

反応経路地図によるCu表面での酸素還元反応の理論研究

¹北大理, ²北大院理, ³NIMS

○正村太一¹, 齊田謙一郎², 前田理^{2,3}

Reaction route maps of oxygen reduction reactions on Cu surface

○Taichi Shomura¹, Kenichiro Saita², Satoshi Maeda^{2,3}

¹ Department of Chemistry, School of Science, Hokkaido University, Japan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

³ National Institute for Materials Science(NIMS), Japan

【Abstract】 Surface reaction mechanism is usually complicated since it includes not only bond rearrangement between reactant molecules, but also adsorption, desorption, and migration of the molecules on the surface. The artificial force induced reaction (AFIR) method is a powerful tool to provide a global reaction route map (GRRM), which comprises the all possible reaction paths [1]. In a GRRM, a bottleneck process is extracted by a kinetic analysis of the rate constant matrix contraction (RCMC) [2]. In this study, the oxygen reduction reaction (ORR) on Cu surface was theoretically examined by using such methods. Fig. 2 displays the reaction route map for OH+OH reaction on Cu(111) surface. It consists of 287 minimum energy structures and 893 reaction paths. The all possible chemical species (OH+OH, OH+O+H, 2O+2H, O₂+2H, 2O+H₂, O₂+H₂, HO₂+H, H₂O+O, and HOOH) were successfully obtained by the systematic search using the AFIR method. For further details, visit our poster.

【序】 固体表面上で起こる化学反応には、反応物間での結合の生成および解離だけでなく、固体表面における吸着や脱離、表面拡散（マイグレーション）の素過程が含まれるため、重要な反応経路は自明ではない。そのため、理論研究では計算者が推定した経路のみが議論されることが多い。分子動力学法ではそのような恣意性は少なくなるが、ミリ秒オーダーを超える時間発展は現状不可能である。一方、人工力誘起反応（AFIR）法[1]で得られる反応経路地図と速度定数行列縮約（RCMC）法[2]に基づく解析では、全ての反応経路を考慮したうえで、指定した時間スケールで反応物が到達しうる化学構造を抽出することができる。

酸素還元反応（ORR）は、燃料電池のカソード極における重要な反応であるが、O=O結合の開裂および4電子還元を伴う反応であるため反応速度が遅く、大きな過電圧を必要とする問題がある。比較的低い過電圧で動作するPt触媒が現在広く用いられているが、高コストであり、貴金属フリーな触媒の開発が求められている。その1つの方向として、金属銅を触媒としたORRに注目すると、Cuは燃料電池中でのORRに対して低い触媒能しか示さないという報告[3]がある一方、金属酸化の関わるORRに対しては高活性であるという報告もある[4]。そこで本研究では、AFIR法とRCMC法による表面反応解析のケーススタディとして、このCu表面でのORRの反応経路地図を作成し、速度論解析を行うことでメカニズムを議論する。

【方法】 本研究で用いた計算手順および理論手法は、既報[5]に従った。電子状態計算にはSIESTAプログラムによるDFT計算（PBE-D2/DZPレベル）を利用した。Cu表面は、最適化されたCuバルク構造からCu(111)面を二原子層切り出し、20 Åの真空層を挿入したスラブ（厚板）モデルとして作成した。以降の計算においてCu原子の座標は固定した。2分子のOH分子がCu(111)表面に吸着した構造（Fig. 1）を出発構

造とし、GRRMプログラム（開発者版）に実装されたAFIR法による反応経路探索を行った。表面上には等価な反応点が多数存在するため、探索で得られる経路の中には、表面拡散した分子（あるいは原子）が別の等価な点で反応する経路も多く含まれる。このような経路を重複して探索する必要はないため、反応点の代表としてモデル表面の中心領域で系統的に構造探索する一方、周りの等価な点からは探索しないことで効率化した。以上の計算により得られた反応経路地図に対して、RCMC法による速度論解析を行った。

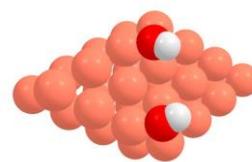


Fig. 1. Two OH molecules on Cu(111) surface (initial structure).

