

平成18年度

「ナノテクノロジー・材料を中心とした融合新興分野研究開発」

ナノ環境機能触媒の開発

還元的酸素分子の活性化に基づく新しい
環境調和型物質転換

成果報告書

平成19年3月

研究代表者：石原達己
(九州大学大学院工学研究院)

《は し が き》

この報告書は、平成18年度より開始した文部科学省「ナノテクノロジー・材料を中心とした融合新興分野研究開発」（ナノ環境機能触媒の開発）において実施された「還元的酸素分子の活性化に基づく新しい環境調和型物質転換」に関する研究の初年度の成果をまとめたものである。

《研 究 組 織》

(研究代表者) 石原達己 九州大学大学院工学研究院 教授
H₂O₂合成用所在制御 Pd-Au コロイド触媒の開発と新しい
CH₄からの酢酸合成プロセスの可能性の検討

(共同研究者)

(H₂O₂合成触媒開発グループ)

北條純一 (九州大学工学研究院・教授)

反応場制御による高表面積ルチル型 TiO₂の合成

吉澤一成 (九州大学先端物質研究所・教授)

過酸化水素生成及び部分酸化過程の計算化学による解明

中條哲夫 (昭和電工・技術開発部長)

新しいH₂O₂合成プロセスの工業プロセスとしての検討と新規酢酸合成プロセスの可能性の調査

(展開研究グループ)

滝田祐作 (大分大学工学部・教授)

格子金属過酸素物を利用する新規な部分酸化プロセス

日比野高士 (名古屋大学大学院環境学研究科 教授)

新しい高プロトン伝導体を利用するその場活性酸素発生による CH₄ 部分酸化触媒プロセスの可能性検討

1. はじめに

現在の化学工業において、酢酸やアルコールなどの含酸素化合物は重要な基幹化合物であり、これらの含酸素化合物を経由して、種々の重要な工業製品への物質の展開が行なわれる。現在、これらの工業的に重要な含酸素化合物は主に気相酸素を用いる多段階プロセスや主に Pt や Pd を含む希少資源を用いて、合成されているので、エネルギー多消費型、希少資源消費型であるのみでなく、副生物として CO₂ の発生を伴う。また、近年の石油価格の高騰を考えると、現在のアルケンの部分酸化に基づいたプロセスは資源的、価格的な問題があり、石油から得られるアルキンから始まるプロセスを変更し、天然ガスやバイオガスとして得られる CH₄ を基点とする新しい物質フローを創出する必要がある。ところが、CH₄ は活性化に高温が必要であり、通常の酸化では生成物の方が不安定で、分解するので、選択性が低く、熱効率が悪い。

本研究では気相酸素を水素と直接反応させ、今後、需要が増加すると考えられる過酸化水素の選択的合成触媒プロセスを開発するものであり、最終的には得られた過酸化水素を用いて、新しい環境調和型部分酸化プロセスを構築し、これを工業化して新しい物質の転換プロセスを開発しようとするものである。このために触媒として構造を制御したナノ複合金属コロイドやこれらの金属コロイドを用いて作成した触媒を用いて、水中で、H₂O₂ を高選択的に合成が可能な触媒系を開発するとともに、従来より温和な条件で行える酸化反応プロセスを検討する。

現在、酸化剤として H₂O₂ を用いると、興味ある新しい部分酸化反応が進行できることが報告されているが、H₂O₂ はアントラキノンを経由して、多段階のエネルギー多消費型反応で合成されるので、工業用酸化剤としては高価であり、また蓄積ができないので、H₂O₂ を酸化剤とするプロセスは現在までに工業的には殆ど実用化されていない。本研究では安価な H₂ と O₂ から過酸化水素を、その場で合成する新しい水溶媒系の触媒プロセスを創出するとともに、このプロセスの工業化について検討し、実験データにもとづいて、プロセスの設計を行なう。新しい物質の転換を目的に、CH₄ と CO₂ または CO から H₂O₂ を用いて、酢酸を合成する新しい酸化プロセスの可能性を開発する。一方、アルキン、とくに CH₄ から含酸素化合物への展開を新規な中温プロトン伝導体を利用して、電気化学的に活性化した酸素を利用できる膜型反応器についても検討を行なう。本研究では、開発した新しい反応および触媒系について量子化学的に検討を行ない、触媒を設計する。

本研究での中間時および終了時の達成目標を以下に示す。

	中間時の目標	最終時の目標
H ₂ O ₂ の直接合成 (石原、北條、中條、吉澤)	触媒 : Pd-Au-TiO ₂ H ₂ 転化率 : 3% H ₂ O ₂ 選択率 : 80%、H ₂ O ₂ 収率 : 1% 工業化可能性の検討	触媒 : Pd-Au-TiO ₂ H ₂ 転化率 : 5% H ₂ O ₂ 選択率 : 80%、H ₂ O ₂ 収率 : 4% プロセスの設計
H ₂ O ₂ 経由の酢酸合成反応 (石原、中條、吉澤)	水系 H ₂ O ₂ -CO ₂ -CH ₄ 反応の実証 (CH ₃ COOH 反応の実証)	水系 H ₂ O ₂ -CO ₂ -CH ₄ 反応の達成 (CH ₃ COOH 収率 : 1%)
膜型プロセスによる反応分離型部分酸化 (日比野、滝田)	新規プロトン伝導体を用いる CH ₄ の部分酸化の実証 (概念実証) 金属過酸化物による有用化合物合成 (収率 1%)	新規プロトン伝導体を用いる部分酸化 (過酸化物の生成確認と含酸素化合物の生成確認) 金属過酸化物による有用化合物合成 (収率 5%以上)

H₂O₂ 合成触媒開発グループの研究成果

1. 目的

本研究では現在の石油価格の高騰や今後の枯渇に鑑み、資源的により埋蔵量の豊富なメタンを基点とする新しい物質フローの展開や、従来に無く高選択的な酸化反応を進行可能な部分酸化プロセスの創出を目的に H_2 から直接 H_2O_2 を合成可能な高活性ナノコロイド触媒の開発を行なう。このために還元的な雰囲気、酸化反応を行う新しい酸素分子の活性化触媒の開発とこの触媒を用いる H_2O_2 の高選択的合成触媒の高活性化と、この触媒の性能に基づく、新しい工業プロセスの設計を検討する、また、得られた過酸化物を利用する、または中間体とする展開研究を行い、新しい工業プロセスとなるべき、反応系の構築について検討することを目的とする。このために本研究では昭和電工と共同で、新しい H_2O_2 合成プロセスの工業性を評価する。また、大分大学と共同で、部分酸化のための膜型触媒プロセスを検討する。名古屋大学と共同で、水素透過膜型触媒反応器による含酸素化合物の合成プロセスの可能性を評価する。

2. 平成18年度（報告年度）の実施内容

2. 1. 実施計画

(1) 過酸化水素合成用ナノコロイド触媒の開発に関する研究

業務分担責任者：九州大学大学院工学研究院 教授 石原 達己

水溶媒中で、ナノ構造制御複合金属コロイドを用いて H_2 で O_2 を活性化し、直接、 H_2O_2 を合成する新しい過酸化水素合成触媒の開発を行う。 Au を表面に所在制御したナノコロイドを合成し、この触媒を高表面積 TiO_2 に担持することで、 H_2 から高い選択率で、気相酸素を用いて、 H_2O_2 を合成可能な触媒についての検討を開始する。また、計算機化学により、反応過程の中間体のエネルギー状態についての検討を開始する。

(2) ルチル TiO_2 の液相合成に関する研究

業務分担責任者：九州大学大学院工学研究院 教授 北條純一

ルチル型 TiO_2 は高活性 H_2O_2 合成触媒の担体として有効であることから、高表面積ルチル TiO_2 の合成法について検討を開始する。とくに、ゾルゲル法を用いる調製法の検討を開始する。

(3) 反応過程の計算化学に関する研究

業務分担責任者：九州大学先導物質化学研究所 教授 吉澤一成

$Pd-Au$ 触媒上で、選択的に過酸化水素が生成する機構の解析を目的に、量子力学的な検討を行なう。また、 CH_4 からの過酸化物を利用する酢酸合成プロセスの可能性を量子力学的な検討を開始する。

(4) プロジェクトの総合的推進

業務分担責任者：九州大学大学院工学研究院 教授 石原達己

プロジェクト全体の連携を密としつつ円滑に運営していくため、運営委員会や技術検討会の開催等、参画各機関の連携・調整にあたる。特に、プロジェクト全体の進捗状況を確認しつつ計画の合理化を検討し、必要に応じて調査或いは外部有識者を招聘して意見を聞くなど、プロジェクトの推進に資する。プロジェクトで得られた成果については、積極的に公表し、今後の展開に資する。

2.2 実施内容(成果)

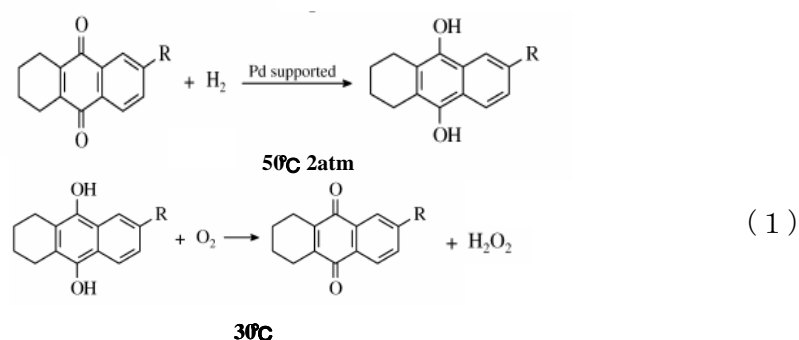
(1) 過酸化水素合成用ナノコロイド触媒の開発に関する研究

(1-1) ナノコロイド金属触媒の開発

(業務分担責任者：九州大学大学院工学研究院 教授 石原 達己)

ア) 目的

H_2O_2 は環境に優しい酸化剤としてグリーンケミストリーにおいて重要な酸化剤と考えられており、今後、漂白や種々の酸化反応の分野での使用が増加すると考えられている。現在の H_2O_2 の製法は(1)式で示すアントラキノンを経由する多段式の反応であり、エネルギーを著しく消費するため、過酸化水素を高価な酸化剤としている[1]。現在までに H_2 から直接 H_2O_2 を合成するプロセスは精力的な検討が行われているにもかかわらず、現在までに、工業化に耐えるプロセスは開発されていない[2-5]。そこで、これまでの研究では、チタニアに担持した金・パラジウム触媒が過酸化水素合成に適しており、とくに担体としてルチル相 TiO_2 を用いることで高い反応性と選択性で過酸化水素を合成できることを明らかにし、粒径の影響が大きく、20nm 程度で最も大きな生成速度と選択性を示すことを明らかにした[6,7]。また、 H_2O_2 を高濃度に濃縮するためには従来の HBr を用いるより、ハロゲン濃度と pH を別々に最適化する方が良好な結果を与えることがわかり、ハロゲンとしては Br より Cl の方が良好な結果を与えることがわかった。そこで、本研究では、より高い過酸化水素の生成速度と蓄積量の向上を目指し、より大きな反応界面を持つコロイダル $Au-Pd$ 触媒を用いて反応条件の検討と表面組成の影響の検討を行った。



イ) 実験方法

コロイダル触媒は、塩化金酸と塩化パラジウムを蔘酸により還流し作製した。コロイドの凝集や沈殿を抑えるためにポリビニルピロリドン (PVP) をコロイド保護剤として用いた。反応には、触媒懸濁型反応装置を用いた。触媒を蒸留水に懸濁し、水素と酸素をバブリングした。とくに断らない限りは、反応時間は2時間、水素酸素混合比を一对一の条件で 100 ml/min で流した。水素および酸素はガスクロマトグラフィーを用い、過酸化水素は、硫酸チタニルにより発色させ、定量した。また、XPS により表面元素の定量を行なった。組成の同定は異なる Au と Pd 粉末の混合物を標準試料として検量線を作成し、この検量線を用いて、作成したコロイドの表面組成を測定した。

ウ) 結果および考察

a) Pd-Au/TiO₂の活性と粒経効果

従来の研究で、反応条件の影響を検討したところ、高いH₂O₂生成速度を得るには長い接触時間が必要であった。そこで、H₂O₂は見かけ上、2次反動的に生成することがわかった。金属を高分散できると活性、選択性をさらに向上できる可能性がある。そこで、本研究では高表面積ルチルTiO₂を用いて、金属の分散度を変化させ、分散度とH₂O₂生成速度との関係を検討した。Fig. 1には用いた

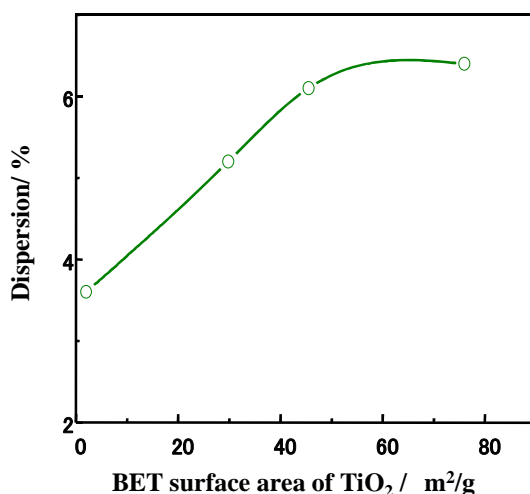


Fig.1 ルチル型TiO₂担体の表面積と水素吸着で求めたAu-Pdの分散度との関係

TiO₂担体酸化物の表面積とPd-Au複合金属触媒の粒経との関係を示した。TiO₂担体の高表面積化により分散度は向上し、表面積が60m²/g以上では分散度は6%でほぼ一定となった。このときの粒子サイズを半球形の形状と仮定して計算すると、18nm程度となった。Fig. 2にはH₂O₂生成速度および選択率の水素化学吸着から見積もった粒子サイズに対して

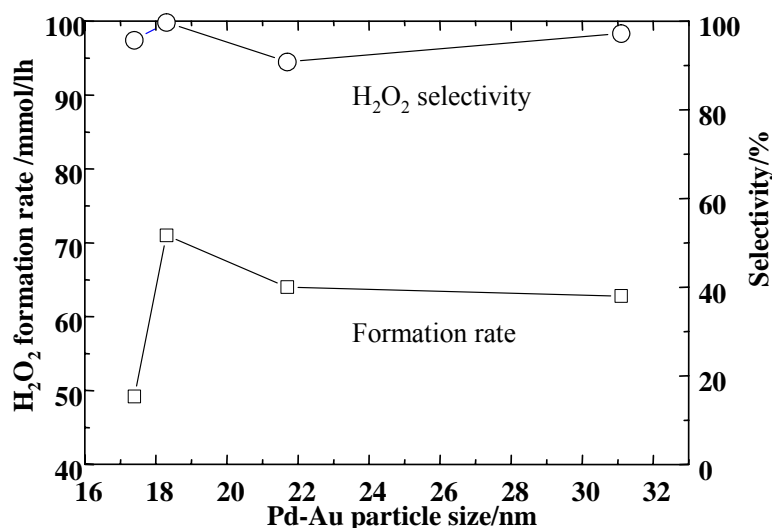


Fig.2 H₂O₂生成速度および選択率の水素化学吸着から見積もった粒子サイズ

示した。予想したように、H₂O₂生成速度および選択率は粒子サイズに影響を受け、粒子サイズが小さくなるほど、大きくなり、18nmの粒径を有するPd-Auを触媒とすると生成速度も35.5mmol/1.hと従来の研究で最も大きな値を示すとともに、選択率が99.7%とほぼ選択的にH₂O₂のみを合成できることがわかった。H₂O₂は化学的に不安定であることから従来の研究では選択率は50%以下と低い値しか報告されていないが、Fig. 2に示すように粒子サイズと反応条件を最適化することで、ほぼ選択的にH₂O₂のみを合成できることがわかった。

直接法における課題はH₂O₂の高濃度での蓄積にある。そこで、Fig. 3にはH₂O₂の高濃度蓄積を目的に、経時変化を示した。10時間程度にわたってH₂O₂濃度は増加し、10時間後には生成量は0.8wt%まで、濃縮することができた。一方、10時間を境にH₂O₂

生成速度は激減し、24 時間まで反応を行なったが、最終的な H_2O_2 量は 1wt%程度であった。 H_2O_2 合成では生成した H_2O_2 による H_2 の酸化反応を生じるので、 H_2O_2 生成速度が大きく低減する理由の一つには、 H_2O_2 濃度が高くなると、 H_2O_2 は H_2 の酸化を生じ、消費されることが考えられる。一方、反応は強酸性雰囲気であることから、反応中に触媒成分が溶出し、失活する可能性も考えられる。Fig. 3 中には反応開始後、10 時間後に触媒を 1.5g 追加した系

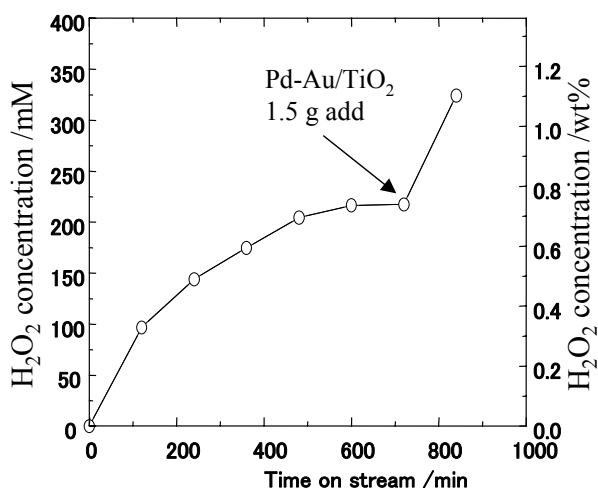


Fig. 3 Pd-Au/TiO₂ 触媒における H_2 からの H_2O_2 合成における H_2O_2 濃度の経時変化

での H_2O_2 量の変化も示した。大変興味あることに H_2O_2 生成速度は新しい触媒の追加で回復し、反応初期とほぼ同じ生成速度を得ることができた。そこで、 H_2O_2 生成速度の激減は単に H_2 の H_2O_2 による酸化反応が進行するのみでなく、触媒の失活の影響も大きいことがわかる。反応条件と触媒との接触方式をさらに、工夫することで、高濃度への蓄積も可能になると期待される。また、Pd-Au の粒子サイズが過度に小さくなると、失活しやすくなるので、Fig. 2 に示すように粒子サイズが小さくなると、失活の影響が大きく、 H_2O_2 生成速度は低下するものと考えられる。そこで、粒子サイズには最適値があり、最適値は 20nm 程度であることがわかる。

b) Pd-Au ナノコロイド触媒の調製と H_2O_2 生成活性

前節で、議論したように、粒子サイズは H_2O_2 の直説法において重要な影響があり、粒径を制御した触媒系の開発が要求される。担持触媒では粒子サイズの精密な制御は困難であることから、本研究ではナノコロイドを用い、ナノコロイド中での Au と Pd の所在制御を検討した。Fig.4 には液相還元法で、調製した Pd-Au(50:50mol 比)コロイドの TEM 観察結果をしめした。図に示すように、球形をした金属ナノコロイドの合成に成功し、粒径もわずかな分布はあるものの、10 ~ 20 nm の粒径を持っており、ほぼ、形状のそろった粒子を得ることができた。そこで、コロイドを用いることで、過酸化水素生成活性向上が期待される。

まず 50 mol%金パラジウムコロイダル触媒の反応条件の最適化を

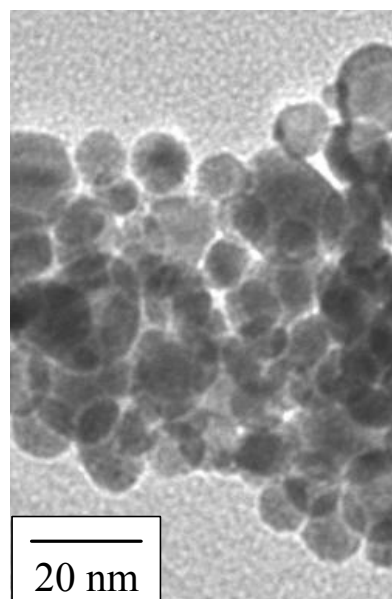


Fig.4 調製した Pd-Au ナノコロイドの TEM 観察結果

検討した。Fig.5 には反応温度と過酸化水素生成速度および選択率の関係を示した。従来の Pd-Au/TiO₂ 触媒では 10℃で最も大きな H₂O₂ 生成速度を得ることができたが、ナノコロイドでもほぼ同じ傾向を示し、Fig.5 に示すように、生成速度・選択率ともに 10 °C前後がもっとも高く、最適な反応温度ということがわかる。温度が高くなると、生成速度・選択率ともに減少するが、この原因は過酸化水素の分解速度が高くなるためと考えられる。以上より、ナノコロイドでも最適の反応温度は 10℃であり、この温度で、反応条件をさらに最適化した。

