

酸素還元反応に活性な金電極に吸着したポルフィリン分子の ナノ構造

Nano-structure of porphyrin adsorbed on Au electrode for oxygen reduction reaction

中村将志^a, 今井リサ^a, 佐藤成真^a, 星永宏^a, 坂田修身^b
Masashi Nakamura^a, Risa Imai^a, Narumasa Sato^a, Nagahiro Hoshi^a, Osami Sakata^b

^a千葉大院工, ^b高輝度光科学研究センター

^aChiba Univ, ^bJASRI

Au(111)電極に吸着したコバルトオクタエチルポルフィリン(CoOEP)の構造を表面 X 線回折および密度汎関数理論 (DFT) 計算により明らかにした。CoOEP は再構成した Au(111)表面上に吸着している。CoOEP の吸着した Au(111)の再構成構造は清浄表面で観測される $\sqrt{3} \times 23$ より長周期を形成していた。ポルフィリンの吸着により 1×1 への構造変化が妨げられている。X 線構造解析により CoOEP は表面から 0.40 nm 離れており、金クラスターを用いた DFT 計算の結果と一致した。また DFT 計算から CoOEP は平面構造であることが分った。

Adsorption structure of Co octaethyl porphyrin (CoOEP) on Au(111) electrode was determined using surface x-ray diffraction and density functional theory (DFT) calculations. CoOEP is adsorbed on the reconstructed Au(111) surface. The lattice periodicity of reconstruction structure of CoOEP adsorbed on Au(111) is longer than that on clean Au(111) surface ($\sqrt{3} \times 23$). Lifting of reconstruction is inhibited by CoOEP adsorption. X-ray structure analysis show that adsorbed CoOEP is 0.4 nm away from the surface, which is consistent with DFT calculations using Au cluster. The optimized structure of CoOEP on Au cluster is coplanar and its molecular plane is parallel to the surface.

キーワード：ポルフィリン、Au(111)、燃料電池触媒、表面 X 線回折

はじめに：地球温暖化や省資源の観点から石油に代わるクリーンエネルギーとして燃料電池が期待されている。燃料電池は電解質の種類により分類することができる。なかでも固体高分子形燃料電池は他の電解質と比べ低温で作動するので起動停止の繰り返しが容易である。また出力密度も高いので軽量化、小型化が可能である。よって自動車や家庭用小型電源として最も有望である。とくに自動車や家庭用などは、今後、大きく需要が伸びることが予想されている。固体高分子形燃料電池は低温で作動するため、電極で起こる反応速度が遅い。このため電極には貴金属などの高活性触媒を用いる必要がある。現在の固体高分子形燃料電池では、おもに白金や白金合金が用いられている。しかしカソードで起こる酸素還元反応については白金を使用しても十分な活性ではない。また白金は高価であるためコストの問題や資源的制約もある。そこで、白金に代わる触媒の探索が広く行なわれている。なかでも中心にコバルトや鉄などの遷移金属が配位したポルフィリンは、酸素還元に対し活性であることが知られている^{1,2)}。最近の量子化学計算では、中心金属に酸素分子が吸着し

反応が進行することが報告されている³⁾。ポルフィリンを電極触媒として用いる場合、導電性基板に担持する必要があるが、詳細な吸着構造は分っていない。またポルフィリン類似化合物は生体内での化学反応や光合成においても重要な役割を果たしており、触媒機構を理解するためのモデル電極ともなる。そこで本研究では、中心にコバルトが配位しエチル基を置換されたコバルト(II)オクタエチルポルフィリン (CoOEP) (Figure 1) の Au(111)電極表面への吸着構造を表面 X 線回折により明らかにした。

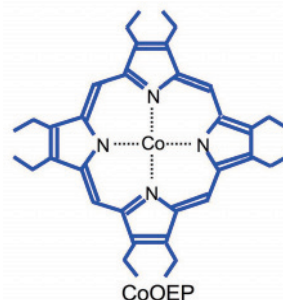


Figure 1. Structure of Co octaethyl porphyrin

実験：表面 X 線回折実験は SPring-8 BL13XU

で行なった。X線のエネルギーは12.4 keVである。Au(111)電極は水素炎でアニールし、アルゴン中で冷却した。CoOEPが溶解したアセトン溶液中にAu(111)を浸し、その後超純水で洗浄し、ポルフィリンを電極表面に修飾した。電解質溶液は0.1 M HClO₄である。測定電位は0.8 V vs RHEである。

