

塩基溶媒中金触媒表面でのエタノール酸化反応メカニズム

天野 祐樹¹、劉 世学²、石元 孝佳²、○古山 通久^{2,3}

¹九州大学工学部（〒819-0395 福岡市西区元岡 744）

²九州大学稲盛フロンティア研究センター（〒819-0395 福岡市西区元岡 744）

³九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所（〒819-0395 福岡市西区元岡 744）

【緒言】エタノールやバイオマス由来の有機物の有効利用の方法として、アルカリ形燃料電池がある。本研究では塩基環境下において活性を有する金触媒表面上での反応メカニズムについて理論的に解析した結果を報告する。

【方法】計算には数値基底密度汎関数プログラム DMol³を用いた。エネルギーは 298K における自由エネルギーで評価した。溶媒効果は COSMO 法で評価した。

【結果】塩基溶媒中での CH₃CH₂OH の状態について調べるため、CH₃CH₂OH + OH⁻ ⇌ CH₃CH₂O⁻ + H₂O の自由エネルギーを調べたところ、-36.2 kJ/mol と算出された。熱力学平衡計算から、pH が 11 より大きい時に大部分のエタノールは CH₃CH₂O⁻ として存在しているとわかった。続いて、Au₅₅ モデルを用いて表面の

吸着特性について調べた。OH⁻ の吸着エネルギーは -184.9 kJ/mol であり、想定される吸着種の中で最も強かった。そこで、OH⁻ で被覆された Au 表面への多層吸

着特性を調べた。表 1 に示すように、OH⁻ の吸着エネルギーが最も強く、次いで CH₃CH₂O⁻ が強い吸着を示すことがわかった。この時、二層目の被覆率 θ の pH 依存性は図 1 のように計算された。pH が 9 程度までは表面は OH⁻ および CH₃CH₂O⁻ により同程度被覆されており、水や中性のエタノール分子の吸着は見られない。より高い pH、すなわち高い OH⁻ 濃度の時には、表面は OH⁻ に被覆されていると予測された。

この時、表面でのアルデヒド生成反応 (CH₃CH₂O⁻ + OH⁻

→ CH₃CHO + H₂O + 2e⁻) の機構として、LH (Langmuir-Hinshelwood) 機構または ER (Eley-Ridiel) 機構が想定される。それぞれの反応速度は $r_{LH} = k_{LH} \theta_{OH^-} \theta_{CH_3CH_2O^-}$ 、 $r_{ER} = k_{ER} C_{OH^-} \theta_{CH_3CH_2O^-}$ となる。それぞれの反応速度の pH 依存性を計算したところ、前者は低い pH において高い活性となり、後者は高い pH において高い活性となると算出された。実験的には高い pH での高活性が報告されている¹⁾ことから、表面反応は ER 機構によると推定された。

参考文献

1) Y. Kwon *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 6914.

【謝辞】

本研究の一部は京セラからの支援を受けて行われた。

表 1 OH⁻ 被覆 Au₅₅ への吸着エネルギー

	OH ⁻	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ O ⁻
ΔG [kJ/mol]	-81.1	3.6	-2.0	-56.4

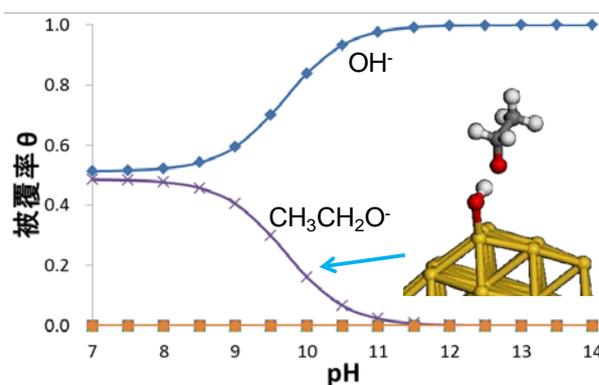


図 1 Au-OH 表面の被覆率の pH 依存性