

令和 2 年 9 月 17 日現在

機関番号：50104

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18315

研究課題名(和文) 塩素エネルギー変換を指向した新たな燃料電池システムの開発

研究課題名(英文) Development of New Fuel-Cell Systems for Chlorine Energy Conversion

研究代表者

小寺 史浩 (Kodera, Fumihiro)

旭川工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：20634421

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：地球上に無尽蔵に存在する塩素およびその化合物に着目し、次亜塩素酸に代表される塩素のオキソ酸を活物質とする新たなエネルギー変換システムの開発を目的とした。燃料電池等のフロー電池によるエネルギー変換を目指し、塩素のオキソ酸の電極反応、塩素のオキソ酸の供給形態、電極材料について研究し、システムの主要素に関する新知見を見いだした。本研究により、塩素のオキソ酸の光効果、塩素のキャリア・貯蔵、コアシェル型ナノカーボンに対する電極活性など、さらなる電気化学エネルギー変換システムの開発にとって重要な知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エネルギー源の多様化は、リスク分散の観点から社会的に重要な課題といえる。本研究では、塩素のオキソ酸を活物質とするフロー電池(燃料電池など)による新たなエネルギー変換システムの開発に取り組み、その可能性を見いだした。また、この一連の研究を通して、塩素のオキソ酸の光効果、塩素の固定および吸脱着、コアシェル型ナノカーボンにおける塩素のオキソ酸の電極反応など学術的に意味のある成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop a new energy conversion system using chlorine oxoacid as an active material. A flow battery (i.e., fuel cell) was applied as the energy conversion system, owing to which an energy conversion system suitable for chlorine oxoacids was developed. In addition, this study found key research results regarding the following. 1) Optical effect of chlorine oxoacids, 2) Fixing and adsorption/desorption of chlorine, 3) Electrode activity of chlorine oxoacids.

研究分野：電気分析化学

キーワード：塩素 次亜塩素酸 オキソ酸 エネルギー変換 燃料電池 フロー電池 ナノカーボン コアシェル

1. 研究開始当初の背景

地球表面の約 70%を占める海洋には塩分が約 3%の割合で含まれる[1]. その中の塩素成分は多方面に産業利用される一方で、塩素副生成物の毒性など環境リスクが懸念されている. この塩素成分の更なる有効利用は、人類にとって重要な課題であるが、そのためには環境リスクに配慮した新たなアプローチが必要である. 一般に塩素は、電気分解により取り出され産業利用される. 電気分解は、電気エネルギーによって高い化学ポテンシャルの状態に化学変化させるという点で電池の逆に相当し、理論的には、生成した物質からエネルギーを取り出すことが可能である[2]. 塩素のエネルギー利用に関しては、これまでも複数の報告[3-5]があるが、近年技術革新が著しい燃料電池を代表とするフロー電池を活用することにより、その実現可能性が大きく前進し、酸素等の既存の酸化剤に代わる役割が期待できる. 特に、次亜塩素酸に代表される塩素のオキソ酸は、強い酸化力と安全性を併せ持ち、古くから上水の消毒剤として成果を上げている. 発展的なビジョンとして、上水道にフロー電池を組み合わせることでエネルギーインフラ+消毒等の環境衛生インフラの可能性が期待される.

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえて、本研究では、燃料電池に代表されるフロー電池による塩素のオキソ酸を活物質とする新たなエネルギー変換システムの開発を目的とした. システムの主要素として(1) 塩素のオキソ酸の電極反応, (2) 塩素のオキソ酸の供給形態, (3) 電極材料の3項目に着目し研究を遂行した. なお、モジュールを用いたモデリング/シミュレーションについても検討を進めた.

3. 研究の方法

(1) 塩素のオキソ酸の電極反応

初年度は、フロー電池における電極反応をモデル化し、微小電極法、ハイドロダイナミック法(回転電極法)、電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)法を用いて反応機構の解明に取り組んだ. H30年度においては、前年度に偶然見出された界面反応における光照射の効果について、分光電気化学セルにより評価した. なお、EQCMについては、測定誤差を軽減させるため、最適な測定条件の確立に多くの時間を費やした.

