

研究報告書

「液-液-固三相界面構造を制御した有機ハイドライド電解合成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月

研究者: 脇坂 暢

1. 研究のねらい

有機ハイドライド法は、エネルギー密度が高く、安全で大量貯蔵・輸送に優れた水素貯蔵法として注目を浴びている。フレイムエネルギーは、再生可能エネルギー由来電力による水電解から水素を製造し、その水素と芳香族炭化水素を反応させることにより有機ハイドライドを合成するプロセスを提案した。しかし、総合的なエネルギー変換効率の観点から、水と芳香族炭化水素から有機ハイドライドを直接電解合成することが望ましい。そこで近年光島らは、固体高分子形電解セルを用いてトルエンの直接電解水素化を試み、高いメチルシクロヘキサン(MCH)変換ファラデー効率を達成している。

しかし、固体高分子形電解セルは複雑な構造を有し、コアである膜電極接合体(MEA)の製造コストが高いという問題点がある。また、本来固体高分子形電解セルは、水素燃料電池や水電解といった反応物または生成物が気体であることを想定して設計されており、常温で液体であるトルエンやMCHの電解セル内における物質輸送は不明な点が多い。そこで本研究は、有機ハイドライド電解合成のための新しい反応場を構築し、簡易・低コストかつ汎用性の高い電解方法を提案することを研究のねらいとした。

マイクロエマルションは、通常のエマルションと異なり熱力学的に安定な分散系であり、水と油両方の物質輸送をナノレベルで実現可能である。本研究ではこのマイクロエマルションを電解水素化の反応場として用い、自由なセル設計、制限のない電極材料形状、トルエン以外の芳香族炭化水素の電解水素化への応用を目指して研究を行った。

本研究は、以下の四つのサブテーマを軸に研究を進め、カソード白金触媒 1mgcm^{-2} あたりMCH生成 0.6ghr^{-1} 以上の能力を有する電解セルの開発を最終目標として掲げた。

- (A) 有機ハイドライド合成反応に最適化された液-液-固三相界面の構築
- (B) 高活性かつ高比表面積触媒の開発
- (C) 三相界面構造並びに反応機構の解析
- (D) 電解セルの設計・作製

2. 研究成果

(1) 概要

電解水素化の安定な反応場として 1M 硫酸/トルエン系マイクロエマルションを調製した。ワンポット型電解セルによるマイクロエマルションの相分離構造を利用したトルエンの電解水素化を試み、過剰油相から目的の MCH を回収することに成功した。また、対極の影響を抑えた H 型セルを採用することで、Ti 網担体 Pt 黒電極触媒を用いた静置定電流電解(5mAcm^{-2})において、トルエン/MCH 変換ファラデー効率 100%を達成した。

マイクロエマルションが反応場として働くことを実証するだけでなく、電解反応機構の解析を

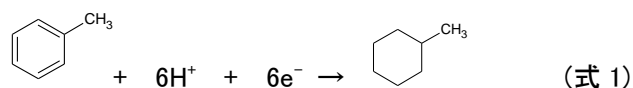
進め、(イ)電極表面上における水素付加反応機構、(ロ)マイクロエマルジョン中の物質輸送、(ハ)電極近傍の三相界面構造が及ぼす影響について明らかにした。これらの新しい知見から、酸性電解質中におけるトルエン電解合成に最適なマイクロエマルジョンのタイプ、電極構造および担体の種類が明らかになり、活性な反応場と電極材料に関する今後の開発指針を得た。

静置定電流電解において 7mAcm^{-2} で限界電流に達し、この限界電流はトルエンではなくプロトンの拡散律速に由来すると考えられる。このため最終目標の 500mAcm^{-2} の高電流密度を達成するには、高速薄層フローセルによる電解が必要であることが示された。現在、回転ディスク電極による速度論パラメータの評価ならびにフローセルによる実証試験を行っている。

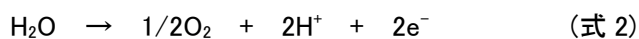
(2) 詳細

① マイクロエマルジョンを用いた水素化電解の新規コンセプト(サブテーマ A、D)

