

## 有限サイズグラフェンの燃料電池触媒 サポート材料への応用：計算化学からの視点

(京都工芸繊維大\*・長崎総合科学大\*\*)

湯村尚史\*・木村圭介\*・小林久芳\*・田中僚\*\*・奥村典男\*\*・山邊時雄\*\*

【緒言】燃料電池の負極材料には、グラファイトに担持された白金触媒が用いられている。この負極での触媒反応は、水素分子の H-H 結合が解裂することで開始され、その後、陽極側へ水素イオンと電子が移動する。この燃料電池の性能に関する問題点は、隣り合う白金クラスターが融合し触媒活性が失われることである。この触媒失活を防ぐ方法として、グラファイトと白金との相互作用を強めることが挙げられる。これを達成するため、有限サイズグラフェンを触媒サポート材料として用いる試みが最近行われている。この試みは、有限サイズグラフェンの端にフロンティア軌道が局在化する時のみ有用であり、これを満たす炭素クラスター構造の解明が求められる。この時有限サイズグラフェンは、燃料電池触媒サポート材料として“水素分子活性化反応を妨げないこと”および“小さな HOMO-LUMO ギャップを有すること”を満たすことが必須である。そこで本研究では、燃料電池サポート材料になりうる有限サイズグラフェンの構造を探るため、量子化学計算を行った。

【計算方法】本研究では白金クラスターと有限サイズグラフェンとの相互作用を定量化するため密度汎関数法計算（汎関数；B3LYP 及び PW91 汎関数）を行った。白金クラスターとして、小さな Pt<sub>5</sub> および Pt<sub>6</sub> クラスターを採用した。基底関数は、白金原子には有効内核ポテンシャルを用いた SDD 基底を、炭素および水素原子には 6-31G\* 基底を用いた。また、有限サイズグラフェンのサイズ効果を考察するため、周期的境界条件を考慮した密度汎関数法計算も行った。さらに本研究では、白金クラスター上での水素分子活性化反応についても考察を行った。ここで、白金クラスターによる水素分子活性化反応機構の追跡には極限的反應座標を、炭素表面に担持された白金での反応機構にはミニマムエネルギーパスを用いた。

【結果】一般にグラフェンは半金属的性質を示すことが知られている。このため、小さな HOMO-LUMO ギャップを有する炭素クラスターは、グラフェンのユニットセルの対称性を満足する必要がある。この方針に従いクラスターサイズを C<sub>16</sub>H<sub>10</sub> から C<sub>160</sub>H<sub>34</sub> に変化させ、そのギャップを調べた。その結果、炭素数が大きくなるにつれ、HOMO-LUMO ギャップは小さくなった。また、およそ 1 ナノメートルサイズの大きさを持つ C<sub>96</sub>H<sub>26</sub> の場合、その HOMO-LUMO ギャップは 0.35 eV と、グラフェンのそれと近い値になった。この小さなギャップは、フロンティア軌道が端に局在し C-C 結合間の軌道相互作用が存在しないためである。このフロンティア軌道の局在化は、炭素表面上での白金クラスターの安定性にも影響を与える。実際、Pt<sub>5</sub> および Pt<sub>6</sub> クラスターは炭素表面の中央に結合するよりも端に結合したほうが安定で、その差

は 5.4 ~ 26.4 kcal/mol であった。特に図 1 に示す構造は、端の効果により白金クラスターとの結合が安定化され、さらに小さな HOMO-LUMO ギャップが保持されたものである。

