

研究終了報告書

「電解還元法による酸素酸化反応プロセスの構築」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：天野 史章

1. 研究のねらい

本研究では、高選択的な活性酸素種を能動的に創出することを目的とし、電解還元法による新しい酸化反応プロセスの構築を目指した。酸素を還元的に活性化することで、過酸化水素(H₂O₂)などの活性酸素種を製造する。そのための電子源には、エネルギー効率の観点から水を用いる。この電気化学プロセスでは、水の酸化によって酸素を発生するアノード材料の開発、および酸素を還元的に活性化するかソード材料の開発が要素技術として必要である。また、反応場の分離と物質の輸送を能動的に制御するプロセス設計が重要となる。

本プロセスでは、H₂O₂ 合成の過程を電解還元法にすることで、安全性を確保しつつ、水素効率を高くできると考えた。また、省エネルギー化を目的として、再生可能エネルギー由来の電力を投入して水を電子源とする。原理実証としてプロピレンの酸素酸化反応を考案した(図1)。

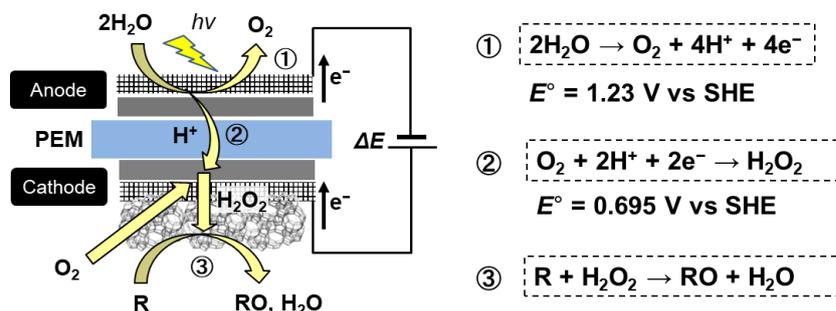


図1. 水を電子源とする電解還元法による酸化反応

まず、アノードの電極触媒あるいは半導体光電極で水が酸化分解されて酸素が発生する(①式)。生成したプロトンはプロトン交換膜(PEM)を拡散してカソードの電極触媒へ移動する。外部回路を移動してきた電子は酸素分子を還元してH₂O₂を生成する(②式)。この水電解によるH₂O₂合成の理論電圧は0.54 Vであり、水電解でH₂を作るときの1.23 V以上と比べて、エネルギーの大幅な節約となる。生成したH₂O₂は、隣接する触媒膜へ輸送され、有機物の酸化反応の酸化剤となる(③式)。全体として、プロピレンの酸素酸化によって酸化プロピレンが生成する(C₃H₆ + 1/2 O₂ → C₃H₆O)。ここでは、反応気体を触媒サイトに効率的に供給すること、生成したH₂O₂の逐次還元などによる分解を抑制すること、生成水や生成物を反応器外に速やかに排出することが重要と考えられる。親水性あるいは疎水性空間を設計することで、凝縮したH₂O₂水や生成水の移動を促進する反応プロセスの設計を検討する必要がある。

2. 研究成果

(1) 概要

酸素の電解還元によって活性酸素種を生成するための反応プロセスの開発を目指し、水を電子源とするための酸素発生反応(OER)用として、アノード電極触媒および半導体光電極の開発を行った。また、電解セル中で生成した H_2O_2 を利用した酸化反応プロセスの構築を検討した。当初計画した触媒反応系の高効率化は困難であることが示唆されたため、酸素の二電子還元による H_2O_2 生成について検討し、カソード電極触媒や反応条件の影響を明らかとした。

【1】アノードの OER では、高表面積の Ti 繊維を導電性担体とした電極触媒および半導体光電極の開発を進めた。Ti 繊維を基材とした $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 層が、大きな電気化学表面積 (ECSA) を有し、高い OER 活性および耐久性を示すことを見出した。可視光エネルギーを利用した反応系を構築するための半導体光電極の開発を進め、気相水蒸気の光電解反応を実証した。電極の解析も進展し、水を電子源とするアノード電極触媒および半導体光電極の開発に成果が見られた。

