

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560934

研究課題名(和文)炭素アロイ電極による酸素還元反応機構の解明と電極性能の改良を目指した研究

研究課題名(英文)Theoretical study on elucidation of the mechanism of oxygen reduction reaction and development of carbon alloy electrodes.

研究代表者

小林 久芳 (KOBAYASHI, Hisayoshi)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・教授

研究者番号：40128690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：部分的に窒素置換したコロネンのようなグラフェンのモデル分子に、密度汎関数法(DFT)計算を行い、炭素アロイ電極上での酸素還元反応機構を素反応レベルで調べた。酸素分子は、無置換グラフェンには吸着しないが、窒素置換により、不対電子が生じることにより吸着する。吸着の強さは、炭素原子上の不対電子密度に影響される。また、同じ密度でも、モデル分子の内部よりも周辺部で、強く吸着する。これは、吸着により、炭素原子上の混成がsp²+pからsp³へと変化して、より強い結合を形成できることにより説明される。

研究成果の概要(英文)：Oxygen reduction reaction on carbon alloy electrodes was investigated at the elementary step level using the density functional method calculation and model molecules for graphene such as coronene. Oxygen molecule is not adsorbed on unsubstituted graphene but is adsorbed on nitrogen substituted graphene through the interactions of unpaired electrons. Adsorption depends on the magnitude of unpaired electrons, and is stronger at the peripheral sites than at the inner sites within molecules. This is explained in terms of flexibility of the hybridization change from sp²+p to sp³, the latter can make a stronger bonding with oxygen molecules.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：燃料電池 炭素電極 密度汎関数法 酸素還元反応

1. 研究開始当初の背景

燃料電池は、実用機の普及が進んでいる一方で、基礎研究も行われているというやや特殊な分野である。固体高分子型燃料電池や直接メタノール型燃料電池の電極としては、白金および白金合金が用いられている。最近、部分的に窒素原子で置換されたグラフェンのような有限系炭素材料（以下、“炭素アロイ”と呼ぶ）が、白金の代替電極としての機能を有するということが報告され、この分野の研究が多く行われるようになった。いくつかの論文が出されているが、炭素アロイ電極上での酸素還元反応（ORR）機構の詳細については、わかっていない。

2. 研究の目的

本課題では、主として理論計算により、含窒素縮合多環系炭素電極（以下、カーボンアロイ電極と呼ぶ）上で進行する酸素還元反応の機構を解明し、Ptなどの貴金属上での反応機構と比較する。

(1) カーボンアロイ電極では、金属電極よりも表面の不均一性が大きく、その反応性は置換される N 原子位置と吸着サイトに大きく依存する。原子上の電荷密度、スピン密度、原子価混成状態とサイト間の差異を系統的に調べる。

(2) 電極反応では、電位一定の条件で反応を追跡することが必要である。新しい計算手法を開発しつつ、酸素還元反応の素反応ごとに、活性化エネルギーと可逆電位を算出する。

(3) 鉄、コバルト錯体を担持したモデルとの比較を行い、遷移金属原子の添加効果について検討し、この問題に決着をつける。

(4) 固体高分子型燃料電池から直接メタノール型燃料電池へ展開する際に、メタノールの酸素極への浸透が問題になる。この問題に対処する1つの方法に、CN 基で修飾された白金電極がある。この CN-Pt 電極の反応性を調べ、その原因を探る。

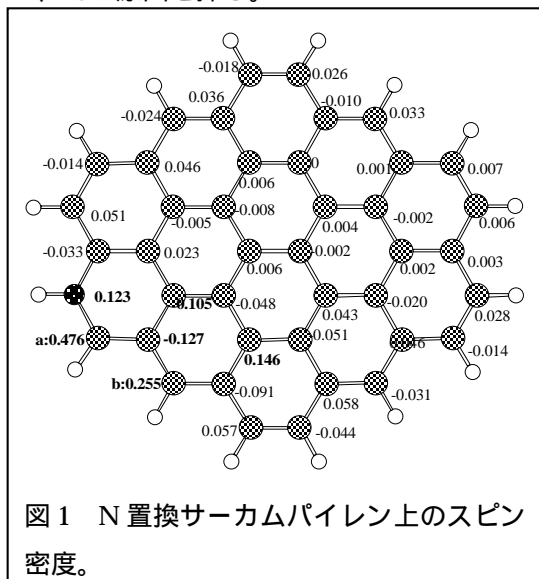


図1 N置換サーカムパイレン上のスピン密度。

(5) 実験サイドでは、合成した電極試料を用いて元素分析、XPS 測定を行い、計算サイドの結果の検証を行う。また、計算サイドの提案に基づいて、有効な反応サイトを多く含む高性能の電極の作成を行う。

