

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26249115

研究課題名(和文) 熱化学と電気化学反応を結合した新しいCO₂からのアルコール合成法の開発研究課題名(英文) Development of new alcohol synthesis process from CO₂ by combined thermochemical and electrochemical reactions

研究代表者

山口 周 (YAMAGUCHI, Shu)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：10182437

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,300,000円

研究成果の概要(和文)：水和酸化物表面の酸塩基反応と酸化還元反応の両者を考慮に入れた効率的・選択的なCO₂のプロトン化反応を実現する方法を検討した。実験ならびに理論的なアプローチ法により、前者では表面プロトン活性を利用したCO₂の優先吸着とプロトン化による電気化学的還元体生成に関する単セル実験により電気化学的反応特性を、後者では水和表面のプロトン活性の起源が二つの酸塩基点の酸定数の差によることやプロトン移動の機構を明らかにした。単セル実験からは、反応サイトの次元性の重要性やCO₂の優先的還元反応を可能とする触媒電極の開発を行ったが、いずれも過電圧が低い水素ガス発生が優勢となることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this project, we investigated a method to realize a selective and efficient CO₂ protonation reaction by taking into account both acid-base and oxidation-reduction reactions on hydrated oxide surfaces. We employed both experiment and theoretical approaches: The former revealed electrochemical reaction characteristics using single cell experiments on the preferential adsorption of CO₂ utilizing surface proton activity and electrochemical reduction via protonation. The latter revealed the origin of proton activities on the hydrated surface that the difference in acid constant between two acid-base sites and the mechanism of proton migration. From the single cell experiments, we examined catalytic electrodes with a controlled dimensionality of reaction sites and the preferential reduction reaction of CO₂ but end up with the predominant hydrogen gas formation owing to its low overpotential.

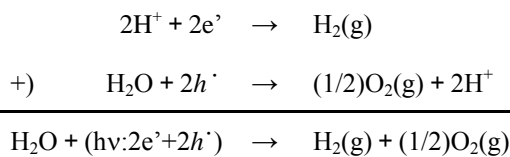
研究分野：固体イオニクス

キーワード：エコマテリアル化 省エネルギープロセス

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーを利用した新しいエネルギーシステムの実現は、持続可能な社会をこの地球上で実現するための唯一の方法といっても良い。特に、東日本大震災をきっかけとして、日本のエネルギーシステムを考える上では原子力に依存しない新しいエネルギーシステムの開発が求められている。再生可能エネルギーを利用して、大量に排出されている CO_2 と H_2O (水) から燃料となるギ酸 (HCOOH) やメタノール (CH_3OH) を合成して電気エネルギーに変換するサイクルは、直接発電と蓄電を組み合わせたエネルギーシステムと比較して、効率のうえで一見不利のようにも思われるが、エネルギーのポータビリティや不可避免的に産業界から発生する CO_2 転換によるカーボンニュートラル化などの応用を考えると、 CO_2 排出に対する大きなインパクトを持っている。特に鉄鋼製錬においては、鉱石の主成分である Fe_2O_3 や Fe_3O_4 を炭素還元するために莫大な量の CO_2 を発生しており、カーボンニュートラル化の推進は喫緊の課題である。

炭酸ガスの炭化水素系燃料への転換や水素製造を行う方法として、光触媒を用いた方法について沢山の挑戦がなされている。これは、アナターゼ型 TiO_2 (A-TiO_2) などの酸化物半導体微粒子にアノードとカソードとして働く電極物質 (あるいは触媒) を設け、光によって分離した電子とホールをそれぞれカソード反応とアノード反応で消費させて水素還元と酸素発生を行わせるというものである。これは光のエネルギーを電源とする一種の一室型の電気化学セルを用いた下式に示す酸化還元 (RedOx) 反応対を利用した水分解反応である。



光触媒による水分解の実現のためには多くの課題が残されており、まだまだ実用への道は遠い。一方、Si やその他の化合物半導体を用いた光電池 (PV セル) を利用し、直接水溶液電解質を分解して水素を発生させる方法も提案されている。基本的には、水電解における水素生成ならびに酸素発生アノード過電圧の低減が課題となり、結局は電解質への活性化剤の添加や貴金属触媒などを利用することが避けられないなどの問題がある。

