

同時発表：

筑波研究学園都市記者会（資料配布）

文部科学記者会（資料配布）

科学記者会（資料配布）



エタノール燃料から常温常圧で電力を取り出せる触媒を開発

—カーボンニュートラル社会へのブレイクスルー—

配布日時：平成27年5月21日14時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

概要

1. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）（以下「NIMS」という）阿部英樹 研究員は、ナノ材料科学環境拠点（以下「GREEN」という）野口秀典 研究員、および東北大学原子分子材料科学高等研究機構の藤田武志 准教授と共同で、常温常圧のエタノール燃料から有毒排気ガスの発生を伴わずに効率よく電力を取り出すことができる新しい触媒材料「TaPt₃（タンタルプラチナ）ナノ粒子触媒」の開発に成功しました。
2. エタノール燃料はサトウキビやトウモロコシなどバイオマスを発酵して生産できるため、化石燃料に代わる再生可能エネルギー源^{*注1}として有望です。しかしながら、ディーゼルエンジンなど内燃機関でエタノール燃料を使用する際には、数百℃の高温で空気と燃料を反応させる過程が含まれるため、毒性排気ガス（NO_x・CO）の発生が避けられません。そこで、内燃機関での利用に代わり、常温近傍で動作するポリマー電解質膜燃料電池（PEMFC）^{*注2}での利用を目指した研究が進められています。
3. PEMFC用燃料としてエタノールを利用する際に問題になるのが、エタノールが持つ炭素-炭素結合です。従来のPEMFC電極触媒は、エタノール分子の炭素-炭素結合を効率よく切断することができないため、エタノール分子に含まれる化学エネルギーを利用し尽くすことはできませんでした。
4. 今回研究グループでは、タンタル（Ta）とプラチナ（Pt）を組み合わせた新触媒「TaPt₃ナノ粒子」を開発しました。この触媒を用いると、常温・常圧の水中において効率よくエタノール分子の炭素-炭素結合を切断できることを確認しました。さらにTaPt₃ナノ粒子触媒は、炭素-炭素結合を切断した結果発生する、人体に有害な一酸化炭素を、無害な二酸化炭素まで完全に酸化できることが分かりました。
5. このように、今回開発した触媒を用いることで、従来の触媒に比べて10倍以上の電流密度を達成し、毒性排気ガスの発生を伴うことなくエタノール燃料から効率よく電力を生み出すことが可能となりました。TaPt₃ナノ粒子は、バイオマス燃料技術との協働によって、カーボンニュートラル社会実現へのブレイクスルーを果たすと期待されます。
6. 今回の研究成果は、JST さきがけ「元素戦略と新物質科学」の援助により得られました。本研究成果は、英国王立学会刊行の *Energy and Environmental Science* 誌に、2015年5月27日（現地時間）に正式掲載の予定です。

研究の背景

最近の地球温暖化に対する関心の高まりを背景として、化石燃料代替エネルギーの開発が世界規模で進められています。特にエタノール燃料は、雑草や穀物廃棄物の発酵によって合成することができることから、地球上の炭素循環に影響を与えない「カーボンニュートラル燃料」として注目を浴びています。一方で、エタノール燃料が主に利用される内燃機関（ディーゼルエンジンなど）は、毒性排気ガス（酸化窒素： NO_x あるいは一酸化炭素： CO ）を排出するという問題があります。事実、エタノール燃料からは、通常化石燃料に比べ、二酸化炭素を超える温暖化効果をもたらす N_2O が高濃度に排出されるという指摘もあります。そのため、エタノール燃料の普及に際しては、内燃機関ではなく燃料電池で利用することにより、 NO_x を発生せずにエタノール分子を酸化し、分子中に蓄えられている化学エネルギーを、電気エネルギーや機械エネルギーとして効率的に取り出す技術が求められています。

近年、室温から 100°C 程度の低温領域の水溶液中において、水素やメタノール、エタノールといった燃料分子を電気化学的に酸化し、分子中の化学エネルギーを電力の形で取り出す「ポリマー電解質膜燃料電池：Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC)」が脚光を浴びています。PEMFCは、高性能触媒を用いて、燃料分子を低温領域で酸化分解し、生体に無毒な水や二酸化炭素(CO_2)に転換するため、動作中に毒性排気ガスの発生を伴わないという利点があります。これまでに、水素を燃料とした水素PEMFC、メタノールを燃料としたメタノールPEMFCが開発され、特に水素PEMFCは現在、実用試験段階に達しようとしています。

