

酸素還元反応における窒素ドーピンググラフェンナノクラスターの触媒性： 窒素配位依存性

Catalytic activity for oxygen reduction reaction on N-doped graphene nanoclusters: Dependence on nitrogen configuration

電通大院基盤理工¹, JST-CREST² ○(D1)松山 治薫^{1,2}, 赤石 暁^{1,2}, 中村 淳^{1,2}

Dep. of Engineering Science, The Univ. of Electro-Communications (UEC-Tokyo)¹, JST-CREST²

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

低温動作型燃料電池の高出力化において、カソードにおける酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) の高効率化は、重要な課題の1つである。近年、酸性環境下において窒素ドーピンググラフェンが ORR に対する高い触媒性を有することが実験的に明らかになった [1]。実際に作製されているグラフェンは様々な大きさや形状のものが確認されているが、その中でも対称性の高い六角形のクラスターは比較的安定に存在することが報告されている [2]。本研究では、六角形の窒素ドーピンググラフェンナノクラスターの ORR に対する触媒性の窒素配位依存性を解析した。

ORR に対する触媒性は、O, OH, OOH などが吸着した反応中間体の安定性に支配されると考えられている。本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算と、Nørskov らにより考案された Computational hydrogen electrode model [3] を用いて、ORR の自由エネルギーダイアグラムを描くことで、出力電圧 (最大電極電位の大きさ) や耐久性 (反応経路の選択性) を評価した。ORR の反応サイトは窒素原子最近接の炭素原子とし、反応経路は O₂ が直接的に H₂O に還元される「直接4電子経路」と、H₂O₂ に還元される「2電子経路」の2つを考えた。H₂O₂ はカーボン材料を腐食するため、耐久性の点から直接4電子経路に対する選択性がカーボン触媒には求められる。Fig. 1(a)は、窒素ドーピンググラフェンナノクラスターの計算モデル (拡大図は窒素位置: 7、反応サイト: 6 の場合) および窒素のドーピング位置を示す。エッジから面内へ窒素位置を変化させ、各モデルにおいて ORR の自由エネルギーダイアグラムを描き、最大電極電位を求めた。

Fig. 1(b)は、モデル 7-6 (Fig. 1(a)拡大図) の直接4電子系路および2電子系路における ORR の自由エネルギーダイアグラムを示す。直接4電子系路 (0.68V) の方が2電子系路 (-0.13V) よりも最大電極電位が高く、直接4電子系路に対する選択性を有する。窒素位置を変えてもこの触媒性の傾向は変わらないが、窒素位置がエッジ近傍の場合に比べ面内では反応サイトによる最大電極電位のばらつきが小さく、安定した出力電圧が期待できる。講演ではさらに、複数の窒素原子が配列した場合の ORR 解析結果についても述べる。

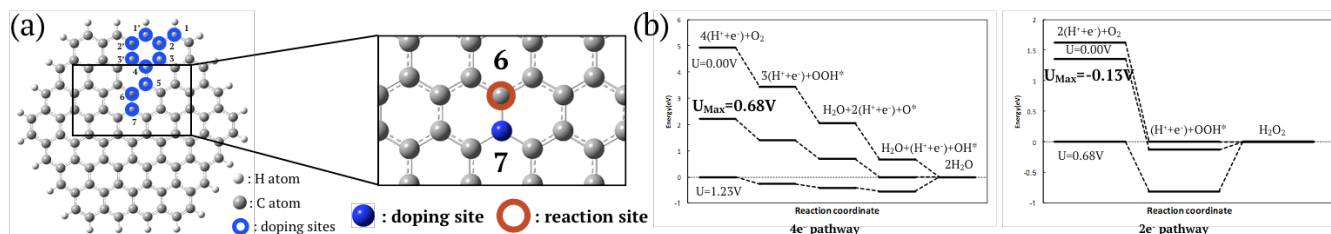


Fig.1. Model of the graphene nanocluster and free energy diagram for ORR for the model 7-6. (U_{Max} vs. SHE)

- [1] K. R. Lee, K. U. Lee, J. W. Lee *et al.*, Electrochem. Commun. **12**, 1052 (2010).
- [2] J. Lu, P. S. E. Yeo, C. K. Gan, P. Wu, K. P. Loh, Nature Nanotech. **6**, 247 (2011)
- [3] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. Phys. Chem. B **108**, 17886 (2004).