

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：23201
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2021～2023
課題番号：21K04999
研究課題名(和文) マイクロエマルション反応場による多環芳香族炭化水素の1段階多電子移動水素化の解析

研究課題名(英文) Analyses of one-step hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons with multi-electron transfer in microemulsion reaction field

研究代表者
脇坂 暢 (Wakisaka, Mitsuru)

富山県立大学・工学部・教授

研究者番号：40377601
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、マイクロエマルション反応場における多環芳香族炭化水素の水素付加反応の活性および反応選択性の支配因子を明らかにするため、マイクロエマルションの相分離構造の分析、支持電解質・電極材料・電解条件などによる活性のスクリーニング、微分電気化学質量分析器による反応機構の解析を行った。

水素化電解の活性および選択性は電解質のpH、界面活性剤の種類、電極の組成によって大きく変化することが明らかとなった。選択性の傾向と電気化学測定結果から、電極表面上のアンダーポテンシャル水素と被水素化物(トルエンやナフタレン)が反応するLangmuir-Hinshelwood機構で進行することが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた芳香環への電解水素付加反応の支配因子に関する知見は、従来の熱化学的な水素化プロセスから脱却した新しい低炭素電解水素化プロセスの提案につながると期待される。また、本研究で独自開発した微分電気化学質量分析装置は、比較的大きな有機分子の検出も可能であり、今後の有機電解合成解析への応用展開が期待される。また、本研究では、目的の芳香環への飽和水素付加反応だけでなく、クロロベンゼン類の脱塩素反応もマイクロエマルション反応場を用いて可能であることを見出し、PCBといった有害物質の脱塩素処理への本技術の水平展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：Phase-separation structures of microemulsion, reaction activities toward the hydrogenation of aromatic rings depending on supporting electrolytes, electrode materials and electrolytic conditions, the reaction mechanism analyzed by differential electrochemical mass spectrometer have been investigated in order to clarify the dominant factors of activity and reaction selectivity of the hydrogenation in microemulsion reaction field.

It was found that the activity of hydrogenation electrolysis varies significantly with the pH of the electrolyte, the type of surfactant, and the composition of the electrode. The trends in activity and selectivity and the electrochemical measurements suggest that the hydrogenations proceed by the Langmuir-Hinshelwood mechanism, in which the under-potential hydrogen on the electrode surface reacts with the substrates such as toluene and naphthalene.

研究分野：物理化学

キーワード：電解 水素付加反応 マイクロエマルション 多環芳香族 微分電気化学質量分析 反応機構解析

1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化に伴う深刻な気候変動が取り沙汰されており、低炭素社会の早急な構築が求められている。こうした状況下、化石資源に頼らないエネルギーキャリアの製造・利用に注目が集まっている。エネルギーキャリアとして、水素、アンモニア、メタンのほか、有機ハイドライドが挙げられる。近年、有機ハイドライドの有力候補であるメチルシクロヘキサンの1段階電解合成が複数の研究グループによって報告された。光島らは、固体高分子形燃料電池などに利用される膜電極接合体を反応場とし、カーボン担持 Pt 電極を用いて1段階反応を実現した[1]。脇坂らは、マイクロエマルジョンを反応場とし、Pt 電極を用いることで直接電解合成に成功した[2]。ナフタレンなどの多環芳香族炭化水素は、さらに多くのプロトンを取り込むことが原理的に可能である。しかし、多環芳香族炭化水素は常温で固体であり、膜電極接合体を用いた電解には不向きである。他方、マイクロエマルジョン反応場は基質に制限がなく、また電極触媒材料の形状も制約がない。応募者は最近、マイクロエマルジョン反応場と Pt-Ru/Ti 電極触媒を用いて、これまで報告例のないナフタレンからデカリンへの直接電解水素飽和化に成功した[3]。しかし研究開始当初は、これら電解水素化における反応活性および選択性の支配因子は不明であった。

2. 研究の目的

本研究では、3つのサブテーマ(マイクロエマルジョンの相分離構造の分析、支持電解質・電極材料・電解条件などをパラメータとした活性のスクリーニング、微分電気化学質量分析器による反応機構の解析)を軸に、マイクロエマルジョン反応場における多環芳香族炭化水素の水素付加反応の活性および反応選択性の支配因子を明らかにすることを目的とした。本研究で得られる反応の支配因子に関する知見は、従来の熱化学的な水素化プロセスから脱却した新しい低炭素電解水素化プロセスの提案につながるとともに、マイクロエマルジョン電解反応場技術の水平展開が期待される。