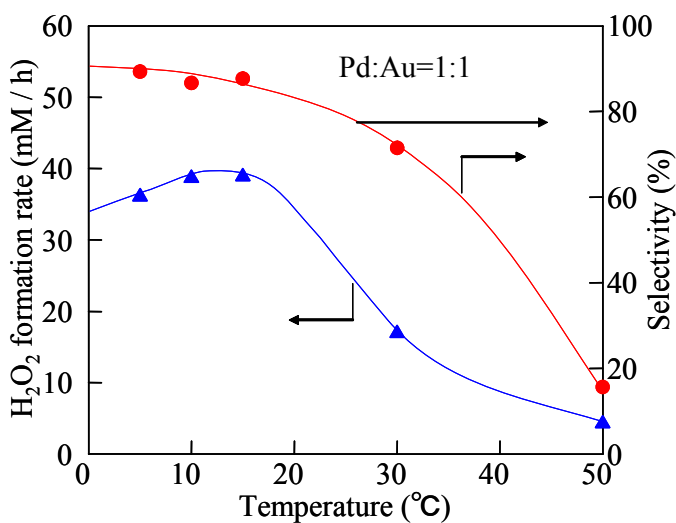


Fig.5 Pd-Au ナノコロイド触媒における反応温度と過酸化水素生成速度および選択率の関係

Fig.6 には硫酸濃度と過酸化水素生成速度および選択率の関係を示した。Fig.6 に示すように、H₂O₂ 生成速度および選択率は H₂SO₄ 濃度つまり、pH の低下とともに向上し、0.2 ~ 0.4 M の時に最大となることがわかる。これは、硫酸の量が少ない場合には、H₂O₂ は不安定で、水素化分解が起こりやすく、逆に硫酸の量が多い場合には、金属の溶出が起こるので、触媒が失活するためと考えられる。以上の結果から、添加する硫酸の最適な濃度は 0.368 M であることがわかった。

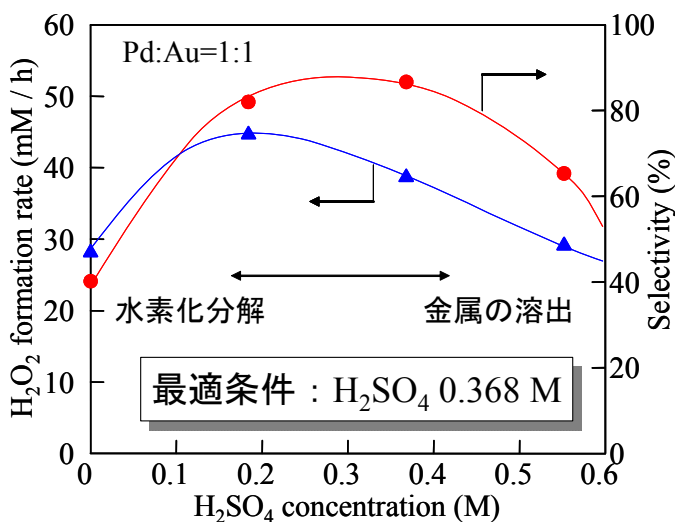


Fig.6Pd-Au ナノコロイドによる H₂O₂ 合成に及ぼす硫酸濃度と過酸化水素生成速度および選択率の関係

以上より、最適の反応条件が確立したことから、Pd-Au ナノコロイドの Pd 含有量が H₂O₂ 生成速度に及ぼす影響を検討した。従来の TiO₂ に担持した触媒系では Pd:Au=56 :46 (モル比) において最も大きな H₂O₂ 生成速度が得られたが、コロイドでは最適組成が変化すると考え、組成の影響を再度検討した。Fig.7(a)~(c)には H₂O₂ 生成速度、H₂O₂ 選択率および H₂ 転化率に及ぼす Pd 含有量の影響を示した。大変興味あることに、従来の TiO₂ 担持触媒とは大きく異なる Pd 含有量依存性を示すことがわかった。H₂O₂ 生成速度は Pd 含有量の増加とともに増加し、Pd 濃度 75%前後の狭い濃度範囲で、特異的に生成速度、選択率が極大をとることがわかった。特に、Pd 濃度 75%での選択率は 99.84%

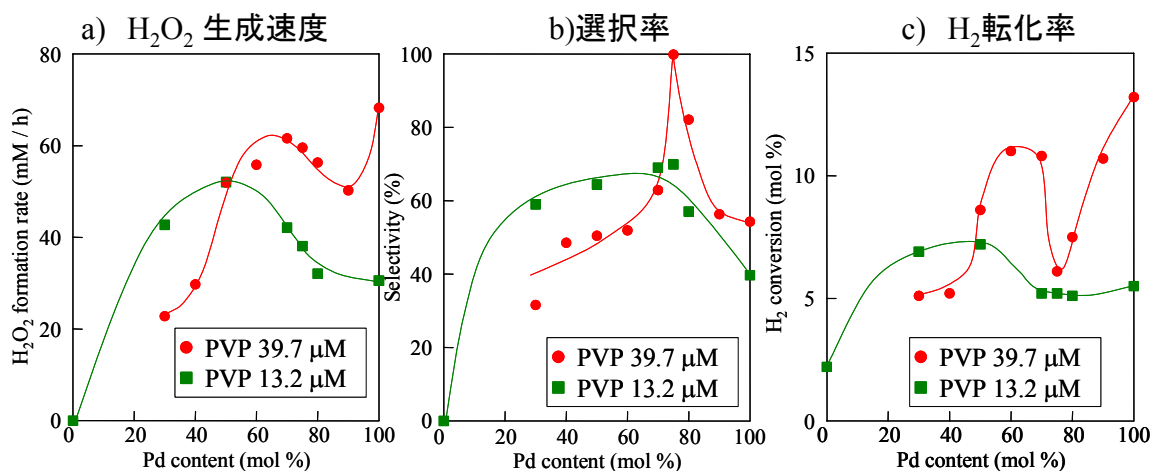


Fig.7 Pd-Au ナノコロイドにおける H₂O₂ 生成速度、H₂O₂ 選択率および H₂ 転化率に及ぼす Pd 含有量の影響。図中には2つの分散剤についての結果を示す。

と特異的に高くなった。Pd 量が 70 %以下については、静置した条件で時間の経過とともに黒い沈殿が生じることが過酸化水素生成速度および選択率の低下の一因と考えられる。一方、H₂ 転化率もきわめて強い Pd 濃度依存性を示し、H₂O₂ 生成速度が最も大きくなった Pd 濃度 75mol%で最も低くなった。このように Pd-Au 合金ナノコロイドで非常に狭い領域に、特異的に H₂O₂ 生成に活性な組成が存在するという興味ある結果が得られた。そこで、このような特異組成の発生する理由を検討するために、表面組成を XPS にて分析した。

Fig.8 にはバルクの Pd 濃度と XPS で分析した表面の Pd 濃度の関係を示した。表面 Pd 濃度いずれの組成においてもバルク Pd 濃度に比べると表面では Pd リッチになっていることがわかる。とくに、Pd バルク濃度が 60mol%以下では表面組成との差が2倍と大きく異なることがわかる。また、Fig.7 に示したバルクの Pd 濃度 75 mol%で選択率が特異的に高くなったが、この組成では表面組成も特異的な値をとり、バルク濃度 75%で表面での Au の濃度は 84%ともっとも大きくなっており、Pd リッチの表面に存在する Au の割合が最も大きくなることがわかった。すなわち、本研究で調製したナノコロイドは内側が Au リッチ、外側が Pd リッチの構造をとり、Pd リッチの表面に存在する Au の量が最も高くなる時に H₂O₂ 生成に対する高い選択性が発現することがわかった。このような Au 濃度

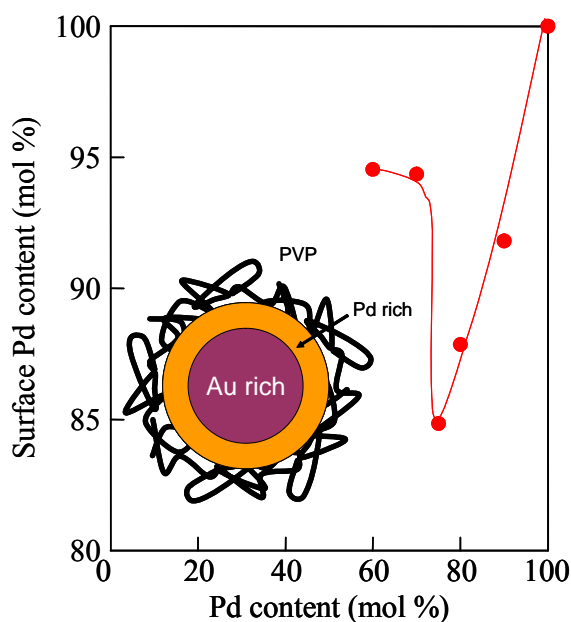


Fig.8 バルクの Pd 濃度と XPS で分析した表面の Pd 濃度の関係

が高くなる組成は狭い範囲であり、この結果、Fig.7に示すように狭いPd濃度範囲において特異的にH₂O₂に対して高い選択性を示す組成があるものと推定される。いずれにしても最適なPd-Au 2成分系ナノコロイドのバルク組成は75mol%であることがわかったので、この組成についてさらに詳細な検討を行った。

ナノコロイド触媒では分散剤を用いて、粒子の凝縮を抑制しており、分散性を維持することが反応を維持する上では重要である。そこで、本研究ではナノコロイド触媒について、分散剤であるポリピロリドン(PVP)濃度の影響を検討した。Fig.9にはH₂O₂生成速度と、選択率のPVP濃度依存性を示した。Fig.9に明らかのようにPVPもH₂O₂生成速度および選択率に大きな影響を及ぼし、40μM添加時に最も大きくなることがわかった。このときのH₂O₂生成速度は60mmol/hと従来の研究においては最も大きな値であり、ナノコロイドがH₂O₂の生成において優れた活性を有する触媒になることがわかった。PVPが少ないと、黒色の沈殿が生成しやすいことから、コロイドの凝縮を生じやすいものと考えられる。一方、PVP量が過剰になるとPd-Auコロイド表面の分散剤の厚さが厚くなるので、H₂およびO₂が活性点に吸着できず、活性が低下したと推定される。以上より、コロイドの分散剤にも最適値が存在し、40μMが本研究で調製したPd-Auにおいては最適であることがわかった。

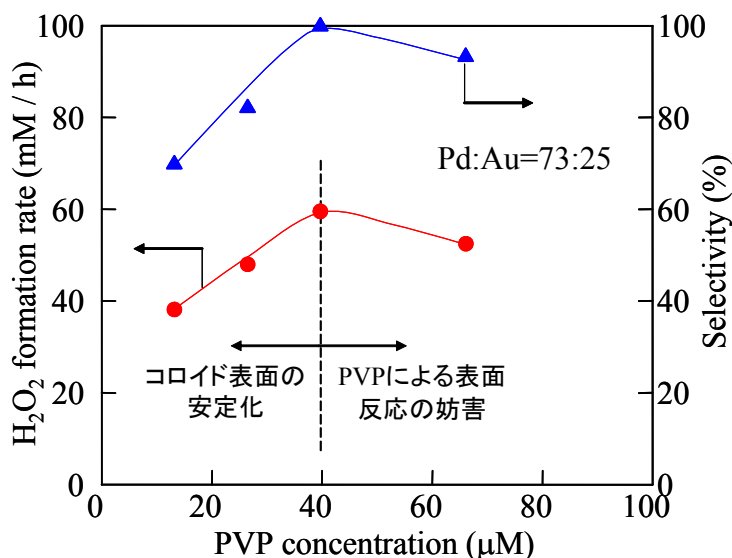


Fig.9 Pd-Au ナノコロイド触媒における、分散剤であるポリピロリドン(PVP)濃度の影響

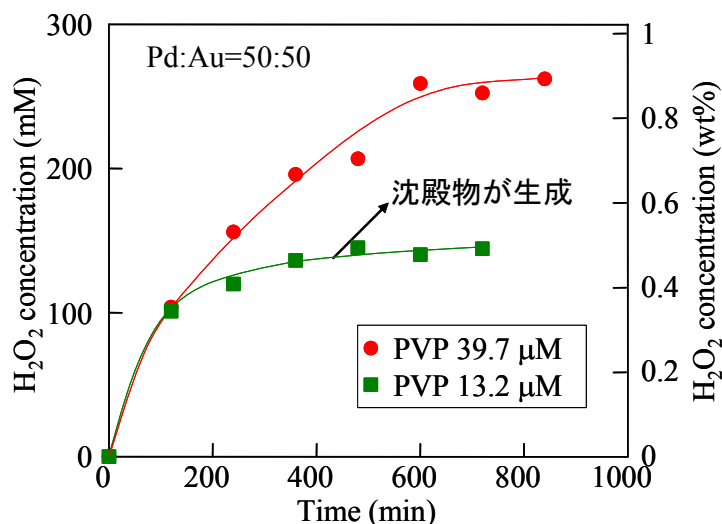


Fig. 10 Au-Pd ナノコロイド上でのH₂O₂生成における経時変化

本研究では過酸化水素の蓄積も目的としているため、長時間反応を継続し、実験を行った。Fig.10には過酸化水素濃度の経時変化を示した。PVP量が少ない条件では、2時間以降はH₂O₂生成は認められず、約140 mMしか蓄積できなかった。この条件では、

反応後、沈殿物が生成し、触媒の活性が低下したと考えられる。しかし、PVP 量が多い条件では、10 h 触媒の反応活性を維持することができ、約 260 mM, 0.88 wt% の高濃度蓄積を達成できた。この結果から、コロイドの安定性が高濃度蓄積に重要であることがわかった。よって、PVP 量や Pd 濃度を調整することにより、より高濃度の蓄積が可能と考えられる。

次にコロイド作製時における触媒の還元速度もコロイドの安定性や表面の Pd 濃度に影響をおよぼすと考え、より還元力の高いヒドラジンや水素化ホウ素ナトリウムを用いたコロイダル触媒の調製を行った。Table 1 には、シュウ酸、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウムをコロイド調製の還元剤として用いて、調製した触媒の H₂O₂ 生成速度および選択率、水素転化率、表面 Pd 濃度をまとめた。Table 1 からヒドラジンを触媒の還元剤として用いると、H₂O₂ 生成速度はさらに向上し、75.76 mM/h という最も高い過酸化水素生成速度を達成した。このことから、ヒドラジンを還元剤として調製したコロイダル Pd-Au 触媒は H₂O₂ 生成に対し、非常に高活性な触媒になることが明らかになった。水素化ホウ素ナトリウムを触媒の還元剤として用いると、H₂O₂ 生成速度は逆に低下した。ヒドラジン・水素化ホウ素ナトリウムを触媒の還元剤として用いた場合には、表面の Au 濃度はシュウ酸を用いた場合よりも高くなっており、バルクの Pd 濃度を再度、詳細に検討することで、さらに反応活性の向上が期待でき、次年度以降で、検討する予定である。ところで、Table 1 に示すように、H₂O₂ の生成速度はヒドラジンを還元剤とすると最も大きくなったが、選択性が低いことから H₂O₂ の収率からはシュウ酸を還元剤とした触媒のほうが良好な結果を与え、H₂O₂ 収率は約 6 % となった。これは本研究での直接法での H₂O₂ 収率の最終目標値とした 5% を超過する結果である。

Table 1 触媒調製に用いる還元剤を変えた場合の H₂O₂ 生成活性への影響

調製に用いる還元剤種	生成速度 (mM/h)	選択率 (%)	H ₂ 転化率 (%)	表面 Pd 量 (mol %)
C ₂ H ₄ O ₂ ·2H ₂ O	59.56	99.84	6.1	0.84
N ₂ H ₄	75.76	78.48	7.7	0.79
NaBH ₄	40.44	37.92	8.6	0.68

Pd 量 75 mol%, PVP 39.7 μm, NaCl 84 mM, H₂SO₄ 0.368 M

以上より、本年度の検討で、おもに Pd-Au 系のナノコロイドを中心に H₂ からの O₂ 酸化による H₂O₂ 生成について検討を行ったところ、反応条件を最適化したことで、H₂O₂ の選択性が大きく向上でき、ほぼ 100% の選択性で、H₂O₂ を生成でき、また粒子サイズを制御したことで、H₂ の転化率も従来の 3% 程度から約 2 倍の 6% まで向上できたことから、H₂O₂ 収率は大きく向上でき、5% を凌駕するという大きな過酸化水素の収率の達

成が行えることがわかった。ところで、アントラキノン法に比べて、直説法による H_2O_2 合成では高濃度の H_2O_2 が得にくいという課題がある。そこで、本研究では最も大きな収率を示した Pd-Au ナノコロイド触媒を用いて、 H_2O_2 の蓄積を検討した。Fig.11 には、 H_2O_2 濃度の経時変化を、Pd-Au/ TiO_2 触媒と比較して示した。従来の研究ではコロイド触媒は反応初期には大きな H_2O_2 生

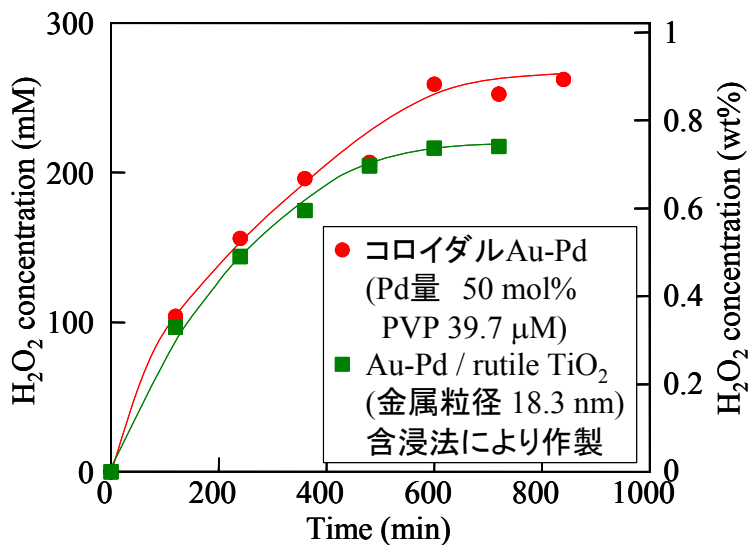


Fig.11 Pd-Au ナノコロイド触媒を用いた H_2O_2 濃度の経時変化の比較

成速度を示すものの、生成速度は反応時間とともに低下し、最終的に蓄積できる H_2O_2 濃度は Pd-Au/ TiO_2 触媒のほうが高かった。しかし、Fig.11 に示すように、PVP 量を最適化したナノコロイドは優れた活性を長期にわたって安定に維持することができ、従来の Pd-Au/ TiO_2 触媒より高い H_2O_2 濃度である 0.9wt% に、約 8 時間後に到達することがわかった。これは PVP 量を過剰としたことで、コロイドの凝縮が抑制されたことに加え、逆反応が抑制されたためと推定される。

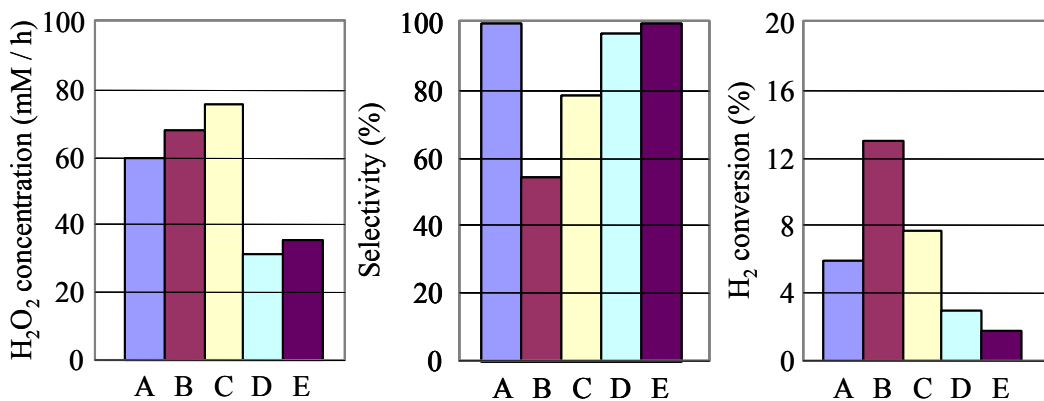
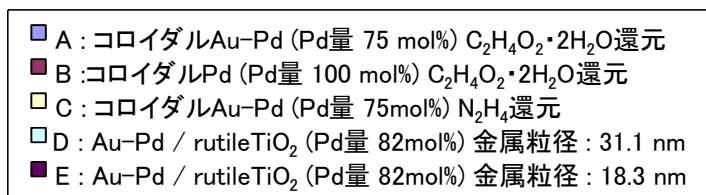


