

## 窒素ドーピンググラフェン上の酸素分子吸着

## Adsorption of molecular oxygen on nitrogen-doped graphene

電通大院先進理工<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup> °市川 諒英<sup>1,2</sup>, 赤石 暁<sup>1,2</sup>, 中村 淳<sup>1,2</sup>Dep. of Engineering Science, The Univ. of Electro-Communications (UEC-Tokyo)<sup>1</sup>Japan Science and Technology Agency (JST), CREST<sup>2</sup>°Akihide Ichikawa<sup>1,2</sup>, Akira Akaishi<sup>1,2</sup>, Jun Nakamura<sup>1,2</sup>

E-mail: ichikawa@natori.ee.uec.ac.jp

低温動作型燃料電池の高出力化に向け、カソードにおける酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction: ORR)の高速化は、解決すべき課題の1つである。近年、窒素ドーピングナノ構造炭素材料の ORR への高い触媒性が明らかになった [1]。最近では、Yang らが、非常に多くの窒素を含む (19wt%) グラフェンベース炭素材料の作製に成功し、その優れた ORR 活性が示された [2]。ドーピングされた窒素原子は、少なくとも3つの構造(pyrrole-like N, pyridine-like N, graphite-like N)で存在することが示されている。その中でも graphite-like N が、触媒性と深く関係している可能性が、実験より示唆された [3]。しかしながら、ORR のメカニズム(アクティブサイトや律速過程など)に関しては、依然として議論の余地が残されている。

本研究では、窒素ドーピンググラフェンの触媒性に焦点を当て、ORR の第一素過程である酸素分子の吸着について、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて解析を行った。特に、局所的な graphite-like N の密度上昇が、吸着反応に与える影響を調査した。今回の計算では、炭素間結合に対して cis 配置になる様な窒素を含むグラフェンを、高密度モデルとして用いた。一般的に2つの graphite-like N の間には、反発相互作用が働くが、この配置は、特異的に安定になることが知られているためである [4]。図1は計算モデルを示す。灰球 A を窒素原子で置換したモデルを N1 モデルとし、A と B の両方を窒素原子で置換したモデルを N2 モデルとした。酸素分子は、斜線球の位置に配置した。酸素分子吸着時の活性化エネルギーは、Nudged Elastic Band 法を用いて調べた。

N2 モデル上に分子が吸着する場合、-C-O-O (1leg)と-C-O-O-C- (2legs)の2つの吸着構造を作ることがわかった。また、酸素分子は、N1 モデル上よりも N2 モデル上の方が、はるかに高い安定性を示すことがわかった(図2)。これは、フェルミ準位近傍に存在する大きな状態密度が、窒素に結合した炭素原子に局在していることに起因していると考えられる。活性化エネルギーは、それぞれ 0.62eV(1leg)、0.82eV(2legs)となり、N1 モデル上と比較して極めて小さいことが確認された(図2)。

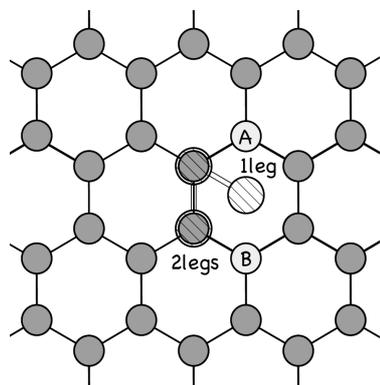


図1. グラフェンと窒素ドーピンググラフェンの構造  
黒、灰、斜線球は、それぞれ炭素、窒素、酸素原子を示す。

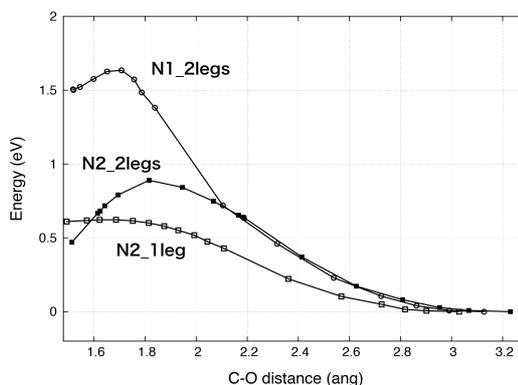


図2. 酸素分子吸着時のエネルギー  
プロファイル (横軸: C-O 間距離)  
物理吸着時のエネルギーを 0eV とした。

## References:

- [1] J. Ozaki, N. Kimura, T. Anahara, A. Oya, Carbon **45**, 1847 (2007).  
 [2] S. Yang, X. Feng, X. Wang *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed **50**, 5339 (2011).  
 [3] H. Niwa, K. Horiba, M. Oshima *et al.*, J. Power Sources **187**, 93 (2009).  
 [4] Z. Hou, X. Wang, T. Ikeda *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 165439 (2012).