

## 1B03

酸化チタン電極触媒上での高選択的シュウ酸還元  
グリコール酸合成

(<sup>1</sup>九大 WPI-I2CNER, <sup>2</sup>JST-CREST, <sup>3</sup>京大院工, <sup>4</sup>岩手大工) ○山内 美穂<sup>1,2</sup>,  
渡邊 亮太<sup>1,2</sup>, 貞清 正彰<sup>1,2</sup>, 阿部 竜<sup>2,3</sup>, 竹口 竜弥<sup>2,4</sup>,

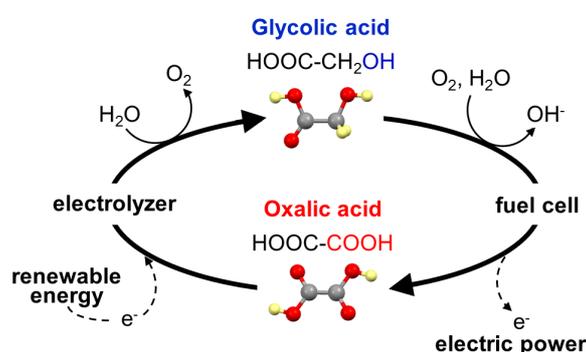
## Highly selective glycolic acid synthesis via electroreduction of oxalic acid on a titanium dioxide catalyst

(<sup>1</sup>WPI-I2CNER, Kyushu Univ.; <sup>2</sup>JST-CREST; <sup>3</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,  
<sup>4</sup>Faculty of Engineering, Iwate Univ.) ○Miho Yamauchi<sup>1,2</sup>, Ryota Watanabe<sup>1,2</sup>, Masaaki Sadakiyo<sup>1,2</sup>, Ryu Abe<sup>2,3</sup>, Tatsuya Takeguchi<sup>2,4</sup>

【序論】地球温暖化と温室効果ガスの関連性が顕在化し、化石燃料に依存しない新しい物質・エネルギー循環の構築が急務となっている。したがって、現在の化石燃料を炭素源および熱源とするシステムから脱却し、再生可能エネルギーを活用する新たなシステムの構築を行う必要がある。我々は、エネルギーを蓄える媒体（エネルギーキャリア）として、大気中の CO<sub>2</sub> を炭素源とするバイオ由来のカルボン酸に注目する。糖

類の発酵によりアルコールを製造する場合、その半分は CO<sub>2</sub> として排出されるため、アルコールへの炭素収率は 51% となる。他方、バクテリアを利用すると 100% の炭素収率でカルボン酸へ変換されることが知られている。電気化学的に水とカルボン酸からアルコールを製造できれば、再生可能な電気エネルギーを用い、CO<sub>2</sub> を炭素源とする燃料（アルコール）の製造が可能となる。しかしながら、これまでに、電気化学的にカルボン酸からアルコールが作製された例はない。我々は、構造制御された TiO<sub>2</sub> 触媒上で、二価カルボン酸であるシュウ酸の電気化学的還元を行い、一価アルコールであるグリコール酸の合成に初めて成功した (Scheme 1)<sup>1</sup>。さらに、グリコール酸を燃料とする燃料電池を使った CO<sub>2</sub> 排出のない発電を行った。これは、炭素を含有するエネルギーキャリアを使って CO<sub>2</sub> の排出なしに蓄電・発電するエネルギー循環の初めての実証例である。

【実験】既報<sup>2</sup>にしたがい、ソルボサーマル法により合成した層状のチタン酸水素をさまざまな温度で焼成することにより多孔性の TiO<sub>2</sub> 粒子を作製した。粉末 X 線回折 (XRD) 測定と透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察および電子エネルギー損失スペクトル (EELS) 測定により TiO<sub>2</sub> 触媒の構造と形状を調べた。生成物を正確に定量するために 2 室セルを用いて電気化学測定を行った。高速液体クロマトグラフィーにより、生成物の定量を行った。



**Scheme 1** Carbon-neutral energy cycling using the GC/OX redox couple. Grey, red and yellow spheres represent carbon, oxygen and hydrogen atoms, respectively.