製鉄などの金属製錬産業では大量に CO_2 を発生させているが、 CO_2 に加えて豊富な熱源と低濃度の水素ガスや CO などの燃料成分が排出されている。前者は 300 以下の比較的低質熱源であり、後者は燃焼可能な程度に含まれているため、これらのリソースを有効に

利用する新しいプロセスの設計が強く望まれている。すなわち、排ガスに含まれる共に低質な低温廃熱と化学エネルギーを有効に利用する新しい燃料再生のスキームが考えられる。具体的には本研究で提案するように、200~400 という温度域で部分的に熱化学反応により中間体まで合成し、さらに排ガス中から電気化学的に水素活量をポンプアップしてアルコール合成などを行うものである。常温とは桁違いの十分に高い反応速度が期待されるため、貴金属類を必要としないという利点がある一方で、この温度域で作動する適切な非水溶媒系のプロトン伝導性電解質の設計や、高反応効率を達成するための反応場の設計、反応選択性に優れた活性触媒の開発が新規に必要である。このプロセスの利点の一つは、アルコール合成の電気化学反応を進行させるために必要な電圧が、 CO_2 と H_2O を原料とした直接電解に必要な約 1.2V に比較して、0.5V 以下に低減できると考えられることである。このため p 型 Si 等を用いる光電池 (PV) や、ひいては光触媒の光電気化学反応と容易に融合させることができると考えられる。ここでは燃料成分 (還元剤) を利用する熱化学反応とアルコール合成に必要な不足分のエネルギーを補う電気化学反応を連結させた新しい熱・光電気化学還元反応により、新しい炭酸ガス転換・アルコール合成法を検討する。

2. 研究の目的

上述のように、熱化学反応と電気化学反応を結合した新しい中温全固体型電気化学電池による CO_2 と H_2O からのメタノール合成法の実現を目的とする。本研究の新規な着眼点は表面塩基性であり、酸化物水和表面上での吸着化学種の安定性を支配する酸塩基性と酸化還元性の両方を考慮に入れた表面吸着種の安定性について、水溶液における電位-pH 図 (Pourbaix 図) を基にして議論する。すなわち塩基性水和表面に CO_2 起源の酸性吸着種 (表面炭酸基) を優先的に吸着させ、これに水和表面のプロトン輸送機能を利用して、プロトン添加により炭酸種を還元体へと転換する。具体的には、酸化物表面の表面 Lewis 酸点および Brønsted 塩基点とプロトン性ガス種が作用して安定な化学吸着種を優先的に反応に利用するものである。本研究者が提案する水和表面におけるプロトン付加による還元体生成反応、すなわち表面炭酸基表面ギ酸基 表面アルコキシド基へと選択的に還元したうえで、アルコキシド基を加水分解してアルコールを効率的に遊離・回収するプロセスの実現を目指すものである。酸化ナノ粒子表面の化学終端によって導入される特異な表面プロトン活性 (表面プロトンクス: 酸化物表面の酸塩基反応とプロトン輸送) を利用する点が新しい発想であり、このようなメタノール合成と遊離回収を酸化物表面におけるプロトン輸送と選択的プロ

トン付加反応を融合した新反応スキームの原理を実験並びに理論的研究から検証することが目的である。また、この研究は全固体型高温人工光合成デバイス開発への展開の前段階として、電荷移動素過程とプロトン機能について電気化学的な特性について検証するということに対応している。

3. 研究の方法

本研究では、実験的アプローチならびに理論的（計算科学的）アプローチの両面から、酸化物表面上のプロトン活性、電気化学的反応特性、ならびにその制御に関する実験を行った。基本方針としては、酸化物の水和表面のプロトン活性を利用して塩基性を調整し、金属/合金を表面に担持した高プロトン活性のナノ粒子薄膜を化学的方法ならびに物理的方法により形成し、その電気化学的反応活性を評価して新規電気化学リアクタの原理を実験的ならびに理論的に検証する。

