

白金触媒による二酸化炭素還元の数値化学を用いた研究

向 剛志、○桜田 誠志朗、梅田 実、内田 希

長岡技術科学大学（〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1）

【緒言】

現在世界規模で二酸化炭素による地球温暖化が問題となっている。より温和な条件で二酸化炭素を有用物質へと改質する方法として、 CO_2 の電解還元法が研究された。その代表的な研究として、平板電極による還元、微細な親水部と撥水部の反応層を用いた還元などが報告されている。しかしながらこれらは、一度水溶液に溶解させた二酸化炭素を還元させるため過電圧が大きいという問題があった。

本学の梅田らにより、ガスを直接酸化および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。膜電極接合体により、従来よりも温和な条件での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転化が可能である。しかし、膜電極接合体に使用される白金触媒が高価であること、一酸化炭素による被毒等が問題になっている。加えて、触媒表面での詳細な反応プロセスは明らかになっていない。

本研究では、密度汎関数法を用いることで、白金触媒上における二酸化炭素還元反応のプロセスを解明することを最終的な目標とした。このような触媒反応では、吸着分子が触媒表面に吸着し反応が進行していく経路が一般的である。そのため、まずは、原料として供給される二酸化炭素、水、水素が白金触媒上にどのように吸着するのかを調査する必要がある。この吸着構造を明らかにすることを今回の目的とした。

【方法】

計算手法は密度汎関数法の B3LYP 法(Gaussian09)を用いた。

吸着のギブズエネルギー変化を算出することで吸着構造の安定性の評価を行った。白金の構造は凹凸のある(110)面を考え、白金原子は固定した。吸着のパターンを以下の 4 種類に分けて解析を行った。

①Pt- CO_2 系 ②Pt- CO_2 - H_2O 系 ③Pt- CO_2 - H_2 系 ④Pt- CO_2 - H_2O - H_2 系

また、 H_2O の供給量に吸着に与える影響を調査した。

【結果】

CO_2 単体での Pt 表面の吸着は、 ΔG が正となり、自発的に進行しないことが分かった。

それ以外の系では全ての吸着構造で ΔG が負となり、吸着は自発的に進行することが明らかになった。吸着に順序があると仮定して計算を行ったところ、 CO_2 が吸着する段階では必ず反応前後の ΔG が正となることがわかった。 H_2O の個数を増やした吸着構造はこの ΔG を減少させる働きを示した。