

乳酸の電気化学的酸化による選択的ピルビン酸合成

¹九大院理, ²九大WPI-I²CNER

○森本達美¹, 山内美穂^{1,2}

Electrochemical synthesis of pyruvic acid from lactic acid

○Tatsuyoshi Morimoto¹, Miho Yamauchi^{1,2}

¹ Graduate School of Science, Kyushu University, Japan

² WPI-I²CNER, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Selective electro-oxidation of lactic acid (LA) is applied for the production of pyruvic acid (PA). Carbon-supported bimetallic Pt_nPd_{100-n} catalysts (Pt_nPd_{100-n}/C, 0 ≤ n ≤ 100) were prepared by a chemical reduction method. XRD, TEM and STEM-EDS measurements revealed that prepared catalysts are consisted of nanoparticles with a uniform diameter, e.g., the diameter of nanoparticles on Pt/C is 2.8 ± 0.7 nm. We conducted cyclic voltammetry (CV) measurements on Pt/C with and without LA. In CV curves, large oxidation current was observed at 656 mV vs. RHE with LA, which indicates that LA is electrochemically oxidized on Pt/C. Chronoamperometry at 650 V vs RHE for 2 hours with LA solution showed that 100% of Faradaic efficiency for PA production on Pt/C is achievable. Interestingly, onset potentials for LA oxidation were lower on Pt₇₅Pd₂₅/C and Pt₅₀Pd₅₀/C compared to that on Pt/C, suggesting that catalytic ability on Pt particles is enhanced by alloying with Pd.

【序】 グルコースの分解によって生成するピルビン酸は、生体内の代謝プロセスにおいて重要な役割を担う物質である。ピルビン酸は、鉄触媒を用いた気相酸化反応あるいはピルビン酸デヒドロゲナーゼを用いた酵素反応によって工業的に製造されている。気相酸化反応では、高温条件によって脱炭酸反応が進行するためピルビン酸の収率が低く、酵素反応では、反応速度が遅く抽出にも時間を要するという問題がある^[1]。最近、電気化学的酸化によりアルコールから直接かつ高選択的にカルボン酸を合成できることが報告された^[2]。ピルビン酸は乳酸の2電子酸化によって生じる物質である。そこで本研究では、乳酸の高選択的な2電子酸化によりピルビン酸を合成することを目的とする。アルコールの電気化学的酸化には貴金属触媒が広く用いられている。本研究では、Pt, Pd, および Pt-Pd ナノ粒子触媒を作製し、触媒上での反応特性を詳細に調べることを目的とする。

【方法 (実験・理論)】 Pt⁴⁺, Pd²⁺のアルコール溶液 (Pt : Pd = n : 100-n, n = 0, 20, 25, 50, 75, 100)に活性炭 (VXC72R) を懸濁させ、NaBH₄ 水溶液を滴下して金属イオンを還元することで Pt-Pd ナノ粒子触媒 (Pt_nPd_{100-n}/C) を作製した。作製した触媒の形状、構造および組成比を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察 (JEM-2100HC; 200 kV), 粉末 X 線回折 (XRD) 測定 (BRUKER D2 PHASER XE-T Edition; CuKα, λ = 1.5406 Å), 走査透過型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分光 (STEM-EDS) によるラインスキャン (JEM-ARM200F; 200 kV), 高周波誘導プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) 測定により詳細に調べた。対極を白金ワイヤー, 参照電極を Ag/AgCl 電極とする 3 電極セルを用いたサイクリックボルタンメトリー (CV) およびクロノアンペロメトリー (CA) により触媒活性の評価を行った。0.2 M 硫酸ナトリウム水溶液をブランク溶液, 30 mM 乳酸と 0.2 M 硫酸ナトリウムの混合水溶液を反応溶液とし, ブランク溶液の pH 値は反応溶液と同様の pH 3.0 に硫酸を用いて調節した。セルを Princeton

Applied Research 社製 VersaSTAT 4 に接続し-100 mV vs RHE—1000 mV vs RHE の範囲で、70 °Cにおいて 10 mV s⁻¹のスキャンレートで電位を掃引した。3サイクル掃引し、第2サイクルにおける負から正への掃引時の電流密度の変化から、各組成比の触媒を用いた際の反応開始電位を算出した。CA は 70 °C に設定し、CV 測定時と同じポテンシオスタットを用いて 500 mV vs RHE, 550 mV vs RHE, 650 mV vs RHE の各電位で 2 h 反応を行った。SHIMADZU High Performance Liquid Chromatograph Prominence を用いた高機能液体クロマトグラフィー (HPLC) により反応生成物を定量した。また、測定にはバッファーとして 50 mM 過塩素酸水溶液を用いた。

