

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」

研究課題「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」

## 研究終了報告書

研究期間 2015年10月～2021年3月

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)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

再生可能エネルギーを使って作られる電力(再生可能電力)の広範囲の実用利用を実現するため、本研究では、電力の貯蔵媒体(キャリア)として高い体積あたりのエネルギー密度を有する液体であるアルコールを使った高効率の電力循環システムの構築を行なった。アルコール化合物の原料としてバイオマスから調達可能な有機酸に着目した。有機酸の電気化学的還元により、アルコールを製造することができる。これが蓄電に相当するプロセスである。直接形燃料電池を使って高選択的にアルコールを酸化して有機酸に変換することで、CO<sub>2</sub>を排出することなしに発電することが可能になる。本研究では、アルコールを効率よく製造するための高分子電解質形アルコール電解合成セル(Polymer Electrolyte Alcohol Electrosynthesis Cell, PEAEC)および直接アルコール形燃料電池(Direct Alcohol Fuel Cell, DAFC)の開発を行った。

#### 1. アルコール合成カソードの開発

Ti メッシュを Ti 源とする水熱合成法により、電極と触媒が強固に結合した TiO<sub>2</sub>/Ti メッシュカソードを作製した(図1)。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<sub>2</sub> で覆われた電極上で最も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、最適条件で作製したアノードを用いることで、アルコールをほぼ 100%のファラデー効率で合成することに成功した。TiO<sub>2</sub> カソードの高い活性の要因を調べるために、密度汎関数理論(DFT)計算を行なったところ、電極基板から基質分子への電子注入過程が重要であり、触媒の LUMO のエネルギーが反応性を決定するための支配的な要素であることが明らかになった。

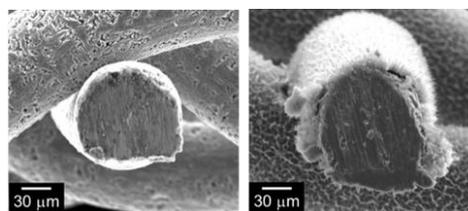


図 1 (左) Ti メッシュと(右)TiO<sub>2</sub>/Ti メッシュカソードの SEM 像。

#### 2. 水を酸化するアノードの開発

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である。本研究では、IrO<sub>x</sub> ナノ粒子が TiO<sub>2</sub> ナノロッド上に均一に固定された新規の IrO<sub>x</sub> 触媒は、世界最高レベルの酸素発生活性を示すことがわかった。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。

#### 3. PEAEC システムの開発

PEAEC のアノードとカソードそれぞれについて、触媒活性向上、電極構造の最適化を行うことで、有機酸からのアルコール合成のファラデー効率 100%とエネルギー効率 50%以上を達成することができた。さらに、薄型化した PEAEC を作製し、反応条件の最適化を行なったところ、過電圧が大きく減少し、ファラデー効率~100%でケト酸還元によるアルコール合成を達成することができた。これは、電解水素製造と同様な変換速度で液体キャリアを合成できることを意味している。さらなる電極およびセル構造の改良により、電解水素合成を超える高い効率で液体キャリアの合成が可能であると期待される(図 2)。

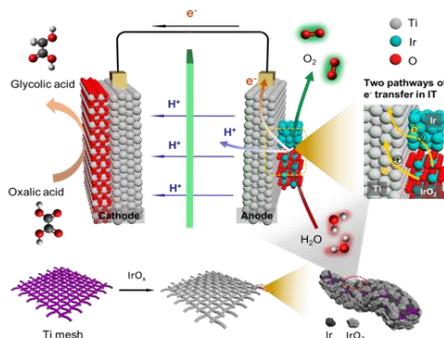


図 2 Ir-Ti 系触媒をアノード材料として使用した PEAEC の模式図。

#### 4. DAFC システムの開発

最終年度から DAFC の開発を開始した。いくつかの貴金属系触媒を採用して実験を行なったところ、出力密度 30 mW cm<sup>-2</sup> で DAFC を使った発電が可能であることがわかった。デバイス性能が向上すれば、アルコールをキャリアとする電力貯蔵・輸送システムおよび、再生可能電力の広範囲での利用が進むと期待される。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

#### 1.

##### 概要:

世界で初めて、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 上での非芳香族カルボン酸の電解還元メカニズムを系統的に研究し、基質分子のLUMOと触媒表面の軌道との間の高度な混成が必要であることを明らかにした。この成果を、Phys. Chem. Chem. Phys.における Perspective 論文として発表したところ、2019 HOT Phys. Chem. Chem. Phys. Article に選出された。

#### 2.

##### 概要:

水の酸化は、水を電子源とする全ての電解反応において重要な反応であり、IrO<sub>2</sub> が酸性条件下で高い活性を示すことが知られている。本研究で作製した IrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-Ti メッシュアノードは、これまで報告されている触媒の中で最も高い活性を示すことが明らかとなった。さらに高活性の発現要因をその場 XAFS 測定により解明した。この成果を高 IF の触媒の専門雑誌である ACS Catal. 上で論文発表した。

