

「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」
平成22年度採択研究代表者

H26 年度
実績報告書

山内 美穂

九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
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. 研究実施体制

(1) 九大グループ

- ① 研究代表者: 山内 美穂
(九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所、准教授)
- ② 研究項目
 - ・高選択的ナノ合金触媒の開発
 - ・光触媒系による高効率燃料再生システムの構築

(2) 岩手大グループ

- ① 主たる共同研究者: 竹口 竜弥 (岩手大学 工学部、教授)
- ② 研究項目
 - ・高選択的酸化を可能とするアルカリ形燃料電池の開発

(3) 理研グループ

- ① 主たる共同研究者: 加藤 健一
((独) 理化学研究所 放射光科学総合研究センター、専任研究員)
- ② 研究項目
 - ・放射光による固体触媒の高分解能構造評価

(4) 東北大グループ

- ① 主たる共同研究者: 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

- 計算科学的手法によるナノ合金触媒の機能評価及び設計
- アルカリ形燃料電池における化学反応過程の計算科学的解析

§ 2. 研究実施の概要

高効率燃料再生システムの開発

昨年度まで、高沸点アルコールであるエチレングリコール(EG)を CO_2 を排出することなく高度に酸化するための高選択触媒の開発を行ってきた。その結果、活性炭に担持された FeCoNi ナノ合金触媒(FeCoNi/C)上では、EG からシュウ酸への8電子酸化が高選択的に進行し、 CO_2 の排出なしに発電できることが明らかとなった^{2,3,5}。本年度は、発電時に放出されるシュウ酸を再生可能エネルギー由来の電力を使って、燃料であるアルコールに再生するための触媒の開発を中心に研究を実施した。しかしながら、これまで、シュウ酸(カルボン酸)を電気化学的にアルコールまで還元した報告例はない。そこで、我々は、網羅的な触媒探索を行った。その結果、酸化された Ti 板上でのみ、シュウ酸が2電子還元されたグリオキシル酸に還元されることを明らかにした。我々は、 TiO_2 の活性向上のため、高比表面積の多孔性 TiO_2 触媒を作製し、シュウ酸還元に応用した¹。多孔性 TiO_2 の触媒特性を調べたところ、触媒作成時の焼成温度によって活性が大きく変化することがわかった。反応条件を最適化したところ、多孔性 TiO_2 触媒上では、50 °C、-0.5—0.7 V vs RHE という比較的穏やかな条件で、98 %以上の選択率で4電子還元体であるグリコール酸へ還元できることが明らかとなった(図1)。さらに、投入した電力の生成物への変換効率の相当する反応の Faraday 効率は 70-95 %とグリコール酸への還元が効率的に起こることがわかった。プロトンが過剰に存在する酸性のシュウ酸水溶液中(pH=2.1)において、水素発生が抑制され、選択的にシュウ酸が還元されることは驚くべきことである。本成果は、カルボン酸を電気化学的にアルコール様化合物に変換した初めての例である¹。

高選択的酸化燃料電池システムの開発

EG の酸化生成物であるシュウ酸からのグリコール酸の電解合成に成功した¹。そこで、アルカリ形電池を使用してグリコール酸からの発電を試みた。アノード触媒として Pt/C、電解質として $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ を用いて、セルの出力特性を評価したところ、グリコール酸からの発電(OCV 0.7V、最大電力密度 37.4 mW/cm²)に成功した¹。また、Pt/C 上でのグリコール酸の酸化反応では、99%の Faraday 効率でシュウ酸が得られることを確認した。これらは、グリコール酸/シュウ酸酸化電子対を利用した発電および蓄電を繰り返し行うことが可能であることを意味している。本成果は、炭素含有燃料を用いながらも CO_2 の排出なしに電気エネルギーを循環できることを示す初めての結果である¹。

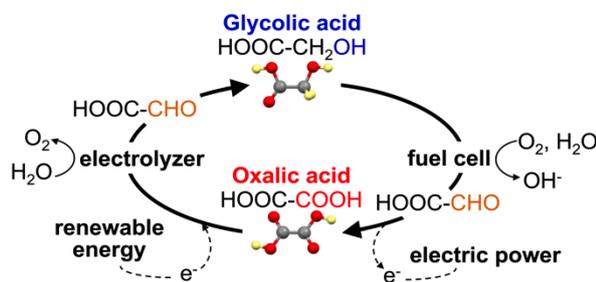


図 1 グリコール酸/シュウ酸レドックス対を使った電気エネルギー循環。

高選択的ナノ合金触媒の開発

Fe 族三元合金触媒(活性炭担持 FeCoNi ナノ合金触媒)上では、EG が高選択的にシュウ酸まで酸化されることを明らかにした^{2,3,5}。本年度は、この高選択部分酸化反応のメカニズムを第一原理計算によって検討した。その結果、FeCo 合

金へのNi添加によりH原子と表面間の相互作用が増大し、C-H結合解離過程の活性化エネルギーがC-C結合解離の活性化エネルギーより低下することで、FeCo触媒の部分酸化反応の選択性が向上することわかった²。このように、Fe族ナノ合金触媒は、組成によって異なる活性および選択性を示す。これは、成分元素の協同効果によるものであり、単独では活性が低いと考えられているFe族金属も触媒成分として有用であることが本研究により明らかになりつつある。