

## 炭素担体へのイオン照射による Pt ナノ微粒子触媒の活性向上： 界面構造に XAFS 測定で迫る

Activity enhancement of Pt nanoparticle catalysts by the ion-irradiated carbon supports:  
Clarification of the interfacial structures by XAFS measurements

東大院工<sup>1</sup>, 防衛装備庁陸装研<sup>2</sup>, 量研機構<sup>3</sup>, 原子力機構<sup>4</sup>, 阪府大院工<sup>5</sup>, 理研<sup>6</sup>

○木全 哲也<sup>1,2</sup>, 垣谷 健太<sup>1,3</sup>, 山本 春也<sup>3</sup>, 田口 富嗣<sup>3</sup>, 松村 大樹<sup>4</sup>

下山 巖<sup>4</sup>, 岩瀬 彰宏<sup>5</sup>, 小林 知洋<sup>6</sup>, 八巻 徹也<sup>3</sup>, 寺井 隆幸<sup>1</sup>

UTokyo<sup>1</sup>, ATLA<sup>2</sup>, QST<sup>3</sup>, JAEA<sup>4</sup>, OPU<sup>5</sup>, RIKEN<sup>6</sup>

○Tetsuya Kimata<sup>1,2</sup>, Kenta Kakitani<sup>1,3</sup>, Shunya Yamamoto<sup>3</sup>, Tomitsugu Taguchi<sup>3</sup>, Daiju Matsumura<sup>4</sup>,  
Iwao Shimoyama<sup>4</sup>, Akihiro Iwase<sup>5</sup>, Tomohiro Kobayashi<sup>6</sup>, Tetsuya Yamaki<sup>3</sup>, Takayuki Terai<sup>1</sup>

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

固体高分子形燃料電池は、小型かつ低温作動といった特長を有していることから、分散型電源としての普及が期待されている。その構成要素であるカソード側の酸素還元反応 (ORR) 触媒には、ナノサイズの Pt 微粒子が炭素材料に担持された状態で用いられる。高コストの原因となっている貴金属の使用量を低減するため、高い活性を有する Pt ナノ微粒子の開発が求められている。高活性化に向けた試みとして、Pt ナノ微粒子と炭素材料の界面で発現する Pt-C 相互作用の利用が検討されている。ここで、Pt-C 相互作用とは、Pt d 電子軌道から C π 電子軌道への電荷移動により形成される Pt-C 結合である。Pt-C 結合は、担体の格子欠陥によって形成され、Pt ナノ微粒子の ORR 活性も向上させることが理論計算によって予測されているが、それらを実験で実現した報告例はない。そこで我々は、イオン照射により炭素担体に密度を制御して欠陥導入し、Pt-C 結合の形成を通じた Pt ナノ微粒子の高活性化を発想するに至った。

380 keV Ar<sup>+</sup> を  $1.0 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> のフルエンスで照射したグラッシーカーボン (GC) 基板上に Pt ナノ微粒子を堆積した。この Pt ナノ微粒子の化学状態を X 線光電子分光で分析したところ、狙い通り Pt/GC 界面に Pt-C 結合を形成していることが分かった[1]。電気化学評価では、図 1 に示すように Ar イオン照射に伴って活性化支配電流密度  $i_k$  が向上し、照射基板上の Pt ナノ微粒子は未照射基板上に比べ最大で約 2.5 倍高い ORR 活性を示した[2]。

このような界面構造が、どのようにして ORR 活性の向上に寄与するのかを明らかにするため、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。図 2 は照射基板上の Pt ナノ微粒子に対する Pt L<sub>3</sub> 吸収端の XAFS スペクトルである。Ar イオン照射による whiteline 強度の減少は、照射基板上の Pt ナノ微粒子が未照射基板上に比べ酸化しにくい化学状態であることを示している。つまり、Ar イオン照射による Pt-C 結合の形成が Pt ナノ微粒子を酸化しにくい状態に変化させ、結果として ORR 活性が向上することを明らかにした[3]。また、構造パラメータの解析から Pt ナノ微粒子における Pt-Pt 結合距離の短縮も見出され、Ar イオン照射による特異な界面構造が Pt ナノ微粒子の構造に大きく影響を及ぼすことも示唆された。

我々は、高活性をもたらした Pt/GC 界面の電子的相互作用の本質が、Ar イオン照射担体の潜在可能性にあると考えている。今後は、照射欠陥を含む炭素担体について、量子構造に着目した研究にも展開したい。

[1] T. Kimata, S. Kato, T. Yamaki et al., *Surf. Coat. Technol.* **306** (2016) 123-126.

[2] 垣谷, 木全, 八巻ら, 放射線と産業 **141** (2016) 29-31.

[3] 木全, 垣谷, 山本ら, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 15p-P11-4.

\*発表内容は筆頭著者が東京大学修士課程在学時に実施した成果であり、防衛装備庁陸上装備研究所 (現所属) における職務とは無関係である。

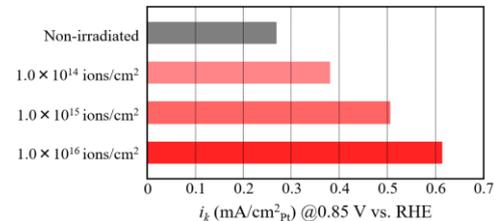


Fig. 1. Current densities of the Pt nanoparticles of GC substrates irradiated with Ar ions.

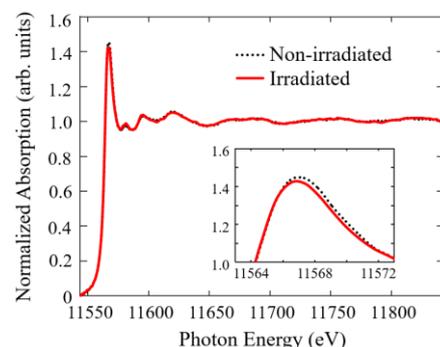


Fig. 2. XAFS spectra of the Pt L<sub>3</sub>-edge. (Inset: an enlarged view of the whiteline peaks.)