

## 窒化タンタルの表面酸化反応と触媒活性変化の理論的研究

(東大院工) ○渡部絵里子、牛山浩、山下晃一

## 1. 背景

燃料電池は、高効率でクリーンなエネルギー源として注目されている。中でも、固体高分子形燃料電池 (PEFC) は高出力で作動温度が低いため、自動車への搭載や家庭用電子機器の電源として期待されている。PEFC の正極・負極には、触媒として通常白金が用いられている。しかし、白金触媒は高価であり、さらに酸性雰囲気中での活性の低下や正極での酸素還元反応 (ORR) による過電圧の発生などの問題があり、代替材料の開発が望まれている。正極触媒の代替材料の候補の 1 つに遷移金属窒化物が挙げられる。遷移金属窒化物は酸性雰囲気中で安定であり、中でも Ta や Zr などの酸窒化物<sup>1,2</sup>は実験でも ORR 活性が報告されている。

本研究では Ta に注目し、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> の表面状態の違いにより、触媒活性がどのように変化するか理論的に検討した。

## 2. 計算手法

密度汎関数法によって計算を行った。計算パッケージは siesta-2.0.1, siesta-ldau<sup>3</sup> を用いた。交換相関エネルギーは一般化勾配近似 (GGA) を用いて、汎関数は吸着エネルギーの計算に適しているといわれている revPBE を用いた。バンド構造を計算するときのみ+U パラメータを入れ、バルクのバンドギャップが実験値(2.1eV<sup>4</sup>)と一致するようにした。

## 3. 研究内容

## 3-1. 表面の安定性

(100)面・(010)面・(001)面について計算を行った。単位格子を 3 つ積み上げ、それぞれ 20Å の真空層をとり、下 2 層を固定して構造最適化することで図 1 に示すスラブモデルを構築した。表面の安定性を考察するために、以下の式で定義される表面エネルギーを計算した。

$$\text{表面エネルギー} : E_{\text{surf}} = \{E(\text{slab}) - nE(\text{bulk})\} / 2A$$

$E(\text{slab}), E(\text{bulk})$  : スラブモデル及び単位格子の全エネルギー,  $n$  : モデルの構築に用いた単位格子数,  $A$  : 表面積

表面エネルギーは、(100)面が 0.08 eV Å<sup>-2</sup>、(010)面が 0.11 eV Å<sup>-2</sup>、(001)面が 0.10 eV Å<sup>-2</sup> となり、(100)面が最安定となった。以上の考察から、今後の計算では(100)面を用いることにした。

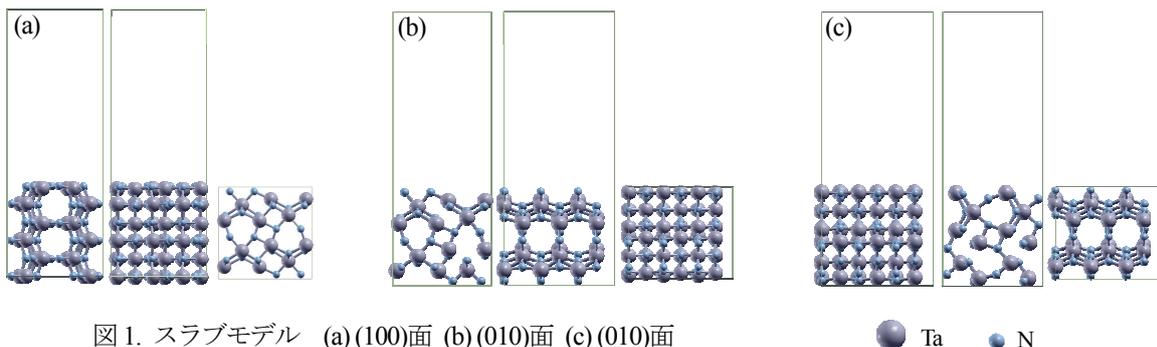


図 1. スラブモデル (a)(100)面 (b)(010)面 (c)(001)面

● Ta ● N

### 3-2. 表面酸素吸着反応

図 2 に示したような、(a)清浄表面 (b)酸素置換表面 (c)窒素欠陥表面を検討することで、酸素の解離吸着の反応活性の違いを考察した。表面はそれぞれスラブモデルの下 2 層を固定して、構造最適化することで構築した。

