

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630336

研究課題名(和文)複合クラスターにおける酸素還元反応の分子軌道計算

研究課題名(英文)Molecular Orbital Calculation of Oxygen Reduction Reaction in Complex Cluster

研究代表者

上野 智永 (Ueno, Tomonaga)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20611156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：酸素還元反応の触媒には、白金が使用されている。しかし、白金の価格および資源量の問題から代替触媒の開発が求められている。本研究では、白金の代替触媒として、ナノクラスターに着目した。酸素還元反応に対する白金の触媒性の起源について、分子軌道法によって解析を行った。その結果、フェルミエネルギー近傍のd軌道に由来する軌道が酸素の吸着に影響を及ぼすことが分かった。また得られた指針から合金ナノクラスターの設計を行い、電子状態の評価を行った。

研究成果の概要(英文)：A catalyst is necessary for the oxygen reduction reaction (ORR). Platinum-group metals are critical to catalyzing reactions, but they are rare metal. So, the non-platinum group metals are required for alternative catalyst. In this study, specific guideline based on electric theory was proposed by first principle calculation. Furthermore, we investigated the behaviors of metal alloy clusters.

研究分野：材料工学

キーワード：ナノクラスター 触媒 酸素還元反応 分子軌道計算 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

燃料電池や二次電池の電極材料として使用される白金等の貴金属は、電極における酸素還元反応の触媒として用いられている。しかし、白金の高騰や資源量の不足により、元素戦略的な観点から新しい触媒系の探索が進められている。新たな触媒を探索するにあたり、電子状態のチューニングが可能なことから、ナノクラスター触媒が注目を集めている。バルクからナノクラスターとなることで非連続的な物性の変化が現れ、従来知られていなかった新たな触媒性の発現が期待される。新規触媒開発に向けて、理論計算により、触媒性を発現する可能性がある元素や構造を明確にして、触媒設計の指針を立てることが求められている。

2. 研究の目的

触媒探索の指針を立てるためには、まず、触媒として作用している要素を抽出することが重要であり、その理論に基づいて代替触媒の指針をたてる必要がある。そのため、本課題では、第一原理計算の中でも、軌道を詳しく解析することが可能な分子軌道法計算を用いて、ナノクラスターの触媒性を明らかにすることを目的とした。特に、金、白金等の貴金属および鉄、ニッケル、コバルト等の遷移金属元素についてクラスターの電子状態を評価した。これにより、白金代替触媒を設計する上で鍵となる元素が明確化する。また電子状態をチューニングするために、合金クラスターについて、電子状態を評価し、複合クラスター化することによってどのような効果が得られるかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

まず、単一金属クラスターの酸素還元反応の計算を行った。酸素還元反応に対する触媒性の評価を、電極での反応を想定して行うために、金、白金、銅等の金属ナノクラスター上での酸素還元反応の反応メカニズムを分子軌道法計算によって解析した。また、単体で得られた知見に基づいて、合金モデルについても作製して評価を行った。

計算は、非経験的分子軌道法計算ソフトウェア “ Gaussian09 ” を用いて行った。金属は基底関数として LanL2DZ 等を用い、O, H 等の軽元素には、6-311+G(2df, 2p)を基底関数として用いて計算を行った。

4. 研究成果

4 - 1 クラスターの安定構造

クラスターとしての安定構造を構造最適化計算によって求めた。13 量体のナノクラスターの初期構造として立方八面体や正二十面体といった対称性の高い構造を用いて最適化を行った。図 1 にクラスターの安定構造とそのエネルギー値を示す。図 1 から分かるように、白金、金、銅ともに、対称性の低い

構造がより安定となった。白金では、4.33eV、金では、2.57eV、銅では 1.0eV の安定化した。図 2 には、対称性の低いアモルファス構造の状態密度を示す。原子数が少ないクラスターでは軌道の重なりが全体のエネルギーに与える影響が大きくなる。その結果、結合をより多く形成できるように原子が移動して対称性の低い構造が安定になったと考えられる。

