

**「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」研究領域 領域活動・評価報告書**
—平成29年度終了研究課題—

研究総括 江口 浩一

1. 研究領域の概要

本研究領域は、再生可能エネルギーを安定的・効率的に利用する水素エネルギー社会の実現に向け、再生可能エネルギーを化学エネルギーの貯蔵・輸送の担体となるエネルギーキャリアに効率的に変換し、さらに、エネルギーキャリアから電気エネルギー、水素、動力等を取り出して利用する基礎的・基盤的技術の創出を目指します。そのために、電気化学・触媒化学・材料科学・プロセス工学といった分野の垣根にとられない異分野間の融合型研究を推進します。例えば、風力・太陽光などの再生可能エネルギーを利用してエネルギーキャリアを効率的に直接合成するための電解合成、触媒合成、電極・反応場材料に関する研究、太陽熱・地熱を用いた熱化学プロセスによりエネルギーキャリアを合成するための研究を対象とします。また、エネルギーキャリアを燃料として用い電気エネルギーを取り出す直接燃料電池や、エネルギーキャリアから低温で高効率に水素を取り出す脱水素技術に関する研究も含まれます。

本研究領域では、研究が先行している有機ハイドライド、アンモニアを水素含有率、変換効率、安全性において凌駕する新規エネルギーキャリアの合成・利用に資する先導的な研究を推奨します。一方で、これら既知のエネルギーキャリアを対象とする研究であっても、これまで想定されてきた合成・利用・貯蔵運搬方法とは異なる、新たな着想に基づく独創的な技術であれば、本研究領域の対象とします。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 4 件(内、大挑戦型 0 件)

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は、「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」領域に設けた選考委員 10 名の協力を得て、研究総括が行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準(URL: <http://www.jst.go.jp/pr/info/info1051/sankou2.html>)の他、以下の点を重視した。
 - (1) エネルギーキャリアの新規候補物質や製造方法、利用システムなど、さきがけにふさわしい革新的、挑戦的な課題を重視して採択する。
 - (2) 将来のエネルギーキャリアとしての実現性や、エネルギーシステムへの導入の優位性、将来、量的に許容される可能性も重要視する。
 - (3) さきがけは個人研究を対象としており、エネルギーキャリアの新領域を開拓していく意欲にあふれ、柔軟に対応しながら課題の解決、社会への対応をできる人材育成の可能性も意識する。

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー 3 名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。

選考	書類選考	面接選考	採択数			
			4 件	内訳	3 年型	4 件 (0 件)
対象数	36 件	12 件			4 件	内訳

()内は大挑戦型としての採択数。

※本領域においては、5年型、大挑戦型を公募しなかった。

5. 研究実施期間

平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月(3 年型)

6. 領域の活動状況

領域会議:9 回(CREST との合同領域会議)

研究進捗検討会議:8 回

研究総括の研究実施場所訪問:

小林洋治研究者 2 回、白石康浩研究者 2 回、辻口拓也研究者 2 回、脇坂暢研究者 2 回

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(研究報告会、領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

平成 29 年 11 月 評価会開催

平成 29 年 12 月 研究総括による事後評価

平成 29 年 12 月 被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

- (1) 研究課題等の研究目的の達成状況
- (2) 研究実施体制及び研究費執行状況
- (3) 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)
- (4) 領域会議、さきがけ研究進捗検討会議における発表及び以下の項目
 - 1) 「エネルギーキャリア」としての課題の貢献度とその達成状況
 - 2) 外部発表(論文・口頭発表等)、特許等の研究成果
 - 3) 得られた研究成果の学術及び科学技術への貢献

※該当する成果がある場合には「世界レベルの若手研究リーダーの輩出の観点から、本さきがけ研究が、研究者としての飛躍につながったか(今後の期待を含む)」を加味して評価を行った。

9. 評価結果

本研究領域は、再生可能エネルギーを安定的・効率的に利用する水素エネルギー社会の実現に向け、再生可能エネルギーを化学エネルギーの貯蔵・輸送の担体となるエネルギーキャリアに効率的に変換し、さらに、エネルギーキャリアから電気エネルギー、水素、動力等を取り出して利用する基礎的・基盤的技術の創出を目指しています。平成 26 年度にはメチルシクロヘキサン電解合成、ギ酸燃料電池、アンモニア合成、過酸化水素合成など、エネルギーキャリアとして 4 種の異なる化合物の合成と利用を取り扱った 4 テーマが採択されました。いずれもエネルギーキャリア候補物質、合成手法や触媒がユニークな着想に基づいており、エネルギーキャリア、燃料としての新規な利用法や、合成法を提案したものです。これら 4 テーマが本年度に終了し、下記にその 4 テーマの概要、及び評価結果を記述します。

これらのテーマの内、小林研究者はアンモニア合成に活性を示す新規な触媒の候補物質を見出し、従来にない穏和な条件でも合成することに成功しました。これら触媒は Ru、Fe 等活性種を酸水素化物に担持したもので、さらには酸水素化物や水素化物単独などの新規な触媒群も発見し、その作用機構を明らかにしています。将来の新たなアンモニア合成の可能性と固体触媒の作用機構について学術的発展に寄与するものとして期待されます。

1. 小林 洋治 研究者「酸水素化物による新しいアンモニア合成触媒」

新規なアンモニア合成触媒の開発を試み、酸水素化物が触媒担体、及び触媒自身としてアンモニア合成に利用可能なことを新たに見出した。活性種を Ru とするものについては、酸水素化物として Ti 含有系のみが担体として有効であることがわかった。活性、反応回数、活性化エネルギーなどの速度論的パラメータを網羅的に明らかにし、反応機構を考察した。酸水素化物を担体とする触媒ではヒドリド種の増加によって H₂ 分圧に対する反応回数が大きく変化する。この結果、一般の Ru 触媒で問題となる水素被毒が著しく軽減される特徴的

な挙動を見出し、本触媒系が従来と異なる条件下でのアンモニア合成に有効となる可能性を示している。また、担体として用いる ABO_3 ペロブスカイト構造の A サイト原子が電子供与性、同位体交換活性などへ与える影響を明らかにし、担体の塩基性が活性に強く影響することを指摘した。無担持の $BaTiO_{2.5}H_{0.5}$ 、及び TiH_2 が単独でも長期間安定な NH_3 合成触媒として働くことを発見した。これらの Ti 系酸水素化物、あるいは水素化物は従来から知られている Ru、Fe などの活性種を含まない新規な触媒群であり、新たな触媒の領域を開拓するものである。本研究で発見された触媒は、実用化を将来見通せるレベルの活性であり、今後アンモニアのエネルギーキャリアとしての新用途が開拓されれば十分に触媒の候補材料となりうる。Ti 含有系固体触媒はヒドリド種の存在により活性が付与されることがわかっており、本触媒の動作メカニズムとして、 N_2 分子乖離段階前での水素化や格子中の水素による反応などの可能性が示唆されており、機構面での学術的なインパクトも高いといえる。

2. 白石 康浩 研究者「太陽光により水と酸素から過酸化水素を合成する革新的光触媒の開発」

過酸化水素を光触媒反応により水と O_2 から製造する方法として、励起電子による O_2 の二電子還元 ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$) を検討した。本研究では当初、グラファイト状窒化炭素 ($g-C_3N_4$) が O_2 を選択的に二電子還元する特性を見出し、触媒設計による光触媒活性の向上を進めた。 $g-C_3N_4$ 自体は水の酸化に対して低活性であったため、電子受容性のピロメリト酸ジイミド (PDI) などの芳香族イミド種のドーピングにより、高い効率で過酸化水素が生成することを示した。また、還元型酸化グラフェン (rGO) と窒化ホウ素 (BN) の複合により、励起電子および正孔を、それぞれ rGO および BN へ移動させて電荷分離を向上させ $g-C_3N_4/PDI-rGO-BN$ 触媒とすることによって、粉末光触媒反応における最高効率 (0.27%) を達成した。このように、触媒の改良によって徐々に光触媒反応による過酸化水素合成の活性並びに効率を向上させた成果は注目される。さらに、目標とする 2% の変換効率の達成に向け、レゾルシノールホルムアルデヒド (RF) 樹脂を、酸触媒 (シュウ酸) 存在下で合成した触媒では、バンドギャップの低下 (長波長吸収) と高導電性の発現により、0.83% の変換効率で過酸化水素を生成させた。この樹脂触媒はこれまでに用いられたことのない新規な材料であり、光触媒活性の発見は注目される。さらに、炭素粒子と RF 樹脂の複合により O_2 の二電子還元選択性を向上させ、1.20% の極めて高い変換効率で過酸化水素を生成できることを明らかにした。上述のように目標とする変換効率 2% に向かって着実に光触媒性能は向上しており、1% を超える変換効率で過酸化水素を合成するメタルフリー光触媒の開発が可能であることを明らかにした。

3. 辻口 拓也 研究者「固体高分子形燃料電池の代替を実現する直接ギ酸形燃料電池の開発」

本研究ではギ酸をエネルギーキャリア候補物質として捉え、直接ギ酸を供給して燃料とする燃料電池 (DFAFC) の高性能化について検討した。DFAFC の高温 ($70^\circ C$) での運転時における阻害因子を解析し、アノードの物質移動に起因する過電圧及びアノードの活性化過電圧の低減が重要であることを明らかにした。アノード触媒開発においては、活性化過電圧の低減に向けて、新たな触媒担体として微粒子埋没カーボンナノファイバーを提案し、その最適化に取り組んだ。その結果、 SiO_2 やカーボンブラックを埋没させたカーボンナノファイバー触媒担体の粒子含有量を最適化することによって、従来の 3 倍を超えるギ酸酸化活性を得ることに成功した。また、薄層触媒層を作製するために、担体へ触媒を担持する際の超音波処理の最適化による高担持触媒の作製にも取り組み、高担持量の Pd/C を作製することに成功した。作製した触媒がギ酸電気化学酸化に対して、十分高い活性を有している点は注目される。セルの開発においては、濃度過電圧の改善に向けて超音波スプレー法を用いた触媒層の形成に組み込み、既存の方法に比べて触媒層の厚さの低減を可能にした。また、物質移動過電圧の削減のために、数値解析を用いた電極内部の物質移動現象の可視化に組み込み、燃料の供給と生成気体の排出をいずれも促進可能な電極設計指針を得ることに成功した。DFAFC の高出力化に向けて、触媒の開発はおおよそ目標通りに進行したが、高出力が得られる DFAFC セルの開発は未達成である。今後、得られた電極設計指針をもとに高出力 DFAFC を作製することができると期待している。

4. 脇坂 暢 研究者「液-液-固三相界面構造を制御した有機ハイドライド電解合成」

本研究はエネルギーキャリア物質と考えられているメチルシクロヘキサン (MCH) を原料物質であるトルエンから電解によって水素化して直接合成することを目的とする。硫酸/トルエン系マイクロエマルジョンの相分離構造を利用した新規なトルエンの電解水素化を試みた。このようなエマルジョンを用いた電気化学合成の例は少なく、またエネルギーキャリア物質の合成に利用した例はなく新規性がある。本研究では実際に過剰油相から目的の生成物である MCH を回収することに成功した。前例のない新規な反応系であることから、支持電解質の種類・濃度、界面活性剤のタイプ・鎖長、補助界面活性剤の種類・添加量を逐一検討し、本反応