Fig.12 従来検討してきた触媒およびナノコロイド触媒の H_2 の O_2 による直接酸化の転化率および収率

Fig.12には従来検討してきた触媒およびナノコロイド触媒のH₂のO₂による直接酸化の転化率および収率を比較した。コロイダルPdは大きな水素転化率である12%という高い値を有しており、水素の活性化に優れることがわかる。しかし、従来から知られているようにPdはH₂O₂の分解にも活性が高く、H₂O₂生成速度はヒドラジンで還元して得たPd-Auナノコロイドが最も高活性であった。そこで、次年度以降で、ナノコロイドについてさらに詳細に検討することで、H₂O₂収率をさらに向上させることが可能になると推定される。コロイド触媒は大きなH₂O₂生成速度を有するものの、H₂O₂の逆反応を生じ易く、次年度以降で、生成したH₂O₂の分解反応を抑制し、高濃度のH₂O₂を生成できる反応条件を確立する必要がある。

c) 担持触媒の水素吸着状態の検討

a)で述べたように、TiO₂担体の結晶相および粒子サイズはH₂O₂生成速度に大きな影響を及ぼすことがわかった。そこで、本研究では担体結晶相の影響および構造解析をH₂-TPDを用いて行った。

Fig.13にはH₂-TPDに及ぼす担体TiO₂相の影響を示した。Pd-Auの吸着水素は低温で脱離する反応活性な水素と高温で脱離する比較的、強く吸着して反応しにくい2種類の水素があることがわかっている。Fig.13に示すようにTiO₂上に担持されたPd-Auは低温で脱離する水素量が多く、脱離温度、および脱離量は用いるTiO₂担体の結晶相により、変化した。最も活性の高かったルチルTiO₂を担体とすると、全体のH₂脱離量は低下するものの、低温で脱離するH₂量が最も大きくなった。そこで、ルチルTiO₂では、担体酸化物の小さい表面積を反映して、金属の分散度が小さくなるので、H₂の吸着量は減少するものの、低温で脱離する活性な水素量が増加するので、優れたH₂O₂生成活性を与えると推定される。

次に、Pd-Auの合金組成がH₂の吸着状態に与える影響を検討した。Fig.14にはルチルTiO₂において種々のPd-Au触媒においてH₂-TPDのPd含有量依存性を示した。明らかなように、Pd含有量に依存して、低温での水素の脱離量が大きく変化した。Pdのみは最も水素の脱離量は多いが、低温での水素の脱離量は少なく、Auは低温での水素の割合は多いものの

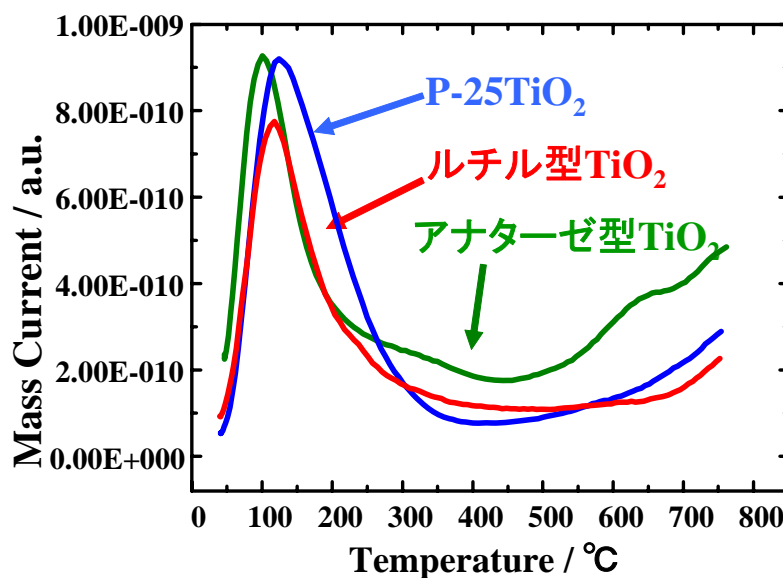


Fig.13 Pd-Au 触媒の H₂-TPD に及ぼす担体 TiO₂ 相の影響

水素の吸着量は少ない。そこで、活性と考えている低温で脱離する水素量は最も大きな H_2O_2 生成速度を示した Pd-Au=54:46 (mol 比) において最も顕著になることがわかった。以上より、 200°C 以下の低温で脱離する水素量が多き触媒ほど、大きな H_2O_2 生成速度を有することは明らかであり、Pd のバルク組成および TiO_2 担体酸化物により、低温水素量を制御することで、活性の向上が期待できる。

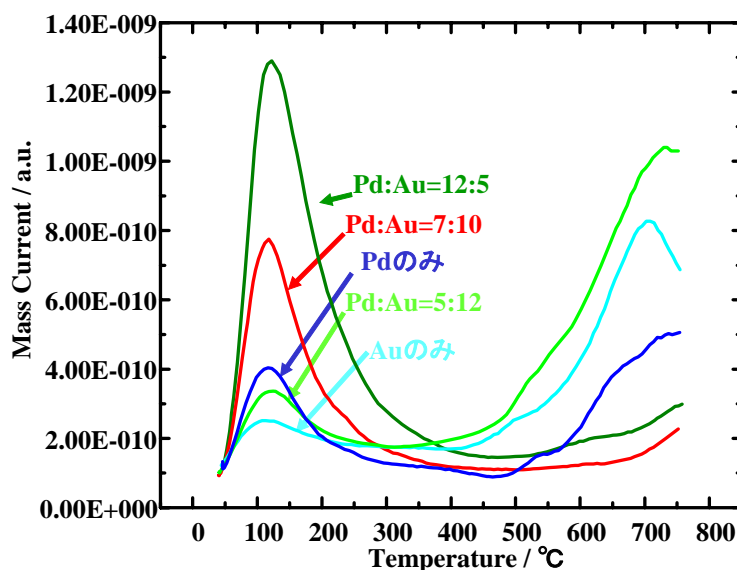


Fig.14 ルチル TiO_2 において種々の Pd-Au 触媒において H_2 -TPD の Pd 含有量依存性

エ) 結 論

18年度の検討により、組成と反応条件を最適化した Pd-Au ナノコロイドを用いると、 H_2O_2 収率 6% という当初の目標を凌駕する大きな収率を得ることができた。しかし、本年度の中條グループ (昭和電工) および加藤グループ (三菱ガス化学) との共同研究により、本プロセスを実用化するためのいくつかの大きな課題が明確になった。つまり、

- 1) 酸化剤としては空気を用いる必要があり、現在の原料組成は適当ではないので、工業プロセスを目指すのであれば、酸素分圧を下げる必要がある。
- 2) H_2 分圧は爆発限界外にする必要があり、現在よりさらに下げる必要がある。またこれに伴い現在は常圧系であるが、10 気圧程度に加圧を行う必要がある。
- 3) 最終的には H_2 の利用効率においてアントラキノン法と比較する必要があるが、一段法では酸化剤に空気を用いるので、リサイクルを行えず、ワンパス収率をさらに向上する必要がある。
- 4) 社会的に必要な H_2O_2 濃度は最低でも 5% であることから、50% 程度まで濃縮する必要があり、このために、生成した H_2O_2 を生成系から抽出する機構を導入した新しい反応場の設計が必要である。

以上のような課題が明確になったことから、次年度以降は、これらのより工業的に適した条件での H_2O_2 合成を検討する必要があり、触媒の開発とともに反応系を設計し、抽出機能を有する触媒プロセスへの展開を図る必要があることがわかった。

【参考文献】

- 1) G. Gorr, W. Kunkel, O. Weiberg, in *Ulman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, 1989, Vol. A13 pp.443-466.
- 2) S. Chinta, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 2004, 225, 249.
- 3) P. Landon, P.J. Collier, A.J. Papworth, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Chem. Comm.* 2005, 2058.
- 4) J.K. Edwards, B.E. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *J. Catal.*, 2005, 236, 69.
- 5) M. Okumura, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *Chem. Lett.*, 2003, 32, 822 ()
- 6) T. Ishihara, Y. Ohura, S. Yoshida, Y. Hata, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Y. Appl. Catal.*, 2005, 291, 225.
- 7) T. Ishihara, Y. Hata, Y. Nomura, K. Kaneko, and H. Matsumoto, *Chem. Lett.*, in press

(1-2) 水溶性ヒドリド錯体による過酸化水素直接合成法の開発

(業務分担責任者：九州大学未来化学創造センター 小江誠司)

ア) 目的

過酸化水素は比較的少量のエネルギーで酸化剤として作用することができるだけでなく、副生成物が水のみであるため、環境への負荷は少ない。過酸化水素はまさに人類が必要としている酸化剤といえる。現在、環境問題に悩まされている地球の将来を見据えて過酸化水素を酸化剤として工業的に利用することが求められているが、実現に至っていない。その主な原因の1つとして過酸化水素の製造コストが高いことが挙げられる。現在の過酸化水素の製造法にはアントラキノン法が用いられている。水素と酸素を原料としているが触媒反応ではないため、工程数の増加は避けられず、結果的にコストの上昇につながっている。そのため、水素分子と酸素分子から過酸化水素を直接合成する触媒の開発が望まれている。

これまでに不均一系触媒によって過酸化水素を合成した例^[1-3]が報告されているが、非常に微量でしか過酸化水素を検出できていないため、実用化は難しいと考えられる。また Zudin、Likholobov および Yermakov らは Pd、配位子 PPh₃ から成る金属錯体を均一系触媒として用いて過酸化水素の合成に成功している⁴。しかし、この触媒の活性は他の触媒のそれと比較すると非常に低いため工業的に応用できない。また副生成物として CO₂ を排出するので環境に優しいとはいえない。

本研究では Rh 錯体を触媒とした水中での過酸化水素直接合成システムの開発を目的とする (図1)。

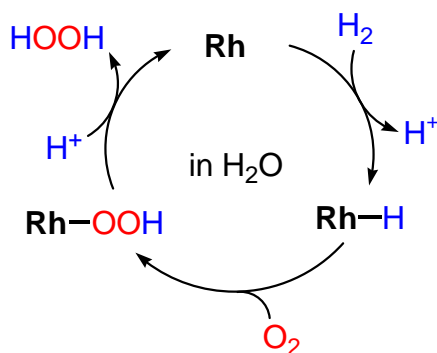


図1. 本研究で提案する過酸化水素の触媒的 direct 合成法

イ) 戦略

本研究では、水中で Rh 錯体と水素との反応によりヒドリド種を生成した後、酸素との反応によりヒドロペルオキシ種に変換する。次いで水中に存在するプロトンとヒドロペルオキシ種との反応により過酸化水素が生成する。この触媒反応のメカニズムにおいて鍵となるヒドリド種とヒドロペルオキシ種の直接観測を行うため、(1) H₂ の代わり

に定量性の高いヒドリド剤 NaBH_4 を使い、(2) ヒドロペルオキシ錯体を観測するため非プロトン性溶媒 (CH_3CN) を用いる (図2)。

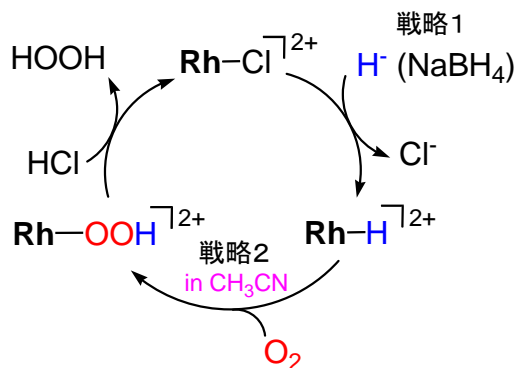
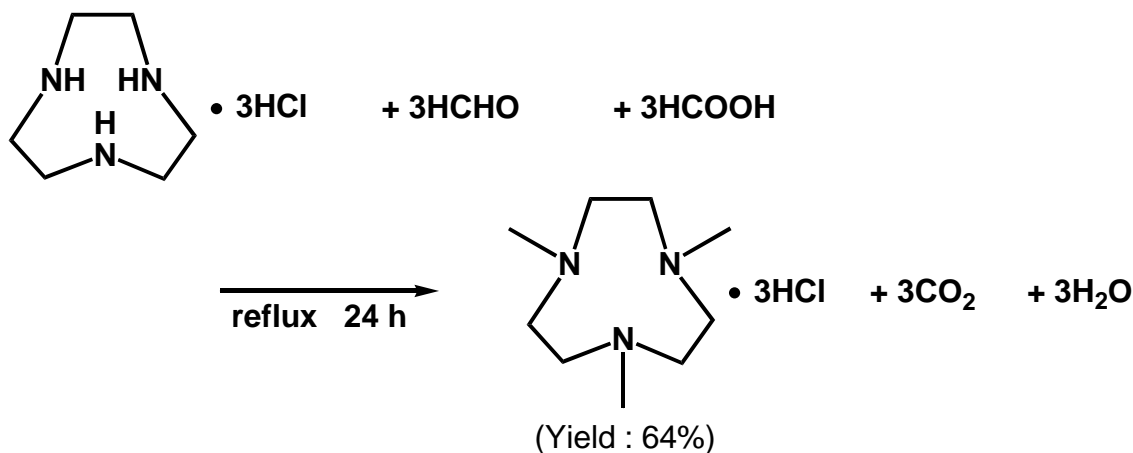


図2. 研究戦略

ウ) 合成

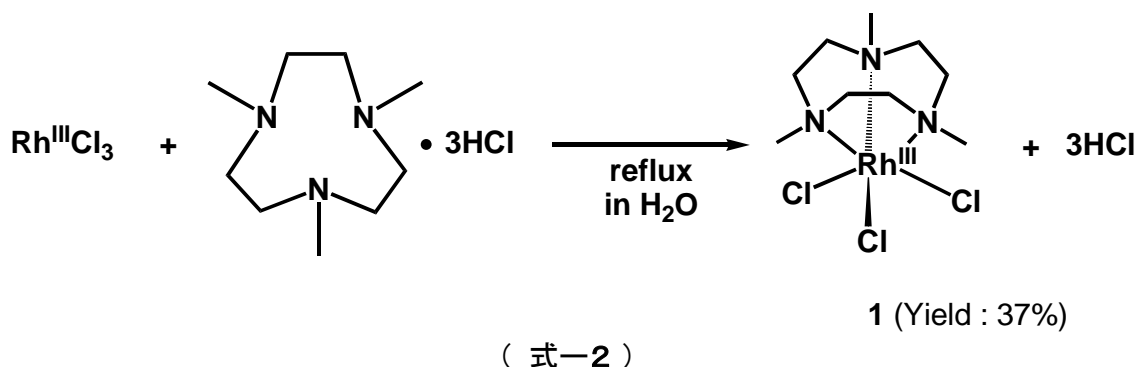
3.1 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane ($\text{Me}_3\text{tacn}\cdot 3\text{HCl}$)の合成⁵



(式-1)

1,4,7-triazacyclononane ($\text{tacn}\cdot 3\text{HCl}$) 5.004 g (20.99 mmol) を 25 mL のぎ酸に溶かし、パラホルムアルデヒド 3.173 g (105.8 mmol) を加え、24 時間還流した。その後で溶媒を留去した。エタノールを加え、析出した沈殿を吸引濾過した。(収量 3.755 g, 64%) $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, in D_2O , referenced to TSP): d・2.881 (s, 9H, N- CH_3), 3.381 (s, 12H, N- CH_2 - CH_2)。

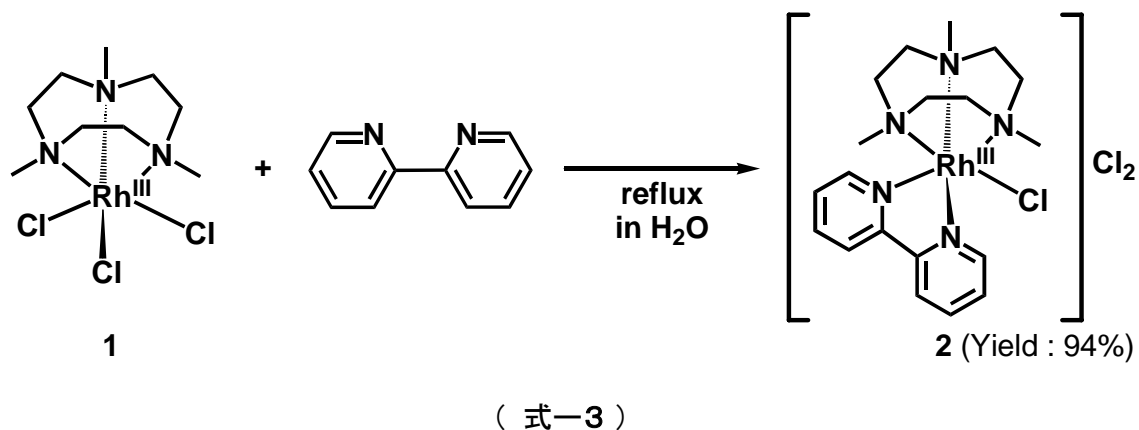
3.2 [Rh^{III}Cl₃(Me₃tacn)] (1)の合成



Me₃tacn·3HCl 0.3410 g (1.203 mmol)と Rh^{III}Cl₃ 0.2265 g (1.083 mmol)を H₂O 15 mL に溶かし、Ar 下で 12 時間還流した。析出した黒色沈殿を自然濾過により除去し、ろ液を減圧濃縮した。得られた固体をメタノールで洗浄して、浮遊物を吸引濾過した。(収量 0.1522 g, 37%)

¹H NMR (300 MHz, in DMSO-*d*₆, referenced to TMS): δ 2.858 (s, 9H, N-CH₃), 2.964-3.057 (m, 6H, N-CHH-CHH), 3.106-3.198 (m, 6H, N-CHH-CHH)。

3.3 [Rh^{III}Cl(Me₃tacn)(bpy)]Cl₂ (2·Cl₂)の合成



[Rh^{III}Cl₃(Me₃tacn)] 0.2147 g (0.5650 mmol)と 2,2'-bipyridine (bpy) 0.1323 g (0.8475 mmol)を Ar 下で水中で 12 時間還流した後、減圧濃縮により黄白色の固体を得た。(収量 0.2468 g, 94%)

¹H NMR (300 MHz, in D₂O, referenced to TSP): δ 2.250 (s, 3H, N-CH₃), 3.290 (s, 6H, N-CH₃), 7.990-8.034 (t, 2H, N-CH-CH), 8.445-8.497 (t, 2H, N-CH-CH-CH), 8.691 (d, 2H, N-CH), 9.320 (d, 2H, N-CH-CH)。

エ) 結果と考察

[Rh^{III}Cl(Me₃tacn)(bpy)]Cl₂ (2·Cl₂)の合成

^1H NMR と ESI-MS の結果から $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{bpy})]\text{Cl}_2$ の合成が確認できた。ESI-MS では $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{bpy})]\text{Cl}_2$ の 2 価の分子イオンピークが観測できた (図 4)。同位体パターンは計算値とよい一致を示している。

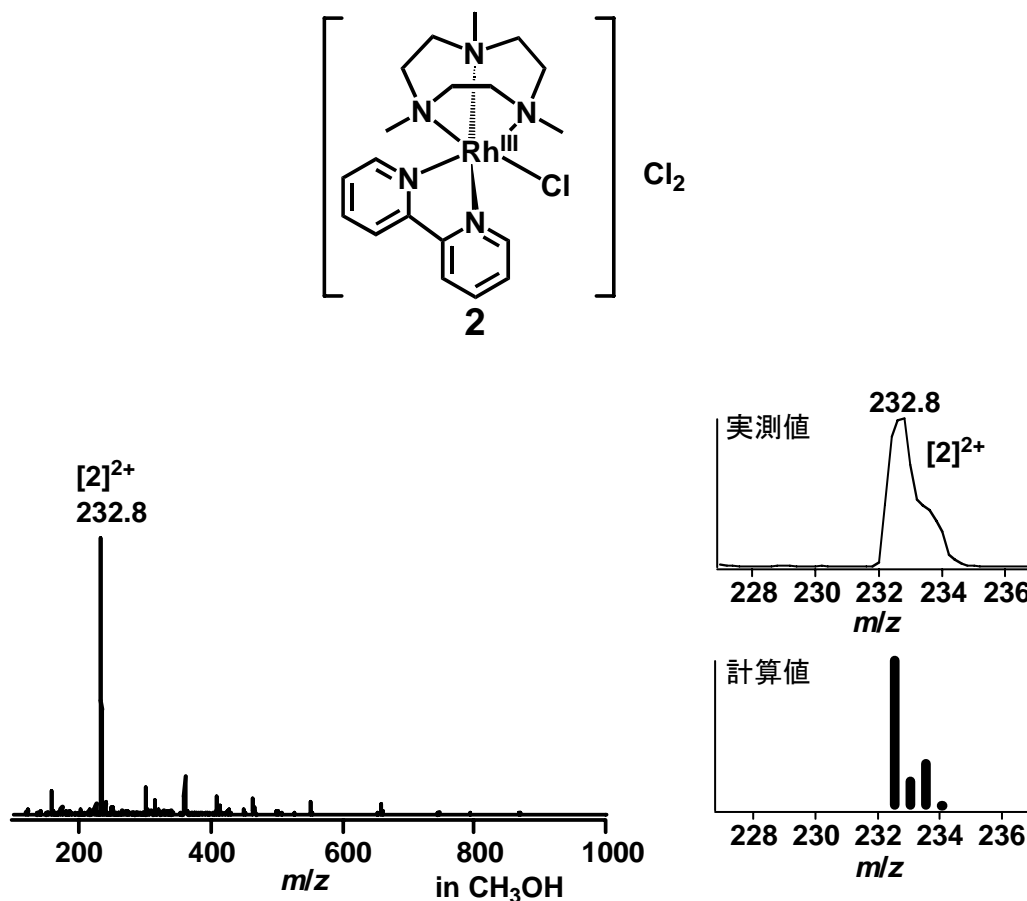


図4. $2 \cdot \text{Cl}_2$ の ESI-MS

5. 参考文献

- (1) Samnta, C.; Choudhary, V.; R. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 73-79.
- (2) Abate, S.; Genti, G.; Perathoner, S.; Pinna, F.; Strukul, G. *Catal. Today.* **2005**, *104*, 323-328.
- (3) Ishihara, T.; Ohura, Y.; Yoshida, S.; Hata, Y.; Nishiguchi, H.; Tanaka, Y. *Appl. Catal.* **2005**, *291*, 215-221.
- (4) Zudin, V. V.; Likholobov, V. A.; Yermakov, Y. I. *kinet. Katal.* **1979**, *20*, 1559-1600.
- (5) Hanke, D.; Wieghardt, K.; Nuber, B.; Lu, R. S.; McMullan, R. K.; Koetzle, T. F.; Bau, R. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4300-4305.

