

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

(九大WPI-I²CNER¹, 九大院工², JST-CREST³) ○松本剛^{1,3}、平間美奈子^{1,3}、
貞清正彰^{1,3}、山内美穂^{1,3}、山本知一²、松村晶²

Development of EG/Oxalic Acid Conversion Catalysts
for Carbon-Neutral Energy Cycles

(WPI-I²CNER, Kyushu Univ.¹, Faculty of Engineering, Kyushu Univ.², JST-CREST³)

○Takeshi Matsumoto^{1,3}, Minako Heima^{1,3}, Masaaki Sadakiyo^{1,3}, Tomokazu Yamamoto²,
Syo Matsumura², and Miho Yamauchi^{1,3}

【序】近年CO₂放出に起因する環境負荷への懸念から、CO₂の放出を伴わない次世代型の新しいエネルギーサイクルの創出が求められている。我々は環境調和型のエネルギーサイクルとして、カーボンニュートラルエネルギーサイクル（以下、CNサイクル）を提唱している¹。このCNサイクルの一つとして、EG/シュウ酸変換系が挙げられる(Figure 1)。EGからシュウ酸へ

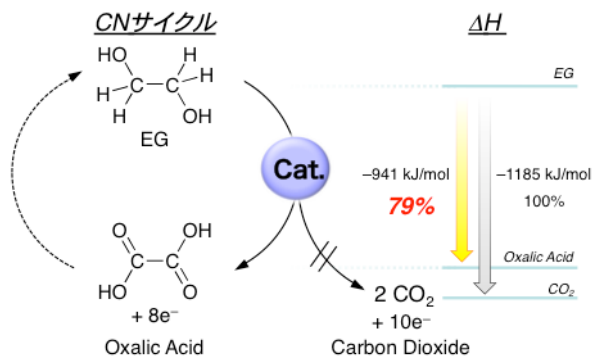


Figure 1. EG/Oxalic Acid type CN cycle.

の部分酸化反応ではCO₂への完全酸化反応と比較して約80%のエネルギー発生が可能であり、EG/シュウ酸変換系はエネルギーサイクルとして十分機能すると考えられる。本研究では、希少元素代替の観点から、触媒を構成する金属元素には比較的安価な鉄族金属(Fe、Co、Ni)を活用することにより、EGを高選択的にシュウ酸に酸化する鉄基ナノ合金触媒を創製することを目的とする。ナノメートルサイズの合金は優れた触媒活性を示すことが知られている²。更なる活性および選択性向上のためには、合金の組成および構造の原子レベルでの精密な設計・制御が重要である。そこで、我々は、鉄族金属原子が元素レベルで固溶した合金ナノ粒子からなる触媒を作製し、その組成により触媒活性および選択性を精密に制御するつもりである。本発表では、二元系および三元系の鉄族ナノ合金がカーボンブラックに担持された触媒(Fe₅₀Co₅₀/C, Fe₅₀Ni₅₀/C, Co₅₀Ni₅₀/C, Fe₃₃Co₃₃Ni₃₃/C)を作製し、その構造・組成とEGの電気化学的酸化反応の触媒活性について系統的に行った結果を報告する。

【実験】カーボン担持ナノ合金触媒および鉄族単純金属ナノ粒子触媒は、カーボンブラック (Valcan)上に析出させた酸化物前駆体を水素混合気流中において加熱処理することにより作製した。作製した触媒は、XRD、TEMおよびICP-MSにより同定を行った。触媒上でのEGの定電位酸化反応をPrinceton Applied Research社製VersaSTAT 4ポテンシostatを用いて行

った。電気化学反応は一定量の触媒が担持されたカーボンフェルトを電極触媒として用い、嫌気下および塩基性水溶液中で実施した。反応開始後、セル中の気相成分を一定時間ごとにAgilent Technologies社製7890Aを使ったガスクロマトグラフ法により分析した。溶液成分に関しては、電圧印可後の反応溶液を島津製作所製LC-20ADを用いた高速液体クロマトグラフィー法により分析した。

【結果と考察】各合金ナノ粒子の金属組成は、三元系および二元系でそれぞれ約33%および50%であり、原料として用いた各種金属酢酸塩のモル比を金属組成比に反映していることがICP-MS測定結果から確認された。また、粉末XRD測定においては、すべての触媒において一つの結晶相からなるパターンが得られたことから固溶体型のナノ合金からなる触媒が得られたことがわかった。 $\text{Fe}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}/\text{C}$ のSTEM像をFigure 1(a)に示す。

$\text{Fe}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}/\text{C}$ のSTEM像から、触媒

上では粒子がカーボン担体上に分散性よく分布していることが示唆された。同様の傾向は、各種二元系触媒でも確認された。各合金ナノ粒子の平均粒径はそれぞれ約30–60 nm、金属含有量はそれぞれ30–40 wt%の範囲内であった。ナノ合金触媒の線分析結果およびSTEM-EDX測定結果からは、成分金属が完全に固溶し、粒子中に均一に分布していることが示唆された (Figure 1(b)および(c))。

各種ナノ合金触媒を用いたEG酸化反応検討結果では、シュウ酸やグリコール酸等を始めとする C_2 系の生成物や、ギ酸やホルムアルデヒド等の C_1 系の生成物のみならず、COおよび CO_2 等の気体状の生成物をも検出および定量することに成功し、触媒活性に与える金属成分の影響を系統的に明らかにすることに成功した。特に合金系触媒を用いた系に於いては、各金属元素が原子レベルで固溶することによる特異な効果の発現が示唆された。当日は詳細な反応性、選択性の違いと、メカニズムに関して詳しく議論を行う。

【References】

1. Takeguchi, T.; Arikawa, H.; Yamauchi, M.; Abe, R. *ECS Trans.* **2011**, *41*, 1755-1759.
2. Yamauchi, M.; Abe, R.; Tsukuda, T.; Kato, K.; Takata, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1150-1152.

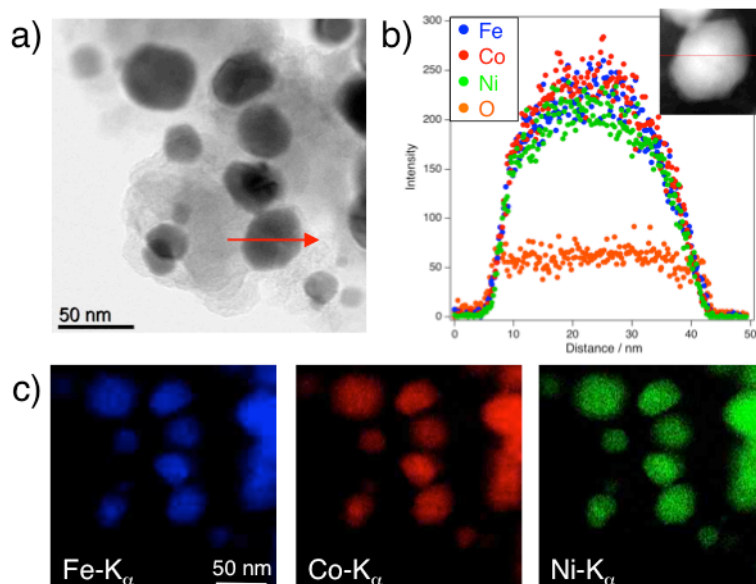


Figure 2. (a) BF-STEM image, (b) line scan analysis result, and (c) STEM-EDX elemental maps of $\text{Fe}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$ nanoalloy catalyst (blue: Fe- $\text{K}\alpha$, red: Co- $\text{K}\alpha$, green: Ni- $\text{K}\alpha$).