に最適な系を絞り込んだ。高表面積を有する電極触媒の作製について検討し、Ti 網担体を用いた Pt 黒電極触媒を作製することによって、高伝導性を維持しつつ Pt 量の低減を可能にした。当初、トルエンの分解反応や水素生成反応が進行したが、H 型セルを用いた静置定電流電解において、電解電流は十分ではないもののトルエン/MCH 変換反応のファラデー効率 100%を達成した。マイクロエマルジョンが反応場として働くことを明らかにしただけでなく、電解反応機構の解析を進め、電極表面上における水素付加反応機構、マイクロエマルジョン中の物質輸送、電極近傍の三相界面構造が及ぼす影響について明らかにした。これらの新しい知見から、酸性電解質中におけるトルエン電解合成に最適なマイクロエマルジョンのタイプ、電極構造および担体の種類が明らかになり、活性な反応場と電極材料に関する今後の開発指針を得た。高電流密度を達成するために、回転ディスク電極による速度論パラメータの評価ならびにフローセルによる試験を行っている。このような一連の結果によりマイクロエマルジョンを用いた電気化学反応器の可能性を示すことができた成果は大きい。

10. 評価者

研究総括 江口 浩一 京都大学 大学院工学研究科 教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 30 年 3 月末現在)

秋鹿 研一 東京工業大学 名誉教授

岡田 佳巳 千代田化工建設(株) 技術開発ユニット/水素チェーン事業推進ユニット 技師長

酒井 夏子 産業技術総合研究所 イノベーション推進本部産学官・国際連携推進部 部長

堤 敦司 東京大学 生産技術研究所 特任教授

出来 成人 神戸大学 名誉教授

増田 隆夫 北海道大学 大学院工学研究院 教授

松本 信一 トヨタ自動車(株) 未来創生センター プロフェッショナルパートナー

水野 雅彦 住友化学(株) 石油化学品研究所 上席研究員

村田 謙二 エネルギー総合工学研究所 プロジェクト試験研究部 参事

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 教授

※平成 25 年 6 月～平成 27 年 4 月まで参画

(参考)

件数はいずれも、平成 30 年 3 月末時点。

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	0	19	19
口頭	68	19	87
その他	2	0	2
合計	70	38	108

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
3	2	5

(3) 受賞等

- ・白石 康浩
第 117 回触媒討論会学生ポスター発表賞(H28.9)
- ・辻口 拓也
化学工学会第 80 年会 学生賞銅賞(H27.3)
化学工学会第 81 年会 最優秀学生賞(H28.3)
- ・脇坂 暢

電気化学会 北陸支部秋季大会 優秀発表賞(H29.11)

(4)招待講演

国際 6件

国内 6件

別紙

「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」領域
事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

(3年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成30年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
小林 洋治 (兼任)	酸水素化物による新しいアンモニア合成触媒 (京都大学大学院工学研究科)	京都大学大学院工学研究科 講師 (同上)	45
白石 康浩 (兼任)	太陽光により水と酸素から過酸化水素を合成する革新的光触媒の開発 (大阪大学太陽エネルギー化学研究センター)	大阪大学太陽エネルギー化学研究センター 准教授 (同上)	44
辻口 拓也 (兼任)	固体高分子形燃料電池の代替を実現する直接ギ酸形燃料電池の開発 (金沢大学理工研究域)	金沢大学理工研究域 准教授 (同上 助教)	44
脇坂 暢 (兼任)	液-液-固三相界面構造を制御した有機ハイドライド電解合成 (富山県立大学工学部)	富山県立大学工学部 准教授 (山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター 特任准教授)	33

研究報告書

「酸水素化物による新しいアンモニア合成触媒」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月

研究者: 小林 洋治

1. 研究のねらい

水素キャリアとして注目されているアンモニアガスの合成・分解は触媒によって行われているが、その技術はここ 100 年間さほど大きな変化はなかった。申請者は 2012 年に、ヒドリド(H)を含んだ酸化物、「Ti 系酸水素化物」という新物質群を報告した。酸化物格子中の H は脱離が容易であり、それにより Ti サイトが不飽和配位中心となり、N₂、H₂、様々なガス分子と反応する。また、H は通常では極めて塩基性が強い化学種である。本研究では、これらの特徴を持つ酸水素化物が、NH₃ 合成反応にどのように機能し、どの程度まで活性・組成範囲を拡張できるか、探求することが目的である。詳細に分けると、本研究には以下の研究課題に分けられる:

1. 高活性メカニズムの解明

酸水素化物の塩基性(電子供与性)・アニオン拡散能を仮説とし、メカニズムを解明する実験を行う。

2. メカニズム解明で得られた知見をもとにしたさらなる活性向上・新触媒開発

酸水素化物と担持金属の電子的な「相性」、アニオン拡散の最適化を考慮し、さらに多くの高活性な触媒系を見つける。

3. 挑戦的な展開

ガス分子と直接やりとりをする酸水素化物の性質を活かし、Ru, Fe, Co などの金属粒子無担持触媒を実現する。

2. 研究成果

(1) 概要

酸水素化物を担体、及び触媒自身としてアンモニア合成に用いることが可能なことを詳細に証明できた。酸水素化物の組成に関しては、Ti 系のもののみが担体・単体触媒として活性を有することがわかり、Ti 系の特殊性が明らかになった。Ru, Fe, Co を担持した場合には Ru が一番高活性であったが、Fe, Co では担体に H を固溶させることにより活性が相対的に数十から数百倍向上し、Fe, Co も有効に利用できることがわかった。

Ru, Fe, Co の担持系において、反応次数・活性化エネルギーを、酸化物を担体とする系と比較すると、Ru 触媒では水素被毒がなくなり、Fe, Co 系では活性エネルギー、及び N₂ に対する反応次数がおよそ半減することがわかった。また、ABO₃ ペロブスカイト構造の A サイトカチオンの選択も活性に影響を及ぼすことがわかった。Ba が Sr, Ca に対して優位であったため、A サイト原子の塩基性も影響していると思われる。

酸水素化物の水素交換を定量評価する手法を開発できたが、(酸)水素化物触媒の活性の詳細なメカニズムまで研究期間内に明らかにすることはできなかった。しかし、研究期間の

終盤では、無担持の BaTiO_{2.5}H_{0.5}、及び TiH₂ が単独でも長期間安定な NH₃ 合成触媒として働くことを発見した。Ti が活性点となる固体触媒は今まで例がなかったが、これがヒドリド種の存在により可能であることがわかった。本触媒の考えられるメカニズムとして、N₂ 分子乖離段階前での水素化、あるいは格子中の水素による反応(H ベースの Mars van Krevelen 機構)、など従来の固体触媒には見られなかった可能性が示唆されており、学術的なインパクトは高い。

(2) 詳細

目的 1: 高活性メカニズムの解明

○ 活性化エネルギー、反応次数

本プロジェクト開始時に、Ru/BaTiO_{3-x}H_x 触媒が、H⁺ の存在により活性が 7~8 倍向上することはわかっていた。他触媒と多角的に比較し、反応機構・H⁺ の役割を明らかにするため、まずは触媒を評価するパラメータである活性化エネルギー、及び反応次数を求めた(図 1 参照・図には後述の結果も合わせて掲載)。

その結果、Ru/BaTiO_{3-x}H_x 触媒に関しては、H⁺ の有無により H₂ に対する反応次数が大きく変化し、水素被毒に強い触媒であることが判明した。この理由は依然として明らかになっていないが、担体内・表面の水素拡散が加速された可能性がある。また、後述のように、Fe を担持した場合は、N₂ に対する次数、及び活性化エネルギーが大きく減少することがわかった。通常の触媒では担体からの電子供与・相関して塩基性が強く関連しており、この後の塩基性の評価・アニオン拡散パスの検証実験につながるデータとなった。

○ 塩基性の評価

塩基性・電子供与性に関する酸水素化物担体(BaTiO_{3-x}H_x)の評価を様々な実験的方法で試行したが、様々な事情により明確に求められなかった。CO₂-TPD、N₂ 吸着 IR、CO 吸着 IR、

¹⁵N₂/¹⁴N₂ 同位体平衡化反応、1-ブテン異性化反応を行なった。一連の吸着プローブ分子の IR 測定に関しては試料の強い吸収のため測定が困難であり、他の手法では 400°C 以上では格子ヒドリドが脱離してしまう困難が生じた。

これに対して、より単純化された系 TiH₂ に関しては、理論計算による予備的結果として、ヒドリドによる電子供与性はあまりないことがわかった。

○ アニオン拡散パスの検証

アニオン拡散パスの検証として、初年度にアンモニア合成条件中の同位体置換を行

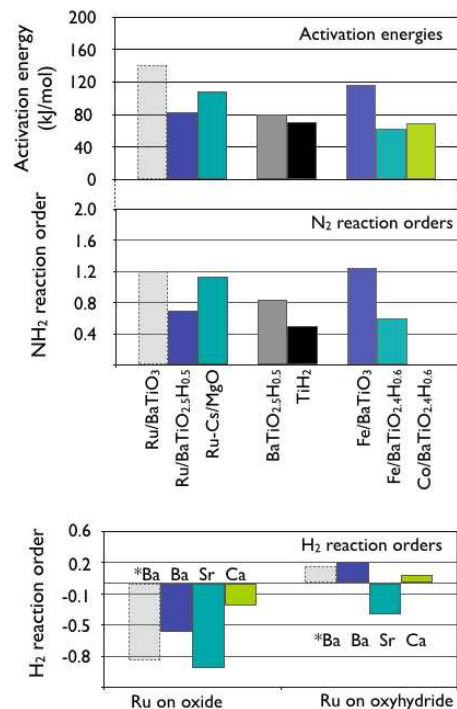


図 1. 各種酸水素化物の NH₃ 合成における活性化エネルギー・反応次数 (400°C・5 MPa)

う速度論的実験(SSITKA)を行なった。50 気圧下、 $^{15}\text{N}_2/^{14}\text{N}_2$ 気流を切り替え、 $^{15}\text{NH}_3 \rightarrow ^{14}\text{NH}_3$ への生成物の置換を時間ごとに追いつき、Ru/BaTiO₃, Ru/BaTiO_{3-x}H_x 触媒に対してその挙動を正確に数値解析した。その結果、担体内の拡散寄与と思われる効果が確認されたが、両触媒に少なからず確認されたため、明確な違いとは断定できなかった。

先述の実験は N 種の拡散を探る実験であり、H/D で同様の実験・解析を行うと強い同位体効果を考慮する必要がある。よって、H 種に関しては、違う実験を設定し、酸水素化物内の H/D 交換に関する活性化エネルギーを直接評価する手法を開発した。バルク格子の H/D 交換は拡散律速であるため、この活性化エネルギーは格子中のヒドリド拡散の活性化エネルギーである。アンモニア合成触媒の活性因子に直接的につながる結果は得られなかったが、DFT 計算との比較の結果、ホッピング経路の予測が可能となり、今後も様々な酸水素化物へ応用可能な手法として Chemistry of Materials 誌に出版された[5. 論文 1.参照]。

目的 2: メカニズム解明で得られた知見をもとにしたさらなる活性向上・新触媒開発

○ Ti 系担体(A サイト置換体)

本研究の開始時には BaTiO_{3-x}H_x の高活性が明らかになっていた。通常の酸化物 BaTiO₃ も担体としては比較的活性は高いが、それは Ba による塩基性のためと思われる。もし酸水素化物 ATiO_{3-x}H_x 担体において活性が横並びであれば、H が担体の塩基性を担う仮説が成り立つので、A サイトを Ca, Sr, Ba に置換した酸水素化物を担体として活性比較した。その結果、ヒドリド体は軒並み活性が向上したものの、依然として Ba の酸水素化物体の活性が高かった。言い方を変えると、Ru 担持の場合、H だけではなく、A サイト(おそらくその塩基性)も重要であることがわかった。

○ 担持金属

本研究では担持金属を Ru だけではなく、Fe, Co にも置換した。活性としては Ru が最高であったが、Fe, Co は酸化物担体では活性が低いものの、H を固溶させることにより相対的には活性が 70~400 倍向上し、Fe などの安価な金属でも Ru に匹敵する活性レベルが示せた。反応回数も、Fe ではヒドリド効果は N₂ の反応回数・活性化エネルギーを大きく変えた。さきがけ研究開始以前に出願した Ru 担持系に関する国内特許に、Fe, Co 担持系に関する成果を実施例として追加して PCT 出願を行なった[5. 特許 1.参照]。