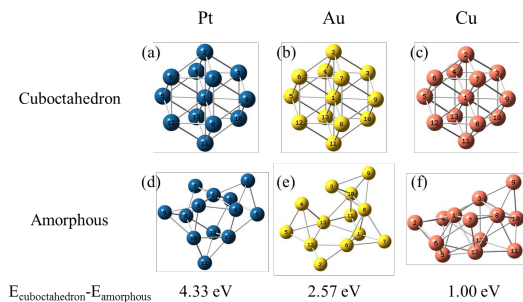


図 1, クラスターの構造

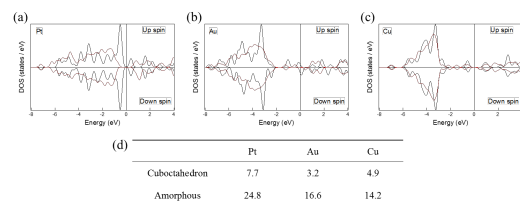


図 2, アモルファス構造の状態密度 (a), (b), (c) 対称性の低いアモルファス構造(赤色), 対称性の高い構造(黒色), 結合の割合(d)

4 - 2 酸素還元反応機構の解明

対称性が低く安定状態の構造を用いて、酸素との反応を計算した。酸素分子の吸着、水素の吸着、それにとまなう酸素分子の解離、OH としての脱離の、各素過程の安定状態を計算した。図 3 は、白金および銅の酸素吸着の分子軌道の模式図を示す。図 3 に示すように、分子軌道の観点から、最初の酸素吸着の過程が、元素によって大きく異なることが分かった。

金の場合、酸素と金の分子軌道は相互作用しておらず、物理吸着であることが分かった。銅では、銅の占有軌道が酸素の対電子と相互作用して、占有軌道に結合性軌道と反結合性軌道を形成していた。一方、白金の場合、酸素吸着後の電子状態を観察すると、反結合性軌道が非占有軌道に存在することが分かった。これにより、白金の非占有軌道が酸素の対電子と相互作用することにより酸素が吸着していると考えられる。さらに、酸素が吸着した後の、酸素の結合性軌道を見ると、広いエネルギー範囲に存在していた。このことから、白金上の酸素吸着では、酸素電子の

非局在化が起きて、酸素が複数の白金と相互作用することにより、特定の原子と強い結合を形成することがないと考えられる。

以上のことから、白金特有の反応機構として、白金の非占有軌道が酸素と反応し、酸素と白金の間の電子が非局在化していることが挙げられ、これが触媒性発現に重要であると考えられる。

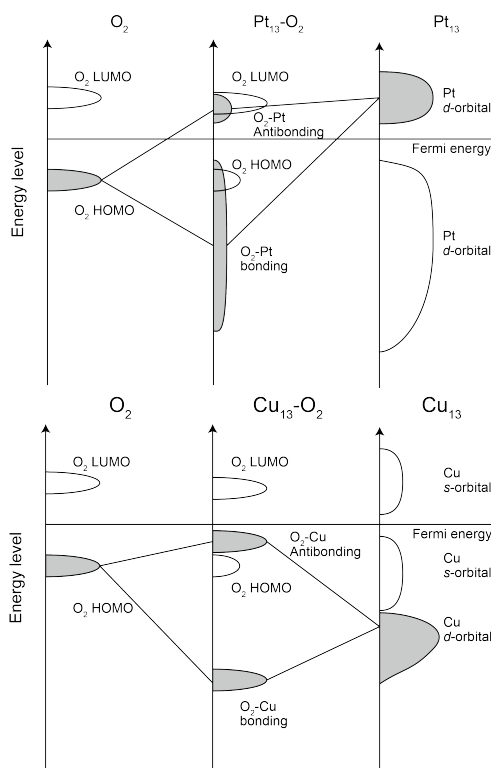


図3, 酸素吸着の分子軌道

4 - 3 各種ナノクラスターの電子状態

各元素のナノクラスターの電子状態を計算し、反応に参与する軌道が存在するか、どのような元素や構造が代替触媒を設計する上で注目すべきであるかを調査した。図4に各種ナノクラスターの各エネルギーにおける状態密度を示す。

図4に示すように、各種元素のナノクラスターを計算した結果、状態密度の形状が元素によって大きく異なることが分かった。特に、d軌道が立ち上がるエネルギー準位が明確に異なっており、物性に影響を与えていた。白金やパラジウムはフェルミエネルギー付近に大きなd軌道の状態密度を持つ。これに対し、その他の元素では、フェルミエネルギー近傍にs軌道が存在し、d軌道が低いエネルギーにある。このフェルミエネルギー近傍のd軌道の多さが触媒性に重要な役割を果たしていると考えられる。

