

|         |                                                                                                                                          |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 称号及び氏名  | 博士（工学） 濱田 拓哉                                                                                                                             |
| 学位授与の日付 | 2024 年 9 月 23 日                                                                                                                          |
| 論文名     | 「Analysis of the Mechanism of Electrochemical Glycerol Oxidation Reaction on Precious Metal Electrodes<br>(貴金属電極上での電気化学的グリセリン酸化反応機構の解析)」 |
| 論文審査委員  | 主査 井上 博史<br>副査 松岡 雅也<br>副査 椎木 弘                                                                                                          |

## 論文要旨

世界的な経済発展および人口増加の影響でエネルギー需要は年々増大している。化石燃料の燃焼によって排出される  $\text{CO}_2$  などの温室効果ガスによる地球温暖化が問題となって久しいが、地球温暖化防止とエネルギー増産を両立した持続可能な社会をつくるためには、再生可能エネルギーによる発電が必要である。バイオディーゼル燃料（BDF）は、硫黄などの汚染物質を含有しない、毒性が低い、生分解性が高い、廃油や廃食油等の非食用原料から生産できるという利点があり、BDF の需要は過去数十年間増加し続けている。BDF 生産の際にはグリセリンが副生することはよく知られている。グリセリンは医薬品、化粧品、食品添加物の原料として幅広く利用されているが、BDF の大量生産に伴ってグリセリンも大量生産されるために需給バランスが崩れて価格が下落し、十分に活用されていない。したがって、グリセリンを有効活用するための新規用途開発が急務である。

グリセリン酸化反応（GOR）は、多様な高付加価値物質を合成するための有用な方法の一つである。電気化学的 GOR は常温常圧で進行し、再生可能エネルギーの電力を利用すれば環境負荷の低減が期待できる。また、グリセリンを燃料に使用する直接型グリセリン燃料電池（DGFC）は、グリセリンの大量消費とカーボンニュートラル発電を同時に実現できる次世代発電デバイスとして大いに期待されている。しかし、グリセリン分子は 3 個の OH 基と 2 個の C-C 結合を有するため、OH 基の酸化に加えて C-C 結合の開裂反応が進行する。このため、グリセリンを  $\text{CO}_2$  まで完全酸化することは容易ではなく、また、多くの中間生

成物を經由するために複雑な GOR 機構を示す。したがって、GOR 生成物の定性定量結果に基づいた GOR 機構の解析は、GOR の完全酸化反応を可能にする高活性な DGFC 用電極触媒の設計指針を得るためにも必須である。

本論文では、まず、電気化学的 GOR に高活性を示す Pt-Ag 二元金属電極触媒における Ag の役割を明らかにするため、被覆率の異なる Ag 修飾 Pt 電極を作製し、この電極を用いて電気化学的 GOR の動力学解析を行うとともに、定電位電解による GOR 生成物の定性定量結果に基づいて GOR 機構の解析を行い、Ag の影響を明らかにした。次に、電気化学測定と質量分析が同時に行える示差電気化学質量分析法 (DEMS) を用いて、グリセリンを含む酸性およびアルカリ性水溶液中、様々な電位で、Pt 電極上での GOR 生成物のリアルタイム分析を行い、両水溶液中での GOR 機構の違いを明らかにした。さらに、Pt とともに高い GOR 活性を示すことが知られている Pd に着目し、Pd の GOR 活性をさらに高めるための担体効果について検討し、GOR 機構への影響についても明らかにした。

