

# 研究報告書

## 「光電気化学的メタンカップリング反応の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年12月～2019年3月

研究者: 天野 史章

### 1. 研究のねらい

これまでに検討されてきたメタンの酸化カップリング反応と比較して、革新的に高活性・高選択的な C2 炭化水素(エタンやエチレン)の製造プロセスの実現を目指し、新しい触媒反応場の構築を提案する。一般的にメタンの転化率と、部分酸化生成物への選択率はトレードオフの関係にある。しかし、高活性と高選択性を両立した酸化カップリング反応を実現するためには、この制約を打ち破らなければならない。

メタンの C-H 結合を活性化してメチルラジカル( $\cdot\text{CH}_3$ )を生成する触媒反応では、高温が必要とされることが多い。しかし、高温における反応では反応中間体の逐次的な酸化反応が進行するため、選択率は低下してしまう。したがって、低温における C-H 結合の活性化が必要である。また、高難度選択酸化反応の選択性を高めるは、熱力学支配を打ち破り、速度論支配の条件を形成する必要がある。一般に、触媒の改良によって反応選択性の向上が試みられる。ここでは、触媒の組成及び構造を精密に制御することが求められるが、等方的なメタン分子の反応性を制御することは難しいと予想される。

本研究では、室温付近の低温において C-H 結合を活性化する新しい反応手法の開発を目指す。また、メタンを活性化する酸化反応場と還元反応場を空間的に分離する。これらの条件を満たすために、電場中(アノード分極下)で生成させた長寿命な正孔を利用したメタンの一電子酸化反応による $\cdot\text{CH}_3$ の生成、および固体高分子形燃料電池の構造に類似したプロトン交換膜反応器の利用を試みる。

アノードの光触媒電極には、酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )微粒子からなる多孔性薄膜を用いる。電極に+0.5～1.5 V 程度の電位を印加すると、アノード分極が生じ電位勾配が形成されるため、光励起によって長寿命な正孔が生成する。電解質膜には水素イオン(プロトン)を伝導する固体高分子電解質膜(Nafion 膜など)を用いる。固体電解質を用いることで気体分子との反応が可能になる。カソードには、固体高分子形燃料電池で標準的に使用されるガス拡散電極を使用する。電場中での光照射によって生成した正孔がメタンを活性化し、生じたメチルラジカル間のカップリングによってエタンが生成すると期待される。励起電子は対極の触媒上で酸素を還元する。高活性と高選択性を両立したメタン酸化カップリング反応の実現を目標とする。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

低温においてメタンの C-H 結合を活性化することができれば、逐次反応を抑制し、C2 炭化水素の選択性を向上できる可能性がある。そこで、室温でメタンを変換する新しい反応系として、n 型半導体電極(光アノード)を利用した光電気化学プロセスに着目した。バンドギャップが小さな半導体であっても、価電子帯上端がメチルラジカル生成の電極電位よりも正側であ

れば、光誘起正孔によるメチルラジカルの生成が期待される。このような光電解酸化反応を試みるうえで、CH<sub>4</sub>の水への溶解度の低さが問題となる。そこで、従来の「液-固」系の光電気化学反応とは異なり、固体高分子電解質を用いた「気-固」系の光電解セルを開発することとした。

バンドギャップ 2.7 eV の WO<sub>3</sub> について、多孔性の光アノードを調製した。ガス拡散性の導電性基材として Ti 繊維焼結体を用いることで、高温焼成が可能となり、高結晶性の単斜晶 WO<sub>3</sub> ナノ粒子からなる多孔質電極が得られた。さらに、プロトンの伝導経路を形成するために、イオン性高分子(イオノマー)で WO<sub>3</sub> 粒子表面を被覆した。調製した WO<sub>3</sub> 電極と白金触媒電極を、Nafion 膜の両側に押し付けて膜電極接合体を作成し、加湿した CH<sub>4</sub> を WO<sub>3</sub> 電極側に供給することで光電気化学反応を行った。両極間に 1.2 V の電圧を印加し、中心波長 453 nm の青色光を WO<sub>3</sub> 電極に照射したところ、光電変換効率 11% にて CH<sub>4</sub> の光酸化反応が進行し、CO<sub>2</sub> や CO に加えて、炭素基準の選択率 53% で C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> が生成した。可視光照射下において気相メタンのカップリング反応が進行することを見出した。白金触媒電極側では H<sub>2</sub> が発生した。

