

令和 4 年 4 月 27 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21106

研究課題名（和文）革新的酸化反応プロセスの構築を指向するカラムフロー電解基盤技術の創出

研究課題名（英文）Development of Column Flow Electrolysis Technology for Construction of Innovative Oxidation Reaction Processes

研究代表者

跡部 真人（Atobe, Mahito）

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：90291351

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：電気を駆動力とした電解酸化手法は重金属を用いた有害な試薬が不要であり、常温・常圧条件下で反応が進行することから省資源・省エネルギーを実現する環境負荷の少ないプロセスとして大いに期待される。しかし、電解反応は二次元界面での反応であるため、従来のビーカー等を用いたバッチ式電解酸化ではスケール収率の向上に難がある。この問題を改善すべく、本研究では反応装置としてカラムフロー電解セルを採用した。当該セルの極めて大きな電極面積、連続合成に適した流通型リアクターといった特長を活かすとともに、カラムフロー電解セルに金電極触媒を修飾することで高効率なアルコール酸化プロセスが構築された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の技術要素であるカラムフロー電解ユニットは移設可能な反応デバイスであり、同時に風力や太陽光などの再生可能エネルギー導入を見越した起動停止の追従性にも優れていることも見込まれるため、オンデマンド、オンサイトでの化学品合成が期待できる。そのため、再生可能エネルギー利用による化学品合成はもとより、本技術の社会実装が進めば、安全性の確保や輸送コストの削減、一極集中型から分散型を実現する社会構築にも貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：Electrochemical oxidation, which is driven by electricity, does not require toxic reagents using heavy metals, and the reaction proceeds under ambient temperature and pressure conditions, making it a highly promising environmentally friendly process that saves resources and energy. However, because the electrochemical oxidation occurs at a two-dimensional electrode interface, conventional batch-type electrolytic oxidation using beakers, etc., has difficulty in improving the scale yield. To improve this problem, an electrochemical column flow cell was employed as a reaction device in this study. The characteristics such as the large electrode area of the cell and the suitability for continuous synthesis were utilized, and a highly efficient alcohol oxidation process was constructed by modifying the column flow electrolytic cell with Au electrocatalysts.

研究分野：有機電気化学、電解合成

キーワード：カラムフロー電解 電解酸化 電極触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

パリ協定(2015年採択)の本格的な実施を見据え、エネルギー多消費型生産プロセスからの脱却、すなわち熱消費を大幅に低減させるための電気や光等を用いた反応プロセスの革新が切望されている。とりわけ、酸化反応による基礎化学品の生産プロセスには、多大なエネルギー消費を伴う高温・高圧プロセスが多く、さらに毒性の高い重金属を含む過マンガン酸やクロム酸などが未だに多用されている。全化学品生産プロセスのおよそ3割を占め、工業的に最も重要な生産プロセスの一つである酸化反応プロセスこそ、温室効果ガス削減や持続可能な社会実現のために、省エネを指向した温和な条件(常温・常圧)かつ環境に調和した革新的な新規反応プロセスに置き換える必要がある。このような要求に応え得る基礎化学品の生産プロセスとして有機電解合成法が挙げられる。¹⁾しかしながら、電解反応では電極を反応の作用面とするので、その反応場は通常二次元の平面となり、反応物の生産性の点では不利になることは否めない。この制約のために一般的な化学反応のように自由度をもって電解合成を工業化にまでもっていくためにはスケール収率で不利な点を凌ぐことが必要である。このような課題解決のために、申請者はカラムフロー電解技術の利用を着想した(図1)。すなわち、カラムフロー電解セルの構造は、内容積が数 cm^3 程度の多孔質ガラス管に数百~数千本のカーボンファイバーが充填されており、その総表面積は実に数千 cm^2 にも達することから、²⁾これによるスケール収率($500 \text{ mol/L} \cdot \text{h}$ 以上)は既存の生産プロセス(たとえば、流通反応による触媒プロセスでは通常、数百 $\text{mol/L} \cdot \text{h}$)にも引けを取らず、セルユニットの大型化が図られれば、高効率かつ高生産的な合成反応プロセスとしての展開が大いに期待できるものと考えた。

