

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：54401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05247

研究課題名(和文) 貴金属表面への電解処理に基づく高活性なグリセリン酸化電極の作製

研究課題名(英文) Highly Active Glycerol Oxidation Electrodes Prepared via electrochemical Treatment of Precious Metal Surfaces

研究代表者

野田 達夫 (Noda, Tatsuo)

大阪公立大学工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：90723479

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：バイオディーゼルの副生物である廃グリセリンの有効利用に着目し、グリセリンを直接酸化可能な電極の作製を目指した。貴金属電極を用いてグリセリンを酸化した場合、一酸化炭素などの不活性な酸化生成物により触媒活性が低下することが知られているが、本研究で提案する電解処理をパラジウム電極へ施すことで、逆に電解触媒活性が向上することが明らかとなった。電気化学測定や電極表面観察の結果から、カルボキシル基を有する酸化物がパラジウム表面へ修飾されることにより、触媒活性の向上に寄与するものと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究においては、グリセリン酸化に適した原子配置を模索するような材料組織面からのアプローチとは異なり、貴金属触媒の表面修飾という観点からのアプローチを行った。貴金属電極の電解処理あるいは有機物吸着による触媒活性向上が可能であることを示すものであり、簡便な方法のみを用いた電極作製に基づく直接型グリセリン燃料電池の開発へと通ずるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Focusing on the effective utilization of waste glycerin, a biodiesel byproduct, we fabricated an electrode capable of directly oxidizing glycerin. It is known that the catalytic activity of glycerin oxidation using precious metal electrodes decreases due to inactive oxidation products such as carbon monoxide; however, the electrolytic treatment proposed in this study using a palladium electrode improves the electrocatalytic activity. Based on the results of electrochemical measurements and electrode surface observations, we concluded that the modification of the palladium surface with carboxyl-containing oxides enhances the electrocatalytic activity.

研究分野：電気化学

キーワード：貴金属電極 グリセリン燃料電池 電解処理 電気化学測定 表面修飾

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

2015年9月に国連サミットで制定されたSDGsでは、「GOAL13:気候変動に具体的な対策を」が掲げられている。また、2015年12月に国連気候変動枠組条約締結国会議(COP)で合意された、2020年以降の気候変動問題に関する国際的な枠組みである「パリ協定」では、2030年までにCO<sub>2</sub>を主とする温室効果ガスの排出を2013年の水準から26%削減することが日本の目標となっている。京都市では1997年から全国に先駆けて家庭や飲食店から出る廃油からバイオディーゼル燃料を製造し、バスなどの燃料として利用することにより、今日では年間約1,500トンの二酸化炭素削減に成功している。しかしながら、自動車用バイオ燃料について、米国では2022年までに約20%、EU各国では2020年までに10%の割合で輸送用燃料全体の内訳として使用すること目標にしているが、日本ではガソリンとディーゼル代替のバイオ燃料の導入目標は2022年までで年間数%程度に留まっている。バイオディーゼル燃料は、植物由来の油脂などに強塩基性条件下でエステル交換反応を施し、酸で中和した後、自動車などのディーゼルエンジンに使用される。この製造過程において、原料油脂あたり約10%のグリセリンが副生する。グリセリンは医薬品原料や不凍液などとしても利用されているが、供給過剰状態にあり、グリセリンの用途開拓はバイオディーゼル燃料を大量生産する上で喫緊の課題になっている。

