

令和 3 年 6 月 6 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15675

研究課題名(和文)セルロースの電気化学的酸化分解反応の精密解析及びエネルギー変換デバイスへの展開

研究課題名(英文) Precise analyses for the electrochemical oxidative decomposition of cellulose and application in the energy conversion device

研究代表者

影島 洋介 (Kageshima, Yosuke)

信州大学・工学部・助教

研究者番号：20821846

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)：強塩基水溶液中に溶解したセルロースの電気化学的酸化反応に関与する反応メカニズムを、対流ボルタンメトリー及び生成物分析によって評価した。様々な金属種の固有の触媒活性についても個別に評価した。白金を堆積させたニッケルフォーム電極から成る燃料電池は、常温常圧下においても、セルロースを直接燃料として利用した発電が可能であることが明らかとなった。

加えて、固相セルロースまたは液相中セルロースを、TiO₂光アノードから成る光燃料電池の燃料として利用可能であることも見出した。光燃料電池は、光のエネルギーを利用している分、光を用いない系に比べて発電特性を大幅に向上可能であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セルロースがほとんどの溶媒に不溶であることに加え、反応物の分子サイズが大きくなるほど反応の素過程が複雑化するため、これまでセルロースの電気化学的酸化反応のメカニズム(電位依存等)は明らかになっていなかった。対流ボルタンメトリー等の電気化学的手法を駆使することで、高分子であるセルロースの複雑な酸化反応の電位依存性を初めて報告した。

セルロースは廃棄物性バイオマスの大部分を占める。従って、改質プロセス不要でオンサイトで廃棄物系バイオマスからの直接エネルギー利用が可能となれば、バイオマス資源の有効利用や環境浄化に寄与すると期待できる。

研究成果の概要(英文)：The reaction mechanisms involved in the electrocatalytic oxidation of cellulose dissolved in a highly alkaline aqueous solution were evaluated by hydrodynamic voltammetry using a Pt rotating disk electrode as well as product analyses. The intrinsic electrocatalytic activities of several metal catalysts for cellulose oxidation were also separately assessed using disk electrodes. It was found that a fuel cell composed of Pt-deposited Ni foam electrodes as both anode and cathode was capable of generating electricity while directly utilizing cellulose as a fuel, even at ambient temperature and pressure.

In addition, it was also revealed that the regenerated cellulose thin film or cellulose dissolved in alkaline aqueous electrolyte can be utilized as a fuel for the photo-assisted fuel cell (PFC) consisting of a TiO₂ photoanode. It was demonstrated that the PFC boosted the power generation efficiency from biomass by combining the energy of light.

研究分野：電気化学

キーワード：電極触媒 光電極 対流ボルタンメトリー 燃料電池 セルロース バイオマス

1. 研究開始当初の背景

廃棄物系バイオマスの大部分を占めるセルロースの有効利用は、カーボンニュートラル・循環型社会の構築に大きく寄与する。しかしながら、既往のアプローチでは、熱分解や酵素反応等によるバイオマス資源の低分子化など、バイオマス資源のエネルギー利用までに種々の改質プロセスを経ることが前提であった。こうした改質プロセス無しに、セルロースから直接エネルギーを取り出すことが可能となれば、システム全体での省プロセス・省エネルギー化に寄与すると期待できる。他方、セルロースはイオン液体等の一部の溶媒を除きほとんどの溶媒に不溶であり、液相での反応の報告が乏しい。液相中のセルロースを反応基質として用いることが出来れば、連続的な反応物供給が可能となり、実用的な運用に有利と考えられる。また、セルロースを直接反応基質とした系では、酵素等を用いたマイクロバイアル燃料電池¹⁾の報告例が多いが、工業的な大規模展開には無機材料ベースの不均一系触媒の利用が望ましいと考えられる。

セルロースは強塩基水溶液に可溶であり²⁾、金やニッケルを酸化用電極触媒として用いることで、燃料電池系を構築可能であることが報告されている³⁾。しかしながら、こうした報告のほとんどは二電極式の“燃料電池デバイス”の形態での評価がほとんどであり、セルロースの電気化学的酸化反応に關与する反応メカニズム(反応経路の電位依存性等)に関する学術的な知見は不十分である。また、触媒材料の開発に關しても、幾何面積当たりの活性点数を増大させるために多孔性電極が用いられることが多く、各種金属の本質的な“触媒活性”も明らかになっていない。

2. 研究の目的

- (1) 対流ボルタンメトリー等の電気化学的手法によって、セルロースの電気化学的酸化に關与する反応プロセスの電位依存性を明らかにする。
- (2) 各種金属のディスク電極を用いた三電極式での電気化学測定によって、各種金属触媒の単位面積あたりの固有の“触媒活性”及びその電位依存性を明らかにする。
- (3) 半導体光電極を用い、光電気化学的なセルロースの酸化分解反応を評価する。
- (4) セルロースのエネルギーを直接電気エネルギーへと変換することが可能な、(光)燃料電池系の雛形を構築する。

