

アナターゼ酸化チタンメッシュ電極を用いたシュウ酸の電気化学的還元反応
(九大 WPI-I2CNER)

○ 秦 慎一、貞清 正彰、崔 学東、山内 美穂

Electrochemical reduction reaction of oxalic acid using anatase TiO₂ mesh electrode
(International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I²CNER), Kyushu University)

Shinichi Hata, Masaaki Sadakiyo, Xuedong Cui, Miho Yamauchi

【序論】直接アルコール型燃料電池において、発電した際に生成する酸化生成物であるカルボン酸を電気化学的還元反応により再びアルコール燃料へ還元することは、低炭素社会の実現する上で重要な技術である。最近、我々は TiO₂ 微粒子を電極還元触媒に用いることで、ジカルボン酸であるシュウ酸からグリコール酸（一価アルコール）を合成することに初めて成功した⁽¹⁾。グリコール酸などのバイオ由来アルコールは化石燃料に依存しない液体燃料であるため、それらをエネルギー貯蔵媒体として有効に利用できれば、環境およびエネルギー問題の解決に大きく貢献するものと期待される。我々は、これまでに、TiO₂ を金属板に塗布した電極を用いたシュウ酸の電気化学的還元によるグリコール酸の合成を報告している。本研究では、メッシュ状の電極上に成長させた繊維状 TiO₂ をもちいることで、グリコール酸合成のさらなる効率向上を目指した。

【実験】既報⁽²⁾を参考にし、Ti メッシュ電極表面にアナターゼ型 TiO₂ を構築した。Ti メッシュを水酸化物水溶液に浸し水熱反応を行うことで、Titanate (H₂Ti₂O₅ · H₂O) を作製した。さらに純水中で 24 h 間水熱処理することで、メッシュ電極を作製した。作製した電極を粉末 X 線回折 (XRPD, SmartLab, Rigaku) 測定により結晶構造を調べた。電極上の TiO₂ の構造・形状を、光学顕微鏡 (CP745 LED Trinocular)、走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-IT100, JEOL)、透過型電子顕微鏡 (TEM, JEM-2010HCKM, JEOL) を使って観測した。電極のシュウ酸に対する還元特性を、二室セルを用いてクロノアンペロメトリー (VersaSTAT 4, Princeton Applied Research) により評価した。反応条件は 50 °C、2 時間とし、反応生成物は高速液体クロマトグラフィー (HPLC, LC-20AD, Shimadzu) により同定および定量した。

【結果と考察】作製したメッシュ電極の XRPD 測定の結果を Fig.1 に示す。Ti メッシュでは、六方最密充填構造 (hcp) 由来の回折ピークが得られ、このピークは 72 時間水熱合成した電極でも確認できた。さらに、純水中で水熱処理した電極上では、

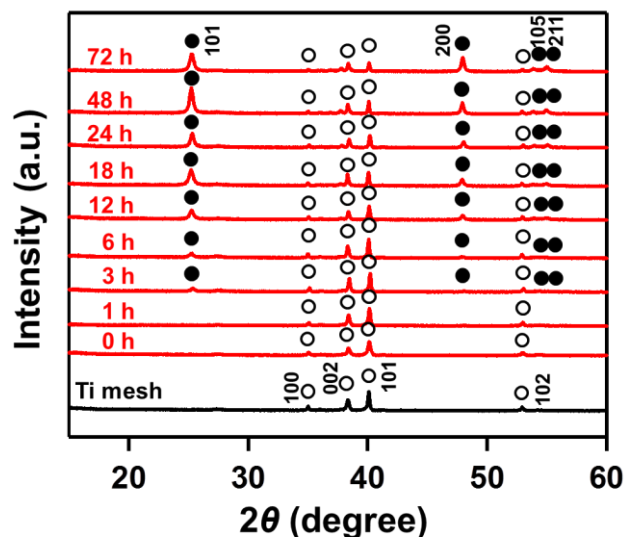


Fig.1 XRPD pattern of the Ti mesh, prepared electrodes.

The diffraction patterns can be assigned to hexagonal close-packed Ti (open circles), anatase TiO₂ (filled circles).

