

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月15日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06853

研究課題名(和文) 微分電気化学質量分析法によるPt単結晶電極上の直接水素化電解反応の解析

研究課題名(英文) Analysis of direct electrochemical hydrogenation at Pt single-crystal electrodes by using differential electrochemical mass spectroscopy

研究代表者

脇坂 暢 (WAKISAKA, Mitsuru)

富山県立大学・工学部・教授

研究者番号：40377601

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：有機ハイドライドは水素キャリアとして注目を浴びており、水と芳香族炭化水素から直接電解合成する研究が近年進められている。より高性能な電極触媒の開発には反応機構に関する知見が必須であるが、これまで直接電解水素付加機構に関する研究は殆ど報告例がない。本研究では、電極形状・セル形状に制約のないマイクロエマルジョン電解液を反応場とする新規電解法により、トルエンならびにキシレンの電解水素化反応機構を構造規制したモデル触媒を用いて解析した。水素付加反応は電極表面上に吸着した芳香族有機分子とアンダーポテンシャル電析した水素が反応するLangmuir-Hinshelwood機構で進行することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素社会実現に向け、大規模な水素供給システムの確立が現在急務となっている。有機ハイドライドは、近年有力な水素キャリアの候補として注目を浴びている。プロセスの簡略化および総合エネルギー効率向上のため、水と芳香族有機分子から有機ハイドライドを直接電解合成することが求められている。本研究では、マイクロエマルジョンを反応場とすることで、芳香族有機分子の直接電解水素付加反応機構を明らかにした。本研究で得られた知見は、高性能な水素付加電極触媒の開発指針につながると共に、既往の気相触媒反応機構と比較することで、不均一触媒反応そのものより深い理解につながると期待される。

研究成果の概要(英文)：Recently, direct electrochemical synthesis of organic chemical hydrides by using Pt-based electrocatalysts has been being investigated because the organic chemical hydrides have been attracting considerable attention as hydrogen carriers. So far, there have been few studies reported on reaction mechanism of the direct electrochemical hydrogenation of aromatic hydrocarbons although information about the reaction mechanism is highly essential for developing more active electrocatalysts. In the present study, we have analyzed direct electrochemical hydrogenation of toluene and xylene at well-defined model electrocatalysts by applying a novel electrochemical hydrogenation system where a microemulsion electrolyte was employed as the reaction field. It was clarified that the electrochemical hydrogenation proceeded via a Langmuir-Hinshelwood mechanism, where a substrate molecule adsorbed on the electrocatalyst reacted directly with under potential deposited hydrogen.

研究分野：電気化学

キーワード：電解水素化 有機ハイドライド Langmuir-Hinshelwood 機構

1. 研究開始当初の背景

低環境負荷である水素社会の実現に向け、大規模な水素供給システムの確立が現在急務となっている。メチルシクロヘキサンに代表される有機ハイドライドは、常温常圧下で液体であるため、近年有力な水素キャリアの候補として注目を浴びている。太陽光や風力など再生可能エネルギーを利用した水電解により水素を製造し、得られた水素を芳香族有機分子(トルエン)と反応させ、有機ハイドライド(メチルシクロヘキサン)を得る。株式会社フレイムエナジー(2008年)や株式会社日立製作所(2011年)はそれぞれ風力発電からの有機ハイドライド製造プロセスの実証試験を行っていた。しかし、プロセスの簡略化および総合エネルギー効率向上のため、水と芳香族有機分子から有機ハイドライドを直接電解合成することが求められていた。研究開始当初、既に幾つかの研究グループによって固体高分子形電解セルを用いた有機ハイドライドの直接電解合成の成功例が報告されていた¹。しかし、成熟した気相触媒反応プロセスに比べ、直接電解合成法は実用化レベルには至っていなかった。実用化のための高活性な電極触媒の開発には、反応機構に関する知見が必要不可欠である。しかし、固体高分子形電解セルでのその場解析手法に乏しいため、直接水素化電解における不均一触媒反応機構に関する研究はこれまで皆無であった。

2. 研究の目的

構造敏感な不均一触媒反応機構の解明には、よく規定された表面構造を持つモデル触媒の活用が有効である。電解反応の解析には、電気化学応答に即した生成物及び反応中間体の分析が重要である。微分電気化学質量分析法(DEMS)は、電解質溶液中における揮発物質の検出感度に優れており、有機分子の電解合成反応解析に極めて有効である。

応募者は近年、マイクロエマルジョンを反応場とし、膜電極接合体(固体高分子電解質膜と電極触媒の接合体:MEA)を必要としない全く新しい芳香族炭化水素の直接水素化電解法を考案した²。この新しい電解法では、従来の固体高分子形電解セルを用いる従来の電解と異なり、電極ならびに電解セルの形状に制約がない。