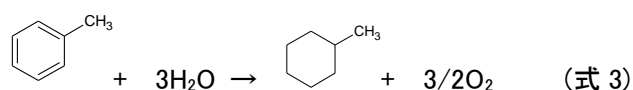
図1にワンポット型電解セルの写真と概略図を示す。過剰トルエン相、界面活性剤相、過剰硫酸水溶液相の三相に分離するようにマイクロエマルジョンの調製を行った。ワンポット型電解セルではこの相分離構造を利用することでトルエンの電解水素化並びに生成物の回収を行った[5. 論文 1.参照]。以下にワンポット型電解セルの概要を記す。作用極は界面活性剤相に配置し、式1に示す6電子反応によりトルエンからMCHを生成する。



生成したMCHは界面活性剤相を介して拡散し、過剰トルエン相から回収される。対極は過剰硫酸水溶液相に配置し、式2に示す水の酸化によりプロトンと酸素を生成する。



プロトンは過剰硫酸水溶液相から界面活性剤相に供給される。結果として全体の反応は式3に示すようになり、水とトルエンからMCHと酸素が生成する。



式3のギブスエネルギー変化から標準セル電圧は約1.07Vであり、式1の標準電極電位は0.16Vと計算される。なお、本報告書では電極電位を可逆水素電極基準で記す。

Pt 黒電極を用いたワンポット型電解セルによる定電流電解(1mAcm^{-2})では、80%のファラデー効率を達成した[5. 論文 1.参照]。電解後のサイクリックボルタンメトリー(CV)測定から、副反応は対極で発生した酸素の還元であることがわかった。界面活性剤相と水相に隔膜(ナフィオン)を設けたH型セルではこの問題が解決され、100%のファラデー効率を達成した。

② 電極表面上における水素付加反応機構(サブテーマ B、C)

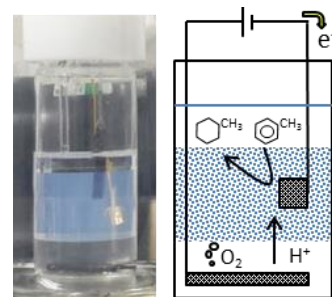
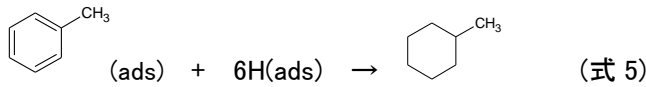


図 1. ワンポット型電解セルの写真と概略図。

図 2 は、1M H₂SO₄ ブランク溶液中(黒破線)ならびにトルエン含有マイクロエマルジョン中(赤線)における Pt 黒電極の CV である。マイクロエマルジョン中では、ブランク溶液で観察された水素吸着波(式 4)が消え、トルエンが電極表面上に吸着し、水素吸着を阻害したと考えられる。



また、水素発生より高電位の 150mV から還元電流が立ち上がり、50mV から急激に増加した。150mV から吸着していたトルエンが部分的に脱離すると共に、空いたサイトに水素吸着(式 4)が起き、50mV から吸着水素と吸着トルエンが電極上で反応して水素化が進行したと考えられる(式 5)。



キシレンの電解水素化において cis 体のジメチルシクロヘキサンが優先的に生成し、Langmuir-Hinshelwood 機構で水素付加反応が進行することが確認された。

トルエンの電解水素化の活性ならびに反応選択性は電極表面構造に強く依存することがわかった[5. 論文 1. 参照]。Pt 黒電極ではトルエン/MCH 変換ファラデー効率 100%であったが、Pt 平板電極では 20%未満であり、主生成物はシクロヘキサンであった。Pt 平板電極では生成したメチルシクロヘキサンがさらに水素化分解したと考えられる。図 3

に Pt 平板と Pt 黒電極のトルエン含有マイクロエマルジョンと MCH 含有マイクロエマルジョン中の Tafel プロット(電気化学活性面積基準)を示す。Pt 平板は Pt 黒電極に比べ活性は高いものの、MCH の水素化分解能の方が高活性であり[5. 論文 1. 参照]、有機ハイドライド合成触媒としては不適であることがわかった。