近年では、グリセリンを電気化学的に酸化する直接型グリセリン燃料電池の開発が盛んに行われており、グリセリンの新たな用途開発になるだけでなく、発電による電気エネルギー獲得という副次的な効果も得られることから注目を集めている。このことから、グリセリン燃料電池の開発は十分検討に値する課題であるが、グリセリンは分子中に炭素-炭素(C-C)結合およびヒドロキシ(OH)基が複数存在するため、電気化学的に酸化され難い。アルコールや糖などの有機物の直接電解については、少なくとも1990年代には報告がなされており、燃料電池やセンサの分野を中心に発展を遂げてきた。今日においても、パラジウム(Pd)などの貴金属、あるいはそれらを含む合金を電極触媒として利用するといった材料面からのアプローチが盛んに行われている。一方で研究代表者は、パラジウムをめっきしたニッケル電極(Pd-Ni電極)に着目し、バイオディーゼル燃料の副産物となる強アルカリ溶液中のグリセリンを燃料とした電池の開発に取り組んできた。その過程において、グリセリンを含む強アルカリ水溶液中でPd-Ni電極に電解処理を施すことで、Pdの電極触媒活性が向上する新たな現象を発見した。Niを電極触媒としたグリセリン酸化反応により生成した物質が、Pd触媒表面に何らかの良い影響を与えていると考えられるが、PdとNiを組み合わせた電極の研究は数あれど、研究代表者が調べた限り、過去にこのような報告例はない。

### 2. 研究の目的

本研究で提案するPd-Ni電極は、Ni電極をPd水溶液中に浸漬するだけの無電解めっきと電解処理による極めて簡便な方法である。しかしながら、先行研究の成果から、めっき時間やめっき浴の温度など、Ni電極上へPdめっきを施す条件だけでなく電解処理の条件が触媒活性を大きく左右されることが確認されている。そのため、作製手順の最適化が必要不可欠であり、サイクリックボルタムメトリーやアンペロメトリーといった電気化学測定法による評価を行う。また、Pd-Ni電極の活性向上にはNiを電極触媒としたグリセリン酸化反応による生成物が関わっているものと予想される。それらの物質がPd-Ni電極がどのような挙動を示すか電気化学測定法により検証することで、活性向上を引き起こす物質の特定を行う。あわせて、表面構造の観察を行い、電解処理前後でのPd-Ni電極自身の性質の違いを検証する。以上のことを通じて、電解処理によるPd-Ni電極の活性向上メカニズムの解明、およびグリセリンを高活性に酸化可能な触媒表面デザインを見出すことを目指す。

### 3. 研究の方法

Ni電極、Pd電極はダイヤモンド研磨剤、アルミナ研磨剤で表面が鏡面になるまで磨き、蒸留水中で超音波洗浄を行った。Pd-Ni電極の作製については、Ni電極を4M HCl中に15分間浸して洗浄を行った後、1.0 mM PdCl<sub>2</sub>を含む0.5 M HCl水溶液中にNi電極を浸漬し、攪拌しながらPdの無電解めっきを施した。Ni、Pd-Ni、Pd電極のいずれかを作用極、Pt電極を対極、Hg|HgO(1 M NaOH)電極を参照極とした三電極系を用い、10 mM グリセリン、グリセルアルデヒド、グリセリン酸、タルトロン酸、あるいはシュウ酸を含む水酸化ナトリウム水溶液を電解液として使用し、温度25°Cにて電位掃引を繰り返すことにより電解処理を行った。電解処理の効果を検証するための電気化学測定は、電解処理時と同様の三電極系にて、グリセリンを含む1.0 M 水酸化ナトリウム水溶液中、25°Cにて実施した。なお、電解処理および電気化学測定には、本研究費で購入した電気化学測定装置を使用した。また、電極表面構造を調べるに、赤外全反射吸収測定法(ATR法)、X線光電子分光法(XPS)、走査型電子顕微鏡(SEM)による測定・観察を行った。これらの測定に必要な試料の作製には、Ni金属板を使用して、上記のNi電極と同様に無電解めっきによりPd-Ni板を作成し、また電解液中での電位掃引による電解処理を施した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 電解処理によるグリセリン酸化活性の向上

