

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360337

研究課題名（和文） 触媒膜による高濃度中性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の選択合成研究課題名（英文） Selective synthesis of neutral H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution using membrane catalyst

研究代表者

山中 一郎 (YAMANAKA ICHIROU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：90240051

研究成果の概要（和文）：過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の効率的かつ直接的合成法の誕生が切望されている。我々が開発した水素と酸素から中性過酸化水素水を合成できる燃料電池反応法の活性向上を行った。コバルト-窒素-炭素化合物の新電極触媒を開発し、最大濃度 21%、最大選択率 95%を達成した。さらに電子プロトン混合伝導体を利用した触媒膜を開発すると共に、過酸化水素合成反応に適用した。十分な反応成績が得られ、実用化への基盤技術を構築できた。

研究成果の概要（英文）：An efficient and direct synthesis of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) from hydrogen and oxygen has been desired. The fuel cell method, which was able to synthesize hydrogen peroxide, was dramatically improved. A new electrocatalyst of cobalt-nitrogen-carbon compound has been found and the highest hydrogen concentration of 21% and current efficiency of 95% were achieved. A new membrane catalyst utilizing electron and proton mixed conduction material was developed. A direct synthesis of neutral hydrogen peroxide was succeeded by the membrane catalyst.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2011年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2012年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			0
年度			0
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒反応

1. 研究開始当初の背景

(1) 過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)は、グリーンプロセスの有力な酸化剤として需要の大幅な拡大が見込まれている。過酸化水素はエネルギー多量消費型の多段反応（アントラキノン法）によ

り製造されているため高価である。そこで過酸化水素の直接合成法の誕生が切望され、国内外とも水素と酸素の混合ガスと金や金パラジウム触媒を用いた触媒法の研究開発が精力的に行われている。触媒法は水素と酸素

の混合ガスを用いるため、爆発の危険性の回避が課題である。

(2) 我々は図 1 に示した燃料電池反応法を考案し、水素と酸素を混ぜることなく、安全に過酸化水素が直接合成できることを見出し、実証している。本法は、他に類を見ない極めて独創的な合成法である。

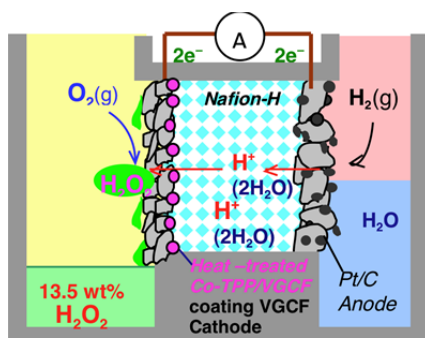


図 1. 過酸化水素の直接合成が可能な燃料電池反応器。

(3) 燃料電池は、カソード | 電解質膜 | アノードを隔膜としても機能させ、水素と酸素を分離したまま電気化学的に反応させ、水を生成させて発電する。

我々は、水素と酸素が直接電極上で活性化され、電解質膜により分離されたまま反応できる特徴的な反応場に着目した。この特徴的な反応場に酸素を部分還元できる電極触媒を選択することができれば、過酸化水素が直接合成できると考えた (図 1)。

(4) 過酸化水素の広範な利用を考えた場合、電解質も含まない中性過酸化水素水の直接合成が最も望ましい。固体高分子電解質膜を利用した燃料電池反応器を用い、かつコバルト-ポルフィリン/カーボンファイバーを熱処理活性化したものを電極触媒として用いることにより、電解質を全く含まない中性過酸化水素水が生成することを見出した。濃度 13.5%、選択率 40% (電流効率) で連続的に合成できることを見出した。

## 2. 研究の目的

(1) 我々が見出した燃料電池反応法による中性過酸化水素水合成を工業プロセスへ展開するためには、さらに高濃度(20%以上)、高選択率(90%以上)で合成できることを実証する必要がある。

