

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「二酸化炭素排出抑制に資する
革新的技術の創出」
研究課題「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」

研究終了報告書

研究期間 平成22年10月～平成28年3月

研究代表者：山内美穂
(国立大学法人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)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

持続可能な社会を実現するには、CO₂ 排出を抑制し、かつ、エネルギーを効率よく循環させるシステムの構築が必要である。我々は、新しいエネルギー循環システムとして、液体燃料をエネルギー媒体とし、CO₂ の排出なしに再生可能エネルギー由来の電力を循環させる“カーボン・ニュートラルエネルギー(CN)サイクル”を提案した。CN サイクルでは、液体燃料、非白金触媒および固体酸化電解質などの導入により、輸送と材料コストを低減することで、現実可能なエネルギーサイクルの構築を目指す。本研究では、はじめに、沸点が高く、蒸気圧が低いエチレングリコールをエネルギー媒体とする CN サイクルの開発に取り組んだ。我々の提案する CN サイクルでは、燃料電池を使ってエチレングリコールを高選択的にシュウ酸に酸化することで、CO₂ の排出なしに発電する。さらに、回収されるシュウ酸から再生可能エネルギーを使ってエチレングリコールを再生することで、エネルギーを効率的に循環させる。プロジェクトの4年度までは、エチレングリコールを高選択的にシュウ酸に酸化する触媒、アルカリ形燃料電池の電解質およびセル構造の開発を行い、5、6年度は、電力を使ってシュウ酸を還元するシステムの構築に集中的に取り組んだ。

通常の燃料電池のアノードとして使われる Pt 触媒を使って、エチレングリコールを酸化する場合は、4電子酸化体であるグリコール酸が高選択的に生成する。さらにシュウ酸まで酸化を進めるために(8電子酸化)、山内グループは、エチレングリコールの水酸基との相互作用が強いと考えられる Fe 族金属からなる触媒の作製を行った。貴金属触媒と比較して作製が困難である鉄族金属からなる単純、二元、および三元ナノ合金の作製法(2ステップ法)を開発し特許(PCT)出願を行った。鉄族触媒上でのエチレングリコールの酸化反応生成物の分布を調べると、活性炭に担持された FeCoNi 触媒上では CO₂ が排出されることなく、エチレングリコールからシュウ酸が最も高い選択率(60%)で生成することが明らかとなった。また、やみくもに電極触媒を探索するだけでなく、合金触媒の触媒特製を理解し、高機能化するために尾澤グループが量子化学計算による触媒機構の解明に取り組んだ。様々な金属および合金表面でのエチレングリコールの構造および反応における遷移状態のエネルギーの計算から、エチレングリコールからシュウ酸への高選択的酸化を促進するには、Fe を中心とした触媒材料が有効であることや、FeCo に Ni を添加することによって H 原子と表面間の相互作用が強まり、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も低くなることで、FeCo 触媒における部分酸化反応の選択性が向上することを明らかにされた。また、山内グループが単純金属(Fe, Co, Ni)、二元(FeCo, FeNi, CoNi)および三元合金(FeCoNi)を担持させた触媒を作製して触媒特性を調べると、尾澤グループの計算結果と良く一致する傾向が得られ、実験および計算の両方の結果において、FeCoNi 合金触媒がエチレングリコールの酸化活性およびシュウ酸への選択性が高い触媒であることが明らかとなった。次に、竹口グループがアノードに山内グループが作製した一連の Fe 族ナノ触媒を用いて、直接エチレングリコールアルカリ型燃料電池の特性を評価した。燃料電池特性は、アノードによって変化し、2 室セルを用いた電気化学測定で得られた傾向と同様な出力特性を示したことから、鉄族触媒が燃料電池のアノード触媒になることが明らかとなった。この、燃料電池は、アノードおよびカソード共に白金を使用せずに、液体燃料からの発電を可能とする初めての例である。

竹口グループは、アルカリ形燃料電池の電解質として、独自に開発した固体酸化電解質を用いている。酸性電解質と比較して、固体アルカリ性電解質の報告例は非常にまれである。さらなる酸化電解質を開発するために、加藤グループが中心となり、イオン伝導機構の解明に挑戦した。多様な条件下での放射光を用いた粉末回折データを用いた酸化電解質の精密構造解析を行ったところ、酸化電解質内におけるイオン伝導機構の解明に初めて成功した。

4年度までに、燃料電池をつかったエチレングリコールのシュウ酸への高選択的酸化による発電に成功することができた。5年度からは、アルコールの酸化廃棄物であるシュウ酸の電気化学的還元によりアルコールを再生する触媒の開発を開始した。しかしながら、これまでに、シュウ酸を含むカルボン酸を電気化学的にアルコールまで還元した例は報告されていない。そこで、金属や酸化物の電極を網羅的にシュウ酸還元触媒の探索を行った。その結果、空気中で焼成した Ti 板が比較的高いシュウ酸還元特性を示すことがわかった。さらに、還元特性を向上させるため、表面積の

大きな多孔性の TiO₂ 触媒を開発した。作製した TiO₂ 触媒の特性を詳細に調べた結果、伝導帯の底が比較的高いエネルギー位置にあるアナターゼ型の TiO₂ 触媒が高い還元活性を示し、比較的温和な条件 (50 °C, -0.5 ~ -0.7 V vs. the RHE) でシュウ酸を高効率・高選択的に (ファラデー効率 ~98% に 4 電子還元し、アルコール様物質であるグリコール酸に変換することが明らかとなった。さらに、アルカリ型燃料電池を使ってグリコール酸からの発電にも成功した。Pt 触媒上での生成物を調べるとグリコール酸からほぼ全てシュウ酸が生成する (選択率 99%、ファラデー効率 99%) ことがわかった。これらの結果は、電気エネルギー、水およびカルボン酸からアルコールを作製し (蓄電)、アルコールから CO₂ の排出なしに発電する CN サイクルの初めての実証例である。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1.

概要:

液相化学還元と水素還元を組み合わせた2ステップ法により、原子レベルで固溶された鉄族ナノ合金触媒を作製に成功した。一連の鉄族触媒の中で、FeCoNi/C がエチレングリコールからシュウ酸への高い選択性 (~60%) を示すことがわかった。また、量子力学的計算により、シュウ酸への高選択性の発現は構成元素の協同効果によるものであることが明らかとなった。さらに、鉄族ナノ合金をアノード触媒とすることで、白金触媒を用いないアルカリ形燃料電池を使ったエチレングリコールからの発電に成功した。

2.

概要:

カルボン酸であるシュウ酸を電気化学的に還元して一価アルコールであるグリコール酸に変換する触媒の開発に世界で初めて成功した。また、反応条件の最適化により、50 °C、-0.5 ~ -0.7 V vs. RHE という温和な条件において、98% の高いファラデー効率でシュウ酸からグリコール酸を製造することに成功した。さらに、水を酸化する光電極の導入により、0.7 V の非常に小さなバイアス印加によるシュウ酸還元にも成功した。

3.

概要:

理研グループによる放射光 X 線回折、ラマン分光、電気化学測定、東北大学グループによる分子動力学シミュレーションにより、固体酸化物電解質のイオン伝導メカニズムの解明に取り組んだ。層状構造を持つ Na₄CoO₂ および LaSr₃Fe₃O₁₀ の超イオン伝導性の起源が、水素還元および水蒸気処理によって導入される金属イオンや酸素の欠陥の特異な配列により出現する新規のイオン伝導パスにあることが明らかとなった。さらに、水分子の量が水酸化物イオン伝導の発現に寄与していることもわかった。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1.

概要:

シュウ酸からグリコール酸への電気化学的還元が効率よく進行することが明らかとなったため、グリコール酸を燃料とする発電を試みた。アノード触媒として Pt/C を、電解質として LaSr₃Fe₃O₁₀ を用いて、2M グリコール酸の 6M KOH 混合溶液を燃料とすることで、OCV 0.7V、最大電力密度 37.4 mW/cm² を達成した。さらに、Pt 電極上では 99% のファラデー効率および選択率でシュウ酸が生成することが明らかとなり、グリコール酸を燃料とし、CO₂ を排出しない発電が可能であることが実証された。

2.

概要:

アンモニアは燃焼しても CO_2 を発生しない CN サイクルに適合する燃料である。アノード電極を非貴金属合金触媒 Fe-Co-Ni/C、電解質を還元した NaCo_2O_4 ペレット、カソード電極を NaCo_2O_4 粉末とするアルカリ型燃料電池を用いることにより、室温～ 100°C の条件での発電に成功した。電解質内の水の蒸発により電力密度は低下するものの 100°C 以上で $30 \text{ mW}/\text{cm}^2$ を維持した。酸化生成物の分析を行ったところ、発電時には、 $2\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ の反応が進行し、有害成分を放出しないことが確認された。

3.

概要:

ナノ合金触媒における課題解決を通じて開発した放射光 *in situ* 全散乱構造解析システムを今後、次世代の高エネルギー・高輝度放射光と組み合わせれば、燃料電池等の動作下デバイスの階層構造を原子相関のコントラストとして、時間を含めた 4 次元でイメージングすることができると見込まれる。そうなれば、大型研究施設の先端計測をスキームの一部として組み込んだ新たなデバイス分析産業が創出され、化学産業における生産性向上に重要なものとして位置づけられることが期待される。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「北大」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
山内美穂	北海道大学触媒化学研究センター	准教授	H22.10～H23.12
竹口 竜弥	北海道大学触媒化学研究センター	准教授	H22.10～H25.9
阿部 竜	北海道大学触媒化学研究センター	准教授	H22.10～H24.3
東 正信	北海道大学触媒化学研究センター	博士研究員	H23.1～H24.3
有川 英一	北海道大学触媒化学研究センター	学術研究員	H22.10～H25.9
佐藤 研	北海道大学触媒化学研究センター	学術研究員	H22.11～H24.3
中村 和佳子	北海道大学触媒化学研究センター	技術補佐員	H22.11～H25.3
石代 タ子	北海道大学触媒化学研究センター	技術補佐員	H23.6～H25.3
守實 さくら	北海道大学触媒化学研究センター	技術補佐員	H22.10～H24.5
国藤 茜	北海道大学触媒化学研究センター	技術補佐員	H23.6～H25.9

研究項目

- ・ 高選択的カーボンニュートルサイクルの開発

②「九大」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
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	H24. 1～H28. 3
阿部 竜	京都大学大学院工学研究科	教授	H24. 4～H25. 3
貞清 正彰	九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所	助教	H24. 4～H28. 3
Mei Lee Ooi	同上	テクニカルスタッフ	H24. 4～H28. 3
平間 美奈子	同上	テクニカルスタッフ	H24. 4～H27. 3
野中 美奈子	同上	テクニカルスタッフ	H25. 4～H26. 6
松本 剛	同上	学術研究員	H25. 4～H26. 3
渡邊 亮太	同上	学術研究員	H26. 4～H27. 2

北野 翔	同上	学術研究員	H26. 4～H28. 3
秦 慎一	同上	学術研究員	H27. 4～H28. 3

研究項目

- ・ 高選択的カーボンニュートラルサイクルを実現するナノ触媒開発と高効率燃料再生システムの開発

③「岩手大」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
竹口 竜弥	岩手大学工学部	准教授・教授	H25. 10～H28. 3
有川 英一	同上	学術研究員	H25. 10～H27. 3
向井 紳	北海道大学工学研究院	教授	H26. 4～H28. 3
小島 三由紀	岩手大学工学部	技術補佐員	H26. 4～H28. 3
関口大聖	同上	M1	H27. 4～H28. 3
小林良	同上	M2	H27. 4～H28. 3
Napan Narischat	同上	特任研究員	H27. 7～H28. 3

研究項目

- ・ 高選択的酸化燃料電池システムおよび燃料再生システムの開発

④「理研」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
加藤 健一	理化学研究所 放射光科学総合研究センター	専任研究員	H22. 10～H28. 3
笠井 秀隆	理化学研究所 放射光科学総合研究センター	特別研究員	H24. 4～H27. 3

研究項目

- ・ 放射光による固体触媒の高分解能構造評価

⑤「東北大」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
尾澤 伸樹	東北大学大学院工学研究科	助教	H22. 10～H28. 3
島崎 智実	東北大学大学院工学研究科	助教	H24. 4～H24. 7
富士田 実央	東北大学大学院工学研究科	技術補佐員	H23. 10～H24. 4
富士田 実央	東北大学大学院工学研究科	技術補佐員	H26. 4～H26. 8
大津 沙織	東北大学大学院工学研究科	技術補佐員	H25. 3～H28. 3
許 競翔	東北大学金属材料研究所	日本学術振興会博士研究員	H26. 4～H28. 3

齋藤 慎一郎	東北大学大学院工学研究科	M2	H26.4～H27.3
千枝 繁樹	東北大学大学院工学研究科	M2	H26.4～H27.3
中村 耕輔	東北大学大学院工学研究科	M2	H26.4～H27.3
Ida Bagus Hendra Prastiawan	東北大学大学院工学研究科	M2	H27.10～H28.3
横山 直樹	東北大学大学院工学研究科	M2	H27.10～H28.3

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

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

§ 3 研究実施内容及び成果

3.1 高選択ナノ合金触媒の開発

・ナノ合金ライブラリーの構築 (九大山内グループ)

(1)研究実施内容及び成果

我々は、高沸点液体であるエチレングリコール (EG) をエネルギー・キャリアとする EG/シュウ酸サイクルの構築を目指して研究を開始した。我々が Pt 触媒上での EG の酸化反応の生成物を調べたところ、非常に高い選択率で EG をその 4 電子酸化生成物であるグリコール酸まで酸化することがわかった。EG を 8 電子酸化反応の生成物であるシュウ酸まで酸化するには、触媒表面との相互作用を増大させることが重要であると考えられる。Pt 族金属は水素との親和性が高いために EG の最も外側にある水素を引き抜く反応のみが進行すると推測される。我々は、EG のアルコール部位 (OH 基) を触媒に近接させるために、酸素との親和性の高い Fe 族金属に着目し、種々のカーボンに担持された Fe 族ナノ金属触媒 (Fe/C, Co/C, Ni/C, FeCo/C, FeNi/C, CoNi/C) の開発を行い、液相化学還元と水素還元を組み合わせた 2 ステップ法とよぶ新規のナノ合金作製法を開発した。

触媒の性質は合金表面の金属組成に大きく左右される。そこで、高分解能の走査型 TEM 分析により、ナノ合金の元素分布をより詳細に調べた。作製したカーボン担持鉄族ナノ三元合金触媒 (FeCoNi/C) の BF-STEM 観察 (図 1 (a)) および HAADF-STEM 測定による元素マッピング (図 1(a)-(e)) から、構成金属 (Fe : 青, Co : 赤, Ni : 緑) が原子レベルで良く混合していることが明らかとなった。また、元素分布の線分析 (図 1(f)) を行うと、分析を行った直線上における元素の分布は ICP-AES の結果とほぼ同様であることがわかった。この結果より、作製した Fe 族ナノ合金触媒では、合金粒子の中のみならず、表面も構成元素が均一に混合されていることが明らかとなった。

上述のように、2 ステップ法による合成されている鉄族合金 (鉄-コバルト-ニッケル等) では、10 nm 以下の小粒径のナノ粒子を作製することが困難である。さらなる、Fe 族粒子の高活性化のため、小粒径のナノ合金を得る方法の開発が望まれる。そこで、我々は、新規の触媒合成法として、アークプラズマ蒸着法に着目した。本研究では、2つのアークプラズマガンの同時照射を用いて、小粒径の鉄族ナノ合金の作製を試みた。図 2 に示すように、鉄およびコバルトの 30000 発のプラズマ照射後、800 °C 水素還元処理を行うことにより、各元素が均一に固溶した小粒径 (平均粒径 8.8 nm) の Fe-Co ナノ合金の作製に成功した。また、高分解能 STEM 測定の結果

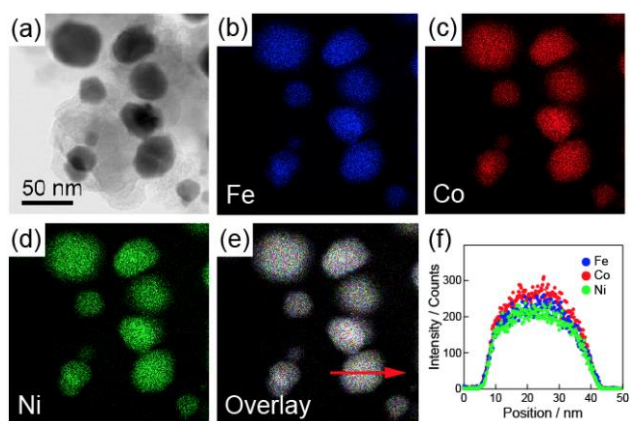


図 1 FeCoNi/C の (a)BF-STEM 像および HAADF-STEM 測定による (b)Fe (青), (c)Co (赤), (d)Ni (緑) および分布と (e) a-d の重ね合わせ. (f) (e) 中の直線上の元素分布。

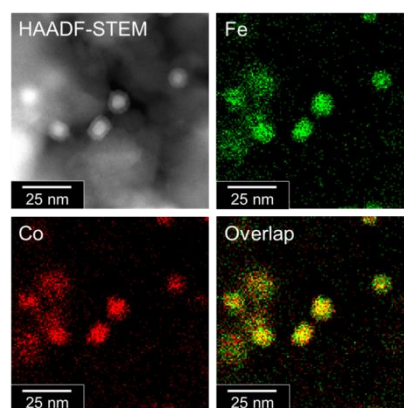


図 2 Fe-Co ナノ合金の STEM-EDS マッピング像。

から、800 ° C 水素処理後は、規則 B2 構造を有していることが分かった。以上の結果から、2つのアークプラズマガンの同時照射により、小粒径かつ高分散な鉄族ナノ合金を簡便に作製可能であることを初めて見出し、論文として出版した (*Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15764.)。

上述の白金に加えて、アークプラズマガンを用いて、使用可能な様々な金属あるいは合金ナノ粒子を担持した配位高分子が作製可能かについて検討を行った。担体を ZIF-8 に固定し、金属として Pt, Pd, および Ru、合金として Pt および Co を上述のように同時照射することにより Pt-Co ナノ合金を配位高分子上で作製を試みた。Pt/ZIF-8, Pd/ZIF-8, Ru/ZIF-8 において、担持された金属はほぼ同一の粒径 (~2 nm) を持ち、配位高分子結晶上に担持されることが分かった。また、図 3 に示す STEM-EDS マッピングおよび線分析の結果から、担持した金属は配位高分子の結晶表面付近に存在していることが分かった。また、Pt と Co を同時照射した試料では、STEM-EDS 測定の結果から、固溶体型 Pt-Co 合金ナノ粒子が ZIF-8 担体上に生成していることが分かった。これまでに、任意の金属および合金のナノ粒子を異なる配位高分子に担持する方法は存在しなかったが、以上の結果から、アークプラズマ蒸着法を用いることで、あらゆる金属および合金のナノ粒子を任意の配位高分子に担持することが可能であることを初めて見出した。これらの結果をまとめて論文として投稿する予定である。

本研究では、燃料としてエタノールを用いたカーボンニュートラルエネルギーサイクルの実現を目指して、高効率な新規酢酸還元触媒の開発を試みた。エタノールは、Pd/C 触媒を用いた直接エタノール型燃料電池により酢酸へ酸化し、発電することが可能であること

が報告されている (*Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1077.)。しかし、酸化反応の生成物である酢酸を温和な条件で高収率にエタノールへ還元した報告例はなく、白金担持 TiO₂ 触媒を用いて、水素気流下 (1 atm, 420 K) で最大 ~3.5% 程度の低収率で酢酸が得られることが報告されている (*J. Catal.* **2000**, *192*, 322.)。また、本反応では基質の酢酸を吸着することができる TiO₂ 担持白金触媒を場合のみエタノールが生成し、その反応収率と生成物選択性は、担体に大きく依存することが報告されている。そこで本研究では、既存担体ではない新しい物質群を触媒担体として用いることにより、高収率な新規酢酸還元触媒の創製を目指した。新たに用いる担体として、本研究では、高比表面積を持ち、細孔サイズ・吸着能・電子状態などが広範囲で設計・変更可能な配位高分子に着目した。触媒を作製するにあたり、①酢酸存在下でも分解しない配位高分子を見出すこと、②酢酸の吸着能の違いを評価すること、③異なる配位高分子に同様な粒径・担持量の白金を担持する方法を確立することが課題となった。まず、250 °C 以上の熱安定性を持つ十数種の配位高分子を作製し、酢酸蒸気に曝露した前後の結晶構造評価を行い、HKUST-1、Mg-MOF-74、MIL-101 を含む 5 種の配位高分子が高い酢酸耐性を有していることを初めて見出した。次に、これらの配位高分子に酢酸を吸着させた状態で粉末 X 線

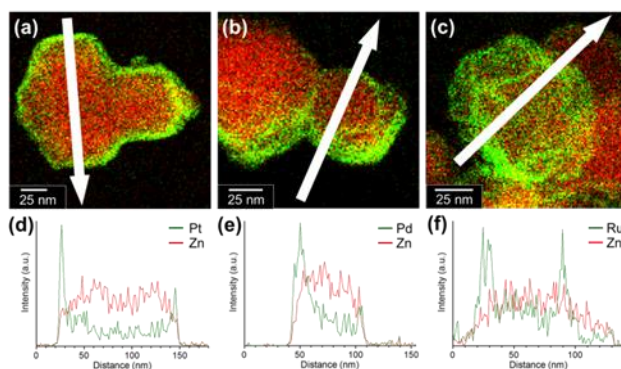


図 3 (a) Pt/ZIF-8, (b) Pd/ZIF-8, (c) Ru/ZIF-8 の STEM-EDS マッピング像. (d) Pt/ZIF-8, (e) Pd/ZIF-8, (f) Ru/ZIF-8 の上図矢印上での EDS 線分析.