金属 Ti に加えて、アナターゼ型 TiO_2 に帰属される回折ピークが得られることがわかった。したがって、本研究で行った水熱処理では、反応しない金属部分も残ることがわかった。また、水熱処理時間を長くすると、Ti に帰属される hcp 構造由来のピークと比較して、アナターゼ型 TiO_2 由来の回折ピークの強度が相対的に大きくなることがわかった。これは、反応時間によってメッシュ上の TiO_2 の生成量を制御できることを示している。Fig.2 に Ti メッシュの光学顕微鏡画像、水熱合成した電極の光学顕微鏡画像および SEM 画像、および TEM 画像を示す。光学顕微鏡視野において、Ti メッシュは金属由来の光沢を有しているが (Fig.2 (a))、作製した電極は、光沢の無い白色結晶に覆われていることがわかった (Fig.2 (b))。また SEM により 24 時間水熱合成した電極の電極断面を観察したところ、Ti メッシュ表面が生成した繊維状 TiO_2 で覆われている様子が確認できた (Fig.2 (c))。さらに TEM 観察により、その TiO_2 はロッドおよびワイヤー形状であることがわかった (Fig.2 (d))。次に作製した電極を用いて、シュウ酸の電気化学的還元反応に関する触媒試験を行った。アナターゼ型 TiO_2 微粒子 (JRC-TIO-7) を Ti メッシュに塗布して作製した電極 (触媒量: 1.0 mg/cm^2) では、還元生成物 (グリオキシル酸とグルコール酸) の収率は 25.4%であり、シュウ酸還元反応のファラデー効率は 76.9%であった。一方、本実験で作製した電極では収率およびファラデー効率はアルカリ水熱反応時間が長くなるにつれて高くなり、12 時間水熱合成した電極上 (触媒量: 0.85 mg/cm^2) では、目的物のグリコール酸が 29.0%の収率で得られ、そのときのファラデー効率は 91.9%であった。これは、メッシュ形状の電極上では、シュウ酸の還元反応が円滑に進行するためであると考えられる。当日は、触媒試験における反応条件の変化が触媒活性に与える影響を検討した結果と合わせ、反応メカニズムについて詳細な議論を行う予定である。

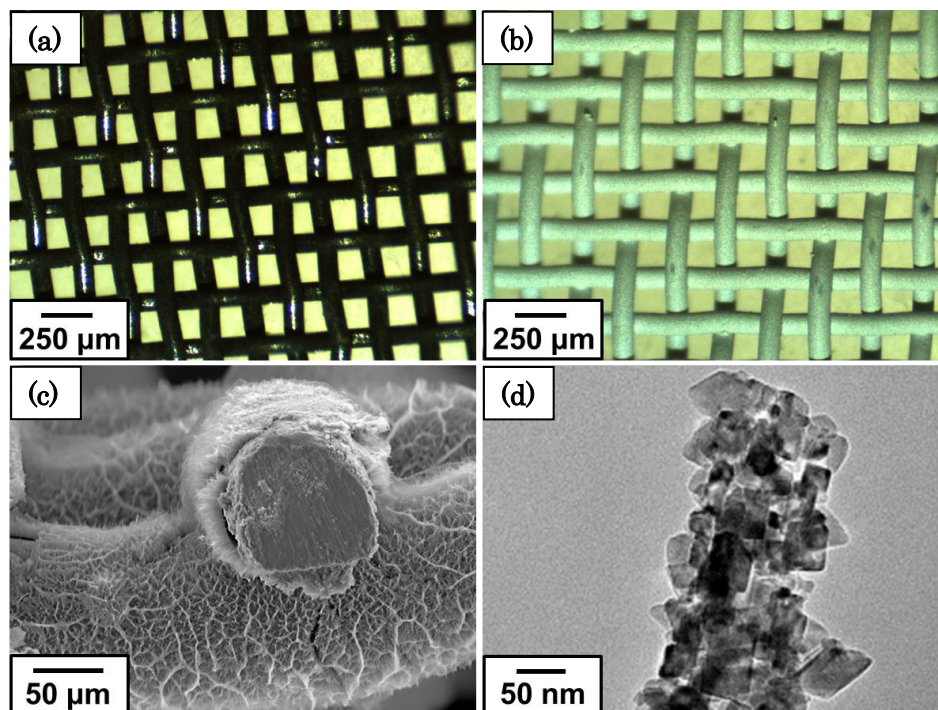


Fig.2 Optical microscope image of the Ti mesh (a), hydrothermal treated electrode for 24 h (b). SEM image (c), TEM image (d) of hydrothermal treated electrode for 24 h, respectively.