【2】電解還元法による酸素酸化プロセスのコンセプトを実証するためのモデル反応系としてプロピレンの酸化反応を検討した。プロトン交換膜 (PEM) を使った反応器にて開回路電圧 0.7 V が得られ、短絡電流密度は約 15 mA/cm^2 であった。短絡時に CO_2 の発生が確認され、酸化生成物としてプロピオンアルデヒドやプロパノールの生成を確認された。しかし、生成量は少なく、酸化プロピレンは得られなかった。多量の水が反応場に存在してしまい、ゼオライト触媒が機能しなかったためと考えられる。また、PEM 型反応器を使った反応で、そもそも H_2O_2 が生成していないことが指摘され、 H_2O_2 生成反応を検討する必要性が生じた。

【3】カソードでの H_2O_2 生成反応を詳細に検討した。電極を回転させた対流ボルタンメトリーと、炭素繊維に電極触媒を固定した静止系での比較を行い、電解液の pH によって炭素系触媒の電極性能が大きく異なる特徴を明らかにした。 H_2O_2 の逐次的な熱分解や電解化学的還元反応について多角的に検討した。これらの条件出しと並行して、膜型反応器を利用した酸素の電解還元プロセスの最適化を進めた。溶存酸素を含む液体水を供給する場合に比べ、酸素気体と液体水を同時に供給すると電流は大きく向上するが、ファラデー電流が著しく低くなった。この問題を解決するために、集電体である炭素繊維(ガス拡散層)の親水性を制御し、 H_2O_2 の電流効率を増大させることに成功した。原料供給および生成した H_2O_2 の排出などの物質輸送の重要性を明らかにし、反応プロセスの設計指針を得た。

(2) 詳細

研究テーマ A「水の酸化反応のためのアノード材料の開発」

アノードの OER 電極触媒では、高表面積のチタン繊維を担体としたアモルファス IrO_2 が、大きな電気化学表面積 (ECSA) に由来した高い触媒活性を示すことを見出した[代表的な論文

1]。さらに調製時にポリエチレングリコール(PEG)を添加すると、触媒の耐久性が向上することがわかった。X線吸収分光法を使ってアモルファスIrO₂の局所構造を調べたところ、PEGの添加によって前駆体に含まれる塩素の残留が低減し、ルチル型IrO₂結晶の局所配位環境に類似した[IrO₆]ユニットが形成することがわかった[代表的な論文2]。この多孔性OER電極触媒は、気相水蒸気の電解反応にも適用できる。

光エネルギーを利用した半導体光電極の検討も進めた。多孔質の電極基材を使ったガス拡散性の光アノードを開発し、気相反応物の光電解反応が可能であることを示した。また、光カソードへの適用性も示した。半導体光電極の基礎研究としては、光強度変調分光法を用いた反応速度解析を行った。さらに、先端計測手法である走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)を使用して、TiO₂ナノチューブ光電極の電荷分離機構が直交型であることを明らかにした[代表的な論文3]。PbO₂の光析出反応を利用して、TiO₂ナノチューブ光電極のOER触媒サイトの可視化にも成功した。

可視光エネルギーを利用した反応系を構築するため、狭バンドギャップ半導体の開発も進めた。Ti繊維を担体としたWO₃/Mo-BiVO₄光電極は、気相水蒸気の光電解反応を可視光照射下で進行させ、耐久性についても知見が得られた。Ti繊維を担体としたFe₂O₃光電極においては、Tiドーピングおよび2段階の加熱処理による光電変換効率の向上を見出した。

水の酸化反応のための触媒電極や半導体光電極の開発が大いに進展し、液体の水や水蒸気を電子源とする反応プロセスに適用できる可能性を示した。

研究テーマB「電解還元法による酸素酸化プロセスの検討」

電解還元法による選択酸化反応のコンセプト実証のモデル反応としてプロピレンの酸化反応の開発を進めた(図2)。H₂O₂を酸化剤としたプロピレンのエポキシ化反応に有効であるチタン含有ゼオライト触媒(TS-1)を利用した。カソード電極には、コバルト錯体を担持した炭素粉末を窒素雰囲気中で焼成した触媒(CoTPP/CB)を利用した。アノード電極には、炭素担持白金(Pt/CB)を利用した。

