

「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

H24 年度 実績報告

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) 北大グループ

- ① 主たる共同研究者: 竹口 竜弥 (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 (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. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

・高選択的ナノ合金触媒の開発

我々は、ナノ合金の組成および微細構造の制御¹により、液体燃料を高選択的に部分酸化する触媒の開発を行っている。H23年度には、Fe, Co, Niから構成されるカーボン担持ナノ触媒 ($\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(100-x-y)}/\text{C}$) を作製した。本年度は、作製したナノ合金、液体燃料であるエチレングリコールの電極酸化に適用し、Fe族ナノ合金触媒上におけるエチレングリコールの酸化反応によって得られる生成物の定量法を確立した。比較的高い電位において $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(100-x-y)}/\text{C}$ 上での生成物分布を調べたところ、Ni上では、エチレングリコールの主鎖が選択的に解離することがわかった。一方、Co上では、C-C切断よりも選択的にアルコールの酸化が進行した。また、シュウ酸の生成も確認された。Fe触媒はそれ単独では触媒活性を示さなかった。これは、Fe触媒は、反応溶液中で基質よりも先に酸化され、触媒としての機能を失うためであると考えられる。このように、単純金属ナノ触媒上での反応選択性には構成金属の性質が顕著に反映されることが明らかとなった。合金触媒になると、酸化する電圧が高い場合は、ナノ合金触媒の活性には顕著な変化はみられなかった。合金の中では、Fe-Co-Niの三元ナノ合金が比較的高い活性と高いプロピレン選択性を示すことがわかった(図1)。これは、エチレングリコールの酸化反応には何らかの協同効果が発現することを示している。

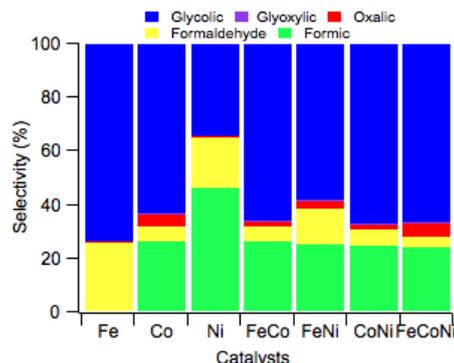


図1 エチレングリコールの電極酸化反応における生成物

・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

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 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) からシュウ酸 ($(\text{COOH})_2$) への部分酸化触媒材料の開発を支援するため、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ からグリコール酸 (HOCH_2COOH) への酸化反応中に起こる O-H 結合と C-H 結合の解離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。ここで金属触媒表面として、Fe(001)、Ni(111)、Co(0001)を選択した。まず $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ から $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ への酸化反応で起こる O-H 結合解離過程の活性化エネルギーを計算した。その

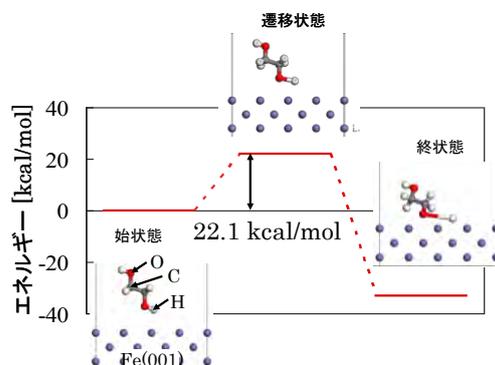


図2 Fe(001)の $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ における O-H 結合解離過程のエネルギーダイアグラム

