

# カーボンアロイ触媒による CO 酸化反応の 第一原理シミュレーション

(阪大院工) 井関 信太郎, 稲垣 耕司, 森川 良忠

【序】近年、窒素やホウ素をドーピングした炭素材料が燃料電池における  $O_2$  還元触媒として高い反応性を持つことが報告され、Pt に代わる電極触媒として注目を浴びている[1]。さらにこのドーピングした炭素材料は CO 酸化等の反応に対しても有効であることが指摘されている。グラフェンシートにはアームチェア端とジグザグ端と呼ばれる 2 種類の典型的な端が存在する。このジグザグ端ではフェルミレベル付近に準位ができ、特殊な電子状態を持つ。この特殊な電子状態を持つグラフェン端の隣の C 原子が N 原子に置き換わることによって高い触媒作用を発現している可能性があることが指摘されている[2,3]。本研究ではこの特殊な電子状態が CO 酸化に対しても触媒作用があるか調べた。

【計算】本研究では、全ての計算は密度汎関数理論(DFT)に基づいた第一原理計算パッケージ「STATE(Simulation Tool for Atom Technology)」を用いて行った。交換相関エネルギーは一般化勾配近似(GGA)により近似している。また原子核付近の内核部分のポテンシャルはウルトラソフト擬ポテンシャルで表現し、価電子波動関数は平面波基底を用いて展開される。計算モデルは下図 1 のように、 $4 \times 4$  のグラフェンシートを用い、先端の C 原子の一つを N 原子に置き換えたモデルを図 1 に示した。このグラフェンシートに  $O_2$  を吸着させ CO を酸化するかを調べ、またその活性化障壁を Blue Moon 法を用いて調べる。

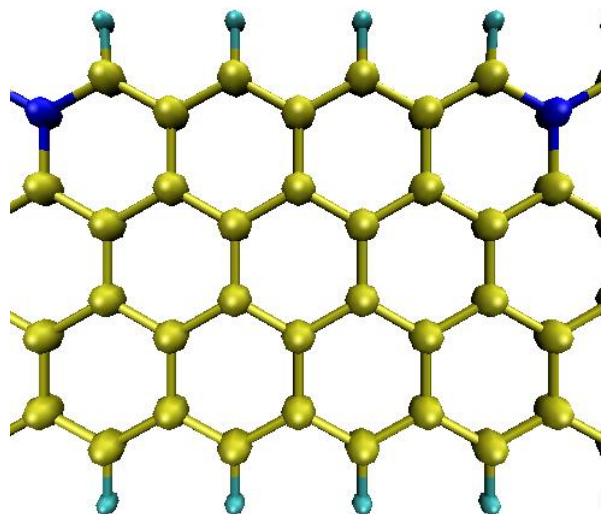


図 1 N原子をドーピングしたグラフェンシート. 水色, 黄色, 青色の球はそれぞれ水素, 炭素, 窒素原子を表す。

【結果と今後】まずN原子をドーピングしたグラフェンシートの計算をし、フェルミレベル付近に準位が存在することを確認した。次に、 $O_2$ の吸着させ方を考え、安定な二つの状態のトータルエネルギーを比較した。結果(b)の方がより安定だと分かった。

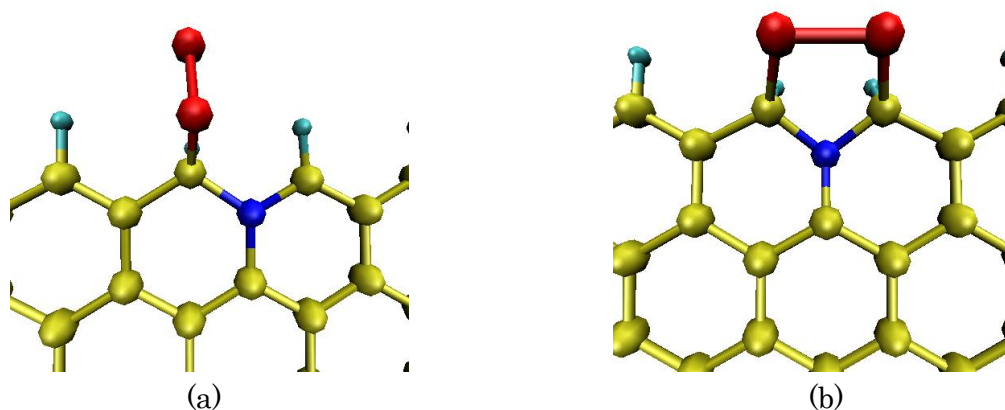


図2  $O_2$ 吸着状態

次にCOの酸化について、まず(a)の場合を調べた。COを接近させると、グラフェンシートに吸着していたO原子と結合し、 $CO_2$ になり離れて行った。この時の活性化障壁は計算中である。

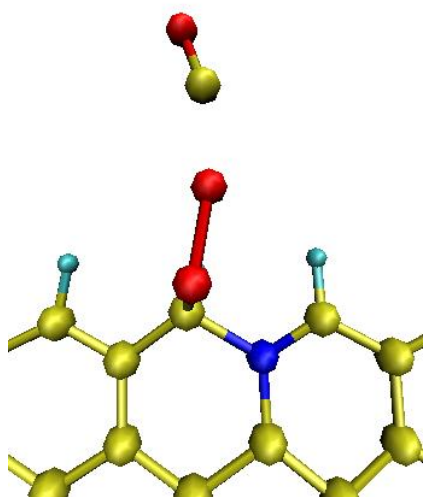


図3 CO接近

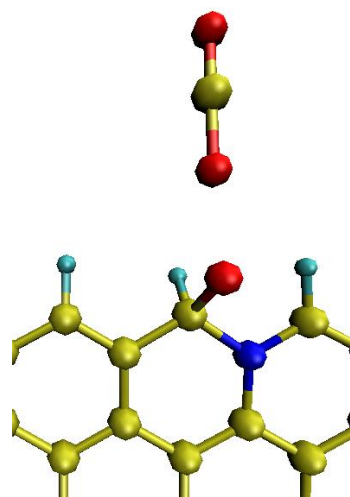


図4  $CO_2$ 生成

さらに、(b)を初期構造とした $CO_2$ の生成プロセスやN原子の他にB原子等をドーピングして、どのように活性化障壁が変化するかを調べていく。講演では、これら一連の反応過程の活性化障壁や電子状態の変化について詳しく報告する。

#### 【参考文献】

- [1] J. Ozaki, N. Kimura, T. Anahara, A. Oya, Carbon, **45** 1847 (2007).
- [2] T. Ikeda, M. Boero, S. Huang, K. Terakura, M. Oshima, J. Ozaki, J. Phys. Chem. C, **112**, 14706 (2008)
- [3] T. Ikeda, M. Boero, S. Huang, K. Terakura, M. Oshima, J. Ozaki, S. Miyata J. Phys. Chem. C, **114**, 8933 (2010).