



Title	第一原理分子動力学計算を用いたCO ₂ 電解還元における電極/電解質界面の反応メカニズム解析
Author(s)	栗原, 諒
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2026, 16, p. 80-83
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/106241
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

第一原理分子動力学計算を用いた CO₂ 電解還元における電極/電解質界面の反応メカニズム解析

栗原 諒

大阪大学 大学院基礎工学研究科

1. はじめに

近年再生可能エネルギー由来の電力を使用した CO₂ の電気化学的還元による資源化 (CO₂ 電解) が注目されている。なかでも銅触媒は、CO やギ酸といった C₁ 化合物に加えて、エチレン、エタノール、プロパノールなどの付加価値の高い C₂₊ 化合物を高い選択性で生成できる唯一の触媒として知られている^{1,2}。C₂₊ 化合物の選択性向上に向けて、銅触媒上での C-C 結合形成過程を詳細に理解することが重要である。

CO₂ 電解における反応活性は、触媒表面の幾何構造や電子状態だけでなく、電極/電解質界面のナノスケールでの局所環境に大きく依存する。これまで、CO₂ 電解において電解質として使用されるアルカリカチオンが C₂₊ 化合物生成の反応速度および選択性に大きな影響を与えることが報告されてきた³。一般に、K⁺や Cs⁺などのアルカリカチオンは、電極/電解質界面における局所電場の形成や中間体安定化を通じて CO₂ 還元反応を促進し、C₂₊ 化合物の選択性を向上させると考えられている。一方で、触媒層近傍では、CO₂ 還元反応に伴う局所的な pH の上昇により(重)炭酸イオンが生成し、これらがアルカリカチオンと反応することで塩が析出する。CO₂ 電解系では、この塩析出が物質輸送の障害を引き起こし、長期耐久性を低下させる主要因となる⁴。このような背景から、我々はアルカリカチオンに依存しない CO₂ 電解系の構築を目指し、アルカリカチオンの代わりとして有機カチオンを用いた銅触媒での CO₂ 電解を検討した。その結果、有機カチオンとしてテトラアルキルアンモニウムカチオンを用いることでアルカリカチオンを含まない電解液でも高い C₂₊ 生成選択性が得られることを実証した⁵。この結果は、高分子電解質としての有機カ

チオンの利用など、有機カチオンの分子構造やサイズを設計することで、電極/電解質界面の反応場を制御できる可能性を示唆している (図 1(a))。

しかしながら、有機カチオンが銅触媒表面の電極/電解質界面において CO₂ 還元反応にどのような影響を及ぼすのかは十分に理解されていない。特に、図 1(b)に示した C₂₊ 生成の重要な反応素過程である CO 二量化、すなわち C-C 結合形成に対して、有機カチオンがどのように寄与するのかは未解明である。そこで本研究では、第一原理分子動力学計算(*ab initio* molecular dynamics, AIMD)により、水溶媒を明示的に含む界面モデルを構築し、電極/電解質界面における CO 二量化過程のメカニズムを解析した。C-C 距離を反応座標とした拘束条件付き AIMD 自由エネルギー計算を行うことで、有機カチオン存在下における CO 二量化反応の詳細な機構を明らかにすることを目的とした。

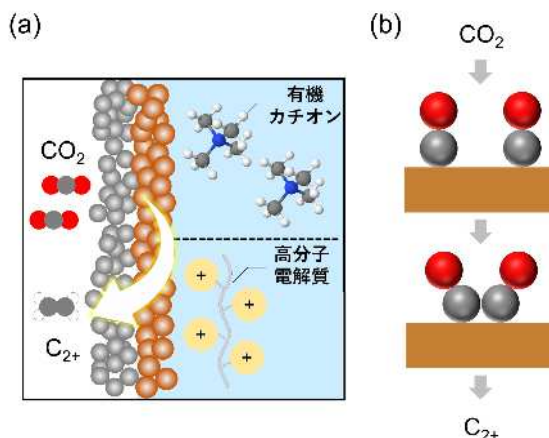


図 1. (a)CO₂ 電解における電極/電解質界面.
(b)CO 二量化反応概略図.

