

山内 美穂

北海道大学触媒化学研究センター・准教授

高選択的触媒反応によるカーボンニュートラルなエネルギー変換サイクルの開発

## §1. 研究実施の概要

温暖化問題がますます深刻になる中、環境中の二酸化炭素低減に関する明快な戦略の提案が求められている。本研究では、環境中にある材料(アルコール、アンモニア)を媒体としてエネルギーのハイブリッド利用(光、原子力)により、二酸化炭素を環境中に排出しない“カーボンニュートラル(CN)”サイクルを提案し、それを実現するために、液体燃料を選択的にカルボン酸に酸化するあるいはカルボン酸あるいは窒素を還元して燃料を再生するための触媒の開発を行う。燃料の酸化にはアニオン形燃料電池を用い、液体燃料のカルボン酸へと選択的に酸化できる燃料電池システムを構築する。アルカリ条件下での電極反応では卑金属触媒の使用が可能である。本年度は、エチレングリコール(EG)を燃料とするアルカリ形燃料電池電極系の実証を行う。触媒には、貴金属を含まない Fe-Co-Ni 触媒の利用も試みる。反応効率の向上を目指して、ナノメートルサイズの Fe-Co-Ni 系ナノ合金触媒を作製する。また、アルコールからカルボン酸への選択的酸化を実現する為に、第一原理法に基づく量子計算による物質探索を行う。構造と触媒活性は密接に関係することから、放射光を用いた粉末回折測定により、ナノ合金の精密構造解析システムの構築に着手する。また、本研究において、燃料再生系の開発は最重要課題の1つである。具体的には、燃料の燃焼によって生成する酸化生成物(シュウ酸、窒素(硝酸)等)を光エネルギーにより、燃料(EG、アンモニア等)へと高効率高選択的に再生しうるシステムを開発する。本年度は、電気化学的手法による酸化還元システムの構築を開始した。

## §2. 研究実施体制

### (1) 山内グループ

① 研究分担グループ長: 山内 美穂(北海道大学触媒化学研究センター、准教授)

### ② 研究項目

- ・高選択的ナノ合金触媒の開発
- ・高選択的酸化を可能とするアルカリ形燃料電池の開発

・光触媒系による高効率燃料再生システムの構築

(2) 加藤グループ

① 研究分担グループ長: 加藤 健一 (理化学研究所放射光科学総合研究センター、研究員)

② 研究項目

・放射光による固体触媒の高分解能構造評価

(3) 尾澤グループ

① 研究分担グループ長: 尾澤 伸樹 (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、助教)

② 研究項目

・計算科学によるナノ合金触媒と燃料電池システムの設計

### §3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

#### ・高選択的ナノ合金触媒の開発

金属触媒の特性は、粒子サイズ、金属組成、分散性などによって変化する。<sup>1</sup> 合理的に触媒を設計するため、本年度は、安価な 3d 遷移金属 (Fe, Co, Ni) を構成元素とし、組成および構造が制御されたナノ合金触媒の作製法の探索を開始する。当モル量の金属原料を用いて、Fe, Co, Ni からなるナノ合金をカーボンに担持させた触媒の作製をおこなった。得られた担持触媒の TEM 写真から、作製した全ての試料中のナノ合金のサイズは均一であり、担体上に均一に分散されていることがわかった (図 1)。EDS 測定により求められた金属組成は、Fe:Co:Ni=1:1:1 であった。また、ナノ合金の粉末 XRD パターンは単一構造に帰属することができた。以上のことより、ナノ合金一粒子中で Fe, Co, Ni がよく混合した固溶体型ナノ合金が作製出来たことが明らかとなった。担体に含浸させた金属塩を焼成する従来の方法では、合金サイズは数十から数百 nm 程度の大きさとなり、合金の構造・組成は不均一なものとなる。一方、本研究で開発した方法では、20 nm 程度の FeCoNi ナノ粒子が高分散に担持されたカーボン担持触媒の作製に成功した。今後、ナノ合金の構造と触媒特性を詳細に調べ、高選択的反応発現の為に触媒に求められる条件を調べる予定である。

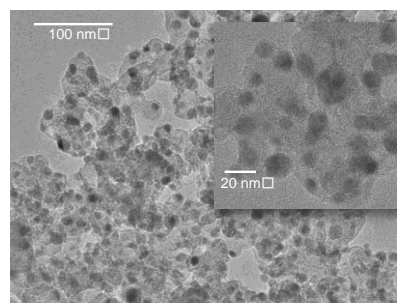


図1 作製した FeCoNi ナノ合金触媒の TEM 像

#### ・高選択的酸化を可能とするアルカリ形燃料電池の開発

CN サイクルを実現するには、EGからシュウ酸の生成のみに高活性を示し、二酸化炭素まで酸化しない選択的酸化触媒の開発が最も重要なポイントとなる。本年度は、EGを燃料とするアルカリ形燃料電池の実現性について検証を行った。