(2) 上記反応成績を実現するには電極触媒の作用機構を解明し、この知見を元に電極触媒を改良し、更に高活性・高選択性の電極触媒を開発する必要がある。

(3) また燃料電池反応器の構造の複雑さはデメリットである。そこで、電子、プロトン混合伝導性の膜を開発し、これを用いて反応器を内部短絡燃料電池反応器 (触媒膜) に進化させる。この触媒膜を用いて中性過酸化水素水が高効率で合成できることを実証する。

## 3. 研究の方法

(1) 過酸化水素が生成蓄積するためには、酸素のカソードへの迅速な拡散と過酸化水素の迅速な脱離と水中への拡散が不可欠である。この反応場で熱処理活性化したコバルト-ポルフィリン担持カーボンファイバー電極触媒 (以後 HT-CoTPP/CF) が作用する。この HT-CoTPP/CF の真の活性点を炭素表面上に選択的に合成できれば、更に高選択的に中性過酸化水素が合成できると考えられる。そこで HT-CoTPP/CF のキャラクタリゼーションを行い、活性点構造を解明する。

(2) ダイレクト・マススペクトルシステムを用いて CoTPP/CF が活性化される際に気相中に放出される成分を直接マススペクトルに注入し、脱離成分と脱離量を観察することで活性化過程を解析する。

(3) HT-CoTPP/CF 表面を透過型電子顕微鏡で観察する。金属微粒子の生成の有無などについて知見を得ると共に過酸化水素生成活性との相関を探る。

(4) HT-CoTPP/CF の X線吸収スペクトルによる局所構造解析を行い、過酸化水素生成活性と反応場構造と相関を明らかにし、活性点モデルを提示する。

(5) 電気化学的解析 (サイクリックボルタンメトリー、回転リングディスクボルタンメトリー) を用いて酸素の還元機構を明らかにする。

(6) キャラクタリゼーションの結果を総合的に考察し、HT-CoTPP/CF の活性点構造モデルを提示する。この活性点構造を選択的に合成すると共に、過酸化水素生成活性を評価する。

(7) 工業的実用を想定し、電気化学に必要な周辺部品、機器を必要としない部短絡型燃料電池 (触媒膜) を開発する。様々な電子伝導性の炭素材料とプロトン電導性のナフィオン分散液からペーストを調製し、これを成膜することによる電子・プロトン混合導電性膜を作製する。

(8) 電子・プロトン混合導電性膜と過酸化水素合成触媒を組み合わせ、過酸化水素生成反応を評価する。

#### 4. 研究成果

(1) 熱処理活性化したコバルト-ポルフィリン担持カーボンファイバー (CoTPP/CF) はそのままでは酸素の電気化学的還元活性も過酸化水素生成活性もない。これを不活性ガス中で熱処理すると電極触媒活性が発現する。図2は、熱処理温度と過酸化水素生成活性との関係を示した結果である。573K以上の高い熱処理を行うことで電気化学的酸素還元活性と過酸化水素生成活性が発現する。最も高い電極触媒活性は1073K熱処理で得られている。1073K以上の高温処理では、還元電流も過酸化水素生成速度も減少し、電極触媒活性が低下した。573K以上の熱処理過程でCoTPPとCFにどのような変化が起きているのか興味深い。

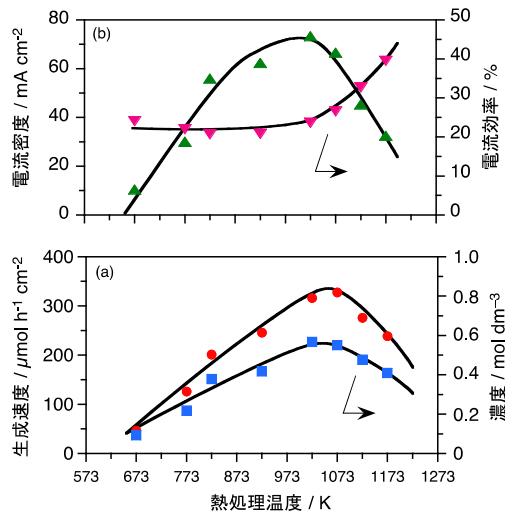


図2. CoTPP/CF熱処理温度と過酸化水素生成活性.