③ 水素化に最適なエマルジョン相(サブテーマ A、C)

マイクロエマルジョンは界面活性剤ならびに補助界面活性剤の添加量により O/W 型、D 型(両連続相)、W/O 型に変化させることができる。実用的な観点から、有機ハイドライド電解合成に適したマイクロエマルジョン相の検討を行った。表 1 は、各マイクロエマルジョンのキャラクタリゼーション結果と速度パラメータを比較したものである。予想通り、希 O/W 型が最も溶液抵抗が低いことが明らかとなった。しかし速度論パラメータはマイクロエマルジョンのキャラクタリゼーション結果と相関がみられず、当初最も適していると予想した D 型が最も反応性が悪い結果となった。これは、マイクロエマルジョン中では電極表面へのトルエン供給が希 O/W 型でも十分であり、プロトンの電極表面への供給(式 4)が電解反応の律速であると考えられる。

④ 触媒担体の及ぼす効果(サブテーマ B、C)

触媒の Pt 使用量を抑えつつ電流密度を上げるためには、担持触媒の利用が広く行われている。本研究では、カーボンフェルト担体 Pt ナノ粒子触媒を調製し、全電解型フローセルにお

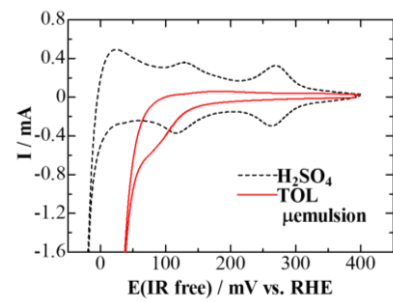


図 2. マイクロエマルジョン中における CV。

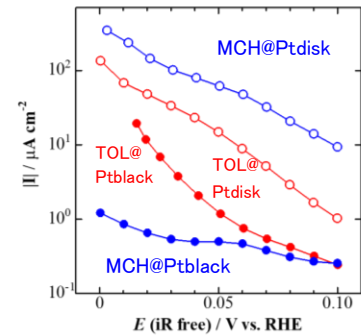


図 3. Pt 平板と Pt 黒電極の活性・反応選択性の比較。

ける反応活性を評価した。電気化学活性表面積 $33\text{m}^2\text{g}^{-1}$ の Pt ナノ粒子電極触媒の調製に成功したものの、トルエンは全く反応しない結果となった。これは、親油性のカーボン担体が電極近傍のマイクロエマルションの相構造を変化させ、トルエンの触媒表面への供給を阻害したためと考えられる。一方で、Ti 網担体上に Pt 黒を電析させた触媒は高い活性を維持することがわかった。

表 1. 各マイクロエマルションのキャラクタリゼーションと速度論パラメータ。

| | みかけ TOL 濃度 (mol/L) | 平均 ミセル 径 (nm) | TOL 自己 拡散係数 ($10^9\text{m}^2/\text{s}$) | 溶液抵抗 @400mV (Ω) | Tafel 勾配 (mV/dec) | 限界電流 (mA) |
|----------|--------------------|---------------|---|--------------------------|-------------------|--------------------|
| 純 TOL | (9.4) | - | 2.4 | - | - | - |
| W/O 型 | 6.0 | 6.9 | 1.6 | 414 | (38) | - |
| D 型 | 5.5 | 10.3 | 1.3 | 44 | 72 | -4.6 |
| O/W 型 | 2.8 | 15.8 | 0.12 | 25 | 41 | -5.5 |
| 希 O/W 型 | 1.5 | 18.0 | 0.25 | 13 | 41 | -5.5 |
| TOL 飽和溶液 | 5×10^{-3} | - | - | 12 | 41/ 39(HER) | -1.7/ -5.5(HER) |

⑤ フローセルの設計・製作(サブテーマ D)