図1にPd-Ni電極の電解処理の様子を示す。10 mM グリセリンを含む1 M 水酸化ナトリウム水溶液中において、 $-0.6 \sim +0.6 \text{ V}$ の範囲での電位掃引を繰り返すことにより、 $-0.1 \text{ V}$ 付近に見られるPd上でのグリセリン酸化反応に起因する酸化電流のピークが増加した。 $+0.3 \sim +0.6 \text{ V}$ に見られる上下の電流値の変化は、下地であるNiの表面に形成された水酸化物によるものであり、グリセリン酸化つまり上向きの酸化電流は、Ni水酸化物を介したグリセリン酸化による電流を含んでいる。図2に示すように、図1の電解処理を施した後のPd-Ni電極を用い、 $-0.6 \sim +0 \text{ V}$ の範囲でグリセリン酸化を行ったところ、電解処理なしの電極に比べて、その酸化ピーク電流の値は約3倍大きくなった。また、図3に示すように、電解処理での電位掃引の範囲を $-0.6 \sim +0 \text{ V}$ とした場合、つまり下地のNi水酸化物によるグリセリン酸化反応が生じない場合は、Pd上で得られるグリセリン酸化電流は掃引ごとに減少する傾向にあった。このことから、Pdの電極触媒活性の向上には、 $+0.6 \text{ V}$ 付近まで電圧を印加することであり、下地のNi水酸化物との反応により生成したグリセリン酸化物が、Pd触媒表面へと何らかの影響を与えていると当初は仮説を立てていた。しかしながら、電解処理条件の詳細な検討を行ううちに、同じく図3に示すように、 $-0.6 \sim +0.2 \text{ V}$ の範囲での電位掃引においても、Pd上で得られるグリセリン酸化電流は上昇するという新たな結果が得られた。このことから、電解処理によるPdの電極触媒活性の向上には、下地のNiは関与していない、ということが推察される。実際に、本研究費で購入したPd電極を使用して、Pd-Ni電極と同様の方法にて電解処理を施したところ、Pd上で得られるグリセリン酸化電流は増加する様子が確認でき、Pd単独での活性向上が可能であることが明らかとなった。