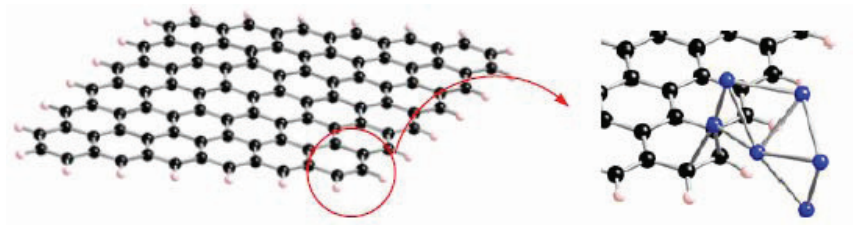


図 1  $C_{96}H_{26}$  とその端に  $Pt_6$  が結合した最適化構造。

この構造 ( $Pt_6-C_{96}H_{26}$ ) において白金上での水素分子活性化反応の追跡を行った。図 2 に  $Pt_6-C_{96}H_{26}$  に触媒される H-H 結合 ( $D_{H-H}$ ) 解裂反応のエネルギー変化を示す。この図の点線は、 $Pt_6$  単体における水素分子活性化の活性化エネルギーである。図 2 より、この触媒反応は活性点によらず自発的に進行することが分かった。特に、活性点が  $C_{96}H_{26}$  表面に近い場合、その活性化エネルギーは、 $Pt_6$  単体そのものよりも低くなることが分かった。この結果は、グラフェン担持は水素分子活性化を妨げるのではなく、むしろ促進する効果を有することを意味する。以上の結果、有限サイズグラフェンが燃料電池触媒際ポート材料として、有望な候補であることが明らかとなった。

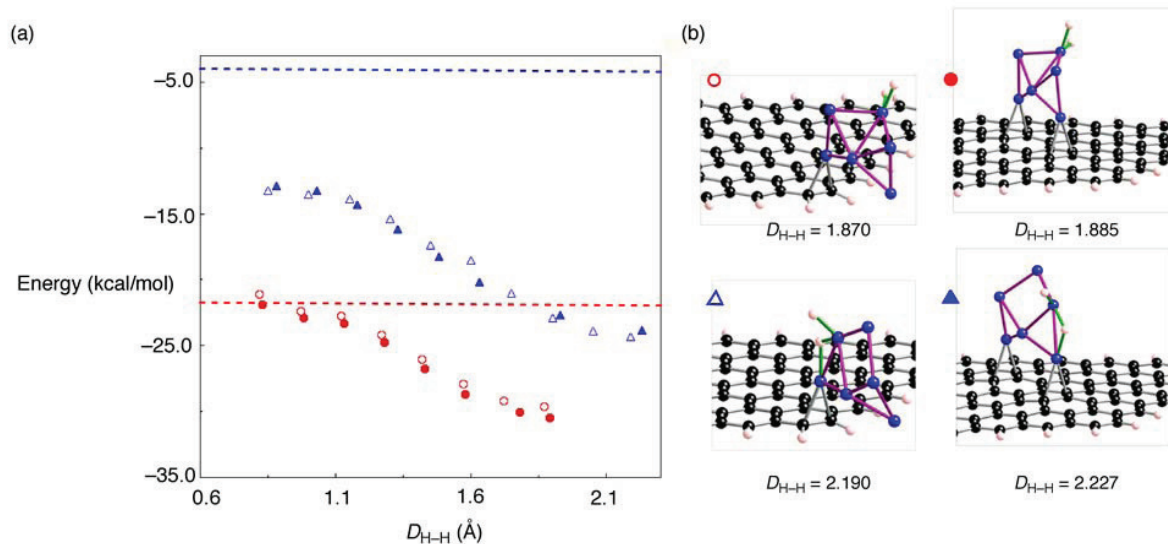


図 2 (a)  $Pt_6-C_{96}H_{26}$  による水素分子 H-H ( $D_{H-H}$ ) 結合解裂のエネルギー変化。基準は  $Pt_6-C_{96}H_{26}$  と水素分子との解離極限。(b)  $Pt_6$  による水素分子活性化後の最適化構造。

### [参考文献]

[1] Yumura, T.; Kimura, K.; Kobayashi, H.; Tanaka, R.; Okumura, N.; Yamabe, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, in press.