

課題名 (タイトル) : 人工光合成に向けた遷移金属酸化物表面の第一原理電子状態計算

利用者氏名 : ○野田 祐輔*, 畠山 允*, 坂本 裕紀*

理研での所属研究室名 : * イノベーション推進センター 中村特別研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

人工光合成実現の目的の一つは、光や電気といったエネルギーを、水素に変換・貯蔵することである。このときにボトルネックとなるのが、水の電気分解時に水素発生の対極で起こる酸素発生反応であり、この反応を最適化する電極材料 (触媒) 物質の探索が求められている。特に第一遷移金属酸化物を利用した触媒は、埋蔵量の観点からも大規模化に向いており、盛んに探索が行われている。本研究では、FeOOH および Ca ドープ δ -MnO₂ に焦点を当てた研究成果を紹介する。

(1) FeOOH 現在、最も活性が高いとされている触媒の一つがニッケル水酸化物に鉄を微量ドープしたものである。この触媒は鉄のドーピングが活性の向上に必須であるが、一方で、Fe 原子の量を増加させていくと、30%程度を越えると、活性はかえって下がってしまうことが分かっている。この時、鉄のオキシ水酸化物である γ -FeOOH が形成されていることが X 線により明らかになっていることから、触媒活性の低下要因は、この物質の溶媒中での不安定さによるものであると考えられている。FeOOH には、これ以外にも、3種の結晶多型が存在し、近年、 β 型を利用した場合に、 γ 型に比べて高い触媒活性が有ることが報告された。これまでのところ、同じ組成で異なる構造を持っている触媒間で、活性の違いを比較・議論した研究は実験的にも極めて少ない。そこで、本研究では γ -FeOOH と β -FeOOH の電子状態を理論計算により比較し、鉄酸化物の触媒活性の向上に求められる骨格の特性を得ることを目的とした。

(2) Ca ドープ δ -MnO₂ 植物の葉緑素には CaMn₄O₅ というクラスター分子が含まれ、このクラスターが天然の光合成における酸素発生の要となっている。このことから、この酸化マンガンクラスターを模倣するような材料を探索し、人工光合成を実現することが望まれている。酸化マンガン結晶は、太陽光によって H₂O 分子から O₂ 分子を作りエネルギーを生み出す新規電極

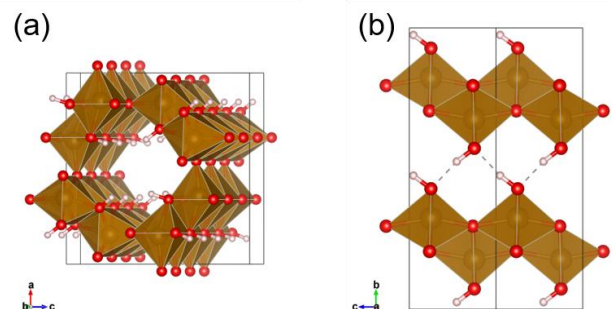
材料の候補として注目され、電気化学的または光化学的手法を用いて酸化マンガン結晶表面上で O₂ 発生するという実験的事実が報告されている。特に、層状構造を持つ δ -MnO₂ も注目されている材料の一つである。本研究では、 δ -MnO₂ に Ca ドープや Mn 欠陥を取り入れた結晶構造に注目し、第一原理計算から得られた波動関数の分布を基に、酸素発生反応の優位性について考察する。

2. 具体的な利用内容、計算方法

本研究では、密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算コード Quantum ESPRESSO (PWscf) を用いた。一連の計算では、平面波基底、ultrasoft 擬ポテンシャル、PBE 汎関数を採用した。FeOOH について、Fe 原子の 3d 軌道上の電子に対して、Hubbard +U パラメータとして 5.0eV の補正を行った。磁気配置は、全て先行研究に基づき反強磁性状態を仮定した。Ca ドープ δ -MnO₂ について、Mn 原子の 3d 軌道上の電子に対して、Hubbard +U パラメータとして 4.0eV の補正を行った。磁気配置は、全ての結晶構造に対して強磁性状態を仮定した。