3. 研究の方法

(1) **カーボンアロイモデルの DFT 計算による酸素還元サイトの同定** - 縮合多環系分子の種々の位置の C 原子を N 置換で置換し、計算モデルを設定する。複数のモデルの異なる吸着サイト(C 原子)上に酸素分子から過酸化水素および水に至る中間生成物(OOH, OOH₂, O, OH)を吸着させ、N 原子置換位置と吸着サイトおよび吸着エネルギーとの関係を調べる。還元反応の反応エネルギーの算出は、オキソニウムイオン(O₄H₉⁺)と脱プロトン化した水クラスター(O₄H₈)のエネルギーを加えて、例えば、O₂ + O₄H₉⁺ + e⁻ → OOH + O₄H₈のように評価する。小林らは既に、type-3a サイト(図1の“a”)が最も大きな O₂ 吸着エネルギーを与える結果を得ており、N 原子の導入によるスピン密度との関連で説明しているが、さらに、電荷分布、バンドギャップ、原子価混成状態なども考慮して、より総合的に有効サイトの条件の抽出を行う。

(2) **芳香族系含窒素ナノカーボン電極の作成のV-I特性の測定** - ナノカーボンには種々の形態がある。これをアミン類と焼成することで、含窒素ナノカーボンを得る。また、ポリアニリンや、メラミンなどの含窒素重合体も熱処理して電極として用いる。これらの電極の電気的特性(V-I特性)を測定し、有望な電極作成方法を確立する。さらに、元素分析、XPS測定などにより、試料中のH/C比、N/C比を調べるとともに、N原子の配位環境についての知見を得る。

(3) **DFT 計算による有効な酸素還元表面構造の推定と可逆電位評価法の改良** - 既に得られている計算結果に基づき、炭素電極上での5種類の還元反応の反応エネルギーと電極

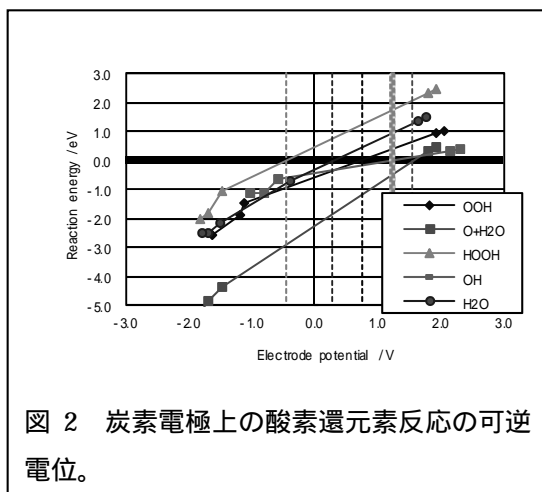


図2 炭素電極上の酸素還元反応の可逆電位。

電位の関係を図2に示す。0 eVの水平線との交点が可逆電位を与える。可逆電位が1.23 Vよりも負電位(左)側の素反応では、活性化エネルギーが生じると予想される。OOH/HOOH反応を除けば、OH/OH₂とO₂/OOH反応の活性化エネルギーが大きい。前者は、OHの強い吸着力のためである。有効な電極触媒を合成するにはO₂が安定に吸着するサイトを構成するだけでなく、OHの吸着エネルギーがあまり大きくならないことが重要である。グラフェンのエッジ構造や還元中間体(OやOHなど)の共吸着まで含めて、有効な活性点の構造について提案する。

現在の可逆電位を求める計算方法では、オキソニウムイオンの接近・還元反応中に、電極電位が変化しないことが仮定されている。さらに改良して、電位一定の条件下で反応を追跡できるような計算方法を確立する。

(4) 遷移金属原子含有ナノカーボン電極の作成とV-I特性評価 - 金属ポルフィリンの焼結など、種々の方法で鉄やコバルトなどの金属元素を含む電極を作成し、含まない電極に比べて、その電気特性が向上するかを調べる。