○ 非 Ti 系担体

ATiO_{3-x}H_x 酸水素化物以外にも、試した酸水素化物担体を列挙すると Ru/SrCrO₂H, Co/LaSrCoO₃H_{0.7}, Ru/BaVO₂H, Ru/TiH₂ があるが、どの活性も Ru/BaTiO_{3-x}H_x を上回るできなかった。現在のところ、酸水素化物触媒担体の活性を引き出す要因の一つに Ti があると考えられる。

○ その他活性向上に関して

Ru の担持方法・ヒドリド量を最適化して、活性の向上に努めた。Ru 担持料の制御により、最高活性が 28 mmol·g⁻¹·h⁻¹ から 40mmol·g⁻¹·h⁻¹ に向上した。

目的 3: 挑戦的な展開

○ 考察・理論の体系化

研究計画では、酸水素化物触媒で共通するヒドリド由来の活性発現メカニズムを明らかにし、これを他の組成探索・活性向上に結びつける予定であった。反応次数、活性化エネルギーなどの触媒パラメータは得られたものの、もっと深く切り込んだ「なぜ酸水素化物触媒は活性が高いのか」に答えられる全体理論を構成するには至らなかった。しかし、Ti が重要であること、Ru 担持では水素の拡散(巨大スピルオーバー効果)により水素被毒がなくなること、Fe 担持の場合は活性化エネルギー(および N_2 に対する反応次数)が大きく減少し、活性が数十倍上がることがわかった。

○ 担持金属フリー触媒

本研究の終盤で、Ru, Fe, Co などを担持せずとも、 $BaTiO_{2.5}H_{0.5}$, TiH_2 のみでもアンモニア合成反応が持続的に進行することがわかった。通常、scaling rule によりアンモニア合成反応に有効な金属元素は限られており、Ti は Ti-N 結合が強すぎるため不活性であるとされてきた。活性が担持触媒と比べてまだ低い、新触媒群の足がかりができた[5. 論文 2. 参照]。また、上記の内容について国内特許を出願した。

3. 今後の展開

今後は Ru, Fe, Co 無担持 Ti-H 系触媒のメカニズムを明らかにし、活性を実用レベルまであげることに専念する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

研究目的に対しては、達成できた項目・できなかった項目が混在した。酸水素化物触媒担体の探索に関しては、Ru, Fe, Co 担持系、A-サイト置換体、Cr 酸水素化物、Co 酸水素化物、V 酸水素化物、と探索し、Ti 系に関しては活性・反応次数活性化エネルギー、とほとんどのパラメータを網羅した。定性的には Ti が重要な要素であることや、Ti-H 系は Ru, Fe, Co なしでも活性をもつという学術的に大きな成果は得られた。これに対して、探索した範囲内ではさらに高い活性は観測されず、詳細なメカニズムを探る実験(塩基性・電子供与性評価、同位体実験など)では明確な答えは研究期間内には出なかった。

ただし、詳細なメカニズムは完全に解明されずとも、触媒系の探索・反応状のキャラクタリゼーション(次数など)、実用化へのプッシュは同時並行で十分可能であり、本研究の開始点となった $BaTiO_{2.5}H_{0.5}$ の担体効果、自身の触媒効果に関しては今後の発展のための起点を定義できた。Ru/Fe 担持系ではもう一段活性が上がれば実用化レベルになるという、企業所属の領域アドバイザーからのコメントをいただいている。学術的にはヒドリド含有物質が、従来は考慮しなかった元素組成まで触媒になることを証明しており、今後の波及効果はこの両方面でそれなりに期待できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

新規なアンモニア合成触媒の開発を試み、酸水素化物が触媒担体、及び触媒自身としてアンモニア合成に利用可能なことを新たに見出した。活性種をRuとするものについては、酸水素化物としてTi含有系のみが担体として有効であることがわかった。活性、反応次数、活性化エネルギーなどの速度論的パラメータを網羅的に明らかにし、反応機構を考察した。酸水素化物を担体とする触媒ではヒドリド種の増加によってH₂分圧に対する反応次数が大きく変化する。この結果、一般のRu触媒で問題となる水素被毒が著しく軽減される特徴的な挙動を見出し、本触媒が従来と異なる条件下でのアンモニア合成に有効となる可能性を示している。また、担体として用いるABO₃ペロブスカイト構造のAサイト原子が電子供与性、同位体交換活性などへ与える影響を明らかにし、担体の塩基性が活性に強く影響することを指摘した。無担持のBaTiO_{2.5}H_{0.5}、及びTiH₂が単独でも長期間安定なNH₃合成触媒として働くことを発見した。これらのTi系酸水素化物、あるいは水素化物は従来から知られているRu、Feなどの活性種を含まない新規な触媒群であり、新たな触媒の領域を開拓するものである。本研究で発見された触媒は、実用化を将来見通せるレベルの活性であり、今後アンモニアのエネルギーキャリアとしての新用途が開拓されれば十分に触媒の候補材料となりうる。Ti含有系固体触媒はヒドリド種の存在により活性が付与されることがわかっており、本触媒の動作メカニズムとして、N₂分子乖離段階前での水素化や格子中の水素による反応などの可能性が示唆されており、機構面での学術的なインパクトも高いといえる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Tang, Y. Kobayashi, K. Shitara, A. Konishi, A. Kuwabara, T. Nakashima, C. Tassel, T. Yamamoto, H. Kageyama, "On hydride diffusion in transition metal perovskite oxyhydrides investigated via deuterium exchange", *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, 8187-8194.
2. Y. Kobayashi, Y. Tang, T. Kageyama, H. Yamashita, N. Masuda, S. Hosokawa, H. Kageyama, "Titanium-based hydrides as heterogeneous catalysts for ammonia synthesis", *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 18240-18246.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 3 件

1.

発 明 者: 陰山 洋、小林 洋治、増田 直也、細野 秀雄
発明の名称: アンモニアの合成触媒及びアンモニア合成方法
出 願 人: 東京工業大学、京都大学
出 願 日: 2015/1/9
出 願 番 号: PCT/JP2015/50545

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 招待講演

Yoji Kobayashi, Chemical applications of hydride lability in titanium oxyhydride, E-MRS, Lyon, 2015/5/15



2. 招待講演

Yoji Kobayashi, Ammonia synthesis from the oxyhydride $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$, IRCELYON, Paris, 2015/5/18

3. 招待講演

Yoji Kobayashi, Ammonia synthesis with new oxyhydride catalysts, IRCELYON, Lyon, 2015/5/19

4. 招待講演

Yoji Kobayashi, Hydride as a labile ligand in solid state chemistry and catalysis, MRSEC Seminar, Pennsylvania, 2016/6/15

研究報告書

「太陽光により水と酸素から過酸化水素を合成する革新的光触媒の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月

研究者: 白石 康浩

1. 研究のねらい

過酸化水素は、常温・常圧下で液体であるため貯蔵・輸送が比較的容易である。また、水素型燃料電池と同等の出力電圧を示すため、直接発電が可能な新たなエネルギーキャリアとして注目を集め始めている。過酸化水素は、工業的にはアントラキノン法により製造されるが、水素を大量に消費する。そのため、過酸化水素をエネルギーキャリアとして用いるには、地球上に豊富に存在する入手容易な原料から持続可能エネルギーにより合成する必要がある。本研究では、太陽光エネルギーにより水と O_2 から過酸化水素を製造する革新的光触媒の開発を目的とした。有機半導体を基盤とするメタルフリー粉末光触媒を開発し、光励起により生成した正孔による水の酸化 ($H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-$) と励起電子による O_2 の二電子還元 ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$) を進めて過酸化水素を製造する ($H_2O + 1/2O_2 \rightarrow H_2O_2$) 新技術の開発に挑戦した。本方法が実現できれば、水と O_2 を原料として持続可能エネルギーにより、燃料電池発電が可能なエネルギーキャリアを直接合成することが可能であり、工業体系を革新するゲームチェンジングテクノロジーとなる。さらに本反応 ($H_2O + 1/2O_2 \rightarrow H_2O_2$) は、エネルギー獲得型のアップヒル反応 ($\Delta G^\circ = 117\text{kJ mol}^{-1}$) であり、太陽光エネルギーを化学エネルギー(過酸化水素)として蓄積する人工光合成反応である。人工光合成は、太陽光発電、太陽熱発電、バイオマスに次ぐ第四の非化石燃料依存型のエネルギー製造技術として注目され、40 年以上前から水の完全分解 ($H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$; $\Delta G^\circ = 117\text{kJ mol}^{-1}$) を中心に研究が進められている。しかし、効率の指標となる太陽エネルギー変換効率[(%) = 照射光エネルギーのうち化学エネルギーに変換された割合]は、現状では 0.2% 以下であり、最大で 2% の効率を示すバイオマスと比較して著しく低い。それゆえ、人工光合成の実現には活性向上が最大の課題である。本研究では、バイオマスの太陽エネルギー変換効率(2%)を超える高効率過酸化水素製造を進めるメタルフリー有機半導体光触媒の設計・開発に挑戦した。これらの研究を通して、水と O_2 から過酸化水素を製造する光触媒技術を新たな過酸化水素合成法として位置付けるほか、人工光合成反応のエネルギー製造技術としての実現可能性を引き上げることを目的とした。

2. 研究成果

(1) 概要

光触媒反応により水と O_2 から過酸化水素を製造するには、正孔による水の酸化 ($H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-$) と励起電子による O_2 の二電子還元 ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$) を進める必要がある。本研究では、独自に見出した、グラファイト状窒化炭素 ($g-C_3N_4$) が O_2 を選択的に二電子還元する特性を利用する触媒設計を進めた。 $g-C_3N_4$ は水の酸化に対して低活性であるため、電子受容性の芳香族イミドをドーピングして価電子帯レベルをポジティブシフトさせる方法に取り組んだ。ピロリト酸ジイミド、ビフェニルジイミド、またはメリト酸トリイミドのドーピングにより、

天然植物の光合成における平均太陽エネルギー変換効率(0.1%)を上回る効率で過酸化水素が生成することを示した。また、還元型酸化グラフェン(rGO)と窒化ホウ素(BN)の複合により、励起電子および正孔を、それぞれ rGO および BN へ移動させて電荷分離を向上させ、粉末光触媒による人工光合成反応における最高効率(0.27%)を達成できることを示した。

さらに、目標とする 2%の変換効率の達成に向け、水の酸化と O₂ 還元を劇的に進める有機半導体を開拓した。汎用のレゾルシノールホルムアルデヒド(RF)樹脂を、塩基触媒(アンモニア)存在下で高温水熱処理(~250 °C)する独自の方法により合成すると、半導体特性が発現することを見出した。レゾルシノールと自発的に生成したキノイド間のドナー-アクセプター相互作用により半導体バンド構造が形成されること、ならびに変換効率 0.69%で過酸化水素を生成することを明らかにした。また、酸触媒(シュウ酸)存在下で合成した RF 触媒ではリジッドな骨格構造が形成され、バンドギャップの低下(長波長吸収)と高導電性の発現により、0.83%の変換効率で過酸化水素を生成させた。さらに、RF 触媒へのフェノール誘導体の導入やポリチオフェンのドーピングにより導電性を向上させ、1.1%を超える効率で過酸化水素を生成させることが可能であった。また、炭素粒子と RF 樹脂の複合により O₂ の二電子還元選択性を向上させ、1.20%の変換効率で過酸化水素を生成できることを明らかにした。

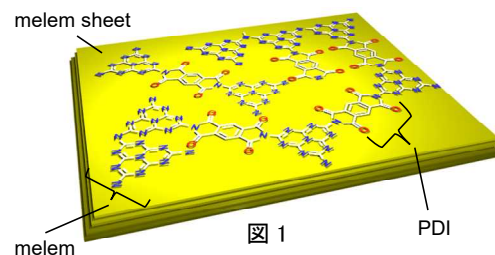
上述の研究では目標とする変換効率 2%は達成できていないが、1%を超える変換効率で過酸化水素を合成するメタルフリー光触媒の開発が可能であることを明らかにした。それゆえ本研究成果は、過酸化水素製造が有力な人工光合成反応となることを実証した成果と言える。