本論文は 5 章からなり、各章の内容は以下のとおりである。

第 1 章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、Pt 上の GOR 活性や GOR 機構が Ag 修飾によってどのような影響を受けるのかを明らかにするため、まず、Ag の被覆率 ( $\theta_{\text{Ag}}$ ) が 0.5 および 0.8 である Ag 修飾 Pt 電極 (Ag(0.5)/Pt, Ag(0.8)/Pt) を用いてアルカリ水溶液中でのサイクリックボルタモグラム (CV) を測定し、GOR 活性を評価した。その結果、Ag/Pt 電極の GOR 活性は Pt 電極に比べて向上し、 $\theta_{\text{Ag}} = 0.5$  の場合に最大になることを明らかにした。また、異なる走査速度や温度での CV を用いた動力学解析より、Pt および Ag/Pt 電極上での GOR の律速段階 (RDS) は GOR 過電圧によって変化し、低過電圧ではグリセリンの解離吸着反応が RDS になったが、高過電圧になると RDS は吸着中間体と吸着 OH のカップリング反応に変化することを明らかにした。次に、(1 M KOH + 0.5 M グリセリン) 水溶液中、Pt 電極を用いて、GOR 電流の開始電位に近い  $-0.5$  V (vs. Hg/HgO) で定電位電解を行ったところ、乳酸イオンが主生成物となり、次いでグリセリン酸イオンが多く生成することを見出した。また、タルトロン酸イオンおよび炭素数が 1 個および 2 個の GOR 生成物のファラデー効率 (FE) は、Pt 電極では低かったが  $\theta_{\text{Ag}}$  の増加とともに高くなることを見出した。 $-0.3$  V での定電位電解では、Ag/Pt 電極での乳酸イオンの FE は Pt 電極の場合より小さくなり、グリセリン酸イオンおよびタルトロン酸イオンの FE は逆に大きくなることを見出した。より高過電圧の  $-0.1$  V での定電位電解では、乳酸イオンの FE はさらに減少し、 $\theta_{\text{Ag}}$  の増加とともにグリセリン酸イオンおよびタルトロン酸イオンの FE はさらに大きくなることを見出した。これらの結果に基づき、Pt 電極上への Ag 修飾は、低過電圧ではグリセリン酸イオンからタルトロン酸イオンへの酸化反応および C-C 結合開裂反応を促進させ、高過電圧ではグリセリン酸イオンのタルトロン酸イオンへの酸化反応をより進みやすくすることを明らかにした。

第 3 章では、まず、グリセリンおよび各 GOR 生成物のマスペクトルを測定し、 $m/z = 29, 30, 31, 44$  のシグナルの有無および強度比に基づいて各 GOR 生成物のマスペクトル

を特徴づけた。次に、0.1 M グリセリンを含む 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  または 0.1 M KOH 水溶液中でサイクリックボルタンメトリーおよび DEMS の同時分析を行い、質量分析サイクリックボルタモグラム (MSCV) を得た。(0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.1 M グリセリン) 水溶液中での MSCV では、0.6~1.2 V(vs. RHE(可逆水素電極))の電位範囲において  $m/z = 44$  のシグナルのみ検出され、 $\text{CO}_2$  の生成が示唆された。また、1.2 V 以上では  $m/z = 44$  のシグナルに加えて  $m/z = 29$  および 30 のシグナルも検出されたことから、高過電圧領域では C-C 結合の開裂によってギ酸およびホルムアルデヒドの生成が促進されることを明らかにした。これに対して、(0.1 M KOH + 0.1 M グリセリン) 水溶液の pH は GOR 生成物の  $\text{pK}_a$  より高いため、GOR 生成物は陰イオンとして存在する。このため GOR 生成物は揮発することができず、MSCV では  $m/z = 44$  の  $\text{CO}_2$  生成のシグナルのみ検出された。ただし、正電位方向への電位走査において酸化電流ならびに  $m/z = 44$  のシグナル強度は酸性水溶液の場合に比べて急激に増加することが分かった。このように  $\text{CO}_2$  生成速度が pH に依存する原因を明らかにするため、酸性およびアルカリ性水溶液中において種々の GOR 中間体の MSCV を測定した。その結果、グリセリン酸、ヒドロキシピルビン酸、メソシュウ酸、グリコール酸は、アルカリ性水溶液中においてのみ Pt 電極上へ吸着することおよび 0.5 V の低い過電圧で  $\text{CO}_2$  に酸化されることを見出した。この結果から、アルカリ性水溶液中で  $\text{CO}_2$  生成が促進されたのは、GOR 中間体の Pt 電極上への吸着が容易に起こり  $\text{CO}_2$  への酸化がより低過電圧に進んだためであることが明らかになった。