(2) 塩素のオキソ酸の供給形態

空気中に存在する酸素と異なり、塩素のオキソ酸は、キャリア・貯蔵体の議論が不可欠である. 初年度は、オキソ酸の供給形態について、コスト、安全性、環境負荷低減の観点から水酸化物による吸着脱離を着想し、その有用性について検討を進めた. H30年度においては、固形化させた塩素のオキソ酸に関して、低温脱離における構造的変化をXRD等により解析した. また、ミスト化させた試料に光照射することでフロー電池における出力変化についても評価した. なお、モジュールを用いたモデリング/シミュレーションについても検討を進めた.

(3) 電極材料

初年度は、貴金属である白金、パラジウム、金に加えて、カーボンナノチューブ、フラーレン、カーボンアロイなどのナノカーボン材料について、電極活性の評価を行った. H30年度においては、前年度に実施した材質評価によりナノカーボンアロイ粒子の優位性が示唆されたことから、その構造解析と活性評価を実施した. R元年度においては、これまでに評した多彩なナノカーボンの中から、コアシェル構造を持つ金属内包グラフェン(M@C)に着目し、Ni金属微粒子表面を異元素ドーブ多層グラフェンが覆ったNi@C微粒子について、塩素のオキソ酸に対する化学的安定性および電極活性を評価した. さらに、ナノカーボン微粒子の取扱手法についても評価した.

4. 研究成果

(1) 塩素のオキソ酸の電極反応

市販の燃料電池スタックに自作の膜/電極接合体(MEA)を組み込み、十分な出力が得られることを確認した. この燃料電池をモデル化し、プロトン性極性溶媒におけるNaClO(aq)の多結晶白金電極反応を基本モデルとした[6]. この基本モデル系により、反応の発現機構について、微小電極法、ハイドロダイナミック法(回転電極法)等を用いて評価した.

微小電極法(Pt, $\phi=20\mu\text{m}$)における基本モデル系の電流-電位曲線(pH=9.7)を図1に示す. 図1の電流-電位曲線から、+0.6V vs. Ag/AgCl付近より還元反応に基づく還元電流が観測され、-0.4V vs. Ag/AgCl以降では電流が定常化した. この還元反応を微小電極の理論式を用いて解析し、基礎パラメータを得た. 同様にして、中性および酸性領域における基礎パラメータを求めた.

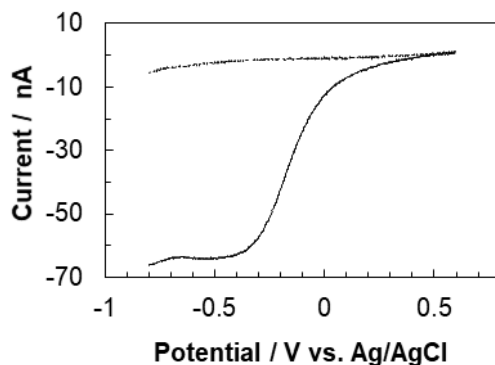


図1 微小 Pt 電極 ($\phi=20 \mu\text{m}$)による NaClO 還元反応における電流-電位曲線 (pH=9.7). 掃引速度: 10 mV/s.

図2に白金回転電極法 (Pt-RDE) により得られた電流-電位曲線 (pH=9.7) を示す. 図2の電流-電位曲線から, +0.6V vs. Ag/AgCl 付近より還元反応に基づく還元電流が観測され, -0.4V vs. Ag/AgCl 以降では電流が定常化した. 定常電流は電極の回転速度に依存し, Levich プロットは, 原点を通過する直線を示した. この還元反応を理論式により解析し, 基礎パラメータを得た. 同様に, 中性および酸性領域における基礎パラメータを求めた.