水素PEMFCやメタノールPEMFCと比べ、エタノールを燃料とするエタノールPEMFCは、大きく開発が立ち遅れています。最大の課題の一つは、水素分子やメタノール分子にはない炭素—炭素結合（図1）を効率よく切断する触媒が存在しないことでした。水素PEMFCやメタノールPEMFCに触媒として利用される白金の超微粒子（Ptナノ粒子）や白金ルテニウム合金ナノ粒子（Pt-Ruナノ粒子）はいずれも、エタノールを酢酸やアセトアルデヒドなどにまで酸化する（エタノール部分酸化）能力はあるものの、エタノール分子の炭素—炭素結合を切断して CO_2 にまで完全に酸化する能力はありません。最近、新規エタノール酸化触媒として報告された Pt_3Sn （プラチナスズ）合金ナノ粒子触媒は、エタノール部分酸化を効率的に促進する結果、エタノールPEMFC触媒として利用した場合、Ptナノ粒子触媒よりも高い出力電流を生み出すことができますが、エタノール分子の炭素—炭素分子結合を切断する能力自体は、Ptナノ粒子よりも低いことが知られています。このように、従来の触媒材料を利用する限り、エタノール燃料に含まれる化学エネルギーを完全に取り出すことはできませんでした。

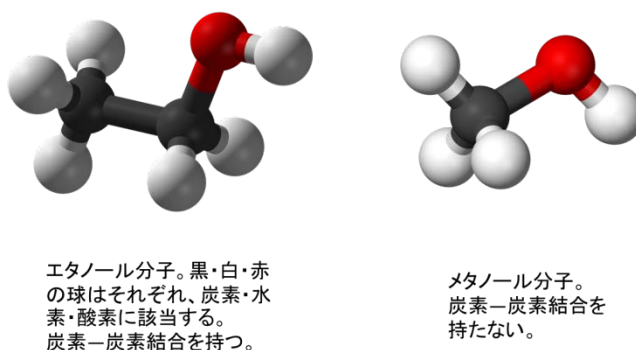


図1 エタノール分子とメタノール分子。エタノール分子は炭素—炭素結合を持つが、メタノール分子は持たない。

研究内容と成果

エタノールPEMFCの課題の解決を目的として、本研究グループは、世界で初めて、タンタルと白金からなるTaPt₃（タンタル・プラチナ）合金ナノ粒子を開発し、常温・常圧でエタノール分子の炭素-炭素結合を切断して電力を取り出すことに成功しました（図2）。タンタル金属は微粒子の状態では大気中の酸素や水分と激しく反応しますが、水分・酸素濃度<0.1ppmの不活性ガス雰囲気下での合成技術により、白金との間に化学結合を形成することによって安定化され、大気中や水中でも酸化や水酸化をうけない状態となります。

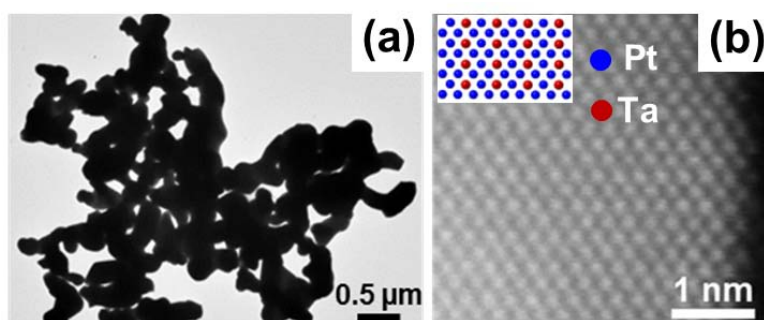


図2 TaPt₃ナノ粒子の透過電子顕微鏡像（a・b）。ナノ粒子の内部には、タンタル原子と白金原子が秩序正しく整列している。

このTaPt₃ナノ粒子を触媒として使用し、常温常圧中の水溶液中におけるエタノール燃料の酸化実験を行いました。TaPt₃ナノ粒子は、Ptナノ粒子触媒よりも、また現在最も優れた触媒とされているPt₃Snナノ粒子触媒よりも、高いエタノール酸化電流密度を発揮しました（図3a）。TaPt₃ナノ粒子触媒を組み込んだPEMFCは、Ptナノ粒子を触媒としたPEMFCよりも高い出力密度を実現することができました（図3b）。

