

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

H28 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
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、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: Gergely Juhász (東京工業大学 理工学研究科、准教授)
- ② 研究項目
 - ・計算的手法による PEAECE における反応素過程の解析

§ 2. 研究実施の概要

一価のアルコールであるグリコール酸は、気体である水素と比べて、高い体積当たりのエネルギー密度を有する。我々は、グリコール酸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。このセルは、電気エネルギーをつかって二価のカルボン酸であるシュウ酸を還元することで連続的にグリコール酸を製造する装置である。また、水素源として水を利用するため、化石由来材料の使用することなしに、燃料を作製できることが最も大きなメリットである。[1, 2]

・高効率シュウ酸還元グリコール酸合成カソードの開発

水熱合成法により、Ti メッシュ上電極を Ti 源として TiO_2 を成長させることで、電極と触媒が強固に結合した TiO_2/Ti メッシュカソードの作製条件の検討を行った(図1)。Ti 電極上の TiO_2 の生成量は反応時間により制御可能であることがわかった。さらに、メッシュ電極のシュウ酸還元活性を調べると、Ti 電極の表面が全て TiO_2 で覆われた電極上で高選択的にシュウ酸が還元されることが明らかとなった。また、電気化学測定により、 TiO_2/Ti メッシュカソード上の Tafel 勾配は TiO_2/Ti 箔上と比較して大きく減少したことから、 TiO_2/Ti メッシュはより高性能のシュウ酸還元カソードであることがわかった。

また、量子化学計算により、電極とシュウ酸の結合状態を調べたところ、 TiO_2 とシュウ酸には電子軌道間の強い相互作用があるため、電極から TiO_2 に導入された電子のシュウ酸分子への移動が円滑に進行すると考えられる。一方、これまでに電気化学的に還元されない酢酸では、酸の LUMO と伝導帯の下端との間にこのような軌道相互作用はみられないことが明らかになった。つまり、カルボン酸と触媒の軌道の混成の程度を知ることで触媒活性を知ることができることを意味している。

最適化された条件で調製した TiO_2/Ti メッシュカソード、 IrO_2 アノードとナフィオンを用いて作製した MEA を使って PEAEC を構築した。反応温度、基質濃度、流速等を最適化することにより、PEAEC としては最高のエネルギー効率 ($\eta=38\%$) でアルコール合成をすることに成功した。

また、電極上の触媒濃度を増大し、反応効率を向上させるため、微細な多層カーボンナノチューブ (MWNT) をアナターゼ TiO_2 で被覆した高密度のカソードの作製を試みた。ピリジン型ポリベンズイミダゾール (PyPBI) で被覆した MWNT に、Ti 源を加えて焼成した。SEM 観測により、MWNT 表面が TiO_2 によって均一被覆された $\text{TiO}_2/\text{PyPBI}/\text{MWNT}$ カソードが作製されたことが確認された。濾過法によって合成した $\text{TiO}_2/\text{PyPBI}/\text{MWNT}$ からなる自立フィルムを作製する

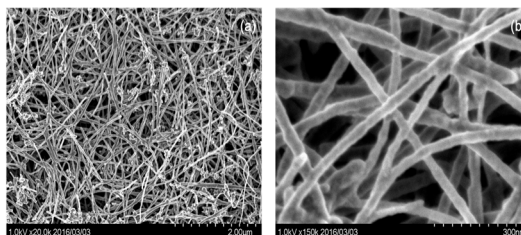


図 2. $\text{TiO}_2/\text{PyPBI}/\text{MWNT}$ の (a) 低倍率と (b) 高倍率の SEM 像.

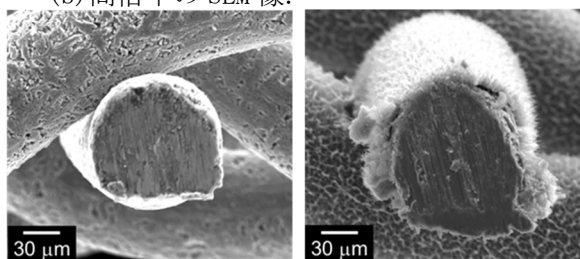


図 1. (左) Ti メッシュ (右) 二段階水熱処理法により TiO_2 を担持した Ti メッシュ.

ことにも成功した。また、TiO₂/PyPBI/MWNT カソードには高いシュウ酸還元特性があることも明らかとなった。

・新規アルコール合成触媒の開発

Ti の同族元素である Zr を導入してアナターゼ TiO₂ の構造および電子状態を最適化することで、カソード触媒の活性化を目指した。ソルボサーマル法により、作製した Ti_{1-x}Zr_xO₂ 粒子を用いて、二室セルをつかった定電位還元反応によりシュウ酸の電気化学的還元反応を行ったところ、Ti_{1-x}Zr_xO₂ 粒子上では、参照触媒と比べて 2 割以上高い値を示すことがわかった。

・高効率水分解アノードの開発

ソルボサーマル法により合成した Ni_xCo_{3-x}O₄ ナノ粒子を用いて Ni_xCo_{3-x}O₄/PyPBI/MWNT アノードを合成した。作製した Ni_xCo_{3-x}O₄/PyPBI/MWNT アノードはアルカリ条件下で優れた酸素発生反応 (OER) を示すことが明らかとなった。

光エネルギーを利用してシュウ酸還元の印加バイアスを低減させることを目的として、TiO₂ 電極を用いたシュウ酸還元をカソード反応に、光電極を用いた水酸化をアノード反応に適用したシュウ酸還元システムを構築した。WO₃ 光電極に光照射を行うことで、1.3 V の印加バイアスの低減に成功した。[3]

References

- [1] Miho Yamauchi, Nobuki Ozawa, Momoji Kubo, "Experimental and Quantum Chemical Approaches to Develop Highly Selective Nanocatalysts for CO₂-free Power Circulation", *Chem. Rec.*, 6(5), 2249-2259 (2016).
- [2] Miho Yamauchi, Shinichi Hata, Sho Kitano, Masaaki Sadakiyo, Tatsuya Takeguchi, "Direct Power Charge and Discharge using the Glycolic Acid/Oxalic Acid Redox Couple toward Carbon-Neutral Energy Circulation", *ECS Trans.*, vol. 75, pp. 17-21, (2017).
- [3] Sho Kitano, Miho Yamauchi, Shinichi Hata, Ryota Watanabe, Masaaki Sadakiyo, "Hydrogenation of oxalic acid using light-assisted water electrolysis for the production of an alcoholic compound", *Green Chem.*, vol. 18, pp. 3700-3706 (2016).