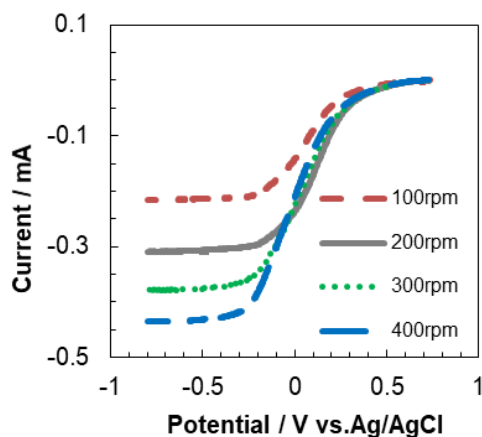


図2 白金回転電極法 ($\phi=3\text{mm}$) による NaClO 還元反応における電流-電位曲線. 掃引速度: 10 mV/s.

各液性における基本モデル系の反応機構の解明過程において, 当初予期していなかった反応系への紫外光照射による効果を見出すに至った. 図3は, (a)UV 照射なしの 775.5ppm Cl を含むアセトニトリル溶液, (b)UV 照射後の 775.5ppm Cl 塩素を含む非プロトン性極性溶媒 (アセトニトリル) の電流-電位曲線である. 図3から, 紫外光照射による光化学反応による変化が確認され, 光照射による反応種の形態制御に関する新たな知見を得るに至った[7].

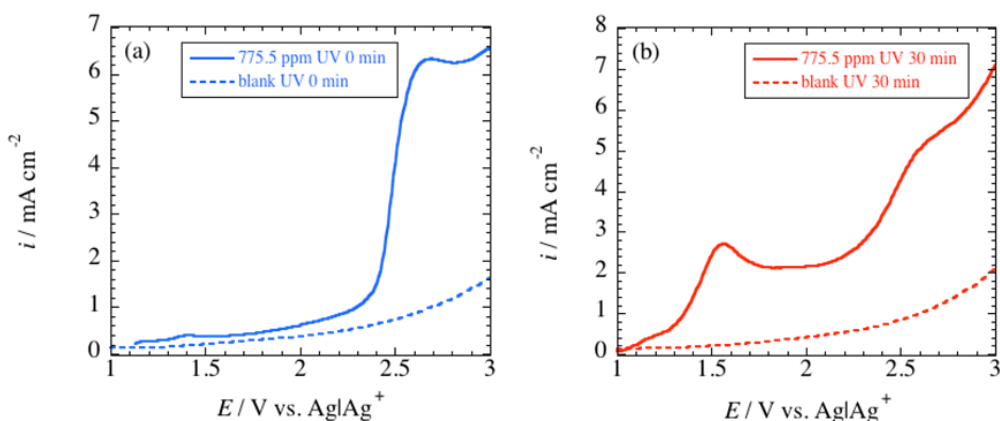


図3 紫外光照射における電流-電位曲線 (Pt, $\phi=1.6\text{mm}$) の変化. (a)UV 照射なしの 775.5ppm Cl 含有アセトニトリル, (b)UV 照射後の 775.5ppm Cl 含有アセトニトリル. 支持電解質: 0.1 MTBAPF₄. 掃引速度: 50mV/s.

(2) 塩素のオキシ酸の供給形態

空気中に存在する酸素と異なり、塩素のオキシ酸は、キャリア・貯蔵体の議論が不可欠である。オキシ酸の供給形態について、コスト、安全性、環境負荷低減の観点から水酸化物による貯蔵に着目し、吸着脱離能について検討を進めた。その結果、温度および脱離形態において優れた点を見出すに至った。水酸化物として固形化した塩素のオキシ酸に関して、XRD 等による吸着脱離の構造解析からその低温脱離において結晶格子中に含まれる水分子が重要な役割を担うことが見出された。また、脱離した塩素のオキシ酸を水蒸気ミストと混合し試料に紫外光照射後、フロー電池に導入することで、照射波長による出力変化が確認された。このことは光化学スイッチの可能性を示唆するものである。モジュールを用いたモデリング/シミュレーションについては、時間の関係上、継続となった。

