

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

H29 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 (九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所、特任教授)
- 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 (東京工業大学大学院理学院、特任准教授)
- 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

気体である水素と比べて、高濃度の水溶液となるグリコール酸は、体積当たりの高い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。

1. 高効率シュウ酸還元グリコール酸合成カソードの開発

アナターゼ型 TiO_2 粒子上では、シュウ酸の電気化学的還元反応により、グリコール酸が高効率かつ高選択的に生成することを見出している。本年度は、 TiO_2 粒子の活性要因を解明するために、結晶面と形状が制御された TiO_2 粒子を調製し、その構造と触媒特性の関連について検討を行った。既報を参考に、 $\{101\}$ 面の露出した柱状切頭十面体 (101-column)、 $\{101\}$ 面の露出した切頭十面体 (101-deca)、 $\{001\}$ 面の露出した切頭十面体 (001-deca)、 $\{001\}$ 面の露出したシートが凝集した球体 (001-sheet-C)、 $\{001\}$ 面の露出したシートが集積した球体 (001-sheet-S)、 $\{201\}$ 面の露出した非対称切頭十面体 (201-deca) のアナターゼ型 TiO_2 微粒子を、反応条件の異なる種々のソルボサーマル法を用いて作製した。作製した TiO_2 粒子の触媒特性は粒子形状に依存することがわかった (図1)。

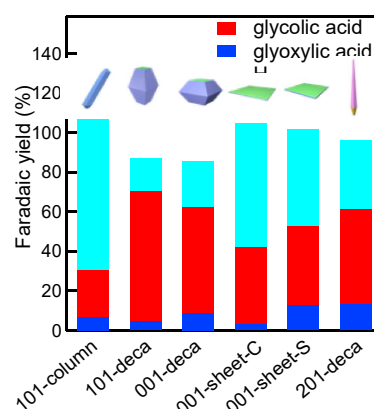


図1 形状制御された TiO_2 粒子上での生成物分布。

TiO_2 粒子の形状と触媒特性の関連性を明らかにするために DFTB 計算を行なうと、カルボン酸や水分子の吸着エネルギーは、形状に依存して変化することがわかった。したがって、 TiO_2 ナノ粒子の形状を制御することで、触媒活性と選択性が向上すると期待される。

2. 新規アルコール合成触媒の開発

TiO_2 は半導体であるため、その低い伝導性により、触媒活性が阻害される可能性がある。これまでの報告では、4 族金属である Ti に 5 族金属である Nb をドーピングすることで、 TiO_2 薄膜の電導度が大きく増大するという報告がある。本研究では、Nb イオンを TiO_2 粒子内部にドーピングする方法を検討した。いくつかの方法を試みた結果、ソルボサーマル法を用いることで、アナターゼ構造を有する直径 12-24 nm の球形の TiO_2 粒子に、Nb イオンを 10atom% 程度まで均一に混合することに成功した。今後、作製した Nb ドープ TiO_2 粒子の物性と触媒特性について明らかにするつもりである。

3. 高効率水分解アノードの開発

IrO_2 ベースの触媒は、PEAEC アノードの最も有望な候補と考えられているが、イリジウムは高価であるために、PEAEC の適用を加速するためには、これまでにない高い活性をもつ IrO_2 ベース

の触媒を開発する必要がある。本研究では、酸性条件下で安定な電極担体を用い、低温合成プロセスによって IrO_2 を均一に担持する方法を見出した。作製した IrO_2 担持電極を水の酸化反応に適応したところ、酸性媒体中で優れた酸素発生反応(OER)性能を示すことがわかった。

4. 高効率 PEAEC システムの開発

昨年度までに、カルボン酸であるシュウ酸から連続的にアルコールであるグリコール酸を合成するための PEAEC を構築し、そのカソードである TiO_2/Ti メッシュ電極の水熱反応による作製条件を最適化することにより、30 mM シュウ酸水溶液を用いた 60 °C での PEAEC 駆動において、ファラデー効率 69.3% (2.0 V 印加時)を達成した。本年度は、アノードとカソードそれぞれについて、触媒の活性向上、電極構造の最適化を行うことで、グリコール酸生成のファラデー効率 97.5% (1.8 V 印加時)、エネルギー効率 59.4% (1.8V 印加時)と PEAEC の性能が大幅に向上した。さらに最適化された電極構造を持つ PEAEC は、飽和水溶液である 3 M シュウ酸水溶液の 100%に近い転化率で還元できることも明らかとなった。

References

1. Sadakiyo, M., Hata, S., Cui, X. and Yamauchi M., Electrochemical Production of Glycolic Acid from Oxalic Acid Using a Polymer Electrolyte Alcohol Electrosynthesis Cell Containing a Porous TiO_2 Catalyst, *Sci. Rep.*, 7, 17032 (2017).
2. Yoshimaru, S., Sadakiyo, M., Staykov, A., Kato, K. and Yamauchi, M. (2017), Modulation of the catalytic activity of Pt nanoparticles through charge-transfer interactions with metal-organic frameworks, *Chem. Comm.*, 53 (50), 6720-6727 (2017).