実験的アプローチでは、表面塩基性のナノ結晶酸化物薄膜にカソード触媒を分散担持または表面化学ドーピングした薄膜試料セルを作製する。(1)化学的方法としては、本研究者が開発した金属アルコキシドを加水分解して合成したナノ粒子積層膜及びその超高压常温プレスバルク体電解質、(2)物理的方法としては、金属ターゲットならびに酸化物ターゲットを Ar-O₂ 混合ガス中で RF 反応スパッタして製膜した薄膜電解質を作製して実験に供した。作製した積層薄膜型電気化学セルを H₂-CO₂ 混合ガス中に設置し、室温～400 の温度範囲において、サイクリックボルタンメトリ(CV)測定、直流分極ならびに交流インピーダンス法を組み合わせた電気化学測定を行い、表面熱還元反応で生成した表面ギ酸基を電気化学的にメタノールに還元するための必要条件を探索した。

一方、理論的アプローチでは計算機クラスタを新たに導入し、第一原理計算に基づく分子動力学 (ab initio MD) シミュレーションを実施して、水和表面におけるプロトン移動のメカニズム、表面塩基性を決定する解離/非解離吸着体の分配比計測を元にした統計力学的検討、炭酸ガス起源の吸着体である表面炭酸基とそのプロトン添加還元体の吸着反応について検討を行い、幅広い酸塩基性表面で類似するプロトン移動が生じるメカニズムについて検討した。

4. 研究成果

各年度ごとに得られた成果について記述する。

H26 年度

電気化学的方法によりメタノール合成反応の、酸化物表面における還元律速段階を明らかにするために、薄膜積層型電解セルを構成するためのプロトタイプセルの作製を行った。定期的に還元反応を進めるために、

Pd-H アノードに連続的に水素を供給する必要があり、マイクロメータサイズの気孔を有する多孔性アルミナ基板に緻密 Pd アノードを作製する必要がある。この多孔性基板上にナノポーラス アルミナ層を、アルコキシドを用いたゾルゲル法により作製した。その上に Pd 膜/厚さ 300～500nm の GDC 電解質/触媒電極の順に RF スパッタ法で形成して積層型薄膜セルとした。このセルを H₂-CO₂ 混合ガス中に設置して一室型セルとし、サイクリックボルタンメトリ(CV)測定、交流インピーダンス測定などによりカソード特性を評価した。アノード過電圧は非常に小さいことが確認されたが、カソード電極側では、CuO-ZnO 触媒電極が緻密膜を形成したために、この緻密膜中の拡散が律速となり、多相質化の工夫が必要であることが判った。

一方、ナノ粒子 ZnO 上に CuO-ZnO 固溶体をコアシェル状に担持させることにより、熱化学反応による CO₂ からのメタノール合成の触媒能が飛躍的に向上することをガスクロマトグラフィー測定から明らかにした。触媒活性が Cu の酸化状態に強く依存することを高エネルギー加速器研究機構 PF における電子分光・X 線吸収分光で明らかにするための予備的測定を行った。

H27 年度

電気化学的方法によるメタノール合成反応において重要な酸化物カソード表面における CO₂ 還元反応の律速段階を明らかにするために、プロトタイプが完成した薄膜積層型電解セルを用いた電気化学実験を行った。マイクロポーラスアルミナ基板上にナノポーラス -アルミナ層を形成し、さらに Pd 膜/厚さ 300～500nm の YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia) および GDC (Gd-doped Ceria) 電解質/触媒電極の順に RF スパッタ法で形成して積層型薄膜セルとした。H₂-CO₂ 混合ガス中で一室型二端子セルを構成し、サイクリックボルタンメトリ(CV)測定、交流インピーダンス測定などによりカソード反応を評価した。触媒電極としては、これまで検討してきた熱化学反応におけるメタノール合成に関する触媒活性を基にして、純銅、銅-亜鉛合金、ZnO ナノ粒子表面上にコア/シェル状に銅ナノ粒子を担持した触媒電極、酸化亜鉛ナノ粒子のみ、TiO₂ ナノ粒子電極の可能性などについて、電気輸送特性と混合導電性の検証、カソード活性について検討した。