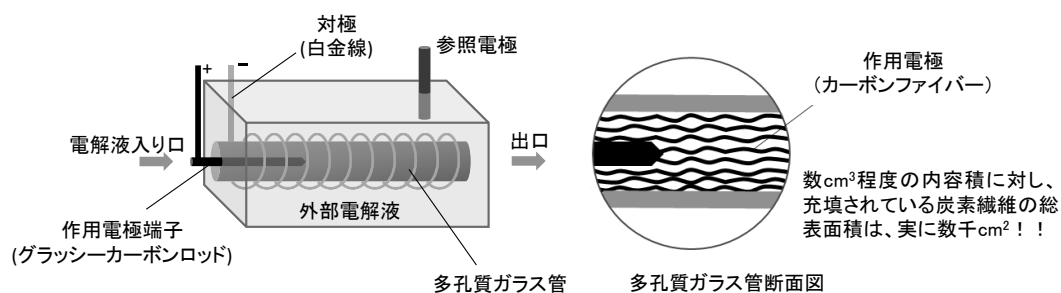


図1. カラムフロー電解セルの概略図.

2. 研究の目的

本研究では既往の酸化反応プロセスに代わり得る化学品生産プロセスの構築を目指し、常温・常圧でありながら電位制御により高度な酸化反応が実施でき、連続的かつ効率的な生産も実現できるカラムフロー電解基盤技術を世界に先駆け創出する。このようなカラムフロー電解法による電解合成研究は皆無であり、この未踏領域研究による萌芽的基盤技術の確立により、熱エネルギーから電気エネルギーによる化学品生産へのパラダイムシフトを引き起こす。

3. 研究の方法

本研究では温室効果ガス削減や持続可能な社会の実現に資する革新的な酸化反応プロセスの構築を念頭に、カラムフロー電解基盤技術の創出を目指す。また、目的とする酸化反応プロセスを非常に小さな過電圧、すなわち理論電極電位に近い条件で実施するためにはカーボンファイバー基体に適切な電極触媒を担持させることも重要であり、これにより生産

効率のみならずエネルギー効率にも優れた酸化反応システムの構築が実現する。

このような目的を達成するために本研究課題では、酸化反応プロセスを高効率かつ省エネルギー的に実施するためのカーボン基体材料や電極触媒（金属微粒子）などの要素材料の開発を行い、加えて、反応適用性などの知見拡充を図る必要がある。具体的には医薬・農薬・香料・機能性材料など、工業的価値の高い化学品の合成プロセスに見受けられるアルコールの選択的酸化にターゲットを絞り、本反応プロセスに適した基体材料と電極触媒を選定するとともにカラム電極への修飾方法を開発する。また、実用化を指向したカラムフロー電解モジュールの大型化のための技術基盤の整備も必要である。本研究では以下の研究項目を掲げ、研究課題「革新的酸化反応プロセスの構築を指向するカラムフロー電解基盤技術の創出」を展開する。

1. 電極触媒選定およびカラム電極への修飾方法の開発
2. 常温・常圧アルコール酸化反応プロセス構築のためのカラム電解技術の開発

以下に各々の研究項目における研究計画を示す。

<電極触媒選定およびカラム電極への修飾方法の開発>

電解酸化反応を利用するアルコール類の選択的酸化を理論電極電位付近で行うためには、電極による直接的な電子移動を介した酸化よりも、図2に示すようにアルカリ水溶液中において OH^- 種を触媒上で一電子酸化し、触媒上に生じた OH ラジカル種のような酸素活性種により間接的に酸化する方が有利であると考えられる。