(3) 電極材料

発電性能の向上において、電極材料の選択は重要である。特に、塩素のオキシ酸は、強い酸化剤であり、耐食性を備えたエコノミカルな電極材料が求められる。電極材料の候補として、貴金属である白金、パラジウム、金に加えて、カーボンナノチューブ、フラーレン、カーボンアロイなどのナノカーボン材料について、電極活性の評価を行った。上述の通り、基本モデル系である多結晶白金電極を比較に用いた。酸性、中性、塩基性溶液における多結晶白金電極によるサイクリックボルタモグラムの図 4～図 6 に示す。これらのボルタモグラムの比較に用いた。

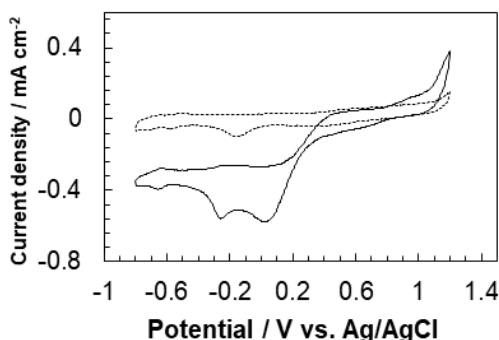


図 4 中性溶液における NaClO (aq) のサイクリックボルタモグラム(Pt, $\phi=1.6\text{mm}$). 掃引速度: 50mV/s. 破線=ブランク.

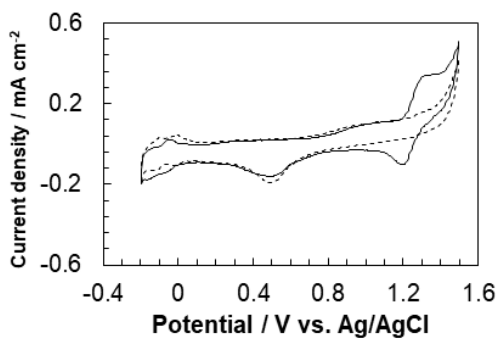


図 5 酸性溶液における NaClO (aq) のサイクリックボルタモグラム(Pt, $\phi=1.6\text{mm}$). 掃引速度: 50mV/s. 破線=ブランク.

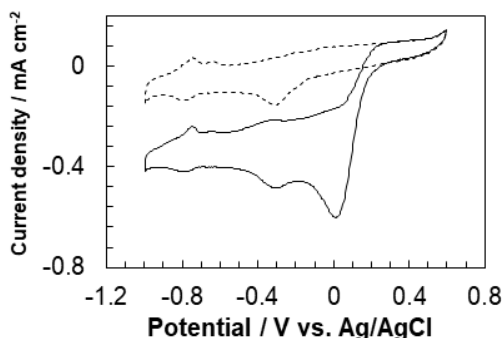


図 6 塩基性溶液における NaClO (aq) のサイクリックボルタモグラム(Pt, $\phi=1.6\text{mm}$). 掃引速度: 50mV/s. 破線=ブランク.

評価の結果, 多彩な電極材料の中から, ナノカーボンアロイ粒子の優位性が示唆された. 特に, コアシェル構造を持つ金属内包グラフェンを選択し Ni 金属微粒子表面を異元素ドーピング多層グラフェンが覆った Ni@C 微粒子について, さらに詳細を評価した. 微小電極に加工した複数の電極材料における電流-電位曲線を図 7 に示す. 図 7 から, Ni@C 微粒子が塩素のオキシ酸に対して優れた電極活性を示すことが確認された[8].

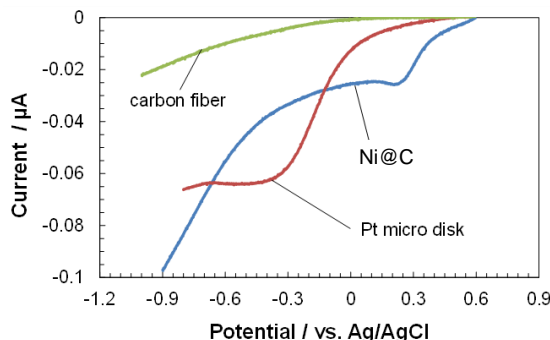


図 7 電極材料の比較. 中性溶液における NaClO (aq) の電流-電位曲線. 掃引速度: 10mV/s.