生成物分布はメタン濃度に大きく依存し、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の生成速度は気相のメタン濃度に対して一次で増加した。メタン濃度を高くすることでメタンのカップリング反応が進行することから、「気-固」系の光電解セルの優位性が認められる。従来の光触媒反応系では、CH<sub>4</sub> の脱水素カップリングを進行させるために高エネルギーの紫外光が必要であり、照射光子の利用効率(量子効率)も低いという問題があった。これに対して、本研究で開発した光電解プロセスを用いれば、エネルギーの低い可視光使って、高い量子効率でメタンを変換できる。また、膜型反応器であるためエタンと水素の分離回収が可能である。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「チタン繊維焼結体を基材とした WO<sub>3</sub> ナノ粒子電極の開発」

太陽エネルギーによる低コスト水素製造の可能性を有するため、半導体電極による光電気化学的な水分解反応が広く研究されている。また、近年、固体高分子形燃料電池から着想された新しいタイプの光電解セルが提案されている。このデバイス構造では、半導体電極がプロトン交換膜と接合した膜電極接合体が採用されているが、性能は高くなかった。光電極材料としては酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)の研究が主であり、導電性基材としては、燃料電池のガス拡散層や集電体として利用される多孔性の炭素繊維が使われている。炭素繊維の問題点の一つは、空気中での熱安定性が低いことであり、酸化物電極の調製によく用いられる高温での熱処理を適用しにくかった。気相メタンの活性化のためには半導体電極の多孔質化が必須であるため、多孔性基材を用いた WO<sub>3</sub> 電極の開発に着手した。

ここでは、熱的に安定な多孔性の導電性基材として Ti 繊維焼結体に着目した。ディップコーティング法、および 650°C での高温焼成を組み合わせ、Ti 繊維の表面上に WO<sub>3</sub> ナノ粒子を被覆させた。直径が約 20 μm の Ti 繊維は、高比表面積の多孔性の構造であるため、多くのナノ粒子を担持することができる。また、広い界面は光励起電子の効率的な注入に有利である。Ti 繊維焼結体は銀色の外観をしており、650°C で 2 時間空気中焼成すると薄い酸化層が形成して灰色に変化した。WO<sub>3</sub> で被覆された箇所は黄色を呈していた。単位面積当たりの

WO<sub>3</sub>の担持量は、約 13 mg/cm<sup>2</sup>であった。この高い担持量は、Ti 繊維が三次元の多孔質網目構造を有していることと共に、ポリエチレングリコールを含有する前駆体水溶液の高い粘性によって達成されている。

Ti 繊維および調製した電極(WO<sub>3</sub>/Ti fiber)の走査型電子顕微鏡(SEM)像を Figure 1 に示す。WO<sub>3</sub>/Ti-fiber では、Ti 繊維の表面を厚い WO<sub>3</sub> 層が被覆しており、ナノ粒子の凝集によって空隙が充填されている部分も観察された。WO<sub>3</sub> 層は、直径 100~300 nm のナノ粒子が凝集した積層構造を形成していた。光電気化学測定の結果、調製した WO<sub>3</sub>/Ti fiber 電極は水溶液中での水の光電解酸化による酸素生成反応に有効であることが確認された(原著論文 1)。