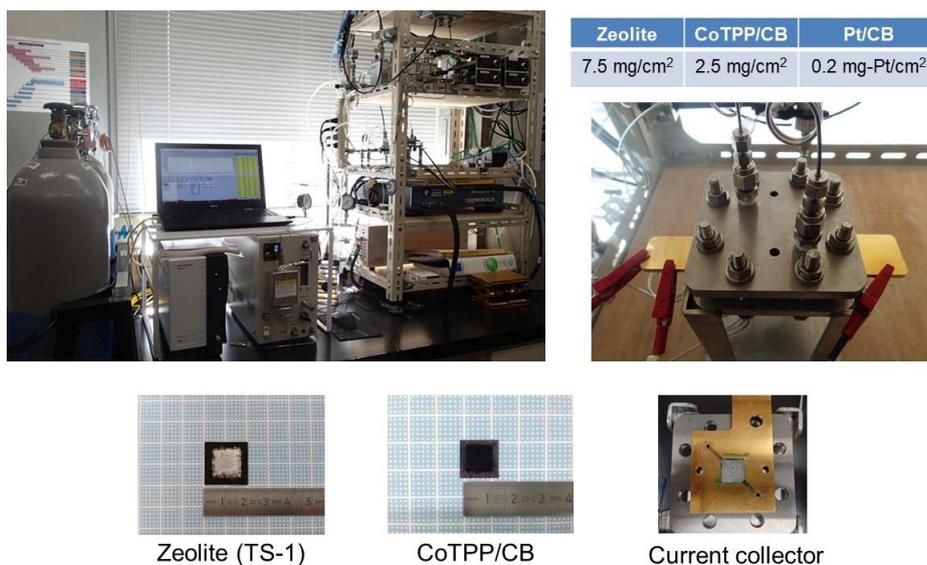


図2. 電解法による酸素酸化反応ラインおよび電解セル

アノードに水素を供給し、カソードにアルゴンで希釈したプロピレンと酸素を供給して電解反応を検討したところ、開回路電圧 0.7 V が得られた。短絡時の電流密度は約 15 mA/cm² であり、CO₂ の発生が確認された。このことは、カソードの還元雰囲気においてプロピレンの酸化反応が進行したことを示唆している。さらに、酸化生成物としてプロピオンアルデヒドやプロパノールの生成を確認した(図3)。酸素分子を還元的に活性化する反応機構に基づき、有機物の部分酸化反応が進行していることが明らかとなった。