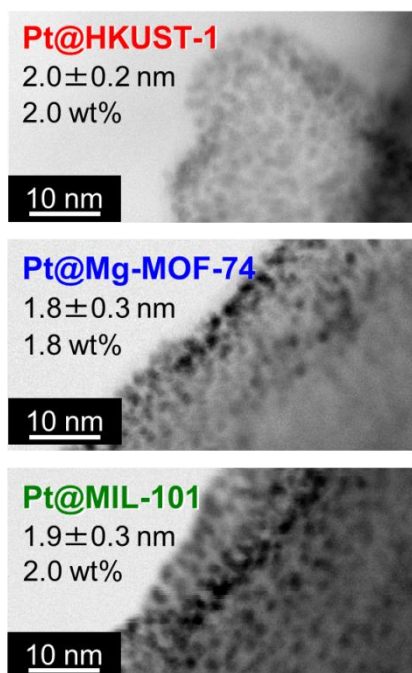


図 4 アークプラズマ蒸着法により作製した白金担持配位高分子の STEM 像.

回折および昇温脱離分析を行ったところ、酢酸は細孔内部に存在し、その酢酸吸着能（脱離温度）は HKUST-1 (87 °C) > MIL-101 (62 °C) > Mg-MOF-74 (RT) の順に高く、担体により明瞭な差異が存在することを見出した。同様な粒径・担持量の金属ナノ粒子を任意の異なる配位高分子に担持する手法はこれまでに確立されていなかったため、本研究では新たにアークプラズマ蒸着法を採用して白金担持触媒の作製を試みた。図 4 に示すように、アークプラズマ蒸着により担持された白金は異なる担体上でもほぼ約 2 nm の粒径で高分散なナノ粒子を形成することが分かり、アークプラズマ蒸着法を用いて粒径・担持量の金属ナノ粒子を任意の配位高分子担体に担持する方法を確立することに初めて成功した。

・ ナノ合金-電極接合界面の最適化（岩手大竹口グループ）

(1) 研究実施内容及び成果

燃料電池の発電性能は、三相界面のいかに大きくするかにかかっている。高機能なナノ合金が得られても、三相界面ができなければ、発電性能は得られない。そこで、ナノ合金/C を水素気流中で 800°C まで高速昇温し表面残留物を除去、ナノ合金粉末と EG で混合・NCO ペレットに塗布し、乾燥・焼成することで、ナノ合金-電極接合界面の最適化を行ってきた。

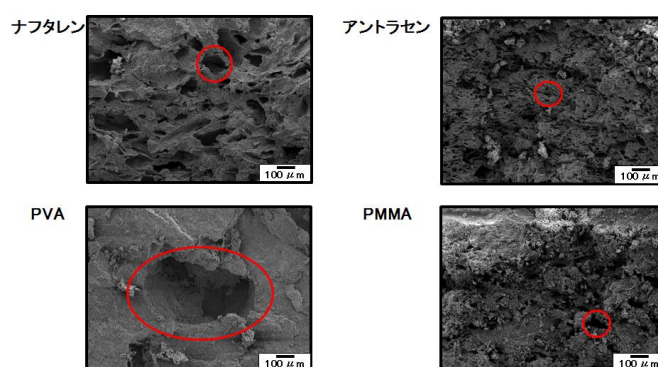


図 5 NaCo₂O₄ 電解質に各種炭素材料を添加し焼成することによる流路構造の付与

初年度から継続して三相界面の最適化をすすめ、下記に示すように、初期の電力密度の 5 倍以上の出力を達成するナノ合金-電極接合界面を設計した。

アルカリ条件で酸素還元反応 (ORR) 活性を示す NaCo₂O₄ のような酸化物系の触媒では、表面積が少なく貴金属触媒のように活性点が多く取れない問題がある。図 5 に、焼成温度を調整 (600°C) することにより高表面積化し、さらに、NaCo₂O₄ ペレットに各種炭素材料を添加し焼成したものの SEM 像を示す。有機物を添加することによって、ペレット内に空孔が生成している。また、有機物の違いによって、空孔のでき方に違いがみられることがわかる。アントラセンを最適値加えたものでは、酸素を効率よく供給することにより NaCo₂O₄ 触媒の ORR 活性を大幅に向上した。

・ ナノ合金触媒の構造解析（理研加藤グループ）

(1) 研究実施内容及び成果

ナノ合金触媒においては、その粒子サイズの小ささゆえに、放射光を使っても原子スケールの構造解析は困難である。そこで、本研究では、Bragg 回折と散漫散乱の両方を取り込んだ全散乱実験のための計測システムを整備し、そのシステムの評価をナノ粒子等の原子二体相関関数 (Atomic Pair Distribution Function: PDF) に基づいて行った。規格化した全散乱データをフーリエ変換することで、PDF を得ることができる。全散乱 PDF 解析は、元来、長周期構造を持たないガラスや液体などの非晶質で使われてきた手法である。近年、ナノ粒子のように結晶性ではあるが粒径が小さい物質の構造解析や、ディスオーダーや欠陥など結晶に内在する短距離・中距離秩序構造の解析へと、X 線光源と検出技術の発展に伴いその応用範囲が広がっている。しかしながら、フ

ーリエ変換の打ち切り誤差の少ない高分解能 PDF を得るには、通常の Bragg 構造解析よりも高い散乱ベクトル ($Q=4\pi \sin \theta / \lambda$) のデータが必要とされるため、全散乱実験ができる放射光施設はアメリカとヨーロッパのごく一部に限られていた。そのため、SPring-8 の物質科学ビームライン BL44B2 に、スイス製の半導体検出器モジュール (MYTHEN) の拡張性に着目し、オーストラリア放射光施設でのマルチモジュール実験、SPring-8 でシングルモジュール実験を経て、8 個のモジュールを導入することにした。MYTHEN のシングルモジュールの大きさは $8 \times 64 \text{ mm}^2$ しかないためアレイ化が必須である。海外の放射光施設では、これらを子午線方向に一直線上に並べているため、各モジュール間に数 mm のギャップが生まれ、一つの全散乱データを 2 回にわけて測定する必要がある。これは、データマージにより PDF 解析の精度が悪化するだけでなく、不可逆な反応を対象とする *in situ* 実験は不可能である。本研究では、シングルショットで $Q \sim 20 \text{ \AA}^{-1}$ の全散乱データが得られる配置の仕方を考えた (図 6)。この配置では、赤道線方向に 0.5 mm の隙間はできるものの、全散乱データには影響を及ぼさないことを確認している。また、これは一次元検出器であるため、低い Q 領域のプロファイルが非対称にならないよう各モジュールの手前にモジュールを備えている。この MYTHEN8K システムを評価するために、Si や Ni などの単元素金属の全散乱 PDF 解析を行った。その結果、生データをそのままつなぎ合わせて PDF 解析をするだけでは、短距離領域の PDF に物理的に意味のないピークが観測され、本来のピークを見分けることが困難であった。その原因を検討したところ 2 つのことがわかった。一つ目は、エネルギー閾値のばらつきが環境温度に強く影響され、読み出しユニット毎に系統的なスロープが見られることである。二つ目は、メーカー標準の Flat Field 補正が有効に働いていない上に、実験条件に合わせた補正の難しさにある。両者ともデータの補正に関わる重要な問題である。1 つ目については、実験ハッチ内の温度を放射光遮断扉を開閉しても $23^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ で制御できるように空調設備を整備し、常時、モニターすることで解決した。二つ目については、ダイレクトビームスキャン法や蛍光 X 線散乱法などの通常の Flat Field 補正を試みたが、補正の前提となるフラットな照射を専用ステージに組み込んだままで実行することは難しいことがわかった。そこで、読み出しユニット (ROU) 単位である 128 チャンネルずつずらしながらシングルモジュールに相当する 10 回分、空気散乱を照射しそれらのデータが各 ROU で一致するように補正をほどこすことで、フラットな X 線照射を前提としない補正法を考案した。この方法によれば、全てのモジュールの補正データを実際の実験と同じセットアップで測定できるため、従来よりも高い精度で補正することができる。この補正後のデータ

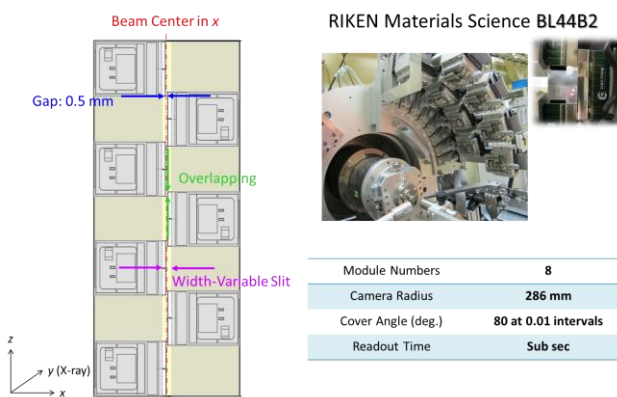


図 6 *In situ* 全散乱実験用検出器

を使って PDF 解析を行ったところ、リップルを劇的に減らすことができた。この補正データを各入射 X 線エネルギー毎に作製し、8 個のデータをマージする独自のプログラム (AutoJ) に組み込んだ。さらにこれらの検

を

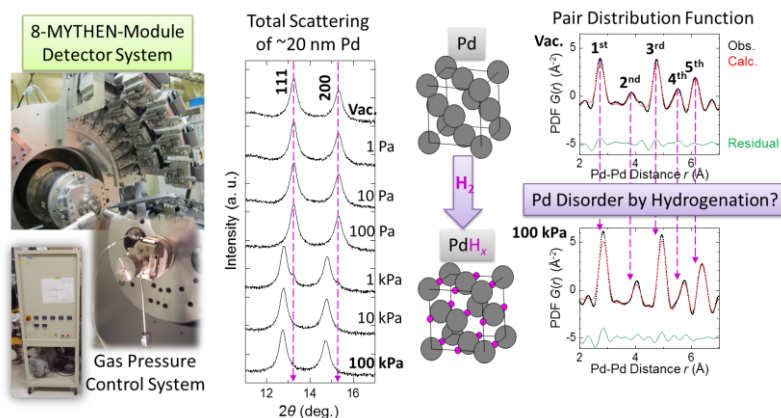


図 7 Pd ブラックの水素圧下全散乱データと α 相とベータ相の PDF.

出器システムを、試料の温度やガス雰囲気を制御できるオンラインガス圧制御システムと組み合わせることにより、in situ での全散乱実験を可能にした。図7には、Pdブラックの水素ガス圧下の全散乱データとそのPDFパターンをプロットした。また、ナノ合金触媒 CuPdも同様の手法を適用した結果、二元系ではさらに高い Q を有する全散乱データが必要であることが明らかとなった。そこで、 $Q > 20 \text{ \AA}^{-1}$ の全散乱データをシングルショットで得るためのギャップレス 12K システムを構築し、ナノ合金触媒の全散乱 PDF 解析システムとして完成させた。

3.2 高選択酸化燃料電池システムの開発

・高選択合金電極触媒の開発（九大山内グループ）

(1) 研究実施内容及び成果

我々は、EGのアルコール(OH)基を触媒に近接させるために、酸素との親和性の高いFe族金属に着目し、種々のカーボンに担持されたFe族ナノ金属触媒 (Fe/C, Co/C, Ni/C, FeCo/C, FeNi/C, CoNi/C) の作製に成功した。

次に、作製したナノ合金触媒の触媒活性を解明するために、アルカリ溶液中でのEGの定電位酸化反応を行った。本研究の目標を達成するにはEGの酸化により生成する化合物を正確に定量する必要がある。特に、CO₂を定量するためには、大気からのCO₂汚染をなくすことが求められる。そこで、我々は、真空対応のグローブボックスを改良した嫌気下電気化学測定システムを作製した。このシステムでは、反応セルとガスクロマトグラフ装置を直結することで大気からのCO₂汚染なしでCO₂の定量が可能 (2ppm以下) であることがわかった。単純金属(Fe/C, Co/C, Ni/C)、二元系(FeCo/C, FeNi/C, CoNi/C)、三元系ナノ触媒(FeCoNi/C)を用い、1.0 V vs. RHEにおける20 wt.% KOH, 30 wt.% EG溶液の定電位酸化を二時間実施した。気相に放出された一酸化炭素(CO)およびCO₂の生成量の時間変化を図8に示す。反応時間の経過とともにPt/C, Co/C, FeCo/C上からの酸化炭素ガス生成量の増大が確認された。強アルカリ水溶液のCO₂溶解度が高いことを考えると、Pt/C, Co/C, FeCo/C上からは一定量以上のCO₂が発生すると考えられる。液相もあわせたCOおよびCO₂の全生成量を図9に、その拡大図とともに示す。Pt/Cに比べFe族ナノ合金触媒からのCOおよびCO₂発生量は少ないことが明らかとなった。特に、FeCoNi/Cからはこの条件ではほとんど酸化炭素の生成がないことがわかった。次に、気相、液相を合わせた各酸化物の生成により生じる電子数を図10(a)に、その酸化反応の電流効率の関係を図10(b)に示す。単純金属触媒の中で比較すると、Fe/CおよびNi/C上ではほとんど酸化生成物が得られないのに対して、Co/C上では大量の化合物が生成することがわかった。Co/Cは本研究で試験した全ての触媒の中でもっとも多く生成

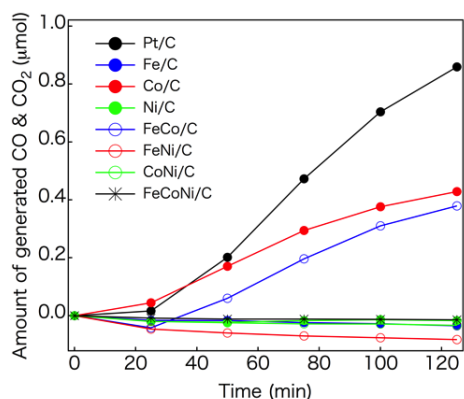


図8 CO および CO₂ 生成量の時間変化 (気相) .

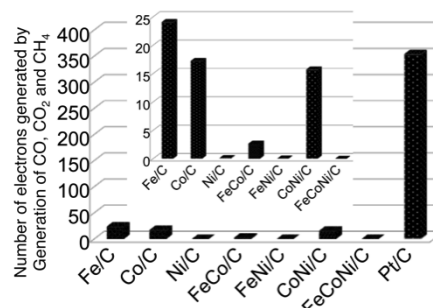


図9 CO および CO₂ 生成量の時間変化 (気相+液相) .