(2) ダイレクト・マスマスペクトルシステムを用いてCoTPP/CFが活性化される際に気相中に放出される成分を観測した。炭素担体のカーボンファイバー(CF)単独ではほとんど脱離生成物は観測されなかった(図3a)。一方CoTPP/CFでは温度の上昇と共に二酸化炭素、一酸化炭素、水素、水は観測されたが、窒素酸化物は観測できなかった(図3b)。一酸化炭素と窒素分子は同分子量で区別が付かないが、別途GC分析で一酸化炭素であることを確認している。また元素分析により触媒上に窒素は残存していることが分かった。脱離生成物は水素が主であり、一酸化炭素は1073Kの高温で僅かに脱離した。また極少量ベンゼンの脱離が観測された。赤外分光法による表面観察から、過酸化水素生成活性が発現する処理温度以上になるとポルフィリン環由来の振動が消失した。

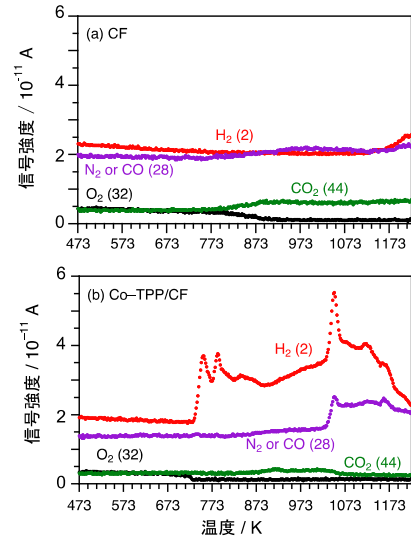


図3. CoTPP/CF活性化処理中の脱離生成物スペクトル。(a) CF単独、(b) CoTPP/CF.

以上の結果は、温度の上昇と共にCoTPPのポルフィリン環が部分熱分解してCF表面に固着することにより、活性点構造が形成されていることを示している。

(3) 透過型電子顕微鏡でHT-CoTPP/CF電極触媒の表面観察を行った。詳細に観察を行ったが、カーボン以外の特徴的な構造物や粒子は観察できなかった。電子顕微鏡の解像度から考えると0.5 nm以上の構造物は新たに生成していないと結論できる。このことは、CoTPPが完全分解して0.5 nm以上のCo金属微粒子が生成するようなことはないことを示している。

(4) HT-CoTPP/CFのX線吸収スペクトルによるCo周りの局所構造解析を試みた。図4にはCoTPP/CFを熱処理無し、773、1073、1223Kで熱処理したサンプルとリファレンスのCoTPPとCo金属のX線吸収スペクトルの測定結果を示した。

7715eV付近のCoTPP特有のプレッジ吸収ピークが、熱処理温度の上昇と共に小さくなりポルフィリン環構造が崩れて行く様子が観測された。しかし、1223Kの高温処理でも7710eVに観測されるCo金属の明確な吸収は観測されなかった。

このスペクトルのEXAFS部の吸収スペクトルの詳細な解析を行い、Co-N結合の配位数と距離、およびCo-Co結合の配位数と距離を算出し、結果を表1にまとめた。

参照資料のCoホイルは典型的な金属配位数12、原子間距離2.5Åを示した。Co-TPP結晶では、Co-N配位数が本来であれば4のところ4.2であった。この程度の誤差を含んでいる。Co-Co配位数が出ているのはCoTPPの

スタックが反映されている。

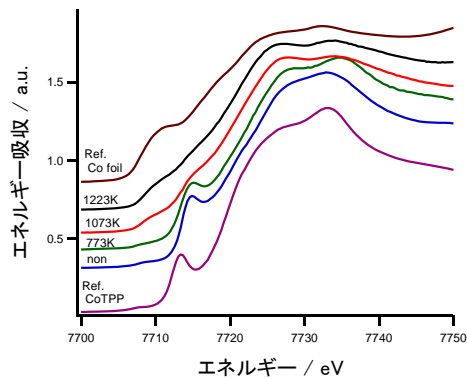


図4. Co K 殻吸収端 XAFS スペクトルにおける Co-TPP/CF 熱処理温度の影響. 熱処理温度: ナシ, 773, 1073, 1223K.

