

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 (岩手大学工学部・教授 (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 ((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

(1) 高選択的ナノ合金触媒の開発

我々は、エチレングリコール (EG) をシュウ酸に選択的に酸化するFe族ナノ合金触媒の開発を行っています。本年度は、ナノ合金の元素分布をより詳細に調べるために、高分解能の透過型顕微鏡 (TEM) を使った分析を行いました。BF-STEMおよびHAADF-STEM像から、作製したカーボン担持鉄族ナノ合金触媒では、一粒子の中で、構成元素が原子レベルで混合していることが明らかとなりました。また、グローブボックスを用いた電気化学測定により、作製したFe族ナノ合金触媒上でのCO₂を含むエチレングリコール電極酸化生成物の同定を行いました。その結果、合金組成により生成物選択性が変化することが明らかとなりました。合金組成の最適化により、0.6 V vs RHEにおいてC2選択率99 %およびシュウ酸選択率60 %を可能とするナノ合金触媒の作製に成功しました。

次に、単一金属表面上におけるエチレングリコールのC-H結合解離及びC-C結合解離過程を第一原理計算によって解析し、その酸化反応選択性を検討しました。その結果、ある金属の表面上ではC-C結合よりもC-H結合の解離が起こりやすいことがわかりました。また、EG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、合金触媒におけるエチレングリコールの酸化反応プロセスを第一原理計算によって調べたところ、合金組成を制御することで、C-H結合解離の活性化エネルギーが大きく低下し、シュウ酸への部分酸化反応が促進されることを明らかにした。以上の結果から、合金組成により、EGからシュウ酸への高選択的酸化が可能であることが裏付けられました。

(2) 高選択的酸化燃料電池システムの開発

カーボン由来の燃料を二酸化炭素まで酸化させず電力を取り出す、あるいは、カーボンを含わない燃料を使用して電力を取り出すために、本年度は、前者としては引き続きアルカリ形直接エチレングリコール燃料電池の開発を、後者としては直接アンモニア燃料電池の開発を行いました。直接エチレングリコール燃料電池については、アノード電極について、FeCoNi/C触媒の金属担持量や電解質粉末の混合比等の電極調整条件の最適化を行いました。電極作製条件の最適化の結果、電圧は0.6 Vにおいて、45 mW/cm²電力密度と50 mA/cm²の電流密度を達成することができました。また、直接アンモニア燃料電池については、常圧、100°C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いました。その結果、セル温度が80°Cまでは、温度の上昇の伴い電力密度は高くなることが明らかになった。

アルカリ形燃料電池の性能を向上させるためには、電解質の機能向上が必要です。我々は、継続して、竹口教授が開発した固体電解質 (Na_xCoO₂, LaSr₃Fe₃O_{10-d}) の伝導メカニズムを高輝度放射光を用いて精密構造解析を行っています。その結果、固体水酸化イオン伝導体の詳細な伝導メカニズムを提案することができました。さらに、固体電解質における水酸化イオンの伝導プロセスを分子動力学シミュレーションによって検討した結果、アニオンの伝導の発現機構を明らかにすることに成功しました。さらに、高い設計性を有する多孔性物質である、MOF (Metal-Organic-Framework) を骨格とするアルカリ電解質の作製を行い、錯体化合物として

は初めての水酸化物イオン伝導体の作製に成功しました。

(3) 高効率燃料再生システムの開発

再生可能エネルギーを利用した酸化廃棄物から燃料再生は、エネルギー・循環サイクルを考える上で重要です。これまで、シュウ酸からグリコール酸、グリコール酸からEGに変換でき触媒の開発に成功しています。しかし、シュウ酸からEGに直接変換するための触媒は得られていません。そこで、シュウ酸よりも構造が単純である酢酸の還元触媒の検討を行いました。いくつかの金属上での電極還元反応を行うと、還元電流が流れる電極材料があることがわかりました。現在、イリノイ大学のKenis教授との共同研究により効率的に還元反応を進めるためのセルの導入を行っています。今後、還元生成物の同定とともに触媒探索を行うつもりです。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国内)

なし

論文詳細情報(国際)

- 1 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)
- 2 Miho Yamauchi, Kazuya Okubo, Tatsuya Tsukuda, Kenichi Kato, Masaki Takata, Sadamu 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)
- 3 Tatsuya Takeguchi, Toshiro Yamanaka, Hiroki Takahashi, Hiroshi Watanabe, Tomohiro Kuroki, Haruyuki Nakanishi, Yuki Orikasa, 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)
- 4 Miho Yamauchi, "Hydrogen-Related Properties of Metal and Alloy Nanoparticles", JPS Conference Proceedings, 2, Proceedings of the International Symposium on Science Explored by Ultra Slow Muon (USM2013), 010305 (2014). (DOI: 10.7566/jpscp.2.010305)