【結果と考察】粉末 XRD パターンから、300 °C 以上で焼成した試料はアナターゼ型構造をとることがわかった。TEM 測定により、作製した試料は焼成温度によらず、ナノメートルサイズのロッドが集合した球体であることが明らかとなった。ここで、作製した試料を PTS(*porous titania sphere*)と呼び、焼成温度とも示す。TiO<sub>2</sub> 上でのシュウ酸還元特性を調べると、焼成温度が上昇するにしたがって、還元活性が上昇し、500 °C 焼成試料 (PTS-500) が最も高い活性を示した。しかしながら、

550 °C 以上の高温で焼成すると活性が大きく低下することが明らかとなった。EELS スペクトルを解析して、TiO<sub>2</sub> 触媒の詳細な構造分布図を作成した (Fig. 1)。その結果、PTS-500 は全てアナターゼ型の TiO<sub>2</sub> で構成されているが、PTS-600 の表面はルチル型の TiO<sub>2</sub> で覆われていることが明らかとなった。したがって、シュウ酸還元はアナターゼ型の TiO<sub>2</sub> 上で進行すると推測される。さらに、PTS-500 上での反応条件の最適化を行うと、反応温度を 50 °C にすることで高い選択率 (98% 以上) と電流効率 (95%) で、シュウ酸をグリコール酸まで還元できることがわかった (Fig. 2)<sup>1</sup>。

さらに、アノードに Pt を用いることで、グリコール酸を燃料とするアルカリ形燃料電池を使った発電にも成功した。また、Pt 上では 99% の選択率でグリコール酸がシュウ酸に酸化されることが明らかになった<sup>1</sup>。

<sup>1</sup>R. Watanabe, M. Yamauchi, M. Sadakiyo, R. Abe, T. Takeguchi, *Energy Environ. Sci.*, 8, 1456 (2015).

<sup>2</sup>H. B. Wu, X. W. Lou, H. H. Hng, *Chem. Eur. J.*, 18, 2094 (2012).

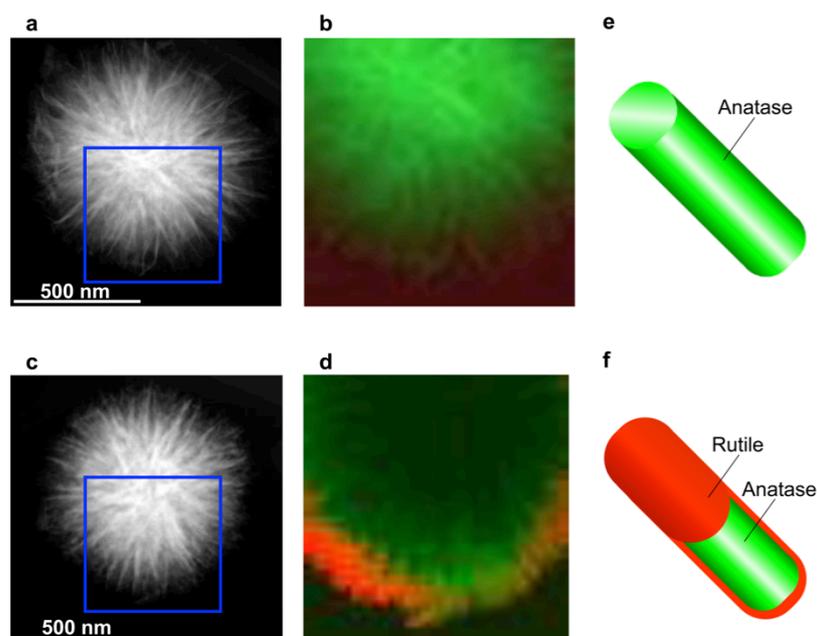


Fig. 1. EELS maps of anatase and rutile phases on PTSs and energy diagrams of anatase- and rutile-type TiO<sub>2</sub> included in PTSs. (a) and (c) STEM images of PTS-500 and -600. (b) and (d) EELS maps of PTS-500 and -600 composed of Ti L<sub>3</sub>-edge signals in the area marked by red squares in (a) and (c). The EELS signal intensities from the anatase and rutile phases are recognised by green and red colours, respectively. Illustrations for distributions of anatase and rutile phases in (e) PTS-500 and (f) PTS-600.

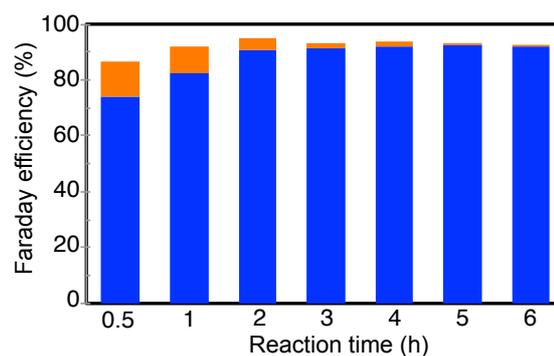


Fig. 2. Faradaic efficiencies for the formation of glycolic acid (blue) and glyoxalic acid (orange) at -0.7 V vs. RHE and 50 °C.