3. 研究の方法

セルロース水溶液は、既報に則り凍結法によって調製した²⁾。0.15 Mのグルコースユニット相当のセルロース粉末を2 M NaOH水溶液中に懸濁させ、液体窒素を用いることで凍結、その後40℃の恒温槽で融解させることでセルロース水溶液を調整した。市販の各種ディスク電極、及びスキージコーティング法によって作製したTiO₂光アノード⁴⁾を作用電極として用いた。電気化学測定では、白金コイル、可逆水素電極(RHE)をそれぞれ対極、参照極として用いた。光電気化学測定では、光源として300 Wキセノンランプ(<500 nm)を用いた。反応後の電解液を液相クロマトグラフィー(HPLC)によって分析することで、反応生成物を評価した⁵⁾。

4. 研究成果

白金回転ディスク電極(RDE)を用いた対流ボルタンメトリーによって、セルロースを溶解させた強塩基水溶液中における、セルロース酸化反応の電位依存性を評価した(図1a)。酸素生成反応が進行する電位域よりも卑な電位において、セルロースの酸化に起因する電流が観測された。RDEの回転速度の増加に伴って、1.2 V_{RHE}よりも貴な電位における酸化電流は増加した。これは、反応物の拡散過程が反応速度に寄与していることを示している。一方、0.9 - 1.2 V_{RHE}における酸化電流のプラトーは、RDEの回転速度に依存しなかった。これは、電極回転数の増加による反応物拡散の促進が、全体での反応速度に影響していない、すなわち電荷移動過程が律速であることを示唆している。

Koutecky-Levich式に基づく詳細な解析及びHPLCによる生成物分析の結果から、卑な電位では主に電荷移動過程によって律速される高分子鎖の開裂反応(グルコースユニットの結合部位における加水分解等)が進行するのに対して、貴な電位では電荷移動と反応物拡散過程の両方が寄与する、小分子

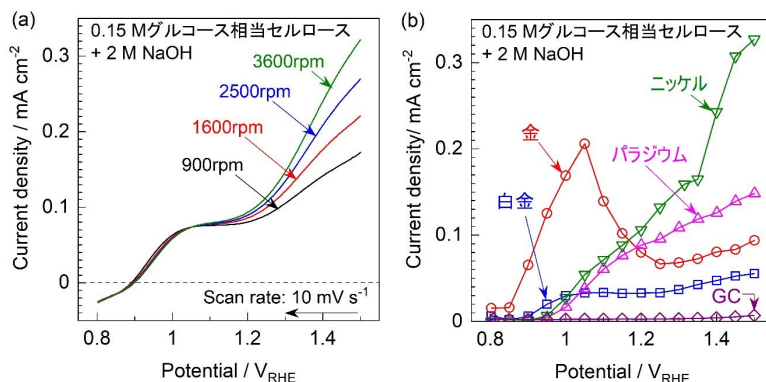


図1 (a) 異なる回転速度の白金 RDE、及び(b) 各種ディスク電極のセルロース水溶液中での電流-電位曲線。

(シュウ酸、ギ酸等)への分解が進行することが分かった。

各種金属電極触媒のセルロース酸化反応に対する活性を評価すべく、白金、金、パラジウム、ニッケル、グラッシーカーボン(GC)ディスク電極の、セルロース水溶液中での電気化学特性を評価した(図1b)。グラッシーカーボンを用いた場合には、セルロース酸化に起因する電流はほとんど見られなかった。このこと

は、セルロースの酸化が複雑な素過程を経る内圏型反応であることを示唆している。一方、白金、金、パラジウム、ニッケル電極は、セルロース存在下では $1.23 V_{RHE}$ よりも卑な電位でセルロース酸化に起因する酸化電流を示し、セルロース酸化の電極触媒として活性であることが示された。この時、金は比較的卑な電位($0.8 - 1.2 V_{RHE}$)において活性であるのに対し、パラジウムとニッケルはより貴な電位で高い電流を示した。前述の対流ポルタンメトリー及びHPLCの結果を考慮すると、金は卑な電位における高分子の開裂反応に、ニッケル及びパラジウムは貴な電位における小分子への分解反応に高い活性を示すと結論付けられる。今後、これらの金属種を適切に合金化させる等のアプローチによって、より高活性な電極触媒材料の開発が期待できる。