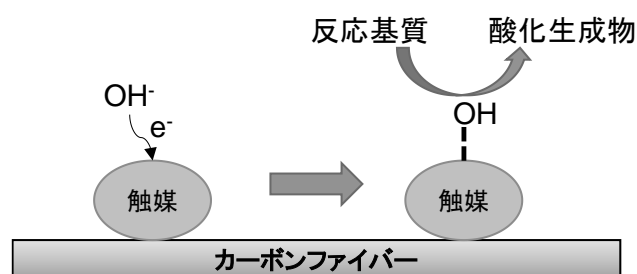


図2. 触媒表面酸素活性種による間接電解酸化。

例えばこれまでの研究において、Au 電極触媒が副反応である酸素発生を抑制し、所望のアルコール類の電解酸化をより低電位で進行させることが明らかになっており、Au 上に電気化学的に発生した活性酸素種が有機基質を部分酸化していると推測されている。³⁾ そこでアルコール類の電解酸化に対して高活性が見込まれる Au ナノ粒子を、カラム電極に充填されるカーボンファイバー上へ電析・担持させる方法を検討する。また、得られたカラム修飾 Au 電極触媒の電気化学的特性について検証する。

例えばこれまでの研究において、Au 電極触媒が副反応である酸素発生を抑制し、所望のアルコール類の電解酸化をより低電位で進行させることが明らかになっており、Au 上に電気化学的に発生した活性酸素種が有機基質を部分酸化していると推測されている。³⁾ そこでアルコール類の電解酸化に対して高活性が見込まれる Au ナノ粒子を、カラム電極に充填されるカーボンファイバー上へ電析・担持させる方法を検討する。また、得られたカラム修飾 Au 電極触媒の電気化学的特性について検証する。

<常温・常圧アルコール酸化反応プロセス構築のためのカラム電解技術の開発>

本研究項目では、上記検討により開発されたカラム電解システムを実際のアルコール類の酸化反応に展開し、反応選択性、反応効率に対する電極触媒材料やカーボン基体材料、その他電解条件（電解電位、電解溶媒、流速など）との関連性を解明し、高選択かつ高効率な電解酸化条件を検証することで、カラム電解技術の構築を目指した。

電解液には 200 mM LiClO_4 と様々な濃度の KOH を含む水/アセトニトリル溶液を使用した。水/アセトニトリル溶液の比率は各アルコール基質に合わせて、溶解度と分析条件に基づき最適な値を用いた。電解前に溶存酸素を除去するため、Ar ガスを電解液中に少なくとも 30 分間バブリングした。基質が溶解した内部電解液はシリンジポンプによって導入した。定電位電解の実施においては、通電量が 5 C となるように流速を設定した。電流値が安定した後、サンプルを収集した。回収したサンプルは HPLC 又はガスクロマトグラフィー (GC) によって絶対検量線法により分析を行った。サンプルは KOH に対して同濃度かつ等量の $\text{HCl}(\text{aq})$ で中和した。HPLC で分析する際には移動相でサンプルを希釈してから実施した。

4. 研究成果

<電極触媒選定およびカラム電極への修飾方法の開発>

Au ナノ粒子の担持量を増加させるため、電解析出法と種核成長法を組み合わせた電気化学的種核成長法を検討した。電解析出法は粒子径を制御しやすく、種核成長法は修飾密度が高いという特長を有する。具体的には、Au ナノ種核粒子を物理的に吸着させた後、 $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を電気化学的に還元して金ナノ種核粒子をさらに成長させるという2段階の方法を実施した。この方法で作製した Au 修飾カラム電極の FE-SEM 画像を見ると、炭素繊維自体の変性がなく、Au 粒子が均一に分布していることが分かった(図 3)。また、エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)分析により、SEM 画像の粒子が金原子で構成されていることも確認され、Au 粒子の平均粒径は 159 nm であることもわかった。