(2) ルチル TiO₂ の液相合成に関する研究

(業務分担責任者：九州大学大学院工学研究院 教授 北條純一)

ア) 研究課題

ルチル型 TiO₂ 上に Au-Pd を担持すると H₂O₂ の分解が抑制されることがわかっており、ルチル型 TiO₂ の H₂O₂ 合成用触媒の担体への応用が期待されている。一般に、加熱によって TiO₂ を結晶化すると、結晶成長により粒径が大きくなるため、比表面積が減少する。

TiO₂ は工業的には硫酸法や塩素法により製造されている。これらの方法では、天然資源を直接原料として用いるため、生成物には不純物を含み、粒径と結晶性が不揃いである。一部の微粒子はアルコキシド法で合成されており、高純度の酸化チタンが得られるが原料が高価であるという問題がある。S. J. Kim らは塩化チタニル(TiOCl₂)水溶液を 100° C 程度で加熱攪拌することにより、結晶性の TiO₂ を合成している。この方法は一段階で TiO₂ 結晶が得られるため、ナノ粒子化に適した合成法である。

本研究では、チタン塩の自己加水分解による TiO₂ 合成において、超音波やマイクロ波により反応場を制御することで、高比表面積なルチル型 TiO₂ の合成を試みた。

イ) 研究結果

a) 超音波による液相反応場制御

液体中に強力な超音波を照射すると小さな気泡が発生し、それが成長し圧縮破壊される時非常に高い温度と圧力が発生する。また、液体中の超音波の振幅振動は数十 nm～数 μm と小さいために、通常の機械的攪拌では不可能なマイクロレベルでの攪拌作用が期待できる。このような特異な超音波エネルギーを利用した化学はソノケミストリーと呼ばれており、セラミックス粉体合成において応用されている。本研究では、チタン塩の自己加水分解プロセスに超音波を導入し、超音波照射の影響を調査した。

合成手順を Fig.1 に示す。チタン源として、TiCl₃、TiOCl₂、TiOSO₄ を用いた。0.5M に調整したチタン水溶液を Ar バブリングした後、Ar 雰囲気中、超音波照射下、70°C で 1h、加

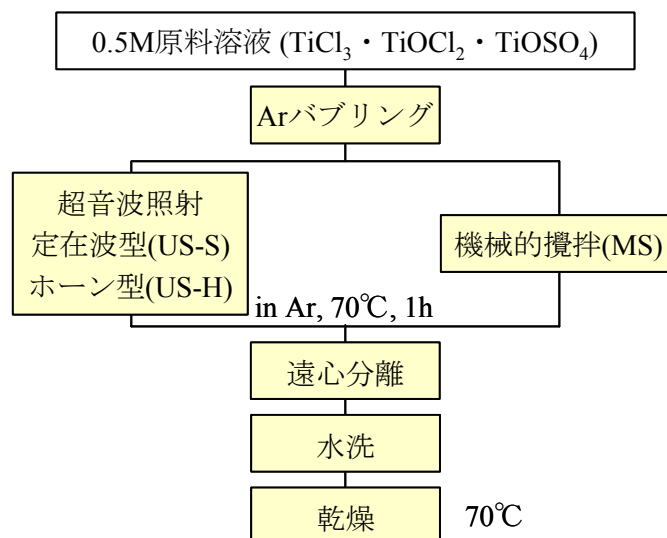


Fig.1 合成フローチャート(超音波照射).

熱した。超音波には定在波型(US-S)とホーン型(US-H)を用いた。比較のため、機械的攪拌(MS)でも合成を行った。反応後、遠心分離、洗浄、乾燥し、得られた粉体を XRD、SEM、N₂吸着による比表面積測定により評価した。また、反応後の溶液に H₂O₂ を添加して Ti 錯イオンを発色させ、吸光度分析により反応率を算出した。

Fig.2 に TiOCl₂ を原料に用いたときの反応率の時間変化を示す。機械的攪拌(MS)、超音波照射(US-S)のいずれにおいても、反応率は 30min で 80%程度まで上昇し、その後ほぼ一定となった。MS と US-S の結果に大きな差異はなく、この系において超音波照射による反応促進がないことが示唆された。

TiCl₃ と TiOSO₄ を原料に用い、70°C で合成を行った。生成物の XRD を Fig.3 に示す。機械的攪拌(MS)、超音波照射(US-S)に関わらず、TiOSO₄ を原料に用いた場合はアナターゼのピークが、TiCl₃ を用いた場合はルチルのピークが確認された。これらのことから、塩の種類によって生成相が変わることがわかった。TiCl₄ を原料に用いた場合の生成物の SEM 写真を Fig.4 に示す。超音波照射の有無に関わらず、針状粒子の凝集体が観察された。いずれも比表面積は約 120m²/g であったことから、TiCl₃ を用いることにより比較的高比表面積なルチル粒子が得られることがわかった。

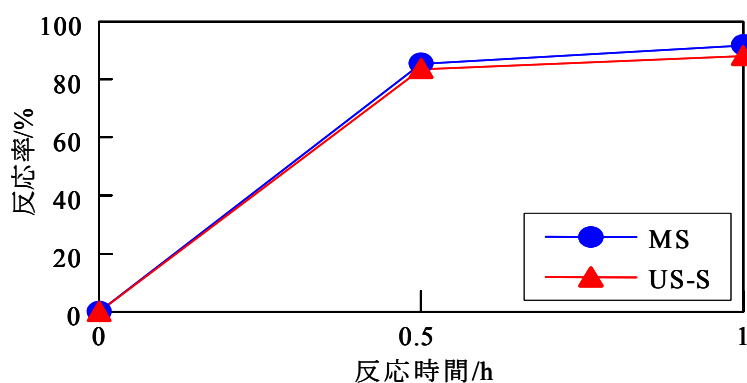


Fig.2 反応率(超音波照射の影響, TiOCl₂).

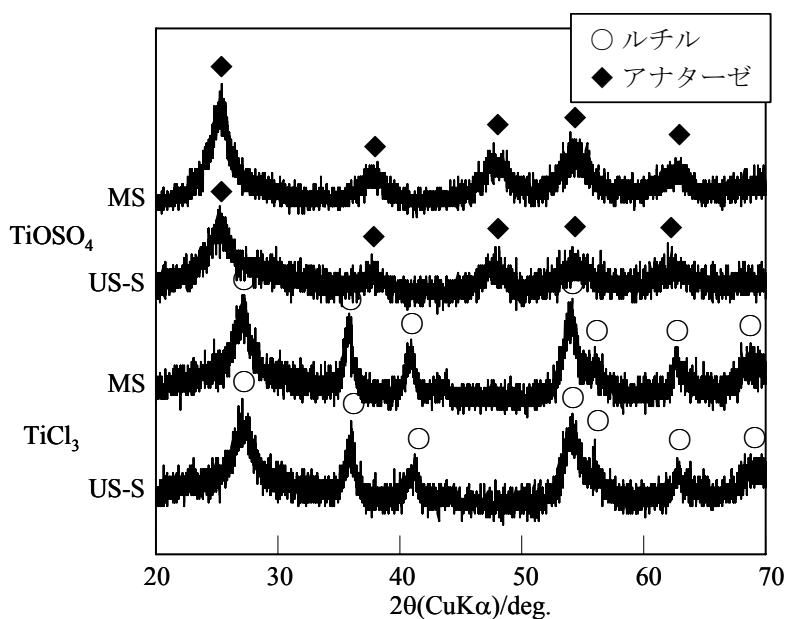


Fig.3 XRD(超音波照射の影響).

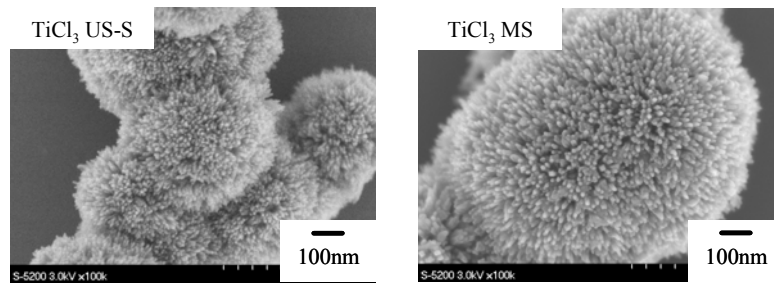


Fig.4 SEM 写真(超音波照射の影響, TiCl_3).

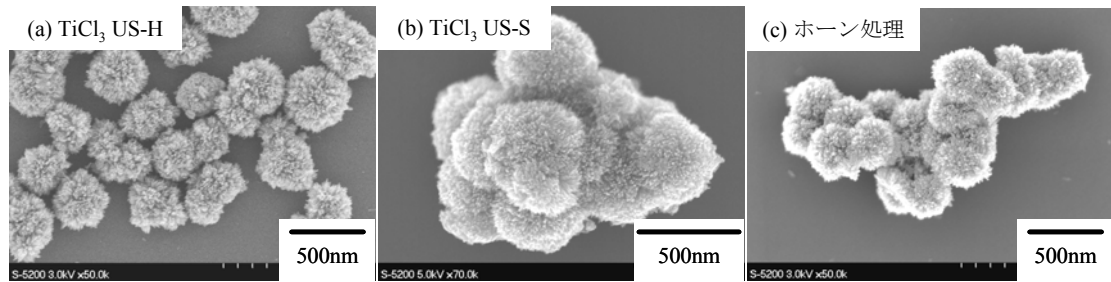


Fig.5 SEM 写真(超音波照射の影響, 超音波の種類).

定在波型(US-S)の超音波照射下で合成した場合、粒子が凝集していたため、分散性の向上を目指して、ホーン型(US-H)の超音波を照射して合成を行った。Fig.5にSEM写真を示す。ホーン型超音波を照射すると、生成粒子は凝集せず、1つ1つが分散していた(Fig.5(a))。これは、ホーン型超音波で発生する進行波が、定在波より物質分散効果が強力であるためと考えられる。そこで、定在波型超音波照射下で合成した凝集粉末(Fig.5(b))を水溶液に再分散させ、ホーン型超音波を照射して分散させることを試みたが、ホーン型超音波照射後も凝集粒子の集合体のままであった(Fig.5(c))。このことから、分散粒子はホーン型を用いた場合の特有の形態であることがわかった。また、定在波型、ホーン型超音波照射下で生成した分散粒子の比表面積はそれぞれ $120\text{m}^2/\text{g}$ と $110\text{m}^2/\text{g}$ であり、粒子の分散による比表面積の増大は認められなかった。

b) マイクロ波による液相反応場制御

水熱合成の加熱法の一つに、マイクロ波加熱がある。マイクロ波は溶液の急速・局所加熱が可能であるため、粉末の生成速度が増加し、微粉末が得られやすいとされている。また、マイクロ波照射により水分子間の水素結合が解離して活性水分子が発生するため、反応性が向上するとも言われている。このような特性を利用して、セラミックス粒子の液相合成にマイクロ波が応用されている。本研究では、 TiOCl_2 の自己加水分解による TiO_2 粒子生成メカニズムについて調査した。また、反応場制御のため、反応にマイクロ波を導入し、マイクロ波照射の影響を調査した。

合成手順を Fig.6 に示す。塩化チタニル(TiOCl_2)の自己加水分解により、 TiO_2 を合成した。 0.5M TiOCl_2 を反応容器に入れ、通常加熱として水浴(70°C)とオイルバス(100°C)を、マイクロ波加熱としてマイクロ波発生装置を用いて加熱した。マイクロ波発生装置には改造した市販の電子レンジと、CEM 社製の MARS5X を用いた。電子レンジを用いた場合は、反応溶液 40ml を 300ml 三角フラスコに入れ、還流冷却管を取り付けて加熱した。MARS5 を用いた場合は、反応溶液 40ml をテフロン反応容器に入れて加熱した。反応後、遠心分離、洗浄、乾燥し、得られた粉体を XRD、TG、SEM、TEM により評価した。また、反応後の溶液に H_2O_2 を添加して Ti 錯イオンを発色させ、吸光度分析により反応率を算出した。

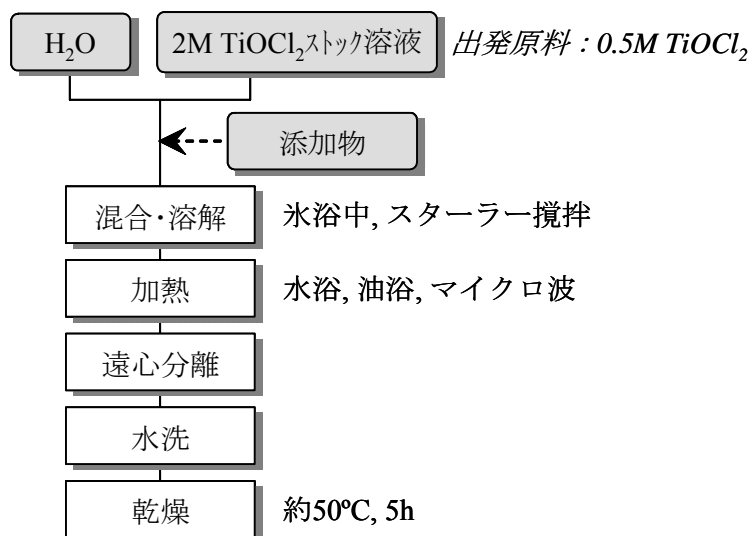


Fig.6 合成フローチャート(マイクロ波照射).

①反応温度と時間の影響

反応温度と時間の影響を調べるため、0.5M TiOCl_2 水溶液を通常加熱により、70°C あるいは 100°C で 1-24h 加熱した。Fig.7 に各温度における反応率の時間変化を示す。いずれの実験でも溶液温度が 70°C 付近に到達する 5-6min 後に白濁が始まり、反応率が上昇した。70°C では 20min で反応率が 90%程度になり、その後、緩やかに上昇したのに対し、100°C の場合は反応時間 15min で反応率がほぼ 100%になった。

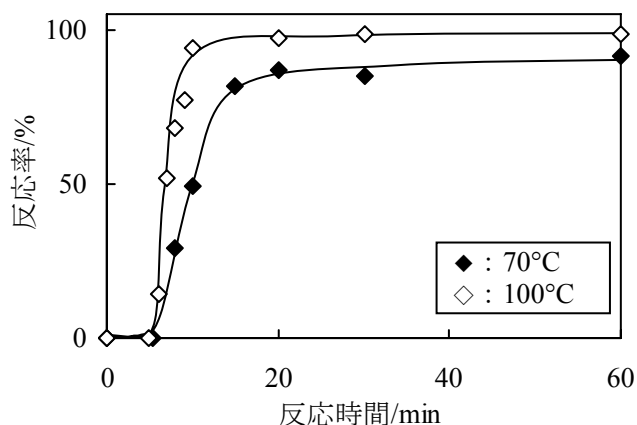


Fig.7 反応率(通常加熱)

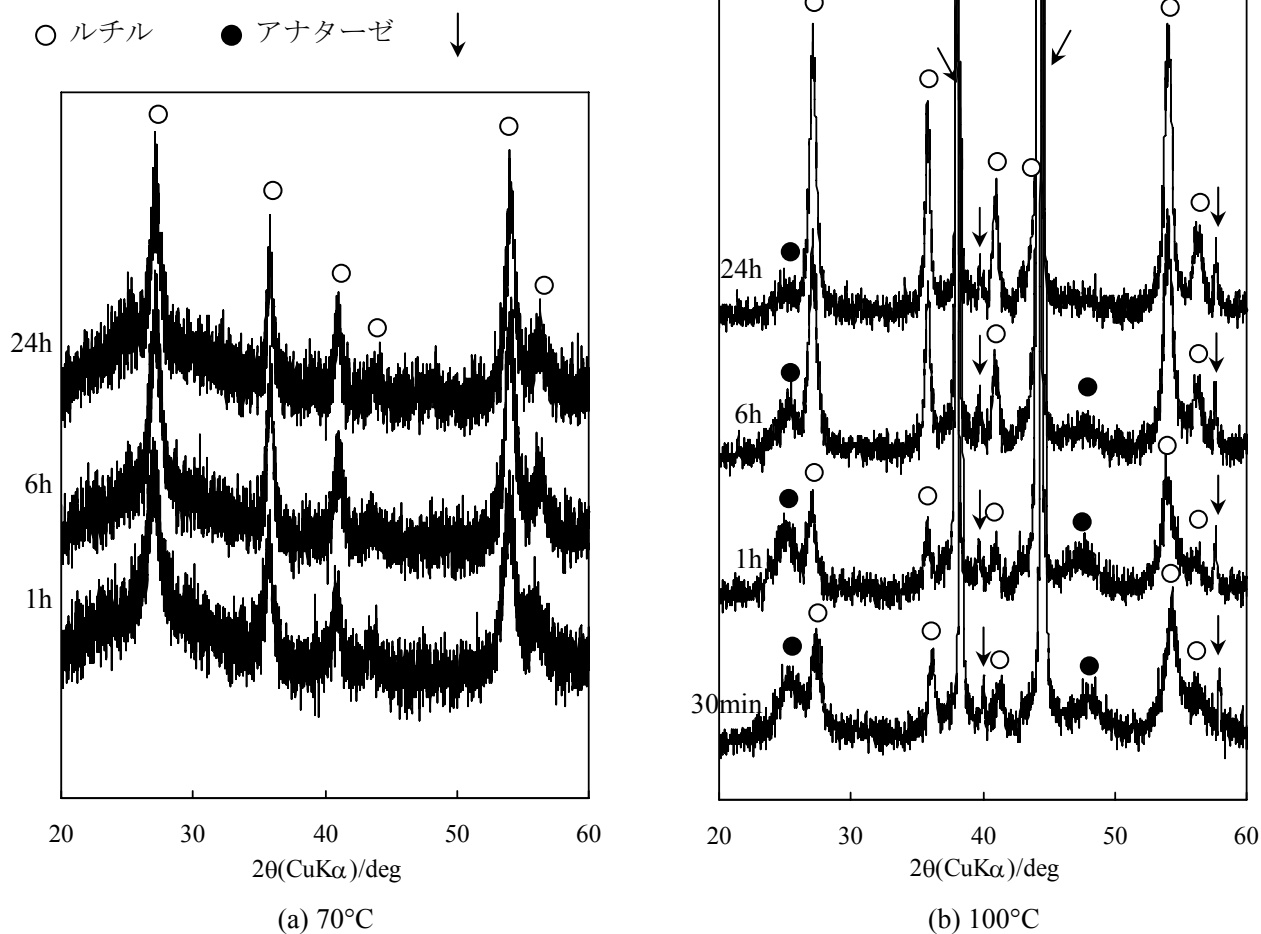


Fig.8 XRD(通常加熱)