これまで検討してきた熱化学反応におけるメタノール合成に関する触媒活性を基にして、プロトンと電子伝導性を有し、メタノール合成に高い活性を有する ZnO/Cu および Pd(-H)アノードと表面/界面プロトン伝導性ナノ粒子 YSZ/GDC 薄膜電解質の 3 要素から構成した薄膜電気化学セルを作製して一室型セルを構成した。このセルを新たに作製した電気化学反応装置を用いて電気化学的アルコール合成の詳細を検討した。また、これ

と並行して、主には光電子分光を用いた化学 / 電子状態評価により、ZnO 担持 Cu の電子状態の解明を行い、Cu は金属に還元されたときに活性が生じることを明らかにした。なおコアシェル並びにナノ Cu 粒子化とバルク Cu の相違について、明確な相違は光電子分光測定からは得られなかった。

電気化学的測定は、ナノポーラスアルミナ上に Pd 緻密膜を構成し、その上に電解質 (YSZ/GDC)、触媒カソード、集電体(Au)を積層した積層型薄膜三端子セルを構成し、種々の比で混合した同一成分の H₂(g)+CO₂(g) 混合ガスを両電極に流した状態で、直流分極と直流分極化で微少な交流を重畳して行う交流インピーダンス測定を行ってカソード反応特性を評価した。また Pd(H)アノードには H₂(g) を、酸化カソードには CO₂(g)+H₂O(g) 混合ガスを流した二室型セル並びにそのための測定装置を試作した。セルの特徴としては、Pd-H アノード過電圧が非常に小さいことが直流分極並びに交流インピーダンス測定から明らかになり、基本的な設計通りに機能していることが判る。

検討の結果、RF スパッタで作製した薄膜電解質セルは、ピンホールをなくするために 300~500nm 程度の厚さとする必要があること、優勢な伝導イオン種が酸化イオン(O²⁻)であるものと推定された。これは薄膜電解質作製法固有の性質であり、Pulsed Laser Deposition (PLD) 法により 400 付近で成膜した GDC や YSZ が H⁺ イオン伝導を示すことは大きな相違である。これは RF スパッタ法では、粒界が薄膜面に垂直方向に存在するコラム状に成長した組織となっており、膜面を貫通する YSZ 粒バルクの O²⁻ イオン伝導が低密度の粒界を伝導するプロトン(H⁺)伝導に対して優勢であるためと考えられる。CV 測定の結果からは、O²⁻ イオンの移動による酸化 / 還元ピークは観察されなかった。

比較のために高いプロトン伝導性を有する CsH₂PO₄(CDP)焼結体ディスクを用いたバルク電解質セルを用いた測定も行い、明確にプロトン伝導性を示す電解質としての特性を調べた。その結果 200 における薄膜積層セルならびに CDP バルク電解質セルを用いた電気化学測定からは、いずれの触媒電極においても主なカソード反応は水素発生が優勢となり、CO₂ を選択的に水素化できなかった。ガスクロマトグラフによる分析でもアルコール類合成が確認できなかった。

以上の測定結果から、カソード電極側では、様々な方法により作製した金属を含む触媒電極全てにおいて水素の発生反応が優勢であり、電極触媒の種類にかかわらず、金属電極 / 電解質 / 気相の三相界面では、プロトンの還元反応が主たるカソード反応であると結論した。

これらの結果を基にして、新たに反応の空間次元性について以下のように考察した。酸化物担持 Cu 触媒などでは CO₂ 水素還元反応の

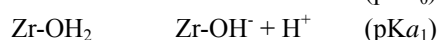
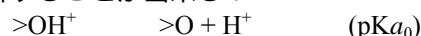
活性点が電解質 / 担持酸化物 / 金属(Cu)電極 / ガス相の 4 相共存点となり、反応サイトの空間密度が非常に小さくなるために反応効率が非常に低くなる。また CDP の場合には、CDP そのものは CsOH がリン酸の一部を中和した弱い酸であるために Brønsted 酸性が高く、炭酸基や表面ギ酸基の選択的吸着が生じなかったためにプロトンと CO₂ の優先的な反応が起こらなかったと考えられる。カソード電極の設計指針としては、電子-プロトン混合イオン伝導性を有する電極により反応活性点の空間次元性を下げて、二次元的な反応場へと空間反応密度を向上させることが重要であるという、反応活性における反応場の空間次元性に関する原則が確認された。