3. 結果

(1) FeOOH 本研究の対象である β -FeOOH および γ -FeOOH の結晶構造を図 1 に示す。まず始めに、バルクの電子状態を計算した。 β -FeOOH および γ -FeOOH の状態密度を図 2(a),(b) にそれぞれ示す。状態密度は全域でほぼ対象であった。又、バンド構造を可視化したところ、全域でスピンの上下で縮退していた (データ示さず)。

図 1 FeOOH の結晶多型 (a) β 型, (b) γ 型

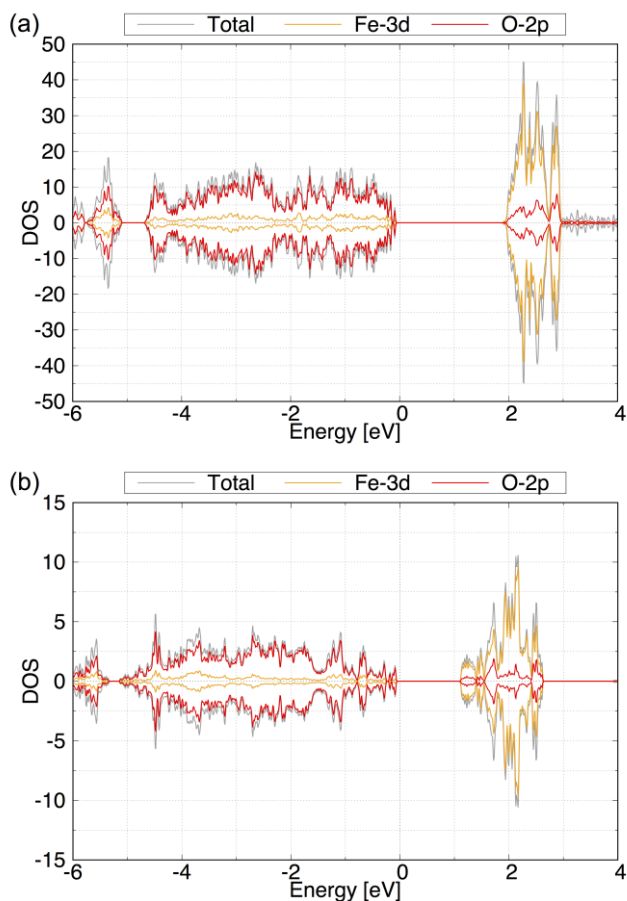


図 2 (a) β -FeOOH および(b) γ -FeOOH の状態密度

次に、これらの結晶の表面を切り出して計算を行った。計算を行ったのは、 β -FeOOH の(100)面と(010)面 (図 3)、 γ -FeOOH の(010)面と(001)面 (図 4) で、露出面の鉄原子は全て OH で終端し、6 配位となるようにした。この時の状態密度をそれぞれの骨格ごとに比較する。まず、 β -FeOOH 表面の状態密度を図 5 に示す。計算結果によれば、(100)面で切断した場合は、バンドギャップはバルクの時とそれほど変わらなかった図 5(a)。一方で、(010)面で切断した場合は、伝導バンドが下降する結果となった図 5(b)。又、この時の状態密度を、各原子に帰属したものである部分状態密度を見ると、この下降してきた伝導バンドは、露出面と、そのもう一層内側の鉄原子に帰属されるものであった。この結果から、 β -FeOOH の(010)面は、結晶内部に比べて、比較的電子を受け入れるのに有利な電子状態になっていると言える。次に、 γ -FeOOH 表面に対しても計算した。この結果を図 6 に示す。この場合、(010)面を露出させた場合は、バンドギャップ付近の電子状態に大きな変化は見られなかった (図 6 (a))。一方で、(001)面を露出させた場合は、 β -FeOOH(001)面とは対照的に、露出面に位置する鉄原子の価電子バンドのエネルギーが