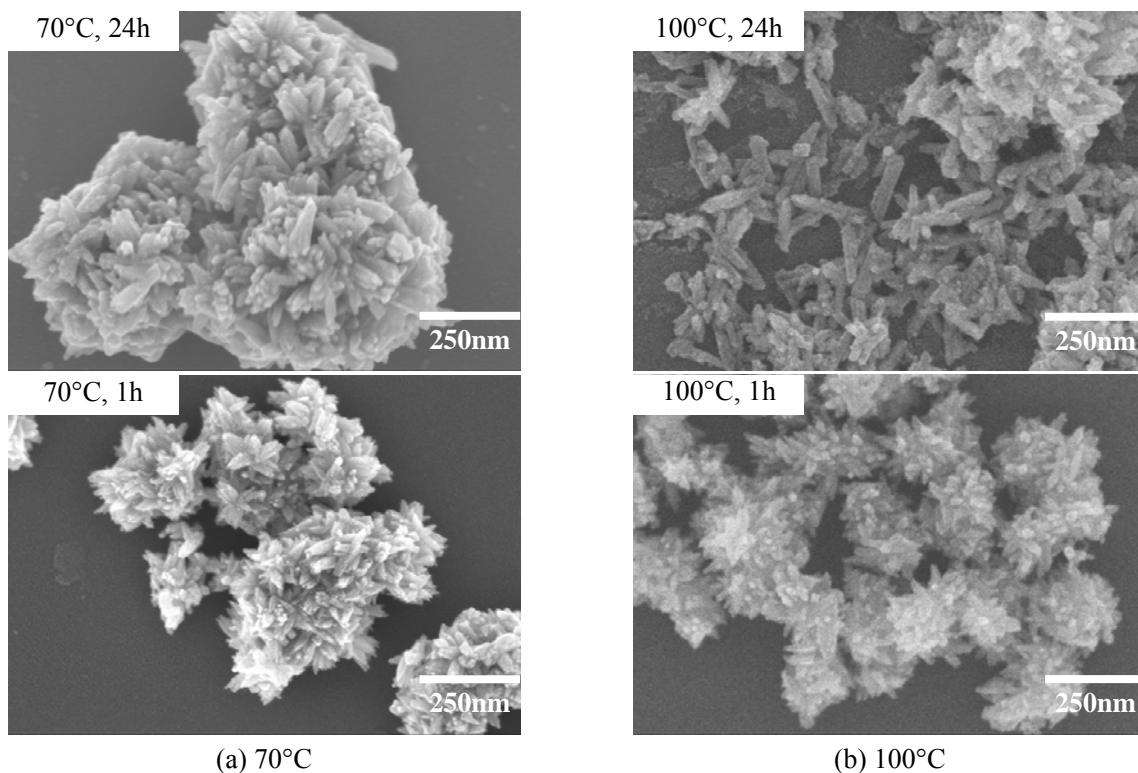


Fig.9 SEM写真(通常加熱, 反応温度と時間の影響).

生成物の XRD と SEM を Fig.8、Fig.9 にそれぞれ示す。XRD より、70°C ではルチルのピークが確認され、反応時間に対してほとんど変化しなかったのに対し、100°C では白濁開始直後の生成物はアナターゼとルチルのピークが確認され、時間とともにルチルのピーク強度が増加した。TG 等の結果より、アナターゼのピークは含水酸化チタンを示すと考えられる。SEM より、70°C ではいずれの時間でも針状粒子の凝集体が観察され、100°C では反応時間とともに針状粒子が成長し、分散していく様子が観察された。これらのことから、低温では緩やかな反応により、初期にルチルが生成し、結晶成長はあまり進行しないのに対し、高温では反応初期にアナターゼ(含水酸化チタン)が生成し、溶解・再析出によりルチル針状粒子に結晶成長することがわかった。

②反応機構の考察

生成機構について溶液化学に基づいて考察した。Ti は水溶液中で配位子を 6 個持つ八面体構造が安定であり、本研究の pH 域(pH<1)では OH⁻と H₂O の配位により八面体錯体 [Ti(OH)₂·4H₂O]²⁺として存在していると考えられる。この八面体錯体は脱プロトン反応により配位水から H⁺を放出し、[Ti(OH)₃·3H₂O]⁺、[Ti(OH)₄·2H₂O]へと錯体の電荷を中和する。本研究の pH 域では脱プロトン過程で生成する[Ti(OH)₃·3H₂O]⁺錯体は不安定であるため、生成するとほとんどすぐに無電荷の[Ti(OH)₄·2H₂O]になると考えた。

本研究で測定した反応率は、溶液中の[Ti(OH)₂·4H₂O]²⁺量と関連している。反応率は TiO₂ 沈殿生成前(~5min)で 0%であり、白濁開始と同時に上昇したことから、沈殿生成前は[Ti(OH)₂·4H₂O]²⁺のみが存在しており、脱プロトン反応は進行していないと考えら

れる。また、反応率は短時間で上昇したが、反応溶液が完全に白濁するには 30min 以上の加熱が必要であったことから、脱プロトン反応により生成した $[\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ は単量体または多量体のゾルとして存在していると考えられる。

脱プロトン反応により生成した $[\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ はその濃度が臨界過飽和を越えると、縮重合反応により、 TiO_2 ゾルまたは結晶核を形成する。本研究では熱力学的安定相であるルチルと準安定相のアナターゼが生成した。ルチルもアナターゼも $[\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 種が形成する Ti-O 八面体の配列により生成すると言われており、 $[\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ の縮重合速度が TiO_2 生成相を決定すると考えられる。結晶学的に、ルチルは Ti-O 八面体同士の綾共有結合が少なく角共有結合が多いのに対し、アナターゼは角共有結合が少なく綾共有結合が多い。70°C では緩やかな脱プロトン反応により $[\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ が徐々に生成するため、Ti-O 八面体が溶液中に少なく、縮重合反応がゆっくりと進行したため、Ti-O 八面体の角共有結合が多いルチルが生成したと考えられる。また、70°C ではゾルの溶解・再析出も穏やかであるため、ほとんど結晶成長しなかったと考えられる。一方、100°C では、ルチルとともに含水酸化チタンが生成し、時間とともにルチルの生成量が増加した。温度上昇により脱プロトン反応が加速されて $[\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ が多量に生成し、縮重合反応が急激に進行して配列が容易な綾共有結合を伴ったため、アナターゼ類似の含水酸化チタンも生成したと考えられる。その後、含水酸化チタンやゾルの溶解により Ti-O 八面体の再編成が可能となり、ルチルとして再析出して結晶成長が進行したと考えられる。以上より、 TiOCl_2 の自己加水分解プロセスでは、沈殿生成前の脱プロトン過程が短時間で進行して $[\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ に基づくゾルが生成し、Ti-O 八面体の配列(縮重合反応)により生成した TiO_2 結晶核がゾルの溶解・再析出により成長することが示唆された。

③マイクロ波照射効果

市販の電子レンジを改造した装置を用い、100°C でマイクロ波照射効果について検討した。Fig.10 に反応率の時間変化を示す。オイルバスを用いた通常加熱では 5min 程度で反応率が上昇し、15min でほぼ 100%になったのに対し、マイクロ波加熱では 5min で反応率が 90%程度に上昇した。これは、マイクロ波の急速加熱効果による反応促進を示している。

生成物の XRD を Fig.11 に、SEM 写真を Fig.12 にそれぞれ示す。XRD より、5min ではルチルとアナターゼの二相が確認されたが、15min ではアナターゼ相のみとなった。SEM より、5min では 20-30×50nm 程度の小さな針状粒子とその凝集体が見られたが、15min では 50nm 以下の小さな粒子や 30-50nm の丸みを帯びた粒子とともに、それらが凝集している様子が観察された。これらのことから、反応初期に生成したルチル粒子が時間とともにアナターゼ微粒子に変化したと考えられる。通常加熱法ではこのような現象は見られなかったことから、マイクロ波効果が発現されたと考えられる。

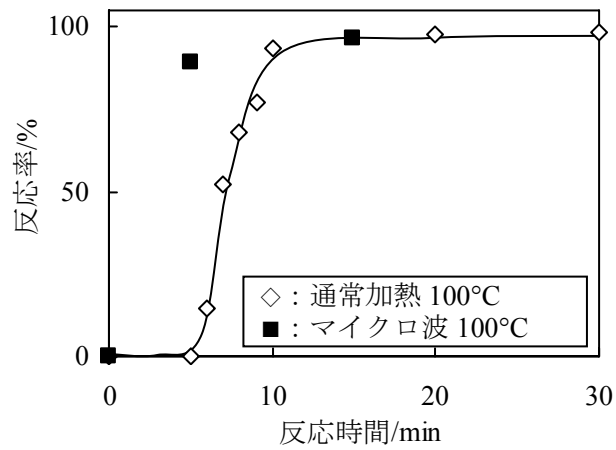


Fig.10 反応率(マイクロ波法100°C).

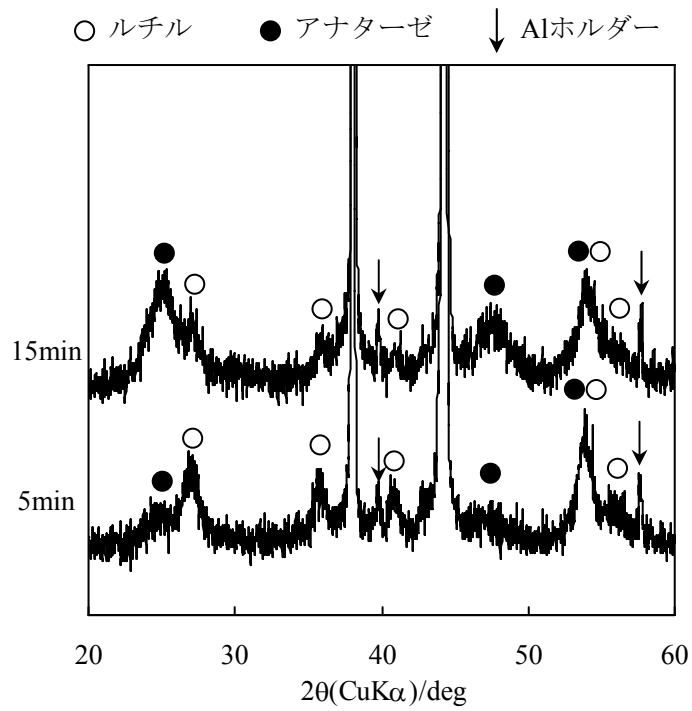


Fig.11 XRD(マイクロ波法100°C).

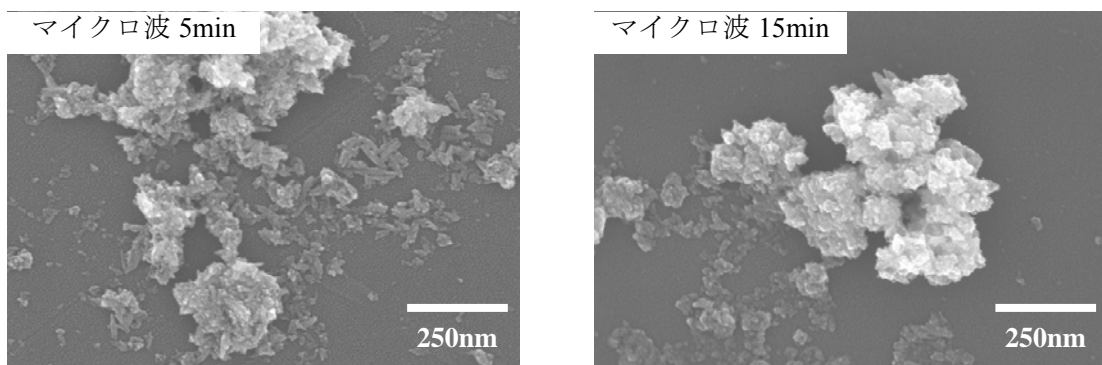


Fig.12 SEM写真(マイクロ波法100°C).

②で示した塩化チタニルの自己加水分解メカニズムを基に、マイクロ波効果について考察した。マイクロ波法では溶液の白濁開始時間が 1min 以内であり、通常法に比べて反応が促進された。マイクロ波は溶液を急速に加熱できるため、通常法より早く溶液温度が脱プロトン温度(70°C程度)に到達したと考えられる。また、マイクロ波法では反応初期での生成物がルチルとアナターゼの混相であり、通常法と変わらなかった。TiOCl₂の自己加水分解では、脱プロトン反応後の縮重合反応速度が大きいいため、これらの反応に対してマイクロ波があまり影響しなかったと考えられる。一方、結晶成長段階において、マイクロ波法では通常法と全く異なる挙動を示した。通常法において、反応初期に生成した含水酸化チタンゾルは凝集によってアナターゼ相として析出すると考えられ、ゾルの溶解によって生成する Ti-O 八面体が TiO₂ 核と表面反応する際に再配列することにより、ルチルへと結晶成長することが示唆された。しかしながら、マイクロ波法では安定相であるルチルが時間とともにアナターゼ相を示す含水酸化チタン微粒子に変化した。マイクロ波は溶質の溶解を促進するため、ゾルだけでなく結晶相であるルチルも溶解し、その結果、Ti-O 八面体が多量に生成して、速度論的に形成の容易なアナターゼ相を示す含水酸化チタンゾルが生成したと考えられる。さらに、Ti-O 八面体が多量に生成することにより、その濃度が臨界過飽和を超えたため、新たな核として析出し、微粒化したと考えられる。

④添加剤の効果

TiOCl₂の自己加水分解に対する添加物の影響を調べるため、TiOCl₂出発溶液に NaCl や SnCl₄を添加し、マイクロ波照射下、180°C で合成を行った。マイクロ波発生装置には CEM 社製の MARS5X を用いた。MARS5X はマイクロ波の出力および ON-OFF 制御により溶液の温度をコントロールできるという特徴がある。

2M NaCl を添加し、マイクロ波照射下、180°C で合成を行った。比較のため、無添加でも同条件で合成した。生成物の XRD を Fig.13 に、反応時間 2h での生成物の SEM 写真を Fig.14 にそれぞれ示す。NaCl 添加に関わらず、180°C では反応時間の増加に伴い、ルチルの XRD ピーク強度が増加した。SEM より、いずれの試料も針状粒子が凝集している様子が観察された。これらのことから、高温での反応により、ルチルの結晶成長が促進されたと考えられる。NaCl 添加試料は、無添加試料に比べ、ルチルの XRD ピーク強度が増加し、大きな粒子が多く観察されたことから、NaCl 添加によりルチルの結晶成長が促進されることが示唆された。

添加物の種類の影響を調査するため、0.5M SnCl₄、2M NaCl を添加し、マイクロ波照射下、180°C で 2h 合成を行った。生成物の XRD を Fig.15 に示す。2M NaCl を添加した場合、無添加に比べてルチルの XRD ピークが増加したが、0.5M SnCl₄を添加した場合はアナターゼのピークのみが検出された。このことから、添加物の種類によって生成相が変わることがわかった。

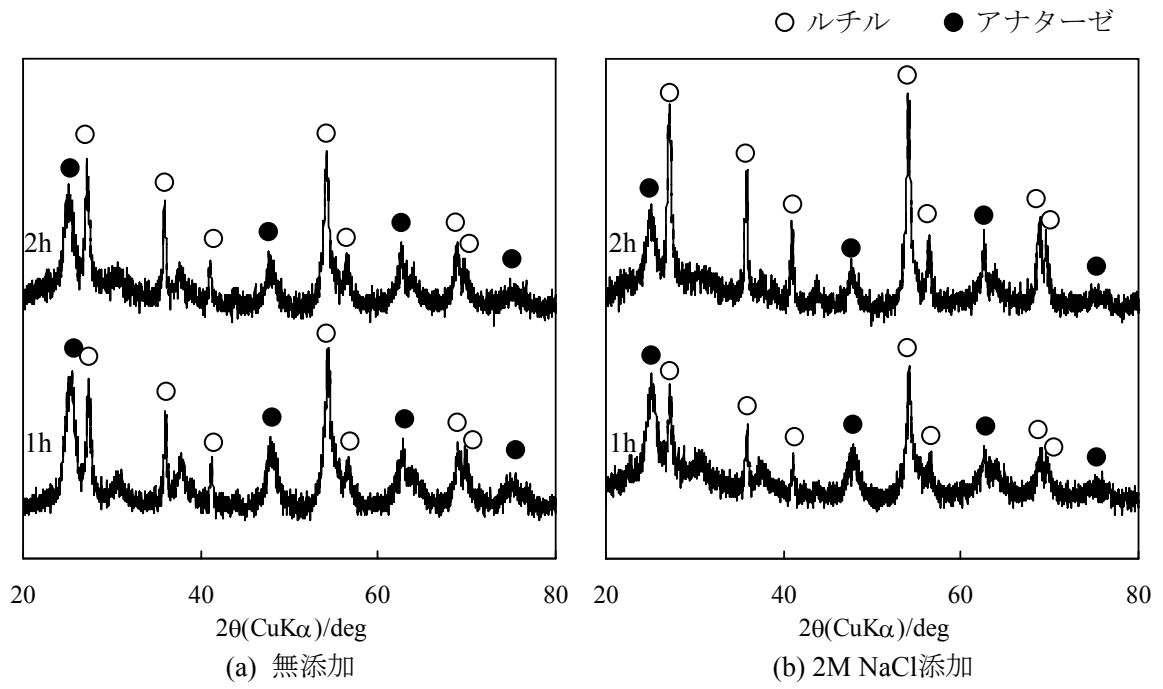


Fig.13 XRD(マイクロ波法180°C).

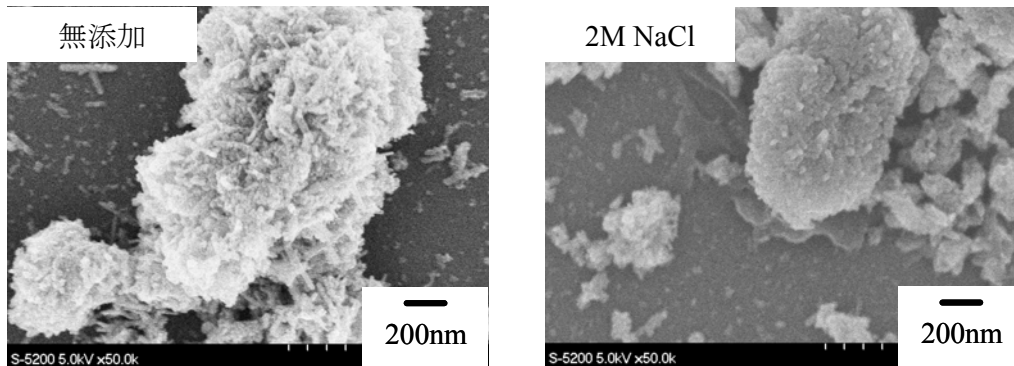


Fig.14 SEM写真(マイクロ波法180°C, 2h)

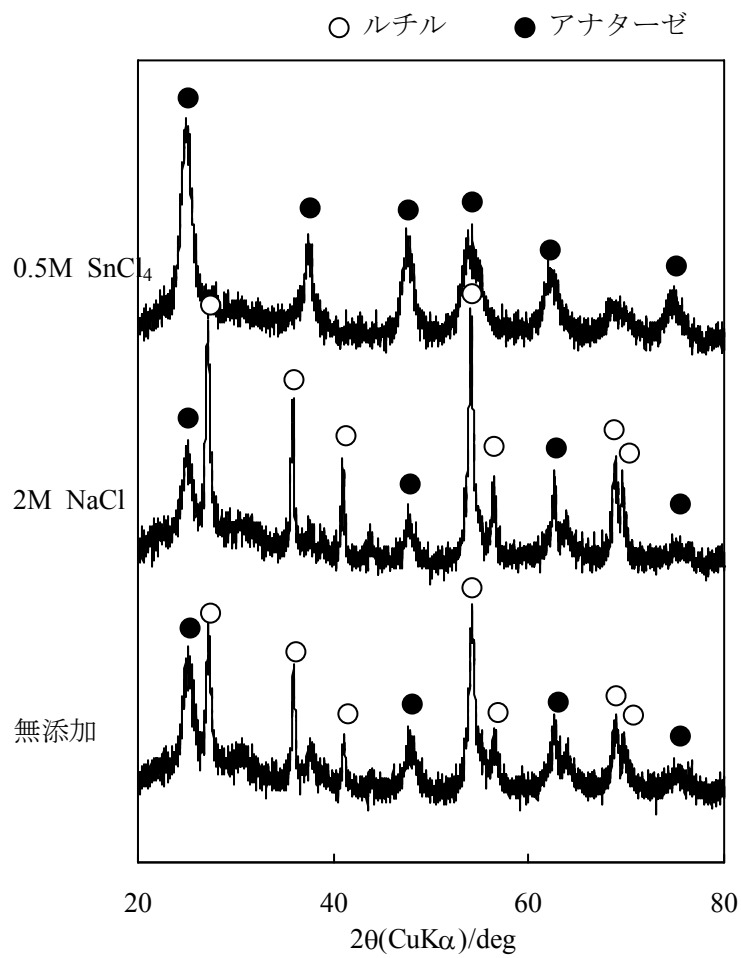


Fig.15 XRD(マイクロ波法180°C, 2h).

