

Cu表面での酸素還元反応の反応経路地図

¹北大理, ²北大院理, ³NIMS

○正村太一¹, 斉田謙一郎², 前田理^{2,3}

【序】 固体表面上で起こる化学反応には、反応物間での結合の生成および解離だけでなく、固体表面における吸着や脱離、表面拡散（マイグレーション）の素過程が含まれるため、重要な反応経路は自明ではない。そのため、理論研究では計算者が推定した経路が議論されることが多い。一方、人工力誘起反応（AFIR）法[1]で得られる反応経路地図と速度定数行列縮約（RCMC）法[2]に基づく解析では、全ての反応経路を考慮したうえで、指定した時間スケールで反応物が到達しうる化学構造を抽出することができる。

酸素還元反応（ORR）は、燃料電池のカソード極における重要な反応であるが、O=O結合の開裂および4電子還元を伴う反応であるため反応速度が遅く、大きな過電圧を必要とする問題がある。比較的低い過電圧で動作するPt触媒が現在広く用いられているが、高コストであり、貴金属フリーな触媒の開発が求められている。その1つの方向として、金属銅を触媒としたORRに注目すると、Cuは燃料電池中でのORRに対して低い触媒能しか示さないという報告[3]がある一方、金属酸化の関わるORRに対しては高活性であるという報告もある[4]。そこで本研究では、AFIR法とRCMC法による表面反応解析のケーススタディとして、このCu表面でのORRの反応経路地図を作成し、速度論解析を行う。

【方法】 本研究で用いた計算手順および理論手法は、既報[5]に従った。電子状態計算にはSIESTAプログラムによるDFT計算（PBE-D2/DZPレベル）を利用した。表面上には等価な反応点が多数存在するため、探索で得られる経路の中には、表面拡散した分子（あるいは原子）が別の等価な点で反応する経路も多く含まれる。このような経路を重複して探索する必要はないため、反応点の代表としてモデル表面の中心領域で系統的に構造探索する一方、周りの等価な点からは探索しないことで効率化した。以上の計算により得られた反応経路地図に対して、RCMC法による速度論解析を行った。

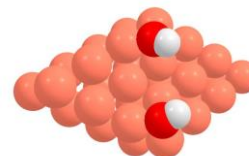


Fig. 1. Two OH molecules on Cu(111) surface (initial structure).

【結果】 Fig. 1 に示した探索の初期構造では、2つのOH分子はそれぞれCu(111)面のfcc hollowサイトに吸着している（なお、系統的に経路探索を行っているため、見つかる反応経路に初期構造依存性は無い）。探索によって、287個の安定構造とそれらを結ぶ893本の反応経路が得られた。またOH+OHの化学組成から予想される9種の化学種すべての構造が得られた。得られた反応経路地図から、OH+OH→H₂O+Oの他、H₂+O₂→H₂O+Oなどの反応も正味の速度定数を算出することが可能である。このようにORR反応全体の速度解析を実施する。

RCMC法による解析結果の詳細については、当日ポスター発表にて報告を行う。

【参考文献】

- [1] S. Maeda, *et al.*, *J. Comput. Chem.* **39**, 233 (2018).
- [2] Y. Sumiya, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **119**, 11641 (2015); Y. Sumiya, *et al.*, *J. Comput. Chem.* **38**, 101 (2017).
- [3] D. Higgins, *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 1990 (2018).
- [4] K. Sun, *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 7017 (2017).
- [5] S. Maeda, *et al.*, *Chem. Lett.* **47**, 396 (2018).