

電気化学的水素化を利用した新反応プロセス

山内 美穂*

1. はじめに：A04における研究の概要

我々は、(水素)クラスター、薄膜、ナノ粒子などのナノ構造体の高活性界面の高度利用と、反応促進に関わる領域全体の連携により、プロトンからヒドリドまで多様な荷電状態をとる水素の特徴を活かした新規反応プロセスを開拓している(図1)。具体的には、他の水素機能との融合により、多様な高活性水素を効果的に高活性化・精密制御できる界面反応場を構築する。例えば、反応分子と高い親和性をもつ水素クラスターなどのナノ構造体界面の局在電子と強く結合した高活性水素の精密制御により、 N_2 分子の安定な三重結合すら容易に切断できることがわかってきている⁽¹⁾。また、高活性水素を他のナノ構造体から高速で供給することで連続的に反応を誘起できると考えられる。このような高次水素機能によって生み出される新規の物質変換プロセスは、 CO_2 や N_2 などの不活性な物質と水素との反応により、機能性材料の原料となる有用物質を高効率に製造するための基盤になると期待される。特に、本研究では、水素の関与する物質変換を水素-電子カップリングの視点も含めて包括的に捉えることによ

り、新たな水素化学の確立に貢献したいと考えている。本稿では、最近見出された電気化学的水素化反応を利用した高効率のアミノ酸合成⁽²⁾と新規の熱電変換⁽³⁾についての研究例を紹介する。

2. TiO_2 上における電気化学的水素化による高効率アミノ酸合成

アミノ酸は、生物にとって重要な構成要素であり、その用途は旨味調味料、飼料添加物、化粧品、サプリメントなど、多岐にわたっている。アミノ酸の需要は世界的に急拡大しており、新たな低コスト・低環境負荷のアミノ酸生産プロセスの開発が望まれている。他方、我々は、資源量が豊富で、毒性が少なく、化学的安定性の高い酸化チタンは、カルボン酸を高効率にアルコールに還元するなど、水中での電気化学的な有機物還元に適した触媒材料であることを明らかにしている⁽⁴⁾。具体的には、Tiメッシュの水熱処理により、表面にアナターゼ型酸化チタンを直接成長させた酸化チタン/チタンメッシュを作製し(図2左)、これを電極に用いた α -ケ

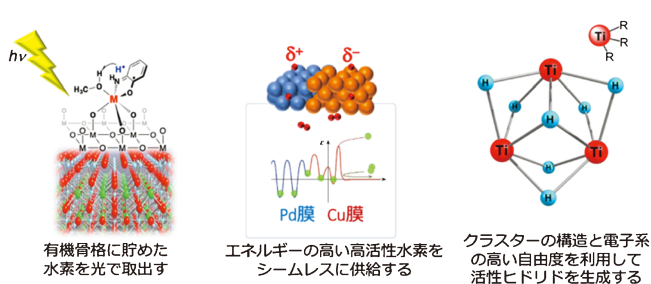


図1 ナノ構造体上での水素活性化機能。(オンラインカラー)

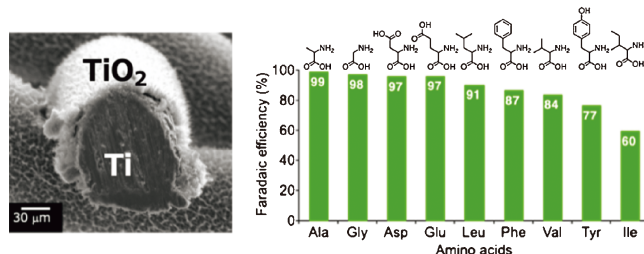


図2 酸化チタン/チタンメッシュ電極のSEM像(左)と電気化学的に作製されたアミノ酸のファラデー効率。(オンラインカラー)

* 九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所(WPI-I²CNER)；教授(〒810-0395 福岡市西区元岡744) New Reaction Processes Using Electrochemical Hydrogenation Reactions; Miho Yamauchi (WPI-I²CNER, Kyushu University, Fukuoka) Keywords: electrochemical hydrogenation reactions, titanium dioxide, amino acid, proton-coupled electron transfer, thermo-electrochemical conversion

2020年10月31日受理[doi:10.2320/materia.60.169]