(3) 反応過程の計算化学に関する研究

(業務分担責任者：九州大学先導物質化学研究所 教授 吉澤一成)

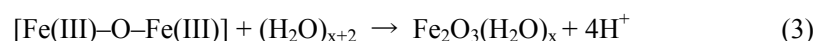
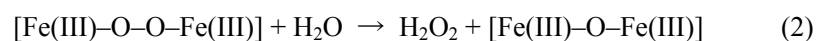
ア) 緒言

a) フェリチンによる過酸化水素生成

今年度は過酸化水素生成の可能性として金属酵素のフェリチンに注目し、量子化学計算によりその反応機構の研究を行った。フェリチンは呼吸や DNA 合成などの生体反応に使用される鉄を細胞内に貯蔵するタンパク質であり、植物から人間まであらゆる生物に存在している[1]。フェリチンは同一のタンパク質サブユニットの自己集積化により形成され、24 量体からなる直径 13 nm の球状構造をとっている。内部には直径 5-8 nm のナノキャビティと呼ばれる空洞が存在している[2]。ここには、 Fe^{2+} の酸化を通して 4500 個の鉄原子を酸化物や水酸化物などの無機物として収納することができる。サブユニットは4つの α -ヘリックスから構成されるバンドル構造を形成しており、H-(heavy)とL-(light)鎖の2種類が存在する。H-鎖は Fe^{2+} の酸化に対して触媒的に活性なフェロキシダーゼサイトを含んでいるが、L-鎖はフェロキシダーゼサイトが存在しないため触媒的に不活性である[3]。分子量はそれぞれ 21 kDA と 19 kDA である。バクテリアに存在するバクテリオフェリチンは触媒的に活性な H-鎖型のサブユニットのみで構成されており、長い間、興味深い研究対象として注目されてきた[4-5]。1973年に、Bulenらがアゾバクター・フィネランディ(*Azotobacter vinelandii*)由来のバクテリオフェリチン(AvBF)を結晶化して以来[6]、これまでにエシェリキア・コリ(*Escherichia coli*)、ロドバクター・カプチュラータ(*Rhodobacter capsulatus*)やデスルフォビブリオ・デザルホリカンス(*Desulfovibrio desulfuricans*)の4つのバクテリオフェリチンの構造が報告されている[7-12]。

b) フェロキシダーゼ反応

フェリチンにおける鉄貯蔵の初期段階で、一組の Fe^{2+} は酸素分子によって Fe^{3+} へ酸化される。この反応はサブユニットの中央に位置するフェロキシダーゼサイトにおいてミリ秒内の速度で起こり、二鉄ペルオキシ錯体を形成する[13]。急速凍結装置により測定された二鉄ペルオキシ錯体は共鳴ラマン測定から μ -1,2架橋ペルオキシ中間体と考えられている[14]。二鉄ペルオキシ錯体は水分子と反応し、二鉄オキシ錯体と副生成物の過酸化水素を生成する。それから、二鉄オキシ錯体はいくつかの水分子と水和して酸化鉄や水酸化鉄などの無機物を形成する[15-16]。[式 (1), (2), (3)]

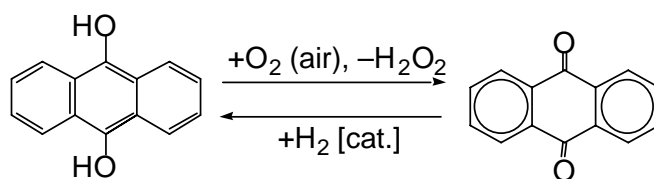


Lanzilotta らは 2.7 と 2.0 Å の分解能で解析した天然のアゾバクター・フィネランディのバクテリオフェリチンの X 線結晶構造を報告している[17]。各サブユニットの中央に位置する二核のフェロキシダーゼサイトやサブユニット間に位置する b-タイプヘムサイトが観測されている。このように、フェリチンの三次構造の詳細は次第に明らかになってきている。しかし、過酸化水素生成の過程でどのような二鉄ペルオキシ中間体が形成されているのかは未だ明らかになっていない。

c) 過酸化水素製法への可能性

過酸化水素はクリーンな酸化剤であり、その需用は化学産業において増加し続けている。近年、スキーム 1 に示すように過酸化水素はアントラヒドロキノンの自動酸化により生産されている[18]。過酸化水素と共に生成したアントラキノンは 30-35°C で Ni または Pd 触媒によりアントラヒドロキノンを水素化される。この方法は芳香族環の還元や側鎖の酸化を防ぐために再生成過程を必要とする。そのため、フェリチンのように生理条件下で起こる過酸化水素の生成は化学的にも工業的にも興味深い反応である。

スキーム 1



フェリチンにおけるフェロキシダーゼ反応はその過程に不安定中間体を伴うため、実験から得られる情報は限られている。近年では、酸素分子の入り口や二鉄錯体の適当な構造に関する有用な情報を得るために密度汎関数法(DFT)を用いた研究が行われている[19,20]。本研究では、DFT 計算を用いてフェリチンにおける過酸化水素生成のエネルギー論的に有利な反応メカニズムを提案する。DFT 計算は我々に新たな過酸化水素の製法に関する有用な情報を与えると考えられる。

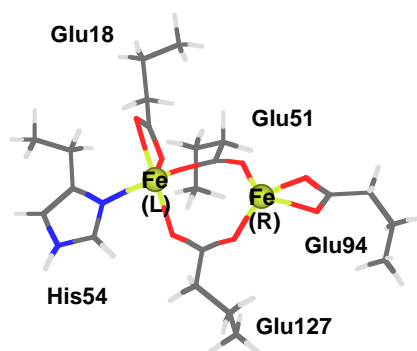
イ) 計算方法

a) フェロキシダーゼサイトの計算モデル

フェロキシダーゼサイトの計算モデルには、活性サイトの配位環境が明らかにされているアゾバクター・フィネランディのバクテリオフェリチン(AvBF)を用いた。AvBF は 24 量体で球状構造をしている。それぞれのサブユニットモノマーは 4 つの α -ヘリックスから成るバンドル構造を形成して、バンドルの中央にフェロキシダーゼサイトを含んでいる。フェリチンのフェロキシダーゼサイトは酸素を活性化するタンパク質であるリボネクレオチドリダクターゼの R2 サブユニットやメタンモノオキシゲナーゼのヒドロキシラーゼの活性サイトに類似している[21-23]。チャート 1 に示すように、フェロキシダーゼサイトでは Glu127、Glu51、Glu18、His54 や Glu94 などのアミノ酸残基が鉄に配

位して二核錯体を形成していることが X 線構造解析から明らかになった[11]。AvBF におけるフェロキシダーゼサイトの配位環境はエシェリキア・コリやデスルフォビブリオ・デザルホリカンスのような他の観測されているバクテリオフェリチンとは異なっている[17]。計算モデルには AvBF のフェロキシダーゼサイトの α -位炭素までを含んだ各アミノ酸残基と鉄原子の原子数 74 個からなるクラスターを用いた。AvBF の H-鎖型サブユニットの配位環境はプロテインデータバンク(1SOF)から取得した。

チャート 1



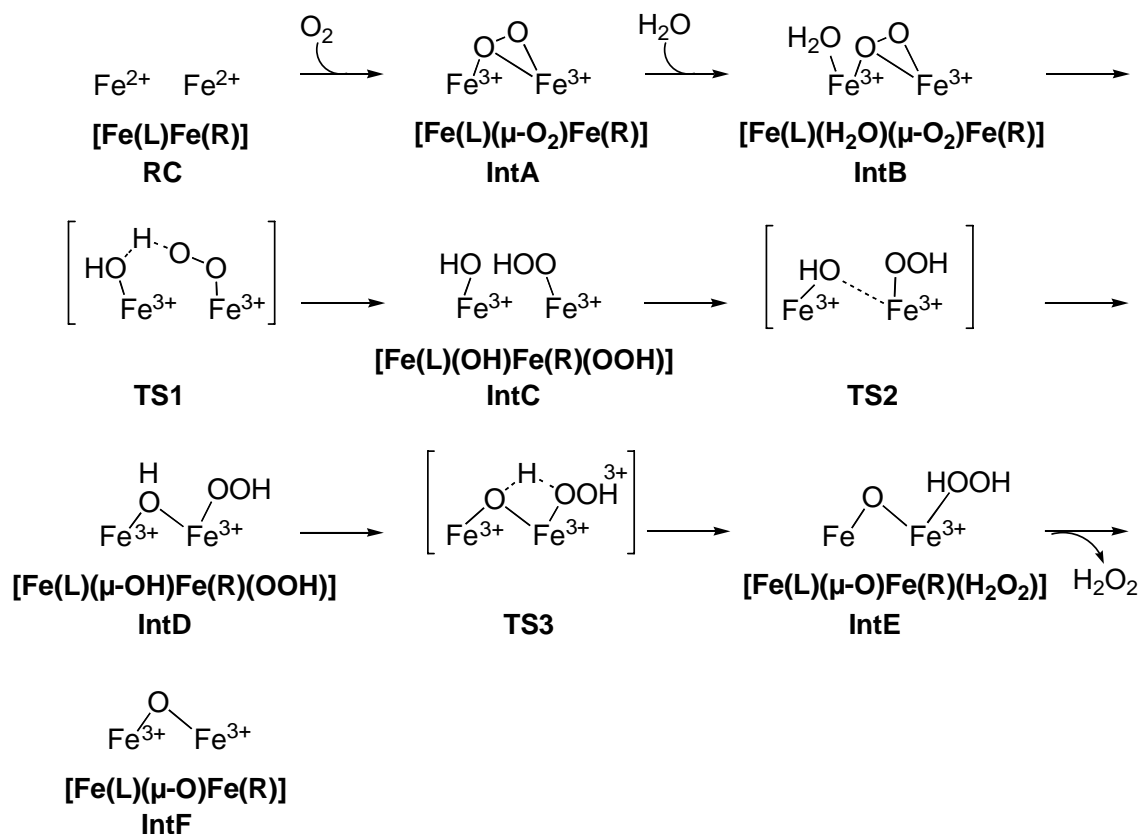
b) 計算方法

本研究では、B3LYP と B3LYP*を用いてポテンシャルエネルギー曲面上の極小点と鞍点を求めた[24-27]。B3LYP*は B3LYP を改良した計算理論あり、遷移金属錯体の異なるスピン状態間の相対エネルギーを正確に記述する。基底関数は、鉄原子には triple- ζ valence plus polarization(TZVP)基底、鉄原子以外には 6-31+G** 基底を用いた[28,29]。錯体の総電荷は 0、スピン多重度は反強磁性状態を考慮するために開設一重項状態を表現する broken-symmetry 法を用いた。計算プログラムには Gaussian 03 を用いた[30]。構造最適化した後、振動解析を行い、極小点に対応する構造が虚の振動を持たないことと遷移状態が虚の振動を一つだけ持つことを確認した。

ウ) 結果と考察

この節では、スキーム 2 に示したフェロオキシダーゼサイトにおける過酸化水素生成の反応経路を考える。この反応経路は 5 段階 (酸素吸着、プロトン移動、ヒドロキソ基の架橋、過酸化水素生成、過酸化水素脱離) に分けられる。これらの各段階における反応種についてエネルギー論的に比較するとともに、二鉄ペルオキシ錯体の構造を詳細に取り扱う。

スキーム 2



a) 酸素吸着

酸素吸着段階では、酸素分子が鉄間に吸着して中間体 $[\text{Fe(L)}(\mu\text{-O}_2)\text{Fe(R)}]$ (**IntA**)を形成する。反応の初期段階で、親水性のチャネルを通過してきた一組の Fe^{2+} がフェロキシダーゼサイトで二核錯体 $[\text{Fe(L)Fe(R)}]$ (**RC**)を形成する。次に酸素分子が架橋配位子として Fe(L) と Fe(R) に配位して中間体 $[\text{Fe(L)}(\mu\text{-O}_2)\text{Fe(R)}]$ (**IntA**)を形成する。さらに、水分子が Fe(R) へ配位し中間体 $[\text{Fe(L)}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe(R)}]$ (**IntB**)を形成する。スキーム2の **RC** は、 Fe^{2+} は Glu18, Glu51, His54, Glu94 や Glu127 により配位されて二核錯体を形成している。Fe-Fe 距離 は 3.906 Å である。この値は X 線構造解析から測定された 4.13 Å とほぼ一致する[11]。一般的に、金属二核錯体では高スピン状態よりも反強磁性状態の開殻一重項状態がエネルギー的に安定になることが知られている。計算により得られた Fe(L) と Fe(R) のスピン密度は開殻一重項状態でそれぞれ 3.77 と-3.67 である。

次に、酸素分子が Fe(L) と Fe(R) に吸着し、中間体 $[\text{Fe(L)}(\mu\text{-O}_2)\text{Fe(R)}]$ (**IntA**)を形成する。Ciacchi と Payne らは DFT 計算より human ferritin において酸素分子が疎水性のチャネルを経由してフェロキシダーゼサイトへ到達することを報告している[19]。架橋する酸素分子は Fe^{2+} を Fe^{3+} へ酸化する。 Fe(L) と Fe(R) のスピン密度も **RC** に比べ、それぞれ 4.07 と-4.17 へ増加している。**IntA** ではペルオキシ種は $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ 型の架橋構造を形成している。DFT 計算により得られた Fe-Fe の距離は **RC** よりも短く、3.377 Å である。O-O 伸縮の振動数は 909.2 cm^{-1} である。この値は frog M ferritin において実験から測定された 851 cm^{-1} よりも大きい[14]。この理由として、計算モデルに用いた AvBF と frog M ferritin

ではフェロキシダーゼサイトの配位環境が異なっていることが原因であると考えられる。**IntA**の形成後、水分子がFe(R)へ配位し、 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}(\text{R})](\text{IntB})$ を形成する。この時、**IntA**ではFe(R)は配位飽和であるために、Fe(R)に配位しているGlu18のカルボキシレートが二配位から一配位へ変化し、水分子がFe(R)へ配位する。水分子とGlu18間に1.530 Åの水素結合を生成する。水分子の結合エネルギーは12.0 kcal mol⁻¹である。水分子がFe(R)に配位した中間体 $[\text{Fe}(\text{L})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}(\text{R})(\text{H}_2\text{O})]$ は $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}(\text{R})](\text{IntB})$ よりも9.3 kcal mol⁻¹不安定であることがわかった。

b) プロトン移動

プロトン移動段階では、中間体**IntB**は四中心の遷移状態**TS1**を経由して、水分子からプロトンが酸素分子へ移動し、中間体 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OH})\text{Fe}(\text{R})(\text{OOH})](\text{IntC})$ を形成する。**TS1**は919i cm⁻¹の虚の振動モードをもち、四中心に1.279 ÅのO-H結合と1.161 ÅのO-H結合を含んでいる。これらの結合距離は遷移状態の構造に適した値であり、O-H結合の開裂と生成を示唆している。計算より求められた**TS1**の活性化エネルギーは19.3 kcal mol⁻¹である。**TS1**の相対エネルギーは無限遠よりも低いので、反応は容易に**TS1**を乗り越えて進行できる。**IntC**では、ヒドロキシ基とGlu18のカルボキシレート間、ヒドロキシ基とヒドロペルオキシ基の間に水素結合を形成している。Fe-Feの距離は3.924 Åであり、鉄はそれぞれ5配位を形成している。一般に、金属中心が配位不飽和であるときはエネルギー的に不安定であり、**IntC**の相対エネルギーは**IntB**と比較して+17.2 kcal mol⁻¹も高い。**IntC**はすぐに遷移状態**TS2**を経由して、ヒドロキシ基の架橋が起こり、中間体 $[\text{Fe}(\text{L})(\mu\text{-OH})\text{Fe}(\text{R})(\text{OOH})](\text{IntD})$ を形成する。

c) ヒドロキシ基の架橋

中間体**IntC**の形成後、遷移状態**TS2**を経由して、ヒドロキシ基がFe(L)へ架橋し、 μ -ヒドロキシ錯体 $[\text{Fe}(\text{L})(\mu\text{-OH})\text{Fe}(\text{R})(\text{OOH})](\text{IntD})$ を形成する。**IntC**と**IntD**の間に位置している**TS2**は85.3i cm⁻¹の虚の振動モードを持つ。Glu18のカルボキシレートとヒドロキシ基間の水素結合が開裂し、ヒドロキシ基はFe(L)へ架橋する。Glu18のカルボキシレートは再び1配位から2配位へ戻る。**TS2**の活性化エネルギーはわずか1.0 kcal mol⁻¹であり、この反応はほとんど障害なしで起こり**IntD**を形成する。**IntD**では、それぞれの鉄原子は6配位を形成して配位飽和となっている。そのため、**IntD**の相対エネルギーは**IntC**と比較して-9.6 kcal mol⁻¹安定となっている。Fe-Fe間の距離は3.424 Åである。

d) 過酸化水素生成

過酸化水素生成段階では、**IntD**は四中心の遷移状態**TS3**を経由して、ヒドロキシ基のプロトンがヒドロペルオキシ基へ移動して過酸化水素を生成する。**TS3**は978.5i cm⁻¹の虚の振動モードをもち、O-H結合の開裂とO-H結合の生成は協奏的に起こる。**TS3**は四中心に1.166 Åと1.270 ÅのO-H結合を持つ。これらの値はO-H結合の開裂と生

成の結合距離を示唆しており、**IntD** と **IntE** を結ぶ遷移状態の構造として適している。計算から得られた過酸化水素生成段階の活性化エネルギーは $10.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。**TS3** を経由して、ヒドロキソ基のプロトンがヒドロペルオキシ基へ移動して、過酸化水素が Fe(L) に配位した中間体 $[\text{Fe}(\text{L})(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{R})(\text{H}_2\text{O}_2)](\text{IntE})$ が形成される。**IntE** では Fe-Fe 間の距離は 3.159 \AA であり、**IntD** よりも短くなっている。**IntE** の相対エネルギーは **IntD** に比べ、 $5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ 安定化している。

e) 過酸化水素脱離

最終的に、中間体 **IntE** は中間体 $[\text{Fe}(\text{L})(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{R})](\text{IntF})$ を形成するために Fe(L) に配位している過酸化水素を脱離する。計算により得られた過酸化水素の結合エネルギーは $10.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。**IntF** では Fe(L) と Fe(R) の配位数はそれぞれ 5 と 6 であり、Fe-Fe の距離は 3.107 \AA である。しかし、Penner-Hahn らは EXAFS により Fe-Fe の距離が 2.6 \AA の構造をもつ生成物を検出している[31]。本研究の結果からは Fe-Fe 間の距離がより短い安定構造を得ることができなかった。中間体 **IntF** は水分子と水和して酸化鉄や水酸化鉄を形成し、フェロキシダーゼサイトを離れ内部の空洞へ貯蔵される。このため、DFT 計算により得られた **IntF** が実験により観測された生成物と同一ではないことが考えられる。

