

## 窒化タンタル酸素置換表面における酸素還元反応機構の解明

(東大院工) 渡部絵里子, 牛山浩, 山下晃一The mechanism of oxygen reduction reaction on Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> O-substituted surfaces from first principle calculations(University of Tokyo) Eriko Watanabe, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita

## 1. 序

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の正極反応である酸素還元反応 (ORR:  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ ) は、高い過電圧が生じるため触媒が必要であり、現状では白金が使用されている。しかし、白金はコストがかかる上に、酸性雰囲気中での安定性にも問題があるため<sup>1</sup>、代替材料の開発が望まれている。遷移金属窒化物はその候補として注目を集めており、タンタル<sup>2</sup>などの窒化物・酸素窒化物は実験で酸素還元反応の触媒活性が報告されている。しかし、その性能は十分ではなく、さらなる活性の向上が必要である。本研究では、遷移金属窒化物として窒化タンタル(Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>)をとりあげ、さらなる活性の向上を目指し、第一原理計算により、ORRのメカニズムを検討した。

遷移金属窒化物表面では、表面の窒素が一部酸素に置換され、また、多数の欠陥もあると考えられている。そこで、研究の第一ステップとして、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>表面について、酸素置換および窒素欠陥が表面物性に与える影響を考察し、その上で酸素置換表面上でのORRのメカニズムを明らかにする。現在までに明らかになった結果として、表面の構造と反応性の考察、および、ORRの最初の素過程である酸素吸着反応の吸着構造および吸着サイトについて報告する。

## 2. 計算手法およびモデル

計算パッケージはSIESTA<sup>3</sup>を用い、GGA-RPBE汎関数<sup>4</sup>を用いてDFT計算を行った。すべての原子に対してDZP基底関数<sup>5</sup>および、Troullier-Martin型の擬ポテンシャル<sup>6</sup>を用いた。

Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>は(100)面が再安定であることが分かっているため、表面の計算には、(100)面のスラブモデルを用いた。酸素置換表面について置換位置を変えた3種類の表面を、窒素欠陥表面として欠陥位置を変えた2種類の表面を構築した。Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>(100)の清浄表面および、窒素欠陥表面・酸素置換表面の例をそれぞれ図1(a)~(c)に示す。

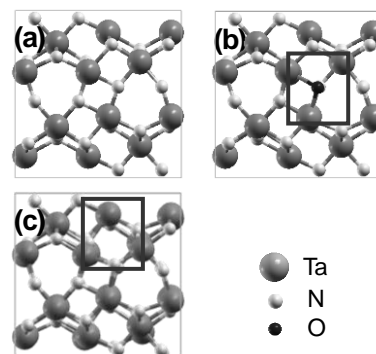


図1 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>(100)面  
(a)清浄表面 (b)酸素置換表面 (黒枠に置換酸素がある) (c)窒素欠陥表面 (黒枠に窒素欠陥がある)

## 3. 結果と考察

## 3-1. 清浄表面・酸素置換・窒素欠陥表面の状態密度

図1に対応する3種類の表面の状態密度(DOS)を図2(a)~(c)示す。清浄表面ではVBMが主にN 2p軌道で構成されているのに対して、酸素置換表面・窒素欠陥表面ではTa 5d軌道で構成されるようになった。また、酸素置換表面および窒素欠陥表面の価電子帯の上端 (VBM) 付近の局所状態密度(LDOS)を図3(a)~(c)に示す。清浄表面では、電子は主に表面Nに分布しているのに対して、酸素置換表面・窒素欠陥表面は表面のくぼみに電子が浸み出す現象が見られ、電子は表面Taに分布するようになった。酸素置換表面では、置換酸素は表面に余剰電子を提供することで表面の反応性を上げるが、図2(b)より、酸素自身の反応性は高くない。酸素は電気陰性度が大きいことから、酸素の置換位置は電子の分布に大きな影響を与え、図3(b)のような電子分布となり、表面Taの反応性を上げることがわかった。窒素欠陥表面では、欠陥による表面構造の変化が大きく、欠陥構造によって電子分布が決まり(図3(c))、表面Taの反応性を上げることがわかった。