3. 研究の方法

図1にマイクロエマルジョンを反応場とした2室型電解装置の模式図を示す。カソード室とアノード室には被水素化物を含むマイクロエマルジョンと支持電解質をそれぞれ満たし、イオン交換膜でお互いが混ざらないようにした。参照極(RE)は、支持電解質を用いた可逆水素電極とし、アノード室に配置した。対極(CE)はPt黒付きPt網を用いた。作用極(WE)はTi基板上にPtまたはPt-Ru合金をスパッタさせたPt系電極、PdをTi網に電析させたPd系電極の二つを用いた。マイクロエマルジョンの調製は、支持電解質と被水素化物に界面活性剤と補助界面活性剤を所定量混合し、超音波分散させて行った。被水素化物としてトルエン、ナフタレン、クロロベンゼン類を用いた。マイクロエマルジョンの相分離構造は目視によって行った。電解は、定電流モードで行った。電解後の生成物の分析にはガスクロマトグラフを用いて行った。また、微分電気化学質量分析器を独自に開発し、電解中における生成物のその場分析を行った。

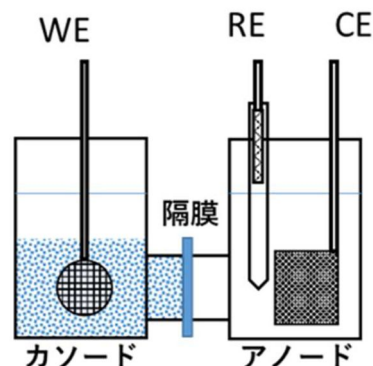


図1 マイクロエマルジョンを用いた電解槽の模式図。

4. 研究成果

(1) マイクロエマルジョンの安定性と相分離構造

電解水素化反応において、油である基質を、水素源であるプロトンまたは水分子と同時に電極表面に供給する必要があるため、広い温度域にて安定なマイクロエマルジョンの調製が必須となる。トルエン、ナフタレン、クロロベンゼンのそれぞれの基質に対して、 H_2SO_4 、 $NaCl$ 、 $NaOH$ といった酸性からアルカリ性までの支持電解質、ドデカンサルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンサルホン酸ナトリウム、ドデシルトリメチルアンモニウム塩などの界面活性剤を様々な組成比で混合し安定なマイクロエマルジョンの調製を試みた。安定なマイクロエマルジョンの調製には、基質と界面活性剤の組み合わせが重要であることが明らかとなった。どの基質も酸性電解質への溶解が容易であったが、アルカリ性電解質の場合は界面活性剤の選択が重要であった。ナフタレンは室温で固体であるためマイクロエマルジョンの調製は困難であったが、 $60^{\circ}C$ 以上の温度域で安定な相を得ることができた。また、ナフタレンの見かけ濃度によって劇的に相が変化することが明らかとなった(図2)。

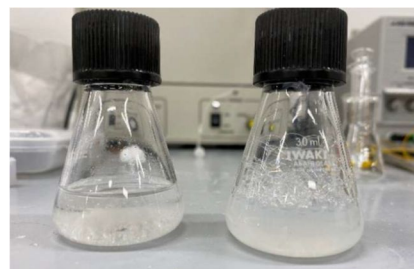


図2 異なる相分離構造を示すナフタレン含マイクロエマルジョン。

図2は、異なる相分離構造を示すナフタレン含マイクロエマルジョンの写真を示している。左側のフラスコには透明なマイクロエマルジョンが、右側のフラスコには白濁した相分離したマイクロエマルジョンが観察されている。

(2) 電極材料・支持電解質・電解条件による水素化活性のスクリーニング

水素化電解の活性は支持電解質の pH および界面活性剤の種類によって大きく変化することが明らかとなった。トルエンやナフタレンでは、pH が低ければ低いほど、高いファラデー効率で電解水素付加反応が進行した。Pt/Ti 電極では pH が 13 以上になると全く反応が進行せず、副反応の水素発生が支配的となった。Pt-Ru/Ti 電極にした場合、pH が 13 以上でも基質の水素付加反応が進行した。これは、Ru サイトが水の分解を促進するためと考えられる。ナフタレンは界面活性剤の種類とマイクロエマルジョン相の種類によって大きく反応選択性が変化することが明らかとなった。支持電解質の pH に関わらず、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを界面活性剤に用いると、芳香環への水素付加反応が進行することが明らかとなった。また、ナフタレンの見かけ濃度の低いマイクロエマルジョン相の方が、部分水素化と比べて飽和水素化がより選択的に進行することが明らかとなった。

