

窒素ドーピンググラフェンナノリボンにおける酸素還元反応

Oxygen reduction reaction for N-doped graphene nanoribbons

電通大院情報理工 [○](D) 松山 治薫, 五味 駿一, 中村 淳

The Univ. of Electro-Communications (UEC-Tokyo),

[○]Haruyuki Matsuyama, Shun-ichi Gomi, 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]。窒素原子はグラフェンのエッジ近傍にドーピングされやすいことが明らかになっている [2,3]。グラフェンのエッジ形状は、主にアームチェアとジグザグの2種類に分類されるが、エッジ形状が ORR に対する触媒性に及ぼす影響は明らかになっていない。本研究では、窒素ドーピングアームチェアグラフェンナノリボン (N-ACGNR) と窒素ドーピングジグザググラフェンナノリボン (N-ZZGNR) の ORR に対する触媒性を評価した。

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 [4] を用いて、ORR における最大電極電位 (U_{Max}) や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。エッジから面内へ窒素位置を変化させ、ORR の U_{Max} を求めた。

Fig. 1 は、各モデルの4電子系路および2電子系路における U_{Max} の反応サイト依存性を示す。N-ACGNR では、ほぼすべての反応サイトにおいて U_{Max} は正の値であった。一方、N-ZZGNR の U_{Max} には、ジグザグエッジ近傍の窒素ドーピング位置に関するパリティ依存性が存在する。偶数サイトでは U_{Max} は正の値であるが、奇数サイトでは U_{Max} は負の値となる。また4電子系路の方が2電子系路よりも U_{Max} が高く、4電子系路に対する選択性を有するのは、N-ACGNR、N-ZZGNR 共にエッジ近傍のみであった。反応経路の選択性発現の詳細については、講演で議論する。

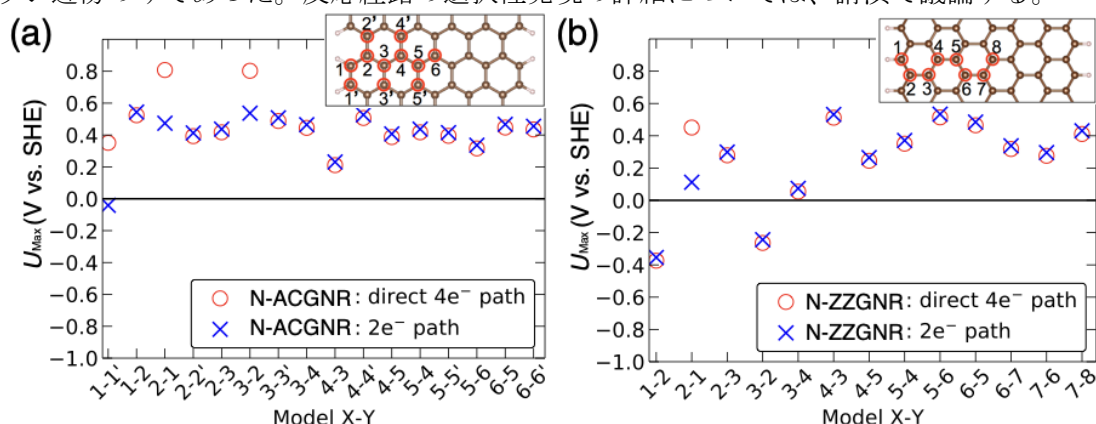


Fig.1. Models and Reaction site dependences of U_{Max} for (a) N-ACGNRs and (b) N-ZZGNRs. (U_{Max} vs. SHE)

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

[2] S. F. Huang *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 235410 (2009)

[3] Y. Uchida, S. Gomi, H. Matsuyama, A. Akaishi, and J. Nakamura, J. Appl. Phys. **120**, 214301 (2016)

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