

2P01

MOPAC による銅触媒表面上でのメタノール水蒸気改質反応機構の 計算化学的検討

○ 高山 直子、Orawan Jakdetchai、中島 剛

信州大学工学部物質工学科（〒 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1）

【緒言】メタノールの水蒸気改質反応は燃料電池への水素供給に対する有効な手法として現在注目されている反応であるが、その詳細な反応機構に関しては未だ十分に明らかにされているとはいえない。そこで本研究では、この反応に対して特異的に高い選択性を示す銅に関して、その表面における反応機構を計算化学的に検討し明らかにすることを試みた。

【計算方法】

本計算では反応中間体を決定するために、銅(110)表面上にメタノール及び水分子を吸着させ、その後それらが表面上で取り得る形態を検討した。メタノールに関しては、酸素原子を銅原子に対して徐々に近づける計算を複数の銅原子に対して行い、最適な吸着状態を探索した。さらにその状態から、図 1 の(a)、(b)、(c)で示す位置で解離する場合を想定し、さらにそれらの水素の引き抜きを行うことによって表面上に存在し得る反応種の決定を試みた。水分子についても同様に、酸素原子銅表面に接近させた後解離反応を行わせ、銅表面上に安定に存在し得る種を検討した。これらの過程により決定した反応種を相互に反応させ、反応中間体の決定を試みた。

なお、これらの考察はそれぞれの反応の活性化エネルギーによるものであり、計算には、半経験的分子軌道法である WinMOPAC ver3.0-AM1 法を用いた。

【結果及び考察】

水及びメタノール分子は、いずれも銅表面に対して分子状吸着し、メタノール分子は、4 配位状態が安定な状態として観察された。

また上記の過程によって検討を行った結果、約 10~30kcal/mol の

活性化エネルギーをもって生成する CH_3O 、 CH_3 、 CH_2O 、 CHO 、 CH_2 、 H 、 OH 、 O を銅表面上に存在し得る反応種として決定し、これらの種同士の反応性を活性化エネルギーの大小の比較により検討した。その結果、 CH_2O 種の関与する反応はいずれも活性化エネルギーが低く、特に CH_2O の炭素原子が酸素原子によって攻撃された場合、 $\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ あるいはそれに類似した形態を持った中間体の生成が見られることが分かった。そこで H_2CO に関する同様の検討を Cu(111)面において行った結果、(110)面での場合と同じく、低い活性化エネルギーで類似の形態を持った中間体が形成されることが分かった。これらの結果から、 $\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ に類似した形態を持つ中間体が反応中に存在することが推定される。

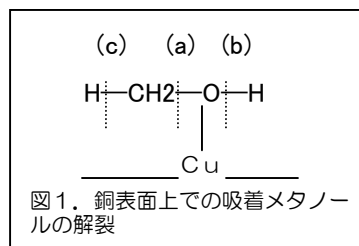


図 1. 銅表面上での吸着メタノールの解裂

	CH_3	CH_2	CH_2O	CHO	H	O	OH
(110)面	34.9 (23.9)	55.9 (16.2)	26.9 (13.6)	(1) 48.6 (23.4) (2) 6.4 (28.7)	(1) 34.8 (23.8) (2) 1.0 (17.2)	4.3 (31.2)	2.7 (14.7)
(111)面			7.0 (5.0)	(1) 5.7 (4.8) (2) 44.5 (44.4)	(1) 16.1 (18.0) (2) 39.5 (40.8)	8.2 (14.22)	9.8 (18.5)

表 1. 各反応種の CH_2O との反応活性化エネルギー (kcal/mol)

(注) (1)は、 CH_2O の酸素原子との反応、(2)はの炭素原子との反応のエネルギーを表す