

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「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」
研究課題「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」

研究終了報告書

研究期間 2018年10月～2024年03月

研究代表者：跡部 真人
(横浜国立大学 大学院工学研究院
教授)

§1 研究実施の概要

(1) 実施概要

固体高分子電解質 (SPE) 電解プロセスは電気化学反応に立脚していることから、重金属などを含む試薬を必要とせず、常温・常圧での反応実施が可能であり、また、反応適用性の実証、高スケール収率の実現、さらに大型化のための技術基盤の整備が進めば、多くの既存化学品生産プロセスにとって代わる「革新的反応技術」になることが期待される。しかしながら、本技術を有機電解合成に応用した例は非常に少なく、実用的な生産プロセスを意識した研究実施例に至っては皆無であることから、「革新的反応技術」構築に向けた要素技術開発および知見拡充は必須といえる。加えて、触媒上に生成する表面活性種を積極的に活用する新規な固体高分子電解質電解プロセスが開発されれば、該反応システムの合成化学的利用価値はさらに高まることが予見される。

このような背景のもと本プロジェクトでは、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た。具体的には、以下の研究項目を掲げ、本プロジェクトを展開した。

- 1) PEM型リアクターによる基質・位置・立体選択的電解水素化反応の開発
- 2) 常温・常圧酸化反応プロセス構築のための固体高分子電解質電解技術の開発
- 3) 触媒表面活性種を活用する新規電解反応プロセスの開発
- 4) 各種電解プロセスの反応機構解析
- 5) 固体高分子電解質電解モジュールの大型化のための技術基盤の整備

(2) 顕著な成果

＜優れた基礎研究としての成果＞

1. 第1級アルコール類の電極触媒酸化による選択的なアルデヒド類の合成

概要: 10 cm² 級アニオン交換膜 (AEM) 型リアクターを新たに開発し、工業的に価値の高い第1級アルコールの選択的酸化反応における貴金属触媒電極の評価を実施した。特に金触媒電極を用いた場合においてアルコール酸化に対する高い触媒活性を示すことを見出すと共に、高選択的なアルデヒド生成に対する有効性も示された。また、当該研究は AEM 型リアクターによる世界初の有機電解合成研究でもあることから特許を出願した。

2. PEM 型リアクターのオペランド IR 分光測定システムの開発と活性水素種のその場観察

概要: 10 cm² 級 PEM 型リアクター (小型評価電解セル) の中心に赤外光を透過させるための CaF₂ 窓を設けたオペランド IR 分光測定システムを独自に開発し、プロトン還元により貴金属触媒上に生成する活性水素種のその場観察に世界で初めて成功した。さらに活性水素種の生成、その量や反応性が電極電位に大きく依存していることも明らかにされた。

3. 置換環状ケトン類の立体選択的電解水素化

概要: 香料や医薬品中間体に用いられる環状アルコールのクリーンな合成法の確立を目的に、10 cm² 級 PEM 型リアクター (小型評価電解セル) によりジアステレオ選択的な環状ケトンの電解還元を実施した。ロジウム触媒を用いた際に極めて高い立体選択性と電流効率で目的反応を達成することを見出した。また、オペランド IR 分光に基づく解析により、ロジウム触媒は環状ケトンを立体選択的に還元しやすい吸着モードを与えることを明らかとした。さらに、SPE 電解装置を用いた有機電解合成では初となるグラムスケール (5g) での反応にも成功した。本研究を通じ得られた知見は、環境調和型物質生産の実現に向けた化学産業の“電化”の基盤技術創出に資するものであることからプレス発表を行い、マスコミによる報道もされた。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. PEM 型リアクターによるアルキン類の立体選択的部分電解水素化

概要: 10 cm² 級 PEM 型リアクター (小型評価電解セル) により各種アルキン化合物の電解水素化を世界に先駆け実施した。また、反応選択性、反応効率に対する電極触媒材料やその他電解条件 (電解電位、電解溶媒、流速など) との関連性を明らかにし、高選択的な *cis*-オレフィン合成を達成した (選択率 99% 以上、電流効率 99% 以上)。また、PtPd 合金触媒を用いた場合には、非常に高い生成電流密度 (25 mA cm⁻² 以上) で *cis*-オレフィンを与えることも見いだされた。とりわけ、Pt1Pd99 合金触媒を用いた場合に *cis*-オレフィン生成に対する最も高い部分電流密度、電流効率、選択率を与えることが見いだされ、各種電気化学測定により触媒反応機構も詳細に解明された。このような高立体選択的なアルキン類の電解部分水素化は従来の化学的な接触水素化法では達成し得ないものであることも確認され、環境への影響が懸念されている Lindler 触媒プロセスの代替法として大いに期待できることから、2 件の特許を出願するとともに、プレス発表を行った。