そこで本研究では、新規電解法における芳香族炭化水素の直接水素化電解反応機構を、構造規制されたモデル電極と DEMS 分析法を組み合わせることで解析し、高活性電極触媒の設計指針を得ることを研究目標とする。電極触媒にはよく規定された Pt 単結晶低指数面などを用い、ベンゼン誘導体(ベンゼン、トルエン、キシレン)をモデル被水素化物として用いることで系統的な研究を目指す。

3. 研究の方法

(1) 微分電気化学質量分析(DEMS)装置の作製と性能評価

DEMS は、撥水性でかつ多孔質構造を持つテフロンなどの膜材料の直上または近傍(流路下流)に電極を置き、その膜を隔てて水の透過を防ぎつつ真空系に揮発性物質を透過させ、質量分析器で検出させる方法である。DEMS は電気化学セル、排気系、質量分析器の三つの部分に大きく分けられる。山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター(研究開始当初所属)は、ターボ分子ポンプ駆動の排気系一式並びに四重極質量分析計を所有していた。本研究では電気化学セル並びに真空系への導入部の設計・作製を行い、既設の排気系と質量分析器を組み合わせることで DEMS 装置を構築する。

(2) 構造規制モデル電極上における水素化電解反応の測定

バルク電解用の電解液は、硫酸水溶液、反応芳香族有機分子、界面活性剤並びに補助界面活性性を所定量混合して得られるマイクロエマルジョンを用いる。電気化学測定毎に、水素雰囲気下でアニール処理することでよく規定された清浄な Pt 単結晶表面の調製を行う。バルク電解は三極式シングルセルまたは H 型セルを用いて行う。生成物並びに副生成物の同定・定量は、FID 検出機を有するガスクロマトグラフィー(GC)で行う。GC は山梨大学所有の装置を用いる。電解のファラデー効率は GC の定量結果と消費した電荷量から計算する。

DEMS 装置を用いて Pt 単結晶電極上のベンゼン並びにトルエンの水素付加反応時その場での生成物の分析を行う。バルク電解並びに DEMS の結果からそれぞれの指数面における反応過程を考察する。水素付加反応が起こる電位領域($E < 0.16$ V vs. RHE)は水素発生電位とオーバーラップする。電極電位を高電位からゆっくり負方向へ掃引していき、電解電流の立ち上がりと共に水素付加物或いは水素ガスどちらが先に発生するか(機構 A と B)を見極める。DEMS 測定ではさらに、バルク電解実験(GC 分析)で検出されなかった副生成物、すなわち反応中間体(部分水素化物)の有無を調査する。

機構 A : プロトンと直接反応 $C_6H_6 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow C_6H_{12}$

機構 B : 水素発生後、電子移動なしに水素付加反応 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2, C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$

(3) 被水素化物にキシレンを用いた反応機構解析

メチル基を二つ持つキシレンを水素付加させた場合、生成物のジメチルシクロヘキサンは反

応パスによりシスとトランスに分かれうる。本研究では、バルク電解における生成物のシス/トランス比率並びに DEMS を用いた反応中間体解析から、電極表面上の水素付加反応の素過程を明らかにする。

4. 研究成果

単結晶電極対応型 DEMS 装置の開発と並行して鏡面 Pt 平板電極、Pt 黒電極、Ti 網担体 Pt 黒電極、カーボンフェルト担体 Pt ナノ粒子などのモデル電極を用いて電解反応の構造因子を H 型電解セルにて調査した。また、マイクロエマルジョン電解液の相構造と反応活性の関係を調査し、マイクロエマルジョン反応場における水素化反応機構を明らかにした。研究者の所属変更のため、DEMS 装置の完成は大幅に遅れた。しかし並行して行った各種モデル電極の活性評価並びにマイクロエマルジョンのキャラクタリゼーションにより、本研究の目的であるマイクロエマルジョン中における芳香族炭化水素の水素付加反応機構の解明については達成することができた。