以上の実験的アプローチの結果を基にして、還元ガス存在下でプロトンと電子の混合伝導性を有し、活性電極として期待される TiO₂ ナノバルク体の酸化および還元条件における電気伝導度測定を行い、プロトン伝導に加えて還元条件下では高い電子伝導性が現れることを明らかにした。

理論的アプローチに関しては、ab initio MD(ai-MD)法を用いた非極性の ZrO₂ (110)表面の水和反応に関するシミュレーションが行われ、表面プロトン活性に関する理解が大いに進んだ。酸化物の水和表面では、SiO₂ のような酸性表面から MgO のような塩基性表面まで、酸塩基性の大きく異なる表面でも H⁺ 伝導性が水和する低温領域で見出されているが、これに対する包括的な理解は進んでいない。ai-MD による解析から、水和反応は不飽和結合の Lewis 酸点である Zr-x サイト上に H₂O が非解離的に吸着し、Brønsted 酸である Zr-OH₂ が生成する。これが H⁺ ドナーとなって塩基点である H⁺ アクセプターとして作用する >O サイトに H⁺ を与える。すなわち、以下の反応により解離性吸着が起こる。



この反応は、以下の 2 つの酸塩基対の反応に分解することが出来る。



真因性の平衡では、表面で電気的中性が成立するために表面の酸塩基性を表す電気中性点での pH である pH_{PZC} は、Zr サイトと >O サイトの比率が等しければ、この二つのサイトの酸定数の平均値となる。

$$\text{pH}_{\text{PZC}} = 1/2(\text{p}K_{a0} + \text{p}K_{a1})$$

一方、H⁺ のホッピングの伝導度 σ_{H^+} は、それぞれのサイトのサイト占有率 [Zr-OH₂]、および [Zr-OH] から以下のようになる。

$$\sigma_{\text{H}^+} \propto [\text{Zr-OH}_2] \cdot [\text{Zr-OH}] = \sqrt{D} / (\sqrt{D} + 1)^2$$

$$\text{ただし、} \quad = 10^{\text{p}K_{a1} - \text{p}K_{a0}}$$

すなわち表面の塩基性は両サイトの酸定数の平均値であるが、プロトン遊離に伴うプロトン伝導は両者の酸定数の差に依存するが、表面塩基度とは無関係であるということが判る。これは、以下の吸着種の分配比が酸定

数の差にのみ依存しているということと対応している。

$$[\text{Zr-OH}_2]/[\text{Zr-OH}]=\sqrt{D}$$

すなわち様々な塩基性表面でも解離・非解離吸着種が存在し、両者間でのプロトンホッピングが起こるために、表面プロトン伝導が生じることがはじめて明らかになった。

H28 年度

今年度は、前年度までの検討結果や最近の電解質に関する研究成果より、電子/プロトン伝導性酸化物(アナターゼ型ナノTiO₂)カソード、塩基性でOH⁻イオン伝導と考えられている層状複合水酸化物、強い還元性による高いCO₂還元活性が期待されるヒドリド伝導性電解質を利用するCO₂の電気化学的還元反応について検討を行った。弱い還元性雰囲気でもTiO₂ナノ粒子バルク体が高いプロトン及び電子伝導性を示すこと、TiO₂のバンドギャップを越えるエネルギーの紫外光照射によって新たに高いプロトン伝導性が現れることが前年度の研究で明らかになり、この光電子活性を利用する新しい触媒電極の可能性に関する新しい着想を得た。