4. 研究成果

(1) 含窒素炭素材料が燃料電池酸素極として機能するという実験報告を受けて、酸素還元反応(ORR)に有効な表面構造の同定と、反応中のエネルギー変化の詳細を、量子化学計算を用いてシミュレーションした。カーボンアロイのモデルとして、小さな芳香族縮合環化合物を用いた計算からORRの活性点の条件として次の2点を得られた。酸素吸着にはスピン密度が重要な役割を果たす。無置換のグラフェンは酸素吸着に不活性である。図3は置換N置換コロネンモデル上の各サイトへ吸着させたO₂分子の吸着エネルギーとそのC原子上のスピン密度の相関を示す。N原子により奇電子系となり、酸素分子はスピン密度の大きいサイトに強く吸着する。スピン密度はN原子上に局在せず、また分子全体に広がることもなく、系の半占軌道(Singly Occupied Molecular Orbital)の分布に対応した領域に非局在化する。また、接近して2個の

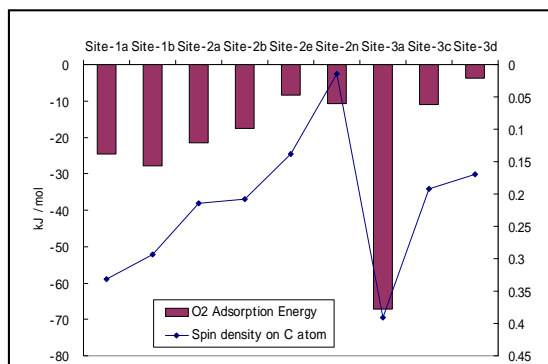


図3 N置換コロネンモデル上の各サイトへのO₂分子の吸着エネルギーとC原子上のスピン密度の相関関係。

N原子が存在する系があまり活性にならない理由は、スピンがカップルして対電子がなくなることで説明される。モデル周辺部のC-H結合を有する炭素原子では、反応種の接近により炭素原子上の軌道混成をsp²+pからsp³へと変化させることにより、反応種とより強い結合を形成できるため有利なサイトになりうる。このことは、曲率を有するN置換したコアニユレン分子を用いたモデル系において、周辺部以外の炭素原子上でも、酸素分子が比較的強く吸着することからも支持される。含窒素炭素電極が、真に金属イオンフリーで機能しているのか、それとも微量の金属イオンが活性点になっているのかは、依然として解決されていない問題である。このために、ポルフィリン構造を含むモデルや金属原子を吸着させたモデルを用いてORRの違いを調べたが、金属原子が有効に機能するという結果は得られなかった。

(2) 試行計算では炭素アロイ電極のモデルとして、小さな芳香族縮合多環化合物の炭素原子を窒素原子で置換したモデルを採用した。このモデルでは、定性的な描像は得られたが、より精密な知見を得るために、再度、窒素置換のない種々のサイズのグラフェン分子(最大C₉₆H₂₄)について、そのスピン状態を含めて電子構造をDFT計算で調べた。比較的大きなグラフェンでは、3重項基底状態が得られた。これは、グラフェン分子のHOMO-LUMOギャップが小さいことに起因する。この3重項状態ではエッジ部分にスピン密度が局在化するため、吸着する酸素分子との相互作用に有利にはたらく。一方、グラフェンサイズが減少すると3重項状態は不安定となり、酸素分子との相互作用も弱くなることを見出された。このように、窒素置換が酸素分子との相互作用に重要な役割を演じることが分かった。これは、窒素原子の余分な電子がグラフェン部分に分配され、スピン密度が生じるためである。このように、グラフェンと酸素分子が相互作用するにはグラフェン上のスピンが不可欠であるが、このスピン密度が存在する条件としてグラフェンのサイズに依存した窒素置換が重要であることが分かった。

実用化のためには、グラフェンにPt等の貴金属を担持した電極が検討されている。その場合にPt微粒子がグラフェン上を移動して、凝集してしまうことが問題となっている。グラフェンの六角形のネットワーク上に、1~3原子の炭素欠陥を有するモデルを作成し、Ptクラスターとの相互作用を計算すると、Pt-C間の結合が強まることが示された。これは、欠陥部分に存在する不飽和な炭素原子が存在するためである。この方法は、グラフェンでのPt微粒子の凝集を防ぐために応用可能である。