エ) 結論

本研究では、フェリチンにおける過酸化水素生成のエネルギー論的に有利な反応経路について密度汎関数法を用いて検討した。この反応経路は 5 段階に分けられる。まず、酸素分子が鉄間に架橋して $[\text{Fe}(\text{L})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}(\text{R})]$ を形成する。次に、水分子が鉄(L)に配位して $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}(\text{R})]$ を形成する。そして、水分子のプロトンが架橋している酸素分子へ移動して $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OH})\text{Fe}(\text{R})(\text{OOH})]$ を形成する。さらに、鉄(L)に配位しているヒドロキソ基が鉄(R)に架橋して $[\text{Fe}(\text{L})(\mu\text{-OH})\text{Fe}(\text{R})(\text{OOH})]$ を形成する。次に、架橋しているヒドロキソ基のプロトンがペルヒドロキソ基へ移動して $[\text{Fe}(\text{L})(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{R})(\text{H}_2\text{O}_2)]$ を形成する。最後に、生成した過酸化水素が脱離して $[\text{Fe}(\text{L})(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{R})]$ を形成する。この過酸化水素生成の反応は $16.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ の発熱反応であることが明らかになった。量子化学計算により求められた活性化エネルギーはそれぞれ **TS1** で $19.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、**TS2** で $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、**TS3** で $10.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。よって、この反応において **TS1** を経由するプロトン移動が律速段階であることが明らかになった。フェリチンのフェロキシダーゼサイトの配位環境はリボヌクレオチドリダクターゼの R2 サブユニットやメタンモノオキシゲナーゼの活性サイトに非常に類似している。以前の研究で、我々のグループはメタンモノオキシゲナーゼの鉄二核錯体におけるペルオキシ種を理論的に解析し、 $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ 型が最も適した構造であることを報告した[32-35]。しかし、本研究ではフェリチンの鉄二核錯体におけるペルオキシ種として $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ 型がエネルギー的に安定であることが明らかになった。

【参考文献】

- (1) Andrews, S. C.; Robinson, A. K.; Rodríguez-Quiñones, F. *FEMS Microbiol. Rev.* **2003**, *27*, 215.
- (2) Carrondo, M. A. *EMBO J.* **2003**, *22*, 1959.
- (3) Levi, S.; Santambrogio, P.; Cozzi, A.; Rovida, E.; Corsi, B.; Tamborini, E.; Spada, S.; Albertini, A. Arosio, P. *J. Mol. Biol.* **1994**, *238*, 649.
- (4) Watt, G. D.; Frankel, R. B.; Jacobs, D.; Huang, H.; Papaefthymiou, G. C. *Biochemistry* **1992**, *31*, 5672.
- (5) Richards, T. D.; Pitts, K. R.; Watt, G. D. *J. Inorg. Biochem.* **1996**, *61*, 1.
- (6) Bulen, W. A.; Le Comte, J. R.; Lough, S. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1973**, *54*, 1274.
- (7) Frolow, F.; Kalb, A. J.; Yariv, J. *Nat. Struct. Biol.* **1994**, *1*, 453.
- (8) Dautant, A.; Meyer, J. B.; Yariv, J.; Precigoux, G.; Sweet, R. M.; Kalb, A. J.; Frolow, F. *Acta Crystallogr. D54(Patt1)* **1998**, *16*.
- (9) Cobessi, D.; Huang, L. S.; Ban, M.; Pon, N. G.; Daldal, F.; Berry, E. A. *Acta Crystallogr. D58* **2002**, *29*.
- (10) Macedo, S.; Romão, C. V.; Mitchell, E.; Matias, P. M.; Liu, M. Y.; Xavier, A. V.; LeGall, J.; Teixeira, M.; Lindley, P.; Carrondo, M. A. *Nat. Struct. Biol.* **2003**, *10*, 285.
- (11) Liu, H.-L.; Zhou, H.-N.; Xing, W.-M.; Zhao, J.-F.; Li, S.-X.; Huang, J.-F.; Bi, R.-C. *FEBS Letters* **2004**, *573*, 93.
- (12) Macedo, S.; Romão, C. V.; Mitchell, E.; Matias, P. M.; Liu, M. Y.; Xavier, A. V.; LeGall, J.; Teixeira, M.; Lindley, P.; Carrondo, M. A. *nature structural biology* **2003**, *10*, 285.
- (13) Jameson, G. N. L.; Jin, W.; Krebs, C.; Perreira, A. S.; Tavares, P.; Liu, X.; Theil, E. C.; Huynh, B. H. *Biochemistry* **2003**, *41*, 13435.
- (14) Moëne-Loccoz, P.; Krebs, C.; Herlihy, K.; Edmondson, D. E.; Theil, E. C.; Huynh, B. H.; Loehr, T. M. *Biochemistry* **1999**, *38*, 5290.
- (15) Liu, X.; Theil, E. C. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 167.
- (16) Sun, S.; Arosio, P.; Levi, S.; Chasteen, N. D. *Biochemistry* **1993**, *32*, 9362.
- (17) Swartz, L.; Kuchinskas, M.; Li, H.; Poulos, T. L.; Lanzilotta, W. N. *Biochemistry* **2006**, *45*, 4421.
- (18) Weissermel, K.; Arpe, H. –J. *Industrial Organic Chemistry*
- (19) Ciacchi, L. C.; Payne, M. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *390*, 491.
- (20) Bacelo, D. E.; Binning Jr. R. C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10263.
- (21) Baldwin, J.; Krebs, C.; Saleh, L.; Stelling, M.; Huynh, B. H.; Bollinger, Jr., J. M.; Riggs-Gelasco, P. *Biochemistry* **2003**, *42*, 13269.
- (22) Valentine, A. M.; Stahl, S. S.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3876.
- (23) Broadwater, J. A.; Achim, C. Münck, E. Fox, B. G. *Biochemistry* **1999**, *38*, 12197.
- (24) (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

- (25) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (26) (a) Reiher, M. J.; Salomon, O.; Hess, B. A. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *107*, 48. (b) Reiher, M. J.; Salomon, O.; Hess, B. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4729.
- (27) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- (28) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- (29) Dunning, T. H.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry*; Schaefer, H. F., III, Ed.; Plenum: New York, 1976; Vol. 3, p 1.
- (30) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; *Gaussian 03, Revision B. 02*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- (31) Hwang, J.; Krebs, C.; Huynh, B. H.; Edmondson, D. E.; Theil, E. C.; Penner-Hahn, J. E. *SCIENCE* **2000**, *287*, 122.
- (32) Yoshizawa, K.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2409.
- (33) Yoshizawa, K.; Yokomichi, Y.; Shiota, Y.; Ohta, T.; Yamabe, T. *Chemistry Letters* **1997**, 587.
- (34) Yoshizawa, K.; Yumura, T. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2347.
- (35) Yumura, T.; Yoshizawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1305.

(4) H₂-O₂からのH₂O₂合成プロセスの工業的評価および新規含酸素合成プロセスの可能性調査

(業務分担責任者：昭和電工 技術開発部長 中條哲夫)

ア) 目的

本研究では現在の石油価格の高騰や今後の枯渇に鑑み、資源的により埋蔵量の豊富なメタンを基点とする新しい物質フローの展開や、従来に無く高選択的な酸化反応を進行可能な部分酸化プロセスの創出を目的にH₂から直接H₂O₂を合成可能な高活性ナノコロイド触媒の開発を行なう。このために還元的な雰囲気、酸化反応を行う新しい酸素分子の活性化触媒の開発とこの触媒を用いるH₂O₂の高選択的合成触媒の高活性化と、この触媒の性能に基づく、新しい工業プロセスの設計を検討する、また、得られた過酸化物を利用する、または中間体とする展開研究を行い、新しい工業プロセスとなるべき、反応系の構築について検討することを目的とする。このために本研究では九州大学と共同で、新しいH₂O₂合成プロセスの工業性を評価する。

イ) 実施計画

現状でのアントラキノン法によるH₂O₂合成プロセスに対抗するために、開発したH₂O₂新合成法(直接法)に要求されるコスト試算のための基礎となるデータの収集を始める。また九州大学で、得られた性能に基づく工業プロセスの設計のための、反応プロセスの検討を開始する。

ウ) 実績内容

①工業プロセスの可能性検討 (調査)

< 詳報 >

1、現行過酸化水素製造法 (アントラキノン法) に関する調査

調査資料は主に容易に入手可能な公知文献を利用した。

1) kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4th Ed., Vol.13 961(1995)

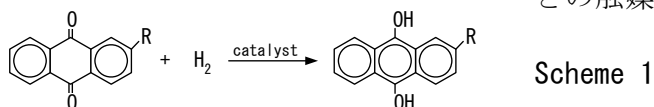
2) 濱口高嘉 ファインケミカルVol.35 (No3) 9 (2006年)

3) 調査資料を購入 ; CHEM SYSTEMS "Hydrogen Peroxide" (September 1999)

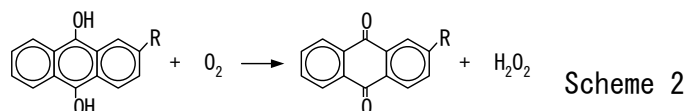
「アントラキノン法の過酸化水素製造の概要 ;

製造フロー ; Flow 1に製造フローを示す。

①水添工程 (Scheme 1) ; アントラキノン、水素を用いてヒドロキノンに還元する。パラジウム系な
どの触媒が用いられる。



②酸化工程 (Scheme 2) ; ヒドロキノン、空気を用いて酸化し、過酸化水素を製造する。

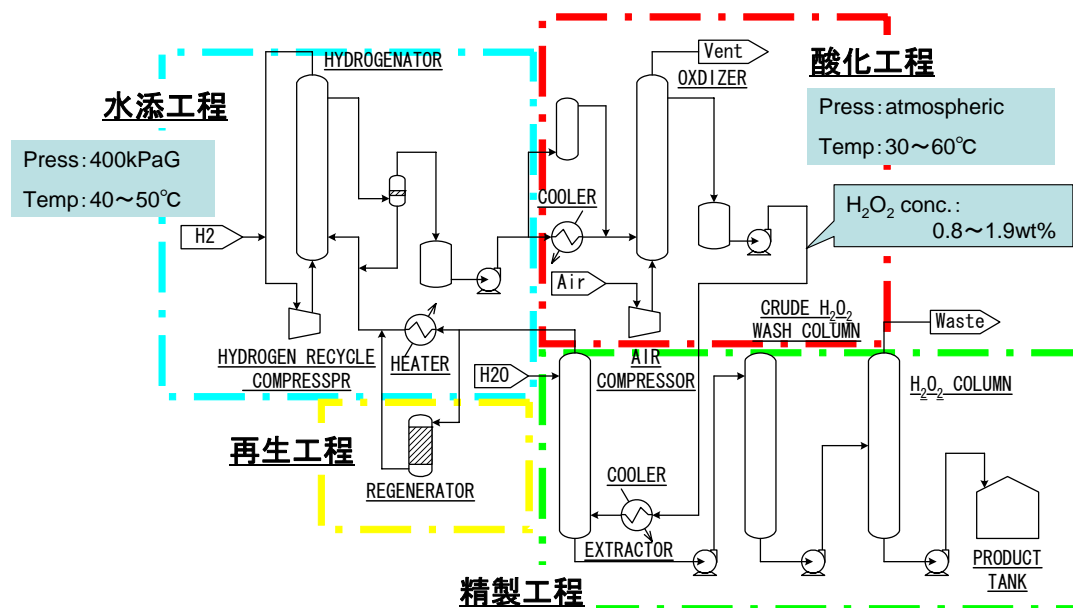


上記のアントラキノンとヒドロキノンの双方を溶解させる溶媒を用いるが、通常は2種類の溶媒を選択している。また水に対する過酸化水素の分配率が高いことなどが要求される。各社毎に溶媒の種類は異なっている。

一方アントラキノンも核水添されるため脱水素による再生工程がある。溶媒中の過酸化水素は1%程度の低濃度である。これにより高い選択性が保たれている。

③抽出工程；低濃度の有機溶媒から水溶液に一気に抽出により高濃度化できる。

④精製・濃縮工程；有機溶剤など不純物を除去するとともに、必要な製品濃度まで蒸留により濃縮する。」



Flow 1 アントラキノン法過酸化水素製造フロー

上記プロセスを経済性から特徴を述べると

1) 水素の原単位（利用効率）が高い。高い利用効率が直接法の目標にも求められる。

2) アントラキノン法では有機溶媒中の低濃度過酸化水素を水抽出により高濃度に達成できるシステムを採用している。蒸留による手法では用役費が嵩み対抗できない。高濃度の過酸化水素を生成させるか、アントラキノン法の抽出工程のような安価な用役費で濃縮ができるシステムが目標になる。

上記、特徴と直接法の技術課題に関して、三菱ガス化学の方から情報収集し、技術課題の認識などについて議論し確認した。

2、酸素と水素からの直接法に関する簡便な調査

過去の直接法に関する取り組みに関して簡単な調査を実施した。

特開平 8-2904（三菱ガス化学）；

過酸化水素濃度が高くなるにつれ、水素選択率に対する酸素濃度の影響が大きくなる傾向を見出し、反応条件から収率向上させる方法。

過酸化水素濃度； 0－5%	酸素濃度； 15－25%
5－10%	25－35%
10%－	35－60%

実施例の水素選択率は60%程度の記載である。水素選択率(%) = [(反応により生成した過酸化水素の量) / (消費された水素量)] x 100

特開平 7-69605 (三菱ガス化学)；

助触媒に Cu,Fe,Ni,Co などを用いる。→ハロゲンイオンは不要。

実施例の水素選択率は57%であった。

特開平 7-69604 (三菱ガス化学)；

助触媒に Zr,Al→ハロゲンイオンは不要。

実施例の水素選択率は44%であった。

特開平 9-301705 (三菱ガス化学)；触媒に白金族をチタニアに乗せた触媒

酸や無機塩を溶存させた水溶液で選択性低下抑制。ハロゲンイオンの添加で触媒の活性が抑制。選択性は向上。高い選択性には 2MPa 以上が必要だった。

実施例の水素選択率は約60%であった。

特開平 9-235108 (住友化学)；超臨界流体中

特開平 9-241009 (住友化学)；Pd-Au (光還元法により担持) した触媒

特開平 10-7408 (住友化学)；PdBr₂ そのものが触媒

特開平 10-330103 (住友化学)；白金族金属カルボン酸塩が触媒

特開平 11-60213 (住友化学)；メタノール溶媒

2003-24794 (旭化成)；助触媒(希土類、Ti,Nb,Ni,Mo,W)でメソポア担体。

実施例の水素の選択性は75%と記載されている。

特表 2003-527283 (アトフィナ)；界面活性剤の添加

実施例での水素転化率は20%程度だが、選択性は100%近い。

単に界面活性剤の使用による性能向上だけではなく、プロセスの工夫が選択性を向上させているようだ。

②工業プロセスの可能性検討 (実験)

< 詳報 >

a. 検討の目的

過酸化水素合成反応の基礎検討を行うことを目的とした。検討内容は、安定剤、酸素濃度依存性、触媒分析について行った。

b.実験条件

<触媒調製>

調製原料

触媒調製には以下の原料を用いた。

Pd源：塩化パラジウム酸水溶液(H_2PdCl_4)

Au源：塩化金酸水溶液(HAuCl_4)

担体：酸化チタン(ルチル型 TiO_2 堺化学(株)製STR-100N)

触媒組成

触媒組成は、Pd：1.2wt%、Au：0.5wt%で調製を行った。

担体の含水率

予め担体の吸水率の測定を行った。測定は、担体30gに純水を少量ずつ加え、含水した担体の重量測定を行い、吸水した重量を求めた。その結果、担体30gに対して、純水18.3mlであった。したがって、吸水量は0.61ml/g-担体であった。

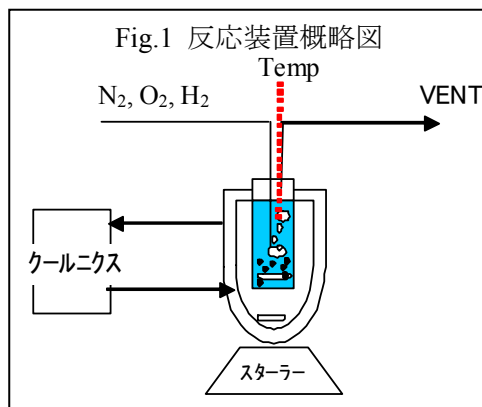
触媒調製

- (1)A液調製：塩化パラジウム酸水溶液1.143 g (Pd：31.49wt%水溶液)と塩化白金酸水溶液 0.704 g (Au：21.32wt%水溶液)をメスシリンダーに入れ、純水で18mlにメスアップした。
- (2)含浸：チタニア担体30gを量り200mlナスフラスコに入れた。A液を少量加えナスフラスコを手のヒラに叩きつけ振とうさせながら混ぜた。担体が微粉のため塊が生じることがあるが、生じた塊はその都度スパチュラで潰し混ぜる。この操作を繰り返し、A液の全量含浸を行った。
- (3)乾燥：含浸担体を磁性皿に移し、110℃/4時間乾燥後、室温まで冷却を行った。
- (4)還元：(3)の乾燥触媒を還元管に移し、還元炉で H_2 ：6(NL/hr)、 N_2 ：12(NL/hr)を流通させ、1℃/minで350℃まで昇温後、350℃で3hr還元を行った。

<反応装置および反応条件>

反応装置

反応装置の概略をFig.1に示す。反応器に安定剤(NaCl 、 H_2SO_4)を添加し、純水を加えて100mlにメスアップした。その後、触媒1.5gを添加した。反応器を装置にセットし、クールニクスで反応温度10℃にコントロールした。反応ラインは窒素で置換した後、原料である水素、酸素の導入を行い、反応を開始した。なお、触媒は成型せずにそのまま用いた。



反応条件

反応条件はTable 1に示した。

サンプリング及び分析

反応途中、サンプリングラインより反応液(触媒懸濁水溶液)を少量抜き取り、触媒をディスポーザブルフィルターで濾過した。これを過マンガン酸カリウムによる滴定法により生成した過酸化水素の定量を行った。また、VENTガスの水素、酸素分析も

行ったが、過酸化水素生成量が少ないため、ほぼ原料ガス組成であることを確認した。

c.実験結果

Table 1に反応条件および結果を示した。なお、Run.10と12では、石原研究室より入手した触媒の評価も行った。これらは同一組成でLot.が異なる。九大14はLot.18PG001-D014、九大15はLot.18PG001-D015の略である。

Table 1 反応条件および結果

Run. No.	Cat.	反応時間 (hr)	安定剤添加		ガス流量			ガス組成			反応成績	
			NaCl mmol	H ₂ SO ₄ mol	H ₂ NL/h	O ₂ NL/h	N ₂ NL/h	H ₂ Vol%	O ₂ Vol%	N ₂ Vol%	H ₂ O ₂ 濃度 ppm	生成速度 mmol/l
1	SDK	7	0	0	1.5	1.5	57.0	2.5	2.5	95	33	0.10
2	SDK	7	185	0	1.5	1.5	57.0	2.5	2.5	95	46	0.14
3	SDK	7	85	0	1.5	1.5	57.0	2.5	2.5	95	41	0.12
4	SDK	8	85	0.552	1.5	1.5	57.0	2.5	2.5	95	106	0.31
5	SDK	7	85	0.552	1.5	7.5	51.0	2.5	12.5	85	186	0.55
6	SDK	8	85	0.552	1.5	15.0	43.5	2.5	25	72.5	225	0.66
7	SDK	7	85	0.552	1.5	7.5	54.0	2.5	12.5	90	190	0.56
8	SDK	7	85	0.552	1.5	4.5	54.0	2.5	7.5	90	186	0.55
9	SDK	7	85	0.552	1.5	2.25	56.3	2.5	3.8	93.8	141	0.41
10	九大14	8	85	0.552	1.5	15.0	43.5	2.5	25	72.5	124	0.36
11	SDK	7	85	0.552	1.5	15.0	43.5	2.5	25	72.5	239	0.70
12	九大15	7	85	0.552	1.5	15.0	43.5	2.5	25	72.5	186	0.55
13	SDK	13	85	0.552	1.5	15.0	43.5	2.5	25	72.5	370	1.09