- 【References】 (1) Watanabe, R. et al., *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 1456-1462.
(2) Wu, W.-Q. et al., *Sci Rep*, 2013, 3, 1892.

3E12 金属を使用しないナノ多孔質グラフェンを用いた水素発生電極の開発

(東北大WPI-AIMR¹, JST-さきがけ², 東北大多元研³, 華東師範大学⁴, 東北大NICHe⁵)

○伊藤 良一^{1,2}, 北條 大介¹, 板垣 陽地³, Yuhao Shen⁴, 藤田 武志¹, Tang Zheng⁴, 相田 努⁵,
阿尻 雅文^{1,3}, 陳 明偉¹

【序】持続可能な社会の実現に向けて、水素をエネルギーキャリアとした再生可能エネルギーの導入が進んでいる。燃料電池車の市販が開始され、排気ガスが出ないクリーンなエネルギー源として水素がますます注目されて需要が高まっている。現在、水素ガスの生産量のうち 95%は化石燃料などと水蒸気を 900 度以上で化学反応させることによって水素発生させる「水蒸気変成法」を用いて生産されており、工業的に水素量産ハードルが低いことから水素生産の主流となっている。しかし、再生可能なエネルギーである水素を生み出すために、化石燃料を大量に消費し最終廃棄ガスとして生産した水素量に対してほぼ同等量の二酸化炭素が大気開放される場合があり、水素は本当の意味でのクリーンなエネルギーになっていない。排気ガスが出ない水素発生は古くから電力を使用する電気化学を用いた水の電解法が用いられている。水電解法は水蒸気変成法と較べて運転停止が即座に行え、小回りが効き発電した電力を無駄なく使える水素生産法として注目を浴びている。水素発生に必要な電圧が一番低い金属は白金が有名であるが、白金を水の電気分解用電極として用いた場合、水素を生産するためコスト(白金の値段や設備コスト)と水素エネルギーとしての価値の収支が取れないことが問題視されている。現在これらの基礎的な課題を克服するために、触媒分野に電気化学を取り入れた「電極触媒」開発が求められている。本研究は金属を使用しないグラフェン電極触媒の開発を行い、金属触媒を使用せず水電解に適応できる高効率な水素発生電極の開発を行った。

【実験】化学気相蒸着法を用いてニッケルナノ粒子を異方的に成長させながら多孔質をその場作成し、連続的にその多孔質ニッケル構造体の表面に化学ドーピンググラフェン(窒素、硫黄、燐をそれぞれまた同時に蒸着)を成長させることによって、ナノ多孔質ニッケルの幾何学構造を維持した化学ドーピング 3 次元ナノ多孔質グラフェンを作成した。弱酸を用いてニッケルを溶解させることによって化学ドーピングされた 3 次元ナノ多孔質グラフェンシート単体を得た。構造評価にはラマン分光光度計、走査透過電子顕微鏡 (STEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、X 光電子分光分析(XPS)、表面積測定装置を用い、電気化学測定を用いてエネルギーデバイスとしての評価を行った。

【結果と考察】図 1 はその場成長させたナノ多孔質ニッケルの表面に化学ドーピンググラフェンが成長させた後、ニッケルを溶かして得た 3 次元ナノ多孔質グラフェンの SEM 像である。スポンジ状の入り組んだひも状構造体が確認でき、また、半径 25-50 nm 程度の多孔質構造を持つことが細孔測定から明らかとなった。この 3 次元ナノ多孔質グラフェンを高解像度電子顕微鏡観察したところ、図 1 のようなひも状構造体が観察された。また、その電子線回折像から格子方向がランダムに向いている、つまり、曲率を持ったチューブ形状をしているため様々な方向にグラフェン面が向いていることも確認された。このひも状構造を原子分解能で観察したところ、曲率がある部分で 6 員環ではない格子構造が観測されたことから化学ドーピング由来の欠陥が周辺にあるのではないかと示唆された。次に、XPS で化学結合を同定した結果、図 2 のよ