(3) 上記のように、炭素電極においても金属

原子は重要である。そこで、再度、Pt 電極に着目し、CN 基で修飾された Pt 電極について研究を行った。直接メタノール型燃料電池では水素分子と異なり、メタノールの酸素極への拡散の問題が顕在化してくる。このためにメタノールが酸素極上で酸素と反応し、ORR を阻害してしまう。提案されている1つの対処法は、酸素極の Pt を CN 基で修飾するというものである。

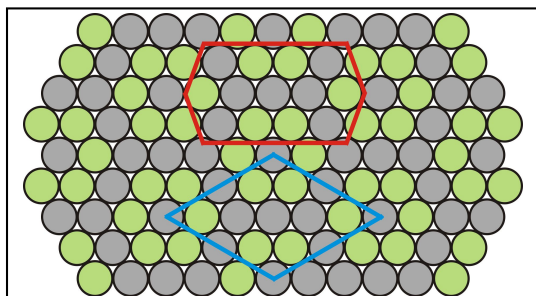


図4 報告されている CN 基が周期的に吸着した ($(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$) 構造。灰色のが(111)面を形成する Pt 原子。黄緑色のが、その上に結合した CN 基 (A. Cuesta, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13332.)。計算に用いた $Pt_{20}(CN)_6$ クラスタを赤枠で、 $Pt_{36}(CN)_6$ スラブモデル単位胞を青枠で示す。

Cuesta は Pt(111)面 で CN 基が周期的に配向することを示した(図4)。DFT 計算はクラスターモデルと周期モデルの2通りを行った。前者では2層から成る Pt_{20} クラスタの周辺に6個の CN 基を結合させ(このモデルを $Pt_{20}(CN)_6$ と表す)。後者では3層から成るスラブの片面に6個の CN 基を結合させた(このモデルを $Pt_{36}(CN)_6$ と表す)。どちらのモデルでも、その中心部の CN 基が結合していない3個の Pt 原子が並んだ部分(Pt-Pt-Pt)を反応サイトとした。計算では、通常の白金電極と CN 修飾電極へのメタノールと O_2 分子の吸着エネルギーを計算し比較した。また、CO 吸着により電極触媒の被毒が問題となるのは燃料極であるが、拡散したメタノールが空気極で分解すると最終的には CO が生成するの

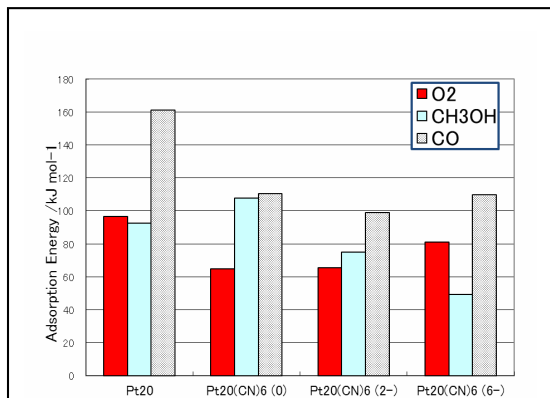


図5 O_2 、 CH_3OH 、 CO 分子の Pt_{20} および $Pt_{20}(CN)_6$ クラスタへの吸着エネルギーの比較。

で CO 分子も含めた。

図5は O_2 、メタノール (CH_3OH)、 CO 分子を Pt_{20} と $Pt_{20}(CN)_6$ クラスタへ吸着させたときの安定化エネルギーの比較を示す。本来、 O_2 分子吸着は影響を受けて欲しくないであるが、CN 修飾電極への吸着は弱まる。しかし、負電荷を帯びたモデルを用いると、吸着エネルギーは、ほぼ、非修飾 Pt 電極への吸着エネルギーにまで回復する。(負電荷モデルの妥当性については後述する。)メタノールは中性 CN 修飾電極への吸着では却って少し強まってしまいが、負電荷モデルでは、かなり弱められることがわかる。 CO は元々、白金電極には強く吸着するので触媒毒と言われるように、非修飾 Pt 電極への吸着エネルギーは大きい。しかし、いずれの CN 修飾電極でも吸着は弱まり、負電荷の影響は小さい。このように、CN 基と負電荷の共同効果により、実験結果を再現した。