物が得られたことから、CoはEGの酸化において高い活性をもつことが明らかとなった。Co上での反応の電流効率をみると、主にC2化合物であるグリコール酸とC1化合物であるホルムアルデヒドへの変換が起こっていることがわかる。また、一部はシュウ酸まで酸化されていることが明らかとなった。二元および三元のナノ合金触媒上ではFeおよびNiを含む触媒上でも酸化生成物を得ることができた。これは、原子レベルで固溶されたナノ合金上では、単純金属にはない特性を示すためであると考えられる。得られた酸化生成物の総量は、FeCo/C, CoNi/C, FeNi/Cの順に多く、Coを含む触媒の酸化活性が高いことがわかった。Fe/C, Ni/C, FeNi/CのCoを含まない触媒上の電極反応において、電流効率は30%を下回っている(図10(b))。これは、得られた電流は燃料の酸化ではなく、触媒自体の反応によるものであるためであると推測される。また、1 V vs RHEにおいて94%の電流がC2化合物の生成のために生じるPt/Cと比較すると、Fe族ナノ合金上でのC2化合物選択性は低い、Niが含まれるCoNi/CおよびFeCoNi/C上でのC2選択性は25および70%と比較的高いことがわかった。さらに、FeとCoが含まれるFeCo/CあるいはFeCoNi/Cにおけるシュウ酸選択性はそれぞれ6.2および17%とPt/Cの1.6%に比べて大きい。以上をまとめると、EGの酸化にはCoが高い活性を示し、Niが相互作用するとC2化合物、CoとFeが相互作用するとシュウ酸への選択性が増加するという傾向があることが明らかとなった。構成金属が相互作用することで触媒特性が変化することは大変興味深い。電極反応における反応生成物は印加電圧により、大きく変化すると考えられる。1.0 V vs. RHEの条件でシュウ酸への酸化が観測された、Co/C, FeCo/C およびFeCoNi/Cについて、印加電圧を変えて定電位酸化反応を行った。印加電圧を下げると生成物の量は減少したが、反応の電流効率から反応選択性をみると、印加電圧を1.2, 1.0, 0.6 および0.4 Vと低下させるとシュウ酸への選択性が9.1, 17, 30, 60%と大きく増加した(図11)。さらに、C2化合物への選択性は、45, 54, 81, 99%と非常に高いことがわかった。触媒の安定性を確認するため、電極触媒の実験前後の粉末XRD測定を行った。実験後のCo/CおよびFeCo/Cにおいては金属由来の回折はほとんど消失していた。他方、FeCoNi/Cの回折パターンは実験前後で大きく変化していないことから、Niを含む三元系ナノ合金触媒は二元ナノ合金触媒よりも高い安定性を示すことが初めて明らかとなった。

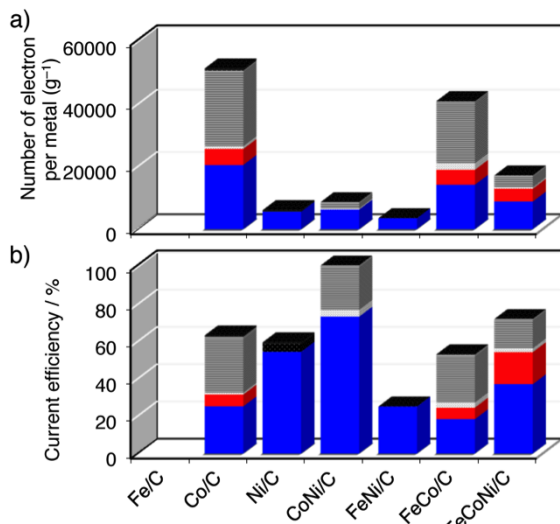


図10 定電位 (1.0 V vs. RHE, 205分) において、EGからグリコール酸(青)、グリオキシル酸(橙)、シュウ酸(赤)、ホルムアルデヒド(明灰)、ギ酸(灰)およびCO₂(黒)への変換により生じた(a)電子数とその(b)電流効率。

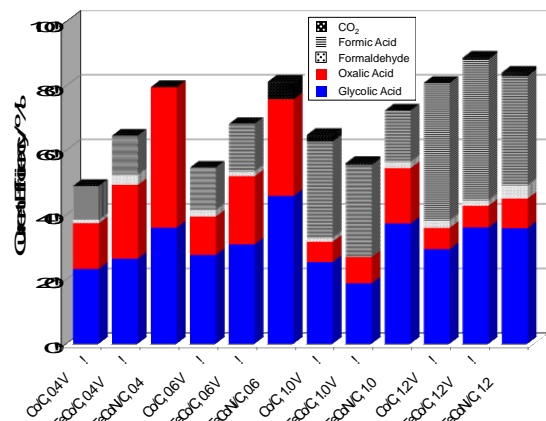


図11 Co/C, FeCo/C, FeCoNi/C上でのEGの定電位酸化反応(0.4, 0.6, 1.0, 1.2 V vs. RHE, 205分)における、グリコール酸(青)、グリオキシル酸(橙)、シュウ酸(赤)、ホルムアルデヒド(明灰)、ギ酸(灰)およびCO₂(黒)の生成の電流効率。

・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 (東北大尾澤
グループ)

(1) 研究実施内
容及び成果

九大グループが実験
的に検討を行っている
エチレングリコール
(HOCH₂CH₂OH) からシュ
ウ酸 ((COOH)₂) への部
分酸化反応の電極触媒
材料の開発を支援する
ため、図 12 に示す
HOCH₂CH₂OH からグリ
コール酸 (HOCH₂COOH) への
酸化反応に対する金属
触媒の活性を第一原理
計算を用いて検討した。
ここで、どの金属触媒が

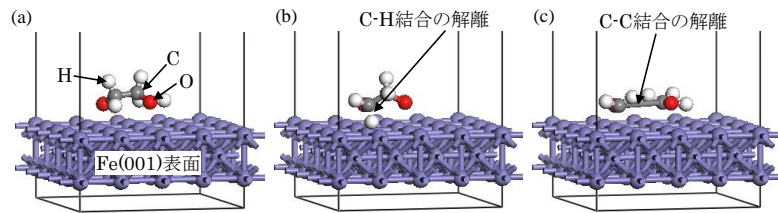


図 12 Fe(001) 表面上における HOCH₂CH₂O の C-H 及び C-C 結合解離過程の計算モデル [(a) 初期状態 (b) C-H 結合解離過程の終状態 (c) C-C 結合解離過程の終状態]。

表 1 Fe(001)、Co(0001)、Ni(111) 表面上における HOCH₂CH₂OH の C-H、C-C 結合解離の活性化エネルギー。

解離する結合		Fe(001)	Co(0001)	Ni(111)
	C-H	22.9 kcal/mol	58.2 kcal/mol	28.1 kcal/mol
	C-C	39.3 kcal/mol	39.4 kcal/mol	34.5 kcal/mol
	C-H	35.2 kcal/mol	66.1 kcal/mol	47.8 kcal/mol
	C-C	32.5 kcal/mol	52.2 kcal/mol	34.5 kcal/mol

HOCH₂CH₂OH の部分酸化反応に有効かを評価するため、Fe(001)、Ni(111)、Co(0001) 表面上の HOCH₂CH₂OH 酸化反応で起こる C-H 結合及び C-C 結合解離反応に対して活性を解析した (表 1)。ここでは、C-C 結合が解離すると CO₂ への完全酸化反応が進行するとした。表 1 の上の行がアルカリ環境下における電離によって H が脱離した HOCH₂CH₂OH である HOCH₂CH₂O の C-H 結合と C-C 結合解離の活性化エネルギー、下の行が HOCH₂CH₂O から 1 つ目の C-H 結合が解離した後生成する HOCH₂CHO の C-H 結合と C-C 結合解離の活性化エネルギーを示す。C-H 結合解離の活性化エネルギーに着目すると、Fe(001) 面上における HOCH₂CH₂O の C-H 結合解離反応に対する活性化エネルギーは 22.9 kcal/mol、HOCH₂CHO の C-H 結合解離反応に対する活性化エネルギーは 35.2 kcal/mol となった。これらの値は、Ni(111) 及び Co(0001) 表面上における C-H 結合解離反応の活性化エネルギーよりも低く、Fe(001) 表面上で最も C-H 結合が解離しやすいことを示す。以上より、Fe、Ni、Co の中で、Fe が HOCH₂CH₂OH の酸化反応に対して最も高い活性を示すことを明らかにした。

次に、CO₂ への酸化反応が起こりにくい高選択性を示す触媒材料を明らかにするため、Fe(001)、Co(0001)、Ni(111) 表面上における HOCH₂CH₂OH の C-H 及び C-C 結合解離反応に対する活性化エネルギーを比較した。表 1 より、Fe(001) 表面において、HOCH₂CH₂O における C-H 結合解離過程では 22.9 kcal/mol の活性化エネルギーを示すのに対し、C-C 結合解離過程では 39.3 kcal/mol の値を示した。C-C 結合解離よりも C-H 結合解離の方が低い活性化エネルギー値をとることから、Fe(001) 表面では HOCH₂CH₂O から HOCH₂CHO への部分酸化反応が進行しやすいと考えられる。また、HOCH₂CHO における C-H 結合解離過程では 35.2 kcal/mol の活性化エネルギーを示すのに対し、C-C 結合解離過程では 39.3 kcal/mol となった。差は 3 kcal/mol 以内と非常に小さく、HOCH₂CHO から HOCH₂CO 及び CO₂ への二つの酸化反応が同時

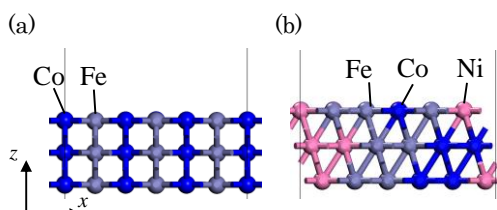


図 13 HOCH₂CH₂O が吸着した、FeCo(011) 及び FeCoNi(111) 表面モデル。

表 2 FeCo(011) 及び FeCoNi(111) 表面上における HOCH₂CH₂OH の C-H、C-C 結合解離の活性化エネルギー。

解離する結合		FeCo(011)	FeCoNi(111)
	C-H	47.0 kcal/mol	24.4 kcal/mol
	C-C	51.4 kcal/mol	44.2 kcal/mol
	C-H	37.5 kcal/mol	14.4 kcal/mol
	C-C	28.4 kcal/mol	29.6 kcal/mol

に進行すると考えられる。つまり、Fe(001)表面では、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ から HOCH_2COOH への部分酸化反応と CO_2 への完全酸化反応が進行することを示した。一方、Co(0001)、Ni(111)表面上では、C-C 結合解離よりも C-H 結合解離の方が、高い活性化エネルギー値を示す過程が見られた。これは、Co(0001)、Ni(111)表面上では Fe(001)表面と異なり CO_2 への酸化反応が進行しやすいことを示す。以上より、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ から $(\text{COOH})_2$ への部分酸化反応には、Fe を中心とした触媒材料が有効であることが理論的に示唆された。

次に、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の酸化反応に対して高活性及び高選択性を有する金属触媒の理論的設計を行うため、合金触媒における $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の酸化反応プロセスを第一原理計算によって調べた。ここで、九大グループによって FeCo 触媒よりも FeCoNi 触媒の方が $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ から $(\text{COOH})_2$ への高い酸化反応選択性を示すことが明らかにされている。そこで、FeCo 合金触媒に対する Ni 原子添加の役割を明らかにするため、FeCo(011)表面(図 13(a))及び FeCoNi(111)表面(図 13(b))上における $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ の C-H 結合及び C-C 結合解離の活性化エネルギーを計算し、FeCo 及び FeCoNi 触媒における酸化反応活性及びその選択性を検討した(表 2)。FeCoNi(111)表面上における $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ と HOCH_2CHO の C-H 結合活性化エネルギーは、それぞれ 24.4 kcal/mol、14.4 kcal/mol と FeCo(011)表面上の場合と比較して小さな値をとった。つまり、FeCo 表面に Ni を添加することで C-H 結合解離の活性化エネルギーが大きく低下することが明らかにされた。さらに、FeCo(011)表面上における HOCH_2CHO において、C-H 結合解離よりも C-C 結合解離の方が低い活性化エネルギーをとっており、これは FeCo(001)表面上において $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ は CO_2 に完全酸化されやすいことを示す。それに対し、FeCoNi(111)表面上では、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ と HOCH_2CHO の C-C 結合解離よりも C-H 結合解離の活性化エネルギーが低いことから、 HOCH_2COOH への部分酸化反応が進みやすいことが示唆された。つまり、FeCo 触媒に対する Ni 原子添加の役割は、C-H 結合解離の活性化エネルギーを C-C 結合解離の活性化エネルギーよりも下げることで、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の部分酸化反応を促進することであると明らかにした。

Ni 添加が FeCo 触媒における部分酸化反応への選択性を向上させるメカニズムを解明するため、C-H 結合解離反応における電子状態を解析した。FeCo(011)と FeCoNi(111)表面上における $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ の C-H 結合解離反応の遷移状態の構造と、解離した水素原子と表面間の電子密度を図 14 に示す。FeCo(011)表面では、水素原子と最近接の表面原子間の距離は 2.66 Å であり(図 14(a))、また水素原子と表面間の電子密度は小さく(図 12(c))、解離した水素原子は孤立した状態に近いと考えられる。一方で、FeCoNi(111)表面では解離した水素原子と表面 Fe 原子間の距離は 1.59 Å であり(図 3(b))、また水素原子と表面間に電子が多く存在していることがわかった(図 14(d))。これは、FeCoNi(111)表面上における C-H 結合解離過程は、表面と $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 間の電子移動を伴う反応であることを示す。ここで、孤立した $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の C-H 結合解離エネルギーは、C-C 結合解離のエネルギーよりも高いことがわかっている。以上より、Ni 添加によって H 原子と表面間の相互作用が強まり、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も低くなることで、FeCo 触媒における部分酸化反応の選択性が向上することを明らかにした。

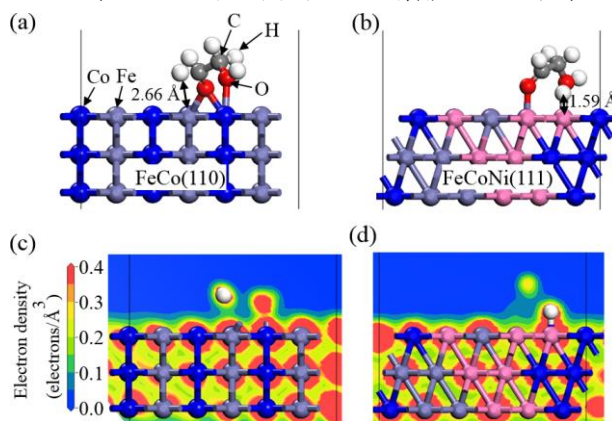


図 14 (a) FeCo(011)及び(b) FeCoNi(111)表面上の $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ の C-H 結合解離反応における遷移状態。(c) FeCo(011)及び(d) FeCoNi(111)表面と解離した水素原子の電子密度。

・アノード合金触媒および電解質の機能解析（理研加藤グループ）

(1) 研究実施内容及び成果

アルカリ型固体電解質は他の固体電解質と比べて報告例が少ない現状の背景には、電解質機能の素過程となる電子伝導とイオン伝導との関係がわかっていないことがあると考えられる。本研究項目では、高選択酸化燃料電池システムの電解質として使われている Na_xCoO_2 と $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ に着目し、そのイオン伝導機構解明を行った。研究開始当初は、これらの氧化物ペレットを電解質として使用する前に、高温での水素ガス処理とそれに引き続く室温での水蒸気処理が不可欠であるということがわかっているだけで、なぜそのような処理が必要なのかはわかっていなかった。そのため、それぞれのペレットで電解質機能にばらつきがあり、手探りで前処理の条件を決めていた。このような状況を改善し機能再現性の高いペレットを作るには、処理中に何が起こっているかを明らかにする必要があった。水素ガスによる高温処理は30分程度と短く、水素処理されたペレットは大気中の水蒸気とすぐに反応するため、放射光を活用して処理過程の構造変化をその場観察することにした。図15に、SPring-8の理研物質科学ビームラインBL44B2にあるデバイセラーカメラに合わせて開発した水素ガス下温湿度キャピラリーセルを組み込んだ。そのセルを使えば、わずかサブ mg の電解質ペレットのかげらから、反応中の相

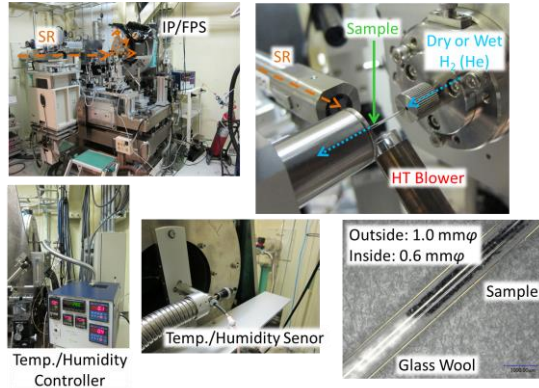


図 15 水素ガス雰囲気下温湿度制御キャピラリーセルを使った放射光回折実験装置。

変化に加えて、原子スケールの構造変化を可視化することができる。まず、 Na_xCoO_2 で *in situ* 化学処理実験を行ったところ、同時に CoO が生成されることがわかった（図 16）。さらに、その処理時間が長すぎたり、処理温度が高すぎたりすると、全ての Co が CoO として離脱することによって、 Na_xCoO_2 そのものは分解してしまうことがわかった。この *in situ* 装置を使って、 Na_xCoO_2 の質量比が最大となる処理温度と時間は、それぞれ 260°C と 12 分であることがわかった。そのような条件下であらかじめ水素処理した電解質ペレットの交流伝導率と直流伝導率を室温で湿度を変えながら測定した。その結果、温度 25°C 、相対湿度 60% で 0.045 Scm^{-1} の高いイオン伝導性を示すことを見いだした。この値は、超イオン伝導体に相当するものであり、電子伝導体である Na_xCoO_2 が水素処理とその後の水蒸気処理で相転移したことを示唆する結果である。このイオン伝導性を担うキャリアを特定するために、水蒸気濃淡電池による起電力測定を行った。カソードとアノードの反応過程を考慮すると、プラスの起電力が生じた場合はプロトンがキャリアであり、マイナスの場合は水酸化物イオンと判断できる。実際、典型的なプロトン伝導体 (Nafion NRE-212) と水酸化物イオン伝導体 (Tokuyama A201) は、予測通りの起電力を示した。水素処理した Na_xCoO_2 は、水蒸気雰囲気下でプラスの起電力を示したため、その超イオン伝導性を担うキャリアはプロトンと見なすことができる。しかし、 Na_xCoO_2 にはプロトンは含まれないため、化学処理後のラマン分光測定を行った。ラマンスペクトルの低波数側に現れる Na_xCoO_2 のピークを確認しながらレーザーを走査したところ、高波数領域にオキソニウムイオン (H_3O^+) のストレッチングモードとベンディングモードに

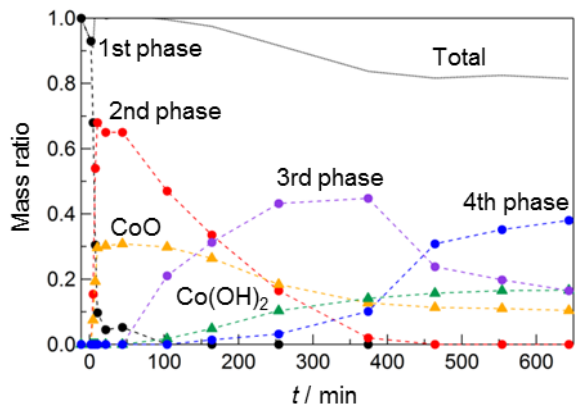


図 16 Na_xCoO_2 の 2 段階化学処理による相変化。

測定した。その結果、温度 25°C 、相対湿度 60% で 0.045 Scm^{-1} の高いイオン伝導性を示すことを見いだした。この値は、超イオン伝導体に相当するものであり、電子伝導体である Na_xCoO_2 が水素処理とその後の水蒸気処理で相転移したことを示唆する結果である。このイオン伝導性を担うキャリアを特定するために、水蒸気濃淡電池による起電力測定を行った。カソードとアノードの反応過程を考慮すると、プラスの起電力が生じた場合はプロトンがキャリアであり、マイナスの場合は水酸化物イオンと判断できる。実際、典型的なプロトン伝導体 (Nafion NRE-212) と水酸化物イオン伝導体 (Tokuyama A201) は、予測通りの起電力を示した。水素処理した Na_xCoO_2 は、水蒸気雰囲気下でプラスの起電力を示したため、その超イオン伝導性を担うキャリアはプロトンと見なすことができる。しかし、 Na_xCoO_2 にはプロトンは含まれないため、化学処理後のラマン分光測定を行った。ラマンスペクトルの低波数側に現れる Na_xCoO_2 のピークを確認しながらレーザーを走査したところ、高波数領域にオキソニウムイオン (H_3O^+) のストレッチングモードとベンディングモードに

相当するピークが観測された。一方、未処理や水素処理のみのペレットではそのようなピークは観測されなかった。以上の結果から、 H_3O^+ と価数が同じ Na^+ の一部が化学処理によってイオン交換されたものと考えられる。

P2型と呼ばれる Na_xCoO_2 の結晶構造では、 Na^+ はNa層内で3つのうちのいずれかのサイト(Na1, Na2, Na3)を占有している。これらのサイトの中でどのサイトが H_3O^+ でイオン交換されているかを確認するために、放射光 X線回折データをマキシマムエントロピー法で解析し、電子密度分布を得た。化学処理後のNa層の等高線図を見ると、Na1と3でディスオーダーしている様子が観測された。未処理や水素処理直後では、そのようなディスオーダーの描像は見られないことから、イオン交換によりディスオーダーが生じたと考えられる。次に、このイオン交換された H_3O^+ が伝導キャリアとしてどのように振る舞っているのかを理解するために、

東北大グループが分子動力学(MD)シミュレーションを実験で得られた構造を基に行った。その結果を検証してみると次のことが明らかになった。1) H_3O^+ のO原子がサイトNa1のNa2を通して拡散すること。2) H_3O^+ のH原子がNa2とNa3を通して拡散すること。3) Naは拡散しないこと。つまり、2つのハニカム状の経路をHや H_3O^+ が拡散することにより、高いイオン伝導性が発現していると考えられる(図17)。