(2) 詳細

(A) グラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)光触媒

光触媒反応により水と O₂ から過酸化水素を製造するには、正孔による水の酸化($\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$; 1.23 V vs NHE)と励起電子による O₂ の二電子還元($\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; 0.68 V)を進める必要がある。通常の光触媒は、一電子還元や四電子還元を優先的に進めてしまうため、過酸化水素を生成させることは困難である。本研究では、独自に見出した、グラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)が O₂ を選択的に二電子還元する特性(*ACS Catal.* **3**, 2222 (2013))を利用する触媒設計を進めた。

g-C₃N₄は水の酸化に対して低活性である。そのため、電子受容性の芳香族イミドをドーピングし、価電子帯レベルをポジティブシフトさせる方法に取り組んだ。メレムとピロメリト酸無水物の加熱焼成によりピロメリト酸ジイミドを導入した g-C₃N₄/PDI 触媒では、O₂ の高い二電子還元選択性(90%)を保ったまま水の酸化を進めることが可能であり、太陽エネルギー変換効率 0.1%と、天然植物の光合成における平均変換効率と同等の効率で過酸化水素が生成することを見出した[5. 論文 1.参照]。



活性はドーピングするイミドの種類により変化し、ピフェニルジイミドをドーピングした g-C₃N₄/BDI 触媒では 0.13%[5. 論文 3.参照]、メリト酸トリイミドをドーピングした g-C₃N₄/MTI 触媒では 0.18%[5. 論文 4.参照]まで効率が向上した。また、助触媒として還元型酸化グラフェン(rGO)を複合化し

た $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PDI-rGO}$ 触媒では、半導体部位 ($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PDI}$) の励起電子が rGO へ移動することによる効率のよい電荷分離と、rGO 上での O_2 の選択的な二電子還元により、変換効率 0.20% を達成した[5. 論文 2.参照]。この値は、粉末光触媒による人工光合成反応(水分解)における最高効率(Maeda, K., Domen, K. et al. *Nature* **440**, 295 (2006))と同等である。さらに、窒化ホウ素(BN)とrGOを複合化した $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PDI-rGO-BN}$ 触媒では、正孔の捕捉により電荷分離がさらに向上し、変換効率は 0.27%まで向上した[5. 論文 6.参照]。

(B)レゾルシノール-ホルムアルデヒド(RF)樹脂光触媒

上述の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 触媒は、粉末光触媒による人工光合成反応としては最大の変換効率で過酸化水素を生成するが、目標値(2%)に向けては大幅な活性向上が必要である。それゆえ、水の酸化と O_2 還元を劇的に進める新たな有機半導体の開拓を並行して進めた。レゾルシノール-ホルムアルデヒド(RF)樹脂は、プラスチック、鋳型、塗料など様々な用途に用いられる汎用の樹脂である。通常、RF樹脂は、塩基触媒(Na_2CO_3)存在下、水溶液中でレゾルシノールとホルムアルデヒドを 100°C 程度で加熱して合成する。本研究では、アンモニアを塩基触媒として高温水熱処理($\sim 250^\circ\text{C}$)する独自の方法によりRF樹脂を合成すると、半導体特性が発現することを見出し、極めて高い変換効率で過酸化水素を生成することを明らかにした。

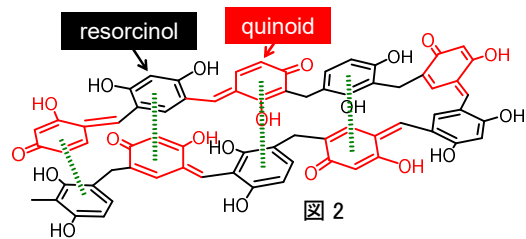


図 2

合成した RF 触媒はメチレンを主リンカーとした架橋構造をとる(図 2)。高温処理により、レゾルシノールと脱水素により生成したキノイド間のドナー-アクセプター相互作用により樹脂全体が電荷移動状態を形成する。この電荷移動吸収帯の縮重により半導体バンド構造が形成される。本方法により合成した RF(base)触媒はn型の半導体特性を示し、水の酸化と O_2 還元を進める理想的なバンド構造を示す(図 3)。本触媒は高い導電性を示し、変換効率 0.69%で過酸化水素を生成することを見出した。

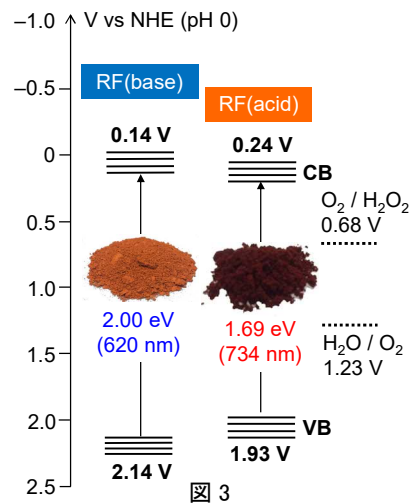


図 3

また、酸触媒(シュウ酸)存在下での水熱処理により合成した RF(acid)触媒は、図 3 のように 700 nm 以上の近赤外光を吸収し、RF(base)触媒を上回る 0.83%の変換効率で過酸化水素を生成することを見出した。この高活性は樹脂の生成過程による。塩基触媒では付加反応により架橋が進むため、一旦ジメチルエーテルがリンカーとなる。続く熱分解によるメチレン生成、脱水素によるキノイド生成により樹脂が生成するが、熱分解により骨格が歪みランダムな構造となる。一方、酸触媒では縮合反応により架橋するため、メチレンが最初からリンカーとなる。そのため、熱分解の過程は入らず、リジッドな構造となる。その結果、強い π スタッキングと π 共役伸長により、バンドギャップの低下(長波長吸収)と高導電性が発現する。これが高活性の要因であることを種々の分析により明らかにした。上述の内容について国内および国際特許出願を行った。

また、レゾルシノールにドナー性・アクセプター性の異なるフェノール誘導体(5~10%)を混合してRF(acid)触媒を合成すると、活性が向上することを見出した。特に、フェノールを5%混合した場合には、1.12%の変換効率で過酸化水素を生成した。この効率は、人工光合成(水分解)反応としては最大効率(1.1%)を示す、堂免らの開発したRuO_x/BiVO₄:Mo-Au-SrTiO₃:La,Rh/Ru-Cr₂O₃光触媒パネル(Wang, Q., Domen, K. et al. *Nat. Mater.* **15**, 611 (2016))に匹敵する効率である。フェノール由来のキノイドはレゾルシノール由来のキノイドに比べ強いアクセプター性をもつ。そのため、より強い電荷移動状態が形成され高導電性を示すと考えられる。

RF光触媒はn型半導体であるため、電子がメインキャリアとなる。それゆえ、電子ドナーとなるドーパントを添加(n型ドーピング)してキャリア濃度を増加させ、導電性を向上させる方法を導入した。レゾルシノール、ホルムアルデヒド、酸触媒、ならびにドーパントを含む水を水熱

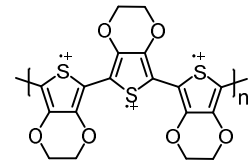


図4 PEDOT

処理してRF(acid)触媒を合成した。導電性有機高分子であるポリチオフェンがn型ドーパントとして機能することを見出し、大幅に導電性を向上させることを明らかにした。中でも、太陽電池におけるホール輸送層として近年注目を集めているPEDOT [= poly(3,4-ethylenedioxythiophene)] (図4)を加えて合成した樹脂は、1.17%の変換効率で過酸化水素を生成させた。

RF光触媒によるO₂の二電子還元選択性は30%であり、活性向上には選択性を向上させる必要がある。そのため、炭素粒子をRF樹脂と複合する方法を導入した。市販の活性炭粉末(100μm)、レゾルシノール、ホルムアルデヒド、酸触媒を含む水を水熱処理する方法により複合化した。活性炭0.5%を含むRF(acid)触媒では、O₂の二電子還元選択性は42%まで向上し、1.20%の変換効率で過酸化水素を生成することを見出した。樹脂上で生成した励起電子が炭素粒子上へ移動することによる電荷分離と、炭素粒子上でのO₂の選択的な二電子還元により高い変換効率を実現されることを明らかにした。

目標とする変換効率2%の達成はできていないが、1%を超える変換効率で過酸化水素を合成するメタルフリー光触媒の開発が可能であることを示した。本研究成果は、過酸化水素製造が有力な人工光合成反応となることを実証した成果と言える。

3. 今後の展開

本研究では、RF樹脂光触媒が太陽エネルギー変換効率0.8%で過酸化水素を生成させることを明らかにした。さらに、①フェノール誘導体の導入、②ポリチオフェンのドーピング、あるいは③炭素担持により、非光電極系では最高効率となる1.2%の変換効率を達成できることを見出した。今後は①②③の各項目に対してさらなる検討を重ね、バイオマスの変換効率(2%)に比肩する効率の達成を目指す。

①に関しては、加えるフェノール誘導体の官能基の種類や位置、ならびに導入量と触媒活性の関係をまとめる。導入された誘導体の存在状態を固体NMR測定に図り明らかにするほか、導電性の変化、バンド位置の変化を電気化学測定によりクリアにする。これらの検討に基づき、フェノール誘導体の導入効果を明らかにするとともに高導電性RF光触媒を開発する。

②に関しては、種々のポリチオフェンのドーピングを試みることにより、活性変化と導電性の変化を明らかにする。この際、ポリチオフェンの分子量やドーピング量、樹脂内部での存在状態が重

要なファクターとなる。これらのファクターをクリアにするとともに、上述①のフェノール誘導体の導入、②n型ドーピングを同時に行うことにより、高導電性 RF 樹脂光触媒を完成させる。

③に関しては、微小な炭素粒子を樹脂上へ強く接着させる新たな方法を導入する。炭素の加熱真空蒸着により、 $\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度の炭素粒子を樹脂 ($3\sim 5\mu\text{m}$) 上へ均一にかつ強く接着させる。炭素粒子のサイズはフェルミレベルに大きく影響する。そのため、RF 樹脂光触媒の伝導帯下端 (0.24V vs NHE) からの電子移動と O_2 還元 (0.68V) を速やかに進める中間位置にフェルミレベルを調節する必要がある。これらのファクターに留意し、 O_2 の二電子還元選択性を向上させるための炭素担持法と、サイズならびに担持量の効果を明らかにする。

最終的には、上述①②③の方法を複合し、高導電性と高い O_2 二電子還元選択性を有する RF 触媒を開発する。これらの研究を通して、変換効率 2% を達成する過酸化水素合成触媒の設計方法とその活性向上のための方法論をまとめるとともに、新たな人工光合成光触媒としての機能と可能性を総括する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

g-C₃N₄ および RF 樹脂を基盤とする光触媒開発を進め、太陽エネルギー変換効率 1.2% で過酸化水素を製造できることを明らかにした。研究期間の中では目的とする変換効率 2% は達成できていないが、この効率は粉末光触媒による人工光合成反応の中では最高効率である。本 RF 触媒はメタルフリーであるほか、触媒調製のための原料製造ライン (レゾルシノール、ホルムアルデヒド) はすでに確立しているため、極めて安価な触媒合成が可能である。それゆえ本研究の成果は、安価な触媒を用いる人工光合成反応が有力な過酸化水素製造法となることを実証した成果と言え、社会的に大きなインパクトを与えるはずである。また、RF 樹脂が光触媒として機能することを見出した成果は、可視光応答型有機半導体光触媒の開発と高活性化に向けた新たな方法論を導くと考えられ、材料化学分野へ幅広く波及するはずである。さらに、酸触媒を用いる高活性 RF 樹脂光触媒の開発、フェノール誘導体の導入やポリチオフェンの導入による導電性の向上、炭素粒子の担持による過酸化水素生成の選択率の向上など、本研究で示した新たな触媒設計指針は、メタルフリー光触媒の設計と機能発現に向けた新しい戦略を生み出すと考えられるはずであり、学術的にも大きなインパクトを与えるはずである。上述のように、2% を超える変換効率で過酸化水素を製造できるようになれば、バイオマスを超える変換効率を達成することが可能となる。そうなれば、人工光合成を有力なエネルギー製造技術として考える新たなステージが開かれるほか、過酸化水素のエネルギーキャリアとしての実現可能性も引き上げることが可能と考えられる。そのため、今後も引き続き精力的な研究を進める予定である。