2. 計算条件

第一原理分子動力学計算は、Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) を用いて行った。電子状態計算には密度汎関数理論 (DFT) を使い、内殻電子と価電子の相互作用は projector augmented wave (PAW) 法により取り扱った。交換相関汎関数には generalized gradient approximation (GGA) に基づく Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) 汎関数を用いた。また、分散力相互作用を考慮するため、Grimme の DFT-D3 補正を適用した。平面波基底のカットオフエネルギーは 400 eV とし、k 点メッシュは $3 \times 3 \times 1$ の Monkhorst–Pack 法を用いた。電子状態の自己無撞着計算におけるエネルギー収束条件は 10^{-7} eV とした。スメアリングには Methfessel–Paxton 法を用い、スメアリング幅は 0.1 eV とした。

図 2 に計算に使用した構造例を示した。計算モデルには、 4×4 の表面周期を持つ 3 層 Cu(100) スラブを用い、最下層の Cu 原子は固定した。計算セルには周期境界条件を適用した。Cu(100) 表面上には CO 分子を 2 分子吸着させ、さらに水分子を明示的に配置した。電解液中の有機カチオンの効果を調べるため、水溶媒中にテトラアルキルアンモニウムカチオンを 1 分子導入した。また、系全体の電気的中性を保つために、対アニオンとして F^- を 1 個導入した。

AIMD 計算は NVT アンサンブルで行い、温度は Nosé–Hoover 熱浴により 300 K に制御した。時間ステップは 1 fs とした。CO 二量化過程を記述する反応座標として、2 つの CO 分子の炭素原子間距離、すなわち C–C 間距離(d_{C-C})を用いた。C–C 間距離に拘束を課した平衡化計算を 5 ps 実行した後、Slow-Growth 法に基づいて C–C 間距離を変化させ、CO 二量化過程の自由エネルギー変化を算出した。

3. 結果

3-1 CO 二量化反応に対する水分子の影響

はじめに、カチオンを含まない電極/電解質界面における CO 二量化反応の自由エネルギー曲

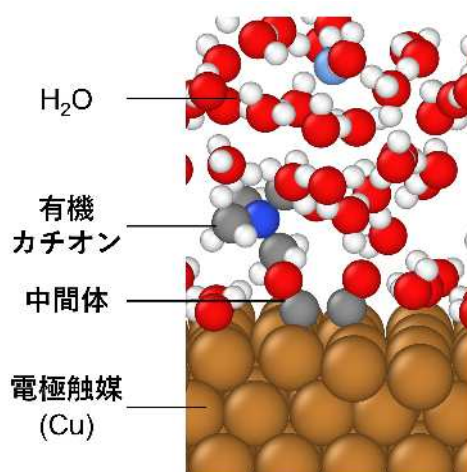


図 2. 計算に使用した構造例.

面を算出した。図 3(a)に結果を示す。銅(100)面における CO 二量化反応の活性化エネルギーは 0.44 eV と算出された。

電極/電解質界面における CO 二量化反応のメカニズムを解析するため、溶媒である水分子の影響を調べた。反応中間体と水の相互作用を検討するため、CO 分子に対する水素結合数を解析した。吸着 CO 分子の酸素原子は水素結合アクセプターとして働くため、周囲の水分子と水素結合を形成することが可能である。図 3(b)に CO 二量化反応における CO 分子に対する水素結合数を示す。C–C 間距離が短くなるにつれて水素結合の数が増加することが確認された。さらに、水素結合が反応中間体の安定性に及ぼす効果を検証するために、差分電荷密度解析を行った。図 3(c)および 3(d)に水分子の有無における差分電荷密度を示した。反応初期($d_{C-C}=3.0$ Å)では CO に対して水素結合がほとんど形成されておらず、図 3(c)に示すように CO の電荷は水分子の有無によりほとんど変化しない。一方で反応終期($d_{C-C}=1.5$ Å)では CO に対して多数の水素結合が形成されるため、図 3(d)に示すように CO 分子の電荷が変化していることがわかる。特に、水素結合の形成により CO 二量体の酸素原子の電子密度が増加する。実際に、反応終期($d_{C-C}=1.5$ Å)において CO 二量体の電荷を Bader 電荷解析により算出したところ、水分子がない場合は CO 二量体の総電荷は -0.85 e、水分子が存在する場合は -1.58 e と大きく電荷が変化