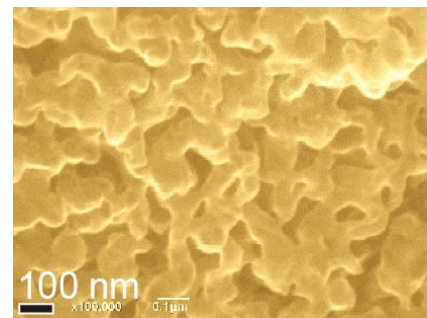


図1 化学ドーピング3次元ナノ多孔質グラフェンの SEM 像。

うな欠陥構造があることが示唆された。特に、3つを同時にドーピングさせた試料は窒素 1.9 at.%、硫黄 3.6 at.%、燐 0.84 at.%程度ドーピングされていることが確認できた。それらの結合状態は、グラファイト型構造を持った窒素やピリジン型窒素と炭素と硫黄が結合した状態、および、グラファイト型構造を持った燐が交じり合っており、複雑な構造を取っていることが示唆された。

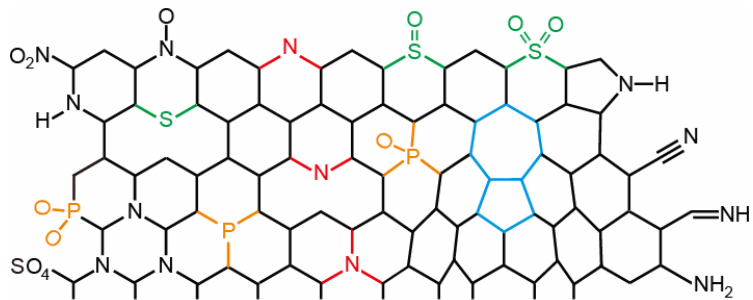


図 2. 窒素硫黄燐を化学ドーピング 3 次元ナノ多孔質グラフェンに予想される欠陥構造。

次に、これらを水の電気分解用電極として用いてその水素発生能力を評価した。図 3 は各元素を化学ドーピングした 3 次元ナノ多孔質ドーピンググラフェンによる 0.5 M 中での硫酸水溶液を用いた水の電解を行ったときにポテンショスタットに流れる応答電流を測定した図である。窒素は N、硫黄は S、燐は P で表しており、複数の組み合わせは複数の元素を同時にドーピングしている試料である。反応開始電圧はドーピング元素の種類が1種から3種に増えるにつれて 0 V に向けて近づいていく現象が観測された。これはドーピング元素がグラフェン電極に対して良い触媒効果をもたらしていることを意味している。この化学ドーピングしたグラフェン上の各元素に対して想定される水素発生機構でのギブズ自由エネルギーを計算した結果を図 4 に示す。図 4 中では、ギブズ自由エネルギーが正の領域ではプロトンが吸着しにくく脱離しやすい、一方で、負の領域ではプロトンが吸着しやすいが脱離しにくいことを意味している。各元素1種類ドーピングの場合のギブズ自由エネルギーは水素発生能力が一番性能が優れている白金の値からだいぶ離れており、水素発生が得意ではないことが示された。しかし、3種類の元素をドーピングした窒素硫黄燐ドーピンググラフェンは白金と非常に近い値をとっており、実験データと良い一致を示した。これにより今回得られた結果は、化学ドーピングした元素によってドーピングサイト周りに欠陥構造を生み出され、化学反応の基点となり水素発生反応を促進したと解釈できる。また、水素発生機構でのギブズ自由エネルギーはドーピング元素種によって大きく変化していることが明らかとなった。本講演では、化学ドーピングが生み出す欠陥構造や触媒メカニズムの詳細な検討を行った結果について報告する。

参考文献

- 1) [Yoshikazu Ito et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 2131 \(2015\).](#)

