

窒素ドーピンググラフェンのベーサル面における酸素還元反応

Oxygen reduction reaction on the basal plane of N-doped graphene

電通大院基盤理工 [○](D)松山 治薫, 中村 淳The Univ. of Electro-Communications (UEC-Tokyo), [○]Haruyuki Matsuyama, Jun Nakamura

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、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窒素ドーピング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 における出力電圧 (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 O_2 が H_2O に還元される「4 電子経路」と、 H_2O_2 に還元される「2 電子経路」の2つを考えた。 H_2O_2 はカーボン材料を腐食するため、耐久性の点から 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。Figs. 1(a), 1(b)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を示す((a): 窒素位置、(b): 反応サイト)。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 最大電極電位 (U_{Max}) を求めた。

Fig. 1(c)は、各モデルの 4 電子系路および 2 電子経路における U_{Max} の反応サイト依存性を示す。ほぼすべての反応サイトにおいて、4 電子系路の方が 2 電子経路よりも U_{Max} が高く、4 電子経路に対する選択性を有することがわかる。しかし、窒素位置がエッジ近傍の場合では反応サイトに依存して U_{Max} がばらついている。一方、面内に窒素をドーピングしたグラフェンナノクラスターは反応サイトによる U_{Max} のばらつきが小さく、安定した出力電圧が期待できる。エッジのない無限に広いグラフェン面内に窒素をドーピングしたモデルでは U_{Max} は小さく、反応経路の選択性もなかった。講演ではベーサル面上での触媒性のクラスター化の効果についても議論する。

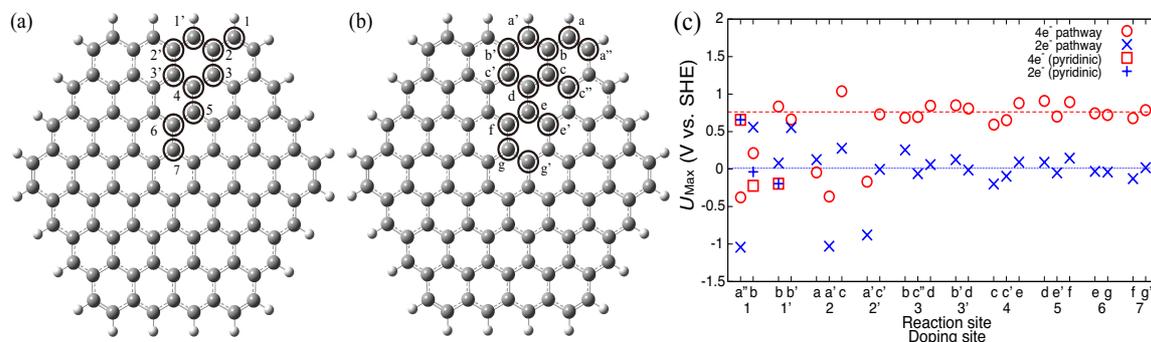


Fig. 1. (a), (b) Model of the graphene nanocluster. (a) Doping site. (b) Reaction site. (c) Reaction site dependence of U_{Max} for the models. (U_{Max} vs. SHE)

[1] K. R. Lee, K. U. Lee, J. W. Lee *et al.*, *Electrochem. Commun.* **12**, 1052-1055 (2010).

[2] D. Wei, L. Peng, M. Li *et al.*, *ACS Nano.* **9**, 164-171 (2015).

[3] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886-17892 (2004).