2. 電解モジュールの大型化のための技術基盤の整備

概要: 電解モジュール大型化のための基礎実験として新規設計・製作した 5×20 cm² 電極面積の縦型リアクターを用いてトルエンの電解水素化を実施した。大型化に伴う基礎的知見を得ると共に、拡散制御の必要性等の課題を抽出し、アルキンの Z-アルケンへの部分水素化のモデル反応として、Pt1Pd99 合金触媒を用いて電流効率 90% 以上、転化率 65% 以上での電解部分水素化を達成し、商用化・社会実装に向けた第一歩を記した。なお、本成果では 1 件の特許を出願した。

3. インラインフロー分析を用いた反応条件最適化プロセスの構築

概要: PEM 型リアクターを用いた有用な各種有機電解合成の高選択化を指向した反応条件の最適化を迅速に実施するため、IR 等のインラインフロー分析を組み込んだフロー電解合成システムを創製し、これを利用したデータベースおよびモデルの構築を図り、データ駆動型の最適反応条件探索技術の開発に向けた第一歩を記した。機械学習などのデータ科学を駆使する本技術は日本の科学の発展に大きく寄与するとともに、日本のモノづくり力向上と化学産業の発展に大きく貢献するものと考えられる。

< 代表的な論文 >

1. S. Nogami, N. Shida, S. Iguchi, K. Nagasawa, H. Inoue, I. Yamanaka, S. Mitsushima, M. Atobe, “Mechanistic Insights into Electrocatalytic Hydrogenation of Alkynes on Pt–Pd Electrocatalysts in Proton-exchange Membrane Reactor”, *ACS Cat.*, **12**, 5430-5440 (2022).

概要: 10 cm² 級 PEM 型リアクターによる各種アルキン化合物の電解水素化を種々の元素比による PtPd 合金触媒を用いて実施した。その結果、Pt1Pd99 合金触媒を用いた場合に *cis*-オレフィン生成に対する最も高い部分電流密度、電流効率、選択率を与えることが見いだされ、各種電気化学測定により触媒反応機構も詳細に解明された。

2. J. N. Kondo, S. Ge, T. Suzuki, R. Osuga, T. Matsumoto, T. Yokoi, Y. Shimizu, A. Fukazawa, N. Shida, M. Atobe, “Pd–H Species on Electrode Stabilized by Solvent Co-adsorption: Observation by Operando IR Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 19376-19385 (2022).

概要: 10 cm² 級 PEM 型リアクターの中心に赤外光を透過させるための CaF₂ 窓を設けたオペランド IR 分光測定システムを独自に開発し、プロトン還元により貴金属触媒上に生成する活性水素種のその場観察に世界で初めて成功した。さらに活性水素種の生成、その量や反応性が電極電位に大きく依存していることも明らかにした。

3. Y. Shimizu, J. Harada, A. Fukazawa, T. Suzuki, J. N. Kondo, N. Shida, M. Atobe, “Diastereoselective Electrocatalytic Hydrogenation of Cyclic Ketones Using a Proton-Exchange Membrane Reactor: A Step Toward the Electrification of Fine-Chemical

Production”, *ACS Energy Lett.*, **8**, 1010-1017 (2023).

概要: 香料や医薬品中間体に用いられる環状アルコールのクリーンな合成法の確立を目的に、10 cm² 級 PEM 型リアクター（小型評価電解セル）によりジアステレオ選択的な環状ケトンの電解還元を実施した。ロジウム触媒を用いた際に極めて高い立体選択性と電流効率で目的反応を達成することを見出した。また、オペランド IR 分光に基づく解析により、ロジウム触媒は環状ケトンを選択的に還元しやすい吸着モードを与えることを明らかにした。さらに、SPE 電解装置を用いた有機電解合成では初となるグラムスケール（5g）での反応にも成功した。