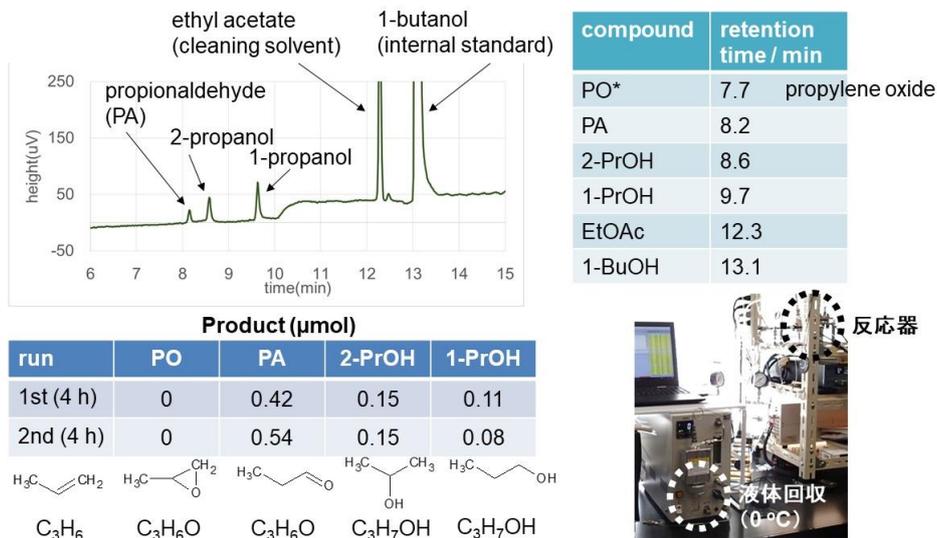


図3. 電解還元法によるプロピレンの酸素酸化反応の液体生成物

しかし、酸化生成物の生成量は少なく、目的生成物である酸化プロピレンは得られなかった。これは、多量の水が反応場に存在してしまい、ゼオライト触媒が機能しなかったためである。このことから、当初計画した触媒系やセル構成で高い効率を得ることが難しいことが強く示唆された。また、PEM 型反応器で、そもそも H₂O₂ が生成していないことが指摘された。そこで、H₂O₂ 生成反応の精査が必要との考えに至り、電解質水溶液中および PEM 型反応器による H₂O₂ 生成の検討を進めることとなった。

研究テーマ C「酸素の二電子還元反応プロセスの検討」

H₂O₂ 生成のためのカソード電極触媒について、対流ボルタンメトリーでの評価を行った。また、炭素繊維に電極触媒を固定した静止系との比較を行った。電解液の pH によって炭素系触媒の電極性能が大きく異なる特徴が明らかとなった。アルカリ溶液中では炭素触媒だけでも反応が進行したのに対して、酸性溶液中においてはコバルト成分の添加が必要不可欠であった。また、40 mA/cm² の大電流における評価によって、溶存酸素の反応性は低く、ガス拡散層から供給される酸素ガスが直接的に反応していることがわかった。さらに、中性やアルカリ性の電解液中では、長時間の反応中にガス拡散電極の親水性が高くなってしまい、フラッディング(液体による細孔の閉塞)が生じ、反応が阻害されることがわかった。一方、酸性溶液中では、フラッディングが起きにくく、継続的に H₂O₂ を生成できた。反応条件によって H₂O₂ 生成の効率が大きく異なることが明らかとなった。酸性条件では酸素の二電子還元の過電圧が大

きくなるものの、 H_2O_2 の分解や逐次的な電解還元が生じにくいという有効性を示した。

PEM 型反応器を利用した H_2O_2 生成プロセスの最適化も進めた。溶存酸素を含む液体水を供給する場合に比べ、酸素気体と液体水を同時に供給することで電流は大きく向上した。しかし、 H_2O_2 の電流効率は著しく低い値であった。つまり、PEM 型反応器で H_2O_2 生成がうまく進行していないことがわかった。これを解決するために、集電体である炭素繊維（ガス拡散層）の親水性を高めたところ、電流効率が大きく増大した（図4）。テフロン加工された炭素繊維は、撥水性が高く（接触角 140° ）、液体水が触媒に届かないためほとんど H_2O_2 を回収できていなかった（電流効率 3%）。一方、接触角 130° の炭素繊維では、10 倍以上も H_2O_2 の濃度が上昇し、電流効率は 40% となった。さらにオゾン (O_3) 処理によって疎水性を弱めた炭素繊維（接触角 90° ）では、80% 程度の高い電流効率が得られた。ただし、 O_3 処理をすると液体水によるフラッディングが生じ、酸素のガス供給が阻害されるため電流値は減少した。触媒表面で生成した H_2O_2 を速やかに回収すること、酸素気体の供給不足の解消を両立するための反応プロセス設計が必要不可欠であることが示された。