【結果】 Fig. 1 に示した探索の初期構造では、2つのOH分子はそれぞれCu(111)面のfcc hollowサイトに吸着している（なお、系統的に経路探索を行っているため、見つかる反応経路に初期構造依存性は無い）。探索によって、287個の安定構造とそれらを結ぶ893本の反応経路が得られた。Fig. 2にCu(111)面上のOH+OHの反応経路地図を示す。OH+OHの化学組成から予想される9種の化学種すべての構造が得られた。この地図から、 $\text{OH}+\text{OH}\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{O}$ の他、 $\text{H}_2+\text{O}_2\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{O}$ などの反応も正しい速度定数を算出することが可能である。このようにORR反応全体の速度解析を実施する。

RCMC法による解析結果の詳細については、当日ポスター発表にて報告を行う。

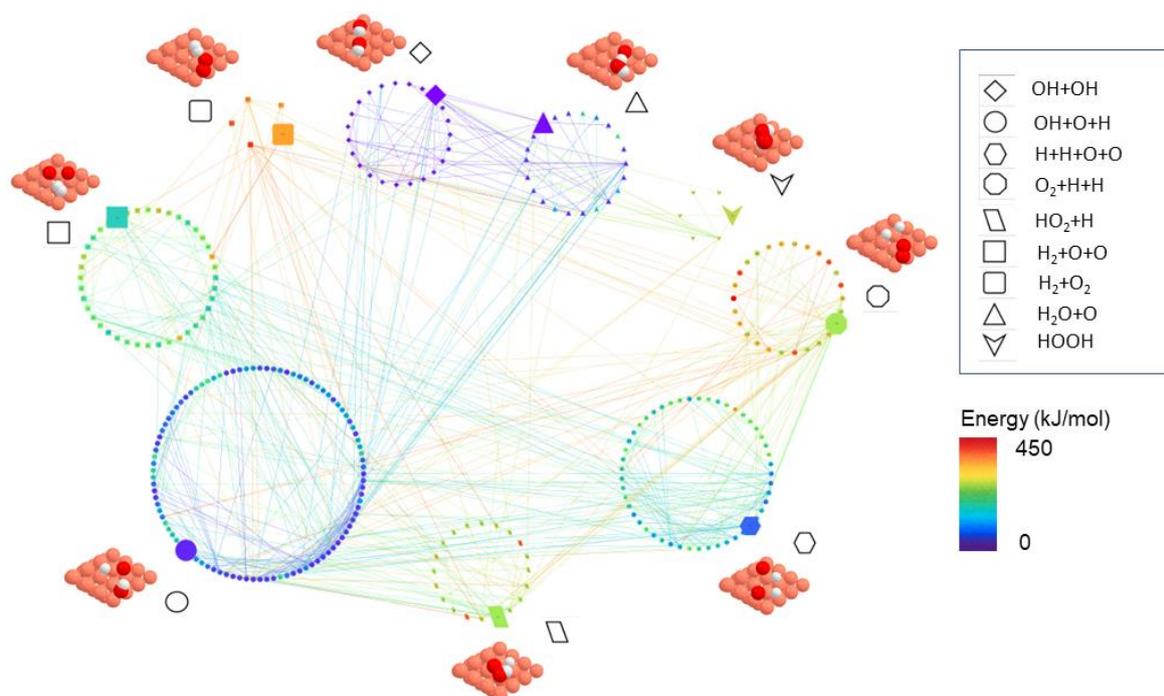


Fig. 2. Global reaction route map for OH+OH on Cu(111) surface.

【参考文献】

- [1] S. Maeda, *et al.*, *J. Comput. Chem.* **39**, 233 (2018).
- [2] Y. Sumiya, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **119**, 11641 (2015); Y. Sumiya, *et al.*, *J. Comput. Chem.* **38**, 101 (2017).
- [3] D. Higgins, *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 1990 (2018).
- [4] K. Sun, *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 7017 (2017).
- [5] S. Maeda, *et al.*, *Chem. Lett.* **47**, 396 (2018).