

新たな生産プロセス構築のための電子やイオン等の能動的制御による革新的反応技術の創出

2018年度採択研究代表者

2022年度
年次報告書

跡部 真人

横浜国立大学 大学院工学研究院
教授

固体高分子電解質電解技術に基づく革新的反応プロセスの構築

主たる共同研究者:

菅 誠治 (岡山大学 学術研究院自然科学学域 教授)

永木 愛一郎 (北海道大学 大学院理学研究院 教授)

光島 重徳 (横浜国立大学 大学院工学研究院 教授)

山中 一郎 (東京工業大学 物質理工学院 教授)

研究成果の概要

本研究開発では持続可能な社会の実現に資する革新的な生産プロセスの構築を念頭に、固体高分子電解質電解基盤技術の創出を目指している。本研究開発の特徴はクリーンな化学合成プロセスとして期待されている有機電解合成反応を燃料電池等で開発が進んでいる固体高分子電解質 (SPE) 電解ユニットの応用により、高効率かつシンプルなシステムで行うことである。

今年度は以下の研究項目を推進するとともに必要に応じて触媒改良や反応効率、生成物選択性向上のための PDCA サイクルを活用した。

電解水素化グループにおいては、新たに含窒素複素芳香環やアミドのような難還元性物質の電解水素化にも着手した。また、カソード触媒上に電解生成する吸着水素種の活性や状態に対する電位依存性を IR 分光によりオペランド計測し、環状ケトンの電解水素化の機構解明に努めた¹。

電解酸化グループにおいては、白金酸化物電極触媒の高選択化を達成し、10 cm² 級アノード PEM リアクターへ適用することを目指していたが目標を達成できなかった。しかし、液相電解から気相電解に展開したところ、プロピレンオキシドの選択性が向上することを見出しており、この気相電解エポキシ化反応を発展させ、選択率および電流効率の向上を目指した²。

新規電解反応グループにおいては、PEM 型リアクターを用いてニトロ基・ニトリルの官能基選択的還元を選択的・効率的に行うための堅牢な反応条件を確立すると共に、オキシム、イミン、アミド、キノリンの還元に取り組んだ。これらの中で、イミンおよびキノリンを選択的に還元する条件を見いだすことに成功した。後者の反応において、通常の下ではキノリンの多量化が進行したが、スルホン酸、または、スルホン酸のピリジニウム塩を添加することで、多量化が抑制され、ピリジン環のみが選択的に還元された還元体が収率よく得られた³。

反応機構解析グループにおいては、新たに電解水素化反応系を用いる芳香族重水素化反応にも着手した。特に重水を用いる重水素化反応に注力し、還元的な重水素化反応を検討した。その際、機械学習を活用した各反応パラメータ(温度、電流密度、試薬濃度、溶液の流速など)の反応成績への影響を回帰分析することで、反応最適化および反応機構解析が可能なモデル構築した。

電解モジュール大型化グループにおいては、Pt1Pd99/C 触媒を用いたジフェニルアセチレンの部分水素化をモデル反応として、反応選択性の向上と大型化のための基礎データ収集の一環として、10 cm² 級の小型電解槽を用いて触媒担持量の影響を各種運転条件で評価した⁴。

【代表的な原著論文情報】

- 1) “Diastereoselective Electrocatalytic Hydrogenation of Cyclic Ketones Using a Proton-Exchange Membrane Reactor: A Step Toward the Electrification of Fine-Chemical Production”, ACS Energy Letters, vol. 8, No. 2, pp.1010-1017, 2023
- 2) “Direct Epoxidation of Propylene with Water at PtOx Anode Using a Solid-Polymer-Electrolyte Electrolysis Cell”, Catalysis Science & Technology, vol. 12, pp.469-473, 2022
- 3) “Electrochemical Hydrogenation of Enones Using a Proton-Exchange Membrane Reactor: Selectivity and Utility” Beilstein Journal of Organic Chemistry, vol 18, pp 1055–1061, 2022
- 4) “Mechanistic Insights into Electrocatalytic Hydrogenation of Alkynes on Pt–Pd Electrocatalysts in Proton-exchange Membrane Reactor”, ACS Catalysis, vol. 12, No. 9, pp.5430-5440, 2022