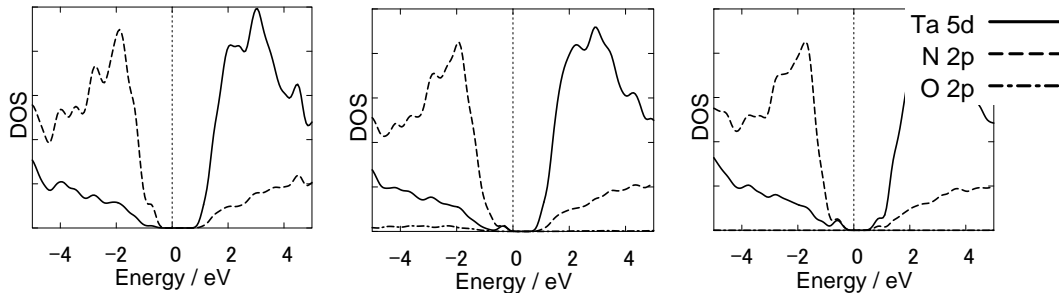


図2 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>(100)面の状態密度 (a)清浄表面 (b)酸素置換表面 (c)窒素欠陥表面

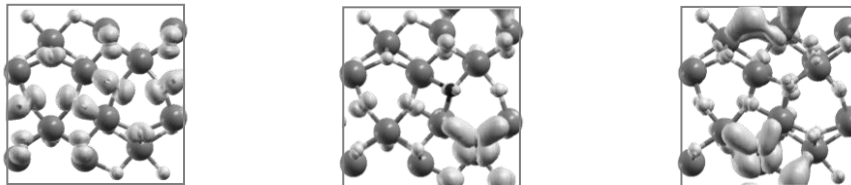


図3 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>(100)面の局所状態密度 (a)清浄表面 (b)酸素置換表面 (c)窒素欠陥表面

### 3-2. 酸素置換表面における酸素吸着反応

酸素吸着反応は、まず分子状吸着(図4)を考え、3種類の構造 (Pauling型, Griffiths型, Yeager型) について計算し、さらにYeager型吸着を前駆体とする解離吸着の活性化エネルギーを計算することで、解離吸着の可能性を検討した。

吸着エネルギーは以下の式で定義され、負で大きい値をとるほど、酸素は安定して吸着する。

$$E_{ad}(O_2) = E(O_2/surf) - \{E(surf) + E(O_2)\},$$

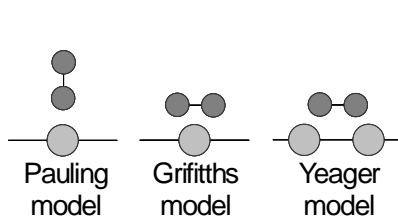


図4 酸素の分子上吸着の構造

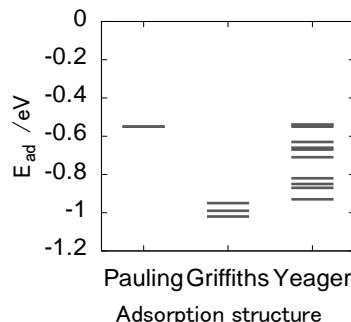


図5 吸着構造ごとの吸着エネルギーの計算結果

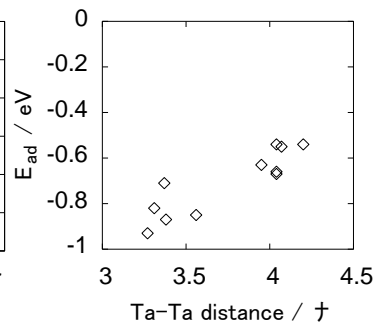


図6 Ta-Ta間距離に対する吸着エネルギーの大きさ

図5に、吸着構造ごとの吸着エネルギーの計算結果を示す。図5より、酸素の吸着構造はGriffiths型・Yeager型吸着が中心であることがわかった。Griffiths型吸着は、吸着サイトごとの吸着エネルギーの分散が小さく、どの表面Ta上にも吸着する可能性があるのに対して、Yeager型は、吸着エネルギーの分散が大きい。図6にYeager型吸着の表面Ta-Ta間距離に対する吸着エネルギーの計算結果を示す。Ta-Ta距離が短いほど酸素は強く吸着することがわかり、Yeager型吸着は、表面Taが密になっているところに特に吸着することがわかった。また、Yeager型吸着を前駆体とする酸素の解離吸着の活性化エネルギーを計算したところ、0.8 eV前後となり、酸素の解離には高いエネルギーが必要なことがわかった。

以上から、酸素の吸着構造・吸着サイトは、表面Ta上へのGriffiths型吸着・Ta-Ta間距離の短い表面TaへのYeager型吸着が主であることが明らかになった。検討したORRのメカニズムについては当日発表する。

## 4. 参考文献

- [1] K. Ota et al, *Electrochim. Acta*, **54** (2008) 455.
- [2] A. Ishihara et al, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) B400.
- [3] J. M. Soler et al, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14** (2002) 2745.
- [4] B. Hammer et al, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 7413.
- [5] E. Artacho et al, *Phys. Status Solidi B*, **215** (1999) 809.
- [6] N. Troullier et al, *Phys. Rev. B*, **43** (1991) 1993.