773K 以上の高温熱処理において、ポルフィリン環は部分熱分解していると考えられるが、1223K 処理でも Co-N 結合は確りと残っていることが分かった。過酸化水素合成に高活性であった 1073K 熱処理の試料では、Co-N 結合配位数は約 2 と見積もられ、確かにポルフィリン環由来の分子構造の一部は保持されていると考えられる。

一方 Co-Co 配位数も約 2 であり、顕著な金属微粒子の生成はないと考えられる。EXAFS の解析結果はいろいろな構造の平均値として表れるため、明確な構造決定はできない。しかし、出発物質が Co-TPP であることを考えると、過酸化水素生成に活性な構造は  $\text{CoN}_2\text{Cx}$  構造であると類推できる。

表 1. HT-Co-TPP/CF の EXAFS スペクトルから算出した Co-N 結合, Co-Co 結合の配位異数と配位距離。

Co-TPP/CF 処理温度 / K	N		Co	
	配位数	距離/Å	配位数	距離/Å
1223	1.1	1.9	4.2	2.5
1073	1.7	1.9	2.4	2.5
773	2.5	1.9	0.03	2.5
323	3.9	1.9	1.4	3.00
Co foil	-	-	12	2.5
Co-TPP	4.2	1.96	2.4	3.0

(5) 電気化学的解析 (サイクリックボルタンメトリー(CV), 回転リングディスクボルタンメトリー(RRDE)) を用いて酸素の還元機構について研究を行った。HT-Co-TPP/CF についてアルゴン雰囲気および酸素雰囲気での CV 測定を行った。熱処理温度に関係なくアルゴン雰囲気では Co の酸化還元起因する酸化還元波は観測されなかった。一方、酸素雰囲気では熱処理を施した Co-TPP/CF では酸素の

還元に基づき不可逆な還元波が観測された。

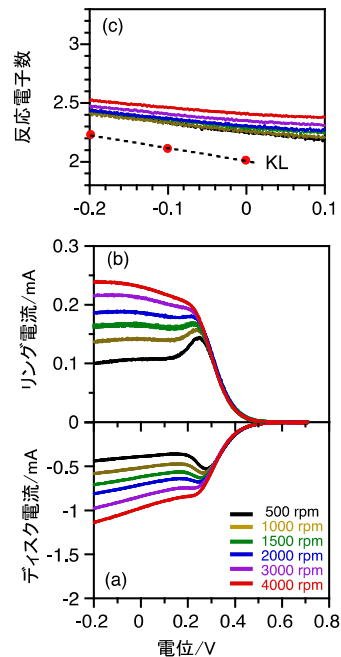


図5. 1073K 熱処理 Co-TPP/CF 電極触媒上での酸素還元における RRDE ボルタンメトリー。

酸素還元反応の反応電子数を求めるため、RRDE 測定を行った。図5に 1073K 熱処理 Co-TPP/CF 電極触媒とナフィオンをガラスカーボンディスク上に塗布して固定化して作製した電極での酸素還元反応について、ディスク電極の回転速度、電位と還元電流の関係を示した。(a)電位の低下と共に還元電流が増加し、限界電流が観測された。限界電流は回転速度と共に増加した。

(b)リング電極ではディスク上での酸素還元反応で生成する過酸化水素の酸化電流を検出している。ディスク電流に対応して過酸化水素生成が観測された。(a)の限界電流と回転速度の関係をコーテッキレビッチ(KL)式に代入し反応電子数(n1)を算出した結果を(c)中に示した。また、参照のため(a)のディスク電流と(b)のリング電流との関係から算出した見かけの反応電子数(n2)も(c)に示した。

KL 式から算出した反応電子数(n1)は電位に依存するものの 2.2~2.0 の値であり、合成実験で過酸化水素生成が進行している電位(-0.1 付近)では選択的に過酸化水素が生成していることが明らかとなった。また見かけの反応電子数(n2)は 2.5 から 2.3 とやや大きな値を示したが、これは生成した過酸化水素の分解反応の寄与が反映したものであると考えられる。

