₃ (b) では、孤立状態 (a) と比較して、d バンド電子が連続的な状態を取っていることがわかる。このような非局在化は界面における Pt-C 結合の形成を示唆している。また、(c) のように表面二層にそれぞれ二重欠陥 (double vacancy defects) を有するグラファイト上に担持された場合、フェルミ準位 ($E_d - E_f = 0$) 以下にある d 電子の平均エネルギー、いわゆる d バンドセンターが (b) と比較して 0.05 eV 低下した。d バンドセンターの低下は ORR 活性の向上をもたらす[4]ことから、グラファイト構造中の照射欠陥と Pt ナノ微粒子の高活性化との強い相関を示す結果と考えられる。

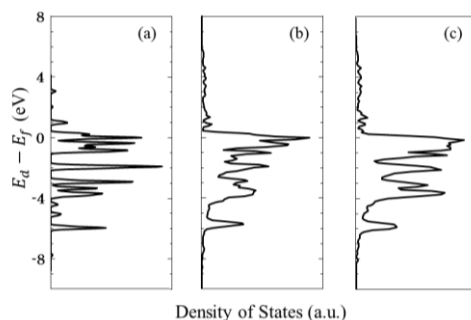


Fig. 1. The density of states (DOS) projected onto the d-orbital for (a) isolated Pt₁₃, (b) Pt₁₃ on pristine graphite and (c) Pt₁₃ on graphite with double vacancy defects in first and second layers.

- [1] 木全, 加藤, 八巻, 山本, 箱田, 小林, 寺井, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集, 14p-4E-8.
- [2] D. G. McCulloch, S. Prawer and A. Hoffman, Phys. Rev. B 50, 5905-5917 (1994).
- [3] E. H. Åhlgren, J. Kotakoski and A. V. Krasheninnikov, Phys. Rev. B 83, 115424 (2011).
- [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, 2963-2967 (2006).