

窒素ドーピンググラフェンナノクラスターの酸素還元反応における触媒性： 最適なクラスターサイズの提案

Size optimization of N-doped graphene nanocluster for oxygen reduction reaction

電通大院情報理工¹ ○松山 治薫¹, 中村 淳¹

The Univ. of Electro-Communications (UEC Tokyo)¹, ○Haruyuki Matsuyama¹, Jun Nakamura¹

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の中には様々な大きさや形状のクラスターが確認されている [2, 3]。本研究では、様々なサイズの窒素ドーピンググラフェンナノクラスター (N-GNC) の ORR に対する触媒性を解析した。

密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、ORR の反応中間体 (OOH, O, OH) 吸着の安定性を評価し、ORR における出力電圧 (最大電極電位 (U_{Max}) の大きさ) や耐久性 (反応経路の選択性) を評価した [4, 5, 6]。反応経路は O_2 が H_2O に還元される「4 電子 (4e-) 経路」と、 H_2O_2 に還元される「2 電子 (2e-) 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 4e-経路に対する選択性がカーボン触媒には求められる。 $\text{C}_{53}\text{H}_{18}\text{N} \sim \text{C}_{215}\text{H}_{36}\text{N}$ の4種類のサイズの N-GNC において U_{Max} を求めた。

Fig. 1 は、N-GNC の 4e-および 2e-経路における U_{Max} のクラスターサイズ依存性を示す。すべてのモデルにおいて、4e-経路の方が 2e-経路よりも U_{Max} が高く、4e-経路に対する選択性を有することがわかる。クラスターサイズの増大に伴って、 U_{Max} が上昇する傾向が見られる。しかし、各反応中間体の安定性から U_{Max} のクラスターサイズ依存性を予測した (Fig.1 中の破線) ところ、半径

約 14 Å で U_{Max} は最大値 (1.07 V) をとることが示唆された。最大値をとるのは、 U_{Max} 時の熱力学的平衡過程が H_2O (4e-) または H_2O_2 (2e-) 生成から OOH 吸着過程に切り替わることによる。また半径約 20 Å 以上で 4e-経路に対する選択性が失われることも示唆された。

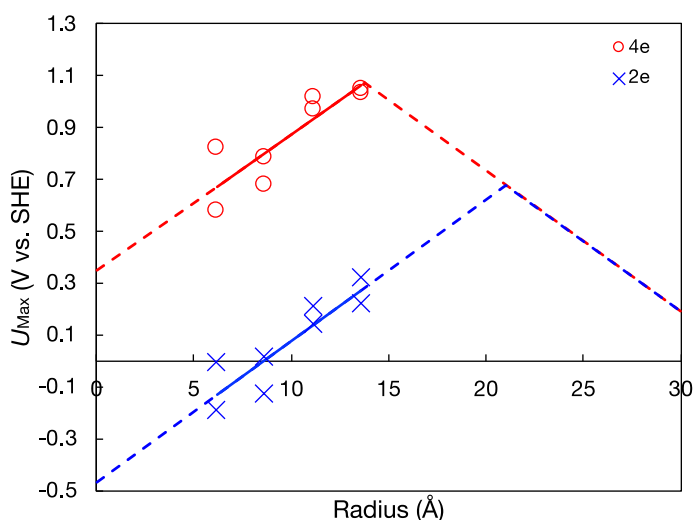


Fig.1. Cluster radius dependence of U_{Max} for the N-GNCs. The dashed lines show extrapolated values of U_{Max} calculated from the free-energy diagram for reaction intermediates

- [1] K. R. Lee, *et al.*, Electrochem. Commun. **12**, 1052-1055 (2010)
- [2] S. Kim, *et al.*, ACS Nano. **6**, 8203-8208 (2012)
- [3] D. Wei, *et al.*, ACS Nano. **9**, 164-171 (2015)
- [4] J. K. Nørskov, *et al.*, J. Phys. Chem. B **108**, 17886-17892 (2004)
- [5] H. Matsuyama, *et al.*, ACS Omega **4**, 3832-3838 (2019)
- [6] H. Abe, H. Matsuyama, *et al.*, NPG Asia Mater. **11**, 57 (1-12) (2019)