コバルト金属ナノ粒子担持ZrO_2を用いたエチレン/プロピレンへのCO/CO_2光変換反応機構

（千葉大学[1]）○原 慶輔[1]・平山 瑠海子[1]・石井 蓮音[1]・二木 かおり[1]・泉 康雄[1]
Reaction mechanism of CO/CO_2 photo-conversion into ethylene and propylene using cobalt metal nanoparticles supported on ZrO_2 ([1]*Graduate School of Science, Chiba University*) Keisuke Hara[1], Rumiko Hirayama[1], Rento Ishii[1], Kaori Niki[1], Yasuo Izumi[1].

Cobalt nanoparticles were supported on monoclinic ZrO_2 and the photocatalyst was reduced under H_2 at various temperatures. Using the combination of $^{13}CO_2$, ^{13}CO, H_2, and/or D_2O and UV–visible light irradiation, ethylene and propylene were major products (Table 1b–d). The reaction mechanism was investigated by in-situ FTIR measurements and DFT calculations using VASP. The results demonstrated that both CO_2 and CO were adsorbed on the ZrO_2 surface, then the H-added COH species transferred onto the metallic Co nanoparticle surface via the interface between them. The CHOH, CH_2, and CH_3 species were favorable on the metallic Co surface. Furthermore, the CHOH and CH_2 species tend to C–C couple resulting in ethylene and propylene as one of the most favorable reaction pathway. On the other hand, non-adiabatic molecular dynamics calculations revealed that the excited electrons transfer owing to light irradiation transferred from ZrO_2 to CO_2 and/or CO on the femtosecond scale.
Keywords : Photocatalytic conversion, CO_2 Conversion, DFT calculation, Non-adiabatic molecular dynamics calculation

Monoclinic-ZrO_2 にコバルトナノ粒子を担持し、H_2 雰囲気下での還元温度を変えながら、$^{13}CO_2$ 及び ^{13}CO、H_2 及び D_2O を反応ガスとして用いて、紫外可視光照射したところ、エチレン、プロピレンを主生成物として得た(表 1b–d)。さらに in-situ FTIR 測定、および VASP を用いた DFT 計算により反応機構を調べた。その結果 CO_2 及び CO いずれも ZrO_2 表面に吸着し､次に H 付加された COH 種が界面を経由してコバルト金属ナノ粒子表面に移行し、CHOH・CH_2・CH_3 種が有利に存在することがわかった。さらに CHOH 種と CH_2 種とが C–C 結合しやすく、エチレン、プロピレンに至る経路が有力と認められた。また非断熱分子動力学計算により ZrO_2 からの光励起電子は CO_2 や CO へ fs スケールで移行することも明らかとなった。

Table 1. Kinetic Data on Photoconversion of CO_2 Using the Co (7.5 wt %)–ZrO_2 Photocatalyst

entry	catalyst	reactants	$T_{reduction}$ (K)	formation rate (μmol h^{-1} g_{cat}^{-1})					
				^{13}CO	$^{13}CH_4$	$^{13}C_2H_4$	$^{13}C_2H_6$	$^{13}C_3H_6$	$^{13}C_3H_8$
a	Co–ZrO_2	$^{13}CO_2$ (2.3 kPa) + H_2 (21.7 kPa)	–	0.016	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
b			973	11	190	<0.002	3.4	<0.002	0.25
c		$^{13}CO_2$ (2.3 kPa) + H_2 (2.3 kPa)		40	52	<0.002	1.1	<0.002	0.082
d		^{13}CO (2.3 kPa) + H_2 (21.7 kPa)		–	5.2	0.17	0.58	0.72	0.96
e		^{13}CO (2.3 kPa) + H_2 (2.3 kPa)		–	2.2	5.2	0.17	0.23	0.024