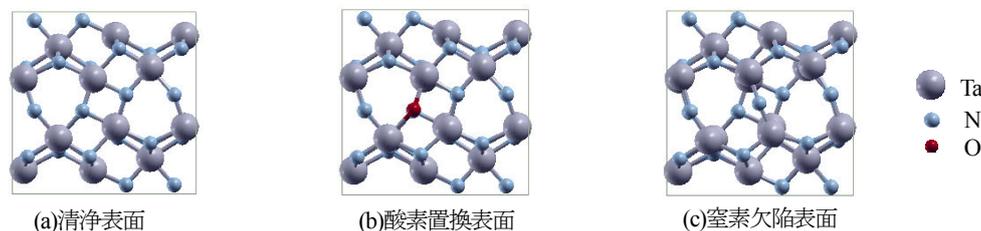


図 2.3 種類の表面構造

3 種類の表面の状態密度は、図 3 (a)~(c)のようになった。横軸がエネルギーで縦軸が状態数である。清浄表面が 1.3 eV のバンドギャップを持つものに対して、酸素置換表面・窒素欠陥表面では Ta の d 軌道がシフトし、バンドギャップが変化している。結果、Valence band maximum (VBM) の主成分は清浄表面は N の 2p 軌道であるのに対して、他の 2 つは Ta の 5d 軌道となった。

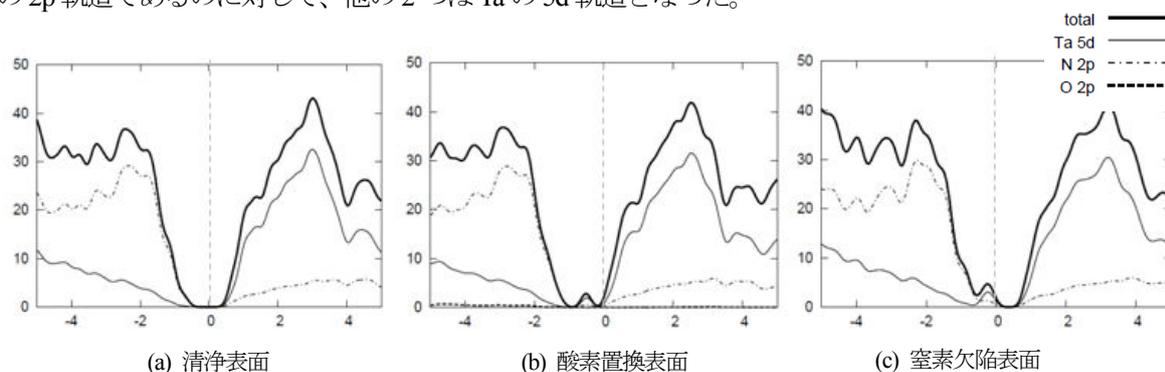


図 3.3 種類の表面の状態密度

次に、表面に酸素を解離吸着させ、吸着エネルギーを計算したところ、清浄表面では-0.4 eV であったのに対して、酸素置換表面・窒素欠陥表面ではそれぞれ-1.5 eV, -2.0 eV と吸着エネルギーが大きくなった。このことから、遷移金属窒化物は表面の構造を少し変えることで、触媒活性が大きく変わることが分かった。こうした考察をもとに、新しい触媒の提案ができると考えられる。

#### 参考文献

1. A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima and K. Ota, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 5442.
2. S. Doi, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) B362
3. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 2745
4. N. Diot, Ph.D Dissertation, University of Rennes 1 (1999) p. 127