結果および考察： Au(111)は $\sqrt{3} \times 23$ 構造に表面再構成することが知られている。再構成表面は結合力の強い物質の吸着や電極電位を正側へ印加することにより1x1に戻る。しかしCoOEPが吸着した表面では0.80 Vでも表面再構成が保持されていることがSTMによって報告されている。Au(111)表面が再構成した場合には、Figure 2に示すように、ブラックロッドの周りにサテライトスポットが現れる。

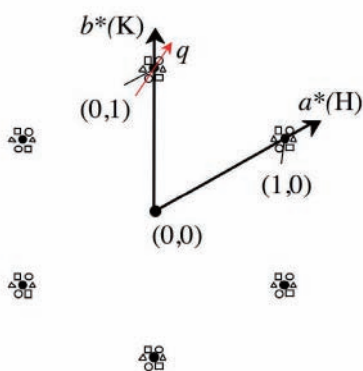


Figure 2. In-plane diffraction pattern of reconstructed Au(111).

そこで詳細な再構成構造を決定するために、Figure 2に示すq方向にスキャンを行なった。サテライトピークは $\sqrt{3} \times 23$ より低角側に現れ、解析したところ $\sqrt{3} \times 28$ 構造であることが明らかとなった。清浄表面で観測される $\sqrt{3} \times 23$ より長軸方向に伸びている。このような構造は表面と

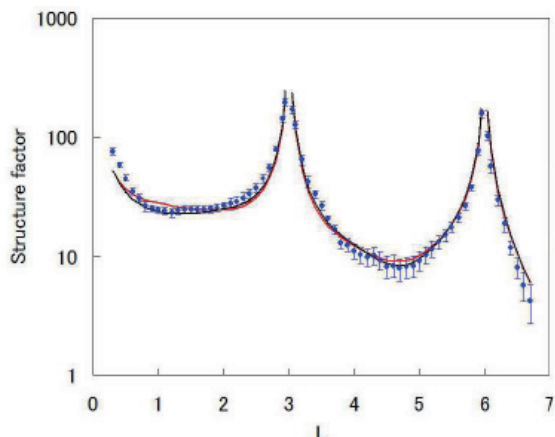


Figure 3. Specular reflectivity of CoOEP adsorbed on Au(111)

弱い相互作用をもつ物質が吸着した場合や正電

位の印加により1 x 1へ戻る途中で観測される。

次にCoOEPの吸着構造を明らかにするために、反射率測定を行なった。Figure 3に00ロッドの回折強度プロファイルを示す。赤線がAu(111)表面のみ、黒線がCoOEPが吸着したAu(111)表面のモデルから計算した強度分布である。CoOEPからの回折強度は非常に弱い、CoOEP吸着モデルがより実測値に近い結果となった。CoOEPを平面分子と仮定し解析を行なったところ表面から0.40 nm離れていることが明らかとなった。メッシュスキャンによりCoOEPの超格子構造を探索したが、明確な構造は見つからなかった。反射率測定だけでは骨格となる炭素原子の構造決定までできないため、DFT計算を行なった。はじめにCoOEP分子の構造最適化をB3LYP/6-31G**レベルにて行なった。全ての炭素および窒素原子は、同一平面に位置した平面構造が安定であることが分った。次にAu原子37個からなる平面クラスターに吸着した構造についても最適化計算したところ、Figure 4に示すようにX線回折実験と同様に表面から0.40 nm離れた構造となった。多くの炭化水素は金表面と弱く相互作用しており、0.40 nm程度離れた物理吸着であることが知られている。以上のことよりCoOEPは金電極と弱く相互作用しており、このためにAu(111)の表面再構成を保っていると考えられる

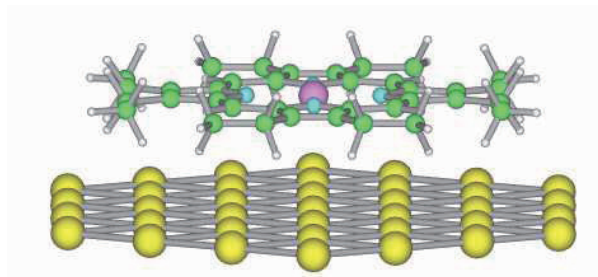


Figure 4. Optimized structure of CoOEP on Au₃₇ cluster determined by DFT calculations.

参考文献

- 1) B. Wang, J. Power Sources, **152** (2005) 1.
- 2) S. Yoshimoto, J. Inukai, A. Tada, T. Abe, T. Morimoto, A. Osuka, H. Furuta, K. Itaya, J. Phys. Chem. B, **108** (2004) 1948.
- 3) K. Kasahara, H. Tsuboi, M. Koyama, A. Endou, M. Kubo, C. A. Carpio, A. Miyamoto, Electrochem. Solid-State Lett. **9** (2006) A490