

酸化状態を操るコバルト触媒で、医薬品原料の電解水素化を高選択的に実現

本研究のポイント

- ・ 安価で資源量の豊富なコバルト触媒を用いて、ピリジンなどの窒素含有芳香族化合物を常温・常圧で高選択的に水素化する電解反応を開発しました。
- ・ 反応中のコバルト触媒を大型放射光施設 SPring-8 で解析し、金属状態の $\text{Co}(0)$ と酸化物状態の CoO_x が適度な割合で共存することが高い触媒活性の鍵であることを明らかにしました。
- ・ 従来使用してきたロジウムなどの白金族金属を用いず、さらに一部の反応ではコバルト触媒の方がロジウム触媒より高い反応選択性を示しました。

【研究概要】

横浜国立大学大学院工学研究院／先端科学高等研究院の信田尚毅准教授、跡部真人教授らの研究グループは、大阪大学、物質・材料研究機構、京都大学との共同研究により、安価で資源量の豊富なコバルトを用いて、窒素含有芳香族化合物の高選択的な電解水素化を実現する触媒を開発しました。

研究グループはこれまでに、アニオン交換膜（AEM）型電解リアクターを用いて、水を水素源としてピリジンなどの窒素含有芳香族化合物を還元する技術を開発してきました。一方、従来の反応では高い触媒性能を得るために、希少で高価なロジウムなどの白金族金属を必要としていました。

今回、炭素材料に担持したコバルト触媒の調製条件を詳細に検討した結果、金属コバルト（ $\text{Co}(0)$ ）とコバルト酸化物（ CoO_x ）の割合を適切に制御することで、高い活性と選択性を実現できることを明らかにしました。この触媒はピリジンだけでなく、キノリン、ピラジン、ニトリル、ニトロ化合物など幅広い窒素含有芳香族化合物に適用できました。また、電解を周期的に停止する間欠電解を導入することで、長時間の反応中にコバルト触媒が過剰に還元されることを抑え、グラムスケールでの合成にも成功しました。

本成果は、触媒を構成する元素だけでなく、反応中の酸化状態を積極的に制御することが、卑金属電極触媒の性能を引き出す重要な設計指針となることを示すものです。希少な白金族金属への依存を低減し、再生可能電力を利用した持続可能な化学品製造につながることを期待されます。

本研究成果は米国化学会の雑誌 *Journal of the American Chemical Society* に受理され、オンライン版が 2026 年 9 月 29 日に公表されました。

【社会的な背景】

水素化反応は、医薬品、農薬、染料、ファインケミカルなどの製造に広く利用される、化学産業に不可欠な反応の一つです。現在、多くの工業的な水素化プロセスでは水素ガスが用いられ、反応によっては高温・高圧条件を必要とします。また、高い反応活性を得るために、ロジウム、パラジウム、白金などの希少な白金族金属が触媒として広く利用されています。

一方、再生可能エネルギーの普及を背景に、熱や化学試薬の代わりに電気を利用して化学反応を進める「化学プロセスの電化」が注目されています。電解水素化では、電極上で水から水素種を直接発生させて有機化合物を還元できるため、高圧の水素ガスを必要としない新しい水素化プロセスとして期待されています。

しかし、このような電解反応を大規模な化学品製造へ展開するためには、希少な白金族金属に依存しない、高活性・高選択的で耐久性の高い電極触媒の開発が重要です。鉄、コバルト、ニッケルなどの3d遷移金属は資源量が豊富で安価ですが、電解反応中に酸化状態が大きく変化するため、どのような状態が高い触媒性能を示すのかを理解し、制御することが大きな課題でした。

【研究成果】

横浜国立大学大学院工学研究院／先端科学高等研究院の信田尚毅准教授、跡部真人教授の研究グループは、大阪大学、物質・材料研究機構、京都大学の研究グループと共同で、アニオン交換膜（AEM）〔用語 1〕を備えた電解装置とコバルト触媒を組み合わせ、窒素含有芳香族化合物の電解水素化に成功しました。本研究では、導電性炭素材料であるKetjenblack（KB）にコバルトを担持し、原料となるコバルト塩や熱処理温度を変えて触媒性能を詳細に調べました。その結果、硫酸コバルトを原料として750℃で熱処理した触媒（Co-sulfate-750℃/KB）が最も高い触媒性能を示し、ピリジンを医薬品などの重要な構成要素であるピペリジンへ高収率で変換できることを明らかにしました。

なぜこのコバルト触媒が高い活性を示すのかを明らかにするため、大型放射光施設SPring-8〔用語 2〕において、電解反応中のコバルトの状態をオペランド XAFS〔用語 3〕測定により解析しました。その結果、活性の低い触媒ではコバルトがほぼ完全に金属状態まで還元される、あるいは逆に酸化物が多く残るのに対し、最も活性の高い触媒ではCo(0)とCoO_xが適度な割合で共存していることが分かりました。さらに量子化学計算から、酸化物成分を含むコバルト表面ではピリジンがより安定に吸着することが示されました。

開発したコバルト触媒は、ピリジン類だけでなく、キノリン、ピラジン、ニトリル、ニトロ化合物など幅広い窒素含有芳香族化合物の還元にご利用できました。特にキノリン、ベンゾニトリル、ニトロベンゼンでは、従来研究で用いていたロジウム触媒に比べ、望ましくない副反応を抑えた高い選択性を示しました。さらに、大きな反応スケールでは、連続的に電解するとコバルトが過剰に還元され活性が低下することが分かりました。そこで、