(2) 研究総括評価 (本研究課題について、研究期間中に実施された、年 2 回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

過酸化水素を光触媒反応により水と O_2 から製造する方法として、励起電子による O_2 の二電子還元 ($\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$) を検討した。本研究では当初、グラファイト状窒化炭素

($g-C_3N_4$)が O_2 を選択的に二電子還元する特性を見出し、触媒設計による光触媒活性の向上を進めた。 $g-C_3N_4$ 自体は水の酸化に対して低活性であったため、電子受容性のピロメリト酸ジイミド(PDI)などの芳香族イミド種のドーピングにより、高い効率で過酸化水素が生成することを示した。また、還元型酸化グラフェン(rGO)と窒化ホウ素(BN)の複合により、励起電子および正孔を、それぞれrGO およびBNへ移動させて電荷分離を向上させ $g-C_3N_4$ /PDI-rGO-BN 触媒とすることによって、粉末光触媒反応における最高効率(0.27%)を達成した。このように、触媒の改良によって次々に光触媒反応による過酸化水素合成の活性並びに効率を向上させた成果は注目される。さらに、目標とする 2%の変換効率の達成に向け、レゾルシノールーホルムアルデヒド(RF)樹脂を、酸触媒(シュウ酸)存在下で合成した触媒では、バンドギャップの低下(長波長吸収)と高導電性の発現により、0.83%の変換効率で過酸化水素を生成させた。この樹脂触媒はこれまでに用いられたことのない新規な材料であり、光触媒活性の発見は注目される。さらに、炭素粒子とRF樹脂の複合により O_2 の二電子還元選択性を向上させ、1.20%の極めて高い変換効率で過酸化水素を生成できることを明らかにした。上述のように目標とする変換効率2%に向かって着実に光触媒性能は向上しており、1%を超える変換効率で過酸化水素を合成するメタルフリー光触媒の開発が可能であることを明らかにした。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. [Yasuhiro Shiraishi](#), Shunsuke Kanazawa, Yusuke Kofuji, Hirokatsu Sakamoto, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, and Takayuki Hirai, Sunlight-Driven Hydrogen Peroxide Production from Water and Molecular Oxygen by Metal-Free Photocatalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*(49), 13454–13459.
2. Yusuke Kofuji, Yuki Isobe, [Yasuhiro Shiraishi](#), Hirokatsu Sakamoto, Shunsuke Tanaka, Satoshi Ichikawa, and Takayuki Hirai, Carbon Nitride-Aromatic Diimide-Graphene Nanohybrids: Metal-Free Photocatalysts for Solar-to-Hydrogen Peroxide Energy Conversion with 0.2% Efficiency, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*(31), 10019–10025.
3. Yusuke Kofuji, Satoshi Ohkita, [Yasuhiro Shiraishi](#), Hirokatsu Sakamoto, Shunsuke Tanaka, Satoshi Ichikawa, and Takayuki Hirai, Graphitic Carbon Nitride Doped with Biphenyl Diimide: Efficient Photocatalyst for Hydrogen Peroxide Production from Water and Molecular Oxygen by Sunlight, *ACS Catal.*, **2016**, *6*(10), 7021–7029.
4. Yusuke Kofuji, Satoshi Ohkita, [Yasuhiro Shiraishi](#), Hirokatsu Sakamoto, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, and Takayuki Hirai, Mellitic Triimide-Doped Carbon Nitride as Sunlight-Driven Photocatalysts for Hydrogen Peroxide Production, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, *5*(8), 6478–6485.
5. Hiroaki Hirakawa, Masaki Hashimoto, [Yasuhiro Shiraishi](#), and Takayuki Hirai, Photocatalytic Conversion of Nitrogen to Ammonia with Water on Surface Oxygen Vacancies of Titanium Dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *39*(31), 10929–10936.

6. Yusuke Kofuji, Yuki Isobe, Yasuhiro Shiraishi, Hirokatsu Sakamoto, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, and Takayuki Hirai, Hydrogen Peroxide Production on Carbon Nitride–Boron Nitride–Reduced Graphene Oxide Hybrid Photocatalyst under Visible Light, *ChemCatChem*, in press.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【学会発表】

1. 招待講演

白石康浩、可視光応答型層状光触媒による水と酸素からの過酸化水素合成、日本化学会第 95 春季年会、千葉、2015/4/26

2. 招待講演

Yasuhiro Shiraishi, Sunlight-Driven Hydrogen Peroxide Production from Water and Molecular Oxygen by Carbon Nitride-Based Photocatalysts, The 26th IUPAC Symposium on Photochemistry, Osaka, 2016/4/5

3. 招待講演

白石康浩、太陽光により水と酸素から過酸化水素を製造する光触媒、第 37 回触媒学会若手会「夏の研修会」、静岡、2016/8/3

4. 招待講演

白石康浩、太陽光により水と酸素から過酸化水素を合成する光触媒の開拓、第 118 回触媒討論会、岩手、2016/9/21

【受賞】

1.

平川裕章、白石康浩、平井隆之、二酸化チタン光触媒の酸素欠陥を反応サイトとする水と窒素からのアンモニア合成、第 118 回触媒討論会学生ポスター発表賞、岩手、2016/9/23

研究報告書

「固体高分子形燃料電池の代替を実現する直接ギ酸形燃料電池の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月

研究者: 辻口 拓也

1. 研究のねらい

本研究では、エネルギーキャリアとして「ギ酸」に注目し、これを燃料として電気エネルギーを取り出す直接ギ酸形燃料電池(DFAFC)の出力を固体高分子形燃料電池(PEFC)に匹敵するレベルまで向上させることによって、再生可能エネルギーの安定的かつ積極的利用を推進することを目標とした。ギ酸は常温常圧で液体である点、エネルギー密度が高い点、また、体積あたりの水素密度が高い点などから、水素キャリアとして有望視されているアンモニア、メチルシクロヘキサンと遜色のないエネルギーキャリアとしての特性を備えている。また、ギ酸は再生可能エネルギー由来の電気を使用した CO₂ の電気化学還元や、光触媒、プロトンリレー型触媒等を用いた CO₂ の還元等様々な方法で製造することができるため、非化石燃料由来の水素源として非常に魅力的である。さらに特筆すべきは、直接形燃料電池の出力の高さである。DFAFC の出力は直接形燃料電池の中では比較的高く、直接形で最も研究開発が進んでいるメタノール形(DMFC)の 6 倍に相当する。近年では 30°C で 550 mW/cm² の出力が得られたとの報告もなされている。未だ基礎研究段階にある他のエネルギーキャリアの直接発電と比較すると、この出力は突出しているものの、PEFC の出力には及ばない。言い換えると、DFAFC の出力を PEFC とほぼ同程度まで向上させることができれば、動作温度・出力特性に優れるものの燃料(水素)の輸送に難をもつ PEFC を、エネルギーキャリアとしても優秀なギ酸を燃料とする DFAFC で代替することができる。その結果、少ないプロセスで効率的に電力を生成する理想的な再生可能エネルギーの利用体系を構築することが可能になる。従って、本研究では DFAFC の出力を PEFC とほぼ同程度まで向上させることを目的として研究開発に取り組んだ。

一般的に燃料電池では運転温度が増加すると出力も増加することが知られているが、DFAFC では 50°C 以上に運転温度を増加させても出力が頭打ちとなる。そこで、本研究では DFAFC の高出力化に向けて、まず 60-80°C で出力が頭打ちとなることの要因を解析し、この温度域で良好な発電特性が得られる新規触媒の開発並びに電極内部の物質輸送現象の解明とそれらに基づく DFAFC セルの開発に取り組んだ。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究ではまず、DFAFC 高温での運転時における出力向上阻害因子の特定を行った。その結果、高温になるとアノードの物質移動に起因する過電圧が増加することを明らかにした。また、PEFC と比較するとアノードの活性化過電圧改善も出力の改善に向けて重要であることがわかった。これらの理由から、本研究ではアノード過電圧(物質移動・活性化過電圧)の低減に向けた触媒の開発と物質移動過電圧の低減に向けたセル開発に取り組んだ。

触媒開発においては、活性化過電圧の低減に向けて、新たな触媒担体として微粒子埋没カーボンナノファイバー (NPECNF, NP=TiO₂, SiO₂, Carbon black; CB)を提案し、その最適化に取り組んだ。その結果、SiO₂やCBを埋没させた触媒担体の粒子含有量を最適化することによって、従来の3倍を超えるギ酸酸化活性を得ることに成功した。これは当初目標に掲げた触媒活性に相当するものである。また、薄層触媒層を作製するために、担体へ触媒を担持する際の超音波処理の最適化による高担持触媒の作製にも取り組んだ。その結果、超音波を施す際の雰囲気・強度・時間などに最適値が存在し、その条件で超音波処理を施すことで、超音波処理を行わない場合には作製できなかった80wt% Pd/Cを作製することに成功した。

セルの開発においては、濃度過電圧の改善に向けて超音波スプレー法を用いた触媒層の形成に取り組んだ。その結果、既存の方法に比べて触媒層の厚さを50μmから10μmに削減することができた。また、電極に用いる材料の最適化により物質移動に起因する過電圧が改善でき、最大電流密度が著しく向上することなどがわかった。しかしながら、依然として物質移動過電圧の削減が必要であったことから、数値解析を用いた電極内部の物質移動現象の可視化に取り組んだ。その結果、燃料の供給と生成気体の排出をいずれも促進可能な電極設計指針を得ることに成功した。

研究全体を総括すると、DFAFCの高出力化に向けて、触媒の開発はおおよそ目標通りに進行したものの、高出力が得られるDFAFCセルの開発には成功しなかった。しかしながら、アノード内部の物質移動挙動の可視化や、高出力化に向けた電極設計指針を提案することができたため、今回得られた電極設計指針をもとに高出力DFAFCを作製できると考えている。

(2)詳細

触媒開発や高出力DFAFCの作製に先駆けて、まず、高温で高出力が得られない原因を詳細に調査した。その結果、図1に示すように、高温になるとアノードの物質移動に起因する過電圧が増加することが明らかとなった[5. 論文1.参照]。また、PEFCと比較するとアノードの活性化過電圧改善も出力の改善に向けて重要であることがわかった。これらの理由から、本研究ではアノード過電圧(物質移動・活性化過電圧)の削減に向けた触媒の開発と物質移動過電圧の低減に向けたセル開発に取り組んだ。

