

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、

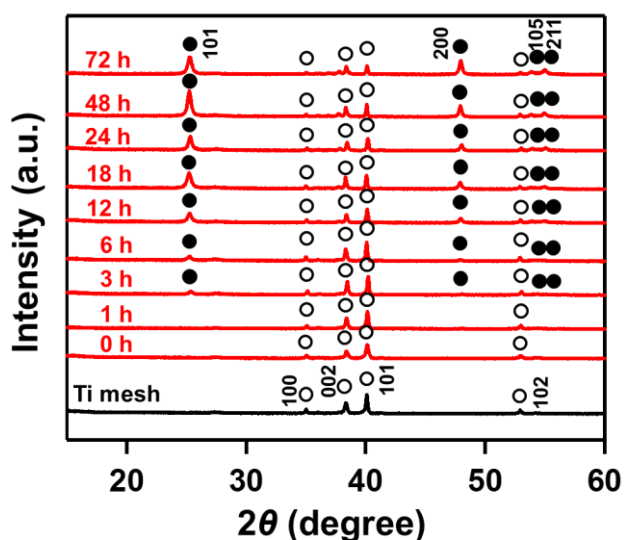


Fig.1 XRPD pattern of the Ti mesh, prepared electrodes.

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。

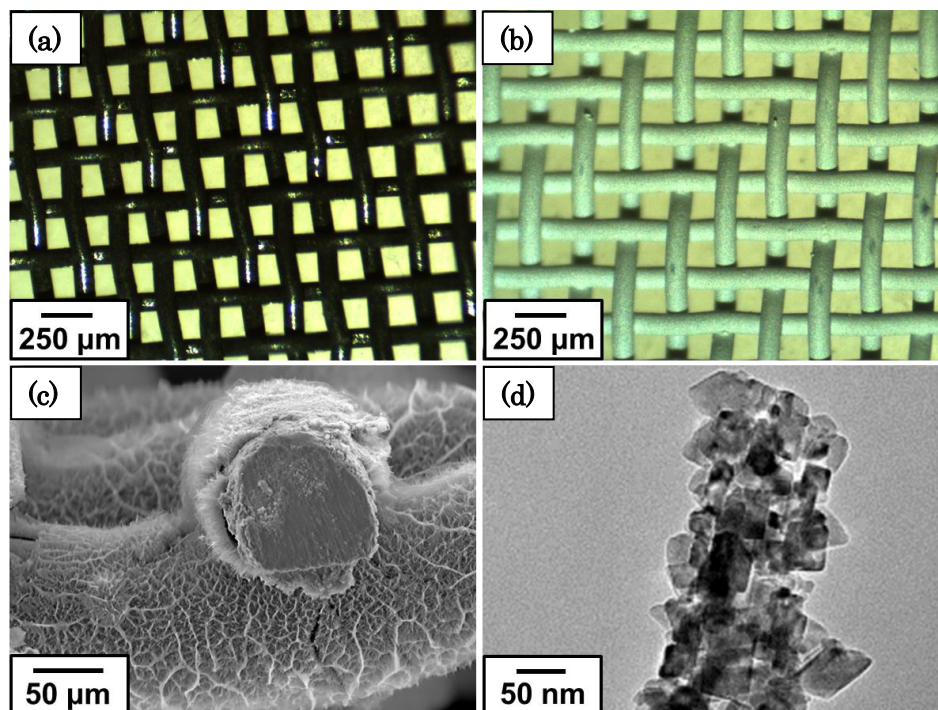


Fig.2 Optical microscope image of the Ti mesh (a), hydrothermal treated electrode for 24 h (b). SEM image (c), TEM image (d) of hydrothermal treated electrode for 24 h, respectively.

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