また、このイオン伝導性にはCoの欠陥が重要な役割を果たしている。なぜなら、水素処理をしないで水蒸気処理をすれば Na^+ の一部が H_3O^+ で置き換わることは知られているが、これは電子伝導体のままであるためである。水素処理によるCo欠陥の生成が CoO_2^- を舞台とする電子伝導性を抑制し、さらにNa層との静電反発力が弱まって、サイト交換された H_3O^+ が拡散しやすくなっていると解釈できる。一方で、実際にアルカリ型電解質と機能していることを考えると、CoOの生成で過剰となったNaがNaOHの被膜をペレット表面に形成し、 Na_xCoO_2 とキャリアのやり取りをすることで、 H^+ から OH^- への変換が行われバルクとしてイオン伝導性を示すのではないかと推測される。

もう一方の層状酸化物 $LaSr_3Fe_3O_{10}$ も Na_xCoO_2 と同様に、高温での水素処理と室温での水蒸気処理の2段階処理を施して初

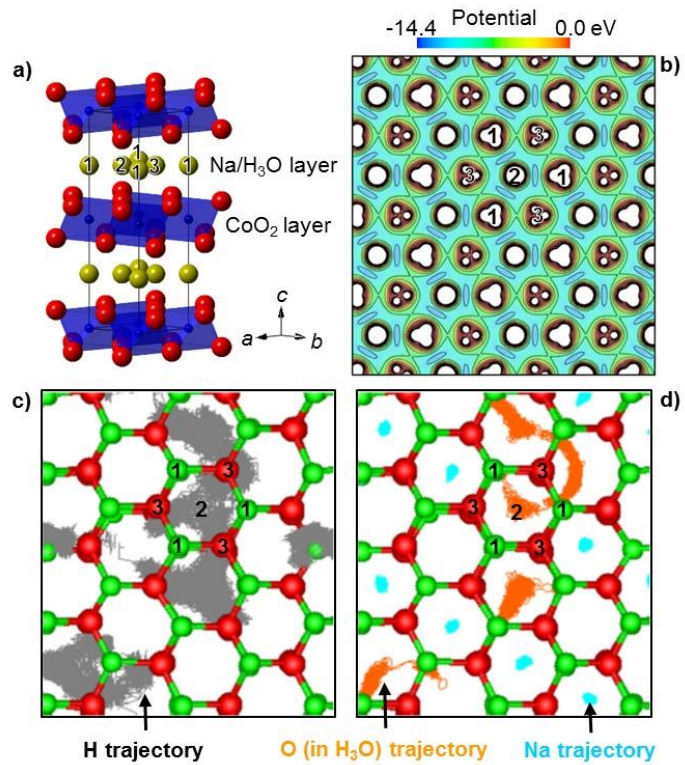


図17 Na層(a)の原子ディスオーダー(b)とH(c)とO(d)の拡散経路。

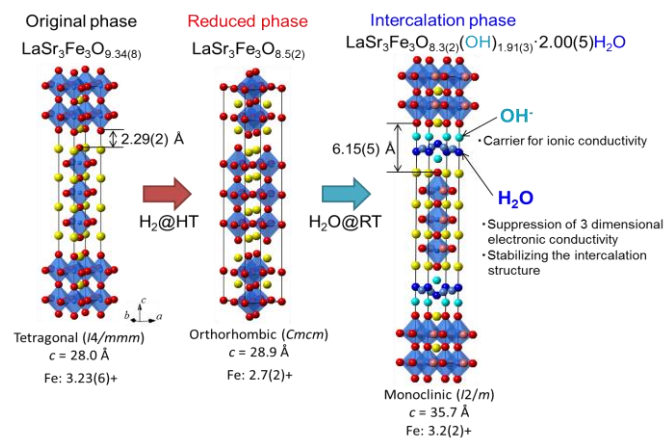


図18 $LaSr_3Fe_3O_{10}$ の二段階化学処理による構造変化。

めてアルカリ型の固体電解質として機能することが、研究開始当初に知られていた。そのため、 Na_xCoO_2 の研究で開発した水素ガス雰囲気下湿度制御キャピラリーセルを使って、化学処理中の X 線回折パターンを測定することから始めた。その回折データを解析した結果、Fe に八面体配位している酸素のうち面内の酸素を中心として欠陥が生成されていることがわかった。この現象は、 Na_xCoO_2 とは異なり、水素により還元された Fe が析出することなく層状構造を維持していることを示している。しかしその Fe 還元相は安定ではないため、不足したアニオンを補うために、OH が層壁にインターカレーションされることがわかった。それと同時に、 H_2O が層間にインターカレーションされ、層間構造の安定化に寄与していると考えられる (図 18)。この放射光実験でインターカレーション相の質量比が最大になる化学処理条件を決定し、その条件を参考にして交流インピーダンス法によりイオン伝導度を見積もった。二段階化学処理により、電子伝導体から混合伝導体になり、さらに温度を 100°C 程度まで上昇させることで、イオン伝導体になることがわかった。 100°C 以上を超えると層間の H_2O 分子が脱離し、中間相を経て、 350°C 以上に昇温すると層壁の OH も離脱してすることが放射光実験からわかった。さらに室温に戻すと大気中の水蒸気が再度、インターカレーションされて元に戻るため、可逆的な現象であることが確認された。このインターカレーション相における H_2O の量を X 線構造解析からだけでは決めるのは困難なため、九州大学グループの水素処理後の試料の水吸着実験を行った。その結果、吸着量は 2 分子程度とであることがわかった。これらの構造情報をもとに東北大学グループが MD シミュレーションを行ったところ、層壁を OH が拡散の様子が観測されたことから、OH をキャリアとするイオン伝導体であることが明らかとなった。

以上の通り、岩手大グループが見いだしたアルカリ型固体電解質のイオン伝導発現機構と伝導メカニズムを、理研グループの放射光回折法やらラマン分光法を軸に、九州大学の電気化学測定やガス吸着測定、そして東北大グループの MD シミュレーションを組み合わせることで明らかになることができ、電解質機能の向上に関する知見を得ることができた。

・エチレングリコール燃料電池の開発と解析(岩手大竹口グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

酸化物電解質を用いたダイレクトエチレングリコール燃料電池の特性を向上させるため、竹口グループが開発した、種々の電解質を用いた発電実験を行った。図 19 に NaCo_2O_4 電解質を用いた固体塩基酸化物燃料電池による各種アノード触媒のエチレングリコール酸化反応特性を示す。カソードは無触媒で、アノード触媒の種類にかかわらず、開回路電圧 (OCV) は、 0.5 V 程度である。アノード触媒が Pt/C のとき、最大 OCV の 0.62 V を示し、電流密度 130 mA/cm^2 で、最大出力 40 mW/cm^2 を示す。 NaCo_2O_4 電解質を用いると、電池電位は、電解質の電子伝導性により、それほど高くない。アノード電極について、FeCoNi/C 触媒と NaCo_2O_4 粉末の混合比等の影響し、電極調整条件の最適化を行った (図 20)。FeCoNi/C 触媒の割合が 20 wt\% のときに、 45 mW/cm^2 電力密度が得られ、 50 mA/cm^2 の電流密度での電圧は 0.6 V となった。

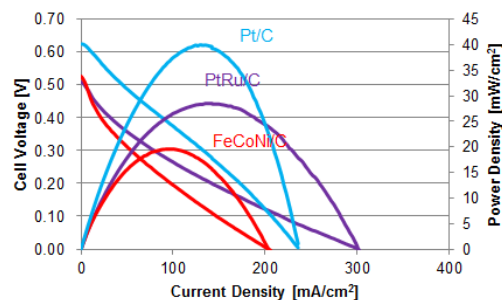


図 19 NaCo_2O_4 電解質を用いた固体塩基酸化物燃料電池による各種アノード触媒のエチレングリコール酸化反応特性.アノード電極触媒: Pt/C, Pt-Ru/C, or FeCoNi/C; カソード電極触媒: 無し; 電解質: NaCo_2O_4 ; アノード燃料: エチレングリコール 10 wt% 水溶液; カソード燃料: 純酸素、無加湿.

そこで、電子伝導性の小さい $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ 電解質を用いた固体塩基酸化物燃料電池で発電を行った。図 21 に、各種アノード触媒のエチレングリコール酸化特性を示す。アノード触媒の種類にかかわらず、OCV は 0.6 V 程度であり、これは、 NaCo_2O_4 電解質を用いた場合より高い。アノード触媒が Pt/C のとき、最大 OCV の 0.75 V を示し、電流密度 80 mA/cm^2 で、最大出力 32 mW/cm^2 を示す。アノード触媒が卑金属の Fe-Co-Ni/C のときでも、電流密度 90 mA/cm^2 で、最大出力 27 mW/cm^2 を示す。

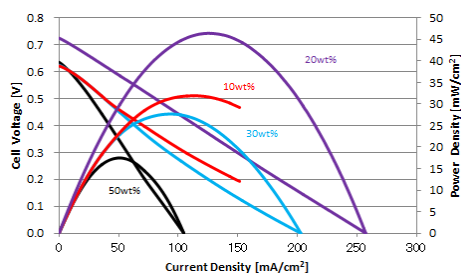


図 20. アノード触媒(Fe-Co-Ni/C)の金属割合と EG 燃料電の酸化反応特性。
セル温度: 70°C, アノード電極: FeCoNi/C (金属割合 10~50wt%)+ NaCo_2O_4 粉末(金属量 10 mg/cm^2), アノード燃料: 10 wt% EG + 10 wt% KOH 水溶液(流速 20 ccm), カソード触媒: NaCo_2O_4 (触媒量 10 mg/cm^2), カソード燃料: 加湿純酸素(流速 200 ccm), 電解質: NaCo_2O_4 ペレット

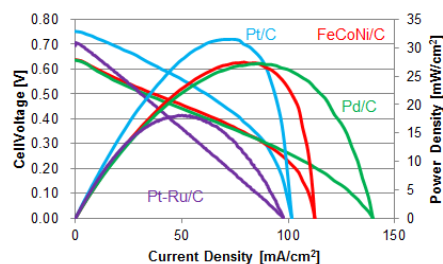


図 21. $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ 電解質を用いた固体塩基酸化物燃料電池による各種アノード触媒の EG 酸化反応特性
アノード電極触媒: Pt, Pt-Ru, Pd, Fe-Ni-Co; カソード電極触媒: 無し; 電解質: $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$; セル温度: 40°C; アノード燃料: エチレングリコール 10 wt% 水溶液 (KOH 10wt% 添加); カソード燃料: 純酸素、無加湿。

・エチレングリコール燃料電池の開発と解析(東北大尾澤グループ)

岩手大グループが実験的に検討を行っている $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ (LSFO) 電解質におけるアニオン伝導プロセスを明らかにするため、 $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ における原子・分子の挙動を分子動力学シミュレーションにより検討した。ここでは、理研グループによる X 線解析によって明らかにされた、還元・水蒸気処理後の原子位置及び占有率に基づいて $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{8.3}(\text{OH})_{1.91} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のモデルを構築した(図 22 (a))。ここで、還元処理後の LSFO に水蒸気処理を施したときに、LSFO 中の Fe 原子の価数が増加し、増えた電荷を補償するため H_2O 層間内に OH が挿入されている。このモデルに対して 100 ps の分子動力学計算を行なった。その結果、LSFO 層間の H_2O 層内と接する酸素欠陥に、OH が取り込まれる挙動が見られた(図 22 (b))。この反応は、酸素欠陥を持つ一般的なペロブスカイト関連酸化物に共通するものである。また、層間 OH の O 原子の軌跡を図 23 (a) に示す。図 23 (a) より OH は、初期位置から大きく移動しなかった。また自己拡散係数を計算すると、0.005 $\text{Å}^2/\text{s}$ の値をとり、一般的な水の自己拡散係数の 0.230 $\text{Å}^2/\text{s}$ よりもかなり小さい値を示した。これは LSFO 中で、OH が拡散するという実験事実と反する。そこで、OH の拡散が確認できなかった原因は水の密度が高すぎたためと判断して、LSFO 層間の H_2O 分子の占有率を半分にしたモデルで分子動力学計算を行った。その時の層間 OH の O 原子の軌跡を図 23 (b) に示す。図 23 (b) より、 H_2O 分子を減らす前と比

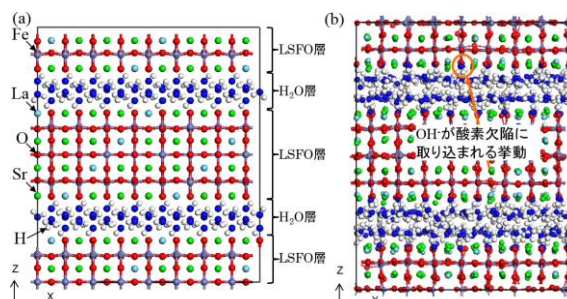


図 22 理研グループによる X 線回折のデータを基に作成した $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{8.3}(\text{OH})_{1.91} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の(a) 初期構造及び (b) 100 ps 後の構造。

較して、OH⁻が層間内を大きく拡散しており、また層間O原子の自己拡散係数を計算した結果、0.469 Å²/s と大きく増加した。以上の結果より、LSFOが高いアニオン伝導特性を示すためには、LSFO層間に存在する水の量を最適化する必要がある、水蒸気処理の時間を調整することが重要であることを提案した。

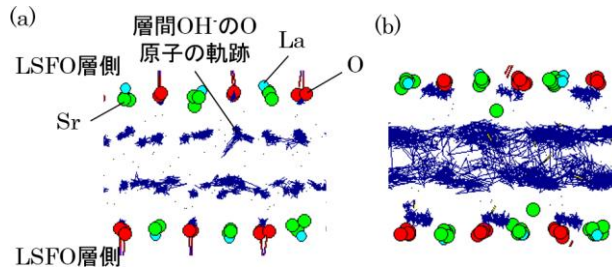


図 23 分子動力学シミュレーションによるLSFO層間のOH⁻のO原子の軌跡。[(a) 初期モデル、(b) LSFO層間のH₂O分子の占有率を半分にしたモデル]

・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（東北大尾澤グループ）

(1) 研究実施内容及び成果

岩手大グループが実験的に検討を行っているNaCo₂O₄電解質中のアニオン生成プロセスを明らかにするため、Na_xCoO₂・H₂Oにおける原子・分子の挙動を分子動力学シミュレーションにより検討した。最初に、理研グループによるX線解析によって明らかにされた、還元・水処理後のNa_xCoO₂における原子位置及び占有率に基づいてNa_{0.8}CoO₂・H₂Oのモデルを構築した(図24(a))。ここでNa_{0.8}CoO₂はNa層とCoO₂層の積層構造をとっており、放射光による電荷密度分布解析の結果に基づいて、Na層におけるNa⁺と水処理後に挿入される水分子の占有サイトを決定した。ここでは、ラマン分光によってオキソニウムイオンH₃O⁺の伸縮振動が確認されているため、水分子ではなくH₃O⁺を配置した。H₃O⁺の占有サイトとしては、還元・水処理前後の電荷密度分布を比較し、処理前にNa⁺が占有していないために電荷密度が存在せず、処理後に電荷密度が表れたサイトにH₃O⁺を配置した。次に、このモデルに対し、分子動力学法を用いて各イオンのダイナミクスを調べた。その結果、前年度と同様にNa_{0.8}CoO₂の層状構造に含まれるH₃O⁺からH⁺が解離し、解離したH⁺がCoO₂層のO原子に結合する化学反応が見られた。また同時にCoO₂層間において、OH⁻の生成が見られた(図24(b))。次に、Na_xCoO₂・H₂Oにおけるイオン伝導性を検討するために、CoO₂層間に配置したH₃O⁺のO原子及びNa⁺の平均二乗変位を計算した(図25(a))。その結果、どちらの平均二乗変位も時間経過とともに上昇したが、その傾きは層間O原子の方が小さく、H₃O⁺から生成したOH⁻アニオンの拡散は確認できなかった。これはNa_xCoO₂中で、OH⁻アニオンが拡散するという実験事実と反する。そこで、還元・水処理前にNa⁺が存在していないために電荷密度が存在せず、処理後に電荷密度が表れたサイトにH₃O⁺が存在するとした仮定が間違っていたと判断した。具体的には、Na⁺とH₃O⁺は電子数が全く同じであるため、電荷密度分布ではNa⁺とH₃O⁺の区別がつかず、水処理によってNa⁺がH₃O⁺にイオン交換される可能性を考慮していなかった。そこで、Na⁺がH₃O⁺にイオン交換される可能性を考慮して、Na⁺の一部をH₃O⁺に置換したNa_{0.8}CoO₂・H₂Oモデルを作成し

分子動力学シミュレーションを行った。修正したモデルにおいて、CoO₂層間に配置したH₃O⁺のO原子の平均二乗変位を図25(b)に示す。その結果、O原子の平均二乗変位はNa⁺以上に増加し続け、O原子が

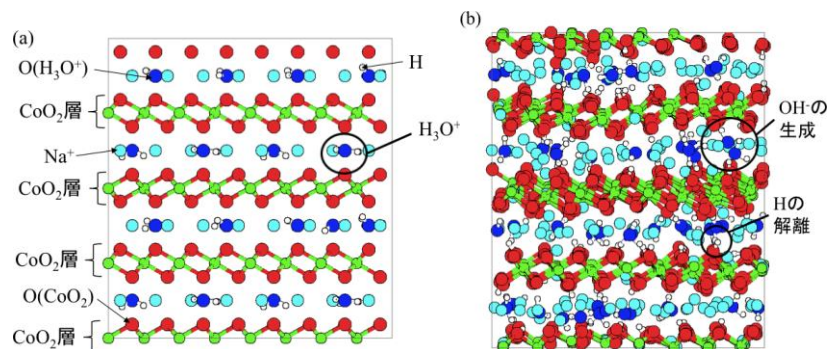


図 24 理研グループによるX線回折のデータを基に作成したNa_{0.8}Co₂O₄・H₂Oの(a) 初期構造及び(b) 200 ps後の構造。

拡散していることが確認された。これにより H_3O^+ が CoO_2 層間の Na^+ の空きサイトに入るだけでは OH^- アニオンは拡散せず、 Na^+ が H_3O^+ に置換されることで初めてアニオン伝導性が発現するメカニズムが明らかになった。

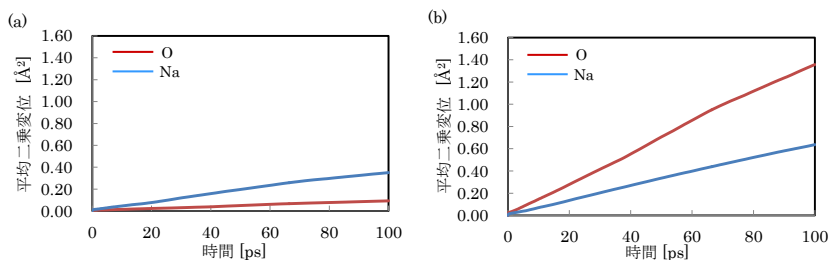


図 25 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ の Na^+ + H_3O^+ 層における Na^+ と H_3O^+ の (a) 置換前と (b) 置換後の酸素及びナトリウム原子の平均二乗変位。