結果、Ni(111)と Co(0001)表面上における O-H 結合解離過程の活性化エネルギーはそれぞれ 34.1 kcal/mol、39.1 kcal/mol となった。それに対し、Fe(001)表面上では 22.1 kcal/mol と 3 つの金属表面の中で最も低い値を示した(図 2)。これは、HOCH₂CH₂OH における O-H 結合の解離には Fe が最も有効であることを示している。同様に HOCH₂CH₂O から HOCH₂CHO²⁻、HOCH₂CH₂O²⁻ から HOCH₂CHO³⁻ への酸化反応で起こる C-H 結合解離過程の活性化エネルギーを計算した。その結果、Fe(001)表面上における C-H 結合解離過程の活性化エネルギーは、Ni(111) 及び Co(0001) 表面上で解離する場合と比較して低い値をとった。これは HOCH₂CH₂OH の C-H 結合の解離に対しても Fe が有効であることを示している。以上の結果より、HOCH₂CH₂OH から HOCH₂COOH への部分酸化反応には、O-H 結合と C-H 結合を効率よく解離することが可能な金属の Fe が有効であることがわかった。

・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 サイクルを実現可能とする EG の酸化の為には、C-C 結合を切断しない EG の分解を選択的に行う触媒の開発が必須となる。その為にはアルカリ形直接エチレングリコール燃料電池の実現可能性を探ると共に、検出可能な生成物量を確保することが重要となる。本年度は生成物量を確保する為、電池出力向上を図ると共に、本電池における生成物測定の可能性について検討した。

燃料電池出力においては、セル構造、電極調整条件、セル評価条件等の最適化を進めることにより、FeCoNi/C を使用した完全卑金属触媒を使用、NaCo₂O₄ ペレットを固体電解質とした燃料電池を評価して初年度に報告した同様の電池に比べ 3 倍程度の最大出力密度を達成した(図 3)。

生成物測定の可能性においては、上記燃料電池にて 0.1[V]のセル電位を 1 時間保持することにより 23[C]の電荷量が得られた。本試験に使用したアノード燃料を HPLC にて分析したところ、グリコール酸、シュウ酸、ホルムアルデヒド等の生成物を検出した。今後は合成した各触媒にて生成物評価を進め、C-C 結合を切断しない触媒の選定とその運転条件を見極める予定である。

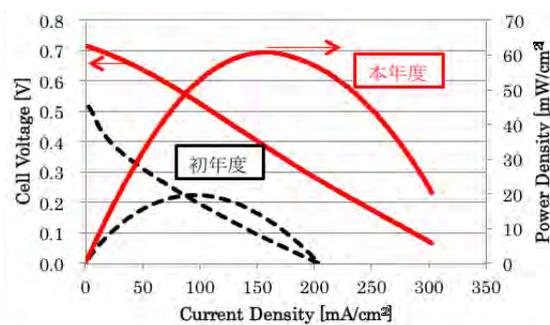


図 3 改良前後の直接エチレングリコール燃料電池出力比較

・放射光 in situ 回折/分光法によるアニオン伝導相形成メカニズムの解明

本研究の目的は、固体アルカリ形電解質のアニオン伝導機構を解明し、アルカリ形燃料電池の機能向上に資することである。本年度は主に、固体アルカリ形電解質として有望な層間構造を有する Na_xCoO_2 に加えて、層状構造を有する $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ のアニオン伝導相形成メカニズムの解明に取り組んだ。いずれの化合物もアルカリ形電解質のキャリアとなりうるアニオン (OH^-) を含有していないため、まずは、そのインターカレーションサイトを実験的に明らかにすることが重要である。そのために、昨年度、SPring-8 理研物質科学ビームライン BL44B2 の粉末回折計に構築した水素還元下湿度制御システムとラマン分光装置を組み合わせた実験を行った。得られたデータを解析した結果、 Na_xCoO_2 は層間距離が伸びていないことから、 Na^+ が一部、 H_3O^+ に置換されている可能性が高いことがわかった。一方、

$\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ については、還元処理後の水処理により層間距離が約 2 倍になり、その後の加熱処理により 2 段階で元の距離に戻ることから H_2O と OH^- がインターカレーションされていることが示唆された。また、還元処理を施さない場合には、ほとんどインターカレーションされないこともわかった。図4のように、前者は H_3O^+ のサイトミキシング系伝導体であり、後者は $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ のインターカレーション系伝導体であるという、対照的な伝導相形成メカニズムが明らかになりつつある。今後は、ラマン分光スペクトルからキャリア種の特定を行う予定である。

