

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

電気エネルギーを用いた化学物質合成 における合金触媒の作用機序を解明

Pt-Pd 合金電極触媒における異種金属のシナジー効果を実証

本研究のポイント

- ・プロトン交換膜 (Proton Exchange Membrane, PEM) 型電解リアクター中でのアルキンからアルケンへの水素化において高い活性を示す Pt-Pd 合金触媒について、精密な構造解析と電気化学測定を実施した。
- ・Pt-Pd 触媒を用いた電気化学的水添反応における水素原子のスピルオーバー機構を証明し、アルキンの選択的水素化に向けた触媒設計の指針を示した。
- ・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。

【研究概要】

横浜国立大学 大学院工学研究院の跡部 真人 教授、光島 重徳 教授らの研究グループは、東京工業大学、石福金属工業株式会社の研究グループと共同でプロトン交換膜 (Proton Exchange Membrane, PEM) 型の電解リアクターを用いたアルキンの選択的水素化反応において特異的に高い性能を示す Pt-Pd 合金触媒について、その詳細な構造解析と電気化学分析を行い、作用機序を明らかとしました。本研究を通じて、アルキンの選択的電解水素化によりアルケンを得るための触媒設計における具体的な指針が示されました。現行の熱化学プロセスを電気化学プロセスに置き換える「化学産業の電化」は、カーボンニュートラル社会実現の鍵であり、本研究成果はそのための基盤技術創出に資するものであると期待されます。

本研究成果は米国化学会の雑誌 ACS Catalysis に受理され、オンライン版が 2022 年 4 月 22 日に公表されました。

〈発表雑誌〉

雑誌名 : ACS Catalysis

論文題目 : Mechanistic Insights into the Electrocatalytic Hydrogenation of Alkynes on Pt-Pd Electrocatalysts in a Proton-Exchange Membrane Reactor

論文著者 : Shuji Nogami, Naoki Shida, Shoji Iguchi, Kensaku Nagasawa, Hideo Inoue, Ichiro Yamanaka, Shigenori Mitsushima,* Mahito Atobe*

(野上周嗣, 信田 尚毅, 井口 翔之, 長澤 兼作, 井上 秀男, 山中 一郎, 光島 重徳, 跡部 真人)

本件に関するお問い合わせ先 : 横浜国立大学 大学院工学研究院
教授 跡部真人 (メールアドレス : atobe@ynu.ac.jp)

【研究成果】

香料や医薬品といった化成品製造において、アルキンを選択的に還元しアルケンへと変換する反応は極めて重要な化学変換です。本反応には、過剰還元体であるアルカンへの還元を効率的に抑制しつつ、またアルケンのシス-トランス異性体を作り分けるといった高い化学選択性が求められます。現行の産業プロセスにおいて用いられるリンドラー触媒は、極めて高い選択制でアルケン選択性を実現するものの、鉛を使用するために毒性や環境負荷の観点から課題があます。このような観点から、本反応を電気化学的なエネルギーのインプットのみで実現できれば、グリーンな物質生産法として化学産業における極めて大きなインパクトが期待されます。

電気化学的な反応を行う上で特に注目されているのがプロトン交換膜 (Proton Exchange Membrane, PEM) 型リアクターです (図1)。PEM 型リアクターは、触媒を担持した電極で PEM を挟み込んだ構造をしており、抵抗が小さい、フローによる連続生産が可能である、電解液に支持電解質を溶解する必要がないなど、環境調和型プロセスを実現する上で高いポテンシャルを有しています。特に水添反応においては、水の酸化に伴って生成するプロトンを用いて水素化を行うため、水を原料とし酸素のみを副生成物とする、極めてグリーンなプロセスが実現可能です。

このような観点から当研究グループでは、PEM 型リアクターを用いたアルキンの水添反応を研究しており、先行研究において Pt-Pd 合金触媒が特異的に高い性能を示すことを見出していました。特に、Pt と Pd の比が 1:99 となるような組成の触媒 (Pt1Pd99) が、Z-アルケン生成に有用であることが分かっておりましたが、触媒の詳細な構造や作用機序は明らかになっていませんでした。

