

## 白金触媒による二酸化炭素還元分子軌道法による研究

○向 剛志<sup>1</sup>、北川 貴大、内田 希、梅田 実、<sup>1</sup>長岡技術科学大学(〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

## 【緒言】

現在世界規模で地球温暖化が問題となっている。この問題を解決するためには、その主な原因物質と考えられている二酸化炭素を削減しなければならない。

削減技術の代表例として、高温化学還元法、地殻固定化法<sup>1)</sup>などがある。最近の研究では、本学（長岡技術科学大学）の梅田らによってガスを直接酸化もしくは還元できる膜電極接合体を用いた還元法が報告されている。膜電極接合体を用いることにより、従来に比べより温和な条件で二酸化炭素の直接還元、および有用物質であるアルコールへの改質が可能である。

しかし、電極触媒表面の一酸化炭素による被毒や電極触媒に用いられている白金が高価であることが課題となっている。また、触媒表面での詳細な反応プロセスは分かっていない。

本研究では、分子軌道法により白金触媒表面で起こっている反応を解析する。

## 【方法】

本研究は半経験的分子軌道法と密度汎関数法を用いて行われた。半経験的分子軌道法においては PM6-DH+法を、密度汎関数法においては B3LYP 法が使用された。基底関数は、白金に有効内核ポテンシャル法の 2 倍基底関数系 LANL2DZ を、水素、炭素、酸素には 6-31G\*\*基底系を使用した。

全てのモデルにおいて、構造最適化後に振動計算を実行し、ギブズ自由エネルギー  $G$  を求めた。 $G$  の算出には以下の熱力学の基本式を用いた。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

計算のモデルは以下の 3 種類とした。

(i) 吸着分子の二酸化炭素、(ii) 吸着表面の白金、(iii) 吸着後の構造

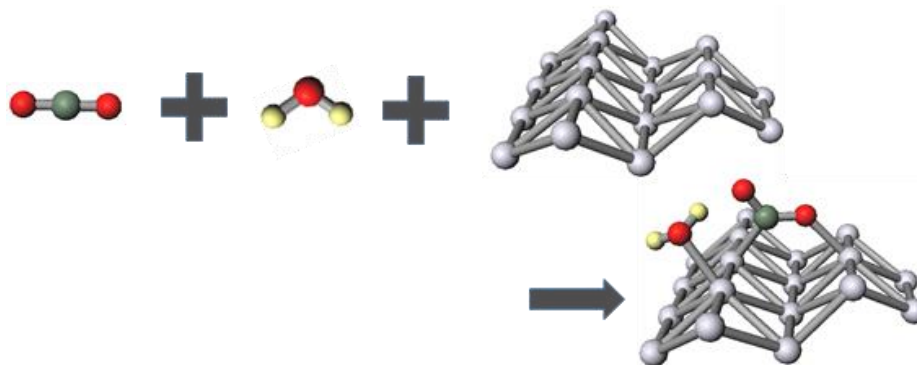
(i) の反応ガスである二酸化炭素は加湿して供給されるため、水と相互作用した二酸化炭素も考慮した。(ii) では、(100), (111), (110) の 3 つの白金表面を作成した。白金分子は固定して計算した。(iii) では (i), (ii) で作成した構造をもとに考えられる構造を作成した。

(iii) の吸着後のモデルを構造最適化し、実際に吸着構造が得られたモデルに関して、吸着によるギブズ自由エネルギーの変化  $\Delta G$  を計算した。なお  $\Delta G$  は以下のように求めた。

$$\Delta G = \Delta G(\text{吸着後のモデル}) - \{ \Delta G(\text{吸着分子のモデル}) + \Delta G(\text{白金のモデル}) \}$$

## 【結果】

構造最適化後、実際に吸着したモデルを用い  $\Delta G$  を求めると以下ようになった。



二酸化炭素と水 1 分子の共吸着構造  $\Delta G = -24.3 \text{ kJ/mol}$

この経路でのみ  $\Delta G$  は負となり自発的に反応が進行することがわかった。また、白金 (100) 及び (111) への二酸化炭素の吸着構造は得られず、二酸化炭素が白金表面から離れた構造となった。これから、二酸化炭素の白金表面への吸着は白金表面の構造に依存すると考えられる。