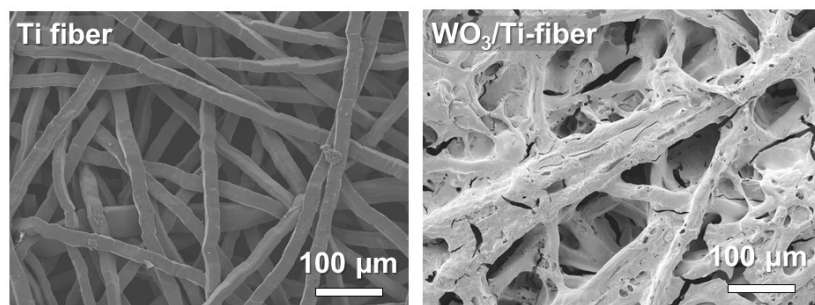


Figure 1. Ti 繊維焼結体および多孔質 WO<sub>3</sub> 電極(WO<sub>3</sub>/Ti fiber)の SEM 像

#### 研究テーマ B 「光電気化学的メタンカップリング反応の開発」

室温でメタンを活性化する新しい反応系として、n 型半導体電極(光アノード)を利用した光電気化学プロセスに着目した。エネルギーの小さな可視光を利用できるバンドギャップが小さな半導体であっても、価電子帯上端の電位がメチルラジカル生成の電極電位( $E(\cdot\text{CH}_3/\text{CH}_4) = 2.06 \text{ V vs SHE}$ )よりも正側であれば、光誘起正孔によるメタンの活性化が期待できる。また、電圧印加により、励起電子と正孔の再結合を抑制することで高い量子効率を実現可能である。研究テーマ B では、光電気化学的にメタンを一電子酸化し、生じた $\cdot\text{CH}_3$ のカップリングによってエタンが生成する反応系の開発を目的とした。

メタンの水への溶解度が低いため、従来の電解液-電極界面での「液-固」系とは異なり、「気-固」系の光電気化学反応を行うことにした。固体電解質を使う場合、膜電極接合体の膜厚方向にイオンが移動する必要がある。また、反応気体の拡散性を向上させるため多孔性の電極構造を採用した。光アノードには Ti 繊維焼結体を導電性基材とした WO<sub>3</sub> 電極を用いた。さらに、プロトン伝導性を向上させるために Nafion イオノマーの分散液を塗布して乾燥させた。カソードにはカーボン担持 Pt 触媒電極、固体高分子電解質にはプロトン伝導性の Nafion 膜を用いた。Nafion 膜の両側に Pt 触媒電極と WO<sub>3</sub> 電極を押し付け、膜電極接合体(MEA)を作成し、プロトン膜で 2 室に仕切られた光電気化学反応セルとした(Figure 2)。

光電解反応は室温にて 2 極式で行い、電圧 1.2 V を印加した。供給気体は流量 20 mL/min にてイオン交換水にバブリングさせ加湿ガス(水蒸気濃度 約 3%)とした。光アノードには所定濃度のメタンを、カソードにはアルゴンを供給した。WO<sub>3</sub> 電極の光照射面積は 16 cm<sup>2</sup> であり、中心波長 453 nm の青色 LED(照度 7 mW/cm<sup>2</sup>)等を光源に用いた。WO<sub>3</sub> 電極の光アノード反応によってメタンのカップリングが進行し、Nafion 膜を透過したプロトンが Pt 触媒電極上で還元されると期待される。生成物はガスクロマトグラフ(GC)にて分析した。

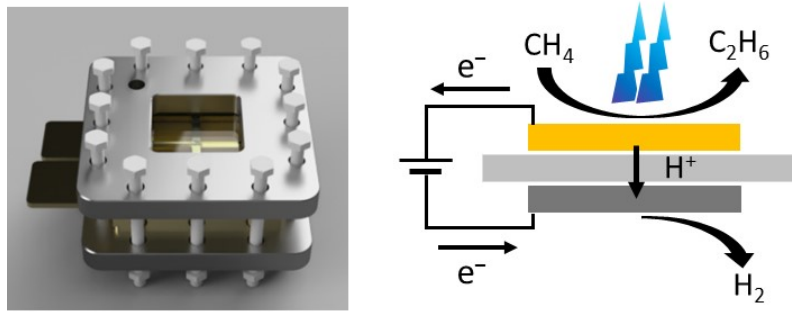


Figure 2. 気相分子の光電気化学的活性化のためのプロトン交換膜反応器

燃料電池に代表される気相の電気化学反応では、反応気体、触媒、及び電解液が同時に接触する三相界面の構築が重要であり、ガス拡散電極が使用される。光電気化学反応においても同様に、反応気体の供給、電子・イオンの授受が協働するサイトを構築する必要があると考え、三相界面積を増大できる多孔性の  $\text{WO}_3$  電極を調製した。調製した  $\text{WO}_3$  電極は水溶液中での光電極反応では高い性能を示したが、気相反応に適用したところ光応答性が著しく低下することがわかった。電解液の代わりとなるイオン伝導経路を形成させるために、Nafion イオノマーで  $\text{WO}_3$  電極の表面を被覆したところ、水蒸気の光酸化反応における光電流が向上することを見出した。気体である水蒸気と固体電解質と半導体ナノ結晶が近接できる光電気化学的な三相界面の形成が重要であるとの知見が得られた(原著論文 2)。イオノマーによる表面修飾がなくても若干の光応答性が見られたことから、酸性酸化物の  $\text{WO}_3$ (等電点 pH 1)はわずかにプロトン伝導性を示すと考えられる。また、イオノマーによる被覆状態の SEM 観察に Pt スパッタ処理が有効であることを見出した。

