

## 第一原理計算に基づくアルカリ形燃料電池における

## エチレングリコールの酸化反応解析

○ 千枝 繁樹, 樋口 祐次, 尾澤 伸樹, 久保 百司

東北大学大学院工学研究科

(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

## 【緒言】

アルカリ形燃料電池(AFC)の燃料にエチレングリコールを使用し, 排出物であるシュウ酸を光触媒によってエチレングリコールに還元することで, 燃料の再利用が可能な燃料電池を九州大学の山内らが提案している[1]. しかし, エチレングリコールがシュウ酸へと部分酸化されずに完全酸化して二酸化炭素が生成された場合, 燃料の回収が困難となる. そのため, AFCの燃料極においてエチレングリコールを効率的にシュウ酸へと部分酸化する高活性かつ高選択性を有した触媒の開発が求められている. また, その触媒材料には AFCを普及させるために, 高価な貴金属を使用せず, 低コストの卑金属を使用することが求められる. そこで, 本研究では第一原理計算に基づいて卑金属である Fe(001), Co(0001), Ni(111)表面上でのエチレングリコールの酸化反応活性を検討した.

## 【方法】

本研究では密度汎関数理論に基づく第一原理計算プログラム DMol<sup>3</sup> を使用した. 汎関数は GGA-PBE, 基底関数は DND を採用した. 各解離反応の遷移状態は LST/QST 法により求め, 活性化エネルギーを計算した.

## 【結果】

エチレングリコールからシュウ酸への酸化反応において高い活性を持つ表面を明らかにするため, 初めにエチレングリコールの初期反応について検討した. Fe(001), Co(0001), Ni(111)表面において, エチレングリコールの酸化反応では最初に O-H 結合または C-H 結合の解離反応が起きると考えられる. そこで, O-H 結合及び, C-H 結合解離反応の活性化エネルギーを計算したところ, 全ての表面において, 活性化エネルギーが C-H 結合解離反応より O-H 結合解離反応のほうが低い値をとることが確かめられた (表 1). このことからエチレングリコールの酸化反応は O-H 結合解離から始まると考えられる. さらに, 各表面における O-H 結合解離反応の活性化エネルギーを比較することで, Fe(001)表面において O-H 結合解離反応の活性化エネルギーが最も低くなるということもわかった (表 1). ここで, エチレングリコールからシュウ酸への酸化反応においてグリコール酸が中間体として生成することがわかっている. よって, エチレングリコールからグリコール酸への酸化反応は以下の式 (1) ~ (3) のように反応すると考えられる.

表 1 エチレングリコールの O-H および C-H 結合解離反応の活性化エネルギー

	活性化エネルギー [kcal/mol]	
	O-H 結合解離	C-H 結合解離
Fe(001)	20.2	28.4
Co(0001)	29.1	43.3
Ni(111)	29.9	42.9





O-H 結合解離過程と同様に、式 (2)、(3) で表される C-H 結合解離反応の活性化エネルギーを計算した (表 2)。その結果、式 (2)、(3) のいずれの解離過程においても活性化エネルギーが Fe(001)表面で最も低い値を示した。以上のことから、Fe(001)表面はエチレングリコールからシュウ酸への部分酸化反応に対して他の表面より有効な触媒材料であることが示唆された。

表 2 Fe(001), Co(0001), Ni(111)表面における C-H 結合解離反応の活性化エネルギー (式 (2), (3))

	C-H 結合解離反応の活性化エネルギー [kcal/mol]	
	1 個目の C-H 結合解離 (式 (2))	2 個目の C-H 結合解離 (式 (3))
Fe(001)	20.9	22.3
Co(0001)	50.4	44.9
Ni(111)	25.4	33.5

ここで、式 (1) ~ (3) の反応においてエチレングリコールの C-C 結合が解離した場合、燃料の回収が困難となってしまふ。そこで、C-C 結合解離反応が起こりにくい高い選択性を持った表面を明らかにするため、O-H 結合及び C-H 結合に対して高い活性を有する Fe(001)表面、さらに、先行研究から C-C 結合解離反応が促進されることが示唆されている Ni(111)表面において、エチレングリコールの C-C 結合解離反応の活性化エネルギーを式 (1) ~ (3) で表される解離過程についてそれぞれ計算した。その結果、式 (1)、(2) で表される反応では Fe(001)、Ni(111)表面とともに C-C 結合解離反応の活性化エネルギーが O-H 結合、C-H 結合解離より高い値を示した。一方、式 (3) の二つ目の C-H 結合解離反応においては、Fe(001)表面では式 (1)、(2) と同様に C-C 結合解離反応の活性化エネルギーの方が高い値を示したのに対して (図 1 (a)), Ni(111)表面においては C-C 結合解離反応の活性化エネルギーが二つ目の C-H 結合解離反応より低い値を示した (図 1 (b))。これは、Fe(001)表面においてエチレングリコールはシュウ酸へと部分酸化され、Ni(111)表面においては二酸化炭素へと完全酸化されやすいということを示している。以上のことから、Fe(001)はエチレングリコールを二酸化炭素へと完全酸化させず、シュウ酸へと部分酸化させるのに有効な触媒材料であるということが示唆された。

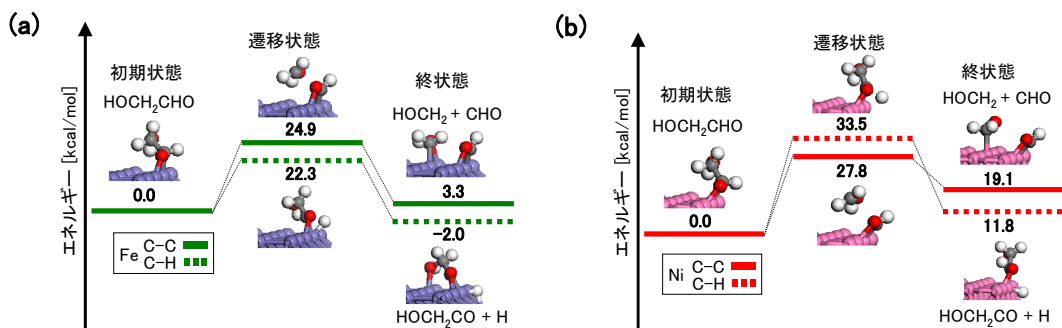


図 1 (a) Fe(001), (b) Ni(111)表面における C-C および C-H 結合解離反応のエネルギーダイアグラム

#### 【参考文献】

[1] T. Takeguchi et al., *ECS Trans.*, **41**, 1755 (2011).