図3に H₂SO₄ を支持電解質としたトルエン含マイクロエマルジョンにおける Pt/Ti 電極のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。なお、図中の破線は支持電解質のみでの CV である。トルエンの還元電流は水素発生(0V)より高電位の水素吸着電位領域から流れ始めた。この CV 波形の特徴と上述のスクリーニングで得られた電解の活性・選択性の傾向から、芳香環への水素付加反応は、水の電気分解によって発生した水素(ガス)が被水素化物と反応するのではなく、電極表面上のアンダーポテンシャル水素と被水素化物が反応する Langmuir-Hinshelwood 機構で進行することが示唆される。支持電解質の pH と電極材料の組み合わせによる反応活性の変化は、アンダーポテンシャル水素の生成速度に起因することが考えられる。また、ナフタレンの見かけ濃度による反応選択性の違いは、ナフタレンの電極表面上への吸着構造の違いによるものと考えられる。

以上、本研究により芳香環への水素化電解における反応活性と選択性の因子が明らかとなった。また、クロロベンゼン類の電解水素化を Pt-Ru/Ti 電極を用いて行ったところ、芳香環への水素付加反応だけでなく、脱塩素反応も進行することが明らかとなった。この新しい知見は、PCB といった有害物質の脱塩素処理へのマイクロエマルジョン反応場の応用展開が期待される。

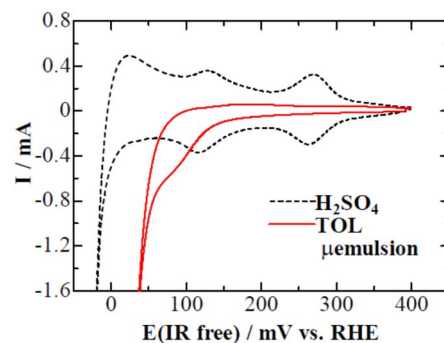


図3 酸性電解質を用いたトルエン含マイクロエマルジョンの CV。

(3) 微分電気化学質量分析器による反応機構の解析

微分電気化学質量分析器(DEMS)は、電気化学反応による生成物をその場で分析することが可能な装置である。DEMS では、電解セル中にある反応物・生成物のうち気体成分をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)膜を介して真空中に導入し、質量分析計(MS)にて分析を行う。本研究では、気体分子より大きな芳香族有機分子をリアルタイムで分析する DEMS 装置を独自に開発・作製し、トルエンの電解水素付加反応の解析を行った。CH₄ などの気体分子よりトルエン分子は大きく、通常の PTFE 膜では透過できない。そこで本研究では 0.1 μ m 程度の細孔を持つ PTFE ろ膜を採用し、DEMS 装置の設計製作を試みた。当初、電解水溶液中のトルエン分子の検出に成功したものの、電解生成物であるメチルシクロヘキサンの検出には至らなかった。これは、電極で生成された微量のメチルシクロヘキサンが PTFE ろ膜まで到達できないためであった。そこで PTFE ろ膜に Pt-Ru 電極を直接スパッタさせて測定したところ、生成メチルシクロヘキサンをリアルタイムで検出することに成功した(図4)。本研究期間内では、ナフタレンの飽和水素化反応機構についての検討は行えなかったものの、本研究で開発した装置を用いた今後の研究が期待される。

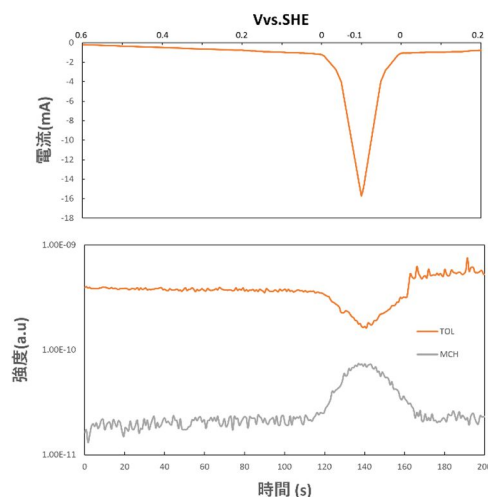


図4 DEMS 測定における電解電流とトルエンとメチルシクロヘキサンの応答曲線。

< 引用文献 >

- S. Mitsushima, et al, Electrocatalysis 7 (2016) 127.
- M. Wakisaka and M. Kunitake, Electrochem. Commun., 64 (2014) 5.
- M. Wakisaka, PRiME2020, L03-3045(online presentation).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 長井一世、脇坂暢
2. 発表標題 マイクロエマルション反応場による多環芳香族の1段階飽和水素化電解
3. 学会等名 2022年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長井一世、脇坂暢
2. 発表標題 中性・アルカリ性マイクロエマルション中における芳香族炭化水素の1段階飽和水素化電解
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 脇坂暢、長井一世
2. 発表標題 マイクロエマルションを用いた多環芳香族炭化水素の電解水素付加反応
3. 学会等名 2021年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

富山県立大学工学部 環境・社会基盤工学科 環境工学講座 エネルギー変換化学 脇坂研究室HP
<https://wakisakalab.jimdofree.com/>

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
---------	---------