3.3 高効率燃料再生システムの開発

・高選択的燃料還元触媒の開発 (九大山内グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

プロジェクト開始後に阿部グループが収集したデータを基に、再度触媒材料の探索を行った。しかしながら、Ti および TiO_2 以外の材料は活性をしめさなかった。また、最も活性が高い TiO_2 上でも、シュウ酸からの2電子還元反応が優先して進行し、アルコールの生成量はわずかであった。そこで、 TiO_2 の更なる性能向上を目指して、高比表面積を有する TiO_2 の作製を行い、その触媒特性の評価を行った。多孔性 TiO_2 (porous TiO_2 sphere, PTS) を既報 (H. B. Wu et al., Chem. Eur. J. 18, 2094 (2012)) にしたがって作製した。本研究では、最適構造の触媒を得るために、150–600 °C の様々な温度での焼成を行った。得られた試料の粉末XRD測定により、300 °C 以上の高温焼成でアナターゼ相が生成し、500 °C 以上では、ほぼ、アナターゼ単相の TiO_2 が得られることが明らかとなった。TEM測定からは原料の層状のプロトン化チタン酸が集合して多数の凹凸のある直径数百nmの球状の形状をもつことが確認された。500 および 600 °C で焼成された試料も同様な形状であることがわかった。より、詳細な顕微観察をすると、焼成により、プロトン化チタン酸の薄膜上の構造がロッド状に変化することが明らかとなった。さらに、高倍率の観察により、500 および 600 °C で焼成された試料は、アナターゼ型の TiO_2 の構造をもっていることが確認された。以後、作製した TiO_2 触媒を PTS と略し、焼成温度とともに記載する。

次に、作製した PTS 触媒のシュウ酸還元特性を二室セルをつかった定電位還元反応により評価を行った。作製した触媒の中では、PTS-500 が最も高い活性をしめし、それ以上高い焼成温度で作製した PTS の活性は急激に減少することがわかった。ここで、最も注目すべきことは、PTS-500 上でのシュウ酸還元反応の Faraday 効率がほぼ 100 % であることである。これは、シュウ酸 (pH=2.1) の強酸性下 (プロトンリッチ) であっても、水素発生が起らず、シュウ酸還元反応が選択的に進行することを意味している。

次に、最も高い活性を示した PTS-500

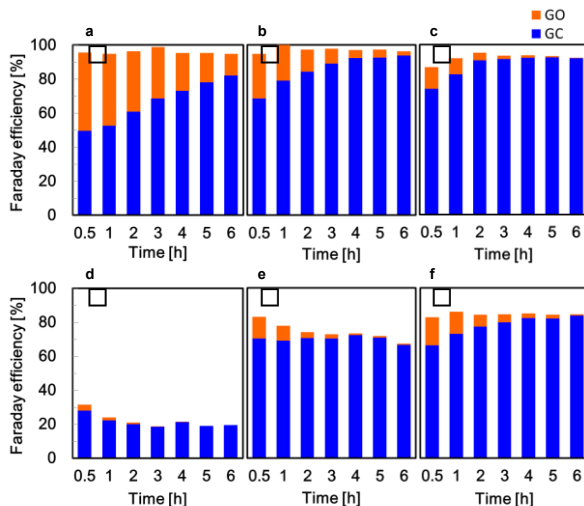


図 26 PTS-500 上におけるシュウ酸還元における生成物分布の温度依存性 (-0.7 V vs RHE, (a) 24, (b) 40, (c) 50 °C) とポテンシャル依存性 (50 °C, (d) -0.4, (e) 0.5, (f) -0.6 V vs RHE). 反応溶液: 0.03 M シュウ酸水溶液, 電解質: 0.2 MNa_2SO_4 .

を使って、反応条件の最適化を行った（図 26）。その結果、PTS-500 は、50 °C で最も高い活性を示し、シュウ酸からその 4 電子還元体かつアルコール様物質であるグリコール酸への還元反応が 98% 以上の高い選択率で進行することが明らかとなった。さらに、-0.5 から -0.7 V vs RHE の比較的小さな電位であっても 70-95% と高い Faraday 効率で高効率・高選択的に反応が進行することが明らかとなった。これは、電気化学的にカルボン酸からアルコール様物質を製造した初めての結果である。カルボン酸は、オイルおよびバイオリファイナリーなどの様々な過程で製造される安定な化合物である。カルボン酸を電気化学的に還元してアルコールを作製することは、今後の、再生可能エネルギーを基盤とする社会を構築する上で重要な技術となると考えられる。

・高効率光触媒材料の開発（九大山内グループ）

(1) 研究実施内容及び成果

グリコール酸からエチレングリコールへの還元電極の開発実験を行っていたところ、グリコール酸のみを含む水溶液に光照射を行うことで、還元反応が進行しエチレングリコールが生成することを発見した。電極還元反応と光還元反応を協奏的に進行させることで、シュウ酸からエチレングリコールへの還元反応を試みた。様々な条件においてシュウ酸またはグリコール酸の還元反応を行ったときのエチレングリコールの生成速度を図 27 に示す。電極反応においては、TiO₂ をカソードとして用いた。シュウ酸を基質に用いた場合、電極還元、または光還元のみではエチレングリコールは生成せず、グリコール酸までの還元反応が進行した。電極還元と光還元反応を同時に行うことにより、シュウ酸からグリコール酸への還元が電極反応で進行し、グリコール酸からエチレングリコールへの還元が光反応で進行することにより、シュウ酸からエチレングリコールを生成することに成功した。

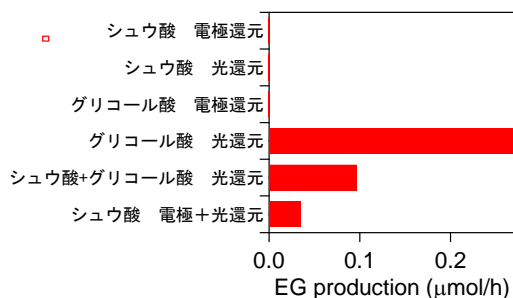


図 27 エチレングリコールの生成速度。

・還元触媒の構造解析（九大山内グループ）

(1) 研究実施内容及び成果

シュウ酸還元反応に高い活性を示す PTS 触媒は、500 °C 以上の高温焼成による顕著な特性劣化みられた。この原因を探るため、PTS-500 および-600 の STEM を使った EELS 測定を行った。TiO₂ のアナターゼおよびルチル相は異なる EELS スペクトルを示すことが知られている。そこで、触媒の EELS スペクトルのマッピングを行い、そのパターン認識を区別して結晶相の分布図の構築を試みた。結果を図 28a, b, c, d に示す。PTS-500 上ではどの場所を測定しても、アナターゼ相に帰属されるスペクトルが観測されたのに対し、PTS-600 の中央付近はアナターゼ相が多い組成のスペクトルが観測されたが、

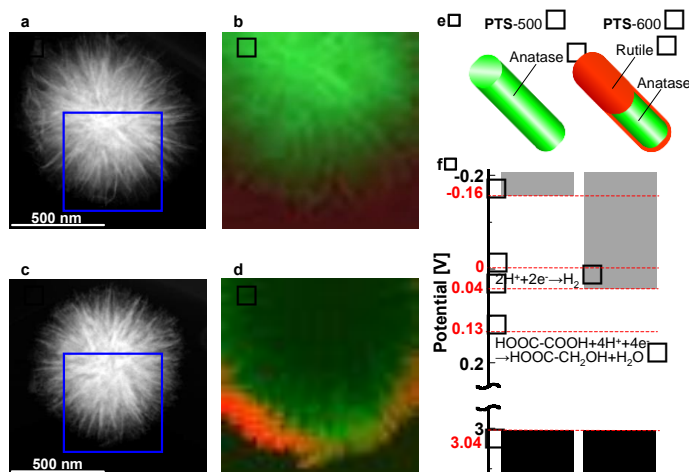


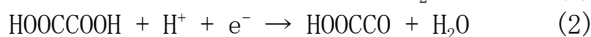
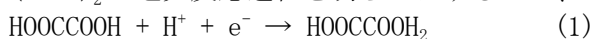
図 28 (a, b) PTS-500 および (c, d) -600 の STEM イメージとアナターゼ（緑）およびルチル相の（赤）分布. (e) PTS-500 および-600 の構造模式図. (f) TiO₂ のエネルギー状態と水素およびシュウ酸/グリコール酸の酸化還元電位.

粒子の周辺はルチル型に帰属されるスペクトルが観測された。この結果から、500 °Cよりも高温で焼成して作製した触媒の表面はルチル構造の TiO₂ が析出していることが明らかとなった(図 28e)。ルチル型単相の TiO₂ の触媒活性を調べると、アナターゼ型 TiO₂ と比較して活性が極端に低いことから、PTS-600 における低活性は表面のルチル相の生成に帰属することができた。次に、アナターゼ型 TiO₂ がシュウ酸還元の高い活性を示す理由を考察する。図 28f にアナターゼおよびルチル型 TiO₂ のエネルギー状態と水素およびシュウ酸の酸化還元電位を示す。両構造ともに、価電子帯の上端は同様な位置にあるが、伝導体の下端の位置は大きく異なる。ルチルの下端はほぼ水素の酸化還元順位と同様な位置にあるが、アナターゼは-0.16 V だけシフトしている。また、シュウ酸の酸化還元電位は水素のそれよりも 0.13 V だけプラスに位置している。この結果、電極からアナターゼの伝導体に移った電子はルチル形よりも高い還元力を有しており、水素よりも還元されやすいシュウ酸に供給されるために、シュウ酸の還元反応が優先して起こるものと考えられる。

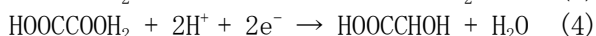
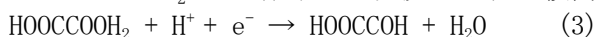
・ 計算科学手法を用いた還元反応における諸化学反応過程の解析 (東北大尾澤グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

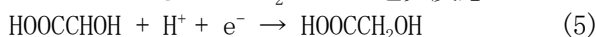
九大グループはアナターゼ型の TiO₂ ナノ粒子触媒における (COOH)₂ から HOOCCH₂OH まで電気化学的に還元することに成功している。そこで、TiO₂ ナノ粒子触媒上における (COOH)₂ から HOCH₂CH₂OH まで還元するための電極触媒材料の開発を促進するため、TiO₂ クラスタ上における (COOH)₂ から HOOCCH₂OH への安定な還元反応経路を第一原理計算を用いて検討した。ここでは、水の電気化学反応によって表面吸着 H⁺ が生成し、この H⁺ によって (COOH)₂ が還元されるとした。最初に起こる (COOH)₂ の還元反応過程を明らかにするため、



の化学反応における活性化エネルギーを計算した。(1)は HOCCOOH の C=O 結合に H⁺が吸着して HOCCOOH₂ が生成する過程、(2)は H⁺が HOCCOOH の C-OH 結合を切断し HOCCO と H₂O が生成する過程である。活性化エネルギーを計算した結果、31.58 kcal/mol 及び 52.31 kcal/mol の値をとり、(COOH)₂ の還元反応として最初に HOCCOOH₂ が生成することを明らかにした。次に、HOCCOOH₂ からの還元反応を明らかにするため、HOCCOOH₂ と一つの H⁺が C-OH 結合を切断し HOCCOH と H₂O が生成する過程、さらにもう一つの H⁺が C 原子と結合して HOCCCHOH と H₂O が生成する還元反応過程を検討した。



活性化エネルギーはそれぞれ 61.03 kcal/mol 及び 22.05 kcal/mol の値をとった。これより、HOCCOOH₂ から HOCCCHOH への還元反応が進行しやすいことを明らかにした。さらに、HOCCCHOH から HOCCCH₂OH への還元反応として



の化学反応式を考え、活性化エネルギーを計算した。その結果、20.46 kcal/mol となった。式(1)、(3)、(4)における反応経路のエネルギーダイアグラムを図 29 に示す。このように、TiO₂ ナノ粒子触媒上の (COOH)₂ から HOCCCH₂OH への還元反応経路を第一原理計算によって明らかにした。

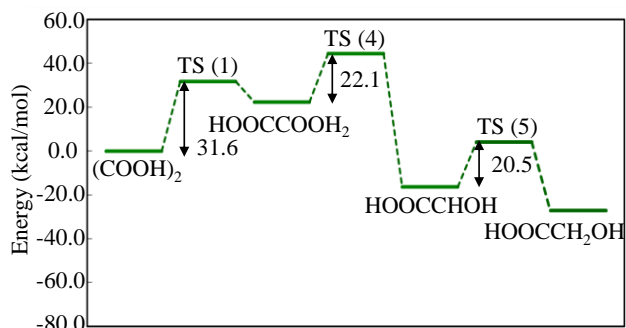
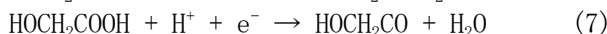
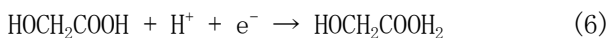


図 29 TiO₂ クラスタ上における (COOH)₂ 還元反応のエネルギーダイアグラム。TS(1)、TS(4)、TS(5)はそれぞれ式(1)、(4)、(5)の遷移状態を示す。

九大グループはアナターゼ型の TiO_2 ナノ粒子触媒における $(\text{COOH})_2$ の還元反応は、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ まで還元されず、 HOOCCH_2OH で止まることが明らかにされている。そこで、 HOOCCH_2OH から $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ への電気化学的還元反応を明らかにするため、次の還元反応における活性化エネルギーを検討した。



その結果、式(7)においてのみ反応経路が決定され、 54.47 kcal/mol の活性化エネルギーを示した。この値は、図 29 に示す $(\text{COOH})_2$ から HOOCCH_2OH への還元反応における活性化エネルギーと比較してかなり高い。これは、 HOOCCH_2OH からの還元反応は進行しにくいことを示しており、 TiO_2 触媒による $(\text{COOH})_2$ の還元反応が HOOCCH_2OH の生成で止まる実験的事実と一致している。以上の結果より、 $(\text{COOH})_2$ から $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ への還元反応を進行させるためには、 HOCH_2COOH からの還元反応における活性化エネルギーを下げるということが重要であることを明らかにした。

3.4 CNのエネルギー変換サイクルの検証 (九大山内グループ・岩手大竹口グループ・理研加藤グループ・東北大尾澤グループ)

シュウ酸からグリコール酸への電気化学的還元が、エチレングリコールへの電気化学還元よりも、効率よく進行することが、九大グループから報告された。効率のよいCNサイクルの可能性を検討するために、図 30 に示すようにグリコール酸・シュウ酸サイクルを検討した。酸化側の反応としては、グリコール酸からシュウ酸への選択的酸化を検討した。

アルカリ形直接グリコール酸燃料電池の検討として、アノード触媒として Pt/C を、電解質として $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ を用いて、セルの出力特性評価を行った結果を図 30 に示す。生成物分析に与える影響を排除するため、インク作成時にエチレングリコールに替えて純水を使用して電極作成を行った。2M のグリコール酸を単独で、または、6M の KOH を単独で用いた場合、出力密度は 5 mW/cm^2 以下である。一方、2M グリコース、6M KOH 混合溶液を燃料に用いたセルでは、OCV 0.7 V 、最大電力密度 37.4 mW/cm^2 を確認し、アルカリ条件でグリコール酸が酸化されていることが明らかとなった。

CN サイクルの実現のためには、シュウ酸が効率よく還元され、グリコール酸が低バイアスで生成される必要がある。そこで、光エネルギーを利用してシュウ酸還元の印加バイアスを低減させることを目的として、 TiO_2 電極を用いたシュウ酸還元をカソード反応に、光電極を用いた水の酸化をアノード反応に適用した 2 電極反応系を構築した。光電極の材料として、光触媒的水分解反応において高い活性を示すことが報告されている酸化ガリウム (Ga_2O_3)、バナジウム酸ビスマス (BiVO_4)、酸化タンゲステン (WO_3) を検討した。2 電極系を用いて、アノード光電極のみに光照射 ($\lambda > 200 \text{ nm}$) を行うと共に外部バイアスを印加し、シュウ酸還元反応を行った。光照射をしない場合、どの光電極においても、両電極間に 2.0 V 以上のバイアスを印加するとシュウ酸還元による還元電流が観測された。一方で、光照射を行った場合、全ての光電極において還元電流の開始バイアスの低下がみられ、特に WO_3 光電極においては、 1.3 V の印加バイアスの低減に成功した。この結果から、この 2 電極反応系が、再生可能エネルギーである光エネルギーを直接利用して、シュウ酸還元を進行させることが可能であることが明らかになった。カソード反応溶液の条件を pH

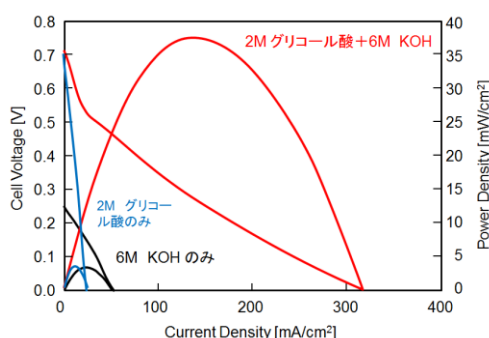


図 30 グリコール酸燃料電池の IV 特性

アノード電極: $\text{Pt/C}+\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ 粉 (金属量 30 mg/cm^2), 各種水溶液 (2M グリコール酸+6M KOH 水溶液) 0.5 mL/min ; 電解質膜: $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ ペレット; カソード電極: $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ 粉 (10 mg/cm^2) on カーボンシート (P50T), 加湿酸素 200 ccm mL/min ; セル温度: 70°C ; 電極面積: 0.196 cm^2 ($5 \text{ mm } \Phi$); 電流挿引速度: 1 mA/s .

1に最適化し、 WO_3 光電極アノードと TiO_2 カソードを用いた2電極系において、光照射下におけるシュウ酸還元反応を行った。その結果、図31に示すように擬似太陽光 ($\lambda > 300$ nm) 照射により、1.5 V もの印加バイアス低減に成功し、可視光 ($\lambda > 400$ nm) のみの照射下でも大きくバイアスを低減出来ることが明らかになった。暗所下または擬似太陽光、可視光照射下における一定バイアス印加条件 (-1.0 V、-1.5 V) でのシュウ酸還元反応の結果を図32に示す。暗所下においては1.5 Vのバイアスを印加しても、全くシュウ酸還元が進行しなかったのに対し、光照射を行うことでシュウ酸還元が進行し、グリオキシル酸とグリコール酸が生成した。この結果は、光エネルギーを利用したシュウ酸からグリコール酸への還元、すなわち燃料還元に成功したことを示す。可視光照射下においても生成物が得られ、特に擬似太陽光照射下、-1.5 Vのバイアス印加により80%の電流効率を達成した。また、擬似太陽光照射下、1.5 Vのバイアス印加条件におけるカソード反応とアノード反応で生成したガス成分も含めた全電流効率の比較を図33に示す。カソード反応では、グリオキシル酸、グリコール酸、水素、アノード反応では酸素の生成量から電流効率を算出したところ両方の反応において電流効率が100%を示した。この結果は、アノードにおいて水を酸化して電子と酸素が生成し、カソードにおいてはアノードで生成した全ての電子がロスすることなくプロトンまたはシュウ酸の還元に使われたことを示している。すなわち本反応系は、水を水素源とし、光エネルギーを利用した最もクリーンな燃料再生反応である

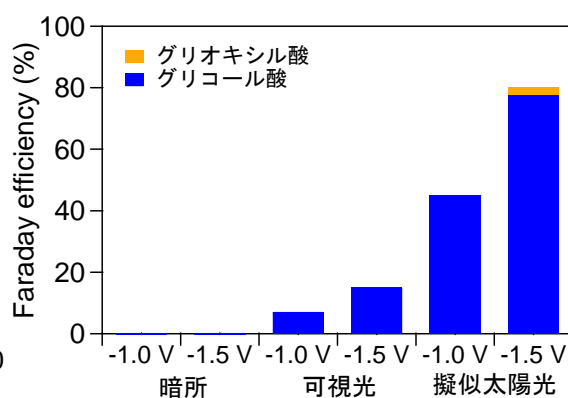
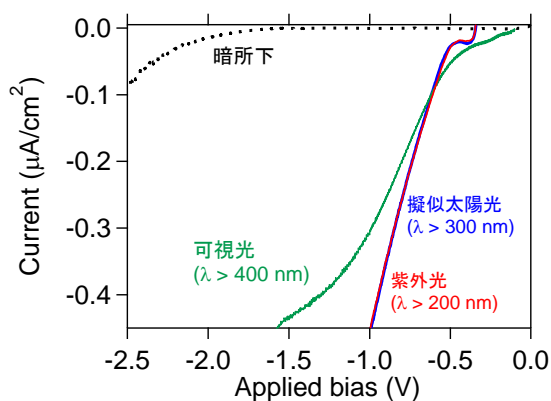


図31 暗所下または光照射下におけるシュウ酸還元反応 (カソード溶液:pH 1) .