また, Ni@C 粒子の塩素のオキシ酸に対する化学的安定性についても評価し, 浸漬試験[9]においては長期にわたる安定性が確認された. さらに, 微小サイズの M@C 微粒子の取り扱い方法について, 異なる表面電荷の差を利用した電気泳動の応用技法[10]による分離制御の可能性を見出した.

以上のことから, 本研究目的に掲げた塩素のオキシ酸のエネルギー変換に関する核となる主要素の知見を得ることに成功した. 今後の展望としては, これらの知見を基にして最適な発電システムを構築する. 構築したシステムを上水道に組み合わせたエネルギーインフラ+消毒等の環境衛生インフラの可能性についても引き続き検討予定である.

<引用文献>

- [1] H. Mohr et al., Plant Physiology. New York: Springer-Lehrbuch (1995).
- [2]電気化学会(2013), 電気化学便覧, 丸善, 第 6 版.
- [3] M. Thomassen et al., J. Power Sources 157, 271 (2006).
- [4] J. Rugolo et al., J. Electrochem. Soc., 159, B133 (2012).
- [5] S. Liu et al., J. Mater. Chem. A, 1, 4423 (2013).
- [6] F. Kodera et al., Anal. Chim. Acta, 537, 293 (2005).
- [7] S. Nakagawa et al., Anal. Sci., 34, 1 (2018).
- [8] F. Kodera et al., Electroanalysis, 31, 1245 (2019).
- [9] M. Zhang et al., Sci. Rep., 9, 1284 (2019).
- [10] Y. Kuwahara et al., J. Phys. Chem. C, 123, 3829 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kodera Fumihiko, Saito Ryou, Ishikawa Hiroya, Miyakoshi Akihiko, Umeda Minoru	4. 巻 31
2. 論文標題 Cover Picture: Electrochemical Detection of Free Chlorine Using Ni Metal Nanoparticles Combined with Multilayered Graphene Nanoshells (Electroanalysis 7/2019)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electroanalysis	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1002/elan.201980701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kodera Fumihiko, Saito Ryou, Ishikawa Hiroya, Miyakoshi Akihiko, Umeda Minoru	4. 巻 31
2. 論文標題 Electrochemical Detection of Free Chlorine Using Ni Metal Nanoparticles Combined with Multilayered Graphene Nanoshells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electroanalysis	6. 最初と最後の頁 1245 ~ 1248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1002/elan.201800326	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小寺史浩、原子藍花、齋藤史恵	4. 巻 4
2. 論文標題 ナノカーボンを用いる塩素資源の利活用	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 アグリバイオ	6. 最初と最後の頁 58 ~ 60
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shogo Nakagawa, Hajime Nishimura, Fumihiko Kodera	4. 巻 34
2. 論文標題 Detection of Chlorine in a Non-Aqueous Solution via Anodic Oxidation and a Photochemical Reaction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.34.1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 小寺史浩	4. 巻 2
2. 論文標題 酸素発生型光合成にみる塩素資源の可能性	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 アグリバイオ	6. 最初と最後の頁 42-43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計26件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 齋藤 史恵, 佐藤 舜, 吉田 生未, 宮越 昭彦, 梅田 実, 小寺 史浩
2. 発表標題 金属内包カーボン微粒子における溶存塩素の電極反応
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 舜, 齋藤 史恵, 小寺 史浩
2. 発表標題 分光および電気化学法による次亜塩素化合物の低熱分解評価
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 齋藤史恵, 佐藤舜, 古崎睦, 宮越昭彦, 小寺史浩
2. 発表標題 次亜塩素酸のカソード反応における炭素同素体の影響
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小寺史浩, 齋藤史恵, 佐藤舜
2. 発表標題 ナノカーボン粉粒体における次亜塩素酸の電極活性評価
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ren Sasaki, Shun Sato, Minoru Umeda, Fumihiro Kodera
2. 発表標題 Examination of a Chlorine-based Electrolysis System for the Production of Valuable Chemicals