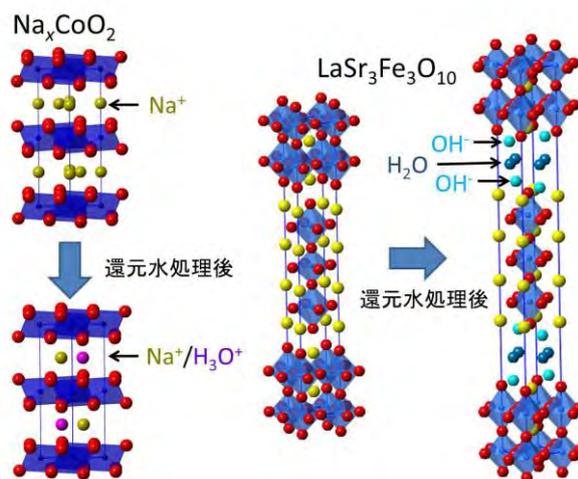


図 4 アニオン伝導相形成メカニズムの違い

・ NaCo_2O_4 固体電解質におけるアニオン伝導プロセスの解明

北大グループが実験的に検討を行っている NaCo_2O_4 電解質中のアニオン生成プロセスを明らかにするため、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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、理研グループによって測定された $\text{NaCo}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造を基にモデルを作成した。分子動力学計算を行った結果、ユニットセルの各軸の長さは理研による測定値とよく一致しており、シミュレーション

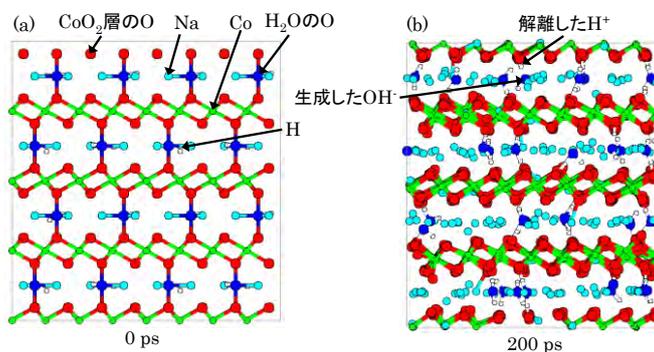


図 5 理研グループによる X 線回折のデータを基に作成した $\text{NaCo}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の (a) 初期構造及び (b) 200 ps 後の構造。

によって $\text{NaCo}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の構造を再現することに成功した。また、 NaCo_2O_4 の層状構造中に含まれる H_2O 分子の一部が H^+ と OH^- に解離した。その後、 CoO_2 層の O 原子に解離した H^+ が結合し、 CoO_2 層間には OH^- が生成する挙動が確認された(図 5)。このように、理研グループが解明した $\text{NaCo}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造においてアニオンが生成するプロセスを分子動力学シミュレーションによって明らかにした。

・光触媒系による高効率燃料再生システムの構築

燃料電池において、エチレングリコールの酸化生成物として生成するシュウ酸を再びエチレングリコールへと還元再生するための触媒の探索をおこなった。昨年度、様々な金属および金属酸化物についてシュウ酸還元能力を調べたところ、触媒Aがシュウ酸を選択的に還元できることが明らかになった。本年も引き続き触媒探索を行ったところ、更に数種の金属にシュウ酸還元活性があることがわかった。また、触媒A上でのシュウ酸還元特性を調べたところ、反応条件によりシュウ酸還元反応の選択性に違いがあることが明らかになった。触媒の形状や反応条件を最適化することで、シュウ酸還元反応を高選択的に進行させることが可能となった (95%)。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1.“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).