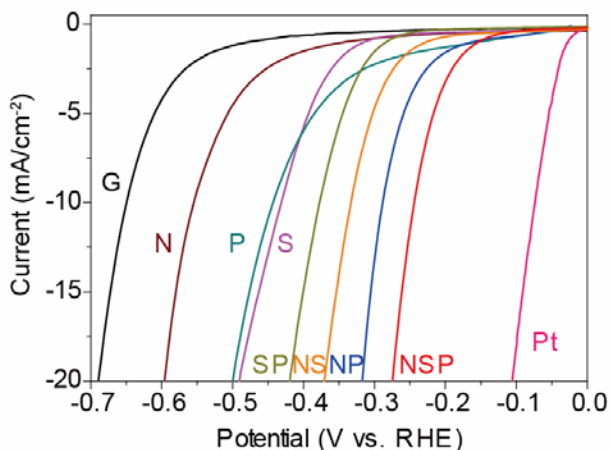


図 3 化学ドーピング 3 次元ナノ多孔質グラフェンの水素発生能力のまとめ。

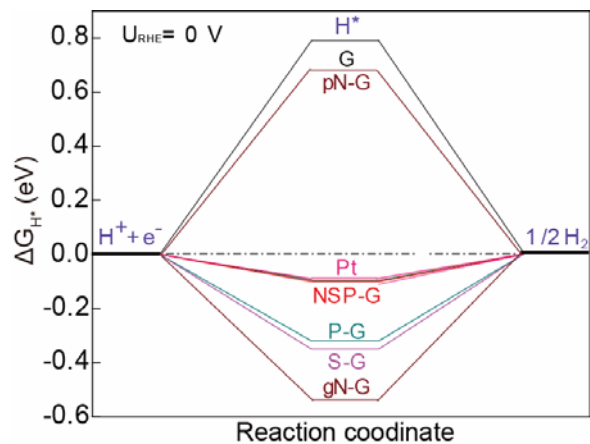


図 4 化学ドーピングしたグラフェンによる水素発生反応のギブズ自由エネルギープロファイル。

グラフェンゲートによる分子分離とそのメカニズム解明

(千葉大院・理) ○大場 友則

Penetration Mechanism of Molecules via Graphene Gate

(Chiba Univ.) ○Tomonori Ohba

【序】 グラフェンは古くから知られた物質であるが、Geim、Novoselov らによって単離に成功し、その後最も注目される物質の一つとなった。¹ このグラフェンは炭素の六角網面によって構成された 0.34 nm の厚さを持つ原子シートである。よって、究極的に薄いシートとして考えることができる。よって、グラフェンを分子分離膜として利用することができれば、0.34 nm 輸送されるだけで分子を分離できる薄膜として利用できる。近年、電解液中イオンを分離するためにグラフェンを用いたレが報告されてきている。^{2,3} また、グラフェン類似物質である酸化グラフェンを用いた気体分子分離の報告がなされているが、⁴ 気体分子分離においてはほとんどが分子シミュレーションによるものであり、実験的な報告はなされていない。⁵ 我々はこれまでグラフェンやカーボンナノチューブの分子挙動に関する研究を行ってきており、本研究ではカーボンナノホーンのグラフェン壁にピコメートルオーダーで制御されたゲートを導入することで気体の分子分離を評価するとともに、その分子挙動の解明に取り組んだ。^{6,7}

【実験】 カーボンナノホーンは単層グラフェンが巻かれた構造をしており、カーボンナノチューブに似た構造である。また、その内部ナノ空間は完全に閉ざされており、分子が中に入ることはできない。⁸ しかしながら、400°C 酸素雰囲気中で部分酸化処理を行うことで、分子が内部に入ることができる。⁹ ここでは酸化処理時間を 15、30、60、540 分と変えることで異なるサイズの分子透過ゲートを開けることができると考えた。サンプル名をそれぞれ CNH15、CNH30、CNH60、CNH540、とし、オリジナルサンプルを CNH0 とした。この酸化処理による構造変化を熱重量測定 (O₂ 雰囲気、10°C/min、DTG-60AH、Shimadzu)、透過型電子顕微鏡観察 (120 keV、JEM-2100F、JEOL)、X 線光電子分光測定 (Mg K α radiation 10 kV, 10 mA、JPS-9010MX)、ラマン散乱測定 (532 nm laser、NRS-3100、JASCO) により調べた。導入したゲートサイズは吸着測定を基にした分子プローブ法により求めた。吸着等温線測定は自作の装置、および市販の装置 (Autosorb-1、Quantachrome) によって測定した。測定前処理として 150°C で 2 時間以上前処理を行った。

【結果】 部分酸化処理による構造変化は透過型電子顕微鏡観察からは CNH540 以外はみられなかった。CNH540 は先端部が酸化によりなくなっており、内部に入るための空間は 2 nm 程度以上である。また、酸化の程度も極めて低いことが明らかとなった。このため、CNH15、CNH30、CNH60 は分