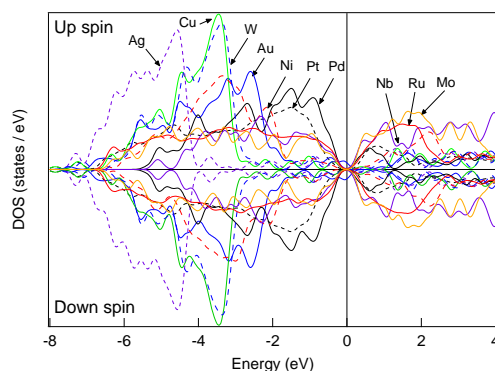


図4, 各種ナノクラスターの電子状態

4 - 4 55原子クラスターの安定性

クラスターの構造に関しては、13原子と異なり55原子では、対称性の高い構造と対称性の低い構造のエネルギー差が小さくなっており、金や銅では対称性の高い構造が安定であった。このことから、13原子程度の極めて小さくなクラスター原子では、より分子のようにふるまうのに対し、55原子あたりでは、かなりバルクに近い振る舞いをするのが分かった。

4 - 5 合金クラスターの電子状態

白金代替の触媒を開発するにあたり、合金クラスターは有力な方法である。そこで、本研究では、クラスターを合金化した際の電子状態の変化の解析も行った。全体の電子状態を見ると、各元素のクラスターの電子状態の和と類似している状態となっていた。この結果から、主となる元素に他元素を導入することで全体の電子状態を変化させられることが分かった。クラスターとして見ると特別な電子状態が観察されなかったが、原子が接する界面では、これまででない電子状態が生まれている可能性があると考えられる。

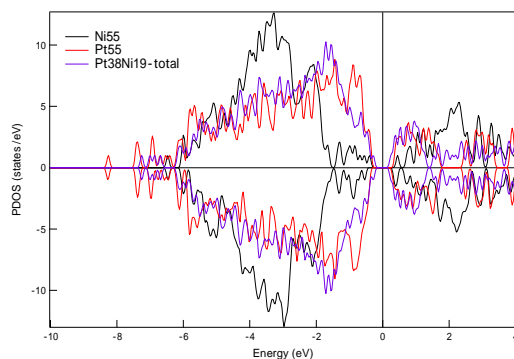


図5, 合金系の電子状態変化

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 11 件)

T. Morishita, T. Ueno, N. Saito, 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials, "A Computational Investigation of Metal Nanocluster Structure and Electronic Property", (March 27, 2015, Nagoya)

T. Morishita, T. Ueno, N. Saito, The 5th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-5), "Electronic States Analysis of Metal Nanocluster for Oxygen Reduction Catalyst in Fuel Cells", (November 19, 2014, Tokyo)

T. Morishita, T. Ueno, N. Saito, Second International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM2014), "Oxygen Reduction Mechanism Analysis by DFT Calculation", (October 25, 2014, China)

森下哲典、上野智永、齋藤永宏、第 155 回秋期金属学会、"密度汎関数法による金属ナノクラスター表面上酸素還元反応機構の解析"、2014 年 9 月 22 日、名古屋

T. Morishita, T. Ueno, N. Saito, The IUMRS International Conference in Asia 2014, "A DFT Calculation of Oxygen Behavior on Metal Nanocluster", (August 29, 2014, Fukuoka)

T. Morishita, T. Ueno, N. Saito, International Conference on Surface Engineering (ICSE 2013), "A DFT study on Mechanism of Oxygen Reduction Reaction on Metal Nanocluster", (November 19, 2013, Korea)

森下哲典、上野智永、齋藤永宏、第 128 回表面技術協会、"密度汎関数法による金属ナノクラスター表面上酸素還元反応機構の解析"、2013 年 9 月 24 日、福岡

森下哲典、上野智永、齋藤永宏、第 153 回日本金属学会、"分子軌道法計算による金属ナノクラスターの構造安定性と反応性に関する解析"、2013 年 9 月 17 日、金沢

T. Morishita, T. Ueno, N. Saito, 2013 MRS Spring Meeting & Exhibits, "First principle calculation of oxygen

reduction reaction on metal nanoclusters", (April 1-5, 2013, San Fransisco)

水下昌樹、上野智永、齋藤永宏、第 128 回表面技術協会、"紫外光電子分光法による金属ナノ粒子の電子状態とその粒径依存性"、2013 年 9 月 24 日、福岡
水下昌樹、上野智永、齋藤永宏、第 128 回表面技術協会、"UPS による酸素還元活性を示す金属ナノ粒子の表面電子状態解析"、2013 年 12 月 9 日、名古屋市工業研究所

〔その他〕

ホームページ等

<http://rd.numse.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上野智永 (TOMONAGA UENO)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：20611156

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者なし