メタノール合成に高活性を示すZnO/Cuカソードを参照としてTiO₂/Au系の担持触媒複合カソード/層状複水酸化物(LDH)及び表面プロトン伝導性ナノ粒子YSZ電解質/Pd(-H)アノードからなる薄膜電気化学セルを用い、一室型及び二室型セルを構成して実験を行った。一室型ではH₂(g)+CO₂(g)混合ガスを両極に供給し、二室型ではカソードにCO₂(g)+H₂O(g)混合ガス、PdアノードにH₂(g)を供給し、直流分極特性を200~300で測定して、電気化学的メタノール合成について検討した。得られた結果より、メタノール生成反応に先立って競合する水素発生反応が優先的に進行することが明らかになった。メタノール合成反応はプロトン供給体(電解質)/電子(e⁻)供給体(集電体)/触媒表面/気相の4相界面(4相の接点)でのみ反応が生じる。一方電子伝導体/電解質/ガスが接する三相界面で反応が生じる。H⁺/e⁻混合伝導体を利用して3相/2相界面に反応サイトを拡大した混合伝導性ナノ多孔体TiO₂半導体電極と塩基性電解質を利用しても改善が見られなかったことは、もともと水素発生が熱力学的に有利であることに加えて、水素発生反応の過電圧が小さいためと判断した。

強い還元性を有するヒドリド伝導体を利用することによりその強い還元性を利用することにより水素ガス発生より低い過電圧でCO₂吸着体還元の可能性を追求するため、H₂(g)+Pd(-H)/YSZ(O²⁻+H⁺+e⁻混合伝導体)/多孔質Pt(CO₂(g)+H₂O(g))セルを強電解して供給した酸素プロック/水素可逆電極であるPd電極側では、予想した通りに単結晶YSZからZrH₂が生成した痕跡が確認された。既報のヒドリド伝導体はCO₂と共存できないため、ジルコニアの強電解反応を利用してH⁺を供

給する方法を用い、400でメタノール合成を試みた。しかしながらH⁺供給の場合と同様に水素発生が優勢であり、メタノール合成反応の優先的な進行は確認されなかった。

ab initio MDシミュレーションについては着実に計算が進み、YSZ(110)表面上における表面でのCO₂吸着反応とそれに伴う表面の酸塩基性の変化、及びこれに伴うプロトンのホッピング伝導の低下のメカニズムについて検討し、Lewis酸塩基反応であるCO₂、HCOOH、CH₃OH等の吸着反応の強さと吸着体のBrønsted酸性の相関について検討した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

佐藤龍平, 山崎智之, 山口周, "酸化物表面プロトニクス: 表面プロトン活性とその輸送機構", 電気化学および工業物理化学, Vol.86, pp.35-41 (2018) (査読有)

DOI: 10.5796/denkikagaku.18-FE0007

Ryuhei Sato, Yasushi Shibuta, Fuyuki Shimojo, Shu Yamaguchi, "Effects of CO₂ adsorption on proton migration on a hydrated ZrO₂ surface: an ab initio molecular dynamics study", Phys. Chem. Chem. Phys., Vol.19, pp.20198-20205 (2017) (査読有)

DOI: 10.1039/c7cp01650f

Shu Yamaguchi, "Large, soft, and polarizable hydride ions sneak around in an oxyhydride", Science, Vol.351, No.6279, pp.1262-1263 (2016) (査読有)

DOI: 10.1126/science.aaf3361

Shinya Sugiura, Yasushi Shibuta, Kohei Shimamura, Masaaki Misawa, Fuyuki Shimojo, Shu Yamaguchi, "Role of oxygen vacancy in dissociation of oxygen molecule on SOFC cathode", Solid State Ionics, Vol.285, pp.209-214 (2016) (査読有)

DOI: 10.1016/j.ssi.2015.06.008

Ryuhei Sato, Shohei Ohkuma, Yasushi Shibuta, Fuyuki Shimojo, Shu Yamaguchi, "Proton Migration on Hydrated Surface of Cubic ZrO₂", J. Phys. Chem. C, Vol.119, No.52, pp.28925-28933 (2015) (査読有)

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09026

[学会発表](計21件)

Ryuhei Sato, Yasushi Shibuta, Fuyuki Shimojo, and Shu Yamaguchi, "Ab initio molecular dynamic study about effect of acid-base molecule adsorption on acidity on ZrO₂ surface", 255th ACS National Meeting & Exposition (New Orleans, LA, USA) (2018/3/19).

