

3P-120

カーボンアロイ触媒の電子状態と触媒活性に及ぼす置換基効果

(東大院・工) 畑 智行, 牛山 浩, 山下 晃一

CACs electronic state of carbon alloy catalyst and substituent effects on the catalytic activity

(University of Tokyo, Eng) Hata Tomoyuki, Ushiyama Hiroshi, Yamashita Koichi

1 緒言

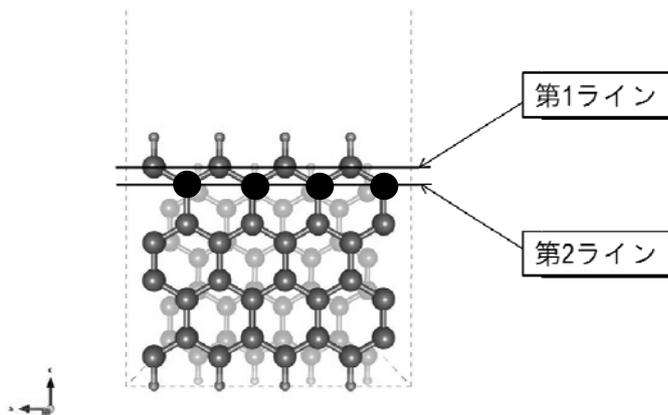
燃料電池とは、水素が酸素によって酸化される際に放出される自由エネルギーを、直接電気エネルギーに変換するデバイスである。近年では非白金系正極触媒の研究が行われており、正極においては、ZrTa酸化物や錯体添加フロン樹脂、炭素素材等が触媒活性を示すことが発見されている。今回は、炭素素材のなかでもグラフェンナノリボンを層状に配置した触媒構造であるカーボンアロイ触媒(CACs) に注目した。

CACs は、酸素のエッジ上への吸着により、酸素還元触媒として働くことが実験から予想されており、代替正極材料として注目されている。正極での酸素還元反応は、CACs への吸着反応と酸素への電子移動反応の二つの素過程に分けられる。後者の電子移動反応が律速であり、よってCACs と吸着酸素のエネルギー準位を比較することで、触媒活性を定量的に評価できることが知られている。また、第一原理分子動力学計算により、CACs の表面を窒素等の他元素で置換することで、触媒活性の上昇が期待される結果が得られている[1][2]。しかし、そもそも酸素がCACs 上に吸着するか否かに関しては、吸着機構が不明瞭なため明確な基準がなく、活性の確認はできても、設計への指針が示されていないのが現状である。以上より、CACs の触媒設計において、酸素還元反応の活性を総括的に評価し設計指針を開発するためには、酸素の吸着機構を知ることが極めて重要である。以上を背景として本研究では、多数の窒素置換CACs触媒モデルに対して第一原理電子状態計算を行い結果を比較することで、CACs の酸素吸着機構及び窒素置換の効果についてより深く理解することを目的とする。具体的には、窒素の置換箇所が吸着機構に与える影響を化学的に評価することを目指した。

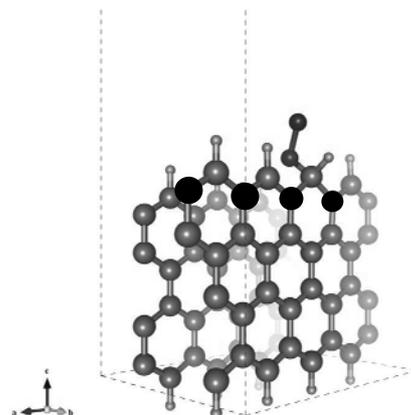
2 方法

今回は、以下のようなCACs モデルを、置換数を変えて計9 種類作成した(図1)。以降はモデルをmodel[置換数-置換箇所] と呼称し、置換箇所の指定には図1のように定義したラインを用いた。例えば図2 の場合は窒素を第2ラインに4置換しているため、model[4D-2L] と呼称する。置換していないCACs はmodel0 とした。先行研究から、第1 ライン置換構造は酸素が吸着しないことが分かっている。CACs 触媒モデルの計算には、密度汎関数法(DFT)、汎関数にはGGA-RPBE、基底関数にはDZP 局在基底を採用し、計算パッケージにはsiesta-2.0.1を用いた。すべてのモデルについて吸着媒単独での状態密度を比較した結果、先行研究における触媒活性の変化に伴うピークシフトが確認できたものの、吸着機構については多くの情報は得られなかった。そのため、CACs モデルに実際に酸素を吸着させ、その状態密度を計算し比較した(図2)。先行研究で発見された素過程の通り[1]、エッジ端