マイクロエマルションに接する面積と時間を長くした全電解型フローセルの製作を行った。しかし、Ti 担体 Pt 黒電極を用いても限界電流がかえって小さくなる結果となった。現在方針を転換し、高い線速度で運転可能な薄層フローセルの設計・製作を行っている。

3. 今後の展開

現在進行中であるが、プロトンの拡散供給能を上げた高速薄層フローセルを作製し電解電流の高密度化を目指す。

詳細④のとおり、Ti 担体がマイクロエマルションを反応場とした電解水素化に有効であることが明らかとなった。今後、様々な Ti 担体 Pt 基触媒のスクリーニングを行い、高活性・高比表面積触媒の開発が進むことが期待される。現在、スパッタ法による Ti 粉体担持 Pt 合金触媒の調製を富山大学水素同位体科学研究センターと共同で行っている。

詳細③～④の通り、電極近傍のマイクロエマルションの相構造がトルエンの電解水素化活性に重要な因子であることが明らかになりつつある。今後、表面増強赤外分光法などの分光学的な手法により電極近傍の相構造を明らかにすることで、より高活性な反応場の設計に生かされることが期待される。

電極表面構造により反応選択性が異なることが本研究で見いだされた(詳細②)。マイクロエマルションを単に有機ハイドライドの電解合成の反応場として利用するだけでなく、水素化分解など炭化水素の電解改質へ発展することが期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

① 研究目的の達成状況

マイクロエマルジョンを反応場とした新規有機ハイドライド電解合成法を提案し実証した。本研究においてトルエン/MCH 変換ファラデー効率 100%を達成した。当初最終目標の電解電流 500mAcm^{-2} ($@0.5\text{mgPtcm}^{-2}$) は達成しなかったものの、克服すべき課題が明確化され、今後の大電流化が期待される。以下サブテーマごとの達成状況を記す。

(A) 有機ハイドライド合成反応に最適化された液-液-固三相界面の構築

支持電解質の種類・濃度、界面活性剤のタイプ・鎖長、補助界面活性剤の種類・添加量を検討し、サブテーマ(C)の結果をフィードバックすることで、H 型セルにおける静置定電流電解 5mAcm^{-2} でファラデー効率 100%を達成した。

(B) 高活性かつ高比表面積触媒の開発

高比表面積を有するカーボンフェルト担体 Pt ナノ粒子触媒の調製を行ったものの、トルエンの電解水素化に対して不活性であった。代替として金属 Ti 担体 Pt 黒電極を調製したところ、反応活性が維持され Pt 使用量の低減が可能となった。

(C) 三相界面構造並びに反応機構の解析

電極表面上での反応機構の解明が大いに進んだ。マイクロエマルジョンのキャラクタリゼーションと電気化学測定結果から、マイクロエマルジョン中における反応律速段階がプロトン供給であると考えられた。担体が及ぼす電極近傍の相構造への影響の解明が今後の課題である。

(D) 電解セルの設計・作製

ワンポット型電解セル、副反応を抑えた H 型電解セルを作製し、反応機構解析に大いに役立てることができた。全電解型フローセルを作製したものの大電流化には結び付かなかった。

② 研究の進め方

研究はさきがけ研究者本人と研究補助者 1 名の体制で行った。さきがけ研究者本人の他プロジェクトへのエフォート配分ならびに最終年度の異動により研究の遂行(特にサブテーマ(D))が困難な時期もあったが、研究補助者の協力によりサブテーマ(C)に関して予想以上に成果を上げることができた。なお研究費は適正に執行し、研究に役立てることができた。

③ 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

大量電解合成を目指したマイクロエマルジョンの反応場としての利用は、エネルギーキャリア分野だけでなく、ソフトマテリアル分野において大きな波及効果が期待される。これまで第 68 回コロイドおよび界面化学討論会にて招待講演[5. 招待講演・依頼講演 1.参照]、第 66 回高分子討論会にて依頼講演[5. 招待講演・依頼講演 2.参照]があり、当該分野の本技術への高い関心が伺えた。従来のマイクロエマルジョンの電気化学と比して本技術の高い電流密度、高いファラデー効率、高い反応選択性は、新しい電解有機合成法の創成に繋がると期待される。マイクロエマルジョン中の反応速度論に関する知見は、コロイド電気化学そのものの発展に寄与すると考えられる。

