

形状制御された酸化チタン触媒上での電気化学的シュウ酸還元反応

¹九大院理, ²九大WPI-I²CNER, ³理研SPring-8センター, ⁴東工大院理
○江口弘人¹, 貞清正彰^{1,2}, 加藤健一³, Gergely Juhász⁴, 山内美穂^{1,2}

Electrochemical reduction of oxalic acid on shape-controlled TiO₂ catalysts

○Hiroto Eguchi¹, Masaaki Sadakiyo^{1,2}, Kenichi Kato³, Gergely Juhász⁴, Miho Yamauchi^{1,2}

¹ Graduate School of Science, Kyushu University, Japan

² WPI-I²CNER, Kyushu University, Japan

³ RIKEN SPring-8 Center, Japan

⁴ School of Science, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 Abstract in English (ca. 150 words).

Carboxylic acids are abundantly available natural resources and bio-alcohols are regarded as a carbon-neutral fuel. Therefore, the alcohol production from carboxylic acids seems an ideal process to realize a low-carbon energy system. However, hydrogenation of carboxylic acids to produce alcohols can be achieved under severe conditions such as high temperatures and high pressures, which is accompanied with generation of by-products. Recently, we succeeded in the highly efficient electrochemical reduction of oxalic acid, a dicarboxylic acid, to produce glycolic acid, a monohydric alcohol, using anatase-type TiO₂ nanoparticles (NPs) under mild conditions without generation of few by-products.^[1] For the clarification of the origin of high catalytic performance on TiO₂ NPs, in this study, we prepared shape-controlled TiO₂ NPs and evaluated their catalytic properties for electro-reduction of oxalic acid. We found that catalytic performances depend on the shape of TiO₂ NPs as illustrated in Fig.1. We will discuss the correlation between catalytic performances and structural characteristics of TiO₂ NPs.

【序】

カルボン酸は天然に豊富に存在する有機酸であり、バイオ由来アルコールはカーボンニュートラルな燃料として注目されている。したがって、カルボン酸からアルコールを合成して利用することは、低炭素社会を実現する上で理想的なプロセスであると考えられる。しかし、カルボン酸はカルボニル炭素の求電子性および分極率の低さにより、反応性が乏しく、また高い安定性をもつ。そのため、カルボン酸を熱的に水素化して還元するには、還元剤として高温・高圧の水素ガスあるいは金属水素化物などを反応させる必要があり、多くの副生成物が生成するという課題がある。他方、電極触媒としてアナターゼ型 TiO₂ 微粒子を用いることで、ジカルボン酸であるシュウ酸の電気化学的4電子還元反応により、一価アルコールであるグリコール酸が生成することが明らかとなった^[1]。この反応は、水を水素源として温和な条件で進行する上、副生成物の生成もほとんどないため非常に効率がよく、環境にやさしいという特徴を持つ。しかしながら、本反応における活性点や反応経路などアナターゼ型 TiO₂ 微粒子上での反応機構は全く明らかになっていない。そこで本研究では、形状を制御した TiO₂ 微粒子を調製し、これらの TiO₂ 微粒子の構造と触媒特性を比較することで、活性の起源を明らかにすることを目的とする。

【方法 (実験・理論)】

既報を参考に、{101}面の露出した柱状切頭十面体(101-column), {101}面の露出した切頭十面体(101-deca), {001}面の露出した切頭十面体(001-deca), {001}面の露出したシートが凝集した球体(001-sheet-C), {001}面の露出したシートが集積した球体(001-sheet-S), {201}面の露出した非対称切頭十面体(201-deca)のアナターゼ型 TiO₂ 微粒子を、反応条件の異なる種々のソルボサーマル法を用いて作製した。得られた TiO₂ 微粒子の放射光粉末回折パターンを SPring-8 の BL44B2 にて測定した。電子顕微鏡像は JEM-2010HCKM (JEOL) および SU9000 (HITACHI) を使って測定した。次に形状を制御した TiO₂ 微粒子を塗布した電極とポテンショスタット (VersaSTAT4, AMETEK) を用いて、クロノアンペロメトリーを行い、TiO₂ 微粒子のシュウ酸に対する電気化学的還元特性を調べた。反応は3電極系2室電気化学セルを使用し、カソードセルは硫酸ナトリウム 0.2 M, シュウ酸 0.03 M の溶液 40 mL, アノードセルは硫酸ナトリウム 0.2 M の溶液 40 mL を用い、-0.7 V vs RHE, 50°C, 2時間の条件で行った。反応生成物は高速液体クロマトグラフィーLC-20AD (Shimadzu) 及びガスクロマトグラフィーGC-8A (Shimadzu) により同定および定量した。

【結果・考察】

調製した TiO₂ 微粒子の電子顕微鏡観察の結果、及び放射光粉末回折パターンの測定の結果いずれの試料も報告と同様の形状をもつアナターゼ型 TiO₂ 微粒子であることが確認できた。TiO₂ 微粒子上での電気化学的シュウ酸還元反応生成物であるグリコール酸とグリオキシル酸の収率を Fig.1 に示す。101-deca 上でグリコール酸が最も多く生成し、TiO₂ の形状に依存して生成物の収率が変化することが明らかとなった。また、ファラデー収率の測定結果より、本反応系中では、シュウ酸還元反応と水溶液の還元による水素発生反応のみが起こっていることが確認できた。さらに、触媒特性は、TiO₂ 微粒子の形状、微粒子のバルクの電気伝導度、伝導帯の下端のエネルギー準位と相関して変化することがわかった。電気伝導度は、10⁻¹¹ S cm⁻¹ 程度でかつ TiO₂ 微粒子の伝導帯の下端のエネルギー準位がある程度高い場合に活性が高いことがわかった。このことから、反応に最適な TiO₂ 微粒子の条件が存在することがわかった。さらに電子顕微鏡像を基に TiO₂ 微粒子の形状と比較すると、TiO₂ 微粒子の活性は微粒子の比表面積や結晶面指数ではなく、頂点の数を表面積で除することで得られる頂点の密度に依存していることが明らかとなった。また DFTB 計算の結果から、微粒子の頂点や稜線の LUMO のエネルギー準位はバルクのエネルギー準位より低いことがわかった。このことから電極より流れてきた電子は、頂点に集中することで、頂点がシュウ酸還元反応の活性点となっている可能性が示唆された。

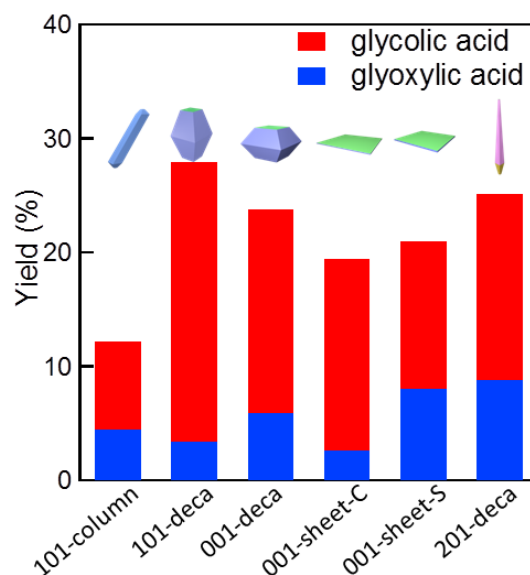


Fig. 1. Catalytic performance on shape-controlled TiO₂ NPs

【参考文献】

[1] R. Watanabe *et al.* *Energy Environ. Sci.* **8**, 1456 (2015).