電気化学触媒の表面に依存した電子状態の特徴に関する理論的研究

Theoretical Study of Surface Dependent Electronic Structures of Electrocatalysts

理研 [1]，名古屋大工 [2]，横国大工 [3]，豊田中研 [4]　○(PD) 坂本裕紀 [1] 野田祐輔 [2] 大野かおる [3]
小池佳代 [1] 藤井克司 [1] 鈴木登美子 [4] 森川健志 [4] 中村振一郎 [1]

RIKEN [1], Nagoya Univ [2], Yokohama National Univ[3], Toyota Central R&D Labs[4]

°Yuki Sakamoto[1], Yusuke Noda[2], Kaoru Ohno[3], Kayo Koike[1], Katsushi Fujii[1],
Tomiko M. Suzuki[4], Takeshi Morikawa[4], and Shinichiro Nakamura[1]

E-mail: yuki.sakamoto@riken.jp

近年、水電気分解・酸素発生反応の高効率化に向けた電気化学触媒の探索が精力的に行われている。この触媒に要請される条件は、過電圧の低下や寿命の向上、大規模化を見据えた安価な金属を用いた材料であることが挙げられる。このような背景から、近年では 3d 遷移金属酸化物を用いた触媒が実験・計算の両面から幅広く研究されている [1]。

3d 遷移金属酸化物の結晶は、一般に白金や銅のような単体金属に比べ構造の異方性が大きい。また、結晶面指数や終端構造（3d 金属原子の配位数や水素付加の有無など）の自由度の高さから、表面の構造は無数に考えられる。一方で、これらの触媒表面上での反応を議論した理論計算の多くは、反応面の構造について十分な議論を経ることなく、計算モデルが構築されている。

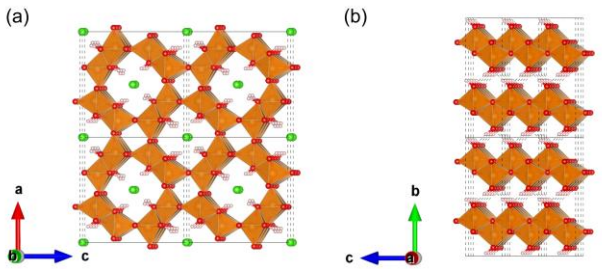

Fig. 1 Crystal structures of (a) β- and (b) γ-FeOOH

以上の問題意識から、我々は鉄オキシ水酸化物(FeOOH)を題材として、その結晶表面に依存した電子状態を第一原理計算により研究した。FeOOH は α-, β-, γ-, ε-の 4 種類の結晶多型を持ち、その中でも β 相のナノロッドが高い活性を持つことが 2017 年に鈴木･森川らによって報告された [2]。本研究では、触媒の活性が強い β-FeOOH(akageneite; **Fig. 1 (a)**)と γ-FeOOH(lepidocrocite; **Fig. 1 (b)**)について、バルクおよびそれぞれ 2 種類の低指数面の電子状態を計算した。

計算の結果、結晶内部の電子状態は、β-, γ-FeOOH のいずれも半導体のバンド構造を示したが、γ-FeOOH の方が 1 eV 程度バンドギャップが狭く、バンド構造にも明確な差が見られた。また、結晶表面の電子状態については、それぞれ 2 種類の低指数表面を対象として計算を行った。その結果、それぞれの結晶でバルクと類似した電子状態密度(DOS)を示す表面と、バルクとは大きく異なる状態密度を示す表面が見出された。以上の計算では、いずれも鉄原子は 6 配位を仮定して計算していることから、表面のトポロジーが電子状態に影響を与えていることが示唆された。今後は、表面の電子状態の傾向と、活性との関りについて議論していくことが求められる。

以上の結果は、2019 年に *Phys. Chem. Chem. Phys.* 誌に受理された [3]。

[1] N. T. Suen, *et al.*, *Chem Soc. Rev.*, 2017, **46**, 337-365

[2] T. M. Suzuki, *et al.*, *Sustainable Energy Fuels*, 2017, **1**, 636–643.

[3] Y. Sakamoto, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 18486-18494.

© 2020年 応用物理学会