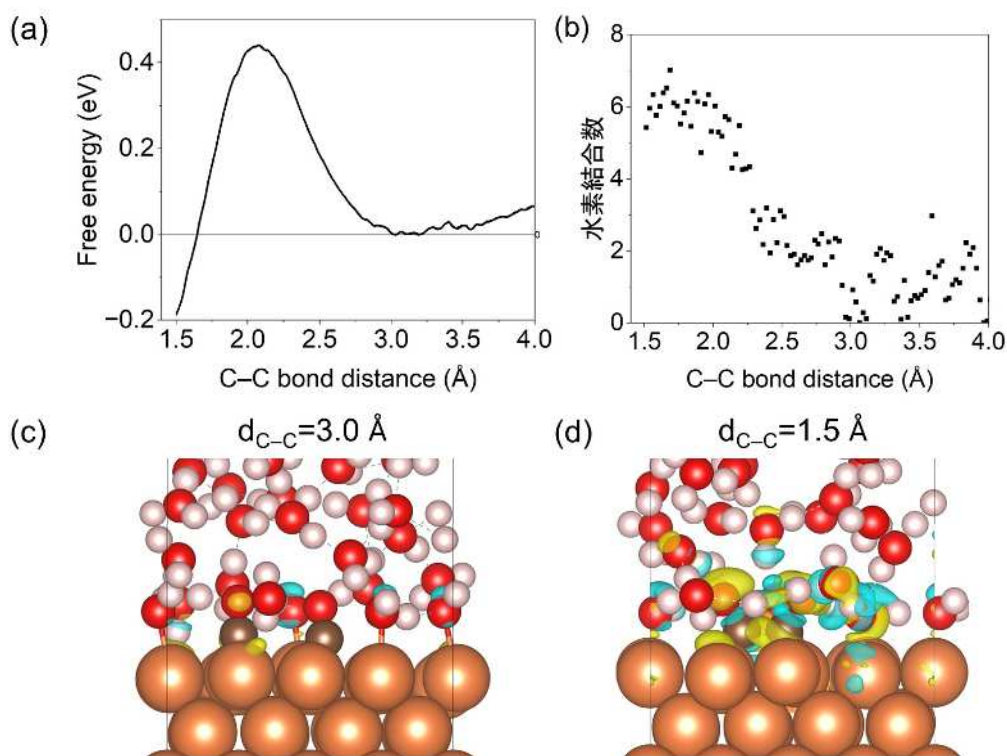


図 3. (a)CO 二量化反応の自由エネルギー変化. (b)CO に対する総水素結合数. 50 構造ごとの平均水素結合数を算出. (c), (d)反応初期および反応終期での差分電荷密度解析により得られた電子密度再分布. C-C 間距離はそれぞれ(c)3.0 Å、(d)1.5 Å. 黄色およびシアン等の等値面は、それぞれ電子密度の増加領域および減少領域を示す. 等値面の値は $\pm 0.003 \text{ e/Å}^3$ とした.

することが確認された。以上の結果から、CO 二量化反応において、C-C 結合の形成とともに溶媒水分子と水素結合が形成され CO 二量体が安定化されると考えられる。

3-2 CO 二量化反応に対するテトラアルキルアンモニウムカチオンの影響

次に電解質として使用される有機カチオンが CO 二量化反応に及ぼす影響を調べた。本研究では、代表的な有機カチオンであるテトラアルキルアンモニウムを含む電極/電解質界面モデルを用いて有機カチオンの効果を検証した。

まず、サイズの異なるテトラアルキルアンモニウムを用いて CO 二量化反応の自由エネルギー変化を算出した。アルキル鎖の長さの異なるテトラメチルアンモニウム(TMA)、テトラエチルアンモニウム(TEA)、テトラプロピルアンモニウム(TPA)を用いた際の自由エネルギー曲線を図 4(a)に示す。活性化エネルギーは有機カチオンの大き

さにより変化し、最も小さい TMA を用いた際に 0.30 eV となり最小となった。有機カチオンの大きさが及ぼす影響を調べるため、CO 二量体の C-C 結合の midpoint から有機カチオンの中心 N 原子間の距離と CO 二量化反応の活性化エネルギーの関係を図 4(b)に示した。有機カチオンのサイズが大きいくほどカチオンと CO 二量体の距離は大きくなり、それに伴って活性化エネルギーも増加する傾向が示された。

そこで、有機カチオンと CO 二量体の距離が重要な因子であると考え、有機カチオンの種類を TMA で固定し、CO 二量体に対するカチオンの距離を変えた 3 つの構造(position1, position2, position3)を用いて CO 二量化反応の自由エネルギー変化を算出した。その結果を図 4(c)に示す。TMA と CO 二量体が最も近い構造(position1)で活性化エネルギーが最小となり、最も遠い構造(position3)で活性化エネルギーが最大となった(図 4(d))。