さらにメタノールについては、吸着後、O-H、C-H 結合が開裂する過程の相対エネルギーを計算し、CN 修飾の効果について調べた。図6は分子状吸着したメタノール(中央)から、O-H 結合が開裂する場合の遷移状態と解離生成物を右側に、C-H 結合が開裂する場合の遷移状態と解離生成物を左側に配置したものである。CN 修飾電極において、O-H 結合開裂では相対エネルギーが高く(反発的)になることからメタノールの解離反応が進行しにくくなることが示された。しかし、C-H 結合開裂では逆に相対エネルギーが低くなり CN 修飾効果が現れなかった。負電荷 CN 修飾電極において、ようやく、非修飾 Pt 電極と同程度の結果が得られた。

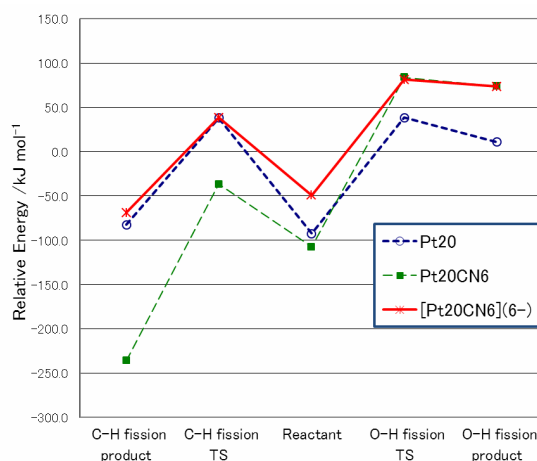


図6 クラスタモデルによる分子状吸着 CH_3OH (中央: "Reactant") から O-H 解離生成物(右端: "O-H fission product") および C-H 解離生成物(左端: "C-H fission product") へ至る反応経路に沿ったエネルギー変化。

そこで、スラブモデルを用いて同様の過程を再検討した結果を図7に示す。中性スラブモデルにおいても、C-H 結合解裂の遷移状態のエネルギーは非修飾電極よりも高くなり、メタノールが解離しにくい傾向が認められ

た。さらに、負電荷スラブモデルのエネルギー曲線は中性モデルのそれを高エネルギー側に平行移動した形状であった。以上の計算結果より2つの点が注目される。1つは、C-H結合解裂した生成物 CH_2OH は、O-H結合解裂した生成物 CH_3O よりも、安定になりやすいと言う点である。これは、 CH_2OH は引き続いて O-H結合解裂を起こして安定なホルムアルデヒドまで分解する傾向が強いため、 CH_2OH の O-H結合は弱まっており、この H原子は表面 CN基と相互作用し、安定化してしまうことで説明される。

他方は、負電荷モデルの妥当性である。導入された CN基は電子を引きつけ、反応サイト近傍は局所的に負電荷が蓄積された状態にあると考えることは自然である。Pt部分は巨視的な金属電極の一部で有り、この負電荷の蓄積により、全系の化学ポテンシャルが変化するとは考えにくい。このように、アニオンクラスターおよびアニオン単位胞モデルの採用は、CN修飾の効果を表す要素であると考えられる。

以上より、CN修飾電極の長所は、立体的な反発効果と静電的な効果の相乗作用によって説明された。

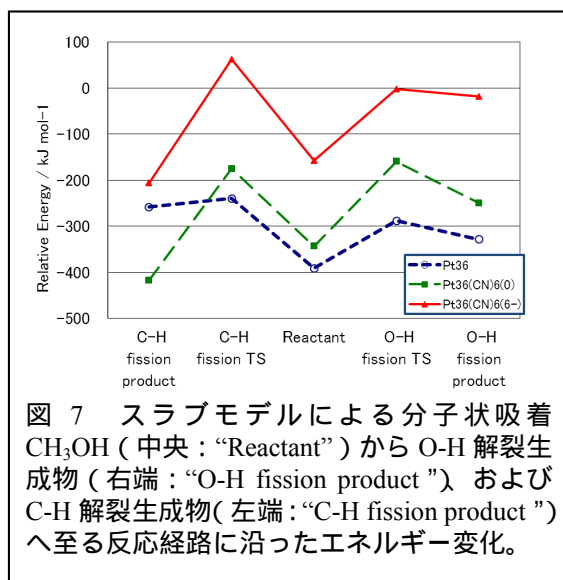


図 7 スラブモデルによる分子状吸着 CH_3OH (中央: “Reactant”) から O-H 解裂生成物 (右端: “O-H fission product”) および C-H 解裂生成物 (左端: “C-H fission product”) へ至る反応経路に沿ったエネルギー変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

