

## 振動励起メタンによる水蒸気改質反応に関する 第一原理分子動力学シミュレーション

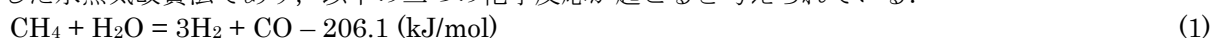
○横山 直樹<sup>1</sup>、樋口 祐次<sup>1</sup>、尾澤 伸樹<sup>1</sup>、湯上 浩雄<sup>2</sup>、久保 百司<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター  
(〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

<sup>2</sup>東北大学大学院工学研究科機械システムデザイン工学専攻  
(〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01)

### 【緒言】

水素は、燃料電池による高効率な発電が可能であることから、次世代エネルギー資源として注目されている。現在、その水素製造法の主流となっているのが、天然ガスの主成分であるメタンを原料とした水蒸気改質法であり、以下の二つの化学反応が起こると考えられている。



この反応は全体で吸熱反応であり、大量の熱を必要とするため、安定した水素供給のためには反応の高効率化が必要とされている。この高効率化の手法のひとつに、波長選択性熱放射によるメタン共鳴振動励起法があり、この手法による水素生成量の増加を前神らが報告している [1]。このように、CH<sub>4</sub>の振動励起による水素生成の促進が明らかになった一方で、水蒸気改質反応は気相中の反応であるため、実験による反応促進メカニズムの解明が困難となっている。本研究では第一原理分子動力学法を用いたシミュレーションによって、CH<sub>4</sub>分子とH<sub>2</sub>O分子の衝突計算を行い、CH<sub>4</sub>のC-H結合の振動励起が水素生成における化学反応ダイナミクスに与える影響を検討した。

### 【方法】

化学反応ダイナミクスを調べるために、本研究では第一原理分子動力学法プログラム“Violet”を使用した。計算手法は密度汎関数法、汎関数はB3LYP、基底関数は6-31g\*を使用した。Fig. 1に計算モデルを示す。H<sub>2</sub>Oに並進速度を与えてCH<sub>4</sub>と衝突させ、衝突角度θを変えた場合、衝突エネルギーを変えた場合の計算を行った。振動励起状態は、CH<sub>4</sub>の伸縮振動モード赤外吸光スペクトル 3039 cm<sup>-1</sup> (0.377 eV) に相当する速度を Fig. 1の“H2”原子に加えることで再現した。

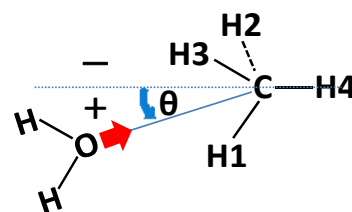


Fig. 1 Collision model of H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub>.

### 【結果】

Fig. 2に観察された化学反応のスナップショットを示す。分子衝突によってC-H結合が切断され、H<sub>2</sub>とCH<sub>3</sub>OHが生成する過程が観察された。Fig. 3は衝突角度と衝突エネルギーを変えた場合の反応の有無を表しており、(a)は基底状態、(b)は振動励起状態の結果である。(a)と(b)の結果を比較すると、振動励起によって、反応が起こった衝突角度が増加したこと、および反応に必要な衝突エネルギーが低下したことから、実験と同様に振動励起によるH<sub>2</sub>生成反応の促進が見られた。本研究ではCH<sub>3</sub>OH生成後の過程についても検討を行い、生成物とH<sub>2</sub>Oとの衝突計算を同様に行った。その結果、CH<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>、HCHO等の中間体を経て、(1)式中の生成物であるH<sub>2</sub> 3分子とCOの生成が観察された。このことから、H<sub>2</sub>とCH<sub>3</sub>OHの生成反応はメタン水蒸気改質反応における初期過程であると考えられる。

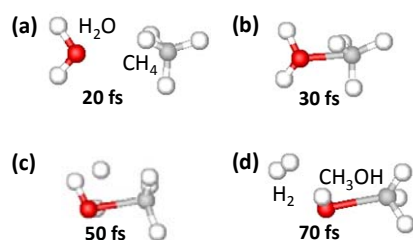


Fig. 2 Generation process of CH<sub>3</sub>OH.

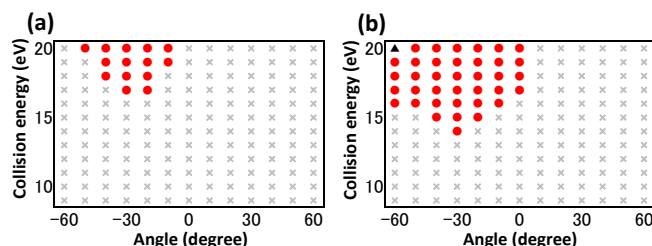


Fig. 3 Dependence of reactivity on collision angle and energy: (a) Ground state, (b) vibrational excited state.