#### 3.

##### 概要:

Zr イオンが導入された Ti-ZrO<sub>2</sub> 上ではシュウ酸還元活性が大幅に向上することがわかった。放射光を用いた全散乱スペクトルを測定し、詳細な二体相関分布関数法を用いた解析を行ったところ、酸化物中の原子位置の規則性が活性向上に最も重要であることが明らかとなった。この成果を、Cat. Sci. Tec. で発表したところ、2019 HOT Catalysis Science & Technology article に選出された。

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

#### 1.

##### 概要:

粒子形状の異なる TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を作製し、それらの反応性特性を調べることで、カルボン酸還元への選択性が伝導帯の下端の位置、電気伝導度および粒子上の頂点密度に依存することを明らかにした。この発見に基づき、カルボン酸の電気化学的還元能を有する TiO<sub>2</sub> 触媒の PCT 出願を行い、日本、米国、EU、中国、インドに移行手続きを完了させた。アルコールをエネルギーキャリアとして電気エネルギーを循環するシステムの基盤特許となる。

#### 2.

##### 概要:

高活性な TiO<sub>2</sub>-Ti メッシュカソードからなる MEA を構成要素とする PEAEC を使って、シュウ酸と水からグリコール酸を連続的に製造することに成功した。この成果を、Nature の姉妹誌である Sci. Rep. 上で発表した(プレスリリース)。PEAEC の最適化により、電解水素製造に匹敵する高い効率(電流密度:0.35 Acm<sup>-2</sup>、エネルギー変換効率:50%以上)で液体キャリアを製造することにも成功した。

#### 3.

##### 概要:

DAFC をつかって、100%のファラデー効率(選択率)でアルコールをカルボン酸あるいはカルボニルに変換することで CO<sub>2</sub> の排出のない発電に成功した。さらに、PEAEC から生成する高濃度の液体キャリアを選択率 100%でカルボニルに変換して発電することも確認した。この結果は、同一のキャリアを使って PEAEC と DAFC を駆動できることを保証する、本システムを実用化する上で非常に重要な要件を達成したことを意味する。

## <代表的な論文>

1.

概要:

M. Sadakiyo, S. Hata, X. Cui, M. Yamauchi, "Electrochemical Production of Glycolic Acid from Oxalic Acid Using a Polymer Electrolyte Alcohol Electrosynthesis Cell Containing a Porous TiO<sub>2</sub> Catalyst", *Sci. Rep.*, 7, 17032 (2017)

Tiメッシュ上から多孔質アナターゼ TiO<sub>2</sub>を直接成長させて作製したカソード(TiO<sub>2</sub>/Tiメッシュ)は、高い基質溶液の透過性と高い活性を示した。TiO<sub>2</sub>/Tiメッシュカソードを使って作製した膜電極接合体を用いて、カルボン酸からアルコールを生成する液流型の電気化学反応装置である、高分子電解質アルコール電気合成セル(PEAEC)を作製し、シュウ酸からグリコール酸の連続合成に世界で初めて成功した。

2.

概要:

J. Cheng, J. Yang, S. Kitano, G. Juhasz, M. Higashi, M. Sadakiyo, K. Kato, S. Yoshioka, T. Sugiyama, M. Yamauchi, N. Nakashima, "Impact of Ir-Valence Control and Surface Nanostructure on Oxygen Evolution Reaction over a Highly Efficient Ir-TiO<sub>2</sub> Nanorod Catalyst", *ACS Catal.*, 9, 6974-6986 (2019).

酸化イリジウム複合触媒である IrO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ti(ITOT)は、酸性媒体中で酸素発生反応(OER)での優れた活性を示すことがわかった。In situ 電気化学 X線吸収ニアエッジ構造(XANES)の分析と拡張 X線吸収微細構造(EXAFS)測定、および密度汎関数理論(DFT)計算に基づく詳細な検討により、高 OH 濃度を有する TiO<sub>2</sub> 界面の Ir の酸化数の高い自由度を持つことにより高 OER 活性が発現することが明らかとなった。

3.

概要:

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, 5882-5889, 2019. (Invited Perspective)

電極触媒として TiO<sub>2</sub>を用いることで水を水素源として使用するカルボン酸の電気化学的水素化によりアルコールを合成することができる。この反応は、バイオ由来物質の環境に優しいアップグレード技術として注目されている。この論文では、多様な非芳香族カルボン酸誘導体の TiO<sub>2</sub> 上での電気化学的水素化反応を実験と密度汎関数計算の組み合わせによって詳細に分析し、有機酸の電気化学的水素化のメカニズムを初めて系統的に明らかにすることに成功した。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 「山内」グループ

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)

研究項目

- ・高性能電極触媒および PEAC の開発

#### ② 「中嶋」グループ

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)

研究項目

- ・PEAC 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

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)

研究項目

- ・計算的手法による PEAC における反応素過程の解析