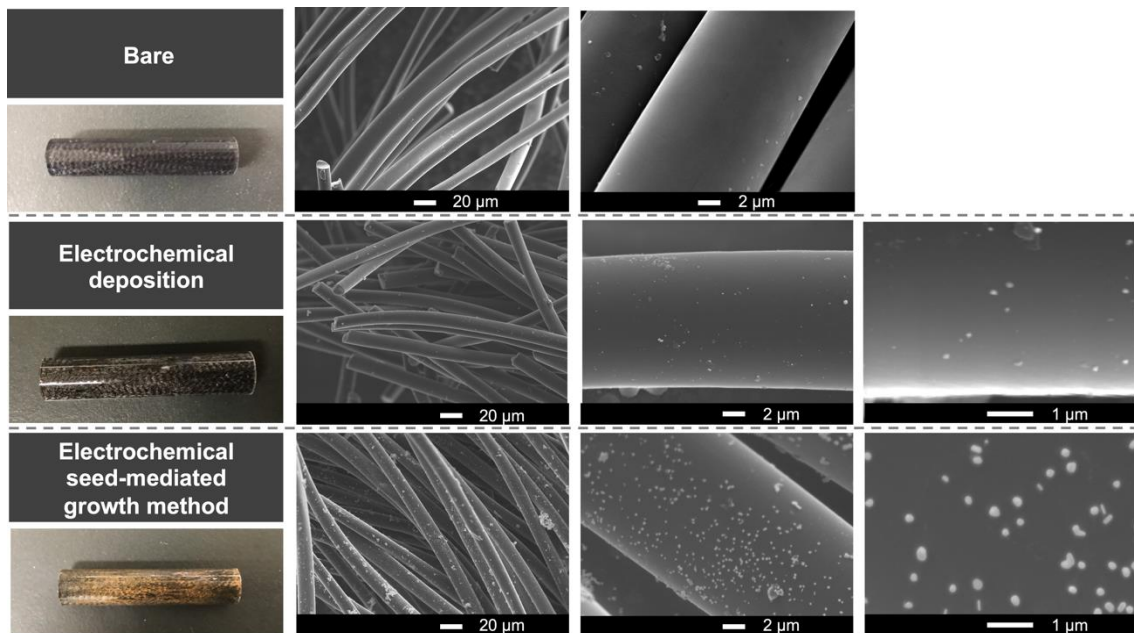


図 3. Au 修飾前後におけるカラム電極の様子と SEM イメージ。

<常温・常圧アルコール酸化反応プロセス構築のためのカラム電解技術の開発>

上記で得られた Au 修飾電極を用いて実施したアルコールのマクロ電解では小さな過電圧で芳香族及び脂肪族アルコールの酸化に成功した。1 級アルコールの酸化反応において、添加する塩基量を変化させることで生成物であるアルデヒドとカルボン酸の選択性に違いが発現することが明らかとなった(図 4)。⁴⁾

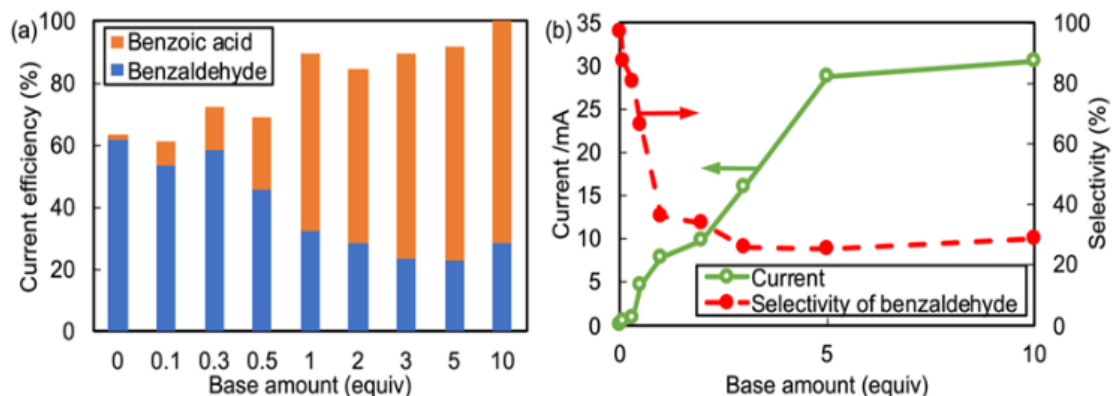
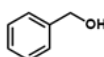