イオノマーで修飾した  $\text{WO}_3$  電極、Pt 触媒電極、及び Nafion 膜から構成される MEA を用いて光電解セルを組み立て、電圧 1.2 V において所定濃度のメタンをアノード室に流通させ、光照射を行った。暗中で電流は小さく、光照射をしたときだけ大きなアノード電流が見られ、良好な光応答性を示した。外部量子効率(照射光子の電流への変換効率、IPCE)は 10%程度であった。メタン濃度を変化させても光電流に大きな変化は見られなかった。カソード室の生成物を GC 分析したところ、95%以上の電流効率(Faraday 効率)で水素が生成していた。光電流に対応して Pt 触媒電極上で水素生成( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ )が進行した。アノード室の GC 分析では、生成物分布がメタン濃度に大きく依存した。メタン濃度 10%のとき、主生成物は  $\text{O}_2$  と  $\text{CO}_2$  であり、 $\text{C}_2\text{H}_6$  の生成速度は非常に小さかった。しかし、メタン濃度を増加させると、 $\text{O}_2$  生成が激減し、 $\text{C}_2\text{H}_6$  生成が増加した。気相のメタン濃度が高いときに初めて  $\text{C}_2\text{H}_6$  が生成したことから、高濃度を実現できる「気一固」系の有用性が実証された。 $\text{CO}_2$  と  $\text{C}_2\text{H}_6$  の他に、 $\text{CO}$  と微量の  $\text{C}_3\text{H}_6$  が検出されたが、 $\text{C}_2\text{H}_4$  及び  $\text{CH}_3\text{OH}$  は検出できなかった。 $\text{O}_2$  生成は、供給した水蒸気の光酸化分解に由来する。省エネルギーの可視光を使ってメタンを活性化し、室温においてメタンを水素とエタンに転換できる新しい光電気化学反応プロセスの開発に成功した(原著論文 3)。

#### 研究テーマ C 「 $\text{TiO}_2$ ナノチューブ電極への応用」

$\text{WO}_3$  電極に関する知見の適用範囲を調べるため  $\text{TiO}_2$  ナノチューブ電極について検討し

た。TiO<sub>2</sub> ナノチューブ電極の熱処理によって高性能なルチル型 TiO<sub>2</sub> 粒子電極を開発した(原著論文 4)。しかし、Ti 繊維焼結体を基材とするには熱処理温度が高すぎたため、気相反応に有効な多孔質電極化には至らなかった。一方、TiO<sub>2</sub> ナノチューブ電極を Nafion イオノマーで被覆したところ、水蒸気の光電解反応に対して高い量子効率(IPCE 26%)を達成した(原著論文 5)。光照射面積 16 cm<sup>2</sup> の光電解セルを用いた場合、水蒸気光電解の水素生成速度は 10 μmol/min に達した。しかしながら、この電極をメタンの光電解反応に適用したところ、WO<sub>3</sub> 電極と比べてエタンの選択率が低いことがわかった。

### 3. 今後の展開

WO<sub>3</sub> 電極を用いて光電気化学的なメタンカップリング反応が進行することを世界にさきがけて実証できたが、エタン選択率の向上が実用化に向けての課題である。反応条件の最適化だけではエタン選択率の向上は困難であることがわかってきたので、別の半導体材料や触媒について検討していく必要がある。

さらに選択性を向上するためには、光電極表面上の触媒活性サイトの設計が重要となる。そのためには、副生成物の生成につながる表面反応機構を微視的に明らかにする必要がある。そこで、光電気化学的なメタンカップリング反応場のオペランド観察を行い、反応中間体や反応素過程についての知見を得ることが重要と考えている。また、理論計算の面からも反応機構に関する予測が可能である。これらは、さきがけ「革新的触媒」内での共同研究を継続することで進めていく。