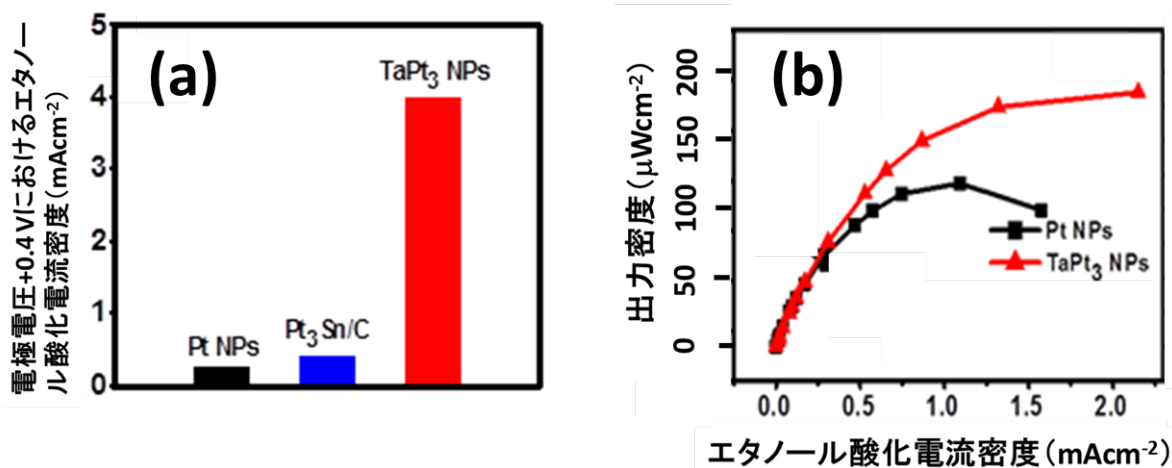


図3 (a) 常温常圧の水溶液中におけるエタノール酸化反応に対するTaPt₃ナノ粒子の触媒活性。(b) TaPt₃ナノ粒子またはPtナノ粒子を触媒に利用したPEMFCの出力特性。

表面敏感赤外分光法^{*注3}による測定の結果、TaPt₃ナノ粒子は、Ptナノ粒子よりも低い電圧でエタノール

分子の炭素—炭素結合を切断し、CO₂にまで完全に酸化する能力があることが分かりました (図4)。TaPt₃ ナノ粒子表面においては、電極電圧=+0.15Vでエタノール分子の炭素—炭素結合が切断され、一酸化炭素 (CO) が発生するのに対し (図4a)、Ptナノ粒子表面においては、電極電圧=+0.25Vになって初めて、CO分子の生成が認められます (図4b)。さらに、TaPt₃ナノ粒子表面においては、電極電圧=+0.35VでCO₂の生成に伴う赤外吸収が認められるのに対し (図4c)、一方のPtナノ粒子では、CO₂の生成は電極電圧=+0.45V以降にならないと確認されませんでした (図4d)。

以上のことから、TaPt₃ナノ粒子は、エタノール分子の炭素—炭素結合切断の促進、および、炭素—炭素結合切断の結果生ずるCOのCO₂への完全酸化反応の促進、という、これまでの触媒にない優れたエタノール酸化触媒能力を示すことが分かりました。