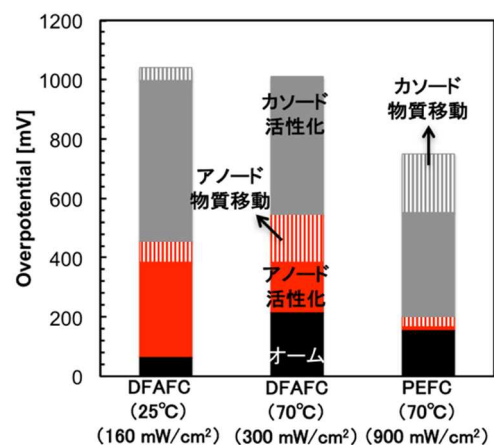


図1 DFAFC(25°C, 70°C)とPEFCの過電圧の比較

研究テーマ A:「新規触媒開発」

A-1 繊維状触媒の開発と高機能化とメカニズムの解明

活性化過電圧の低減に向けて、新たな触媒担体として微粒子埋没カーボンナノファイバー

(NPECNF, NP=TiO₂, SiO₂, Carbon black; CB)を提案し、その最適化に取り組んだ。その結果、SiO₂やCBを埋没させた触媒担体の粒子含有量(SiO₂; SECNF, CB; CECNF)を最適化することによって、図2に示すように従来の3倍を超えるギ酸酸化活性を得ることに成功した。これは当初目標に掲げた触媒活性に相当する[5. 論文 3.参照、論文投稿中]。さらに耐被毒耐性も大幅に向上していることが明らかとなった。

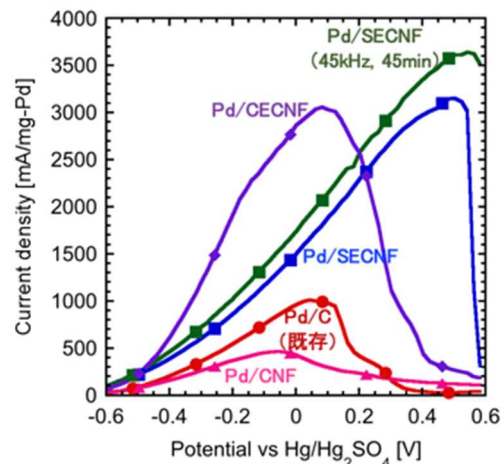


図2 触媒活性の比較

本触媒の高活性発現メカニズムについて、主にCBをCNFに埋め込んだCECNF触媒について検討した。まず、カーボンブラック単体への熱処理でも炭素の結晶化促進や、メソ孔の増加に伴う物質移動促進、水素スピルオーバーの増加などにより活性は向上するが、過剰な熱処理を加えるとカーボンブラック自身の構造が破壊されて活性低下に繋がるのが明らかになった。CBをCNFに埋め込むことによって、CBの構造が破壊されずにCBへの熱処理によって得られるポジティブな効果が得られるため、CECNF触媒を用いると高い活性が得られることが明らかとなった[5. 学会発表 1.参照、論文投稿中]。

A-2 薄層触媒層の作製に向けた超音波処理の最適化による高担持触媒の作製

DFAFCの物質移動に起因する過電圧の削減に向けて、担体への触媒担持率を向上させる必要がある。一般的に触媒の担持に触媒の担持率が増加すると、触媒が凝集しやすくなるため、単位触媒量あたりの触媒活性が減少する。そこで、本研究では触媒担持の際に担体と触媒前駆体を混合する際の超音波処理方法について、Pd/Cを対象として詳細に検討した。その結果、超音波処理を施す際の雰囲気・強度・時間などに最適値が存在することがわかった。また、適切な条件で超音波処理を施すことで、超音波処理を行わない場合では作製できなかった80wt% Pd/Cを作製することに成功した[5. 論文 2.参照]。また、最適条件は単体の形状によっても異なり、それらは単体の比表面積で整理できることが明らかとなった(論文投稿準備中)。また最適な超音波処理条件でPd/SECNFを作製したところ、図2(Pd/SECNF, 45 kHz, 45 min)に示すようにギ酸酸化活性が20%向上することも明らかとなった。

研究テーマB:「高出力DFAFCの作製に向けた電極構造の検討」

B-1 薄層触媒層の形成に向けた超音波スプレーによる触媒塗布方法の確立

濃度過電圧の改善に向けて超音波スプレー法を用いた触媒層の形成に取り組んだ。その結果、既存の方法に比べてPd/CやPd-black等を用いて作製した触媒層の厚さを50μmから10μmに削減することができた。また、電気化学的有効面積(ECSA)が増大することも確認した[5. 論文 4.参照]。しかしながら、同方法でPd/SECNF触媒を用いたDFAFCアノード電極を作製したところ、電気化学的有効面積の増大や活性化過電圧の20%程度の削減は

確認したものの、物質移動に起因する過電圧が増大し、出力は従来とほぼ同等であった[5. 論文 5.参照]。

B-2 基準電極を用いた電極内部の物質移動状況の調査

上記の検討を踏まえ、基準電極を用いて電極構成材料や電極物性が電極内部の物質移動と濃度過電圧におよぼす影響について検討した。その結果、アノード・カソード電極ともに大きな細孔(100 μ m 周辺)と小さな細孔(10 μ m 周辺)が共存するカーボクロス電極に用いることで、ガスの排出と液体の供給をいずれも促進できるため、物質移動に起因する過電圧が改善でき、最大電流密度が著しく向上することがわかった。さらに、アノード側触媒層に撥水剤を導入し、カソードには MPL 層を導入することでカソードに蓄積する水の排出がスムーズとなり、カソード過電圧も軽減できることが明らかとなった(論文投稿準備中)。本結果を踏まえて作製した Pd/C をアノードに使用した DFAFC では 380 mW/cm² の出力を得ることができた。これは当初目標には及ばないものの、従来触媒を用いて作製したこれまでの DFAFC の出力を 20%程度向上させるものである。今後 Pd/SECNF などで電極を作製することによりさらなる出力の改善が期待できる。一方、本構造ではアノードの物質輸送特性は改善されたものの、クロスオーバーに起因する起電力の減少が見受けられた。これはカーボクロス電極を用いた際に形成される触媒層が不均一であるために生じる現象であり、触媒層形成方法の改善が同時に示唆された。

電極内部の物質移動現象を可視化するため、数値解析モデルを作成して電極設計条件が電極内部のギ酸濃度分布、気液分布に及ぼす影響を検討した。検討の結果、メタノールを用いる燃料電池(DMFC)と比較して、単位電流あたりの気体の生成速度が大きいこと、燃料消費速度が大きいことなどにより、DFAFC では燃料の低下速度が大きいこと、液飽和度が著しく小さいこと、触媒層内での凝縮が小さいことなどの理由から物質移動律速が生じやすいことが明らかとなった[5. 学会発表 3.参照]。これらを踏まえ、電極の設計パラメーター(拡散層の透過率・空隙率、触媒層の透過率・空隙率)が電極内部物質移動特性におよぼす影響について検討した結果、拡散層の透過率を小さくし、触媒層の空隙率を大きくすることによって触媒層におけるギ酸濃度の低下を緩和できることが明らかとなった。

上記を総括すると、DFAFC の高出力化に向けて、触媒の開発はおおよそ目標通りに進化したものの、高出力が得られる DFAFC セルの開発には成功しなかった。しかしながら、アノード内部の物質移動挙動の可視化や、高出力化に向けた電極設計指針を提案することができた。そのため、今回得られた電極設計指針をもとに高出力 DFAFC を作製できると考えている。

3. 今後の展開

本研究を通して、DFAFC の高活性触媒設計指針と物質移動に起因する過電圧の低減を目指した多孔質電極内部の物質移動現象の解析による電極設計指針を得ることができた。本成果を基に、DFAFC の更なる高出力化を目指すと同時に安定性の向上についても検討を進める。現在の DFAFC は強酸性環境で発電を行うため、耐久性に課題がある。したがって、これらを解

決するために本成果を応用し、アルカリ環境での発電など耐久性と高出力化を両立することを目指す。これらを進めることで、企業との共同研究を進め DFAFC の社会実装に向けた取り組みを進めたいと考えている。

また、本研究で得られた成果を応用し、様々な液体供給形エネルギーデバイスの高効率化にも取り組みたいと考えている。中でも、CO₂ の電気化学還元によるギ酸製造デバイスの開発や固体高分子形水電解装置の高効率化に本成果を応用可能であると考えている。前者は、現在 Sn を触媒として用いることで高いファラデー効率が得られることが知られているものの、過電圧が大きいことや電極反応速度が遅くエネルギー効率が低いことが課題である。そこで、今回作製した触媒担体を本プロセスに応用することによって、これらの課題の解決に取り組む予定である。また、水電解プロセスなどに代表される液体供給形のエネルギーデバイスでは、DFAFC と同様に多孔質電極内部で液体と気体の気液 2 相物質移動が生じており、効率改善に向けて物質移動現象の可視化と制御が必須となっている。そこで、本研究で行なった、電極内部物質移動現象の可視化と制御に関する成果を応用し、液体供給形エネルギーデバイス全般の電極内部物質輸送現象の可視化に取り組む予定である。なお、電極内部の物質移動現象の解明に関しては、相界面領域のさきがけ研究者と合同で数値解析・画像観察・微小センサの適用などによりモルフォロジー効果の極限解明に挑むことになっている(さきがけネットワーク研究分野「エネルギー」平成 29 年度採択課題「モルフォロジー効果の極限解明と高効率電気化学反応界面の創成」(研究代表者:井上 元)において、上記の研究を実施している)。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、DFAFC の出力向上を目的として、新規触媒開発とそれを用いた DFAFC セルの作製に取り組んだ。触媒の開発に関しては、おおよそ当初の数値目標通りの触媒活性を得ることに成功したが、それを適用したセルの出力は当初の目標に到達しなかった。この原因を調査するために DFAFC の電極内部の物質移動現象を詳細に解析したところ、電極内部での燃料と生成気体による気液 2 相流の精密制御が高出力化に向けて必須であることが明らかとなり、今後の高出力化に向けて重要な知見を得ることに成功したと考えている。

本研究は申請者が学生 2 名程度の補助のもとに研究を推進してきた。研究費は概ね計画通りに執行し、本研究の遂行に大いに貢献した。本研究で購入したプローブ顕微鏡は開発した触媒の形状観察や、導電部位の可視化などに必須であり、触媒活性の向上に大いに貢献した。また、貫通細孔分布測定装置は DFAFC セルの電極構成材料の細孔特性や透過率といった物性を得るために用い、これによって電極物性を定量化できた。得られた電極物性を、同時に購入した高速計算機で行った数値シミュレーションで用いることにより、電極内部の物質移動現象の解明に大いに役立った。さらに、マイクロスコープによって、作製した電極を破壊することなく観察できるようになったため、実際に使用する電極に形成された触媒層の状態を確認して電極を作製することができた。これにより、電極作製の精度を向上させることができた。

本研究では、DFAFC の高出力化には多孔質電極内部の気液 2 相流現象の精密な制御が必要であることを明らかとし、それに必要な電極設計指針を提案することができた。多孔質電極内部の物質移動現象の解明は、DFAFC のみではなく他の液体供給形のエネルギーデバイスに

共通して存在する課題であり、本研究の成果は固体高分子形水電解装置などの他のエネルギーデバイスにも応用可能であると考えている。また、エネルギーキャリアを低温度(～80℃)で直接使用するという試みは、他のエネルギーキャリア(アンモニアやメチルシクロヘキサン等)にはない特徴である。再生可能エネルギーから電力を得る一連のプロセスの簡素化に貢献しうる本技術は、大型な設備が必要となる他のエネルギーキャリアと一線を画し、地産地消型の小さなエネルギー貯蔵・輸送プロセスの末端を担う存在としての社会実装が期待できる。以上より、科学技術や社会・経済に対する本研究の波及効果は大きいと考えている。