の炭素に酸素が吸着することで反応が進行すると仮定している。また状態密度のピークに対応する軌道を調べ、酸素の分子軌道と吸着媒との相互作用を調べることで、吸着機構とその変化を説明した。



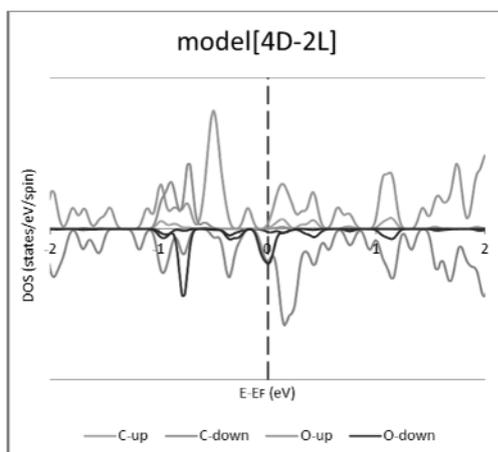
(図1：置換モデル)



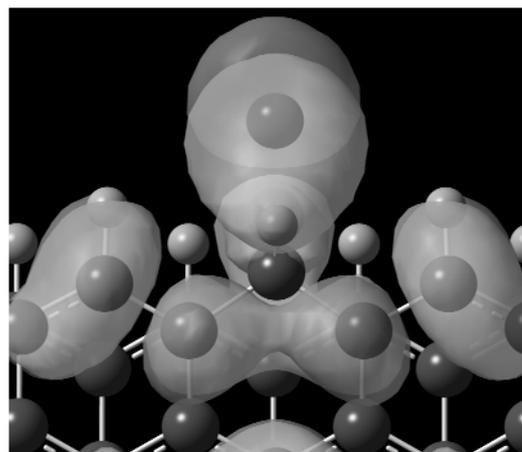
(図2：酸素吸着モデル)

3 結果

モデルに対し酸素を吸着させたところ、先行研究と同様に第1ライン置換構造は酸素が吸着しなかったのに対して、第2ライン置換構造には酸素が吸着した(図2)。また、model0に対しても酸素は吸着した。計算結果の考察には、置換の影響が顕著だろうとの考えから、まず4置換モデルを用いた(図3)。酸素分子単体とのエネルギーを比較することにより、CACsのFermi エネルギー近傍の軌道と相互作用している軌道は、酸素の $1\pi_g^*$ 軌道であると分かった。状態密度のピークに対応する軌道を見ていくと、Fermi エネルギー近傍においてエッジ上の水素と炭素間の反結合性軌道や、吸着スポット上に状態がない非結合性軌道を見ることができた。また両モデルの状態密度について、酸素の軌道に相当するピークにおける電子の占有状態を調べると、吸着しなかったmodel[4D-1L]では水素炭素間の反結合性軌道(図4)を2電子が占有している一方で、吸着したmodel[4D-2L]では反結合性軌道と非結合性軌道とがFermiエネルギー上で縮退し、電子が分数占有することで、構造が安定化していることが分かった。以上のような酸素分子とCACsの軌道相互作用を、軌道相関図を用いて解析した。



(図3：状態密度図)



(図4：反結合性軌道)

[1] T. Ikeda, M.Boero, S.-F. Huang, et al.: *J. Phys. Chem. C*, 2011.

[2] S.-F. Huang, K. Terakura, T. Ozaki, et al.: *Phys. Rev. B*, 2009.