

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 27 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550011

研究課題名(和文)電子ダイナミクスを考慮した表面触媒反応機構の解明

研究課題名(英文)Electron Dynamics Studies on the Mechanism of Catalytic Reactions

研究代表者

牛山 浩(Ushiyama, Hiroshi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40302814

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：電子の実時間ダイナミクスの方法を触媒反応や電極反応に応用するため、理論の開発、及び、計算スキームを確立した。開発した方法を電子の授受を伴う触媒反応(燃料電池の空気極での酸素還元反応)や光触媒反応に適用することを目指した。はじめに電極への応用を目指して、量子化学計算で電極反応に関して研究を進めた。理論計算により電極電位・pHに依存した界面構造の解明を通じて、電気化学条件下での触媒活性の違いを検討した。また、光半導体電極のアノードとして窒化タンタルを取り上げ、酸素生成反応に重要な電極触媒/水界面のホールの輸送について議論した。

研究成果の概要(英文)：In order to apply the method of real-time electron dynamics to the catalytic and the electrode reactions, the theory was developed and computational schemes were established. And we aimed at applying the method developed to the photocatalytic reaction and catalytic reactions involving electron transfer (such as oxygen reduction reaction at the air electrode of the fuel cell). First, with the aim of application to the electrodes, quantum chemical calculations for the electrode reaction were performed. Through theoretical calculations for the interface structure that depends on the electrode potentials and pH, it was examined the differences in catalytic activity in the electrochemical conditions. Also, we picked up a tantalum nitride as the anode of the optical semiconductor electrode, and discussed the Hall of transport that is important at electrode catalyst / water interface in the oxygen generation reaction.

研究分野：理論化学

キーワード：理論化学 化学反応動力学 触媒化学 表面化学 電極反応

1. 研究開始当初の背景

触媒や電極反応などに代表される表面・界面での化学反応は、基礎科学の分野でも、工学的応用の面でも注目されており、2007年度のノーベル化学賞が表面触媒反応の解明に与えられたことから分かるように、その重要さや必要性は計り知れない。こうした表面・界面での化学反応の理解には、表面のキャラクタリゼーション手法が限られるため、実験研究だけでなく理論研究も必要である。我々の研究室では、不均一触媒反応や電極反応などに代表される表面での化学反応の理解を目指し、固体表面での化学反応のシミュレーションスキームの確立を目指して研究を進めている。

近年の計算機能力の向上により大規模計算が可能となり、触媒反応や電極反応についても第一原理電子状態計算が可能となってきた。我々のグループでも、理論計算によりルテニウム触媒やニオブ酸化物等の表面における不均一触媒反応の反応機構を明らかにしてきた。しかし、本来触媒表面や電極表面の反応においては、基盤と吸着分子間の電子の授受が本質的な過程となるため(右図参照)、その動力学過程の理解には、従来の定常状態のシュレーディンガー方程式を解く量子化学計算やバンド計算で扱うことには限界がある。こうした問題に答えるためには、電子状態計算から複数のポテンシャルエネルギー面を求め、そうして求めたポテンシャル面上やポテンシャル面間のダイナミクスとして扱う従来の方法ではなく、電子を実時間で時間発展し、電子波束の動力学を直接追いかける方法が非常に有効である。

研究開始時までに、我々は早い電子の運動とゆっくりとした核の運動を同時に扱うため、Ehrenfest法に基づき、核の運動を古典的に、また、電子の運動を量子論的に取り扱いながら核と電子を同時に実時間発展する方法を採用し、水分子とオキソニウムイオン

の衝突に伴う分子間のプロトン・電子移動反応や励起状態のジボランにおける分子内電子移動反応に応用した。水分子とオキソニウムイオン間のプロトン移動反応に関しては、プロトンの運動と速い電子の運動が相互に及ぼし合う影響に注目して研究を進め、

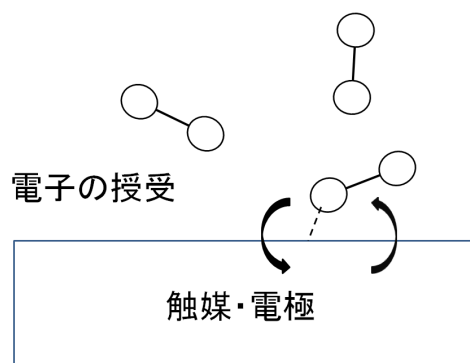


図1、触媒反応の概念図

電子基底状態ではプロトン移動が、電子励起状態では水素原子移動がそれぞれ起こることを明らかにした。また、励起状態における水素原子移動では、水分子とオキソニウムイオンの酸素の軌道間の波動関数の重なりを利用して電子の移動も水素の移動と同時に起こることなど、断熱近似のレベルでは理解できない現象をいくつも見出してきていた。