本研究を通して、領域内外の研究者と密接なつながりが得られたことも大きな成果のひとつだと考えている。本研究では、材料開発からデバイス作製までを一貫して行ってきたが、今後は材料開発の研究者と共同でデバイスの作製・開発に取り組むと考えている。このような人的ネットワークの土台を、本研究を通して構築できたことは今後の研究にとって大きな財産となり得る。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究ではギ酸をエネルギーキャリア候補物質として捉え、直接ギ酸を供給して燃料とする燃料電池(DFAFC)の高性能化について検討した。DFAFCの高温(70℃)での運転時における阻害因子を解析し、アノードの物質移動に起因する過電圧及びアノードの活性化過電圧の低減が重要であることを明らかにした。アノード触媒開発においては、活性化過電圧の低減に向けて、新たな触媒担体として微粒子埋没カーボンナノファイバーを提案し、その最適化に取り組んだ。その結果、SiO₂やカーボンブラックを埋没させたカーボンナノファイバー触媒担体の粒子含有量を最適化することによって、従来の3倍を超えるギ酸酸化活性を得ることに成功した。また、薄層触媒層を作製するために、担体へ触媒を担持する際の超音波処理の最適化による高担持触媒の作製にも取り組み、高担持量のPd/Cを作製することに成功した。作製した触媒がギ酸電気化学酸化に対して、十分高い活性を有している点は注目される。セルの開発においては、濃度過電圧の改善に向けて超音波スプレー法を用いた触媒層の形成に組み込み、既存の方法に比べて触媒層の厚さの低減を可能にした。また、物質移動過電圧の削減のために、数値解析を用いた電極内部の物質移動現象の可視化に組み込み、燃料の供給と生成気体の排出をいずれも促進可能な電極設計指針を得ることに成功した。DFAFCの高出力化に向けて、触媒の開発はおおよそ目標通りに進行したが、高出力が得られるDFAFCセルの開発は未達成である。今後、得られた電極設計指針をもとに高出力DFAFCを作製できると期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Tsujiguchi, F. Matsuoka, Y. Hokari, Y. Osaka, A. Kodama, Overpotential analysis of the Direct Formic Acid Fuel Cell, *Electrochim. Acta*. **2016**, *197*, 32–38.
2. T. Tsujiguchi, R. Onishi, Y. Osaka, A. Kodama, Synthesis of High Pd-Loaded Pd/C Catalyst

Using Ultrasonic Dispersions for the Direct Formic Acid Fuel Cells, <i>ECS Trans.</i> 2015 , <i>69</i> , 817–824.
3. R. Onishi, T. Tsujiguchi, Y. Osaka, A. Kodama, High Formic Acid Oxidation Activity and Stability of Pd Catalyst Supported by Nanoparticle-Embedded Carbon Nanofiber, <i>ECS Trans.</i> 2015 , <i>69</i> , 663–674.
4. F. Matsuoka, T. Tsujiguchi, Y. Osaka, A. Kodama, Improvement for the Mass Transfer in the Anode Electrode of Direct Formic Acid Fuel Cell Fabricated by Ultrasonic Spray, <i>ECS Trans.</i> 2015 , <i>69</i> , 683–689.
5. T. Tsujiguchi, N. M. Aslam, R. Onishi, F. Matsuoka, N. Yamazaki, Y. Osaka, Power Generation Characteristics of the Direct Formic Acid Fuel Cell using Silica Containing Carbon Nanofiber as the Anode Supports, <i>ECS Trans.</i> 2016 , <i>75</i> , 997–1004.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. T. Tsujiguchi, Y. Tsuchiya, R. Onishi, Y. Osaka and A. Kodama, “Performance Enhancement of Pd/C for Direct Formic Acid Fuel Cell by Heat Treatment of the Carbon Black”, 227 th ECS Meeting, Poster, No.145, May 24–28, 2015, Chicago, Illinois, USA
2. 辻口拓也, “ギ酸燃料電池と太陽光によるギ酸の生産”, 日本太陽エネルギー学会/太陽光化学・バイオマス部会第6回研究講演会, 招待講演 平成27年6月26日, 東京理科大学森戸記念館, 東京
3. 辻口拓也, 大坂侑吾, 児玉昭雄 “直接液体形燃料電池の電極内部物質移動特性”, 化学工学会第49回秋季大会, 平成29年9月20日, 名古屋大学, 愛知

著作物

1. 辻口拓也, “ギ酸をエネルギーキャリアとした循環型社会”, 太陽エネルギー 41 (4), p.23–28, 2015

受賞

1. 大西諒、辻口拓也、大坂侑吾、児玉昭雄、“SiO₂ 混合カーボンナノファイバー担体による高ギ酸酸化活性触媒の開発”、ポスター発表、化学工学会第81年会、2016.3.13–15、関西大学、大阪(最優秀学生賞受賞)
2. 大西 諒, 辻口 拓也, 大坂 侑吾, 児玉 昭雄, “化学還元時の超音波処理が Pd/C のギ酸酸化活性におよぼす影響”, YD319, 化学工学会 第80年会, 芝浦工科大学, 2015.
3. 21(学生賞 銅賞 受賞)

研究報告書

「液-液-固三相界面構造を制御した有機ハイドライド電解合成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月

研究者: 脇坂 暢

1. 研究のねらい

有機ハイドライド法は、エネルギー密度が高く、安全で大量貯蔵・輸送に優れた水素貯蔵法として注目を浴びている。フレイムエナジーは、再生可能エネルギー由来電力による水電解から水素を製造し、その水素と芳香族炭化水素を反応させることにより有機ハイドライドを合成するプロセスを提案した。しかし、総合的なエネルギー変換効率の観点から、水と芳香族炭化水素から有機ハイドライドを直接電解合成することが望ましい。そこで近年光島らは、固体高分子形電解セルを用いてトルエンの直接電解水素化を試み、高いメチルシクロヘキサン(MCH)変換ファラデー効率を達成している。

しかし、固体高分子形電解セルは複雑な構造を有し、コアである膜電極接合体(MEA)の製造コストが高いという問題点がある。また、本来固体高分子形電解セルは、水素燃料電池や水電解といった反応物または生成物が気体であることを想定して設計されており、常温で液体であるトルエンやMCHの電解セル内における物質輸送は不明な点が多い。そこで本研究は、有機ハイドライド電解合成のための新しい反応場を構築し、簡易・低コストかつ汎用性の高い電解方法を提案することを研究のねらいとした。

マイクロエマルションは、通常のエマルションと異なり熱力学的に安定な分散系であり、水と油両方の物質輸送をナノレベルで実現可能である。本研究ではこのマイクロエマルションを電解水素化の反応場として用い、自由なセル設計、制限のない電極材料形状、トルエン以外の芳香族炭化水素の電解水素化への応用を目指して研究を行った。

本研究は、以下の四つのサブテーマを軸に研究を進め、カソード白金触媒 1mgcm^{-2} あたりMCH生成 0.6ghr^{-1} 以上の能力を有する電解セルの開発を最終目標として掲げた。

- (A) 有機ハイドライド合成反応に最適化された液-液-固三相界面の構築
- (B) 高活性かつ高比表面積触媒の開発
- (C) 三相界面構造並びに反応機構の解析
- (D) 電解セルの設計・作製

2. 研究成果

(1) 概要

電解水素化の安定な反応場として 1M 硫酸/トルエン系マイクロエマルションを調製した。ワンポット型電解セルによるマイクロエマルションの相分離構造を利用したトルエンの電解水素化を試み、過剰油相から目的の MCH を回収することに成功した。また、対極の影響を抑えた H 型セルを採用することで、Ti 網担体 Pt 黒電極触媒を用いた静置定電流電解(5mAcm^{-2})において、トルエン/MCH 変換ファラデー効率 100%を達成した。

マイクロエマルションが反応場として働くことを実証するだけでなく、電解反応機構の解析を

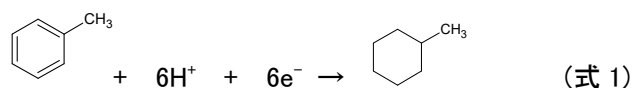
進め、(イ)電極表面上における水素付加反応機構、(ロ)マイクロエマルジョン中の物質輸送、(ハ)電極近傍の三相界面構造が及ぼす影響について明らかにした。これらの新しい知見から、酸性電解質中におけるトルエン電解合成に最適なマイクロエマルジョンのタイプ、電極構造および担体の種類が明らかになり、活性な反応場と電極材料に関する今後の開発指針を得た。

静置定電流電解において 7mAcm^{-2} で限界電流に達し、この限界電流はトルエンではなくプロトンの拡散律速に由来すると考えられる。このため最終目標の 500mAcm^{-2} の高電流密度を達成するには、高速薄層フローセルによる電解が必要であることが示された。現在、回転ディスク電極による速度論パラメータの評価ならびにフローセルによる実証試験を行っている。

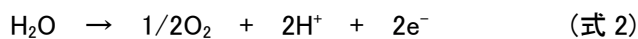
(2) 詳細

① マイクロエマルジョンを用いた水素化電解の新規コンセプト(サブテーマ A、D)

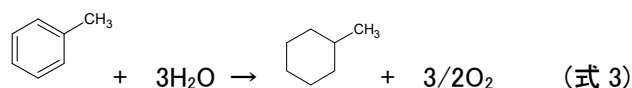
図1にワンポット型電解セルの写真と概略図を示す。過剰トルエン相、界面活性剤相、過剰硫酸水溶液相の三相に分離するようにマイクロエマルジョンの調製を行った。ワンポット型電解セルではこの相分離構造を利用することでトルエンの電解水素化並びに生成物の回収を行った[5. 論文 1.参照]。以下にワンポット型電解セルの概要を記す。作用極は界面活性剤相に配置し、式1に示す6電子反応によりトルエンからMCHを生成する。



生成したMCHは界面活性剤相を介して拡散し、過剰トルエン相から回収される。対極は過剰硫酸水溶液相に配置し、式2に示す水の酸化によりプロトンと酸素を生成する。



プロトンは過剰硫酸水溶液相から界面活性剤相に供給される。結果として全体の反応は式3に示すようになり、水とトルエンからMCHと酸素が生成する。



式3のギブスエネルギー変化から標準セル電圧は約1.07Vであり、式1の標準電極電位は0.16Vと計算される。なお、本報告書では電極電位を可逆水素電極基準で記す。

Pt黒電極を用いたワンポット型電解セルによる定電流電解(1mAcm^{-2})では、80%のファラデー効率を達成した[5. 論文 1.参照]。電解後のサイクリックボルタンメトリー(CV)測定から、副反応は対極で発生した酸素の還元であることがわかった。界面活性剤相と水相に隔膜(ナフィオン)を設けたH型セルではこの問題が解決され、100%のファラデー効率を達成した。

② 電極表面上における水素付加反応機構(サブテーマ B、C)

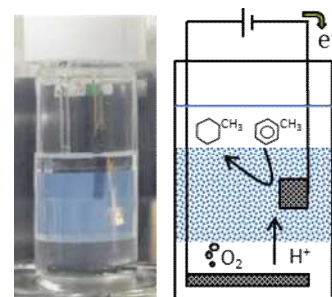
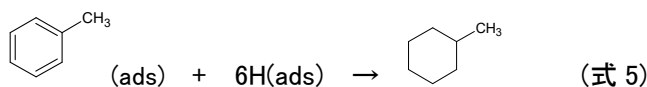


図1. ワンポット型電解セルの写真と概略図。

図 2 は、1M H₂SO₄ ブランク溶液中(黒破線)ならびにトルエン含有マイクロエマルジョン中(赤線)における Pt 黒電極の CV である。マイクロエマルジョン中では、ブランク溶液で観察された水素吸着波(式 4)が消え、トルエンが電極表面上に吸着し、水素吸着を阻害したと考えられる。



また、水素発生より高電位の 150mV から還元電流が立ち上がり、50mV から急激に増加した。150mV から吸着していたトルエンが部分的に脱離すると共に、空いたサイトに水素吸着(式 4)が起き、50mV から吸着水素と吸着トルエンが電極上で反応して水素化が進行したと考えられる(式 5)。



キシレンの電解水素化において cis 体のジメチルシクロヘキサンが優先的に生成し、Langmuir-Hinshelwood 機構で水素付加反応が進行することが確認された。

トルエンの電解水素化の活性ならびに反応選択性は電極表面構造に強く依存することがわかった[5. 論文 1. 参照]。Pt 黒電極ではトルエン/MCH 変換ファラデー効率 100%であったが、Pt 平板電極では 20%未満であり、主生成物はシクロヘキサンであった。Pt 平板電極では生成したメチルシクロヘキサンがさらに水素化分解したと考えられる。図 3

