

## Rhポルフィリン錯体/カーボン電極間相互作用に関する理論研究

産総研・電池技術

○多田幸平, 尾崎 弘幸, 前田 泰, 山崎 眞一, 田中 真悟

### Theoretical investigation on the interaction between Rh porphyrin complex and carbon anodes

○Kohei Tada, Hiroyuki Ozaki, Yasushi Maeda, Shin-ichi Yamazaki, Shingo Tanaka  
*Research Institute of Electrochemical Energy, AIST*

**【Abstract】** The interaction between  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]$  (OEP = octaethylporphyrin) complex and graphite basal surface has been investigated by the DFT calculations and AFM observation, and the stable structure has been determined. The result of DFT calculation shows that there is no chemisorption structure of  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]/\text{graphite}$ . On the other hand, the stable physisorption structure has been obtained by DFTD calculation with dispersion force (DFTD). These results indicate that the dominant interaction between the complex and graphite basal surface is van der Waals interaction. Similar results are obtained by the AFM observation of  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]/\text{HOPG}$ , the complexes aggregate on the surface. The electronic structure of  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]/\text{graphite}$  has been investigated, and it has been turned out that the LUMO possesses Rh-C bonding and Rh-Cl anti-bonding orbital. Then, it has been assumed that Rh-C bond is created and Cl anion desorbs under reducing condition.

**【序】** 固体高分子型燃料電池 (PEFC) のアノード用触媒として使用される白金には、改質ガス中の CO ガスによって被毒され活性が低下するという問題がある。従来、この CO 被毒は Ru との合金化で対処してきたが、Pt-Ru 合金であっても 500 ppm 以上の CO 濃度で被毒が起こってしまうこともあり、そのさらなる改良が望まれている。

一方、Rh ポルフィリン錯体は CO を電気化学的に酸化して電子を取り出すことができる[1]。そして、この触媒能は従来のアノード材料 (炭素電極や Pt-Ru 合金) に担持しても維持される[2]。つまり、従来のアノード材料に対して Rh 錯体のもつ CO 酸化除去機能を付加できるため、新規材料として期待がなされている。

しかし、その詳細機構に関しては未だ不明な点が多く、Rh 錯体と炭素電極の相互作用や担持構造に関しても知見がなかった。そこで、本研究では密度汎関数理論 (DFT) に基づく理論計算と原子間力顕微鏡 (AFM) による測定を用い、graphite 平滑面上での Rh ポルフィリン錯体の構造と、Rh 錯体と graphite の相互作用に関して詳細に検討した。

**【方法 (実験・理論)】** 密度汎関数理論の交換相関汎関数には、PBE を使用した。平面波基底による展開を行い、内殻電子は PAW 法で計算した。計算プログラムには VASP と Advance/PHASE を使用した。Rh ポルフィリン錯体には、 $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]$  錯体 (OEP = octaethylporphyrin) を採用した。計算したモデルの俯瞰図を Fig. 1 に、考察した吸着サイトを Fig. 2 に示した。分散力の補正法には、DFT-D2 のパラメータセットを用いた。

AFM 測定は、Bruker-FastScan システムの PeakForce Tapping モードにより行った。

**【結果・考察】**  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]$ 錯体の化学吸着構造を見積もるため、分散力補正無しでの DFT 法による計算を行った。結合距離およびポルフィリン環の回転角、吸着位置を様々に変化させて計算を行ったが、吸着により安定化を得るような構造は一つも得られなかった。一方、分散力補正を加えることによって安定な吸着構造が得られた。Fig. 3 には、得られた最安定吸着構造を示した。この構造において、化学的相互作用（軌道相関）は 1.05 eV の斥力相互作用であり、物理的相互作用（van der Waals 力）は 3.60 eV の引力相互作用であった。このことは、 $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]$ 錯体と graphite 平滑面の相互作用は物理的相互作用が支配的であることを意味している。