2. 研究の目的

本研究課題では、こうした電子の実時間ダイナミクスの方法を触媒反応や電極反応に応用するため、理論の開発、及び、計算スキームの確立を行い、表面と吸着分子間の電子授受の機構を電子波束の動きを直接追いかけて、表面化学反応の反応機構を明らかにすることを主目的とした。具体的な対象として、燃料電池でPt代替電極材料として期待されていく金属酸窒化物と窒素ドーピンググラフェンにおける表面酸化反応と、光触媒反応、特に酸化チタン表面での有機物の分解反応

における表面における光化学反応へ研究を展開し、それぞれの反応機構の解明を目指して研究を進める予定であった。

燃料電池は、その高いエネルギー変換効率を持ち、排出物として水しか出さないという環境にやさしいシステムであるといった多くのメリットを持つ一方で、経済性を含めた難しい課題が残されてるため、あまり普及していないという実態がある。その普及には、高いプロトン伝導性を持つプロトン透過膜の開発や Pt をはじめとするレアメタルを使用しない電極の開発が必要であり、多くの研究がなされている。特にレアメタルを使用しない電極の開発は、コスト面や量産化に対してはカギを握る技術になり、注目度は高い。中でも、金属酸化物に窒素をドーピングした金属酸窒化物や窒素ドーブした炭素材料が注目されている。本研究では、金属酸窒化物の例として窒化タンタルを、さらに炭素材料の例として窒素ドーブグラフェンを取り上げる。窒素ドーブにより電子物性はどのように変化するのか。また、電極表面反応における電子の流れはどうなっているのか。特に電極材料として現在用いられている Pt と比較をしながら、原子レベルでその違いや同一点を調べ、新しい材料を提案していく上での知見を得たいと考えた。

光触媒表面における光化学反応は、表面への分子の吸脱着、光励起、電子移動・緩和、化学反応といった、理論的に取り扱い難しい問題が組み合わさって起こる。表面、又は、吸着分子が吸収した光は、どのように電子分布を変化させ、どのようなタイミングで吸着分子や触媒へと移動し、そして緩和して行くのだろうか。こうした問いかけに答えるべく、核の運動と同時に、表面や吸着分子における電子の動き（励起過程や緩和過程）を直接的に電子核同時ダイナミクス的手法で扱い、理論・実験研究の多い酸化チタンを例に表面化学反応の物理化学的過程を統合的に取り扱

うシミュレーション手法の確立を目指して研究を進めていく予定であった。

こうした研究に際しては、単なる数値計算に終わらず、独自の方法論を構築し、新しい現象を見出しながら、物質科学全体の知識として後世に残る研究を目指していきたくて考えていた。さらに、こうした研究を通して、理論化学・計算化学の持っている可能性を広げ、周辺分野への応用を進めていきたくて考えていた。

3. 研究の方法

電子動力学法を表面吸着系に適応するため、計算に必要な電子波動関数の核座標微分を数値微分で求める等の工夫や電極電位の影響を考慮し、多次元化に向けた理論とプログラムの開発を行い、計算スキームを確立する。開発した方法を実際に電極触媒反応や光触媒反応に応用し、表面反応における電子授受の機構について調べる。触媒表面反応の際に電子の流れはどうなっているのか、実時間の電子ダイナミクス計算から明らかにし、固体表面の化学反応の統合的理解を目指して研究を進める。

4. 研究成果

電子の実時間ダイナミクスの方法を触媒反応や電極反応に応用するため、理論の開発、及び、計算スキームを確立した。この方法を H_2CNH_2^+ 分子の内部回転に伴う電子移動反応へと適用し、理論の有用性を示した。この例が示すように、大自由度、長時間のダイナミクス計算が可能となった。開発した結果は、論文としてまとめた。

電極への応用を目指して、量子化学計算で電極反応に関して研究を進めた。具体的物質として、光半導体電極を用いた水分解反応において、酸素生成反応(OER)の電極触媒として活性が報告されている RuO_2 を取り上げた。特に RuO_2 表面に注目し、電気化学条件下での界

面構造の解明を目的として研究を行った。

RuO₂上におけるOERはpHの違いにより、オンセット電位・電流密度に違いが生じること、OERの電流電位曲線におけるTafel slopeが特定の電極電位で変化することが実験で報告されている。我々は理論計算により電極電位・pHに依存した界面構造の解明を通じて、電気化学条件下での触媒活性の違いを検討した。その結果、pHの違いによる表面構造の違い(pHにより、表面の酸素がO、OH、OH₂となる)が、上述の実験事実を引き起こしている原因になっていることを明らかにした。