に Pt 平板と Pt 黒電極のトルエン含有マイクロエマルジョンと MCH 含有マイクロエマルジョン中の Tafel プロット(電気化学活性面積基準)を示す。Pt 平板は Pt 黒電極に比べ活性は高いものの、MCH の水素化分解能の方が高活性であり[5. 論文 1. 参照]、有機ハイドライド合成触媒としては不適であることがわかった。

③ 水素化に最適なエマルジョン相(サブテーマ A、C)

マイクロエマルジョンは界面活性剤ならびに補助界面活性剤の添加量により O/W 型、D 型(両連続相)、W/O 型に変化させることができる。実用的な観点から、有機ハイドライド電解合成に適したマイクロエマルジョン相の検討を行った。表1は、各マイクロエマルジョンのキャラクタリゼーション結果と速度パラメータを比較したものである。予想通り、希 O/W 型が最も溶液抵抗が低いことが明らかとなった。しかし速度論パラメータはマイクロエマルジョンのキャラクタリゼーション結果と相関がみられず、当初最も適していると予想した D 型が最も反応性が悪い結果となった。これは、マイクロエマルジョン中では電極表面へのトルエン供給が希 O/W 型でも十分であり、プロトンの電極表面への供給(式 4)が電解反応の律速であると考えられる。

④ 触媒担体の及ぼす効果(サブテーマ B、C)

触媒の Pt 使用量を抑えつつ電流密度を上げるためには、担持触媒の利用が広く行われている。本研究では、カーボンフェルト担体 Pt ナノ粒子触媒を調製し、全電解型フローセルにお

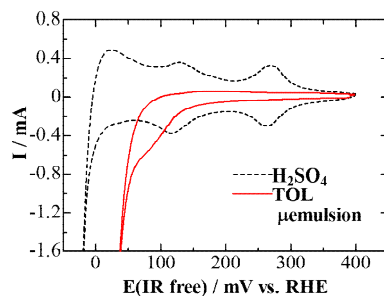


図 2. マイクロエマルジョン中における CV。

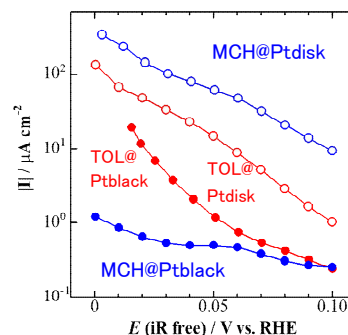


図 3. Pt 平板と Pt 黒電極の活性・反応選択性の比較。

ける反応活性を評価した。電気化学活性表面積 $33\text{m}^2\text{g}^{-1}$ の Pt ナノ粒子電極触媒の調製に成功したものの、トルエンは全く反応しない結果となった。これは、親油性のカーボン担体が電極近傍のマイクロエマルションの相構造を変化させ、トルエンの触媒表面への供給を阻害したためと考えられる。一方で、Ti 網担体上に Pt 黒を電析させた触媒は高い活性を維持することがわかった。

表 1. 各マイクロエマルションのキャラクタリゼーションと速度論パラメータ。

	み かけ TOL 濃度 (mol/L)	平均 ミセル 径 (nm)	TOL 自己 拡散係数 ($10^9\text{m}^2/\text{s}$)	溶液抵抗 @400mV (Ω)	Tafel 勾配 (mV/dec)	限界電流 (mA)
純 TOL	(9.4)	-	2.4	-	-	-
W/O 型	6.0	6.9	1.6	414	(38)	-
D 型	5.5	10.3	1.3	44	72	-4.6
O/W 型	2.8	15.8	0.12	25	41	-5.5
希 O/W 型	1.5	18.0	0.25	13	41	-5.5
TOL 飽和溶液	5×10^{-3}	-	-	12	41/ 39(HER)	-1.7/ -5.5(HER)

⑤ フローセルの設計・製作(サブテーマ D)

マイクロエマルションに接する面積と時間を長くした全電解型フローセルの製作を行った。しかし、Ti 担体 Pt 黒電極を用いても限界電流がかえって小さくなる結果となった。現在方針を転換し、高い線速度で運転可能な薄層フローセルの設計・製作を行っている。

3. 今後の展開

現在進行中であるが、プロトンの拡散供給能を上げた高速薄層フローセルを作製し電解電流の高密度化を目指す。

詳細④のとおり、Ti 担体がマイクロエマルションを反応場とした電解水素化に有効であることが明らかとなった。今後、様々な Ti 担体 Pt 基触媒のスクリーニングを行い、高活性・高比表面積触媒の開発が進むことが期待される。現在、スパッタ法による Ti 粉体担持 Pt 合金触媒の調製を富山大学水素同位体科学研究センターと共同で行っている。

詳細③～④の通り、電極近傍のマイクロエマルションの相構造がトルエンの電解水素化活性に重要な因子であることが明らかになりつつある。今後、表面増強赤外分光法などの分光学的な手法により電極近傍の相構造を明らかにすることで、より高活性な反応場の設計に生かされることが期待される。

電極表面構造により反応選択性が異なることが本研究で見いだされた(詳細②)。マイクロエマルションを単に有機ハイドライドの電解合成の反応場として利用するだけでなく、水素化分解など炭化水素の電解改質へ発展することが期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

① 研究目的の達成状況

マイクロエマルションを反応場とした新規有機ハイドライド電解合成法を提案し実証した。本研究においてトルエン/MCH 変換ファラデー効率 100%を達成した。当初最終目標の電解電流 500mAcm^{-2} ($@0.5\text{mgPtcm}^{-2}$) は達成しなかったものの、克服すべき課題が明確化され、今後の大電流化が期待される。以下サブテーマごとの達成状況を記す。

(A) 有機ハイドライド合成反応に最適化された液-液-固三相界面の構築

支持電解質の種類・濃度、界面活性剤のタイプ・鎖長、補助界面活性剤の種類・添加量を検討し、サブテーマ(C)の結果をフィードバックすることで、H 型セルにおける静置定電流電解 5mAcm^{-2} でファラデー効率 100%を達成した。

(B) 高活性かつ高比表面積触媒の開発

高比表面積を有するカーボンフェルト担体 Pt ナノ粒子触媒の調製を行ったものの、トルエンの電解水素化に対して不活性であった。代替として金属 Ti 担体 Pt 黒電極を調製したところ、反応活性が維持され Pt 使用量の低減が可能となった。

(C) 三相界面構造並びに反応機構の解析

電極表面上での反応機構の解明が大いに進んだ。マイクロエマルションのキャラクタリゼーションと電気化学測定結果から、マイクロエマルション中における反応律速段階がプロトン供給であると考えられた。担体が及ぼす電極近傍の相構造への影響の解明が今後の課題である。

(D) 電解セルの設計・作製

ワンポット型電解セル、副反応を抑えた H 型電解セルを作製し、反応機構解析に大いに役立てることができた。全電解型フローセルを作製したものの大電流化には結び付かなかった。

② 研究の進め方

研究はさきがけ研究者本人と研究補助者 1 名の体制で行った。さきがけ研究者本人の他プロジェクトへのエフォート配分ならびに最終年度の異動により研究の遂行(特にサブテーマ(D))が困難な時期もあったが、研究補助者の協力によりサブテーマ(C)に関して予想以上に成果を上げることができた。なお研究費は適正に執行し、研究に役立てることができた。

③ 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

大量電解合成を目指したマイクロエマルションの反応場としての利用は、エネルギーキャリア分野だけでなく、ソフトマテリアル分野において大きな波及効果が期待される。これまで第 68 回コロイドおよび界面化学討論会にて招待講演[5. 招待講演・依頼講演 1.参照]、第 66 回高分子討論会にて依頼講演[5. 招待講演・依頼講演 2.参照]があり、当該分野の本技術への高い関心が伺えた。従来のマイクロエマルションの電気化学と比して本技術の高い電流密度、高いファラデー効率、高い反応選択性は、新しい電解有機合成法の創成に繋がると期待される。マイクロエマルション中の反応速度論に関する知見は、コロイド電気化学そのものの発展に寄与すると考えられる。

(2) 研究総括評価

(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究はエネルギーキャリア物質と考えられているメチルシクロヘキサン(MCH)を原料物質であるトルエンから電解によって水素化して直接合成することを目的とする。硫酸/トルエン系マイクロエマルジョンの相分離構造を利用した新規なトルエンの電解水素化を試みた。このようなエマルジョンを用いた電気化学合成の例は少なく、またエネルギーキャリア物質の合成に利用した例はなく新規性がある。本研究では実際に過剰油相から目的の生成物であるMCHを回収することに成功した。前例のない新規な反応系であることから、支持電解質の種類・濃度、界面活性剤のタイプ・鎖長、補助界面活性剤の種類・添加量を逐一検討し、本反応に最適な系を絞り込んだ。高表面積を有する電極触媒の作製について検討し、Ti網担体を用いたPt黒電極触媒を作製することによって、高伝導性を維持しつつPt量の低減を可能にした。当初、トルエンの分解反応や水素生成反応が進行したが、H型セルを用いた静置定電流電解において、電解電流は十分ではないもののトルエン/MCH変換反応のファラデー効率100%を達成した。マイクロエマルジョンが反応場として働くことを明らかにしただけでなく、電解反応機構の解析を進め、電極表面上における水素付加反応機構、マイクロエマルジョン中の物質輸送、電極近傍の三相界面構造が及ぼす影響について明らかにした。これらの新しい知見から、酸性電解質中におけるトルエン電解合成に最適なマイクロエマルジョンのタイプ、電極構造および担体の種類が明らかになり、活性な反応場と電極材料に関する今後の開発指針を得た。高電流密度を達成するために、回転ディスク電極による速度論パラメータの評価ならびにフローセルによる試験を行っている。このような一連の結果によりマイクロエマルジョンを用いた電気化学反応器の可能性を示すことができた成果は大きい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. M. Wakisaka, M. Kunitake, "Direct electrochemical hydrogenation of toluene at Pt electrodes in a microemulsion electrolyte solution", *Electrochemistry Communications*, **2016**, *64*, 5-8.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演・依頼講演】

1. 脇坂暢, "マイクロエマルジョンを反応場とした芳香族炭化水素の電解水素化", 第68回コロイドおよび界面化学討論会(神戸大学), 2016年9月6日.
2. 脇坂暢, 田本加代子, 國武雅司, "マイクロエマルジョンを用いた有機ハイドライド直接電解合成法", 第66回高分子討論会(愛媛大学), 2017年9月20日.

【口頭発表(国際会議)】

1. Mitsuru Wakisaka and Masashi Kunitake, “Direct Electrochemical Hydrogenation of Aromatic Molecules at Pt Electrode in Microemulsion Electrolyte Solution”, 66th annual meeting of the International Society of Electrochemistry (Taipei, Taiwan), 2015 年 10 月 7 日.

【口頭発表(国内)】

1. 脇坂暢, 國武雅司, “マイクロエマルションを用いたトルエンの電解水素化反応”, 電気化学会第 83 回大会(大阪大学), 2016 年 3 月 31 日.
2. 脇坂暢, 國武雅司, “マイクロエマルションを反応場とした新規有機ハイドライド電解合成”, 化学工学会第 48 回秋季大会(徳島大学), 2016 年 9 月 6 日.
3. 脇坂暢, 田本加代子, “マイクロエマルションを用いた白金黒電極上におけるベンゼン, トルエンおよびキシレンの電解水素化”, 電気化学会第 84 回大会(首都大東京), 2017 年 3 月 25 日.

【受賞】

1. 脇坂暢, 2017 年電気化学会北陸支部秋季大会 優秀発表賞, “マイクロエマルションを反応場としたトルエンの電解水素化”, 2017 年 11 月 2 日.