【結果・考察】

TEM の結果から、Pt_nPd_{100-n}/C 上には、直径 3 nm 程度のナノ粒子が活性炭上に均一に分散していることがわかった。また、ICP-AES の結果から仕込み比と同様の組成をもつナノ粒子が生成していることが明らかとなった。作製した触媒の XRD パターン (Fig. 1.) は、fcc 構造を持つ金属相に帰属されるが、Rietveld 解析により算出されたナノ粒子の格子定数は、バルク金属の格子定数の単なる算術平均とは異なることから、Pt_nPd_{100-n}/C は特異的な固溶状態にあることが示唆された。STEM-EDS を用いたラインスキャン測定から、Pt および Pd の分布強度が同じ形で確認されたことから、よく混ざった合金が得られたと考えられる。

乳酸を導入して測定した Pt/C 上の CV 曲線には、656 mV vs RHE (70 °C) にブランク測定ではみられなかった乳酸の酸化に帰属されるピークが確認された (Fig. 2. (a)). Fig. 2. (a)が示すように、Pt/C 上ではピーク電位以上で、酸化電流が低減したため、活性が低下することがわかった。これはアルコールの C-C 結合が開裂することで生じる CO などの吸着物質により、Pt 触媒表面が被毒され活性点数が減少するためであると考えられる。また、CA の結果から乳酸の電気化学的酸化によりピルビン酸が選択率 100%で生成することが初めて明らかとなった。一方、Pt_nPd_{100-n}/C を用いた CV 曲線から、酸化開始電位が組成によって変化し、Pt₈₀Pd₂₀/C, Pt₇₅Pd₂₅/C, Pt₅₀Pd₅₀/C における反応開始電位は、Pt/C 上での反応開始電位に比べて低い値を示した。Fig. 2. (b)には、最も酸化開始電位が低い値を示した Pt₇₅Pd₂₅/C における CV 曲線を示した。Pt/C における酸化開始電位は 525 mV vs RHE であったのに対し、Pt₇₅Pd₂₅/C を用いた場合では 499 mV vs RHE と本研究で用いたすべての触媒の中で最も低い値を示した。以上の結果から、Pd との合金化により、電気化学的乳酸酸化に対する Pt ナノ粒子の活性向上が可能であることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] S.Lomate et al. *J. MOL. CATAL. A.*, **377**, 123-128 (2013).
 [2] T.Matsumoto et al., *Sci. Rep.*, **4**, 5620 (2014).

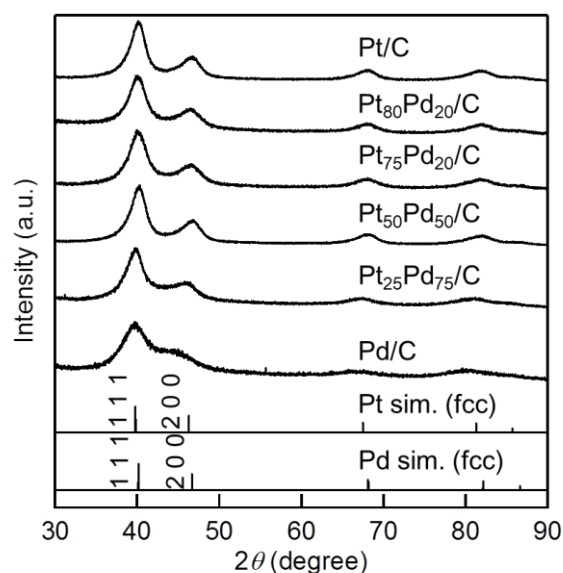


Fig. 1. XRD patterns of Pt_nPd_{100-n}/C.

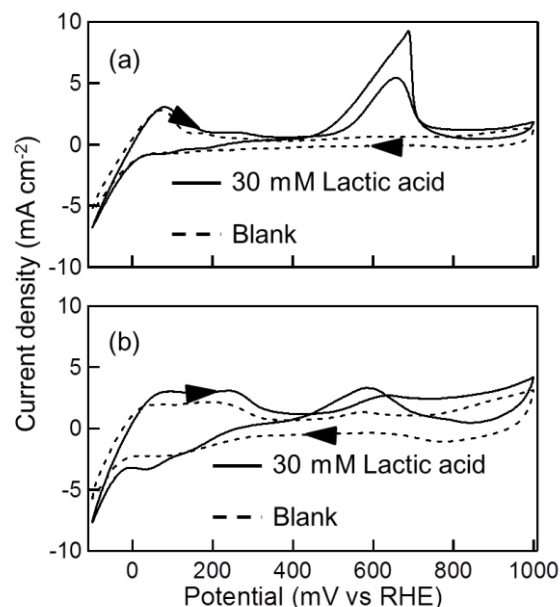


Fig. 2. CV curves measured on (a) Pt/C (b) Pt₇₅Pd₂₅/C.