本研究で作製したアルカリ形燃料電池において、カソードに貴金属を使用せず (無触媒)、アノードに各種触媒を用いた場合の電流電圧曲線を図2に示す。カソードに集電体の炭素ペーパーを用いただけで、開回路電圧 (OCV) を計測できたことより、触媒を使用せずとも酸素還元反応 (ORR) により OH<sup>-</sup> が生成することが明らかとなった。また、種々のアノード触媒が、

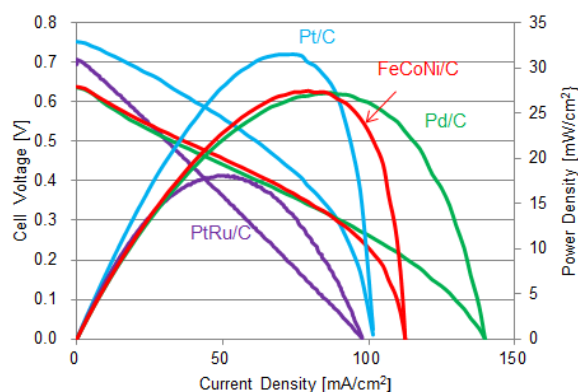


図2. 各アノード触媒使用時の出力特性

アノード電極触媒: Pt, Pt-Ru, Pd, Fe-Ni-Co の各種金属/C; カソード電極触媒: 無し; 電解質: 層状ペロブスカイトペレット; アノード燃料: エチレングリコール 10 wt% 水溶液 (KOH 10wt% 添加); カソード燃料: 純酸素、無加湿

EG 酸化反応(EOR)に活性を示した。Pt/C を用いた場合、エネルギー密度の高い液体燃料から  $30 \text{ mW/cm}^2$  以上の電流密度がえられた。卑金属系 FeCoNi 合金触媒でも、貴金属触媒と同等な活性があった。今後は、C-C 結合を活性化せず、高い酸化活性を持つ合金触媒の作製を行う予定である。

#### ・光触媒系による高効率燃料再生システムの構築

対象物質をシュウ酸および硝酸とし、これらを光電気化学的に還元可能な反応系を構築することを目的として本年度は三つの課題を実施した。

シュウ酸の還元用の電極材料として、各種の金属および酸化物を電極化し、様々な条件下において電気化学的還元特性を検討した(課題1)。その結果、いくつかの金属および酸化物において、水溶液中にシュウ酸を添加することにより還元電流が向上することが確認され、水の存在下においても水の酸化より優先的にシュウ酸の還元が進行していることが強く示唆された。また、シュウ酸からの還元生成物の分析手法の開発も進めた。その結果、ガスクロ系において適切な条件設定を行うと、原料のシュウ酸には不活性で、かつ還元生成物に対して敏感な系を構築することが出来た。次年度以降に実際の生成物の定性・定量を行い、各種電極材料の物性と還元特性の相関を評価する予定である。

可視光の有効利用および高い還元力の両立できるn型半導体系として、非酸化物系、特に窒素を含む金属酸窒化物系電極の開発を進めた(課題2)。その結果、各種の金属オキシナイトライド粒子を用いた電極系で、可視光下において比較的高い効率で光電変換できることが確認された。

p型半導体系として、銅系酸化物および銅系カルコパイライト系に着目し、その電極化に取り組み、特性評価を進めた(課題3)。その結果、CuInS<sub>2</sub>系において、シュウ酸の添加によって光電流が大きく向上することが確認され、シュウ酸の還元が光電極上で直接進行している可能性が示唆された。

#### ・放射光による固体触媒の高分解能構造評価

SPring-8 の高輝度放射光を用いて、NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> アルカリ形燃料電池の電解質材料の機能解析を開始した。アニオン伝導メカニズムのてがかりをつかむためには、角度分解能の向上が必要である。そのため、SPring-8 の物質科学ビームライン BL44B2 において独自に開発した既存の 2 倍のカメラ半径 (572.96mm) を有する大型湾曲 IP ステージを活用し、高分解能測定を行った。図 3 に、分解能向上前後の回折データの全体と最強線の拡大図を示した。回折プロファイルの幅が、カメラ半径を 2 倍にすることにより半分程度に減少することが実験的に明らかになった。この高分解能データを使って精密構造解析を行えば、イオン伝導の起源となる構造的要因が明らかになると期待される。