3. 学会等名 4th STI-Gigaku 2019 (International Conference of "Science of Technology Innovation" 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Aika Harako, Fumie Saito, Akihiko Miyakoshi, Minoru Umeda, Fumihiro Kodera
2. 発表標題 Electrophoresis of Nanocarbon Particles with Metal@multilayered Graphene Structure
3. 学会等名 4th STI-Gigaku 2019 (International Conference of "Science of Technology Innovation" 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤史恵, 佐藤舜, 吉田生未, 宮越昭彦, 梅田実, 小寺史浩
2. 発表標題 金属内包多層グラフェン微粒子の表面改質と電極特性()
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田生未, 宮越昭彦, 梅田実, 小寺史浩
2. 発表標題 金属内包多層グラフェン微粒子の表面改質と電極特性
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 玉川裕大, 吉田生未, 宮越昭彦, 小寺史浩
2. 発表標題 FIB-SEMによるNi内包多層グラフェンの断面構造解析
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒閑康亮, 山田千波, 小寺史浩
2. 発表標題 白金多結晶上での塩素の陽極酸化における分光計測
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三上葉月, 田中夢乃, 吉田生未, 宮越昭彦, 小寺史浩
2. 発表標題 金属内包多層グラフェン電極を用いたカソード電解反応
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田生未, 宮越昭彦, 小寺史浩
2. 発表標題 化学処理を施した金属内包多層グラフェンの電極性能評価
3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田千波, 荒閑康亮, 小寺史浩
2. 発表標題 光化学反応を利用する塩素分子の電気化学的検出
3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Narumi Yoshida, Akihiko Miyakoshi, Minoru Umeda, Fumihiro Kodera
2. 発表標題 Investigations into the Properties of New, Functional, Carbon Particles as electrode materials
3. 学会等名 3rd STI-Gigaku 2018(International Conference of "Science of Technology Innovation" 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田生未, 宮越昭彦, 梅田実, 小寺史浩
2. 発表標題 金属を内包した炭素粉粒体の化学的処理による影響
3. 学会等名 2018年電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroya Ishimaru, Mai Hasegawa, Narumi Yoshida, Hiroya Ishikawa, Fumihiro Kodera, Akihiko Miyakoshi
2. 発表標題 Development of Advanced Methane-Utilization Technology with Microwave Heating
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小寺 史浩、吉田 生未、長谷川舞、石丸裕也、梅田 実、宮越 昭彦
2. 発表標題 カーボンオニオン構造を有する金属-炭素粉粒体による酸素還元反応
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田生未、佐々木慈生、長谷川舞、上村涼輔、石丸裕也、宮越昭彦、小寺史浩
2. 発表標題 金属内包多層フラレン電極の酸素還元反応における性能評価
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2018年冬季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐々木慈生、吉田生未、長谷川舞、石丸裕也、宮越昭彦、小寺史浩
2. 発表標題 マイクロ波メタン分解により生じる機能性炭素粉粒体のモルフォロジー解析および電気化学的応用
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2018年冬季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroya Ishimaru, Mai Hasegawa, Narumi Yoshida, Minoru Umeda, Mitsuhiro Inoue, Hiroya Ishikawa, Ryo Saito, Shogo Nakagawa, Fumihiro Kodera, Akihiko Miyakoshi
2. 発表標題 Development of Innovative Process for Multi-dimensional Utilization of Methane with Microwave Heating
3. 学会等名 The 8th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉田生未, 山田千波, 長谷川舞, 石丸裕也, 石川浩也, 宮越昭彦, 梅田実, 小寺史浩
2. 発表標題 金属内包多層フラレンによる酸素還元のエレクトロカタリシス評価
3. 学会等名 2017年電気化学秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐々木慈生, 吉田生未, 山田千波, 長谷川舞, 石丸裕也, 宮越昭彦, 小寺史浩
2. 発表標題 モルフォロジー解析による金属内包高次フラレンの電極性能評価
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2017年夏季研究発表会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

researchmap https://researchmap.jp/kodera
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----