図32 暗所下または光照射下におけるバイアス印加シュウ酸還元反応 (カソード溶液:pH 1)

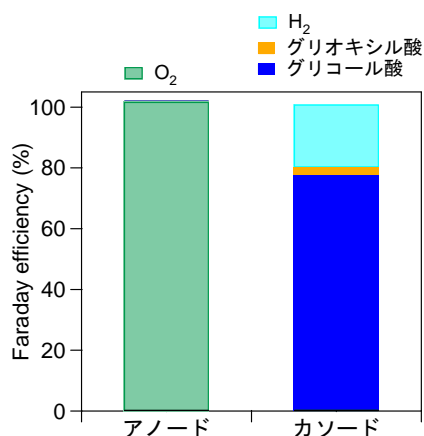


図33 ガス成分も含めた電流効率.

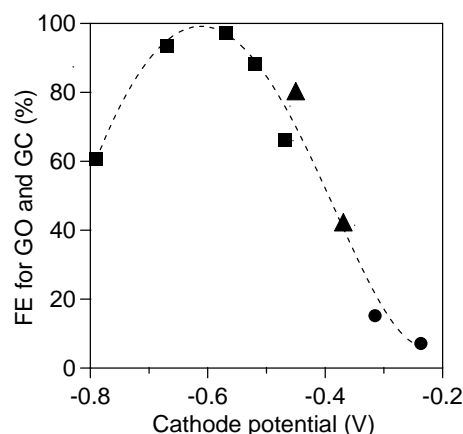


図34 グリオキシル酸 (GO) およびグリコール酸 (GC) 生成電流効率、■3電極系、▲2電極系擬似太陽光、●2電極系可視光.

ことが明らかになった。電極系および 2 電極系においてシュウ酸還元反応のカソード電位依存性を図 34 に示す。3 電極系に関わらず、グリオキシル酸とグリコール酸の生成電流効率はカソードの電位に依存することが明らかになった。この結果から、カソード電極の開発によりカソード電位をネガティブにシフトさせることで、2 電極系においてもさらに電流効率を向上させることが期待できる。

次に、直接アンモニア燃料電池については、常圧、100℃以上の条件で発電できることを目標として、温度条件の影響の検討を行った。アノード電極を非貴金属合金触媒 Fe-Co-Ni/C、電解質を還元した NaCo₂O₄ ペレット、カソード電極を NaCo₂O₄ 粉末とした触媒をとした。セル温度が 80℃までは、温度の上昇の伴い電力密度は高くなった(図 35)。しかし、100℃近辺ではむしろ、電力密度は低下した。セル内の水分が蒸発することにより、電解質の電子伝導性が上昇して電解質としての機能が低下したことが原因であると考えられる。100℃以上では、電解質内の水の蒸発により電力密度は低下するものの 30 mW/vm²を維持した。発電時には、2NH₃+O₂→N₂+3H₂O の反応が進行し、有害成分を放出していないことが確認された。

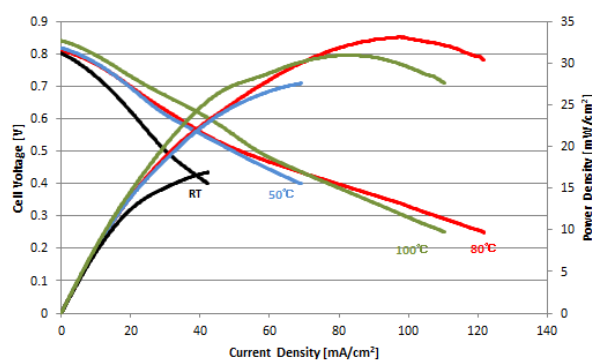


図 35 直接アンモニア燃料電池のセル温度と出力性能

セル温度：RT~100℃，アノード電極：FeCoNi/C（金属割合 50wt%）+NaCo₂O₄ 粉末を発泡ニッケル上に塗布（金属量 10mg/cm²），アノード燃料：28%アンモニア水を He ガス（20ccm）でバブリング，カソード触媒：NaCo₂O₄（触媒量 10 mg/cm²）をカーボンペーパー（Ballard 社製 P50T）上に塗布，カソード燃料：加湿純酸素（流速 20 ccm），電解質：NaCo₂O₄ ペレット

§ 4 成果発表等

(1)原著論文発表（国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 17 件）

1. Miho Yamauchi, Ryu Abe, Tatsuya Tsukuda, Kenichi Kato, Masaki Takata, "Highly Selective Ammonia Synthesis from Nitrate with Photocatalytically Generated Hydrogen on CuPd/TiO₂", *J. Am. Chem. Soc.*, 133(5), 1150-1152, (2011). (DOI: 10.1021/ja106285p).
2. M. Yamauchi, T. Tsukuda, "Production of an ordered (B2) CuPd nanoalloy by low-temperature annealing under hydrogen atmosphere", *Dalton Trans.*, 40, 4842-4845 (2011).
3. Tatsuya Takeguchi, Hidekazu Arikawa, Miho Yamauchi, and Ryu Abe, "Selective Ethylene Glycol Oxidation Reaction for Carbon Neutral Energy Cycle System", *ECS Transactions*, vol. 41, No. 1, pp. 1755-1759 (2011).
4. Md J. Sharif, M. Yamauchi, S. Toh, S. Matsumura, S. Noro, K. Kato, M. Takata, T. Tsukuda, "Enhanced Magnetization in Highly-Crystalline and Atomically-Mixed bcc Fe-Co Nanoalloys Prepared by Hydrogen Reduction of Oxide Composites", *Nanoscale*, 5(4), 1489-1493 (2013) (DOI: DOI:10.1039/C2NR33467D).
5. Tatsuya Takeguchi, Toshiro Yamanaka, Hiroki Takahashi, Hiroshi Watanabe, Tomohiro Kuroki, Haruyuki Nakanishi, Yuki Oriyasa, Yoshiharu Uchimoto, Hiroshi Takano,

- Nobuaki Ohguri, Motofumi Matsuda, Tadatoshi Murota, Kohei Uosaki, and Wataru Ueda, "Layered Perovskite Oxide – A Reversible Air Electrode for Oxygen Evolution/Reduction in Rechargeable Metal-Air Batteries", *J. Am. Chem. Soc.*, 135(30), 11125-11130 (2013). (DOI: 10.1021/ja403476v).
6. T. Matsumoto, M. Sadakiyo, M. L. Ooi, S. Kitano, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Kato, T. Takeguchi, and M. Yamauchi,* "CO₂-Free Power Generation on an Iron Group Nanoalloy Catalyst via Selective Oxidation of Ethylene Glycol to Oxalic Acid in Alkaline Media", *Sci. Rep.* (Nature Publishing Group), 4, 5620 (Jul., 8, 2014), DOI:10.1038/srep05620.
 7. Masaaki Sadakiyo, Hidetaka Kasai, Kenich Kato, Masaki Takata, Miho Yamauchi, "Design and Synthesis of Hydroxide Ion-Conductive Metal-Organic Frameworks Based on Salt Inclusion", *J. Am. Chem. Soc.*, 136(5), 1702-1705 (2014). (DOI:10.1021/ja410368j).
 8. M. Yamauchi, K. Okubo, T. Tsukuda, K. Kato, M. Takata, S. Takeda, "Hydrogen-Induced Structural Transformation of AuCu Nanoalloys Probed by Synchrotron X-ray Diffraction Techniques", *Nanoscale*, 6(8), 4067-4071 (2014). (DOI: 10.1039/c3nr06327e).
 9. M. Sadakiyo, M. Kon-no, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kasai, K. Kato, M. Yamauchi, "Synthesis and catalytic application of PVP-coated Ru nanoparticles embedded in a porous metal-organic framework", *Dalton Trans.*, 43 (29), 11295-11298 (May, 30, 2014), DOI: 10.1039/C4DT00996G.
 10. Yamauchi, M., Heima, M., Sadakiyo, M. (Mar., 2014), "Development of Nanoalloy Catalysts for Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles", *Mater. Sci. Forum*, 783-786, 2046-2050 (2014), DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.2046.
 11. M. Yamauchi, "Hydrogen-related Properties of Metal and Alloy Nanoparticles", *JPS Conf. Proc.* 2, 010305 (2014).
 12. M. Sadakiyo, M. Heima, T. Yamamoto, S. Matsumura, M. Matsuura, S. Satoshi, K. Kato, M. Takata, M. Yamauchi, "Preparation of solid-solution type Fe-Co nanoalloys by synchronous deposition of Fe and Co using dual arc plasma guns", *Dalton Trans.*, 44 (46), 11295-11298 (2015).
 13. R. Watanabe, M. Yamauchi, M. Sadakiyo, R. Abe and T. Takeguchi, "CO₂-free electric power circulation via direct charge and discharge using the glycolic acid/oxalic acid redox couple", *Energy Environ. Sci.*, 8, 15764-15768 (2015), DOI: 10.1039/C5EE00192G.
 14. T. Matsumoto, M. Sadakiyo, M. L. Ooi, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Kato, T. Takeguchi, N. Ozawa, M. Kubo, M. Yamauchi, "Atomically Mixed Fe-Group Nanoalloys: Catalyst Design for the Selective Electrooxidation of Ethylene Glycol to Oxalic Acid", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 11395-11366 (2015), DOI: 10.1039/C5CP00954E.
 15. S. Ma, M. Sadakiyo, R. Luo; M. Heima, M. Yamauchi, P. J. A. Kenis, "One-step electrosynthesis of ethylene and ethanol from CO₂ in an alkaline electrolyzer", *J. Power Sources*, 301, 219-228(2016), doi:10.1016/j.jpowsour. 2015.09.124.
 16. K. Kato and H. Tanaka, "Visualizing charge densities and electrostatic potentials in materials by synchrotron X-ray powder diffraction", *Advances in Physics: X*, 1-26 (2016). DOI: 10.1080/23746149.2016.1142830.
 17. K. Kato, H. Kasai, A. Hori, M. Takata, H. Tanaka, S. Kitagawa, A. Kobayashi, N. Ozawa, M. Kubo, H. Arikawa, T. Takeguchi, M. Sadakiyo, and M. Yamauchi, "Superionic Conduction in Co-Vacant P2-Na_xCoO₂ Created by the Hydrogen Reductive Elimination", *Chem. Asian J.*, in press. DOI: 10.1002/asia.201600370.

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 山内美穂, 金属ナノ・マイクロ粒子の最新技術と応用, "カーボン・ニュートラルエネルギーサイクルの実現に向けたナノ合金触媒の開発状況", シーエムシー出版, 東京, 152-159.
2. 加藤健一, ナノ学会会報, "放射光 X 線回折によるナノ空間の静電相互作用可視

化”, 学進出版, in press.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 22 件、国際会議 35 件)

国内

1. 阿部 竜、太陽光エネルギー利用と環境浄化のための新しい光触媒技術、日本学術会議北海道地区学術講演会、札幌、2010年11月15日。
2. 阿部 竜、太陽光水素製造を目指した可視光応答型光触媒系の開発、統合物質京都国内シンポジウム、京都、2010年12月3日。
3. 竹口竜弥、アルカリ形燃料電池用の種々のアノード触媒上でのエチレングリコール酸化反応、統合物質京都国内シンポジウム、京都、2010年12月3日。
4. 山内美穂、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、第4回放射光連携研究ワークショップ - Spring-8の光が拓く電荷・スピン秩序物質科学とイノベーション-、東京大学山上会館、2011年2月9日。
5. 山内美穂、北川宏、佃達哉、“合金ナノ粒子の水素吸蔵特性の解明と触媒材料への展開”、日本化学会春季年会、神奈川大学、2011年3月29日。
6. 山内美穂、エチレングリコールを燃料とするカーボンニュートラルエネルギーサイクルの開発状況、次世代の物質科学・ナノサイエンスを探る—さきがけ研究交流に基づく議論の呼びかけ—、北海道大学構内遠友学舎、1月6日。
7. 山内美穂、ナノ金属・合金中の水素機能の進展、東北大学金属材料研究所ワークショップ「分野融合型格子欠陥研究の発展にむけて」、東北大学金属材料研究所、10月28日。
8. 加藤健一、物質科学のための Spring-8 粉末回折法の先端活用、日本化学会第92春季年回 特別企画「化学者のための放射光ことはじめ—粉末材料構造解析 基礎理論と測定の実際」、慶応義塾大学 日吉キャンパス、3月28日。
9. M. Yamauchi, “Development of Nanoalloy Catalysts for Carbon-Neutral Energy Cycles”, 錯体化学会第62回討論会、富山大学五福キャンパス, Sep. 21, 2012.
10. 山内美穂, “水素印加処理によるナノ合金の構造と物性の制御”, 第10回水素量子アトムクス研究会, 高エネルギー加速器研究機構, Aug. 20, 2012.
11. 山内美穂, “ナノ合金の構造制御と機能性創出”, 東北経済産業「ナノコンポジット材料によるセンサー研究会」キックオフミーティング, 復興祈念 銀河ホール(岩手大学工学部内), Jul. 27, 2012.
12. 山内美穂, “鉄族ナノ合金の構造制御と機能性創出”, 統合物質創製化学推進事業第3回統合物質シンポジウム「新エネルギーと物質創製」, 九州大学西新プラザ, 1. Jun., 2012.
13. M. Yamauchi, エチレングリコールを燃料とするカーボンニュートラルエネルギーサイクルの開発状況、次世代の物質科学・ナノサイエンスを探る—さきがけ研究交流に基づく議論の呼びかけ—, 北海道大学構内遠友学舎, 6. Jan., 2012.
14. 山内美穂, “ナノ合金の構造制御と機能性創出”, 第1回東北大学リーディング大学院研究会プロラム 金属錯体の固体物性最前線 - 金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域をめざして-, 東北大学, 2014年2月21日。
15. 山内美穂, “新規エネルギー循環システムを実現するための機能性材料開発”, JST-CREST「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」(玉尾皓平研究総括)「元素間融合を基軸とする新機能性物質・材料の開発」(北川宏チーム)平成25年度第3回チーム全体会議, 由布院, 大分, 2014年1月11日。
16. 山内美穂, “金属ナノ粒子の構造ダイナミクス”, 実験化学との交流シンポジウム、

スーパーコンピュータ「京」のための分子科学拠点, 京都大学福井謙一記念研究センター, 2013年11月6日.

17. 竹口竜弥, "アルカリ形燃料電池の電極触媒構造と反応特性", 化学系学協会東北大会, 米澤, 2014年9月20日-21日.
18. 山内美穂, "ナノ合金の構造制御と機能性創出", 新学術領域「配位プログラム」研究会, 東京大学本郷キャンパス, 小柴ホール, 2013年5月1日.
19. 貞清正彰, "カーボンニュートラルエネルギー社会に資する錯体材料の開拓", 九州錯体化学懇談会第247回例会, 熊本大学, 2015年2月28日.
20. 山内美穂, "エネルギーの有効利用のためのナノ材料創製", 統合物質創製化学推進事業第6回シンポジウム「次世代を拓く新物質創製化学」, 名古屋大学野依記念物質科学研究館大講堂, 2015年4月24日.
21. 山内美穂, "高効率物質・エネルギー変換のためのナノ材料創製", PF研究会「次世代放射光光源を用いた構造物性研究への期待」, 高エネルギー加速器研究機構, つくば, 2015年7月28日.
22. 加藤健一, "放射光によるナノスケール構造科学への展開", ナノ構造・物性-ナノ機能・応用部会合同シンポジウム「若い力が切り拓くナノサイエンス・テクノロジー」, 九州大学・西新プラザ, 2015年11月28日.