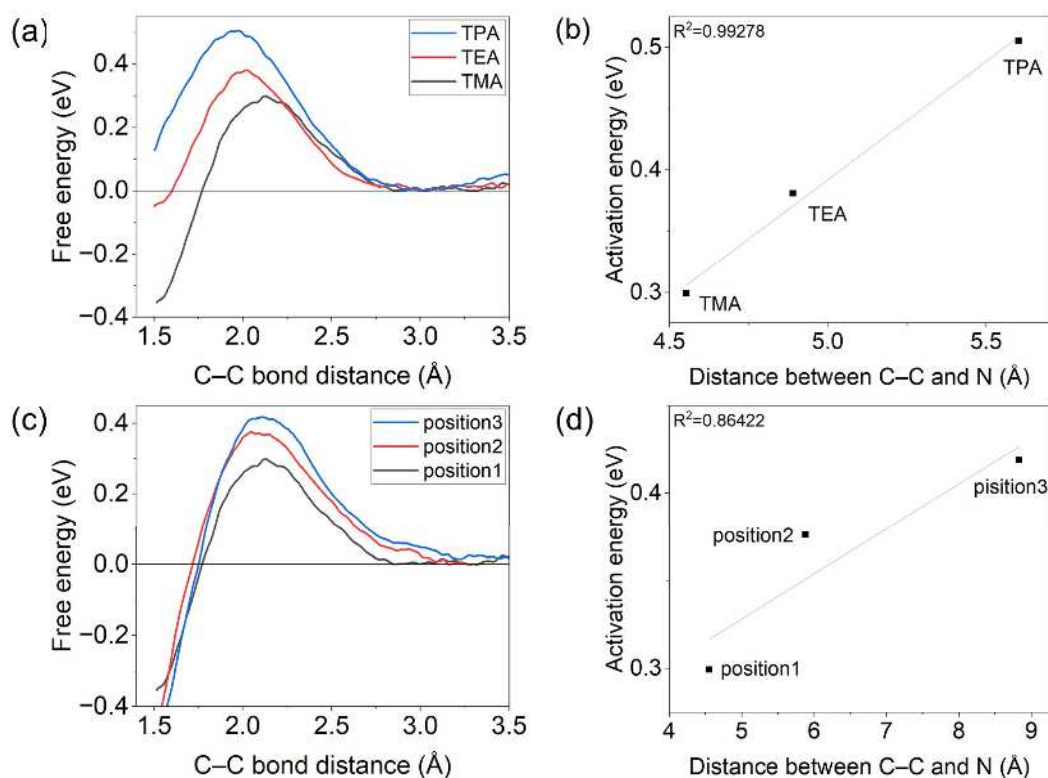


図 4. (a)テトラアルキルアンモニウムを含む電極/電解質界面における CO 二量化反応の自由エネルギー変化. (b)CO 二量体とテトラアルキルアンモニウムのカチオン中心窒素原子間の平均距離と活性化エネルギーの関係. (c)異なる位置にテトラメチルアンモニウムを配置した電極/電解質界面における CO 二量化反応の自由エネルギー変化. (d)CO 二量体とテトラメチルアンモニウムのカチオン中心窒素原子間の平均距離と活性化エネルギーの関係.

以上より、有機カチオンを含む電極/電解質界面での CO 二量化反応では、有機カチオンが CO 二量化反応の活性化エネルギーを変化させ、二量体とカチオンの距離に依存して活性化エネルギーの大きさが変化することが明らかとなった。

4. まとめ

本研究では、AIMD を用いて、電極/電解質界面における C_2+ 生成の重要な反応素過程である CO 二量化反応を解析した。カチオンを含まない界面モデルでは、C-C 距離の短縮に伴って CO 二量体と周囲の水分子との水素結合による相互作用が確認された。また、テトラアルキルアンモニウムカチオンを含む界面モデルを用いた解析では、カチオンと反応中間体との距離が CO 二量化反応の活性化エネルギーに大きく影響することが明らかとなった。

以上より、 CO_2 電解における C_2+ 生成反応では、触媒表面だけでなく、界面に存在する水分子や有

機カチオンによって形成される反応場が重要な役割を果たすことが示唆された。本研究の結果は、アルカリカチオンに依存しない CO_2 電解系を設計する上で、有機カチオンの分子構造および界面配置の制御が有効な指針となることを示している。

参考文献

- (1) K. Kamiya, *et al.*, Chem. Sci., **17**, 4363–4374 (2026)
- (2) Y. Hori, *et al.*, Electrochimica Acta, **39**, 11–12, 1833–1839 (1994)
- (3) Y. Xu, *et al.*, Nat Energy, **11**, 387–399 (2026)
- (4) S. Kato, *et al.*, ChemSusChem, **17**, e202401013 (2024)
- (5) R. Kurihara, *et al.*, EES Catal., **3**, 1055–1061 (2025)