(6) 上記(2)~(5)の研究結果を総合的に考察し、HT-CoTPP/CF の活性点構造モデルを提示した。脱離生成物スペクトル(図3)および X 線吸収スペクトル(図4)の解析から、電極触

媒調製時にはCo-TPPはCF表面上に分子の構造を維持したまま担持されている。不活性ガス中で温度を上げると、ポルフィリン環が部分熱分解しながらCF表面と反応し、新たなコバルト、窒素、炭素化合物(Co-N-C)を生成する。1073Kの熱処理により調製した物質が過酸化水素生成活性が最大であったが、この時の化合物はCoN<sub>2</sub>C<sub>x</sub>化合物であると提唱する。CoN<sub>2</sub>C<sub>x</sub>化合物の具体的モデルとして、図5に示したような、Coに対してNが2座配位した活性点構造を推定している。この活性点上で酸素分子が選択的に2電子還元され過酸化水素を生成する。

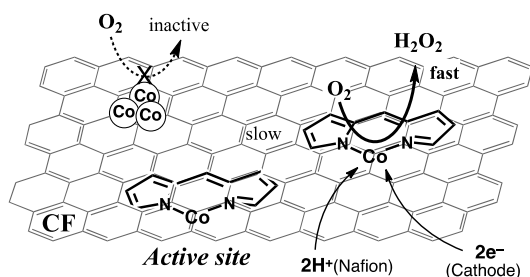


図6. 1073K熱処理Co-TPP/CF電極触媒のモデル。過酸化水素生成活性点: CoN<sub>2</sub>C<sub>x</sub>構造。

CF上には微小な金属コバルト種も同時に生成しているが、硫酸水溶液でCo金属を溶解させた試料もほぼ同等の過酸化水素生成活性を示したことから、酸素還元反応には関与しないことが分かった。反応初期の過酸化水素選択率はほぼ100%であるが、生成した過酸化水素の逐次的な酸素と水への分解、あるいは逐次的な水への還元反応が、最終的な過酸化水素選択率および収率を決定していると考えられる。

(7) 過酸化水素の直接合成に対して燃料電池反応は大変優れた反応法であるが、工業的実用を想定した場合、電気化学反応に必要な周辺部品、機器はスケールアップに際しに不利な要因となると考えられる。そこで、これらが必要としない部短絡型燃料電池(触媒膜)の開発を試みた。様々な電子伝導性の炭素材料とプロトン電導性のナフィオン分散液からペーストを調製し、これを成膜することによる電子・プロトン混合導電性膜の作製を行った。この膜の両面にPt/C触媒を接合し、隔膜として隔膜反応器に取り付け、片側に水素とヘリウムを流通させ、反対側に透過してくる水素とヘリウム量を測定し、水素透過(電子・プロトン混合伝導)膜を評価した。

図7は水素0.5 atmとヘリウム0.5 atmを混合したガスを流通させたときの、反対側で検出された両ガス透過速度を示した。水素の透

過速度はヘリウムの100倍であり、明確なガス選択性が観察できた。この原因は水素が電子とプロトンに分離して混合伝導膜中を透過したと考えられる。

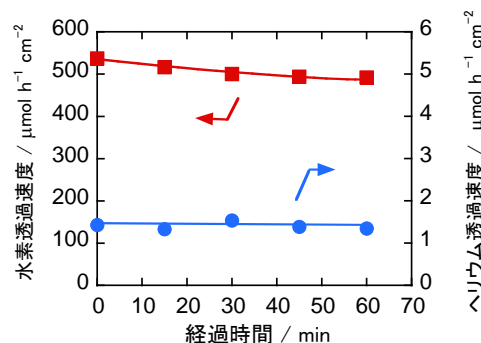


図7. カーボン/ナフィオン混合膜による水素・ヘリウム透過速度の比較。

(8) 電子・プロトン混合導電性膜の片側に燃料電池反応による過酸化水素合成に活性なHT-Co-TPP/CF触媒、反対側にPt/C触媒接合し、酸素と水素をそれぞれ流通させ、過酸化水素生成反応を実施した。

