

4P107

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、燃料電池における酸素極に窒素やホウ素をドーピングしたグラファイト系材料を触媒として用いると O_2 の還元を促進することが報告され、Ptに代わる電極触媒材料として注目を浴びている[1]。グラフェンシートにはアームチェア一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原子がB原子に、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]。またこの材料はCO酸化等の反応に対しても有効であることが期待されている。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)を用いた。また原子核付近の内殻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 3×4 のグラフェンシート4枚を用いてグラファイトを模し、うち一枚の先端のC原子の一つをB原子に、その隣のC原子をN原子に置き換えたものを用いた(図1)。このドーピングしたグラファイトに 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Climbing Image Nudged Elastic Band法 [4] を用いて調べた。

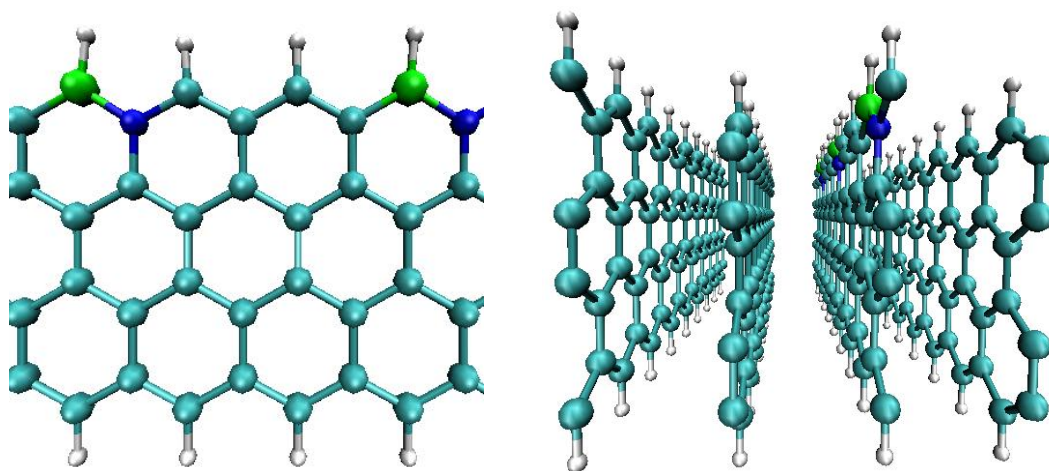


図1 B,N原子をドーピングしたグラファイト. 白色, 水色, 緑色, 青色の球はそれぞれH, C, B, N原子を表す。

【結果と今後】 まずO₂の吸着させ方としてB原子にO₂分子の片側を吸着させたEnd-onモデルと、B原子とその隣のC原子にO₂分子を吸着させた架橋構造のSide-onモデル二つのパターンについて考えた。それぞれの吸着エネルギーを比較するとSide-onモデルの方がより安定であった。このモデルについてCOを接近させると、Oと結合しCO₂分子を形成して分離した(図2)。この時活性化障壁は約8kJ/molとなった(図3)。

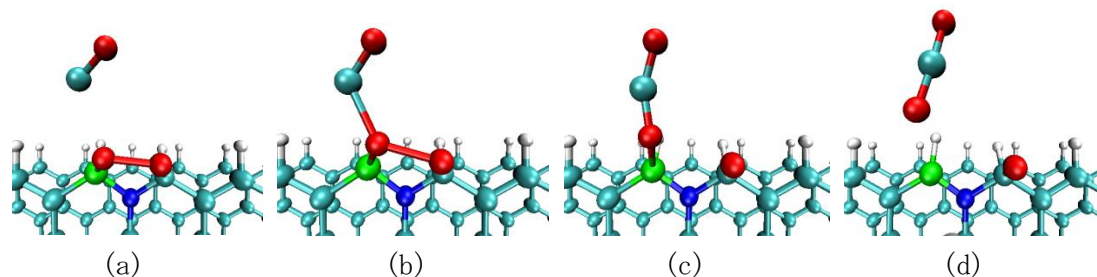


図2 CO₂の生成プロセス、(a), (b), (c), (d)の順に反応が進行しCO₂が生成した。

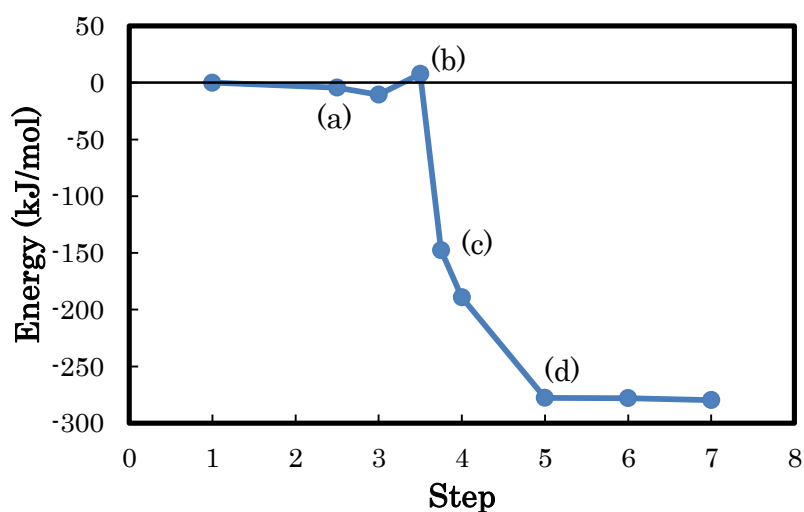


図3 CO₂の生成プロセスの活性化障壁

さらに、End-onモデルの場合、ドーピングしない場合やN原子、B原子どちらか片方のみをドーピングした場合についても検討し、それぞれどのように活性化障壁が変化するか調べた。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 *et al*, Carbon, 45 1847 (2007).
- [2] T. Ikeda *et al*, J. Phys. Chem. C, 112, 14706 (2008).
- [3] T. Ikeda *et al*, J. Phys. Chem. C, 114, 8933 (2010).
- [4] Henkelman *et al*, J. Chem. Phys. 113, 9901 (2000).