

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. 研究成果の概要

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。本研究では、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

我々は、アナターゼ型 TiO_2 上での非芳香族カルボン酸の電解還元を系統的に調べ、実験と理論計算の両方の観点から反応メカニズムの解明に取り組んだ。カルボン酸誘導体として、飽和脂肪酸、 α -ケト酸、および不飽和脂肪酸に分類される 11 種類のカルボン酸を選択し、それらの反応性を電気化学的手法により調べた。その結果、カルボキシル基に隣接する不飽和基 ($\text{C}=\text{O}$ または $\text{C}=\text{C}$) 上での水素化がスムーズに進行することがわかった。他方、飽和脂肪酸 (ギ酸と酢酸) は反応性に乏しく、一部の基質 (オキサミン酸とアクリル酸) は他のものよりはるかに反応性が低いことが明らかになった。吸着測定と密度汎関数理論 (DFT) 計算から、電極基板から基質分子への電子注入が重要なステップであり、基板の LUMO 準位が反応性を決定するための支配的な要素であることを明らかにした。これらの知見から、カルボン酸の電解還元を促進するための重要な要素を以下のようにまとめることができる。

- (1) カルボン酸の LUMO よりも十分に高い HOMO 準位を有する半導体触媒
- (2) 遷移状態を安定化させるための、カルボキシル基周囲の共役系の拡張
- (3) 電極から基板への電荷移動を促進するため、基質分子の LUMO と触媒表面の軌道との間の高度に発達した混成

以上のように、本年度は、TiO₂表面上のカルボン酸の電気還元反応のメカニズムと触媒の設計指針についての知見を得ることができた。

2. 新規アルコール合成触媒の開発

一般的に TiO₂ の伝導帯は Ti3d 軌道に、価電子帯は O2p 軌道に由来することが知られているが、窒素ドープ TiO₂ やホウ素ドープ TiO₂ では、O2p の価電子帯よりも上に N2p や B2p に由来する準位が生じ、バンドギャップが小さくなることから、特に可視光吸収光触媒への応用の研究が行われている。バンドギャップが小さくなった TiO₂ を電気化学触媒として用いることで、印加電圧を小さくでき、より高効率な触媒が開発できることが期待されるが、カルボン酸の電気化学的還元反応への効果は明らかになっていない。そこで、ゾルゲル法によって不純物元素として金属カチオンと典型元素のアニオンをドープした際の物性と触媒特性の関係を調べた。既報を参考にして、ゾルゲル法を用いてドープ TiO₂ の合成を行った。作製した試料は全てアナターゼ構造を有していることがわかった。触媒特性を調べてみると、シュウ酸からグリコール酸及びグリオキシル酸への変換率ドープされたイオンによって異なることが明らかとなった。本年度得られた知見を基に、より高い活性を示す複合酸化物ナノ触媒を作製するつもりである。

3. 高効率水分解アノードの開発

酸化イリジウム触媒は、酸性媒体中での水の電気分解に最も適した触媒として知られており、現在、高性能かつ高耐久性の酸素発生反応触媒の開発が望まれている。本研究では、Ir ナノ粒子が TiO₂ ナノロッド上に均一に固定された 3D 超構造を持つ新規の Ir ベース触媒 (ITOT と表記) の開発と、その触媒能、耐久性についての研究を行った。作製した ITOT 触媒は、世界最高レベルの酸素発生性能を示すことを見出した。また、放射光を使った分光測定により、活性発現のメカニズムを明らかにした。

4. 高効率 PEAEC システムの開発

これまでの PEAEC を用いた検討では、シュウ酸の電気化学還元によるグリコール酸生成を行った。しかしながら、シュウ酸およびグリコール酸は純粋な状態では固体であるため、水溶液として用いる必要がある。しかしながら、運搬・貯蔵することを考慮すると、常温・常圧で液体のキャリアを用いることが有利である。そこで、本年度は、常温・常圧でカルボン酸およびアルコールともに液体であるエネルギーキャリアの探索を行った。その結果、グリコール酸/シュウ酸系よりも高いエネルギー密度を有する還元対を発見し、これまでで最高のエネルギー変換効率 62% を達成した。

【代表的な原著論文】

1. M. Sadakiyo, S. Hata, T. Fukushima, G. Juhász, M. Yamauchi, "Electrochemical hydrogenation of non-aromatic carboxylic acid derivatives as a sustainable synthesis process: from catalyst design to device construction" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, pp. 5882-5889, 2019. (Invited Perspective)
2. Ghuman Kulbir Kaur, Tozaki Kota, Sadakiyo Masaaki, Kitano Sho, Oyabe Takashi, Yamauchi Miho, "Tailoring widely used ammonia synthesis catalysts for H and N poisoning resistance", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, No. 9, pp. 5117-5122, 2019.
3. J. Yang, J. Tao, T. Isomura, H. Yanagi, I. Moriguchi, N. Nakashima, "A comparative study of

iron phthalocyanine electrocatalysts supported on different nanocarbons for oxygen reduction reaction”, Carbon, 2019, 145, 565–571.

§ 2. 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: 推進 太郎 (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 研究代表者: 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