§2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

・電解水素化グループ

① 研究代表者：跡部 真人（横浜国立大学大学院工学研究院 教授）

② 研究項目

- ・小型評価電解セルによる各種電解水素化検討
- ・カソード触媒材料検討と PDCA

・電解酸化グループ

① 主たる共同研究者：山中 一郎（東京工業大学物質理工学院 教授）

② 研究項目

- ・小型評価電解セルによる各種電解酸化検討
- ・アノード触媒材料検討と PDCA

・新規電解反応グループ

① 主たる共同研究者：菅 誠治（岡山大学大学院自然科学研究科 教授）

② 研究項目

- ・カソード触媒表面活性種を活用する新規電解反応プロセスの開発
- ・アノード触媒表面活性種を活用する新規電解反応プロセスの開発

・反応機構解析グループ

① 主たる共同研究者：永木 愛一郎（北海道大学大学院理学研究科 教授）

② 研究項目

- ・インラインフロー分析法の構築
- ・各種電解プロセスの反応機構解明
- ・電解モジュール大型化グループ

① 主たる共同研究者：光島 重徳（横浜国立大学大学院工学研究院 教授）

② 研究項目

- ・機能検証電解セル作製・各種電解水素化、電解酸化検討
- ・運転制御、耐久性支配因子把握

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

(2-1) 企業とのネットワーク形成について

研究参加者として 10 社の企業研究者が参画したが、これら企業からの参加者はいずれも PEM 型リアクターや電解槽開発、電解プロセスの運転条件評価、触媒や交換膜などの部材開発、実用反応の提案などの要素において多くの知見を有する研究者や技術者であり、年数回開催されるチーム内会議やグループ内あるいはグループ間の共同研究を介して本プロジェクトの目標達成に貢献した。

(2-2) バイオマス電解技術開発を指向した EU 企業および大学とのコンソーシアム形成

再生可能エネルギーの拡大を目的にバイオマス利用の先駆的な取り組みを行ってきた EU 側の知見と電解技術開発において世界をリードしてきた日本側の知見を集結し、実用的かつ実際のバイオマス電解技術を開発することを主目的の一つに据え、EU 企業 5 社ならびに日本企業 2 社と横浜国立大学、慶應義塾大学との間で研究コンソーシアムを形成し、2020 年 5 月に ENERKI プロジェクトを立ち上げた。ENERKI プロジェクトでは、定期的にオンラインミーティングを開催し、バイオマス電解技術に関する研究紹介や意見を交わした。引き続きプロジェクトは継続中であり、この場における知の共有は、研究内容に関連する諸問題のみならず、国際的な研究組織・ネットワークの構築や技術移転に関連するさまざまな課題を解決するポテンシャルを秘めているといえる。

(2-3)Gregory Jerkiewicz 教授との定期ミーティングの開催

カソード金属触媒 (M) 上に形成される水素活性種 (M-H 種) の理解を深めるために、跡部、光島両グループではこの研究領域の第一人者である Gregory Jerkiewicz 教授 (カナダ Queen's University) と定期的なオンラインミーティングを開催した。ミーティングでは、お互いの研究紹介を介して意見を交わすとともに、跡部、光島両グループで得られた研究成果のデータに対する解釈や研究推進のための貴重な場となった。

(2-4)京都大学マイクロ化学生産研究コンソーシアムとの連携

フローインライン分析の化学工学的な視点からの機械学習の活用や、ソフトセンサー構築について、永木グループでは、フロー生産を軸にした研究開発及び技術の普及活動を産学連携で推進するための十数年前に設立された京都大学マイクロ化学生産研究コンソーシアム内の連携、本研究領域の国内の第一人者である京都大学 外輪 健一郎教授、殿村 修助教らと定期的なミーティングなどを実施してきた。社会ニーズの抽出、適切な助言を頂くことにより、円滑なフローインライン分析手法構築の研究推進、社会導出への可能性を視野に得た研究展開を進めることを可能にした。

(2-5)10th German Japanese Symposium on Electrosynthesis(GJSE)の開催

有機電気化学および有機電子移動化学は日本とドイツが世界をリードしてきた研究分野である。このような背景のもと、これまで過去 9 回にわたり日本とドイツの有機電気化学および有機電子移動化学に関する研究集会 (German Japanese Symposium on Electrosynthesis(GJSE)) が 2010 年から日本とドイツが交互に主催者となって隔年に 1 回程度の頻度で開催されてきた。これらの活動により、近年有機電子移動化学、電極電子移動化学の分野は国際的にも飛躍的に発展し、日本、ドイツに留まらず、欧米諸国、中国等から膨大な研究成果が発信されている。第 10 回目は本チームの主導で横浜において開催し、当該分野における日独両国間の学術交流のさらなる深化と発展をはかった (2023 年 6 月 14~15 日)。なお、ドイツから 14 名の研究者が、また、日本からは 70 名の研究者が参加し、非常に盛会となった。