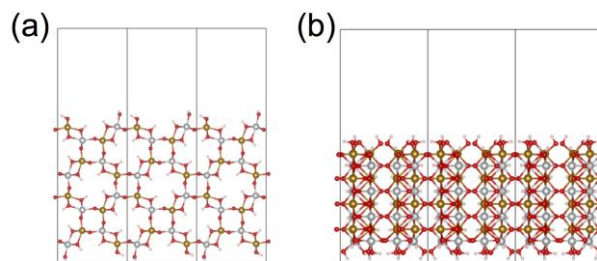


図 3 β -FeOOH の計算した表面 (a) (100)面, (b) (010)面

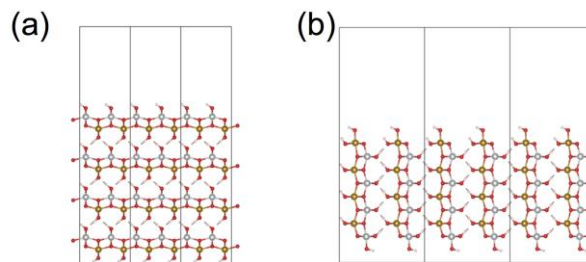


図 4 γ -FeOOH の計算した表面 (a) (010)面, (b) (001)面

上昇し、Fermi エネルギーを跨ぐ結果となった(図 6 (b))。この結果から、 γ -FeOOH においては、層状構造を垂直に切断したときに末端に露出する面の方が、面内に比べて反応に有利な電子状態となっていると考えられる。

