

「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」

平成 27年度採択研究代表者

H27 年度 実績報告書

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

ナノハイブリッド材料創製に基づくクリーンアルコール
合成システムのデザインと構築

§1. 研究実施体制

(1)「山内」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

・高性能電極触媒および PEAECE の開発

(2)「中嶋」グループ

① 主たる共同研究者: 中嶋 直敏 (九州大学工学研究院、教授)

② 研究項目

・PEAECE 用ナノカーボン材料および電解質膜の開発

(3)「Juhász」グループ

① 主たる共同研究者: 中嶋 直敏 (東京工業大学理学院、准教授)

② 研究項目

・計量的手法による PEAECE における反応素過程の解析

§2. 研究実施の概要

我々は、アルコールを電力貯蔵媒体として利用するため、高効率の高分子電解質型アルコール合成電気化学セル (Polymer Electrolyte Alcohol Electrosynthesis Cell, PEAEC) を作製することを目的とする。本年度は、2 価カルボン酸であるシュウ酸を還元して 1 価アルコールであるグリコール酸に効率的に変換するカソードおよび新規アルコール合成触媒の開発を行い、以下のような成果を得た。

高効率シュウ酸還元グリコール酸合成カソードの開発

(1) 基質拡散能を有する金属電極カソードの構築

アルコールの連続合成を可能とする流通式の PEAEC を作製するためには、触媒、基質、プロトンが効率よく会合しつつ、基質が流通可能な MEA を作製する必要がある。そこで、本年度は、メッシュ状の Ti を電極とするカソードの作製を試みた。アルコールに分散した TiO_2 触媒をメッシュに塗布して焼成したカソードを用いてシュウ酸還元を行うと、反応は進行するが、反応効率は低下することがわかった。そこで、ソルボサーマル法により Ti メッシュを Ti 源として TiO_2 を成長させることで、電極と TiO_2 が化学的に結合したカソードを作製した。このカソードでは繰り返しの使用による触媒剥離による劣化が従来品と比べて大きく低減することが明らかとなった。(山内 G)

カソードの効率を向上させるには、 TiO_2 触媒と電極間の電子移動の向上とメッシュ間隙の充填が必要となる。そこで、ナノスケールのメッシュ電極材料であるカーボンナノチューブ (CNT) に TiO_2 を被覆した TiO_2/CNT の作製を試みた。酸化した多層 CNT 上では TiO_2 が 30-40 nm の層を形成していることが明らかとなった。 TiO_2/CNT を塗布した電極を使って、シュウ酸還元を行ったところ、電極の焼成温度によって活性が異なることがわかった。今後、メッシュ電極との複合方法などを検討して更なる活性向上をめざす。(中嶋 G)

さらに、 TiO_2 上でのカルボン酸還元反応過程を解析する上で必要となるソフトウェアとハードウェアのセットアップを行い、計算精度と有効な利用方法の検討を行った。東京工業大学のスーパーコンピュータである Tsubame と研究室に設置されたワークステーションを使って、DFT 法を用いた第一原理計算と DFTB 法による半経験的計算により水溶液中におけるカルボン酸の還元反応素過程およびアナターゼ TiO_2 表面におけるカルボン酸の構造についての情報を得た。今後は、得られたシミュレーション結果の精度を確認し、反応メカニズムを明らかにするつもりである。

(JuhászG)

(2) 反応条件の検討

作製したメッシュカソードを使用して 30 mM シュウ酸水溶液の還元反応を行ったところ、強酸性条件で、91.6% のファラデー効率でシュウ酸の還元が可能であり、収率 98.7% で還元生成物 (グリコール酸の収率: 81.4%) を得られることがわかった。したがって、本研究で作製した TiO_2/Ti メッシュ電極は、非常に優れたグリコール酸合成カソード電極であり、**基質の全量変換が可能**であることが明らかとなった。(山内 G)

(3) 反応物および生成物の検出方法の検討

温和な条件下で連続的にアルコールの電解合成を行うことが可能な装置として、固体高分子膜型燃料電池 (PEFC) の構造を参照した新たな流通式 PEAEC の開発を試みた。カソードとして基質拡散性を有する TiO_2/Ti メッシュ、固体電解質膜として Nafion、アノードとして IrO_2 を塗布したカーボン電極を用い、膜-電極接合体 (MEA) を作製した。作製した MEA を用いてシュウ酸還元を行った結果、グリコール酸の生成を確認することに成功した。これは、**PEAEC の世界初の実証例**である。今後、セル構造を改良して、効率の向上をはかる。

新規アルコール合成触媒の開発

シュウ酸の還元触媒の更なる性能向上を目指して、Ti の同族元素である Zr を混合した Ti-Zr 複合酸化物粒子を調製し、その構造を評価した。XRD 測定の結果から、Zr が固溶したアナターゼ $\text{TiO}_2(\text{Ti}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2, x=0.005-0.15)$ が生成したことを確認した。Zr がアナターゼ骨格に固溶することにより、結晶構造および電子状態が変化し、触媒特性に影響を与えると期待される。今後、複合酸化物触媒の特性を詳細に調べるつもりである。