

2P127

B,N ドープしたカーボンナノリボンの酸素還元反応に関する量子化学計算

(¹ 北大院総合化学、² 北大院理) 山下 貴司¹、Gao Min²、Andrey Lyalin²、武次 徹也²

Quantum chemical calculations of oxygen reduction reaction on the carbon nanoribbon doped with nitrogen and boron

(Hokkaido Univ.) Takashi Yamashita, Gao Min, Andrey Lyalin, and Tetsuya Taketsugu

【研究背景】

PEFC (固体高分子形燃料電池) などの燃料電池の電極触媒では主に白金が用いられているが、白金は高価であり、更に微量の一酸化炭素存在下で容易に活性を失ってしまうなどのデメリットを持つ。加えて燃料電池のアノードとカソードを比較した場合、反応速度はカソード側の方が圧倒的に遅く、アノードに比べカソードでの反応には多くの白金触媒が必要となるため、カソード側の電極触媒の開発が課題となっている。そこで現在、白金触媒の代替触媒として注目を集めているのがカーボンアロイ材料である。カーボンアロイ材料には、ナノチューブや二次元の周期構造を持つグラフェンに窒素をドーピングしたものが含まれる。これらの材料が酸素還元能を示す要因として、ドナーやアクセプターとなる原子のドーピングやカーボンダイマー欠陥などが鍵を握ると考えられ、第一原理シミュレーションに基づく理論計算も行われているが^{[1][2]}、詳細なメカニズムは未解明である。

本研究ではカーボンアロイ触媒の反応機構への洞察を得ることを目的とし、一次元の周期構造をもつカーボンナノリボンについて一部の炭素を窒素やホウ素に置換したモデルを想定して、酸素分子が吸着して最終的に水分子まで還元される過程を理論計算によりアプローチする。

【計算方法】

ベンゼン環 3 つ分の幅を持つカーボンナノリボンについて、端の炭素原子を窒素原子に置換した系と炭素原子 2 つを窒素原子とホウ素原子に置き換えた系を想定し、周期境界条件により一次元の周期性を考慮した DFT 計算により構造最適化を行い、酸素分子の吸着過程を調べた。ドーピングした窒素原子の周辺に吸着させ、吸着構造、吸着エネルギーの比較を行い、さらに Bader 電荷解析法により各原子の正味電荷とスピン密度を調べた。DFT 法の汎関数には GGA/Wu-Cohen、基底関数には数値局在基底 (DZP) を用い、計算プログラムは SIESTA を利用した。

【結果と考察】

Ikeda らの計算により、酸素分子は窒素原子の隣の原子に強く吸着する傾向があると報告されているので、酸素分子を窒素原子の周辺に近付けて構造最適化計算を行ったところ、

窒素ドーピングしたカーボンナノリボンについて図に示すような2つの構造が得られた。図(a)では酸素分子の一方の酸素原子が窒素の隣の炭素に吸着し、OO結合は弱く活性化され(分子状吸着)、図(b)では酸素分子は強く活性化され、各酸素原子が別の炭素原子に架橋して吸着している(解離吸着)。孤立した酸素分子の結合長 1.24 \AA は、分子状吸着では 1.34 \AA 、解離吸着構造では 1.50 \AA まで伸び、吸着エネルギーはそれぞれ 0.15 eV 、 1.34 eV と計算された。酸素分子のスピン多重度は3重項であるが、分子状吸着構造でBader電荷解析法により正味電荷とスピン密度を計算したところ、ナノリボンから O_2 の反結合性軌道に 0.59 の電子が移動して結合を活性化していること、スピン密度は 0.74 (3重項ではスピン密度2)となることがわかった。酸素分子が窒素ドーピングのナノリボンに吸着する場合は、ナノリボンのスピン多重度は2重項となるので、系全体のスピン多重度は2重項と4重項の状態が吸着過程に関与することになる。酸素分子がナノリボンに近づく過程の各スピン状態のポテンシャル変化、分子状吸着構造から解離吸着構造に至る反応経路など、計算結果の詳細については当日報告する。

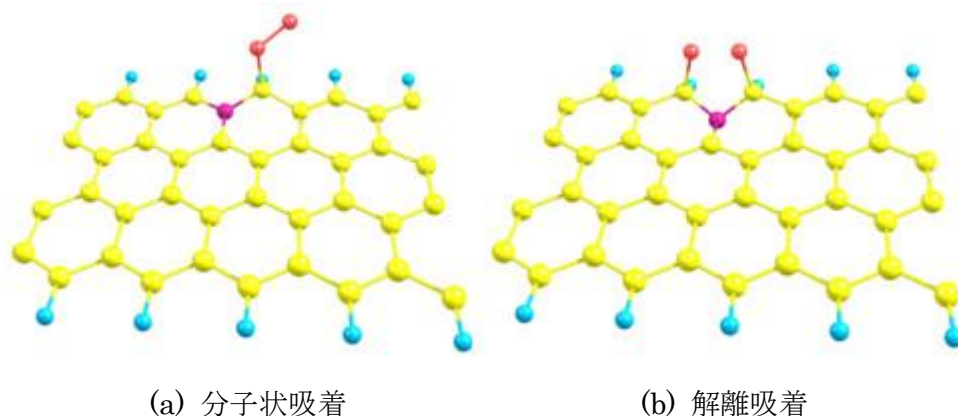


図. 窒素ドーピングカーボンナノリボンに対する酸素の吸着構造

【参考文献】

- [1] T. Ikeda, M. Boero, S. Huang, K. Terakura, and M. Oshima, J. Ozaki, J. Phys. Chem. C, **112**, 14706 (2008).
- [2] T. Ikeda, M. Boero, S. Huang, K. Terakura, and M. Oshima, J. Ozaki; S. Miyata, J. Phys. Chem. C, **114**, 8933 (2010).