国際

1. Miho Yamauchi, Ryu Abe, Tatsuya Tsukuda, Hydrogen-Related Properties of Metal and Alloy Nanoparticles, 16th Malaysian Chemical Congress 2010, Dewan Tun Hussein Onn A, Putra World Trade Center, Kuala Lumpur, Malaysia, Oct. 14 (2010).
2. Ryu Abe, Development of visible light responsive photocatalysts toward solar hydrogen production, Seminar at University of Wisconsin-Madison, Madison, USA, Mar. 20 (2011).
3. Tatsuya Takeguchi, Hidekazu Arikawa, Miho Yamauchi, and Ryu Abe, "Selective Ethylene Glycol Oxidation Reaction for Carbon Neutral Energy Cycle System", ECS Transactions, vol. 41, No. 1, pp. 1755-1759 (2011).
4. Miho Yamauchi, Hydrogen Induced Phenomena in Nanometals and Nanoalloys, 2011 Gordon Research Conference: Hydrogen Metal Systems, Stonehill College, Massachusetts, USA, Jul. 21 (2011).
5. Miho Yamauchi, Ryu Abe, Tatsuya Tsukuda, "Structural Control and Catalytic Activity of Alloy Nanoparticles", 14th Asian Chemical Congress (14ACC), Bangkok, Thailand, Sep. 6 (2011).
6. Miho Yamauchi, "Challenge to materialization of carbon neutral energy cycle" 2011 TW-JP Joint Symposium of Nanomaterials for Renewable Energy and Chemicals, Taikanso Hotel, 10-76 Inuda, Matsuhima Nov. 22 (2011).
7. M. Yamauchi, "Development of Nanoalloy Catalysts for Carbon-Neutral Energy Cycles", 17th Malaysian Chemical Congress (17MCC), Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur, Oct. 16 (2012).
8. M. Yamauchi, "Development of Nanoalloy Catalysts for Carbon-Neutral Energy Cycles", 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Hilton Fukuoka Sea Hawk Hotel, Aug. 13 (2012).
9. T. Takeguchi, H. Arikawa, K. Sato, M. Yamauchi, R. Abe, "Product Distribution on Ethylene Glycol Oxidation Reaction for Carbon Neutral Energy Cycle System", 222nd Meeting of ECS (PRiME 2012), Hawaii Convention Center and the Hilton Hawaiian Village, Honolulu, Hawaii, Oct. 11 (2012).
10. K. Kato, H. Kasai, A. Hori, M. Takata, S. Kitagawa, H. Tanaka, A. Kobayashi, N. Ozawa, M. Kubo, H. Arikawa, T. Takeguchi, M. Sadakiyo, M. Yamauchi, "Visualization of the Ionic Conduction Pathway coupled by Electrostatic Interactions in a Layered Oxide", The 12th Conference of the Asian Crystallographic Association, HKUST, Hong Kong,

- Dec. 10 (2013).
11. M. Yamauchi, "Nano-scale Materials Development for Carbon Neutral Energy Cycles", the 8th THERMEC2013 International Conference, Las Vegas, USA, Dec. 4 (2013).
 12. M. Yamauchi, "Hydrogen-Related Properties of Metal and Alloy Nanoparticles", International Symposium on Science Explored by Ultra Slow Muon (USM2013), Kunibiki messe, Matsue, Shimane, Aug. 10 (2013).
 13. M. Yamauchi, "Materials Development for Realization of Carbon-neutral Energy Cycles", The 1st WPI Workshop on Materials Science-, The 10th France-Japan Workshop on Nanomaterials -, ICeMS, Jun. 7 (2013).
 14. M. Yamauchi, "Nano-scale Materials Development for Carbon - Neutral Energy Cycles", 2013 I²CNER International Workshop, I²CNER, Jan. 31 (2013).
 15. M. Yamauchi, "Materials Development for Realization of Carbon-neutral Energy Cycles", 1st International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes, I²CNER, Jun. 12 (2013).
 16. M. Yamauchi, T. Matsumoto, M. Sadakiyo, T. Takeguchi, "Development of Iron-group-nanoalloy catalysts for selective oxidation of ethylene glycol to oxalic acid in alkaline media", CRC International Symposium, CRC, Sapporo, Mar. 17 (2014).
 17. T. Takeguchi, H. Arikawa, M. Yamauchi, "Solid Alkaline Inorganic Fuel Cell to Materialize a Clean Energy Cycle", CRC International Symposium, CRC, Sapporo, Mar. 17 (2014).
 18. K. Kato, "SR Diffraction Probe for Energy-Related Materials ", CRC International Symposium, CRC, Sapporo, Mar. 17 (2014).
 19. N. Ozawa, S. Chieda, Y. Higuchi, T. Takeguchi, M. Yamauchi, M. Kubo, "First-Principles Study of Oxidation Reaction of Ethylene Glycol on Metal Surface in Alkaline Fuel Cell", CRC International Symposium, CRC, Sapporo, Mar. 17 (2014).
 20. N. Ozawa, S. Chieda, Y. Higuchi, M. Kubo, "Activity and Selectivity of Fe-Based Alloy Surface for Ethylene Glycol Oxidation in Alkaline Fuel Cell: First-Principles Study", Vietnam Malaysia International Chemical Congress, Daewoo Hotel, Hanoi, Vietnam, Nov. 7-10 (2014).
 21. M. Yamauchi, "Materials Development for Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles", The IUMRS International Conference in Asia, Crystallography in Materials Science & Engineering-Memorial for IYCr2014 (IUMRS-ICA), Aug. 29 (2014). <http://www.iumrs-ica2014.org>.
 22. M. Sadakiyo, H. Kasai, K. Kato, M. Takata, M. Yamauchi, "Design and Synthesis of Hydroxide Ion-Conductive Metal-Organic Frameworks Based on Salt Inclusion Reaction", 1st International Symposium on Energy Challenges and Mechanics (ECS), Aberdeen, Scotland, Jul. 10 (2014). <http://www.milesecure2050.eu/events/en/2014/12/01/readabout/milesecure-2050-special-session-international-symposium-on-energy-challenges-and-mechanics-ecm3-aberdeen-scotland>.
 23. M. Yamauchi, "Materials Development for Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles", 97th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Vancouver, B. C., Canada, Jun. 5 (2014). <http://www.csc2014.ca>.
 24. M. Yamauchi, "Fe-group Nanoalloy Catalysis : Toward Realization of a Sustainable Society", Materials for Efficient Utilization of Elements, Ateneo Venet, Venezia, Italy, May 18 (2014).
 25. N. Ozawa, S. Chieda, Y. Higuchi, M. Kubo, "Activity and Selectivity of Fe-Based Alloy Surface for Ethylene Glycol Oxidation in Alkaline Fuel Cell: First-Principles Study", Vietnam Malaysia International Chemical Congress, Daewoo Hotel, Hanoi, Vietnam, Nov. 7-10, (2014).
 26. Yamauchi, M., "Catalytic Materials Transformations: Development of catalysts for the realization of carbon-neutral energy cycles", Japan-Spain Joint Symposium on Heterogeneous Catalysis, Tarragona, Spain, Jun. 23, (2015), Invited.
 27. Yamauchi, M., "Direct electric power charge and discharge without CO₂ emission using an alcohol/carboxylic acid redox couple", NanoMat2015, 11th Japan-France Workshop on Nanomaterials--2nd WPI-Workshop on Materials Science, Campus de Beaulieu, Renne,

- France, May, 29 (2015), Invited.
28. M. Yamauchi, "Materials Development For The Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles", 10th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Fuzhou, China, Oct. 25 (2015).
 29. M. Yamauchi, "Materials Development For The Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles", 5th Asian Symposium on Advanced Materials: Chemistry, Physics & Biomedicine of Functional and Novel Materials (ASAM-5), Pusan National Univeristy, Busan, Korea, Nov. 3 (2015).
 30. M. Sadakiyo, H. Kasai, K. Kato, M. Takata M. Yamauchi, "Catalytic Applications of Metal–Organic Framework Composites Loading Metal Nanoparticles Prepared through Arc Plasma Deposition", 16th Asian Chemical Congress (16ACC), Dhaka, Bangladesh, Nov. 19 (2015).
 31. M. Yamauchi, "Materials Development For The Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles", 1st 1st Japan-Korea Joint Symposium on Protonics and Related Materials, Kyoto, Japan, Nov. 27 (2015).
 32. M. Sadakiyo, "Hydroxyl Group Recognition by Hydrogen-Bonding Donor and Acceptor Sites Embedded in a Layered Metal–Organic Framework", 1st 1st Japan-Korea Joint Symposium on Protonics and Related Materials, Kyoto, Japan, Nov. 27 (2015).
 33. M. Yamauchi, " Hydrogen-related properties of metal and alloy nanoparticles", The Interanational Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Frontier Chemical Applications Using Accelerator Based Photon Sources (#414), 301B, Hawaii Convention Center, Hawaii, Dec. 15 (2015).
 34. M. Yamauchi, "Catalyst Development for the Rearization of Carbon-Neutral Energy Cycles", The Interanational Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Interplay between Theory and Experiment in Catalysis (#277), 312, Hawaii Convention Center, Hawaii, Dec. 16 (2015).
 35. N. Ozawa, " First-Principles Study on Selectivity of Metal Surface for Oxidation Reaction of Ethylene Glycol in Alkaline Fuel Cell", International Workshop on Quantum Engineering Design: Materials Design and Realization, Osaka University, Japan, Mar. 24 (2016).

② 口頭発表 (国内会議 60 件、国際会議 17 件)

国内

1. 尾澤伸樹(東北大学)、久保百司、アルカリ形燃料電池アノードにおけるエチレングリコールの金属表面吸着状態の第一原理計算、電気化学会第 78 回大会、横浜国立大学、2011 年 3 月 30 日 (東日本大震災の影響により中止)。
2. 山内美穂、佐藤研、阿部竜、東正信、竹口竜弥、有川英一、カーボンニュートラルエネルギーサイクルの実現を目指したナノ合金触媒の作製、第 18 回触媒討論会、北見工業大学、9 月 21 日。
3. 竹口竜弥・有川英一・山内美穂・阿部竜、カーボン・ニュートラル・サイクルを目指したエチレングリコール燃料電池の酸化反応特性、第 18 回触媒討論会、北見工業大学、9 月 21 日。
4. 尾澤伸樹、周康、久保百司、“アルカリ形燃料電池アノードにおけるエチレングリコール酸化反応の第一原理計算による解析”、第 108 回触媒討論会、2011 年 9 月 21 日。
5. 山内美穂、Mei Lee Ooi, 竹口竜弥、阿部竜, 「カーボンニュートラル・エネルギーサイクルを実現するための EG 酸化 Fe 族ナノ合金触媒の開発」, 第 110 回触媒討論会, 九州大学伊都キャンパス, 2012 年 9 月 25 日。
6. 竹口竜弥、有川英一、佐藤研、山内美穂、阿部竜, 「カーボン・ニュートラル・サイクルのためのエチレングリコール酸化反応の生成物分布」, 第 110 回触媒討論会, 九州大学伊都キャンパス, 2012 年 9 月 25 日。

7. 阿部竜、東正信、竹口竜弥、山内美穂、「カーボンニュートラル・エネルギーサイクル構築のための高選択的シュウ酸還元電極の開発」、第110回触媒討論会、九州大学伊都キャンパス、2012年9月25日。
8. Ooi, Mei Lee, 貞清正彰, 山内美穂, 有川英一, 竹口竜弥, 阿部竜, 「アルカリ条件における Fe-Co-Ni ナノ合金触媒上でのエチレングリコールの電極酸化反応」, 日本化学会第93春季年会(2013), 2013年3月22日。
9. 貞清正彰, 山内美穂, 笠井秀隆, 加藤健一, 高田昌樹, 「塩基性ゲストを細孔内に導入した配位高分子の合成と物性」, 日本化学会第93春季年会(2013), 2013年3月24日。
10. 金野優, 貞清正彰, 山内美穂, 佐藤勝俊, 永岡勝俊, 「フィッシャー・トロプシュ反応による高選択的低級オレフィン合成のための鉄-コバルトナノ合金触媒の作製」, 日本化学会第93春季年会(2013), 2013年3月24日。
11. 加藤健一, “*In-situ* 電子分布可視化によるアニオン伝導機構の解明”、第6回RSC研究連絡会議、SPring-8、2012年10月。
12. 尾澤伸樹、小林顕、富士田実央、石川岳志、樋口祐次、久保百司、“アルカリ形燃料電池におけるエチレングリコール酸化触媒の計算科学手法による高速スクリーニング”、日本機械学会 2012年度年次大会、金沢大学角間キャンパス、2012年9月12日。
13. 尾澤伸樹、小林顕、富士田実央、石川岳志、樋口祐次、久保百司、“第一原理計算に基づくアルカリ形燃料電池における高選択性エチレングリコール酸化触媒の高速スクリーニング”、第110回触媒討論会、九州大学伊都キャンパス、2012年9月26日。
14. 千枝繁樹、石川岳志、樋口祐次、久保百司、“エチレングリコールを用いたアルカリ形燃料電池における酸化触媒反応の第一原理シミュレーション”、電気化学会第80回大会、東北大学川内キャンパス、2013年3月。
15. 千枝繁樹、樋口祐次、尾澤伸樹、久保百司, “第一原理計算に基づいたアルカリ形燃料電池におけるエチレングリコール酸化触媒に関する研究”, 電気化学会第81回大会, 関西大学千里山キャンパス, 2014年3月31日。
16. 松本剛, 平間美奈子, 貞清正彰, 山内美穂, 山本知一, 松村晶, 竹口竜弥, 加藤健一, 尾澤伸樹, “カーボンニュートラルエネルギーサイクル実現を指向した、EG/シュウ酸変換 Fe 族金属ナノ合金触媒開発”, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学東山キャンパス, 2014年3月30日。
17. M. Sadakiyo, H. Kasai, K. Kato, M. Takata, M. Yamauchi, "Design and Synthesis of Hydroxide Ion-Conductive Metal-Organic Frameworks Based on Salt Inclusion", 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学東山キャンパス, 2014年3月28日。
18. K. Kato, “Structure Basis for Emergence of the Superionic Conductivity in an Ion-Exchange Na_xCoO_2 ”, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学東山キャンパス, 2014年3月28日。
19. H. Kasai, “Structure Basis for Emergence of the Ionic Conductivity in an Intercalation $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ ”, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学東山キャンパス, 2014年3月28日。
20. 加藤健一, “静電ポテンシャル解析による Na_xCoO_2 のイオン伝導可視化”, 第27回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 広島国際会議場, 2014年1月13日。
21. 笠井秀隆, “In situ 化学処理による $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ のイオン伝導相形成メカニズム 解明”, 第27回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 広島国際会議場, 2014年1月13日。
22. 松本剛, 平間美奈子, 貞清正彰, 山内美穂, “カーボンニュートラルエネルギーサイクル実現のための EG/シュウ酸変換複合型触媒と MOF を基盤とする水酸化物

- イオン伝導体の開発状況”, 第 2 回グリーンマテリアル研究会, 松島, 宮城, 2014 年 1 月 8 日.
23. 有川英一, 竹口竜弥, “アルカリ形直接エチレングリコール燃料電池開発”, 第 2 回グリーンマテリアル研究会, 松島, 宮城, 2014 年 1 月 8 日.
 24. 笠井秀隆, “放射光によるナノ合金触媒の高分解能構造評価”, 第 2 回グリーンマテリアル研究会, 東北大学青葉山キャンパス, 2014 年 1 月 9 日.
 25. 尾澤伸樹, “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”, 第 2 回グリーンマテリアル研究会, 東北大学青葉山キャンパス, 2014 年 1 月 9 日.
 26. 松本剛, 平間美奈子, 貞清正彰, 山内美穂, 山本知一, 松村晶, “カーボンニュートラルエネルギーサイクル実現のための EG/シュウ酸変換複合型触媒の開発”, 第 7 回分子科学討論会, 京都テルサ, 京都, 2013 年 9 月 24 日.
 27. 貞清正彰, 山内美穂, 笠井秀隆, 加藤健一, 高田昌樹, 有川英一, 竹口竜弥, “アルキルアンモニウム塩を包摂した配位高分子の合成とイオン伝導性”, 第 7 回分子科学討論会, 京都テルサ, 京都, 2013 年 9 月 24 日.
 28. 貞清正彰, 山内美穂, 笠井秀隆, 加藤健一, 高田昌樹, 有川英一, 竹口竜弥, “アルキルアンモニウム塩を包摂した配位高分子の合成とイオン伝導特性”, 錯体化学会第 63 回討論会, 琉球大学, 沖縄, 2013 年 11 月 2 日.
 29. 千枝繁樹, 樋口祐次, 尾澤伸樹, 久保百司, “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”, 日本コンピュータ化学会 2013 年秋季年会, 九州大学伊都キャンパス, 2013 年 10 月 19 日.
 30. 千枝繁樹, 樋口祐次, 尾澤伸樹, 久保百司, “第一原理計算に基づくアルカリ形燃料電池における遷移金属表面上のエチレングリコール酸化反応シミュレーション”, 第 112 回触媒討論会, 秋田大学手形キャンパス, 2013 年 9 月 18 日.
 31. 千枝繁樹, 樋口祐次, 尾澤伸樹, 久保百司, “エチレングリコールを用いたアルカリ形燃料電池における反応活性の第一原理計算による検討”, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 岡山大学津島キャンパス, 2013 年 9 月 10 日.
 32. 加藤健一, “ Na_xCoO_2 のイオン伝導性発現とその構造原理”, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 信州大学長野キャンパス, 2013 年 9 月 6 日.
 33. 笠井秀隆, “インターカレーションによる $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ のイオン伝導性発現メカニズム”, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 信州大学長野キャンパス, 2013 年 9 月 6 日.
 34. 加藤健一, “アルカリ形固体電解質の水酸化物イオン伝導機構”, 分子システム研究第 2 回春季研究会, 御殿場高原ホテル BU, 2013 年 6 月 8 日.
 35. 千枝繁樹, 樋口祐次, 尾澤伸樹, 久保百司, “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”, 日本コンピュータ化学会 2013 年春季年会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2013 年 5 月 31 日.
 36. 有川英一, 浮田桂子, 竹口竜弥, 山内美穂, “アルカリ形直接エチレングリコール燃料電池”, 第 20 回燃料電池シンポジウム, タワーホール船堀, 千葉, 2013 年 5 月 28-29 日.
 37. 竹口竜弥, “アルカリ形燃料電池の電極触媒構造と反応特性”, 化学系学協会東北大会(米沢), 9 月 20 日(2014).
 38. 加藤健一, 笠井秀隆, 高田昌樹, 堀彰宏, 北川進, 田中宏志, 有川英一, 竹口竜弥, 小林顕, 尾澤伸樹, 久保百司, 貞清正彰, 山内美穂, “*In Situ* 静電場解析による超イオン伝導体 Na_xCoO_2 の拡散トレース”, 日本結晶学会平成 26 年度年会, 東京大学農学部, 11 月 1-3 日(2014).
 39. 笠井秀隆, 加藤健一, 高田昌樹, 堀彰宏, 北川進, 田中宏志, 有川英一, 竹口竜弥, 尾澤伸樹, 久保百司, 貞清正彰, 山内美穂, “Ruddlesden-Popper 型層状酸化物の OH 伝導発現機構”, 日本結晶学会平成 26 年度年会, 東京大学農学部, 11 月 1-3

- 日(2014).
40. 大久保和哉, 山内美穂, 磯谷桂太, 杉本諭, “Fe-基ナノ合金のアンモニア雰囲気下における In situXRD 観察”, 第 8 回分子科学討論会, 広島大学東広島キャンパス, 9 月 24 日(2014).
 41. 貞清正彰, 金野優, 吉丸翔太郎, 佐藤勝俊, 永岡勝俊, 笠井秀隆, 加藤健一, 山内美穂, “金属ナノ粒子担持 ZIF-8 の作製と触媒特性”, 第 8 回分子科学討論会, 広島大学東広島キャンパス, 9 月 24 日(2014).
 42. 山内美穂, 金野優, 佐藤勝俊, 永岡勝俊, 黒葛真之, 増田亮, 北尾真司, 瀬戸誠, 三井隆也, “高いフィッシャー・トロプシュ反応活性を示す FeCo ナノ合金触媒の作製と構造解析”, 第 8 回分子科学討論会, 広島大学東広島キャンパス, 9 月 24 日(2014).
 43. 千枝繁樹, 樋口祐次, 尾澤伸樹, 久保百司, “第一原理計算に基づいたアルカリ形燃料電池における鉄系合金触媒のエチレングリコール酸化反応活性の検討”, 第 114 回触媒討論会, 広島大学 東広島キャンパス, 広島, 2014 年 9 月 25-27 日(2014).
 44. 貞清正彰, 金野優, 吉丸翔太郎, 佐藤勝俊, 永岡勝俊, 笠井秀隆, 加藤健一, 山内美穂, “金属ナノ粒子担持 ZIF-8 の触媒特性”, 錯体化学会第 64 回討論会, 中央大学後楽園キャンパス, 9 月 19 日(2014).
 45. 千枝繁樹, 樋口祐次, 尾澤伸樹, 久保百司, “第一原理計算に基づいたアルカリ形燃料電池における鉄系合金触媒のエチレングリコール酸化反応活性の検討”, 第 114 回触媒討論会, 広島大学 東広島キャンパス, 広島, 9 月 25-27 日(2014).
 46. 渡邊亮太, 山内美穂, 阿部竜, 竹口竜弥, “グリコール酸/シュウ酸酸化還元対を用いたカーボンニュートラルエネルギーサイクルの実現に向けた高選択的シュウ酸還元酸化チタン触媒の創製”, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 3 月 26 日(2015).
 47. 北野翔, 平間美奈子, 山本知一, 松村晶, 山内美穂, “アンモニアの電極酸化反応における鉄族ナノ合金の触媒特性”, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 3 月 26 日(2015).
 48. 貞清正彰, 山内美穂, 笠井秀隆, 加藤健一, 高田昌樹, “アークプラズマ蒸着法を用いた金属ナノ粒子担持配位高分子の作製”, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2015 年 3 月 27 日(2015).
 49. 吉丸翔太郎, 貞清正彰, 加藤健一, 山内美穂, “熱安定配位高分子の酢酸吸着特性”, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2015 年 3 月 27 日(2015).
 50. 加藤健一, 笠井秀隆, 田中義人, 山内美穂, 高田昌樹, “In Situ 回折・全散乱のためのギャップレス MYTHEN 検出器”, 第 28 回放射光学会年会・合同シンポジウム, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 1 月 10-12 日(2015).
 51. 笠井秀隆, 加藤健一, 山内美穂, 高田昌樹, “ギャップレス MYTHEN 検出器を用いた Pd の水素圧下回折・全散乱実験”, 第 28 回放射光学会年会・合同シンポジウム, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 1 月 10-12 日(2015).
 52. 山内美穂, 渡邊亮太, 阿部 竜, 竹口 竜弥, “酸化チタン電極触媒上での高選択的シュウ酸還元グリコール酸合成”, 第 9 回分子科学討論会, 東京工業大学, 9 月 16 日(2015).
 53. 吉丸翔太郎, 貞清正彰, 加藤健一, 山内 美穂, “白金ナノ粒子担持配位高分子触媒の作製と触媒特性”, 第 9 回分子科学討論会, 東京工業大学, 9 月 16 日(2015).
 54. 尾澤伸樹, 樋口祐次, 久保百司, “アルカリ形燃料電池の燃料再利用に向けた TiO₂ クラスタ上におけるシュウ酸還元反応の第一原理計算”, 第 116 回触媒討論会, 三重大学, 三重, 9 月 16-18 日(2015).
 55. 門磨 義浩, 関口 大聖, 宇井 幸一, 竹口 竜弥, “Synthesis of Co-doped Hollandite-type Manganese Oxides Using a Solution Method and their ORR Activities (水溶液法による Co ドープホランダイト型マンガン酸化物の合成とその ORR 活性)”,