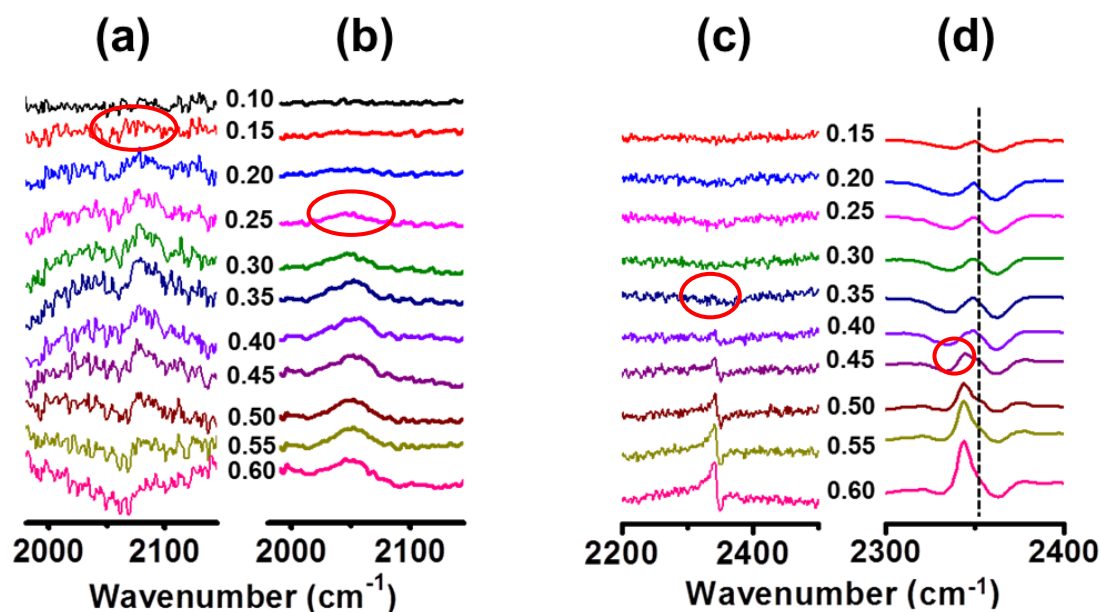


図4 表面敏感赤外分光法による、反応その場の触媒表面のCO振動 (a・b) および CO₂振動 (c・d) の測定結果。赤円内部のピークがCOおよびCO₂発生に対応。(a) および (c) はTaPt₃ ナノ粒子表面に、(b) および (d) はPtナノ粒子表面に該当する。

今後の展開

今後、TaPt₃ナノ粒子の合成収量向上を試みる計画です。具体的には、現時点の合成収量=数10ミリグラムを、実際のPEMFCの1スタックに充当する合成収量=数グラムへ向上させます。TaPt₃ナノ粒子触媒は、バイオマス燃料技術との連携により、エタノールを基盤としたカーボンニュートラル社会の構築に貢献するものと期待されます。

掲載論文

題目 : Promoted C-C Bond Cleavage over Intermetallic TaPt₃ Catalyst toward Low-temperature Energy Extraction from Ethanol

著者 : Rajesh Kodiyath, Gubbala V. Ramesh, Eva Koudelkova, Toyokazu Tanabe, Mikio Ito, Maidhily Manikandan, Shigenori Ueda, Takeshi Fujita, Naoto Umezawa, Hidenori Noguchi, Katsuhiko Ariga and Hideki Abe

雑誌 : Energy&Environmental Science

掲載日時 : 2015年5月27日 (現地時間) 正式掲載

用語解説

(1) 再生可能エネルギー源

太陽光または地熱を原資とするエネルギー全般を指す。具体的には、太陽光、風力、波力・潮力、流水・潮汐、地熱、バイオマス等、人間が手を加えることなく、自然に補充・再生されるエネルギー源を指す。対義語は「枯渇性エネルギー源」と呼ばれ、石炭、石油、天然ガス、オイルサンド、シェールガス等の化石燃料やウランなどの核燃料、および、メタンハイドレートを指す。

(2) ポリマー電解質膜燃料電池 (PEMFC)

水素やエタノールなどの小型分子を電気化学的に燃焼させ、これに伴って生ずる電荷移動を電流の形で外部に取り出す装置を総称して「燃料電池」と呼ぶ。構成部材としてイオン導電性有機ポリマーを利用するタイプの燃料電池を「ポリマー電解質膜燃料電池」と呼ぶ。このタイプの燃料電池は常温近傍で動作できるため小型化が可能であり、また、従来のガソリンエンジンなどでは避けることができなかった毒性排気ガス発生を伴わないことから、小型電子機器や自動車電源として注目を集めている。

(3) 表面敏感赤外分光法

赤外分光法の一つ。特殊なプリズムを使い、試料表面に赤外線を集光することで表面感度を高める手法。試料表面に吸着した分子の化学状態を捉えることができる。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

環境・エネルギー材料部門 環境再生材料ユニット 阿部英樹

TEL: 029-860-4803, FAX: 029-859-2818

E-mail: ABE.Hideki@nims.go.jp

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp