

白金触媒上における二酸化炭素還元分子軌道法による研究

○向 剛志¹、北川 貴大、内田 希、梅田 実、¹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】

本研究は密度汎関数法の B3LYP 法を用いて行った。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。

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

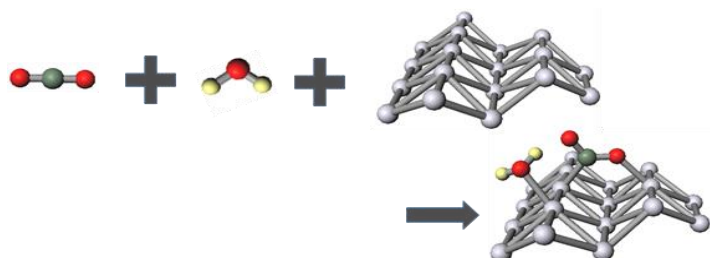
反応プロセス解析の初段階として、白金表面上に CO_2 と H_2O がどのような構造で吸着するかを調べた。過去の研究により CO_2 の吸着は白金表面の構造に依存することがわかっており、今回は(110)を用いた。 CO_2 の吸着は吸着後の構造として、以下の構造を考えた。

(1) $\text{Pt} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、(2) $\text{Pt} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (3 パターン)、(3) $\text{Pt} + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

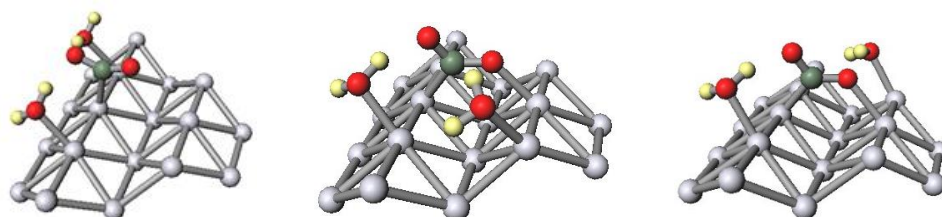
白金原子は固定して計算した。実際に吸着構造が得られたモデルに関して、吸着によるギブズ自由エネルギー変化 ΔG を計算した。なお ΔG は以下のように求めた。

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

【結果】



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



これらのモデルを計算し、 CO_2 の吸着構造の検討を行う。それにより得られた安定構造を出発構造とし、水素を駆動力とした CO_2 還元の経路を探索していく。