

エチレングリコールを用いた固体アルカリ形燃料電池における酸化触媒の反応特性に関する第一原理計算

○ 千枝 繁樹，樋口 祐次，尾澤 伸樹，久保 百司

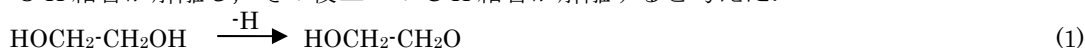
東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター

(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

【緒言】固体アルカリ形燃料電池(SAFC)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]．その実現には，SAFCの燃料極においてエチレングリコールをシュウ酸へと効率的に酸化する触媒の開発が求められている．そこで，本研究では第一原理計算を用いてエチレングリコールの酸化反応過程における Fe, Co, Ni の触媒反応特性の検討を行った．

【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 DMol³を用いて計算を行った．また，金属表面モデルには最安定面である Fe(001), Co(0001), Ni(111)表面を用いた．

【結果】第一原理計算によって，エチレングリコールは O-H 結合が金属表面に接するように吸着することがわかっている．このことから，エチレングリコールからシュウ酸への酸化反応は式(1)~(3)のように初めに O-H 結合が解離し，その後二つの C-H 結合が解離すると考えた．



そこで，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最も触媒活性の高い金属表面を明らかにするため，エチレングリコールの O-H 結合の解離過程と二つの C-H 結合の解離過程の活性化エネルギーを第一原理計算を用いて求めた．各解離過程のエネルギー遷移図を図 1 に示す．いずれの解離過程においても Fe(001)表面において活性化エネルギーが最も低いことがわかった．この要因を検討するため，エチレングリコールの O-H 結合および 1 個目の C-H 結合解離過程において，解離した結合両端の原子の電荷を合計した値の変化を解析した(表 1)．表 1 から，いずれの過程においても Fe(001)表面上における電荷の変化が最も大きい負の値をとった．このことから，Fe(001)表面はエチレングリコールの反結合性軌道に電子を最も逆供与するため，活性化エネルギーが最も低くなったと考えられる．

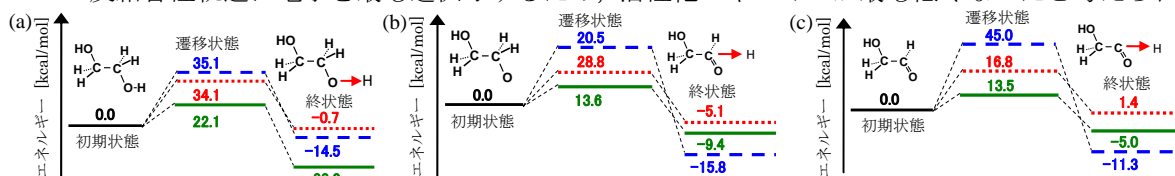


図 1 解離過程のエネルギー遷移図 (a) O-H 結合解離過程，(b) 1 個目の C-H 結合解離過程，(c) 2 個目の C-H 結合解離過程

表 1 O-H 結合解離過程における解離した O, H の電荷の合計の変化および 1 個目の C-H 結合解離過程における解離した C, H の電荷の合計の変化

	解離した O-H 結合における O, H の電荷の合計の変化	解離した 1 個目の C-H 結合における C, H の電荷の合計の変化
Fe(001)	-0.29	-0.12
Co(0001)	-0.23	-0.03
Ni(111)	-0.24	-0.03

【参考文献】 [1] <http://www.cat.hokudai.ac.jp/yamauchi/index.html>