

| | |
|----------|----------------------------------|
| ディビジョン番号 | 18 |
| ディビジョン名 | 環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー |

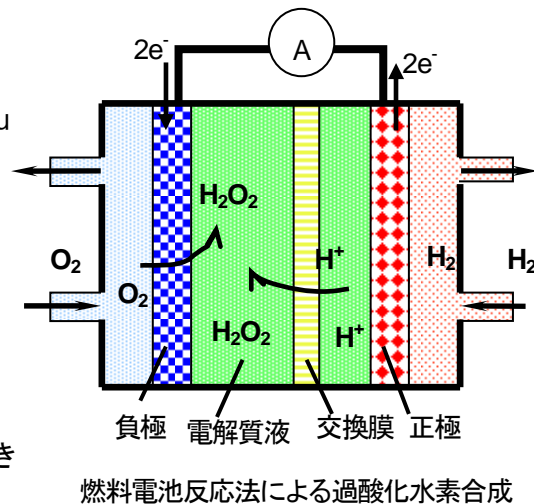
| | |
|-----|-----------------|
| 大項目 | 2. グリーンケミストリー |
| 中項目 | 2-1. 新規反応 |
| 小項目 | 2-1-13. 過酸化水素合成 |

概要（200字以内）

酸素と水素から過酸化水素を直接合成可能な新規触媒反応が精力的に研究されている。

- (1) 酸素，水素混合ガスをPd触媒，またはPd-Au触媒上に供給し反応させる触媒法。
- (2) Pd金属膜を用いて水素原子を供給し酸素を還元する隔膜法。
- (3) 水素／酸素-燃料電池セルを化学合成反応器に用いて反応させる燃料電池反応法。

この中でも，特に(3)燃料電池反応法は水素と酸素を分けた状態で高速に過酸化水素を合成できる有力な反応系として注目される。



現状と最前線

過酸化水素は現在エネルギー多量消費型の多段階プロセスであるアントラキノン法により製造されている。グリーン・サステイナブル・ケミストリーの観点から酸素と水素から直接過酸化水素を合成可能な触媒的合成法の開発が注目されている。酸素，水素混合ガスを酸水溶液中のPd金属担持触媒上に供給すれば過酸化水素が生成することは古くから知られているが，30年以上の努力にもかかわらず爆発の危険性を回避することはできず工業化には至らなかった。近年，再び以下に示した3つの触媒的合成法による過酸化水素直接合成が試みられている。

- (1) 金触媒をベースにしたメタノール溶媒，あるいは酸水溶液中での過酸化水素合成（触媒法），
- (2) Pd金属薄膜を用いて水素原子を透過させ，酸素と水素を混合せずに反応させる過酸化水素合成（隔膜法），
- (3) 水素／酸素-燃料電池セルを化学合成反応器に用いた過酸化水素合成（燃料電池反応法）。

(1) 触媒法

Pd金属触媒を活性炭，シリカ，チタニアなどの各種担体に担持し，これを塩酸+硫酸水溶液に分散させ，酸素，水素混合ガスを吹き込むことにより，過酸化水素が生成することは古くから知られているが，近年，金触媒を用いることによりメタノール溶液中で過酸化水素が蓄積することが見出され注目されている。過酸化水素メタノール溶液はプロピレンの直接エポキシ化反応の酸化剤として使用可能である。しかし，触媒法の最大の弱点である爆発の危険性からは

本質的に回避できない。

(2) 隔膜法

触媒法で知られているように Pd は過酸化水素を生成する触媒作用を有している。触媒法の弱点は酸素、水素混合ガスを用いる点である。Pd 金属は水素吸蔵特性があり、薄膜化により水素分離膜としての応用が期待されている。この水素透過性を利用し、Pd 膜の片側に水素ガスを、反対側に酸水溶液を満たして酸素ガスを吹き込むことにより、透過水素が Pd 膜表面上で酸素と反応して過酸化水素を生成する。本法は酸素と水素を混合せずに分離した状態で反応可能であり、爆発の危険性は回避できる。過酸化水素生成速度は Pd 金属膜中の水素の拡散速度で支配され、触媒反応法に比較して過酸化水素生成速度は必然的に遅くなる。また、緻密な Pd 金属膜の安定性に問題があり、ピンホールの関与が否定できない。

(3) 燃料電池反応法

水素/酸素-燃料電池は水素と酸素が反応して水を生成する際の自由エネルギー変化を電力として取り出すデバイスである。見方を変えると水素と酸素から水を生成する化学反応器と見ることができる。通常の燃料電池は負極、正極とも白金担持炭素電極触媒を用いるが、白金以外の触媒を負極に用いた場合、酸素の完全還元生成物である水ではなく、部分還元生成物である過酸化水素が生成する可能性がある。過酸化水素合成に適した電極触媒の開発が精力的に行われており、酸性電解質水溶液とアルカリ性電解質溶液を用いた場合で大きく異なることが明らかにされている。水酸化ナトリウム水溶液電解質を用いた場合、高度に結晶化させたカーボンファイバー (VGCF: Vapor Growing Carbon Fiber) が電極触媒として有効であり、水素利用効率 90% で 7.0 wt% の過酸化水素水の合成に成功している。このアルカリ性過酸化水素水はパルプの漂白に十分な能力を持っており、実用が可能である。硫酸水溶液電解質を用いた場合、マンガン・テトラエチルポルフィリンを活性炭に含浸担持したものを不活性ガス中 450°C で熱活性化した触媒が有効であり、水素利用効率 45% で 3.5 wt% の過酸化水素水の合成に成功している。この酸性過酸化水素水は有機合成の酸化剤として使用可能である。

参考文献 山中一郎、ファインケミカル、2006、36 (3)、5-12。

将来予測と方向性

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

酸素と水素から過酸化水素が直接生成する反応はそれほど困難ではない。しかし、1 wt% 以上の意味のある濃度で蓄積させることは極めて困難な課題となる。過酸化水素生成の水素利用効率 50% 以上、濃度 1.0 wt% 以上が達成可能な触媒 (電極) および 反応法の開発が望まれる。

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

有機溶媒、酸塩基などの安定化剤を全く含まない過酸化水素水溶液が、濃度 3.0 wt%、水素利用効率 90% 以上で合成可能な触媒 (電極) および 反応法の開発が望まれる。

キーワード

過酸化水素、触媒法、隔膜法、燃料電池反応法、水素利用効率

(執筆者：山中一郎)