白金を堆積させたニッケルフォーム電極(Pt/Ni)から成る燃料電池は、常温常圧下においても、セルロースを直接燃料として利用した発電が可能であることが明らかとなった(図2a青線)。一方、高分子であるセルロースの酸化は反応電子数が多く速度論的に不利であり、電気化学反応だけでは反応のギブズエネルギーを十分に外部に取り出すことが困難である可能性も予想される。そこで、セルロースを直接燃料として利用可能な、 TiO_2 光アノードから成る光燃料電池の構築を試みた。有機物の酸化分解はギブズエネルギー変化が負の“ダウンヒル反応”であるため、前述の通り光電極を用いない一般的な燃料電池系でも発電は可能である³⁾。これに対して、光燃料電池系では、バイオマスエネルギーに加え光エネルギーも利用している分、より高い開回路電圧を得られるということが分かった(図2a赤線)。これまでの検討において、 TiO_2 光アノード表面に堆積させた再生セルロース薄膜を燃料とすることによっても、同様の光燃料電池系を構築可能であることを報告している⁴⁾。ここで、固相のセルロースを反応物とした際は、 TiO_2 と接触した反応物の消費に伴う急速な光電流値の減少が見られるのに対し(図2b青線)、液相中セルロースの場合ではフレッシュな反応物が連続的に供給されるため、安定的な光電流が得られることが明らかとなった(図2b赤線)。反応後電解液のHPLCや赤外吸収(IR)を用いた解析により、セルロースの光電気化学的な酸化反応においては、比較的炭素鎖の短いカルボニル系中間生成物を経て、 CO_2 まで完全分解されていることが分かった。セルロースの完全分解は、セルロースの有するギブズエネルギーのほとんどすべてを光電気化学反応によって電気エネルギーへと変換可能であることを示唆している。従って、本研究によって検討した(光)燃料電池系に基づき改質プロセス不要でオンサイトでの廃棄物系バイオマスからの直接エネルギー利用が可能となれば、バイオマス資源の有効利用や環境浄化に寄与すると期待できる。

<引用文献>

- 1) Z. Ren, T. E. Ward, J. M. Regan, Electricity Production from Cellulose in a Microbial Fuel Cell Using a Defined Binary Culture, *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, *41*, 4781-4786.
- 2) A. Isogai, R. H. Atalla, Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions, *Cellulose*, **1998**, *5*, 309-319.
- 3) Y. Sugano, M. Vestergaard, H. Yoshikawa, M. Saito, E. Tamiya, Direct Electrochemical Oxidation of Cellulose: A Cellulose-Based Fuel Cell System, *Electroanalysis*, **2010**, *22*, 1688-1694.
- 4) Y. Kageshima, T. Yoshimura, S. Koh, M. Mizuno, K. Teshima, H. Nishikiori, Photoelectrochemical Complete Decomposition of Cellulose for Electric Power Generation, *ChemCatChem*, **2021**, *13*, 1530-1537.
- 5) M. Hao, X. Liu, M. Feng, P. Zhang, G. Wang, Generating power from cellulose in an alkaline fuel cell enhanced by methyl viologen as an electron-transfer catalyst, *J. Power Sources*, **2014**, *251*, 222-228.

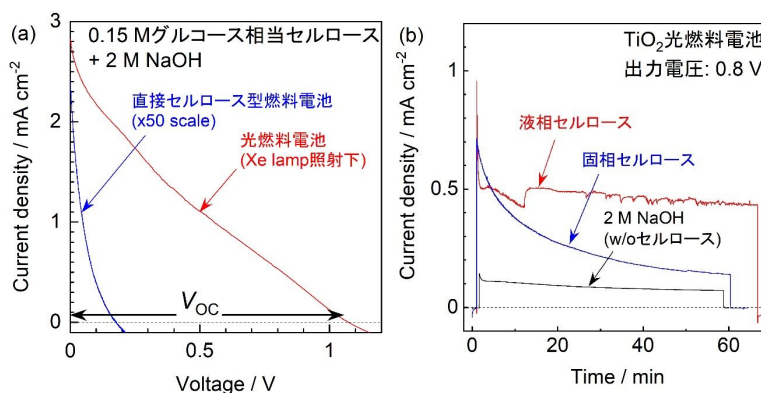


図2 (a) 液相中セルロースを直接燃料とした燃料電池及び光燃料電池の発電特性、(b) 固相または液相中セルロースを反応物とした光燃料電池の電流-時間曲線。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Kageshima Yosuke, Yoshimura Takumi, Koh Sangho, Mizuno Masahiro, Teshima Katsuya, Nishikiori Hiromasa | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Photoelectrochemical Complete Decomposition of Cellulose for Electric Power Generation | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 ChemCatChem | 6. 最初と最後の頁 1530 ~ 1537 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cctc.202001665 | 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 - |

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 影島洋介、尾嶋由梨奈、手嶋勝弥、錦織広昌 |
| 2. 発表標題 液相中セルロースの電気化学的酸化分解と燃料電池への展開 |
| 3. 学会等名 第125回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Takumi Yoshimura, Yosuke Kageshima, Katsuya Teshima, Hiromasa Nishikiori |
| 2. 発表標題 Effective Utilization of Cellulose Thin Film Deposited on Porous TiO ₂ Photoanode in a Photofuel Cell |
| 3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019（国際学会） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 影島洋介、尾嶋由梨奈、手嶋勝弥、錦織広昌 |
| 2. 発表標題 強塩基水溶液中に溶解したセルロースの電気化学的酸化反応 |
| 3. 学会等名 第126回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 和田裕誠、影島洋介、手嶋勝弥、錦織広昌 |
| 2. 発表標題 酸化物光アノードを用いた液相中セルロースの光電気化学的酸化反応 |
| 3. 学会等名 第127回触媒討論会 |
| 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 |
|---------|---------|
| | |