また、平成 30 年度より、さきがけ「反応制御」の研究者として新たに研究課題が採択された。電気や光などを用いて電子やイオンの能動的な制御を狙った化学反応技術の創出を目指した研究領域であり、今回のさきがけ「革新的触媒」の成果を基盤とした形で応用研究を展開していきたいと考えている。さきがけやCRESTとの共同研究における触媒材料やイオン伝導体材料を活用して新規な反応系に組み込むことで、光電極反応の効率向上および新しい触媒反応プロセスの開発を目指していく。

### 4. 自己評価

- ・ 研究開始当初の進捗は遅れていたが、反応コンセプトの実証に成功し、メタンを活性化する新しい反応系を提案することができた。したがって、当初の目標は達成された。
- ・ メタンや水蒸気などの気相分子を活性化する三相界面の設計コンセプトを提案し、高い量子効率を実証したことで、光エネルギー変換の新しい研究領域の開拓に貢献できたと考えている。将来の低炭素社会の実現に向けて大きな意味を持つ研究成果といえる。
- ・ 既存の研究の延長線上ではなかったため、新たに電極や反応器を設計する必要があった。新しい研究分野を開拓するにあたって、さきがけの研究費が大いに役立った。
- ・ メタンを選択的に活性化する手法や、エタン選択率を向上する手法については今後の飛躍的なブレイクスルーが必要といえる。これらの課題を克服するためには、反応機構の理解が必要であり、オペランド分光計測や理論計算も視野に入れて共同研究を展開する必要がある。また、プロセス開発について産業界との共同研究も期待している。

### 5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. F. Amano, A. Shintani, K. Tsurui, Y.M. Hwang, "Fabrication of tungsten trioxide photoanode with titanium microfibers as a three dimensional conductive back contact", *Materials Letters*, 199, pp. 68-71, 2017, 10.1016/j.matlet.2017.04.05
2. F. Amano, A. Shintani, H. Mukohara, Y.M. Hwang, K. Tsurui, "Photoelectrochemical Gas–Electrolyte–Solid Phase Boundary for Hydrogen Production from Water Vapor", *Frontiers in Chemistry*, Volume 6, Issue DEC, Article number 598, 2018. doi: 10.3389/fchem.2018.00598
3. F. Amano, A. Shintani, K. Tsurui, H. Mukohara, T. Sakakura, Y. Takatsuji, T. Haruyama, T. Ohno, S. Takenaka, "Photoelectrochemical Homocoupling of Methane under Blue Light Irradiation", *ACS Energy Letters*, 4 (2), pp 502–507, 2019. doi: 10.1021/acsenergylett.8b02436
4. F. Amano, H. Mukohara, A. Shintani, "Rutile Titania Particulate Photoelectrodes Fabricated by Two-step Annealing of Titania Nanotube Arrays", *Journal of The Electrochemical Society*, 165, pp. H3164-H3169, 2018. doi: 10.1149/2.0231804jes
5. F. Amano, H. Mukohara, A. Shintani, K. Tsurui, "Solid Polymer Electrolyte-Coated Titania Nanotube Macroporous Photoelectrode for Gas-Phase Water Splitting", *ChemSusChem*, in press, 2019. doi: 10.1002/cssc.201802178

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.  
発明者: 天野 史章、新谷 文望  
発明の名称: 反応装置及び炭化水素の製造方法  
出願人: 北九州市立大学  
出願日: 2018/1/26  
出願番号: 特願 2018-011496

(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)

1. 平成 29 年度 触媒学会 学術奨励賞、「酸化物光触媒の材料設計におけるキャリア輸送の効率化と高機能化」、2017 年 3 月
2. 平成 30 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 「電子輸送の効率化による酸化物光触媒の高性能化研究」、2018 年 4 月
3. F. Amano, "Photoelectrochemical Dehydrogenative Coupling of Methane under Blue Light Irradiation", *International CLS Forum on Photo and Catalytic Science for Sustainable Society* (Japan, Tokyo)、2018 年 3 月、招待講演
4. F. Amano, A. Shintani, H. Mukohara, K. Tsurui, "Photoelectrochemical conversion of methane to ethane and hydrogen under blue light irradiation", *The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8)* (Japan,

Yokohama)、2018年8月、口頭発表

5. プレスリリース「メタンをエタンと水素に変換する可視光反応プロセスを開発 ～豊富な炭素資源からの化成品原料製造に期待～」2019年1月23日、共同発表(JST、北九州市立大学)