Fig. 4 に、 $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]/\text{HOPG}$  の AFM 像を示す。 $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]$ が凝集している様子が観測される。このことは、 $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]$ は HOPG 上で容易に拡散し凝集することを示唆しており、計算結果と良い一致を示す。

Fig. 5 には  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]/\text{graphite}$  の HOMO と LUMO を示した。 $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]/\text{graphite}$  の占有フロンティア軌道は、HOMO のように反結合性よりの非結合性であり、この結果は  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]$ と graphite 間の化学的相互作用が反発であることを良く説明している。一方、LUMO は Rh-C の結合性軌道と Rh-Cl の反結合性軌道となっている。PEFC のアノードは還元雰囲気下であるので、2 電子還元が起こればこの軌道に電子が入り、Rh-C 結合が形成されて Rh-Cl 結合が切断されると考えられる。したがって、炭素電極への電子の受け渡しに必要な Rh-C 結合の形成と、CO の配位阻害をしている Cl アニオンの脱離には還元条件が必須であることが予想される。

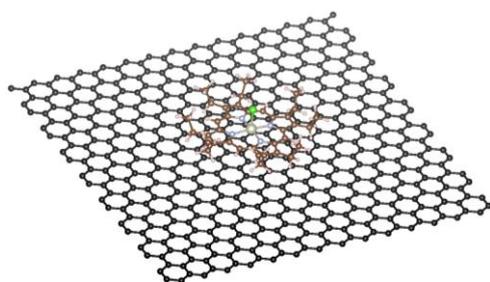


Fig. 1 計算ユニットの俯瞰図。

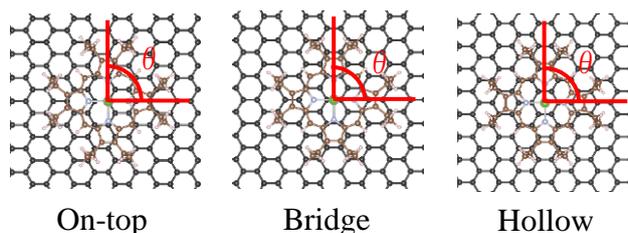


Fig. 2 考察した吸着サイト。3通りの吸着位置でポルフィリン環の回転角  $\theta$  を  $0-90^\circ$  で計算。

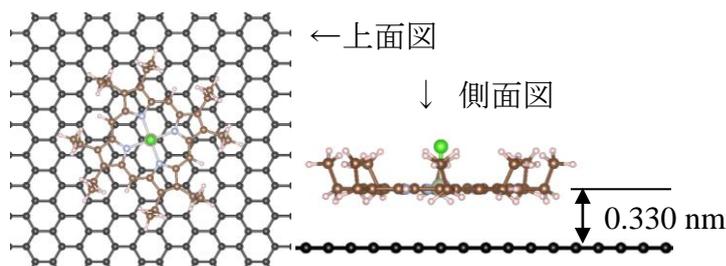


Fig. 3  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]/\text{C}$  の最適化構造。

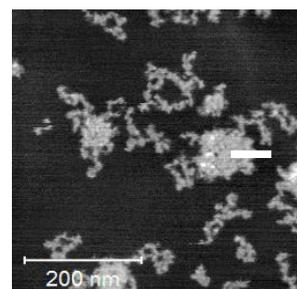


Fig. 4  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]/\text{HOPG}$  の AFM 像。

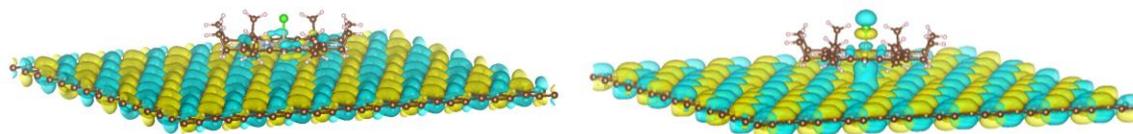


Fig. 5  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{Cl})]/\text{C}$  の HOMO (左) と LUMO (右)。

### 【参考文献】

- [1] S. Yamazaki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 3120-3122
- [2] S. Yamazaki et al., *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 21856-21860