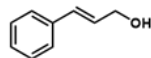
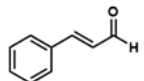
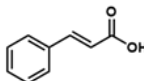
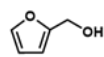





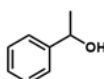





図 4. ベンジルアルコールの電解触媒酸化に及ぼす塩基添加量の影響。

生成物の選択性は基質アルコールの種類によって大きく異なり(表 1)、計算化学を用いて各アルコールとアルデヒドの結合解離エネルギーの差に因るものと結論された。これらの実験結果を踏まえ、本酸化反応は $\text{Au}(\text{OH})_{\text{ads}}$ による H ラジカル引き抜き過程を経て進行することが提唱された。さらに、長時間バルク電解の検討により、本反応システムが高い触媒耐久性、高い生産性を有していることが確認された。

表 1. Au 修飾カラム電極を用いた各種アルコール類の電解触媒酸化^a.

Entry	Substrate	Current / mA	Current efficiency ^b (%)			Aldehyde / Carboxylic acid
			Aldehyde, ketone (2e ⁻ oxidation)	Carboxylic acid (4e ⁻ oxidation)	Total	
1		7.9	 32	 57	89	36/64
2 ^c		9.7	 96	 3	99	97/3
3		2.3	 52	 38	90	58/42
4 ^d		2.7	 Trace	 >99	>99	0/100
5		9.5	 51	—	51	—
6 ^e		0.2	 56	—	56	—

^aExperimental conditions: anode, Au NP-modified column electrode; cathode, Pt spiral wire; solvent, water/acetonitrile solution (80/20 in vol%); supporting electrolyte, 200 mM LiClO_4 ; substrate, 50 mM furfuryl alcohol; base, 50 mM KOH; applied potential, 0 V vs Ag/AgCl; electricity, approximately 5 C; cell temperature, room temperature. ^bDetermined by HPLC. ^cSolvent, water/acetonitrile solution (70/30 in vol%). ^dSolvent, 100% water. ^eCurrent was too low to pass 5 C of charge.

<参考文献>

- 1) 跡部真人, 深澤篤, 信田尚毅, *触媒*, **2021**, 63, 148.
- 2) 末岡徹郎, 高村喜代子, 楠文代, 北斗電工株式会社, 特開平9-292359.
- 3) Y. Zhang, J.-G. Wang, X. Yu, D. R. Baer, Y. Zhao, L. Mao, F. Wang, Z. Zhu, *ACS Energy Lett.* **2019**, 4, 215.
- 4) T. Suga, N. Shida, M. Atobe, *Electrochem. Commun.*, **2021**, 124, 106944.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Suga Tatsuya, Shida Naoki, Atobe Mahito	4. 巻 124
2. 論文標題 Au-catalyzed electrochemical oxidation of alcohols using an electrochemical column flow cell	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 106944 ~ 106944
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.elecom.2021.106944	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Shida Naoki, Nakamura Yuto, Atobe Mahito	4. 巻 21
2. 論文標題 Electrosynthesis in Laminar Flow Using a Flow Microreactor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/tcr.202100016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Suga Tatsuya, Kenta Tanaka, Mahito Atobe
2. 発表標題 Highly Efficient Electrochemical Oxidation of Alcohols in a Flow Electrochemical Column Cell Modified with Au Nanoparticle Catalyst
3. 学会等名 PRiME2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 須賀達哉、田中健太、跡部真人
2. 発表標題 Auナノ粒子修飾カラムフロー電解セルを用いるアルコールの選択的電解酸化反応
3. 学会等名 第10回化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 跡部真人
2. 発表標題 フローリアクターが革新する有機電解プロセス
3. 学会等名 第89回フロー・マイクロ合成研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Atobe Laboratory https://atobelabynu.wixsite.com/atobelab/pub

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関