ト酸の電気化学的還元により高いファラデー効率でアルコールを合成することに成功した⁽⁶⁾。本稿では、窒素源としてヒドロキシルアミンを使い、 α -ケト酸の酸化チタン/チタンメッシュ上での電気化学還元によるアミノ酸の合成について紹介する。これまでの研究により、ピルビン酸はヒドロキシルアミンと反応してオキシムを形成することがわかった。オキシムを水素化できればアミノ酸が生成することができる。水を水素源とする電気化学的によりオキシムを水素化できれば、コンパクトかつ効率的にアミノ酸を合成することが可能となる。そこで、我々は、ナフィオン膜で仕切られた2室型電気化学セルを用いて、ヒドロキシルアミンの存在下でのピルビン酸の電解還元を行った(-0.40 V vs RHE)。2時間の電解の後、カソードセル内の溶液を分析した結果、アラニンが78%の高ファラデー効率で生成することがわかった。反応機構を探るためにDFT計算を行ったところ、酸化チタン上に形成される基質分子と水分子が作る水素結合ネットワークを介して、オキシムへのプロトン供与および電極からオキシムへの電子移動が連動して進行することによりアミノ酸生成の活性化障壁が低下することが明らかとなった⁽⁶⁾。この現象はプロトン共役電子移動(Proton Coupled Electron Transfer, PCET)と呼ばれ、分子系の水素化反応では重要な機構であると認識されている。我々の研究により、酸化チタン電極界面においてもPCETにより反応が促進されることが初めて明らかとなった。

TiO₂/Tiメッシュ電極を用いた電解合成をアラニン以外のアミノ酸合成にも適用したところ、20種類のタンパク質構成アミノ酸のうち9種類のアミノ酸の合成に成功した(図2右)。グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、ロイシンは対応する α -ケト酸とヒドロキシルアミンから90%を超える高いファラデー効率で生成することがわかった。一方、フェニルアラニンとチロシン生成のファラデー効率は、それぞれ87と77%であり、わずかに低い値であった。これは、出発原料の乏しい水溶性により、低濃度で電解反応を行ったためであると考えられる。筆者らの知る限りでは、これは、アスパラギン酸、フェニルアラニン、チロシン、バリン、イソロイシンの電気化学的合成された初めての結果であり、アラニンとグルタミン酸について達成されたそれぞれ99と97%のファラデー効率は、これまでの報告の中で最高の値である。

3. TiO₂ 界面での有機酸の酸化還元反応を介した熱電気化学変換

熱電変換は、廃熱、地熱源、太陽熱など、200度未満の広く分布している低品位熱エネルギーを電気にアップグレードするための有用な方法である。これまでに、無機材料、ポリマー物質や有機-無機ハイブリッドなどの固体材料が熱電変換に用いられてきた。最近、東京大学の山田(A03-1)らは、レドックス対を含む電気化学セルの温度差を利用して電力を生成する熱電気化学変換(Thermo-electrochemical conversion, TEC)セルの開発に成功している。TECセルは、低温領域でのゼーベック係数(Se)が高いという特徴を持つことから、最近では、体温を利用した熱電変換への応用も期待されている。その場合、生体適合性の高い酸化還元対を利用することが必要になる。我々は、酸化チタン/チタンメッシュ電極を使った電気化学的水素化反応により、ピルビン酸を乳酸に還元して変換できることを見出している⁽⁷⁾。そこで、我々は、領域内の共同研究により、生体適合性のある乳酸/ピルビン酸の酸化還元を使用したTEC変換に挑戦した。

まず、図3左に示すように、導線で繋いだ二つの酸化チタン/チタンメッシュ電極をそれぞれをH字型のガラス製セルの挿入してTECセルを構築した。セルに乳酸(20 mM)、ピルビン酸(20 mM)および支持電解質として硫酸ナトリウム(50 mM)を注入し、セル間の温度差と電極間の開回路電圧を測定したところ、温度差が大きくなると電圧が大きくなるTEC現象を観測することができた。また、電圧の温度差依存性についての最小二乗解析により、この系のSe値を1.40 mV K⁻¹と見積もることができた。乳酸とピルビン酸の生成エンタルピーを考えるとSe値は-2.20 mV K⁻¹となると考えられる。しかしながら、本研究では、正のSe値が得られた。この矛盾を説明するため、広島大学の石元(A04)らが乳酸/ピルビン酸系の振動のエントロピーについてのDFT計算を行った。TiO₂が存在しない場合は、高温ではエントロピーの大きいピルビン酸の生成が起こる乳酸の酸化反応(DFT計算から求められた振動のエントロピー: $\Delta S = 3 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$)が進行すると期待される。しかし、TiO₂電極が存在すると、ピルビン酸の還元反応中間体およびプロトン