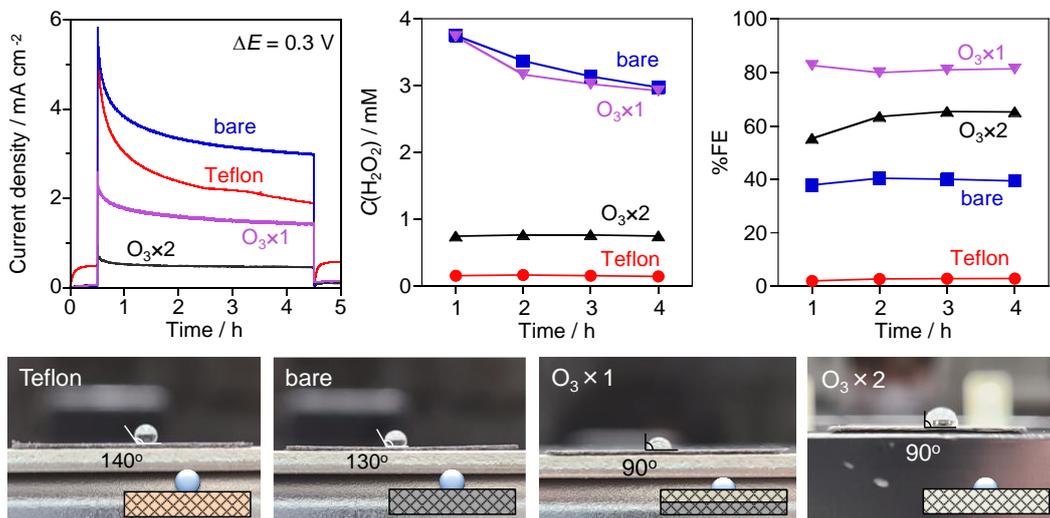


図4. PEM 型反応器による H_2O_2 製造：（左）電流密度、（中）流量 30 mL h^{-1} で排出される液体中の H_2O_2 濃度 ($C(\text{H}_2\text{O}_2)$)、（右） H_2O_2 の電流効率 (%FE)、（下）各炭素繊維の撥水性。オゾン処理は、片面 ($\text{O}_3 \times 1$) および両面 ($\text{O}_3 \times 2$) に対して行った。

電解還元法による H_2O_2 生成プロセスの最適化を進め、物質輸送の最適化によって高電流密度における電流効率の向上を達成した。液体水による H_2O_2 の回収が不可欠であることから、プロピレンと酸素ガスを流通させた系では反応がうまく進行しなかった。液体水を流通させることが必須であることから、電解還元法による酸素酸化反応プロセスを構築するには、親水的な反応場で駆動する触媒との組み合わせが提案される。一方、生成した H_2O_2 が疎水性触媒に速やかに移動できるならば、当初考えていたセル構成も成立すると考えられる。親水性の H_2O_2 を疎水性の触媒層に移動させるのは容易ではないが、液体水のかわりにアルコールを用いることによって、この問題を解決できる可能性がある。現在、メタノール溶媒でも H_2O_2 生成が可能であることを確認できており、さらなる展開が期待できる。

3. 今後の展開

電解還元法では、再生可能エネルギー由来の電力を使って安価かつ安全に水と酸素から H_2O_2 を合成できる。ここでは電力だけでなく光エネルギーを直接利用することも可能である。また、酸化反応の需要に応じて H_2O_2 を製造できるため、中小規模の個別生産にも対応できる。高濃度の純粋な H_2O_2 を合成できれば多くの用途が期待される。電解セル内で生成した H_2O_2 を使った酸化反応についても検討の余地が示された。

石油・天然ガス・バイオマス・二酸化炭素といった炭素資源の活用を考えると、物質の酸化還元状態を能動的に制御して燃料や化学品として使いやすい形に変換する技術の開発が必要である。本研究で取り組んだ電解法は、省エネルギーのオンサイト・オンデマンド製造プロセスに最適であり、多くの反応技術基盤になりうる。

4. 自己評価

当初の研究目的である選択的酸化反応については、一部は達成できたが、多くの技術的課題が存在することも明らかとなった。一方で、要素技術の一つである酸素発生電極については、電極触媒と半導体光電極の双方において世界トップレベルの研究を推進できた。また、電解還元法による H_2O_2 製造においても、これまで注目されてこなかった観点からの突破口をつかみつつある。今後は、さきがけ研究で得られた知見を総動員して、電解セル内での酸化反応にも再チャレンジしたい。

研究の進め方については、必要備品や消耗品について適切に研究費を執行できた。研究実施体制では、学生に協力を求めたが、教育面の負担が大きくなってしまい、思うように研究を進めにくかった点もあった。

自身の研究成果の社会・経済への波及効果について検討するため、令和 3 年度前期に JST の SciFoS (Science For Society) 活動に参加した。工業電解メーカーや電極製造会社の技術者らとの面談を実施し、さきがけの研究成果の妥当性について検証した。

さきがけの領域会議の懇親会やグループ活動を通して、研究者ネットワークを形成することができた。いくつかの領域内共同研究を進めることができた。また、具体的な成果に結びつかなかった場合であってもネットワークを形成することができ、今後の研究活動に役立つと感じている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 14件