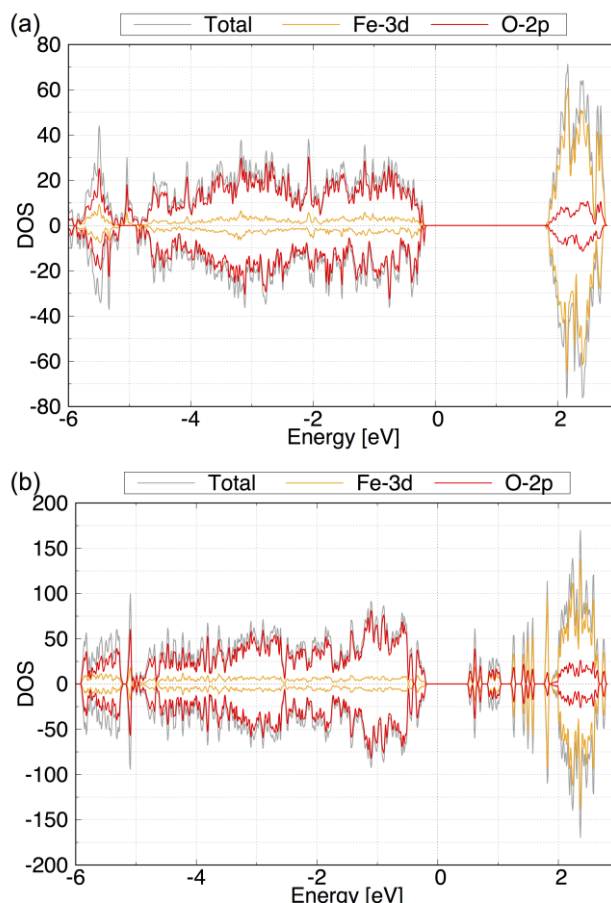


図 5 β -FeOOH 表面の状態密度 (a) (100)面, (b) (010)面

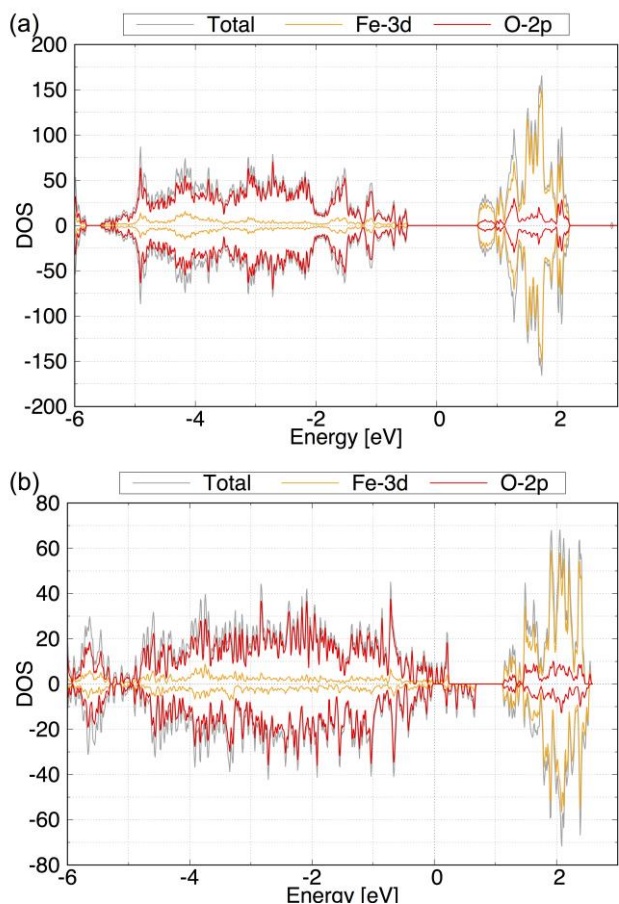


図 6 γ -FeOOH 表面の状態密度 (a) (010)面, (b) (001)面

(2) Ca ドープ δ -MnO₂ 本研究で使用した Ca ドープ δ -MnO₂ および Mn 欠陥を取り入れた Ca ドープ δ -MnO₂ の結晶構造を、図 7 に示す。それぞれの組成式は、CaMn₁₆O₃₂、CaMn₁₅O₃₂ である。図 7(a) および (b) では、どちらも Ca 原子が 1 つずつ存在するが、構造最適化計算から得られた結果では Ca 原子の座標が異なっている。特に CaMn₁₅O₃₂ の場合、Mn 欠陥の真上に Ca 原子が移動していることが分かる(図 7(c)参照)。

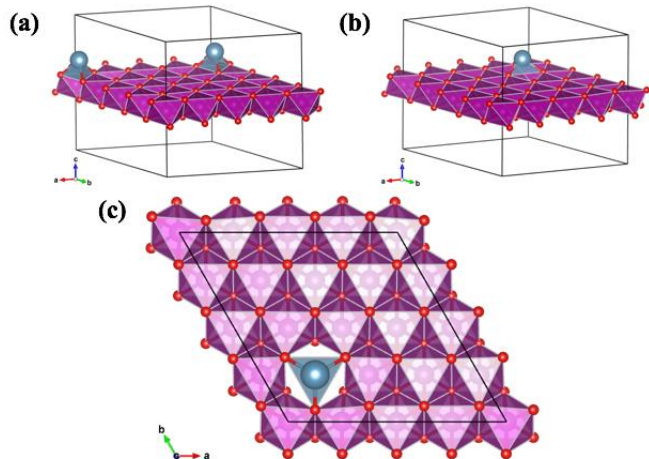


図 7 δ -MnO₂ の結晶構造 (a) Ca ドープ, (b) Ca ドープ + Mn 欠陥(鳥瞰図), (c) Ca ドープ + Mn 欠陥(上面図)

次に、それぞれの結晶構造と電子状態を基に、波動関数を出力した。ここでいう波動関数とは、 Γ 点上のバンドに寄与する Kohn-Sham 軌道に対して、位相の情報を考慮した擬波動関数を指し、後の図では+位相(黄色)と-位相(水色)に分離している。本研究では酸素発生反応に伴う電子授受を議論するため、伝導帯の下端のバンド (Lowest Unoccupied Band : LUB) における波動関数に注目する。Ca ドープ δ -MnO₂ 結晶構造の Γ 点上の LUB が表す波動関数を、図 8 に示す。図 8(a) の Ca ドープ δ -MnO₂ の波動関数では、全体的に分布が広がっているものの、Ca 原子上にも僅かな分布が見られる。この Ca 原子は MnO₂ 層より上側に露出していることから、Ca 周囲で電子授受が起き易いと考えられる。一方、図 8(b) の Ca ドープ + Mn 欠陥の δ -MnO₂ の波動関数では、Mn 欠陥によって O 原子のダングリグ bond が出現するため、Ca 周囲の O 原子に局所的な分布が確認される。但し、これらの分布は Ca 原子とは反対側に大きな広がりを持っている。Ca 周囲に広がり大きい分布が存在しないことから、Ca ドープ + Mn 欠陥の場合では電子授受は起き難いと考えられる。図 7(b), (c) で示すような Ca ドープ + Mn 欠陥の δ -MnO₂ 以外にも、異なる位置に Mn 欠陥を取り入れたモデルも作成し同様な解析を行ったが、大きな差異は見られなかった。