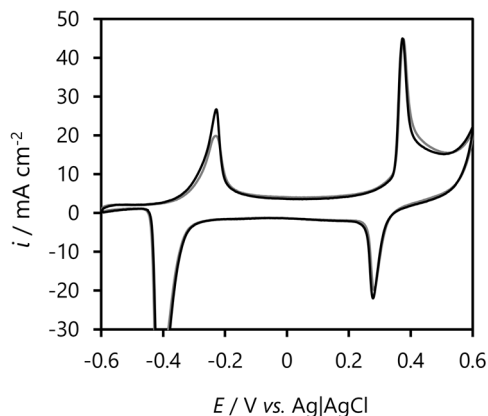


図1 Pd-Ni電極での電解処理  
灰色線：1周目，黒色線：5周目

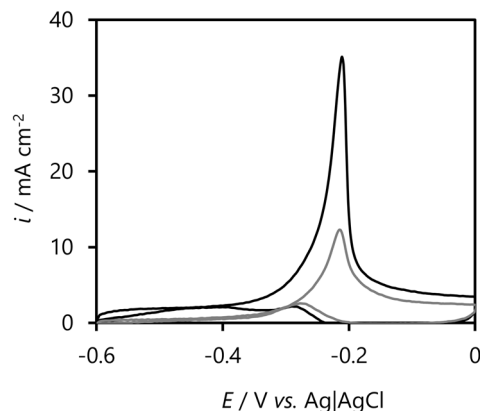


図2 Pd-Ni電極でのグリセリン酸化  
灰色線：電解処理なし，黒色線：電解処理あり

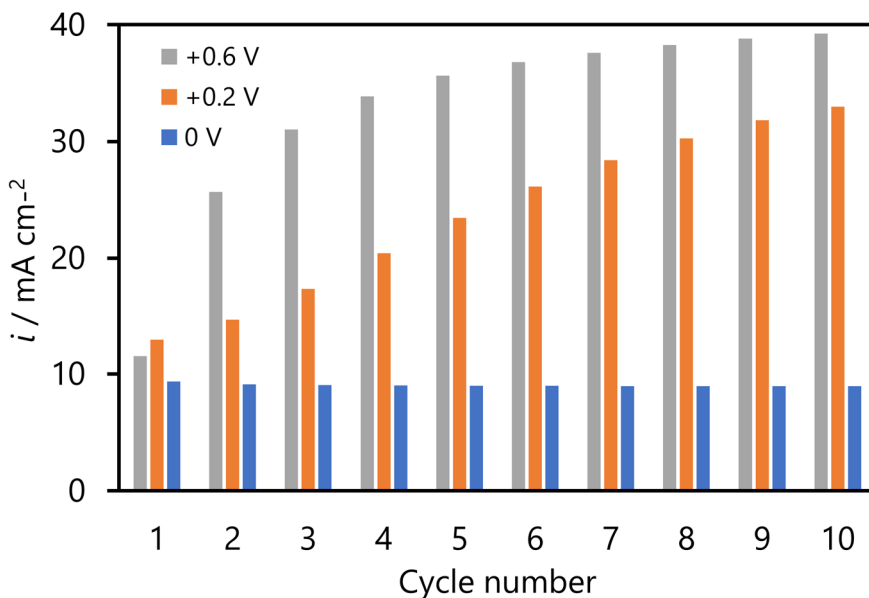


図3 電位範囲による電解処理効果の違い

： $-0.6 \sim +0 \text{ V}$ ，   ： $-0.6 \sim +0.2 \text{ V}$ ，   ： $-0.6 \sim +0.6 \text{ V}$ ，

### (2) 電解処理による Pd-Ni 電極表面の変化

図 4 に電解処理を施した Pd-Ni 板の ATR 測定結果を示す。(a) はグリセリン溶液中にて  $-0.6 \sim +0 \text{ V}$  の範囲で電位掃引を行った「電解処理なし」の Pd-Ni 板、(b) は  $-0.6 \sim +0.2 \text{ V}$  の範囲で電位掃引を行った「電解処理あり」の Pd-Ni 板の測定結果である。「電解処理なし」の(a)に比べ、「電解処理あり」の(b)では、 $3300 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1550 \text{ cm}^{-1}$  と  $1385 \text{ cm}^{-1}$  付近に吸収が確認できた。 $3300 \text{ cm}^{-1}$  はヒドロキシ基 ( $-\text{OH}$ )、 $1550 \text{ cm}^{-1}$  と  $1385 \text{ cm}^{-1}$  はカルボキシラートイオン ( $-\text{COO}^-$ ) の存在の可能性を示すものであることから、グリセリン末端の  $\text{OH}$  基が酸化された生成物である、グリセルアルデヒドやグリセリン酸などの有機物が Pd 触媒活性向上に寄与している可能性を見出すことができた。一方、SEM による表面観察を行ったところ、無電解めっきによる Pd ナノ粒子の凝集体を確認することができたが、電解処理による形状の違いを見出すことができなかった。また、XPS 測定結果についても、電解処理による違いは確認できなかった。これらの結果から、電解処理は Pd の形状や構造に変化をもたらすものではなく Pd 表面にグリセリン酸化物を修飾する効果があるものと結論付けた。