<p>1. F. Amano, Y. Furusho, Y.-M. Hwang, "Amorphous Iridium and Tantalum Oxide Layers Coated on Titanium Felt for Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction", <i>ACS Applied Energy Materials</i>, 3(5), pp. 4531-4538, 2020. https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00208</p>
<p>Ti 基板電極上にコーティングされた IrO₂ と Ta₂O₅ の混合層は、酸性溶液中での酸素発生反応(OER)に有効な電極触媒である。IrO₂-Ta₂O₅ 層の導電性基板として多孔質 Ti 繊維を採用した結果、従来の Ti 板よりも活性が向上した。IrO₂-Ta₂O₅ 層の電気化学的活性表面積(ECSA)は 350°C 焼成で最大化され、10 mA cm⁻² の電流密度に必要な過電圧はわずか 0.27 V であり、高い OER 活性を示した。X 線回折およびラマン分光法より、Ti 繊維上の IrO₂-Ta₂O₅ 薄層はアモルファスであった。</p>
<p>2. F. Amano, Y. Furusho, S. Yamazoe, M. Yamamoto "Structure-Stability Relationship of Amorphous IrO₂-Ta₂O₅ Electrocatalysts on a Ti Felt for Oxygen Evolution in Sulfuric Acid", <i>Journal of Physical Chemistry C</i>, 126(4), pp. 1817-1827, 2022. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09775</p>
<p>Ti 繊維に担持された IrO₂-Ta₂O₅ 触媒のアモルファス構造を X 線吸収分光法によって分析した。触媒前駆体にポリエチレングリコールを添加すると、低温(350°C)で熱分解した後でも、[IrCl₆]八面体から[IrO₆]八面体への配位子交換が促進された。熱分解温度が低いため、生成した IrO₂ ナノ粒子は大きな ECSA を示した。また、ルチル型 IrO₂ 結晶と類似した局所的な[IrO₆]八面体構造に由来して、高い固有活性と安定性を示すことがわかった。</p>
<p>3. M. V. Makarova, F. Amano, S. Nomura, C. Tateishi, T. Fukuma, Y. Takahashi, Y. Korchev, "Direct Electrochemical Visualization of the Orthogonal Charge Separation in Anatase Nanotube Photoanodes for Water Splitting", <i>ACS Catalysis</i>, 12(2), pp. 1201-1208, 2022. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04910</p>
<p>概要</p> <p>ナノピペットを介してナノスケールの電気化学セルを形成する走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)を使用して、光電気化学的な水分解に有効な TiO₂ ナノチューブ電極の局所的な光電気化学特性を調べた。光電流の高い領域と低い領域が存在する一方で、ナノチューブの上部と側面における局所的な光電流値に大きな差がないことがわかった。この結果は、TiO₂ ナノチューブの電荷分離機構が直交型であることを示している。</p>

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- ・著作物: F. Amano, "Methane Coupling, In the Loop", *Nature Energy*, Vol. 5, pp. 494-495, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0618-5>
- ・著作物: F. Amano, "Photoelectrochemical Oxygen Evolution", in *Solar-to-Chemical Conversion - Photocatalytic and Photoelectrochemical Processes*, Eds. Hongqi Sun, Wiley-VCH Verlag GmbH, Chapter 7, pp. 129-162, 2021. <https://doi.org/10.1002/9783527825073.ch7>
- ・学会発表: 天野史章、「光エネルギーを利用した気相小分子の転換反応」、日本化学会 第 101 春季年会 (2021) 中長期テーマシンポジウム、2021 年 3 月 20 日
- ・プレスリリース: 「ナノ構造光電極の電荷分離機構を実空間で可視化～太陽光水分解の材料開発を促進～」、北九州市立大学・金沢大学・JST、令和4年1月6日、
https://www.kitakyu-u.ac.jp/news/2022/01/06/uploads/press-release_20220106-2.pdf
- ・学会発表: 天野史章、「ガス拡散半導体電極の開発と光電気化学的な水蒸気分解による水素製造」、日本化学会 第 102 春季年会 (2022) イノベーション共創プログラム(CIP)、2022 年 3 月 23 日予定