

3P095

ナノメートルサイズハイドログラフェンの エッジ構造を利用した酸素分子活性化

(京都工芸繊維大*・長崎総合科学大**)

○湯村尚史*・小林久芳*・山邊時雄**

【緒言】燃料電池の正極材料には、今までのところ白金触媒が用いられている。しかし白金は高価かつ希少であり、燃料電池構築におけるコスト削減のため代替触媒の探索が行われている。その一例として高須らは、酸素還元反応においてシルク由来の活性炭が触媒作用を示すと報告している[1]。さらに活性炭に含有される少量の窒素原子が触媒機能発現に不可欠であることも提案している。しかし、シルク由来活性炭の触媒機能がどのように発現されるか、また触媒機能発現における窒素原子の役割に関する原子レベルでの理解は不十分である。そこで本研究では、活性炭の素片をナノメートルサイズグラフェンでモデル化し、酸素還元反応の第一段階、酸素分子吸着に関する知見を量子化学計算により得た。

【計算方法およびモデル】電極触媒として用いられる活性炭の素片は、グラフェンのゼロギャップに匹敵する小さな HOMO-LUMO ギャップを有する必要がある。我々は以前の研究により、菱形をとるナノメートルサイズグラフェンが、比較的小さな HOMO-LUMO ギャップを有することを示している [2]。例えば、ジグザグ端を有する C_96H_{26} の HOMO-LUMO ギャップは 0.35 eV である。そこで本研究では、 C_96H_{26} の一つまたは二つの炭素原子を窒素原子に置換することで窒素含有炭素素片 ($NC_{95}H_{26}$ および $N_2C_{94}H_{26}$) を構築した。その後、これら窒素置換および無置換有限グラフェンモデルと酸素分子との相互作用を密度汎関数法計算 (汎関数; B3LYP) で調べた[3]。ここで扱う全原子の基底関数として 6-31G* 基底を用いた。

【結果】

[a] C_96H_{26} , $NC_{95}H_{26}$ および $N_2C_{94}H_{26}$ の電子状態。

ナノメートルサイズ C_96H_{26} の基底状態に関する知見を密度汎関数法計算によって得た。その結果、スピン三重項状態が基底状態であることが分かった。この時、スピン密度はジグザグ端に局在している。次に、窒素置換有限グラフェンの電子状態を議論する。密度汎関数法計算の結果、図1の青色で示す位置が、エネルギー的に有利な置換位置であることが分かった。この置換サイトは比較的ジグザグ端に近い。これら $NC_{95}H_{26}$ および $N_2C_{94}H_{26}$ の最安定構造の基底状態は、それぞれスピン二重項状態および三重項状態であった。この時、窒素置換グラフェンのスピン密度はジグザグ端に局在しているものの、そのスピン密度分布は C_96H_{26} のものと多少異なっていた。この差異は、フロンティア軌道パターンが窒素置換で変調されることに起因する。

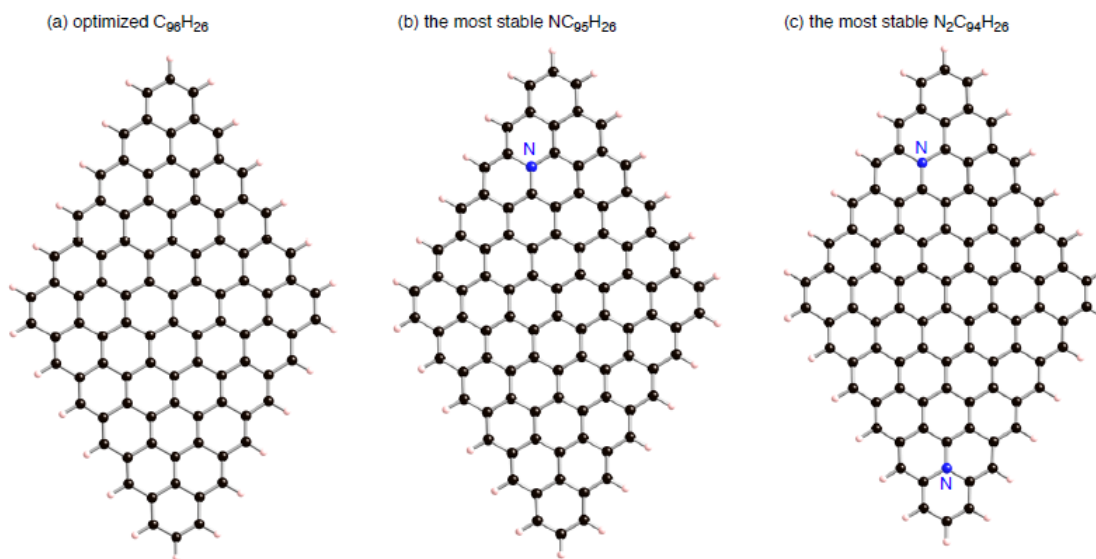


図 1 $C_{96}H_{26}$, $NC_{95}H_{26}$ および $N_2C_{94}H_{26}$ の最適化構造.

[b] $C_{96}H_{26}$, $NC_{95}H_{26}$ および $N_2C_{94}H_{26}$ への酸素分子吸着.

上記の結果から、窒素置換および無置換有限グラフェンはそのジグザグ端にラジカル性を有することが明らかとなった. このため有限グラフェンは酸素分子を捕捉し, $O=O$ 結合を活性化する可能性がある. この予測に従い我々は密度汎関数法による構造最適化を行い, その結果, 有限グラフェンへの酸素分子の結合様式が二種類あることを見いだした (図 2). 一つ目は, 有限グラフェンのジグザグ端と酸素分子との間に一本の $C-O$ 結合が生じる構造であり (ポーリング型), もう一つは, 二本の $C-O$ 結合が生じる構造である (橋架け型). 密度汎関数法計算の結果, ポーリング型構造は橋架け型構造よりもエネルギー的に有利であることが分かった. これらの酸素分子の結合様式の違いは, 酸素原子のスピンドensityにも影響を与える. 実際, ポーリング型で吸着した酸素分子には, スピンドensityが保持された酸素原子が存在するものの, 橋架け型で吸着した酸素分子のスピンドensityは消滅する. ポーリング型で吸着した酸素分子はエネルギー的に有利で, しかもラジカル酸素原子を保持するため, さらなる酸素還元反応を促進させる可能性がある.

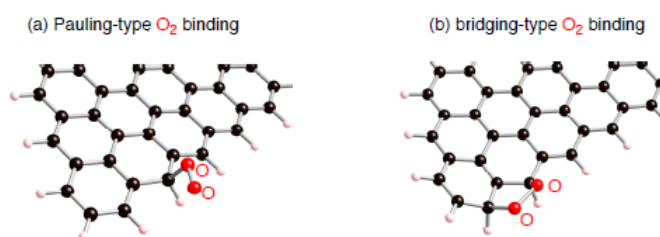


図 2 ナノメートルサイズグラフェンへの酸素分子の吸着. (a) ポーリング型構造. (b) 橋架け型.

[参考文献]

- [1] T. Iwazaki, H. Yang, R. Obinata, W. Sugimoto, and Y. Takasu, *J. Power Sources* **195**, 5840 (2010).
- [2] T. Yumura, K. Kimura, H. Kobayashi, R. Tanaka, N. Okumura, and T. Yamabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8275 (2009).
- [3] T. Yumura, H. Kobayashi, T. Yamabe, in revision.