そこで本研究では、Pt1Pd99 を中心とした様々な触媒の分析を通じてその構造を明らかとするとともに、Pt-Pd 合金触媒におけるアルキンの電解水素化反応の作用機序を解析しました。質量分析、電子顕微鏡分析、分光分析といった様々な分析手法を組み合わせることにより、Pt1Pd99 は Pt 中に 1~数原子程度の Pd が均一に分散している構造をとっていることが分かりました (図2)。さらに、電気化学分析から、Pt は活性水素種 (H_{species}) を素早く生成することに寄与しており、生成した H_{species} は Pd 上に移動し、アルキンの水素化が行われていることを明らかとしました (図3)。このようなメカニズムは水素スピルオーバーと呼ばれ、Pd 上にスピルオーバーした水素は比較的数密度が小さいことから、アルカンへの過剰還元を起こさずに選択的に目的物である Z-アルケンを与えていることを見出しました。

【社会的な背景】

カーボンニュートラルの実現に向け、社会構造の変革が喫緊の課題として認識されています。特に、これまで熱プロセスに依存してきた化学産業が負う責任は大きく、持続可能なグリーンプロセスへの転換が急務となっています。このような観点から、電気化学エネ

ルギーを駆動力とする有機合成、すなわち有機電解合成が極めて大きく注目されています。有機電解は長い歴史を持つ研究領域ですが、このような社会的要請を受け、近年その論文数は急伸しています。本研究は有機合成電解技術の発展に資する重要な基礎的な知見を与えるものです。今後も、産官学の綿密な連携を通じた有機電解合成分野における技術革新と、化学産業の”電化”が加速度的に進むことが期待されます。

【今後の展開】

今後は、更なる難関分子変換反応への応用による学術的知見の獲得が期待されます。また、本反応プロセスの大型化・社会実装に取り組み、実社会への価値還元に展開することが期待されます。

【謝辞】

本研究は JST CREST 「革新的反応」(課題番号：18070940)の支援を受けて実施されました。この場をお借りして深く感謝申し上げます。

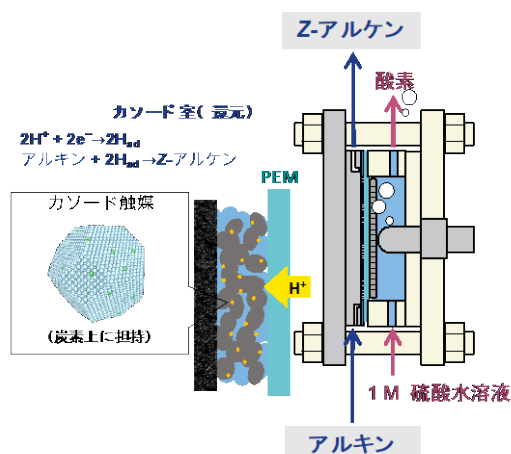
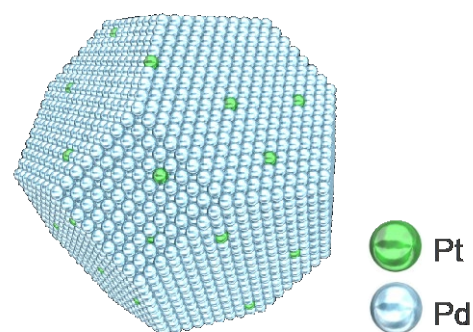


図 1. PEM 型リアクター



各種分析を通じて解明したPt1Pd99触媒の構造

図 2. Pt1Pd99 の模式図

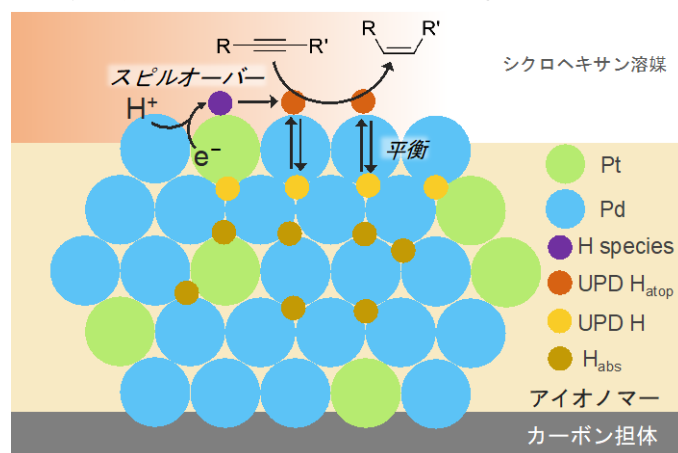


図 3 . Pt1Pd99 上でのアルケンの選択的還元的作用機序