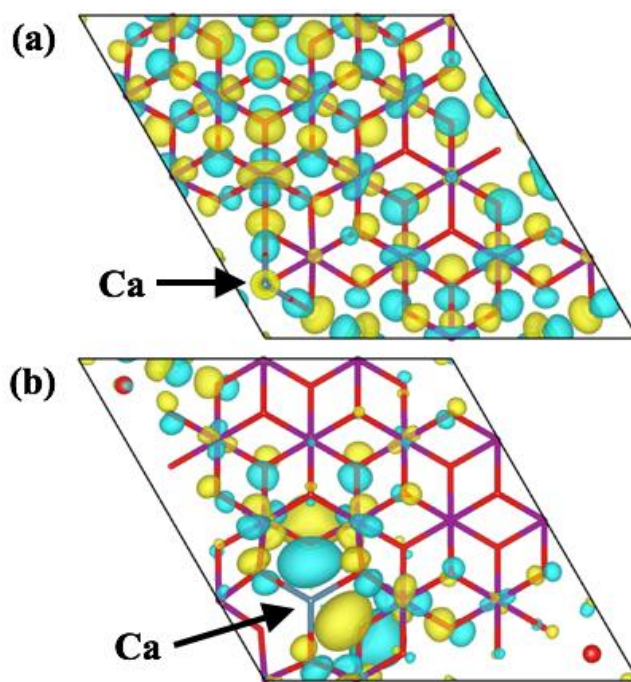


図 8 δ -MnO₂ の LUB の波動関数 (a) Ca ドープ, (b) Ca ドープ + Mn 欠陥

4. まとめ

(1) FeOOH ここまでの計算から、傾向としてまず β -FeOOH においては(010)面が、 γ -FeOOH では(010)面よりも(001)面の方が、触媒反応が実際に起こる面である可能性が高いと考えられる。一方で、露出面の Fe 原子に帰属される状態密度の変化は対照的であることが明らかとなった。これらの電子状態の特徴と、触媒の活性や安定性との関連を今後は検討していく必要がある。

(2) Ca ドープ δ -MnO₂ 本研究では、Ca ドープ δ -MnO₂ の結晶構造を基に波動関数の解析を行い、酸素発生反応の優位性を考察した。異種元素のドーピングによって波動関数の形状が変わり、電子授受に効果があると考えられる。しかしながら、Mn 欠陥が存在する場合は O 原子のダングリングボンドに由来する波動関数の広がり強調され、Ca 原子による電子授受に貢献されないと考えられる。

5. 今後の計画・展望

(1) FeOOH ここで議論した材料はいずれもアノード側の電極触媒として使用するものである。ここまではバルクおよび真空に対して表面を露出させた時の電子状態の静的な変化を見てきた。これらの結果を手掛かりとしつつ、今後は電場を印加した時の電子状態の変化や、さらに水分子を複数配置した時の水素結合ネットワークおよび電気二重層の形成を考慮にいたしたモデルを考え、反応機構の解明に注力したい。

(2) Ca ドープ δ -MnO₂ 層状 δ -MnO₂ では、層内の Mn 原子が層外へ移動し、特殊な欠陥を作る場合がある。今後の方針として、層外へ露出した Mn 原子を含む結晶構造モデルを対象とする電子状態計算にも取り組む。又、Ca 以外のアルカリ金属・アルカリ土類金属 (Na、K、Sr 等) のドーピングを取り入れた結晶構造の電子状態計算にも取り組み、比較・検討を行う。

平成 29 年度 利用研究成果リスト

【国際会議、学会などでの口頭発表】

1. 坂本 裕紀、中村 振一郎, 「 β -FeOOH(akaganéite)水分解反応の第一原理計算による研究」, 2017 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 9 月, 福岡国際会議場