第 4 章では、Pt とともに高い GOR 活性を示すことが知られている Pd に着目し、その酸素還元反応 (ORR) および GOR に対する電極触媒活性を高めるための担体効果について検討した。新規担体材料として、導電性酸化物の一つである酸素空孔を有する黒色二酸化チタンナノシート (B- $\text{TiO}_{2-x}$  NS) を用いた。B- $\text{TiO}_{2-x}$  NS は、水熱法で作製したアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  ナノシートを 1-ブタノールと混合し熱処理することによって作製した。得られた B- $\text{TiO}_{2-x}$  NS のラマン分光分析および X 線光電子分光分析の結果、B- $\text{TiO}_{2-x}$  NS の表面には、 $\text{TiO}_2$  表面での格子酸素の欠損、 $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Ti-OH}$  が存在することを見出した。B- $\text{TiO}_{2-x}$  NS 上に平均粒径 4.5 nm の Pd ナノ粒子を担持させた Pd/B- $\text{TiO}_{2-x}$  NS 触媒、比較としてカーボンブラックまたはアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  上に Pd ナノ粒子を担持させた Pd/C、Pd/ $\text{TiO}_2$  触媒を用いて、 $\text{O}_2$  飽和 1 M KOH 水溶液中で対流ボルタモグラム測定を行った結果、Pd/B- $\text{TiO}_{2-x}$  NS 触媒の ORR 過電圧は Pd/C、Pd/ $\text{TiO}_2$  触媒よりそれぞれ 10 mV、50 mV 低下することを見出し、ORR 活性が向上することを明らかにした。また、(1 M KOH + 0.5 M グリセリン) 水溶液中、0.85 V (vs. RHE) で定電位電解を行ったとき、Pd/B- $\text{TiO}_{2-x}$  NS 触媒を用いた場合の GOR 電流の低下は、Pd/C および Pd/ $\text{TiO}_2$  触媒を用いた場合より遅くなることを見出し、優れた触媒安定性を示すことを明らかにした。また、イオン排除クロマトグラフィーによる GOR 生成物の定性定量分析より、Pd/C 触媒ではグリセリン酸イオンが主生成物であり、乳酸イオンおよびグリコール酸イオンがその次に多く生成したのに対し、Pd/B- $\text{TiO}_{2-x}$  NS 触媒ではグリセリン酸イオンおよびグリコール酸イオンの選択率が Pd/C 触媒より低下したが、シュウ酸イオンの選択

率が大きく向上することを見出し、Pd/B-TiO<sub>2-x</sub>NS 触媒上でグリセリン酸イオンとグリコール酸イオンの酸化および C-C 結合の開裂が促進されることを明らかにした。

第 5 章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

## 審査結果の要旨

本論文は、直接型グリセリン燃料電池用貴金属負極触媒上でのグリセリン酸化生成物の定性定量分析結果に基づく反応機構解析ならびにグリセリン酸化生成物のリアルタイム分析法の開発に関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

(1) グリセリン酸化活性の高い Ag 修飾 Pt 電極上でのグリセリン酸化反応の律速段階は過電圧によって変化し、低過電圧ではグリセリンの解離吸着反応であったが、高過電圧では吸着中間体と吸着 OH のカップリング反応に変化することを明らかにした。また、定電位電解によるグリセリン酸化生成物の定性定量分析より、Pt 電極上に修飾された Ag はグリセリン酸イオンのタルトロン酸イオンへの酸化反応を優先的に促進することを明らかにした。

(2) グリセリンおよびグリセリン酸化生成物のマスマスペクトルを測定し、4 つの  $m/z$  値でのシグナルの有無および強度比に基づいて各化合物のマスマスペクトルを特徴づけた。また、示差電気化学質量分析法を用いてグリセリン酸化の最終生成物である CO<sub>2</sub> の生成量の電位依存性をリアルタイムで測定することに成功した。さらに、酸性水溶液中よりアルカリ水溶液中においてより低過電圧で CO<sub>2</sub> 生成量が増加していることを見出し、これはグリセリン酸などの中間酸化生成物が Pt 電極表面に吸着されるためであることを明らかにした。

(3) Pt と同等のグリセリン酸化活性を有する Pd の酸素還元およびグリセリン酸化に対する触媒活性を高めるための担体効果について検討し、新規に黒色二酸化チタンナノシート (B-TiO<sub>2-x</sub>NS) を合成した。平均粒径 4.5 nm の Pd ナノ粒子を担持させた Pd/B-TiO<sub>2-x</sub>NS 触媒は酸素還元活性およびグリセリン酸化活性が高いことを明らかにした。また、Pd/B-TiO<sub>2-x</sub>NS 上でのグリセリン酸化において、シュウ酸イオンの選択率が大きく向上することを見出し、Pd/B-TiO<sub>2-x</sub>NS 上でグリセリン酸イオンとグリコール酸イオンの酸化および C-C 結合の開裂が促進されることを明らかにした。

以上の研究成果は、電気化学的グリセリン酸化反応の高活性触媒設計にきわめて有益な知見を与えるものであり、電気化学および触媒化学分野の学術的な発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。