

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  
(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年9月まで延長)

研究代表者：山内美穂  
(国立大学法人九州大学  
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)の実用利用を促進するため、本研究では、電力貯蔵媒体(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目的とする。特に、カーボンニュートラル資源であるバイオマスから調達可能な有機酸の電気化学的還元により、キャリアを製造できることに大きな特徴がある。また、直接形燃料電池を使って、アルコールを高選択的に酸化して有機酸に変換することで CO<sub>2</sub> の排出なしに発電することもできる。本研究では、有機酸から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。これにより、再生可能な液体キャリアであるアルコールを使った CO<sub>2</sub> 排出の少ない高効率の電力貯蔵および分配が可能となる。

#### 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、密度汎関数理論に基づく量子化学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が重要なステップであり、基板の 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。

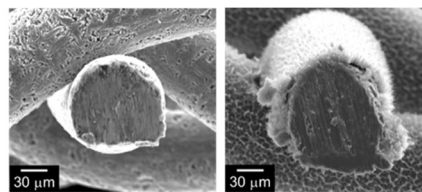


図 1 (左) Ti メッシュと(右)TiO<sub>2</sub>/Ti メッシュカソードの SEM 像。

#### 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、TiO<sub>2</sub> ナノロッド上に担持された Ir ナノ粒子触媒は、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%かつエネルギー変換効率 78%(最大値)を達成した。さらに、薄型化した PEAEC を作製し、反応条件の最適化を行うことで、反応の進行に必要な過電圧を大幅に低減し、0.4 Acm<sup>-2</sup> の電流密度、50%のエネルギー変換効率および 100%のファラデー効率でケト酸からアルコールを合成することに成功した。これは、電解水素製造と同様な変換速度で液体キャリアの合成が可能であることを意味している(図 2)。

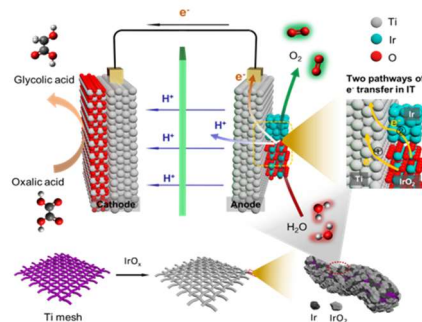


図 2 Ir-Ti 系触媒をアノード材料として使用した PEAEC の模式図。

#### 4. DAFC システムの開発

最終年度から DAFC の開発を開始した。新規の貴金属系触媒を作製して実験を行ったところ、74 mW cm<sup>-2</sup> の出力密度で DAFC を使った発電が可能であることがわかった。さらに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・輸送システムの利用が大きく拡大すると期待される。

## (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  $\text{TiO}_2$  上での非芳香族カルボン酸の電解還元のみ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、 $\text{IrO}_2$  が酸性条件下で高い活性ことが知られている。本研究で作製した  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ti}$  メッシュアノードは、これまで報告されている中で、最も高い活性を示すことが明らかとなった。高活性の要因をその場 XAFS 測定により解明した。この成果についての論文を高 IF の触媒の専門雑誌である ACS Catal. 上で発表した。

3.

#### 概要:

Zr イオンが導入された  $\text{Ti-ZrO}_2$  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。この成果についての論文を Cat. Sci. Tec. に投稿したところ、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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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。この出願技術は、アルコールをエネルギーキャリアとする電力循環システムを構築する上での基盤となる。

2.

#### 概要:

高活性な  $\text{TiO}_2\text{-Ti}$  メッシュカソードからなる MEA を使って作製した PEAC を用いて、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. 紙上で発表した(プレスリリース)。PEAC 構造の最適化により、電解水素製造に匹敵する高い効率(電流密度:  $0.4 \text{ Acm}^{-2}$ 、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、 $\text{CO}_2$  の排出のない発電に成功した。さらに、PEAC 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できることが明らかとなった。

これにより、PEAEC と DAFC を同一のキャリアを使って駆動できることが確認された。

< 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 メッシュ上に多孔質アナターゼ 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、高い基質溶液透過性と高い触媒活性を示した。この TiO<sub>2</sub>/Ti メッシュカソードを使って膜電極接合体を作製するとともに、カルボン酸からアルコールを生成する高分子電解質アルコール電気合成セル (PEAEC) の構築を行なった。PEAEC を用いることでシュウ酸からグリコール酸のフロー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", 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 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。電位印加下におけるその場 X 線吸収端近傍スペクトル (XANES) と拡張 X 線吸収微細構造 (EXAFS) の測定、および密度汎関数理論 (DFT) 計算に基づく詳細なメカニズムの検討により、TiO<sub>2</sub> 界面の Ir ナノ粒子が高い酸化数の自由度を持つことが、高 OER 活性が発現するための重要であ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, pp. 5882-5889, 2019. (Invited Perspective)

電極触媒として TiO<sub>2</sub> を用いることで、水を水素源とするカルボン酸の電気化学的還元してアルコールを合成することができる。我々は、多様な非芳香族カルボン酸誘導体の TiO<sub>2</sub> 上での還元特性について、実験および密度汎関数法に基づく量子化学計算により、有機酸の電気化学的還元反応メカニズムを初めて明らかにした。

## § 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 PEAEC 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

・PEAEC 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 PEAEC における反応素過程の解析

※コロナ延長支援時の体制

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

・PEAEC および DAFC の開発