(1) 電極構造と反応選択性

鏡面 Pt 平板電極と Pt 黒電極を用いて、トルエン含有マイクロエマルジョンならびにメチルシクロヘキサン含有マイクロエマルジョンにおける電解水素化反応活性を測定した。図 1 は、定常分極曲線であり、白抜きシンボルは鏡面 Pt 平板電極、塗りつぶしシンボルは Pt 黒電極のプロットである。鏡面 Pt 平板電極上では、トルエン(の芳香環への水素付加反応 (Hydrogenation) よりメチルシクロヘキサンの水素化分解 (Hydrogenolysis) の方が高活性を示した。他方、Pt 黒電極では、表面積が大きいため電解電流が大きい、単位面積あたりの活性自体は鏡面 Pt 平板電極に比べ著しく低い結果となった。しかし、トルエンとメチルシクロヘキサンの反応活性序列は逆転することが明らかとなった。従って、Pt 黒電極の方が有機ハイドライド電解合成に適しているといえる。気相触媒反応において、一般的にキングの多い触媒の方が高い水素化分解能を示す。本研究結果は逆の傾向を示しており、反応場の違いによる活性サイトの変化に起因すると考えられる。

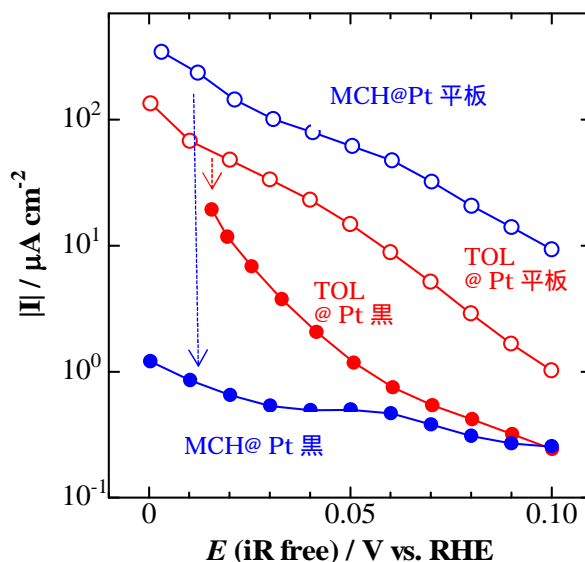


図 1 マイクロエマルジョン中における Pt 平板電極と Pt 黒電極の定常分極曲線。

(2) 担体の影響

電極触媒の高性能化・実用化には触媒表面積を大きくすると共に高価な触媒(Pt)の使用量を減らす必要がある。実用燃料電池では、カーボン担持 Pt ナノ粒子電極触媒が用いられている。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、そのトルエン電解水素付加活性を評価した。その結果、トルエンの水素化が全く進行しないことが明らかとなった。親油性であるカーボン担体にトルエンが集まり、逆に活性点である Pt 触媒に供給されなかったため、反応が進行しなかったと考えられる。一方、Ti 担体 Pt 黒電極では、Pt 黒電極と同様の水素付加活性を示した。これらの結果から、マイクロエマルジョン中における芳香族炭化水素の直接電解水素付加反応の活性は、電極近傍の基質分布が大きく影響していると考えられる。今後、赤外分光法などを用いた電極近傍の基質分布の解析が求められる。

(3) マイクロエマルジョンの相と反応活性

マイクロエマルジョンは通常のエマルジョンと異なり熱力学的に安定な分散系であり、親水性・親油性のバランスを制御することにより、W/O 相、両連続相(D 相)、O/W 相と相構造を変えることができる。Pt 黒電極を用いて、それぞれの相におけるトルエンの電解水素付加活性を評価した。溶液抵抗は W/O 相 > D 相 > O/W 相であり、実用的な観点から IR ロスの小さな O/W が反応場として相応しいことがわかった。さらに IR 補正した Tafel プロットからも O/W 相の Tafel 勾配が小さいことが明らかとなった。

(4) キシレンを用いた反応機構解析

キシレンは芳香環に二つのメチル基が導入された構造を持つ。芳香環が飽和されたジメチルシクロヘキサンにはシス体とトランス体の二つの立体異性体が存在する。キシレンを電解水素化し、その立体異性体の生成比率を調べることで、水素化反応機構を検討することができ

る(研究方法(3))。Pt 黒電極を用いて、オルト、メタ、パラの三つのキシレンそれぞれを含むマイクロエマルジョン中において水素化電解したところ、高いファラデー効率でジメチルシクロヘキサゲンが生成し、ほとんどがシス体であった。このことから、芳香環への水素付加反応において、Pt 触媒表面に対して芳香環を平行にして吸着していることが推察される。