佐藤龍平, 高村仁, 山口周, "酸化物

ナノ粒子粒界の毛細管凝縮による低温
プロトン伝導の発現", 第 43 回固体イオ
ニクス討論会,(山形県天童市)
(2017/12/05)

山崎 智之,山口 周, "層状複水酸化物
(LDH)中の水酸化物イオン伝導機構の考
察", 第 43 回固体イオニクス討論会,(山
形県天童市)(2017/12/05)

山崎 智之,山口 周, "プロトン伝導体
を用いた CO₂ 電気化学還元セルのカソ
ード電極についての考察", 第 13 回固体
イオニクスセミナー,(宮崎県宮崎市)
(2017/09/12)

Shu Yamaguchi, "Oxide Surface Protonics:
Proton Activity on Hydrated Oxide Surface",
21st International Conference on Solid State
Ionics (SSI-21) (Padova, Italy) (2017/06/22)
Ryuhei Sato, Yasuaki Akao, Shogo Miyoshi,
and Shu Yamaguchi, "Proton conduction in
bulk water along grain boundary cavity of
nano-grained oxides", 21st International
Conference on Solid State Ionics (SSI-21)
(Padova, Italy) (2017/06/22)

佐藤龍平, 澁田 靖, 下條冬樹, 山口
周, "CO₂ 吸着による ZrO₂ 水和表面のプ
ロトン輸送特性の解析", 第 42 回固体イ
オニクス討論会,(愛知県名古屋市)
(2016/12/05)

Keiichiro Honda and Shu Yamaguchi,
"Mixed Proton/Electron Conductivity in
Nano-Grained Bulk Body of TiO₂ Solid
Protonic Conductors and Fuel Cells", 230th
ECS Meeting, PRiME 2016 (Honolulu,
Hawaii, USA) (2016/10/03)

山崎 智之,山口 周, "電気化学的 CO₂
還元によるメタノール合成プロセスの
開発", 第 12 回固体イオニクスセミナー,
(鹿児島県指宿市) (2016/09/27)

Ryuhei Sato, Yasushi Shibuta, Fuyuki
Shimojo, and Shu Yamaguchi, "Ab Initio
Molecular Dynamic Study on Proton
Delocalization and Diffusion on Hydrated
Cubic ZrO₂ (110) Surface Modified by CO₂
Molecules", SSPC-18 (Oslo, Norway)
(2016/09/20)

本多慶一郎,山口 周,三好正悟, "TiO₂
ナノ粒子バルク体における電気伝導特
性の解明", 電気化学会第 83 回大会,(大
阪府吹田市) (2016/03/29)

山崎 智之,山口 周, "コアシェル型
CuO-ZnO を前駆体とする CO₂ 還元触媒
の開発", 第 11 回固体イオニクスセミナ
ー,(静岡県賀茂郡) (2015/08/30)

Shinya Sugiura, Yasushi Shibuta, Kohei
Shimamura, Masaaki Misawa, Fuyuki
Shimojo, and Shu Yamaguchi, "Ab Initio
Molecular Dynamics Simulation of Oxygen
Adsorption and Electron Transfer on SOFC
Cathode", A Solid Oxide Fuel Cells XIV
(SOFC-XIV) (Glasgow, Scotland)

(2015/06/28)

Shu Yamaguchi, "Bulk and Surface Oxide
Protonics for Energy Conversion Devices:
Role of Percolation and Grotthus
Mechanism in Oxide Protonics", 20th
International Conference on Solid State
Ionics (SSI-20) (Keystone, Colorado, USA)
(2015/06/16)

杉浦進弥, 澁田 靖, 下條冬樹, 山口 周,
"SOFC カソード表面における酸素吸
着・電荷移動反応の第一原理分子動力学
法シミュレーション", 日本機械学会第
27 回計算力学講演会,(岩手県盛岡市)
(2014/11/22)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 周 (YAMAGUCHI, Shu)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号: 10182437

(2) 研究分担者

[平成 26-27 年度]

三好 正悟 (MIYOSHI, Shogo)
東京大学・大学院工学系研究科・講師
研究者番号: 30398094