図8は膜圧と過酸化水素生成反応の関係を示した図である。実際に反応を行ったところ確かに過酸化水素合成に成功した。膜圧0.35 mmから薄くすると、過酸化水素生成速度が増加し、濃度も高くなることが分かった。膜圧0.2 mm付近が最も活性であり、過酸化水素濃度13wt%で中性の過酸化水素水溶液が生成した。水素基準の選択率も40%程度であり、燃料電池反応法とほぼ同等な反応成績を得ることができた。今後、電子・プロトン混合伝導膜の作製法の適切化、および触媒接合法の適切化により、飛躍的に反応成績が向上することが期待できる。

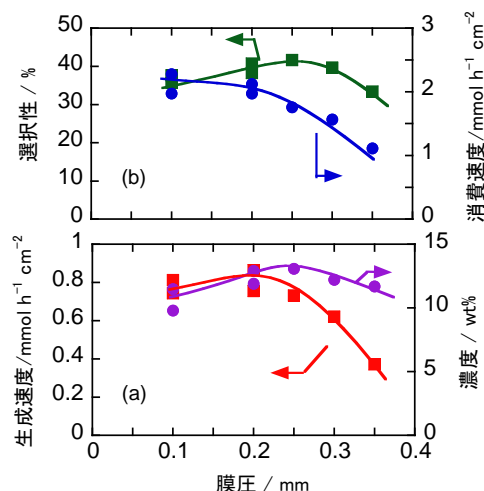


図8. カーボン/ナフィオン混合膜触媒による水素、酸素からの過酸化水素直接合成。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① Ichiro Yamanaka, Takeshi Onisawa, Hirobumi Suzuki, Noriko Hanaizumi, Naoya Nishimura, Sakae Takenaka, Study of Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide Acid Solutions at a Heat-treated MnCl-Porphyrin/Activated Carbon Cathode from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, 査読有り, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116 (7), 4572-4583.

DOI:10.1021/jp207679e

② 山中一郎, 電極触媒による高濃度過酸化水素水の直接合成, 査読有り, *触媒*, **2012**, 54 (7), 428-433.

<http://www.shokubai.org/jnl/cgi-bin/ccotw.cgi>

③ Toru Murayama, Ichiro Yamanaka, Electrosynthesis of Neutral H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Solution from O<sub>2</sub> and Water at a Mixed Carbon Cathode using an Exposed SPE Electrolysis Cell, 査読有り, *J. Phy. Chem. C*, **2011**, 115, 5792-5799.

DOI:10.1021/jp1109702

④ Ichiro Yamanaka, Takeshi Onisawa, Toshikazu Hashimoto, Toru Murayama, Study of Fuel Cell Reactor for Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide Alkaline Solutions from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, 査読有り, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 494-501.

DOI:10.1002/cssc.200

⑤ Toru Murayama, Satoshi Tazawa, Sakae Takenaka, Ichiro Yamanaka, Catalytic neutral hydrogen peroxide synthesis from O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> by PEMFC Fuel, 査読有り, *Catalysis Today*, **2011**, 164, 163-168.

DOI:10.1016/j.cattod.2010.10.102

[学会発表] (計 3 件)

① Ichiro Yamanaka, Electrocatalysis of nano palladium loaded carbon material for direct synthesis of diphenyl carbonate, ICEAN 2012, 10月24日, オーストラリア・ブリスベン, 2012.

② 佐竹雄一郎, 山中一郎, 新規膜触媒を用いた H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 直接合成, 第 110 回触媒討論会 A, 9月24日, 福岡, 2012.

③ Ichiro Yamanaka, Tatsuya Iwasaki, Toru Nishimura, Neutral hydrogen peroxide synthesis by membrane reactor, International Congress of Catalysis 15, 7月2日, ドイツ・ミュンヘン, 2012.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山中 一郎 (YAMANAKA ICHIROU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 90240051

(2) 研究分担者  
なし

(3) 連携研究者  
なし