(5) 反応機構の提案

図 2 に、1 M H₂SO₄ 溶液およびトルエン含有マイクロエマルジョン中における Pt 黒電極のサイクリックボルタモグラムを示す。1 M H₂SO₄ 溶液中において Pt 電極特有の水素吸脱着波が確認され、20 mV vs. RHE 付近から水素発生(HER)が観察された。他方、マイクロエマルジョン溶液中では水素吸脱着波が消失し、トルエンが電極表面に強く吸着することが示された。120 mV より還元電流が流れ始め、60 mV 付近で急激に立ち上がる様子が観測された。このことから、はじめに電極表面上に吸着していたトルエンが部分的に還元脱離し、空いたサイトに再び溶存トルエン分子が吸着し、プロトンと Langmuir-Hinshelwood (LH) 機構で連続的に反応したと考えられる。以上の結果から、本研究開始当初に提案した機構 A(芳香族炭化水素とプロトンが直接反応)がトルエンの直接電解水素化の反応機構と実証された。今後、さらなる反応機構解明のためには、赤外分光による電極近傍の基質および界面活性剤の分布の解析が必要である。

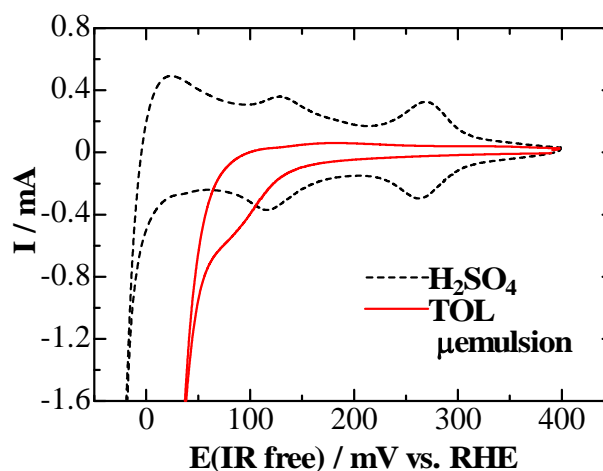


図 2 1 M H₂SO₄ 水溶液中およびトルエンマイクロエマルジョン中における Pt 黒電極のサイクリックボルタモグラム。1 mV s⁻¹。

< 引用文献 >

- S. Mitsushima, Y. Takakuwa, K. Nagasawa, Y. Sawaguchi, Y. Kohno, K. Matsuzawa, Z. Awaludin, A. Kato, Y. Nishiki, *Electrocatalysis*, 7 (2015) 127.
M. Wakisaka, M. Kunitake, *Electrochem. Commun.*, 64 (2016) 5.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

既報なし。2 報の投稿論文を準備中。

〔学会発表〕(計 10 件)

- 脇坂 暢, 液-液-固三相界面構造を制御した有機ハイドライド直接電解合成, 水素エネルギー協会第 158 回定例研究会, 2019 年 3 月 8 日(タワーホール船堀).
脇坂 暢, (依頼講演)マイクロエマルジョンを反応場とした有機ハイドライド電解合成法, 第 29 回電解プロセス研究会, 2018 年 9 月 20 日(大阪府立大学).
脇坂 暢, 國武雅司, (依頼講演)マイクロエマルジョン中における芳香族炭化水素の電解水素付加反応, 第 67 回高分子討論会, 2018 年 9 月 12 日(北海道大学).
M. Wakisaka, (Poster) Reaction Mechanism of Electrochemical Hydrogenation of Toluene at Pt Electrodes in Toluene/H₂SO₄ Microemulsion System, 69th annual meeting of ISE, Sep. 5, 2018 (Bologna, Italy).
脇坂 暢, Pt 電極上における芳香族有機分子の電解水素付加反応, 電気化学会第 85 回大会, 2018 年 3 月 9 日(東京理科大).
脇坂 暢, マイクロエマルジョンを反応場としたトルエンの電解水素化, 2017 年電気化学会北陸支部秋季大会, 2017 年 11 月 2 日(金沢大学). ※優秀発表賞受賞
脇坂 暢, 田本加代子, 國武雅司, (依頼講演)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, 2017 年 9 月 20 日(愛媛大学).
脇坂 暢, (招待講演)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, 2017 年 9 月 6 日(神戸大学).
脇坂 暢, 田本加代子, マイクロエマルジ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, 2017 年 3 月 25 日(首都大学東京).
脇坂 暢, 國武雅司, 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, 化学工学会第 48 回大会, 2016 年 9 月 6 日(徳島大学).

〔図書〕(計0件)

なし

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

なし。

○取得状況(計1件)

名称：有機ハイドライド製造装置及び有機ハイドライド製造方法

発明者：脇坂 暢

権利者：富山県立大学

種類：特許

番号：6400986号

取得年：2018年

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<https://wakisakalab.jimdofree.com/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：國武 雅司

ローマ字氏名：(Masashi KUNITAKE)

研究協力者氏名：田本 加代子

ローマ字氏名：(Kayoko TAMOTO)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。