さらに、量子化学計算による電極反応へのアプローチとして、光半導体電極のアノードとして窒化タンタルを取り上げ、酸素生成反応に重要な電極触媒/水界面のホールの輸送について議論した。はじめに、n型の窒化タンタルの計算モデルとして、実験で合成されている量論比に近いモデルであるTa₃N_{4.75}O_{0.25}を取り上げ、OやOHの表面への吸着を考慮することで、電極電位ごとに熱力学的に安定して存在する表面構造を提案した。それらの表面構造を用いて水との界面を構築し、Double reference methodを用いることで、電極電位を与えたときの窒化タンタルのバルク内の価電子帯位置や、窒化タンタル表面の価電子帯位置、窒化タンタル内部に生成するショットキー障壁の高さを計算することに成功した。これらの計算から、窒化タンタル/水界面では、低電位側でFermi level pinningとBand edge pinningの中間の挙動を示すこと、高電位側にシフトするにつれてn型半導体としての挙動を失っていることを明らかにした。最後に、窒化タンタル/水界面の電荷分離の高効率化に向けた考察も行った。

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)

(雑誌論文)(計 12 件)

(1) E. Watanabe, J. Rossmeisl, M. Bjorketun, H. Ushiyama, K. Yamashita, "Atomic-scale analysis of the RuO₂/water interface under electrochemical conditions", *J. Phys. Chem. C*, in press (2016)

(2) K. Matsuyama, H. Ohashi, S. Miyanishi, H. Ushiyama and T. Yamaguchi, "Quantum chemical approach for highly durable anion exchange groups in solid-state alkaline fuel cells", *RSC Advances*, 6, 36269 - 36272 (2016).

(3) M. Dahbi, N. Yabuuchi, M. Fukunishi, K. Kubota, K. Chihara, K. Tokiwa, X-f.Yu, H. Ushiyama, K. Yamashita, J-y. Son, Y-t. Cui, H. Oji, S. Komaba, "Black phosphorus as a high-capacity and high-capability negative electrode for sodium-ion batteries: Investigation of the Electrode/Electrolyte Interface", *Chem. Mater.*, 28, 1625-1635 (2016)

(4) Hiroshi Ushiyama, "Theoretical studies on membranes and non-platinum catalysts for polymer electrolyte fuel cells", *AIP Conf. Proc.* 1702, 090045 (2015); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4938853>

(5) Tomotaka Kunisada, Hiroshi Ushiyama, and Koichi Yamashita, "Ab Initio Study of Internal Conversion through S1/S2 and S2/S3 Conical Intersections of 6-Acetyl-2-(N,N-dimethylamino)naphthalene", *Chem. Lett.* 44, Pages 1753-1755 (2015)

(6) Tomotaka Kunisada, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita, "Electron Wavepacket Approaches to Non-adiabatic Transition Processes in the Internal Rotational Motion of H₂CNH₂ + -Charge Oscillation due to Electronic Coherence-", *Chemical Physics Letters* 635, Pages 345-349 (2015)

(7) Eriko Watanabe, Hiroshi Ushiyama, and Koichi Yamashita, "Theoretical studies on the mechanism for the oxygen reduction reaction on clean and O-substituted Ta₃N₅(100) surfaces", *Catalysis Science & Technology*, 5, Pages 2769 - 2776 (2015)

(8) Xue-fang Yu, Giacomo Giorgi, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita, "Comparative Study of Sodium and Lithium Intercalation and Diffusion Mechanism in Black Phosphorus from

First-principles Simulation”, Chem. Lett. 43, Pages 1940-1942 (2014).

(9) Xue-fang Yu, Giacomo Giorgi, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita, "First-principles study of fast Na diffusion in Na₃P”, Chemical Physics Letters, 612, 18, Pages 129-133, (2014)

(10) Takaya Ogawa, Takashi Aonuma, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita and Takeo Yamaguchi, "The proton conduction mechanism in a material consisting of packed acids”, Chem. Sci.,5, Pages 4878-4887 (2014)

(11) Masaru Ogura, Riichiro Kimura, Hiroshi Ushiyama, Fumiya Nikaido, Koichi Yamashita, and Tatsuya Okubo, "Carbonate-Promoted Catalytic Activity of Potassium Cations for Soot Combustion by Gaseous Oxygen”, ChemCatChem, 6, Pages 479-484 (2014).

(12) Eriko Watanabe, Hiroshi Ushiyama, and Koichi Yamashita, Theoretical studies on the stabilities and reactivities of Ta₃N₅ (100) surfaces, CHEMICAL PHYSICS LETTERS 561, 57-62 (2013) 10.1016/j.cplett.2012.12.068

〔学会発表〕(計 2 件)

(1) Hiroshi Ushiyama, Theoretical studies on the mechanism of proton transfer among high density acid groups in polymer Electrolyte Fuel Cells, International Workshop on Extended-nano Fluidics, 26-27 March (2015) 東京大学小柴ホール 東京 《招待講演》(東京都文京区)

(2) Hiroshi Ushiyama, Theoretical studies on membrane and non-platinum catalysts for polymer Electrolyte Fuel Cells, International Conference of Computational methods in Sciences and engineering 2015, 20-23 March (2015), アテネ ギリシャ 《招待講演》

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

<http://www.tcl.t.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
牛山 浩 (Hiroshi Ushiyama)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：40302814

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：