

グルコース酸化反応活性における担体効果の理論解析

○濱武由美¹、石元孝佳¹、数野裕樹²、岸田尚之²、古山通久^{1,3}

¹九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)

²オリンパス株式会社(〒192-8512 東京都八王子市久保山町 2-3)

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】

グルコースやエタノールなどのバイオ燃料を直接利用した燃料電池は水素を必要とせず、取り扱いが容易であることや、安全で環境負荷が少ないなどの利点があげられる。しかし、これらのバイオ燃料は水素に比べて電極触媒上での酸化が容易ではないため、燃料極に適した触媒の開発が求められている。近年の研究でアルカリ溶液中での金がエタノールに対して高い酸化能を有することが実験により示された¹⁾。また我々の理論計算からグルコースを燃料としたアルカリ形燃料電池の金電極触媒上での反応機構が明らかになった²⁾。このようにアルカリ環境下での電極反応機構に関して徐々に明らかになってきているが、より実用的な電極設計のためには電極材料のみならず金属触媒の担体を考慮した解析が必要となる。そこで本研究ではアルカリ形燃料電池の Au 電極触媒上での酸化反応に関して担体を取り込んだモデル構造を構築し、金触媒と担体間の相互作用やグルコース酸化反応機構についての計算を行った。

【方法】

本研究では、密度汎関数プログラムである DMol³ で計算を実行した。交換・相関汎関数には GGA-PW91 を用い、数値基底関数 (DNP: double numerical with polarization) と有効内殻ポテンシャル(ECP: effective core potentials)を使用した。また、溶媒効果を考慮するために COSMO 法を使用し、誘電率:78.54 とし取り込んだ。

【結果】

図1にはグルコース酸化反応における反応律速であるグルコースのアルデヒド基のプロトン移動反応時のエネルギー差を示した。ここでは触媒モデルである Au₁₃ クラスターの担体材料として graphite(10 $\bar{1}$ 0) (11 $\bar{2}$ 0) (0001)、ZrO₂(111)、TiO₂(101)、SnO₂(110)を取り上げた。graphite を考えると、一般的に Au-cluster が吸着するのは、graphite(10 $\bar{1}$ 0) (11 $\bar{2}$ 0)といったエッジ面である。しかし、グルコース酸化反応が進行しやすいのは、graphite(0001)構造を有するベーサル面という結果であった。また、SnO₂(110)と TiO₂(101)はグルコースの酸化反応が特に進行しやすいことが示された。高い活性が得られた理由としては Au₁₃ クラスターから担体への電荷移動が原因であると考えられる。結果の詳細は当日報告する。

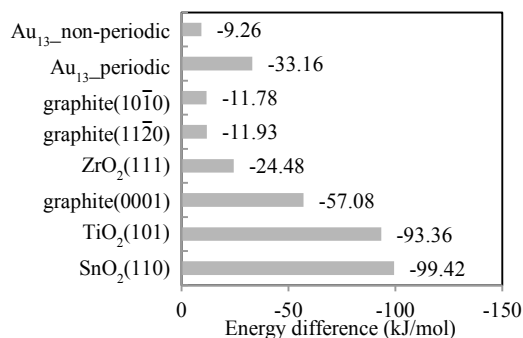


fig. 1 Energy difference of hydrogen abstraction from the aldehyde group of glucose.

【謝辞】

九州大学稲盛フロンティア研究センターの研究活動は京セラ(株)の支援により行われた関係各位に感謝する。

【参考文献】

- [1] Y. Kwon, S. C. S. Lai, P. Rodriguez, and M. T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 6914 (2011).
 [2] 石元孝佳、濱武由美、古山通久、数野裕樹、岸田尚之、燃料電池シンポジウム講演予稿集 20 巻 146-147(2013).