一定時間ごとに電解を停止する間欠電解〔用語 4〕を導入したところ、停止中にコバルトが部分的に再酸化されることが XAFS 測定によって確認され、触媒性能の低下を抑えることができました。この方法により、10.0 g のピリジンから 9.6 g のピペリジンを 89% 収率で得るグラムスケール合成を実現しました。

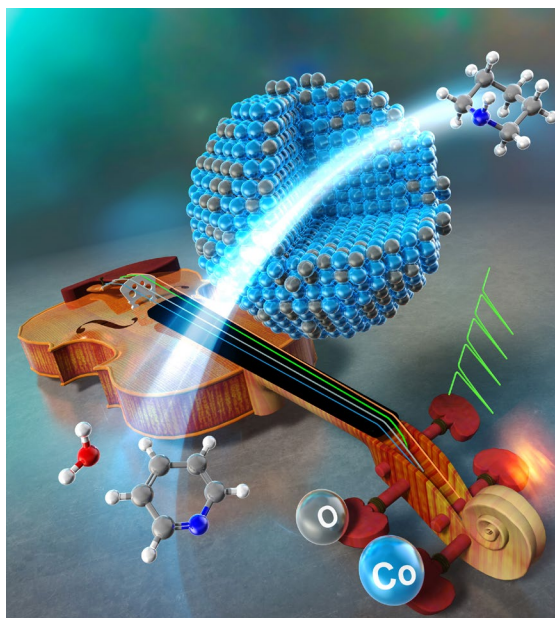


図 1. コバルト触媒の酸化状態制御による窒素含有芳香族化合物の高選択的電解水素化。金属状態の $\text{Co}(0)$ と酸化物状態の CoO_x が適度に共存することで、高い触媒性能が発現します。

【今後の展開】

本研究では、資源量の豊富なコバルトを用いて、窒素含有芳香族化合物を高選択的に電解水素化できることを示しました。今後は、より複雑な医薬品中間体やファインケミカルへの適用を進め、単金属触媒を用いた電解水素化の反応範囲をさらに拡大します。

また、本研究で明らかになった「反応中の触媒の酸化状態を制御する」という考え方は、コバルト以外の鉄、ニッケル、銅などの 3d 遷移金属触媒にも展開できる可能性があります。触媒を合成した時点の構造だけでなく、実際の反応条件下で触媒がどのような状態にあるかを理解し、その状態を触媒調製や電解条件によって制御することで、希少金属に依存しない新しい触媒設計につながることを期待されます。

さらに、間欠電解を含む運転方法の最適化や電解リアクターのスケールアップを進めることで、再生可能電力を利用した持続可能な医薬品・ファインケミカル製造プロセスへの展開を目指します。

【謝辞】

本研究は文部科学省 科学研究費補助金（課題番号：JP22K14541、JP23H04916、

JP23K23386、JP23K17370、JP24K01279)、JST さきがけ「地球環境と調和しうる物質変換の基盤科学の創成」(課題番号: JPMJPR2373、JPMJPR2471)、JST ASPIRE「蓄電×電解の協奏革新による脱炭素社会創出型国際研究拠点の構築」(課題番号: JPMJAP2528) の支援を受けて実施されました。また、本研究で用いたアニオン交換膜は株式会社トクヤマ様よりご提供いただきました。この場をお借りして深く感謝申し上げます。

【論文情報】

掲載誌: Journal of the American Chemical Society

論文題目: Oxidation-State Control of Cobalt Electrocatalysts Enables Selective Hydrogenation of Nitrogen-Containing Aromatics

論文著者: Akizumi Yonezawa, Yugo Shimizu, Juri Harada, Ryo Kurihara, Atsuki Hirama, Yusuke Muto, Reno Fukui, Ayaka Wakasugi, Koji Harano, Kazuhide Kamiya, Shoji Iguchi, Naoki Shida, Mahito Ato

(米澤 明純, 清水 勇吾, 原田 珠里, 栗原 諒, 平間 暁月, 武藤 優介, 福井 伶望, 若杉 彩花, 原野 幸治, 神谷 和秀, 井口 翔之, 信田 尚毅, 跡部 真人)

DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.6c12207>

【用語解説】

〔用語 1〕 アニオン交換膜 (AEM)

水酸化物イオンなどの陰イオンを選択的に透過する高分子膜。本研究では、陽極と陰極を隔てながらイオンを輸送する役割を担い、水を水素源とする電解水素化を可能にしています。

〔用語 2〕 SPring-8

理化学研究所が所有する兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す大型放射光施設で、利用者支援等は高輝度光科学研究センター (JASRI) が行っています。SPring-8 (スプリングエイト) の名前は Super Photon ring-8 GeV に由来。SPring-8 では、放射光を用いてナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われています。

〔用語 3〕 XAFS (X 線吸収微細構造)

物質に X 線を照射し、その吸収スペクトルを解析することで、特定元素の酸化状態や周囲の原子構造を調べる手法。本研究では SPring-8 を用いて、電解反応中のコバルトの酸化状態の変化を観察しました。

〔用語 4〕 間欠電解

電流を連続的に流し続けるのではなく、一定の間隔で電流を停止する運転方法。本研究では、電流を停止する時間を設けることで、過剰に還元されたコバルト触媒を部分的に再酸化し、高い触媒性能を維持しました。

本件に関するお問い合わせ先

(研究に関する問い合わせ)

横浜国立大学 大学院工学研究院／先端科学高等研究院

准教授 信田尚毅 E-mail: shida-naoki-gz@ynu.ac.jp

教授 跡部真人 E-mail: atobe@ynu.ac.jp

(報道に関する問い合わせ)

横浜国立大学 総務企画部 リレーション推進課

E-mail :press@ynu.ac.jp

TEL :045-339-3027