- Hisayoshi Kobayashi, Nakzono Tomoya, Soichi Miyazaki, Toshiko Miura, Nobuyuki Takeuchi, and Tokio Yamabe, DFT Study of Oxygen Reduction Reaction on N-substituted Carbon Electrodes. *Adsorption, ICC3: Symposium 9A: Ceramics for Electricity, Energy Conversion and Storage IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **18** 122010(1-4) (2011). (査読有り)
- Takashi Yumura, Tatsuya Awano, Hisayoshi Kobayashi and Tokio Yamabe, Platinum

Clusters on Vacancy-Type Defects of Nanometer-Sized Graphene Patches, *Molecules*, **17**, 7941-7960 (2012). (査読有り)

- Takashi Yumura, Hisayoshi Kobayashi, and Tokio Yamabe, Energetics of dioxygen binding into graphene patches with various sizes and shapes, *Science China-Chemistry*, **55**(5), 787-795 (2012). (査読有り)
- Renhong Li, Hisayoshi Kobayashi, Jiawei Tong, Xiaoqing Yan, Yu Tang, Shihui Zou, Jiabin Jin, Wuzhong Yi, and Jie Fan, Radical-Involved Photosynthesis of AuCN Oligomers from Au Nanoparticles and Acetonitrile, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 18286-18294 (2012). (査読有り)
- Shihui Zou, Renhong Li, Hisayoshi Kobayashi, Juanjuan Liua and Jie Fan, Photo-assisted cyanation of transition metal nitrates coupled with room temperature C-C bond cleavage of acetonitrile, *Chem. Commun.*, **49**, 1906-1908 (2013). (査読有り)
- Renhong Li, Hisayoshi Kobayashi, Xiaoqing Yan, Jie Fan, Dioxygen activation at room temperature during controllable and highly efficient acetaldehyde-to-acetic acid oxidation using a simple iron(III)-acetonitrile complex, *Catalysis Today*, in press (2013). (査読有り)

〔学会発表〕(計 6 件)

- 宮崎聡一、中園智哉、竹内信行、山邊時雄、小林久芳、“金属原子添加含窒素炭素電極による酸素分子還元反応に関する DFT 計算”、第 107 回触媒討論会、首都大東京、2011 年 3 月 29-30 日 (震災により中止)
- Yumura, T.; Awano, T.; Kobayashi, H.; Yamabe, T.: “Introduction of Vacancy-type Defect to Graphene Enhances the Interactions with Platinum Cluster” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metal (ICSM) 2012, (2012/07/10) Hyatt Regency Atlanta (Georgia, USA).
- Yumura, T.; Kobayashi, H.; Yamabe, T.: “Electronic Properties of Nanometer-sized Hydrographene Species And Their Use for Dioxygen Activation” Carbon 2012, (2012/06/19) Auditorium Maximum, (Krakow, Poland).
- 藤原一彰、小林久芳、Li Renhong, Fan Jie, 山邊時雄、“CN 修飾白金電極における O_2 , CO および CH_3OH 分解反応の DFT 計算”、第 112 回触媒討論会、秋田大学、2013 年 9 月 18-19 日。
- 藤原一彰、小林久芳、Li Renhong, Fan Jie, 山邊時雄、“CN 修飾白金電極への O_2 , CO および CH_3OH 吸着に関する DFT 計算”、第 113 回触媒討論会、豊橋、2014 年 3

月 26-27 日。

. Fujimawa, K.; Kobayashi, H.; Li, R.; Fan, J.; Yamabe, T.: “DFT calculation on adsorption of O₂, CO and CH₃OH on CN modified Pt(111)” Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7 Kyoro 2014), (2014/06/1-6) Kyoto TERRSA (Kyoto, Japan).

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

小林 久芳 (KOBAYASHI Hisayoshi)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
研究者番号：4 0 1 2 8 6 9 0

(2) 研究分担者

山邊 時雄 (YAMABE Tokio)
長崎総合科学大学・付置研究所・教授
研究者番号：8 0 0 2 5 9 6 5

(3) 研究分担者

湯村 尚史 (YUMURA Takashi)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授
研究者番号：8 0 4 5 2 3 7 4