- 25th Annual Meeting of MRS-Japan 2015 (第 25 回日本 MRS 年次大会), 横浜 (神奈川県民ホール), B1-O8-002 (p. 54), (2015).
56. 加藤 健一, “一次元光子計数型検出器による *In Situ* 全散乱実験の現状と今後”, 原子二体分布関数(PDF)による局所構造解析の展開に関する研究会, 東京大学本郷キャンパス, 2月8日(2016).
 57. 吉丸翔太郎, 貞清正彰, 加藤健一, Aleksandar Staykov, 山内美穂, 白金ナノ粒子担持配位高分子の CO 酸化反応における担体効果, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス, 滋賀, 3月25日(2016).
 58. H. Hata, M. Sadakiyo, K. Kato, M. Yamauchi, "Electrochemical reduction of oxalic acid using TiO₂/ZrO₂ composite particle", 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス, 滋賀, 3月25日(2016).
 59. S. Kitano, S. Hata, R. Watanabe, M. Sadakiyo, M. Yamauchi, "Highly efficient electro-synthesis of glycolic acid from oxalic acid and water using light energy", 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス, 滋賀, 3月25日(2016).
 60. 古賀由佳理, 渡邊亮太, 北野 翔, 貞清正彰, 山内美穂, "Cu-Sn 合金ナノ粒子の作製と触媒特性”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス, 滋賀, 3月25日(2016).

国際

1. S. Chieda, Y. Higuchi, N. Ozawa, M. Kubo, "First-Principles Study of Ethylene Glycol Oxidation on Transition Metal Surface for Alkaline Fuel Cell", The 2013 International Symposium on Advanced Nanodevices and Nanotechnology, Sheraton Kauai Resort, Kauai, Hawaii, USA, Dec. 10, (2013).
2. M. Yamauchi, "Hydrogen-related Properties of Metal and Alloy Nanoparticles", The 12th Conference of the Asian Crystallographic Association, HKUST, Hong Kong, Dec. 9, (2013).
3. T. Matsumoto, M. Sadakiyo, M. Heima, M. Yamauchi, T. Yamamoto, S. Matsumura, "Development of Iron-group nanoalloy catalysts for realization of carbon neutral society", The 12th Conference of the Asian Crystallographic Association, HKUST, Hong Kong, Dec. 9 (2013).
4. M. Sadakiyo, M. Yamauchi, K. Kato, H. Kasai, M. Takata, "A Design for Hydroxide Ion Conductive Metal-Organic Frameworks", 4th Asian Conference on Coordination Chemistry, Jeju, Korea, Nov. 4-7 (2013).
5. N. Ozawa, S. Chieda, A. Kobayashi, T. Ishikawa, Y. Higuchi, M. Kubo, "Catalyst Activity Analysis of Metal Surface for Oxidation Reaction of Ethylene Glycol in Alkaline Fuel Cell via First-Principles Calculation", The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Hokkaido University, Sapporo, Japan, Aug. 8 (2013).
6. S. Chieda, Y. Higuchi, N. Ozawa, M. Kubo, "Activity and Selectivity of Transition Metal for Ethylene Glycol Oxidation in Alkaline Fuel Cell: First-Principles Study", XXIII International Materials Research Congress 2014, Cancún, Mexico, Aug. 17-21, (2014).
7. S. Chieda, Y. Higuchi, N. Ozawa, M. Kubo, "First-Principles Study on Catalytic Activity and Selectivity of Transition Metal Surfaces for Ethylene Glycol Oxidation in Alkaline Fuel Cell", International Workshop on Security Science and Engineering of Advanced Energy Systems, INSA Lyon, Lyon, France, Feb. 24 (2014).
8. K. Kato, H. Kasai, A. Hori, M. Takata, S. Kitagawa, H. Tanaka, A. Kobayashi, N. Ozawa, M. Kubo, H. Arikawa, T. Takeguchi, M. Sadakiyo, M. Yamauchi, "Structural Basis for Emergence of Superionic Conductivity by an Ion Exchange", 23rd International Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2014), Montreal Convention Center, Canada, Aug. 5-12 (2014).
9. M. Sadakiyo, H. Kasai, K. Kato, M. Takata, M. Yamauchi, "Synthesis of Hydroxide

- Ion-Conductive Metal-Organic Frameworks Based on Salt Inclusion”, Internation Union of Materials Research Societies-The IUMRS International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, Japan, Aug. 24 (2014).
10. M. Sadakiyo, H. Kasai, K. Kato, M. Takata, M. Yamauchi, “Design and Synthesis of Hydroxide Ion-Conductive Metal-Organic Frameworks”, 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41), Suntec, Singapore, Jul. 23 (2014).
 11. S. Chieda, Y. Higuchi, N. Ozawa, M. Kubo, "Activity and Selectivity of Transition Metal for Ethylene Glycol Oxidation in Alkaline Fuel Cell: First-Principles Study", XXIII International Materials Research Congress 2014, Cancún, Mexico, Aug. 17-21, (2014).
 12. M. Sadakiyo, H. Kasai, K. Kato, M. Takata, M. Yamauchi, “Synthesis of Hydroxide Ion-Conductive Metal-Organic Frameworks Based on Salt Inclusion”, Internation Union of Materials Research Societies-The IUMRS International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, Japan, Aug. 24 (2014).
 13. M. Sadakiyo, H. Kasai, K. Kato, M. Takata, M. Yamauchi, “Design and Synthesis of Hydroxide Ion-Conductive Metal-Organic Frameworks”, 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41), Suntec, Singapore, Jul. 23 (2014).
 14. S. Chieda, Y. Higuchi, N. Ozawa, M. Kubo, "Activity and Selectivity of Transition Metal for Ethylene Glycol Oxidation in Alkaline Fuel Cell: First-Principles Study", XXIII International Materials Research Congress 2014, Cancún, Mexico, Aug. 17-21, (2014).
 15. M. Sadakiyo, S. Yoshimaru, H. Kasai, K. Kato, M. Takata, M. Yamauchi, “Preparation and catalytic properties of metal-organic frameworks composites loading metal nanoparticles using arc plasma deposition”, 5th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC5), Hong Kong, Jul. 15 (2015).
 16. Y. Kadoma, T. Sekiguchi, M. Kojima, K. Ui, T. Takeguchi “Effect of Cobalt-doped to Hollandite-type Manganese Oxides Nanoparticles on ORR and OER Activities”, 18th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Gwanjyu, South Korea, Mar. 10, (2016).
 17. Y. Kadoma, T. Sekiguchi, K. Ui, T. Takeguchi “Effect of Cobalt-doped to Hollandite-type Manganese Oxides Nanoparticles on ORR and OER Activities”, 16th Asian Chemical Congress (16ACC), Dhaka, Bangladeshi, Mar. 16-19, (2016).

③ ポスター発表 (国内会議 24 件、国際会議 11 件)

国内

1. 竹口竜弥 (北海道大学)、中村文香、有川英一、上田渉、Fe-Co-Ni アルカリ系燃料電池アノード触媒のエチレングリコール酸化特性、第 107 回触媒討論会、首都大学東京、3 月 29 日(2011) (東日本大震災の影響により中止)。
2. 山内 美穂, 阿部 竜, 加藤 健一, 高田 昌樹, 佃 達哉、CuPd ナノ合金の構造制御と触媒への応用、北海道大学学術交流会館、6 月 3 日。
3. 平間美奈子, 山内美穂, 「カーボン担持規則 B2-CuPd ナノ合金触媒の作製」, 日本化学会第 93 春季年会(2013), 3 月 24 日(2013)。
4. 金野優, 貞清正彰, 山内美穂, "加熱処理による Ru ナノ粒子内包配位高分子の物性変化", 錯体化学会第 63 回討論会, 琉球大学, 11 月 3 日(2013)。
5. 笠井秀隆, “放射光による層状酸化物のアニオン伝導相形成機構の研究”, 分子システム研究第 2 回春季研究会, 御殿場高原ホテル BU, 6 月 7 日(2013)。
6. 古賀由佳理, 渡邊亮太, 貞清正彰, 山内美穂, "新規 FeSn 合金ナノ粒子の作製", 第 95 日本化学会春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 3 月 27 日(2015)。
7. 平間美奈子, 山内美穂, "CuPd 触媒の作製とエチレングリコール酸化反応への応

- 用”, 第 8 回分子科学討論会, 広島大学東広島キャンパス, 9 月 24 日(2014).
8. Y. Koga, R. Watanabe, M. Sadakiyo, M. Yamauchi, “Synthesis of novel FeSn alloy nanoparticles”, 第 52 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場、6 月 27 日(2015).
 9. S. Hata, M. Yamauchi, “Electrochemical reduction of oxalic acid using TiO₂/ZrO₂ particle catalyst”, 第 52 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場、6 月 27 日(2015).
 10. K. Ohkubo, M. Yamauchi, K. Isogai, S. Sugimoto, “Structural control and magnetic properties of Fe-based alloy nitride nanoparticles”, 第 52 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場、6 月 27 日(2015).
 11. M. Sadakiyo, S. Yoshimaru, K. Kato, M. Tanaka, M. Yamauchi, “Catalytic properties of metal nanoparticles supported on metal-organic frameworks through arc plasma deposition”, 第 52 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場、6 月 27 日(2015).
 12. S. Kitano, M. Heima, T. Yamamoto, S. Matsumura, M. Yamauchi, “Development of highly active iron-group nanoalloy catalysts for electro-oxidation of ammonia”, 第 52 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場、6 月 27 日(2015).
 13. 吉丸 翔太郎, 貞清 正彰, 加藤 健一, 山内 美穂, “白金ナノ粒子担持配位高分子触媒の作製”, 第 52 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場、6 月 27 日(2015).
 14. 大久保 和哉, 山内 美穂, 松浦 昌志, 杉本 諭, “正方晶 Fe 基ナノ合金の作製と磁気特性”, 第 9 回分子科学討論会、東京工業大学、9 月 16 日(2015).
 15. 古賀 由佳理, 渡邊 亮太, 貞清 正彰, 山内 美穂, “Sn 基ナノ合金の作製と触媒応用” 第 9 回分子科学討論会、東京工業大学、9 月 17 日(2015).
 16. 北野 翔, 山内 美穂, “TiO₂-LDH ナノ複合材料の合成と電極反応への応用”, 第 9 回分子科学討論会、東京工業大学、9 月 17 日(2015).
 17. 貞清 正彰, 吉丸 翔太郎, 笠井 秀隆, 加藤 健一, 高田 昌樹, 山内 美穂, “アークプラズマ蒸着法を用いた金属ナノ粒子担持配位高分子の作製”, 第 9 回分子科学討論会、東京工業大学、9 月 17 日(2015).
 18. 秦 慎一, 山内 美穂, “Zr ドープ酸化チタン粒子触媒を用いたシュウ酸の電気化学的還元反応”, 第 9 回分子科学討論会、東京工業大学、9 月 18 日(2015).
 19. 貞清 正彰, 吉丸 翔太郎, 笠井 秀隆, 加藤 健一, 高田 昌樹, 山内 美穂, “アークプラズマ蒸着法を用いた金属ナノ粒子担持配位高分子の作製”, 錯体化学会第 65 回討論会、奈良女子大学、9 月 21 日(2015).
 20. 吉丸 翔太郎, 貞清 正彰, 加藤 健一, 山内 美穂, “熱安定性配位高分子の酢酸吸着特性”, 錯体化学会第 65 回討論会、奈良女子大学、9 月 21 日(2015).
 21. 門磨 義浩, 関口 大聖, 小島 三由紀, 宇井 幸一, 竹口 竜弥, “溶液法および固相法を用いたマンガン酸化物の合成とその ORR 活性評価”, 第 46 回セミコンファレンス・第 28 回東北若手の会, 花巻 (花巻温泉ホテル千秋閣), P10 (p. 63), 12 月 4 日(2015).
 22. 加藤 健一, 笠井 秀隆, 山内 美穂, 高田 昌樹, “Pd 微粒子の水素圧下全散乱 PDF 解析”, 第 29 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 柏の葉カンファレンスセンター, 1 月 11 日(2016).
 23. 平山将成, 北野翔, 秦慎一, 貞清正彰, 山内美穂, “Ti-Nb 系層状複合酸化物の合成と有機化合物の吸着特性”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス, 滋賀, 3 月 25 日(2016).
 24. 倉本堯弘, 貞清正彰, 山内美穂, “イミダゾール類縁体を配位子とする錯体化合物の合成”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス, 滋賀, 3 月 26 日(2016).

国際

1. S. Chieda, Y. Higuchi, N. Ozawa, M. Kubo, "First-Principles Study of Ethylene Glycol Oxidation on Transition Metal Surface for Alkaline Fuel Cell", The International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Tohoku University, Sendai, Japan, Sep. 30, 2013.
2. M. Yamauchi, K. Okubo, T. Tsukuda, R. Abe, K. Kato, M. Takata, "Preparation and catalytic application of ordered-nanoalloy catalysts", The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido, Aug. 4-9, 2013.
3. M. Sadakiyo, M. Yamauchi, K. Kato, H. Kasai, M. Takata, H. Arikawa, T. Takeguchi, "Design and Synthesis of Novel Hydroxide Ion Conductors Constructed with Metal-Organic Frameworks", 1st International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes, I2CNER, Fukuoka, Jun. 12, 2013.
4. M. Kon-no, M. Sadakiyo, M. Yamauchi, K. Sato, K. Nagaoka, "Preparation of Fe-Co Nanoalloy Catalysts for Propylene Synthesis via Fischer-Tropsch Reaction, 1st International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes, I2CNER, Fukuoka, Jun. 12, 2013.
5. M. Heima, M. Yamauchi, "Preparation of Carbon-Supported Ordered (B2) CuPd Nanoalloy Catalysts", 1st International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes, I2CNER, Fukuoka, Jun. 12, 2013.
6. H. Kasai, K. Kato, A. Hori, M. Takata, S. Kitagawa, H. Tanaka, H. Arikawa, T. Takeguchi, M. Sadakiyo, M. Yamauchi "In situ synchrotron powder diffraction for an ionic conductor transition", 23rd International Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2014), Montreal Convention Center, Canada, Aug. 5-12 (2014).
7. M. Yamauchi, "Materials Development for Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles, International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, ISSPIC XVII, Kyushu University, Sep. 11 (2014).
8. M. Yamauchi, "Materials Development toward Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC), Royton Sapporo Hotel, Sapporo, Sep. 11 (2014).
9. S. Chieda, Y. Higuchi, N. Ozawa, M. Kubo, " First-Principles Study of Catalyst Activity on Metal Surface for Oxidation Reaction of Ethylene Glycol in Alkaline Fuel Cell", The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, KyotoTERRSA, Kyoto, Japan, Jun. 1-4, (2014).
10. S. Yoshimaru, M. Sadakiyo, K. Kato, M. Yamauchi, "Preparation and Catalytic Properties of Coordination Polymer Catalysts Decorated with Pt Nanoparticles", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem2015), Hawaii, USA, Dec. 19 (2015).
11. M. Sadakiyo, S. Yoshimaru, H. Kasai, K. Kato, M. Takata, M. Yamauchi, "Catalytic Properties of Metal-Organic Frameworks Composites Loading Metal Nanoparticles Prepared through Arc Plasma Deposition", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem2015), Hawaii, USA, Dec. 17 (2015).

(4)知財出願

①国内出願 (2件)

1. アミド化合物の製造方法、合金粒子、及びこれを含む触媒
(2014-209280、山内美穂・九州大学、吉田佳弘・弘津健二・宇部興産株式会社).
2. オレフィン化合物の製造方法、合金粒子、及びこれを含む触媒
(2014-209277、山内美穂・九州大学、吉田佳弘・弘津健二・宇部興産株式会社).

②海外出願 (2件)

1. “IRON-GROUP NANOALLOY CATALYSTS”, Miho Yamauchi, 米国仮出願, 出願番号:61/681741, 出願日:2012/8/10, 出願人:山内美穂.
2. 山内美穂, "固体担体担持鉄族固溶体型合金複合体及びそれを用いた触媒", PCT/JP2013/71735, 出願日:平成25年8月9日, 出願人:九州大学

③その他の知的財産権

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 第6回理研研究奨励賞, 加藤 健一, 3月20日 (2015).
2. 第31回井上研究奨励賞, 貞清正彰, 2月4日 (2015).
- *3. 第94回春季年会(2014)優秀講演賞(学術), 松本剛, 5月7日 (2014).
- *4. 第95回春季年会(2014)優秀講演賞(学術), 渡邊亮太, 5月1日 (2015).

②マスコミ(新聞・TV等)報道

1. 理研ニュース, “放射光を使い、物質の機能を生み出す電子を見る研究者”, 2014年3月号.
<http://www.riken.jp/~media/riken/pr/publications/news/2014/rn201403.pdf>
2. 化学工業日報、鉄族合金をナノ粒子化、2013年10月17日.

③その他

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

②社会還元的な展開活動

§ 5 研究期間中の活動

5. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H25年1月7日	第1回グリーンマテリアル研究会(公開)	別府	11名	環境保存に関わる材料に関する研究会
H26年1月8日～9日	第2回グリーンマテリアル研究会(公開)	松島一の坊 会議室、東北大学	9名	環境保存に関わる材料に関する研究会
2014年3月17日	CRC International Symposium: Catalysis and Technology for Green Innovation March 17 (Mon), 2014 セッション参加	北海道大学 触媒化学研究センター	80名	CRC International Symposium: Catalysis and Technology for Green Innovation March 17 (Mon), 2014 に、山内、竹口、加藤、尾澤が、セッション参加した。
2015年4月24日	第3回岩手大学電気化学セミナー	岩手大学工学部キャンパス内 復興祈念 銀河ホール	40名	岩手大学の学生に(特に大学院進学を目指す女子学生に向けて)、JST、CRESTの「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」“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”の研究成果についての講演をおこなった。