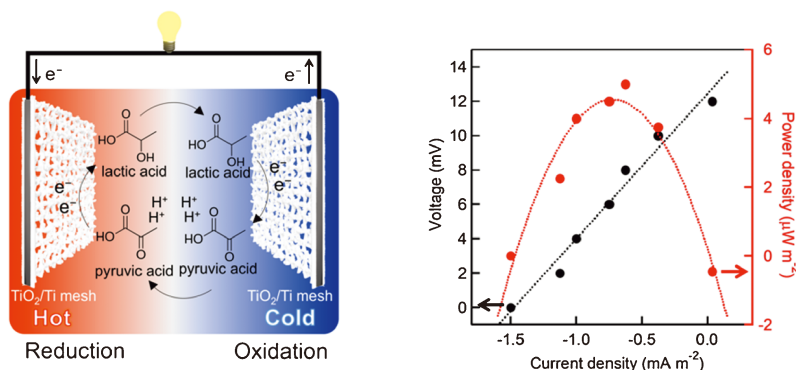


図3 酸化チタン/チタンメッシュ電極を使った熱電気化学変換セルの模式図(左)とその出力(右)。(オンラインカラー)

が電極に吸着した中間状態のエントロピーがかなり大きくなるため($\Delta S = 8 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$), 高温では, この中間状態が現れる還元反応が進行することがわかった. これは, 電極への基質およびプロトン吸着によって通常とは逆の熱電変換が起こる初めての観測例であり, 領域および計画班内の連携によって生まれた成果である. 図3右に示す通り, 現状のTECセルからの出力は大きなものではないが, セル構造の改良によりウェアラブル利用など, 多方面の応用も期待される.

4. ま と め

電解質から基質へのプロトン供与と電極からの電子供与により電気化学水素化反応が進行する. 本稿で紹介した電気化学的アミノ酸合成や熱電変換反応では, TiO_2 電極界面上に形成された水素結合ネットワークを介してプロトンと電子が連動して移動することにより, オキシムの電気化学的水素化が促進されることがわかった. また, TiO_2 界面における乳酸/ピルビン酸の酸化還元反応では, プロトンと基質分子の吸着により溶液中とは異なる逆の反応が進行するということが明らかとなった. これらの現象には, 荷電状態を柔軟に変化させながら多様な物質と相互作用できる水素の特性が顕著に現れている. 現在, A04では, 金属薄膜上で単原子触媒, ヒドリドクラスター, 光有機錯体などの様々なナノ構造

体上での新しい反応経路を見出している. 今後, 反応機構を詳細に調べることにより水素の機能を深く掘り下げるとともに, 反応におけるハイドロジェノミクスの構築を進めるつもりである.

文 献

- (1) T. Shima, S. Hu, G. Luo, X. Kang, Y. Luo and Z. Hou: *Science*, **340**(2013), 1549–1552.
- (2) T. Fukushima and M. Yamauchi: *Chem. Commun.*, **55**(2019), 14721–14724.
- (3) H. Eguchi, T. Kobayashi, T. Yamada, D. S. R. Rocabado, T. Ishimoto and M. Yamauchi: under revision.
- (4) R. Watanabe, M. Yamauchi, M. Sadakiyo, R. Abe and T. Takeguchi: *Energy Environ. Sci.*, **8**(2015), 1456–1462.
- (5) M. Sadakiyo, S. Hata, X. Cui and M. Yamauchi: *Sci. Rep.*, **7**(2017), 17032.
- (6) M. Isegawa, A. Staykov and M. Yamauchi: to be submitted.
- (7) M. Sadakiyo, S. Hata, T. Fukushima, G. Juhász and M. Yamauchi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**(2019), 5882–5889.



山内美穂

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2001年3月 筑波大学大学院博士課程化学研究科修了
 2003年11月 九州大学理学研究院化学部門助手
 2008年7月 北海道大学触媒化学研究センター准教授
 2017年4月 現職
 専門分野: ナノ固体化学, 水素科学, 触媒化学, エネルギー化学
 ◎新規ナノ固体材料の開発とその物性開拓に従事. エネルギー・環境問題の解決に向けた取り組みを行う.
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★