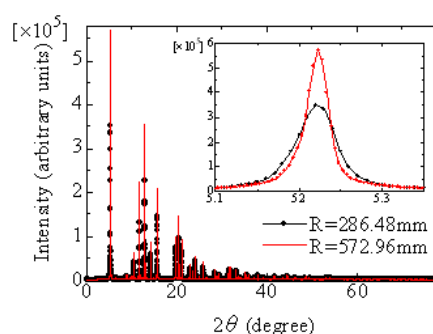


図3 カメラ半径(R)拡大による NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の粉末回折パターンの分解能向上効果

ナノ合金に代表される固体触媒の構造評価に向けて、外場印加による in-situ 構造計測システムの構築を行った。通常、放射光用の X 線検出器として使っている IP は読み出しに数分かかるため、時間分解能が必要とされる実験には不向きである。そのため、高速オンライン読み出しが可能なフラットパネルセンサーを使ったシステムを BL44B2 に構築した。これにより、約 300 ミリ秒時間分解能で固体触媒の外場応答をとらえることが可能となった。

### ・計算科学によるナノ合金触媒と燃料電池システムの設計

本年度は EG を選択的に酸化する触媒金属材料の候補を明らかにするため、Pt、Fe、Ni、Co、Cu 遷移金属表面における EG の吸着状態及び酸化過程を第一原理計算を用いて解析した。まず、EG からシュウ酸への酸化反応過程では EG の O-H 結合と C-H 結合が切断されると考えられるため、それぞれの結合の遷移金属表面に対する化学反応活性の解析を行った。

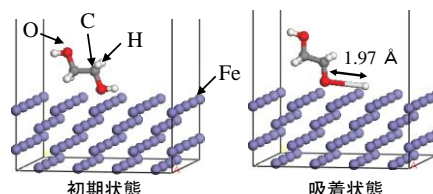


図4 Fe(001)表面におけるエチレングリコールの吸着状態

最初に Fe(001)表面において EG の配向の最安定吸着構造、吸着エネルギー及び電荷の変化を計算した。その結果、図 4 のように O-H 結合の重心を Fe 原子上に配置した場合、47.4 kcal/mol の吸着エネルギーをとり、最安定状態となった。ここでエネルギー原点は表面と吸着分子が十分に離れた状態である。また、O-H 結合が伸長し、O-H 結合の O、H 原子の電荷もそれぞれ 0.02、0.46e 増加した。これは Fe 表面から O-H 結合の反結合性軌道に電子移動が起こっていることを示している。この結果より、Fe(001)表面における最初の EG の酸化反応過程は O-H 結合の解離であることがわかった。また、Ni(111)表面において反応性を解析した結果、O-H 結合には、Fe(001)の様な O-H 結合長の変化がみられなかった。Pt(111)、Co(0001)、Cu(111)表面では、EG 分子は表面と反発し O-H 結合の解離は確認できなかった。よって、O-H 結合の解離に対しては Fe が高い活性を持つことが明らかとなった。

次に EG における C-H 結合に対する触媒表面の反応個別性を明らかにするため、遷移金属表面上における C-H 結合解離の反応活性を解析した。まず、反応の始状態と終状態の構造を明らかにするため、O-H 結合の H 原子が解離した構造と H 原子の最安定吸着構造を解析した。その結果、Pt(111)表面では図 5 左で示されるように、水素が

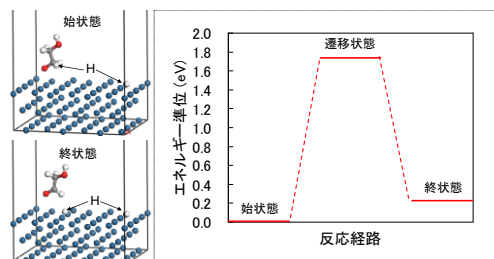


図5 Pt(111)表面における C-H 結合解離反応過程

解離した O-H 結合の O が表面に接するように直立する構造が最安定になった。また、Fe(001)、Ni(111)表面における始状態及び終状態の吸着構造を解析したところ、Pt(111)と同様の構造をとることがわかった。さらに、Nudged Elastic Band 法で Pt(111)表面における C-H 結合の解離反応における遷移状態を求め活性化障壁を計算した(図 5 右)結果、一つの C-H 結合が解離するために必要な活性化障壁は 1.73 eV となった。このように本年度では、第一原理計算を活用して金属表面における EG の酸化反応活性の反応個別性を評価する手法を確立することに成功した。

## §4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

1. Miho Yamauchi, Ryu Abe, Tatsuya Tsukuda, Kenichi Kato, Masaki Takata, “Highly Selective Ammonia Synthesis from Nitrate with Photocatalytically Generated Hydrogen on CuPd/TiO<sub>2</sub>”, *Journal of American Chemical Society*, vol. 133, No. 5, pp.1150-1152, 2011. (DOI:10.1021/ja106285p)