(2) 研究総括評価

(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究はエネルギーキャリア物質と考えられているメチルシクロヘキサン(MCH)を原料物質であるトルエンから電解によって水素化して直接合成することを目的とする。硫酸/トルエン系マイクロエマルジョンの相分離構造を利用した新規なトルエンの電解水素化を試みた。このようなエマルジョンを用いた電気化学合成の例は少なく、またエネルギーキャリア物質の合成に利用した例はなく新規性がある。本研究では実際に過剰油相から目的の生成物であるMCHを回収することに成功した。前例のない新規な反応系であることから、支持電解質の種類・濃度、界面活性剤のタイプ・鎖長、補助界面活性剤の種類・添加量を逐一検討し、本反応に最適な系を絞り込んだ。高表面積を有する電極触媒の作製について検討し、Ti網担体を用いたPt黒電極触媒を作製することによって、高伝導性を維持しつつPt量の低減を可能にした。当初、トルエンの分解反応や水素生成反応が進行したが、H型セルを用いた静置定電流電解において、電解電流は十分ではないもののトルエン/MCH変換反応のファラデー効率100%を達成した。マイクロエマルジョンが反応場として働くことを明らかにしただけでなく、電解反応機構の解析を進め、電極表面上における水素付加反応機構、マイクロエマルジョン中の物質輸送、電極近傍の三相界面構造が及ぼす影響について明らかにした。これらの新しい知見から、酸性電解質中におけるトルエン電解合成に最適なマイクロエマルジョンのタイプ、電極構造および担体の種類が明らかになり、活性な反応場と電極材料に関する今後の開発指針を得た。高電流密度を達成するために、回転ディスク電極による速度論パラメータの評価ならびにフローセルによる試験を行っている。このような一連の結果によりマイクロエマルジョンを用いた電気化学反応器の可能性を示すことができた成果は大きい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. M. Wakisaka, M. Kunitake, "Direct electrochemical hydrogenation of toluene at Pt electrodes in a microemulsion electrolyte solution", *Electrochemistry Communications*, **2016**, *64*, 5-8.

(2)特許出願

研究期間累積件数: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)

【招待講演・依頼講演】

1. 脇坂暢, "マイクロエマルジョンを反応場とした芳香族炭化水素の電解水素化", 第68回コロイドおよび界面化学討論会(神戸大学), 2016年9月6日.
2. 脇坂暢, 田本加代子, 國武雅司, "マイクロエマルジョンを用いた有機ハイドライド直接電解合成法", 第66回高分子討論会(愛媛大学), 2017年9月20日.

【口頭発表(国際会議)】

1. Mitsuru Wakisaka and Masashi Kunitake, “Direct Electrochemical Hydrogenation of Aromatic Molecules at Pt Electrode in Microemulsion Electrolyte Solution”, 66th annual meeting of the International Society of Electrochemistry (Taipei, Taiwan), 2015 年 10 月 7 日.

【口頭発表(国内)】

1. 脇坂暢, 國武雅司, “マイクロエマルションを用いたトルエンの電解水素化反応”, 電気化学会第 83 回大会(大阪大学), 2016 年 3 月 31 日.
2. 脇坂暢, 國武雅司, “マイクロエマルションを反応場とした新規有機ハイドライド電解合成”, 化学工学会第 48 回秋季大会(徳島大学), 2016 年 9 月 6 日.
3. 脇坂暢, 田本加代子, “マイクロエマルションを用いた白金黒電極上におけるベンゼン, トルエンおよびキシレンの電解水素化”, 電気化学会第 84 回大会(首都大東京), 2017 年 3 月 25 日.

【受賞】

1. 脇坂暢, 2017 年電気化学会北陸支部秋季大会 優秀発表賞, “マイクロエマルションを反応場としたトルエンの電解水素化”, 2017 年 11 月 2 日.