子分離ゲートを有した可能性のあるサンプルとして今後検討する。

導入したゲートが分子サイズよりも大きければ、ゲートを通過し、内部に吸着できるのに対し、ゲートが小さいときはゲートを通過できないため、内部への分子吸着として認識できない。この原理を用いた分子プローブ法によってゲートサイズを見積もった(図 a)。これにより、ゲートサイズは CNH15、CNH30、CNH60 で 0.31 ± 0.02 、 0.37 ± 0.02 、 >0.5 nm であることが明らかとなった。これらのサンプルに対しメタンと二酸化炭素の透過性を測定し、その選択性を計算した(図 b)。CNH60 による選択性は 1 倍(メタンと二酸化炭素のどちらも通過)に対し、CNH30 (0.37 nm ゲート) では数倍の選択率があった。これは吸着分離による選択性と同程度であるが、0.34 nm 厚のゲートを通過するだけで、高い選択性がみられたといえる。CNH15 (0.31 nm ゲート) では 20–40 倍の選択性がみられ、極めて高い選択性を示した。すなわち、ゲートの導入によって、サブナノメートル厚のグラフェンがメートル厚の膜と同程度の高い選択分離能を有することが示唆された。

【謝辞】 カーボンナノホーンを提供いただいた産業技術総合研究所飯島澄男博士、湯田坂雅子博士に御礼申し上げます。

1. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat Mater* **2007**, 6, (3), 183-91.
2. O'Hern, S. C.; Stewart, C. A.; Boutilier, M. S.; Idrobo, J.-C.; Bhaviripudi, S.; Das, S. K.; Kong, J.; Laoui, T.; Atieh, M.; Karnik, R. *ACS Nano* **2012**, 6, (11), 10130-10138.
3. O'Hern, S. C.; Boutilier, M. S.; Idrobo, J.-C.; Song, Y.; Kong, J.; Laoui, T.; Atieh, M.; Karnik, R. *Nano Lett.* **2014**, 14, (3), 1234-1241.
4. Kim, H. W.; Yoon, H. W.; Yoon, S.-M.; Yoo, B. M.; Ahn, B. K.; Cho, Y. H.; Shin, H. J.; Yang, H.; Paik, U.; Kwon, S. *Science* **2013**, 342, (6154), 91-95.
5. Sun, C.; Boutilier, M. S.; Au, H.; Poesio, P.; Bai, B.; Karnik, R.; Hadjiconstantinou, N. G. *Langmuir* **2013**, 30, (2), 675-82.
6. Ohba, T. *ACS Nano* **2014**, 8, (11), 11313-11319.
7. Ohba, T. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, (16), 8855-8862.
8. Murata, K.; Kaneko, K.; Kokai, F.; Takahashi, K.; Yudasaka, M.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 331, (1), 14-20.
9. Ohba, T.; Kanoh, H.; Kaneko, K. *Chem. Lett.* **2011**, 40, (10), 1089-1091.

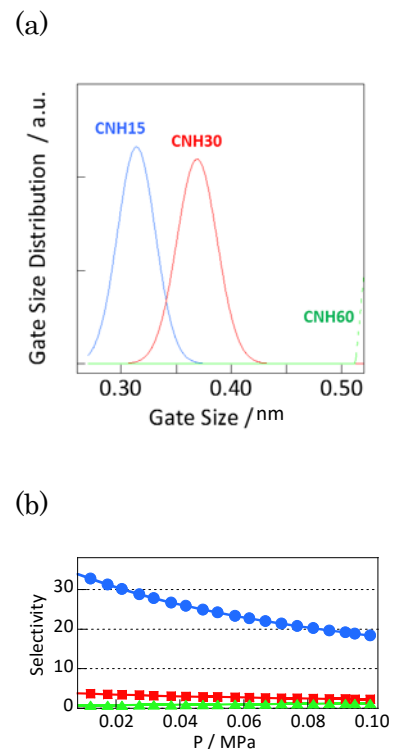


図 a. ゲートサイズ分布。 b. メタンに対する二酸化炭素の選択性。 ● : CNH15、▲ : CNH30、■ : CNH60。