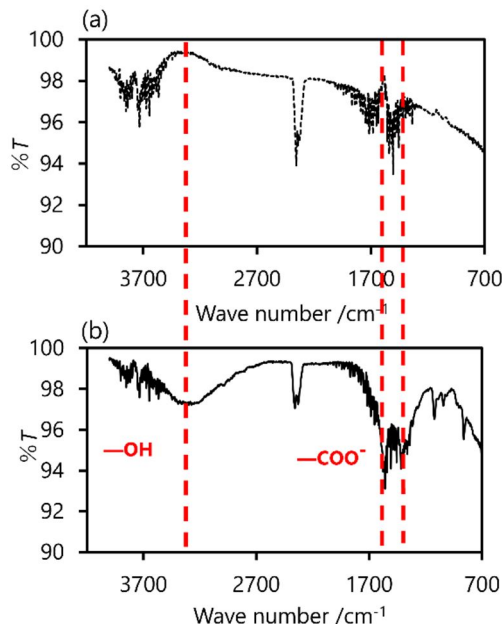


図 4 Pd-Ni 電極表面の ATR 測定結果  
(a) 電解処理なし、(b) 電解処理あり

### (3) 有機物による電解処理効果の違い

(2)の結果より、Pd のグリセリン酸化活性の向上には、ヒドロキシ基 ( $-\text{OH}$ ) だけでなくカルボキシラートイオン ( $-\text{COO}^-$ ) を有する物質が寄与していることが推察される。そこで、電解処理時の電解液に含まれるグリセリンを、グリセルアルデヒドやグリセリン酸、タルトロン酸、シュウ酸といったグリセリン酸化物に置き換え、電解処理効果に違いが生じるか検証した。図 4 には、各物質を用いて電解処理を行った後に、Pd 上でのグリセリン酸化ピーク電流値を測定した結果を示す。タルトロン酸やシュウ酸を用いた場合に大きな電流値を得られており、カルボキシル基を多く含む化合物の存在が、Pd 触媒活性の向上に寄与しているものと考えられる。また、アンペロメトリーの測定結果から、一定電位の印加によりグリセリン酸化を 300 秒間継続しても電流値が減少することはなかった。

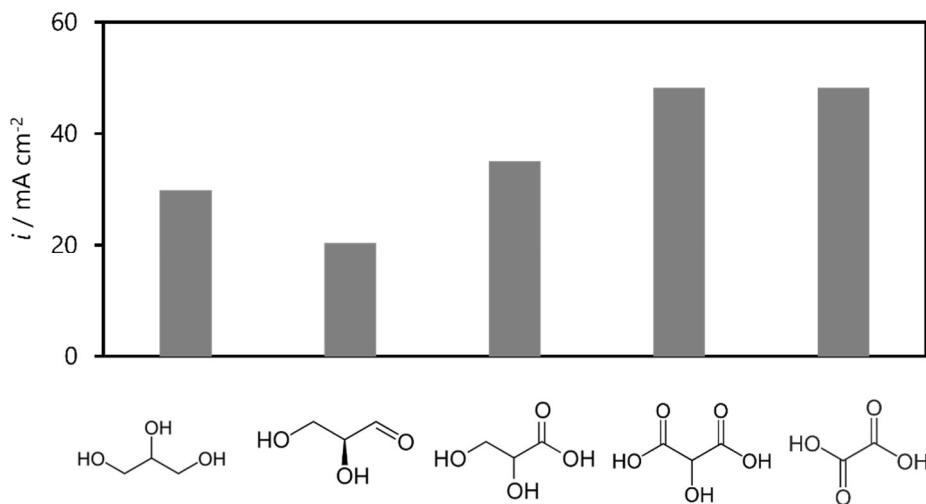


図 4 有機物による電解処理効果の違い

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 新久保帆那, 野田達夫
2. 発表標題 パラジウムナノ粒子電極を用いたグリセリンセンサの作製
3. 学会等名 電気化学会第91回大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 野田達夫
2. 発表標題 電気化学に基づくセンサ・電池・着色法・教材の開発
3. 学会等名 2022電気化学秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村祥吾, 野田達夫
2. 発表標題 グリセリン酸化を目的としたパラジウムめっき電極の電解活性化
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村祥吾, 野田達夫
2. 発表標題 パラジウムめっき電極の電解処理における有機物添加効果の検証
3. 学会等名 第67回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------