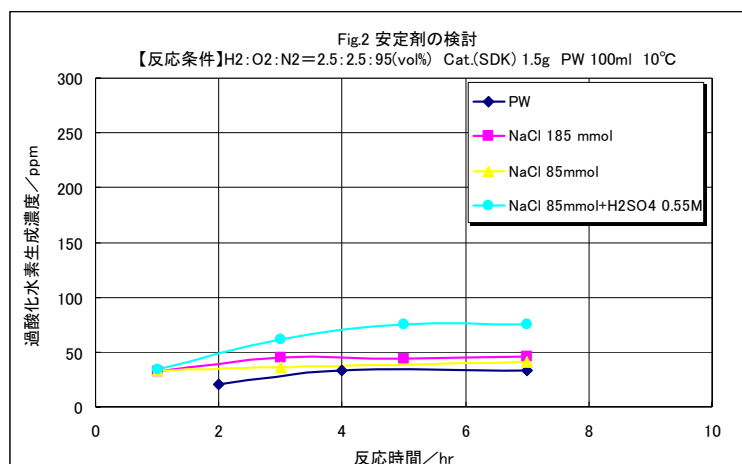
安定剤の添加

過酸化水素合成においては、安定剤の添加が必須と言われている。これはいくつかの理由があるが、最大の目的は生成した過酸化水素の再分解を抑制するためである。再分解反応を(1), (2)式に示す。



過酸化水素は低pHで安定なので、H₂SO₄やHClなどを添加し、生成した過酸化水素の安定化を図っている。

Run No.1~4では安定剤の検討を行った。結果をFig.2に示した。

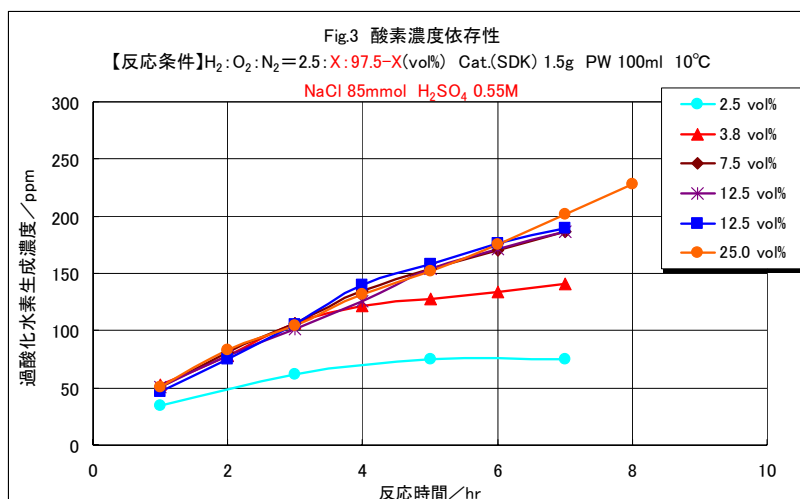


やはり、何も添加しない純水のみでは過酸化水素濃度は増加せず、分解を起こしている様子が分かった。一方、NaCl、H₂SO₄を添加していくと過酸化水素濃度は向上した。安定剤の添加例はHClで行う報告が多いが、石原研究室では安定剤として、pHと

ハロゲン別々の効果を検討しており、pH調節をH₂SO₄で行い、ハロゲン濃度はNaClで調節して良い結果を得ている経緯がある。一方で生成量は頭打ちであった。

<酸素濃度依存性>

Run No.4~9では、酸素濃度依存性の検討を行った。結果をFig.3に示した。H₂:O₂=1:1であるO₂=2.5(vol%)から酸素濃度を25(vol%)まで増加させると、過酸化水素生成濃度は増加した。



<触媒物性評価>

N₂吸着

Fresh触媒のN₂吸着測定を行った。その結果、57.0 m²/gの比表面積を持つことが分かった。なお、担体に用いたTiO₂の比表面積の測定も行ったが、94.1 m²/gとほぼ規格値(100 m²/g)通りであった。

XRD

担体とFresh触媒のXRDパターンをFig.4,5に示した。TiO₂由来のピークが観察された。また、シェラーの式より、2θ=40(deg)から求めたPd粒子径は、11.1(nm)であった。

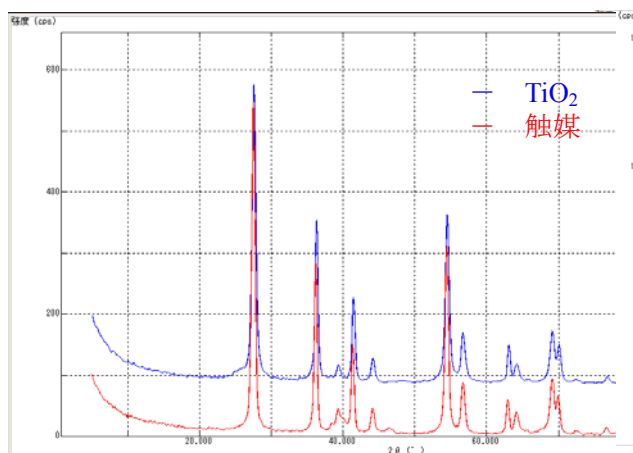


Fig.4 XRDパターン(2θ=5-90 deg)

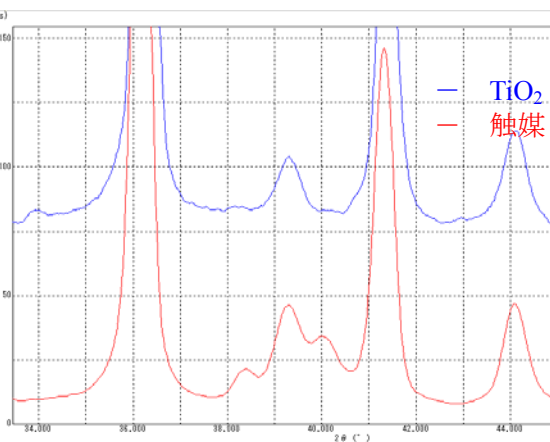


Fig.5 XRDパターン(2θ=35-45 deg)

金属表面積

自動ガス吸着量測定装置を用いて、定容量式ガス吸着法により水素ガス吸脱着等温

線を測定し、化学吸着量を求め、これより金属表面積を算出した。試料はFresh触媒と、7hr反応後の触媒の2種類を用いた。なお、測定時には前処理として400℃ 3hrの真空脱ガス処理を行った。

結果をTable 2に示した。反応後の触媒の金属表面積は、はFresh触媒の42.6%まで低下していることが確認できた。

Table 2 金属表面積測定結果

触媒	水素吸着量 (mL/g-cat)	Pd比表面積 (m ² /g-cat)
Fresh触媒	0.1344	0.284
7hr反応後	0.0570	0.121

組成分析(担体、触媒)

使用した担体、触媒の組成分析を行った。Pd、Au、Ti、Na、Feは酸分解前処理後、ICP-AES法により、Cl、Sはアルカリ溶融による前処理後、イオンクロマト法にて測定を行った。結果をTable 3に示した。

Table 3 組成分析結果

触媒	Pd (wt%)	Au (wt%)	Ti (wt%)	Na (wt%)	Fe (wt%)	Cl (wt%)	S (wt%)
担体	-	-	59.3	<0.01	<0.01	0.036	0.027
Fresh触媒	1.20	0.60	57.8	0.09	<0.01	0.056	0.024
7hr反応後	0.99	0.57	58.4	0.02	<0.01	0.073	0.130

担体に用いたTiO₂はNa、Feフリーであることが確認できた。また、Fresh触媒はおおよそ目標通りの担持量が得られていることも確認できた。7hr反応後の触媒はFresh触媒に比べて17.5%のPdの減少が見られた。Auについてはほとんど変化がみられなかった。

反応液への触媒の溶出

7hr反応に用いた反応液から触媒を濾別し、反応液中への触媒成分の分析を行った。その結果、Pdは8(mg/L)、Auは<1(mg/L)であった。Pdのみ反応液へ溶出していることが確認できた。この結果は、Table 3でPdの担持量の減少がみられたこととも一致する。

d.成果およびまとめ

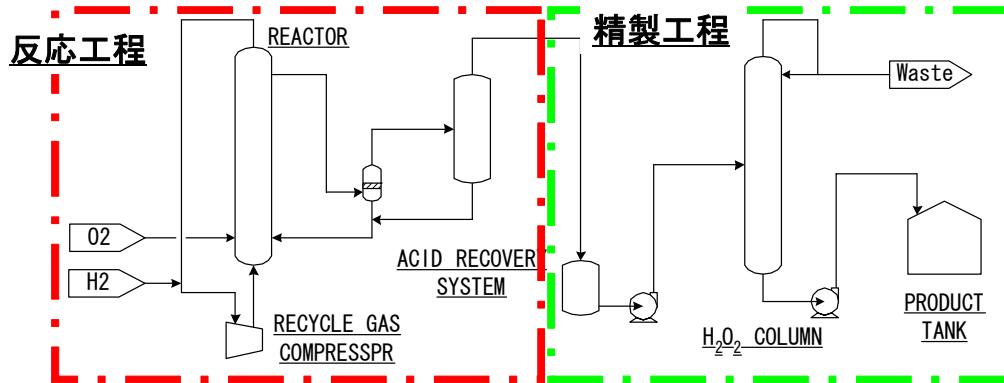
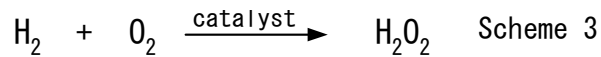
Pd-Au担持TiO₂触媒の調製を行った。また、この触媒を用いてH₂とO₂からの過酸化水素合成実験を行い、過酸化水素の生成を確認した。

触媒および反応液の分析結果から、反応後の触媒は①Pdの溶出、②金属表面積の減少が起きていることが確認できた。溶出を抑制できるような触媒調製法、反応条件の選択が実現できれば、性能はさらに向上できるであろう。

③工業プロセスの可能性検討（推算）

<詳報>

まず、過酸化水素新合成法（直接法；Scheme 3, Flow 2）では、既存のアントラキノン法と比較して以下の特徴を有している。



Flow 2 直接法過酸化水素製造フロー

i) 水素化の媒体（アントラキノン）が不要

アントラキノン法では水素化媒体としてアントラキノンが必須である。直接法では触媒上で過酸化水素を生成させるため、媒体となるものは必要ない。その為、極めて反応系が単純化されている。原料の水素、酸素及び反応生成物の過酸化水素、副生成物の水の4成分と取扱い成分が少ない。当然ながら、媒体（アントラキノン）の再生工程も不必要である。

ii) 工程が少なく、設備費を低減できる

水素化媒体を用いないことで媒体の精製や再生が不要となり、製造工程が過酸化水素の直接反応工程と反応生成物の精製工程の2工程のみとシンプルになり、設備費（固定費）を大幅に低減できる。

iii) 反応器出口の反応液として低濃度(1%)水溶液

水を反応溶媒としていることからの水素溶解律速もあり、1%水溶液と過酸化水素製品濃度である35%水溶液に対して低濃度の反応溶液になる。また反応系での高濃度蓄積は分解反応が生じやすく、有効利用率を低下させる原因にもなる。反応液である1%水溶液を精製するために、蒸留濃縮法では多量のユーティリティが必要となり用役費(変動費)の増加となる。

このi)、ii)の特徴を有したまま、既存アントラキノン法に対して同程度の用役費用で濃縮精製が可能となるプロセス開発が課題であり、その課題解決のための方向性は以下がある。

a) 反応条件での課題

・ 反応水溶液の濃度上昇

反応条件で高濃度の過酸化水素水溶液下で反応が可能となれば、濃縮精製の工業プロセスとして蒸留法を採用しても低用役費での製造プロセスとできる。ただし、高濃度反応溶液の条件では生成した過酸化水素の分解反応も増加し水素、酸素原料ロスが増加するので、高選択率/高収率での反応維持を達成しなければならない。

- 反応溶媒の変更
水以外の反応溶媒の選定で、その後の濃縮精製が水抽出等により効率よく行うことができれば、生成した過酸化水素の分解ロスを考慮することなく、製品濃縮が可能となる。
ただし、水以外の反応溶媒を利用することは、反応溶媒の精製工程を追加するケースもあり、溶媒精製工程を簡素或いは製品濃縮工程に容易に組み込むことが出来なければ、直接法の優位性が失われる可能性がある。

b) 濃縮精製方法の課題

- 濃縮溶剤の選定
低濃度水溶液からの蒸留濃縮として共沸溶剤／抽出溶剤の選定を行い、通常の蒸留法よりエネルギー消費量の少ない、共沸蒸留／抽出蒸留を利用した濃縮プロセスとする。
- プロセスの見直し
蒸留プロセスだけではなく、抽出／膜分離／吸着などと蒸留とのプロセスの組合せを変更することで、エネルギー消費の少ない濃縮プロセスを構築する。

c) 過酸化水素の利用方法

- 低濃度過酸化水素での利用
過酸化水素水溶液の工業的利用方法が確立できれば、基本的には現状の直接法による過酸化水素製造プロセスで、直接工業化プロセスとして利用可能となる。

また、上記a)、b)、c)の3種の課題の他に共通した課題として以下の課題d)がある。

d) 酸触媒分離プロセスの確立

直接法の過酸化水素反応では反応場として硫酸酸性でのコロイド触媒下での反応であり、硫酸とコロイド触媒の反応液からの分離、リサイクル利用のためのプロセスの確立が必要である。

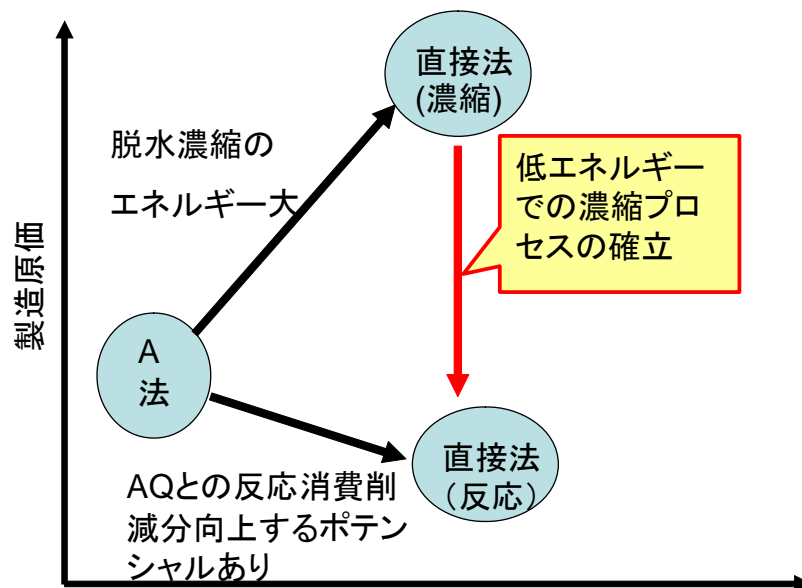


Fig. 6 直接法の課題

2. 3. 成果の外部への発表

論文寄稿

業務コード	実施年度	和誌/洋誌	論文タイトル	発表者名	発表誌名	巻	号	ページ	掲載年月	メモ
主となる論文										
	18	洋誌	Pd-Au Bimetal Supported on Rutile-TiO ₂ for Selective Synthesis of Hydrogen Peroxide by Oxidation of H ₂ with O ₂ Under Atmospheric Pressure	Ishihara, Tatsumi; Yuiko, Hata; Yohei, Nomura; Kaneko, Kenji; Matsumoto, Hiroshige	Chem. Lett.	2007	7		2007年7月	印刷中
	18	洋誌	Microwave Effect for Synthesis of TiO ₂ Particles by Self-Hydrolysis of TiOCl ₂	Miki Inada, Kai Kamada, Naoya Enomoto and Junichi Hojo	Journal of the Ceramic Society of Japan	114	10	814-818	2006年10月	
関連した業績による成果										
	18	洋誌	A Dinuclear Ni(μ -H)Ru Complex Derived from H ₂	Ogo, Seiji; Kabe, Ryota; Uehara, Keiji; Kure, Bunsho; Nishimura, Takashi; Menon, Saija C.; Harada, Ryosuke; Fukuzumi, Shunichi; Higuchi, Yoshiki; Ohhara, Takashi; Tamada, Taro;	Science	316		585-587	2007年5月	
	18	洋誌	Synthesis and Crystal Structure of a New Water-Soluble Sulfur-Containing Palladacyclic Diaqua Complex	Uehara, Keiji; Fukuzumi, Shunichi; Ogo, Seiji	J. Organomet. Chem.	692		499-504	2007	
	18	洋誌	Mechanistic investigation of CO ₂ hydrogenation by Ru(II) and Ir(III) aqua complexes under acidic conditions: two catalytic systems differing in the nature of the rate determining step	Ogo, Seiji; Kabe, Ryota; Hayashi, Hideki; Harada, Ryosuke; Fukuzumi, Shunichi	Dalton Trans.			4657-4663	2006	
	18	洋誌	pH-Dependent C-C Coupling Reactions Catalyzed by Water-Soluble Palladacycle Aqua Catalysts in Water	Ogo, Seiji; Takebe, Yoshitaka; Uehara, Keiji; Yamazaki, Takayuki; Nakai, Hidetaka; Watanabe, Yoshihito; Fukuzumi, Shunichi	Organometallics	25		331-338	2006	

講演

業務コード	実施年度	国内/国際	講演タイトル	発表者名	講演会名	発表年月日	メモ
主となる成果	18	国際	Microwave-assisted Sol-gel Process for Production of Spherical Mesoporous Silica Materials	J. Hojo, M. Inada, A. Nishinosono, K. Kamada and N. Enomoto	ISHR & ICSTR 2006	H18年8月7日	
	18	国内	H ₂ の気相酸素を用いた接触酸化による過酸化水素合成(11)	野村要平、畑佑以子、松本広重、石原達己	第98回触媒討論会	H18年9月29日	注目発表
	18	国内	H ₂ の気相酸素を用いた接触酸化による過酸化水素合成(12)コロイド調製条件の影響	野村要平、畑佑以子、松本広重、石原達己	第99回触媒討論会	H19年3月29日	注目発表
関連した成果	18	国内	QM/MM法による酵素化学反応へのアプローチ	吉澤一成	計算分子科学集中セミナー(分子研)	平成18年12月26日	

プレス発表

業務コード	実施年度	発表タイトル	掲載新聞名	掲載日
主となる成果	18	過酸化水素一段合成触媒を開発 九大 金-パラジウムで	化学工学日報	H19年3月19日

展開研究グループの研究成果

(1)格子酸素を利用する新規な部分酸化プロセスの開発

(業務分担責任者：大分大学工学部 教授 滝田 祐作)

1. 委託業務の目的

本研究では現在の石油価格の高騰や今後の枯渇に鑑み、資源的により埋蔵量の豊富なメタンを基点とする新しい物質フローの展開や、従来に無く高選択的な酸化反応を進行可能な部分酸化プロセスの創出を目的にH₂から直接H₂O₂を合成可能な高活性ナノコロイド触媒の開発を行なう。このために還元的な雰囲気中で、酸化反応を行う新しい酸素分子の活性化触媒の開発とこの触媒を用いるH₂O₂の高選択的合成触媒の高活性化と、この触媒の性能に基づく、新しい工業プロセスの設計を検討する、また、得られた過酸化物を利用する、または中間体とする展開研究を行い、新しい工業プロセスとなるべき、反応系の構築について検討することを目的とする。このために本研究では、部分酸化のための膜型触媒プロセスを検討する。

2. 平成18年度の実施内容

2.1 実施計画

接触酸化では触媒の格子酸素が被酸化物と反応しH₂Oとなって放出されたり、被酸化物中に取り込まれる。格子酸素が使用されたあとの酸素イオンの欠陥点には速やかに気相の酸素が吸着されて元の状態に戻る。部分酸化された生成物は原料よりも反応性に富むものが多いので格子酸素によって逐次酸化され、一般に部分酸化生成物の選択酸化は困難である。そこで、気相酸素の非存在下で酸化を行うと、使用された酸素イオンの欠陥点には酸化物のバルクの格子酸素イオンが拡散するしかないので、部分酸化生成物の逐次酸化が抑制され、選択的に部分酸化生成物を得ることができる。格子酸素が消費されると通常は、酸化を行って元の状態に復元しなければならないが、触媒を薄膜とすることによって外側から酸素を供給し、内側では酸化脱水素反応が選択的に行われる反応器の作成が可能となる。このように本研究サブテーマでは還元条件下でアルカンの酸化を行って選択的に部分酸化生成物(アルケンまたは不飽和アルデヒド)を得る新規な酸化反応プロセスの開発を行う。



図1 アルカンの選択酸化触媒

2.2 実施内容

(1)目的

反応性に富む官能基を有していないアルカンは反応性に乏しい。反応性に乏しいアルカンを反応させるためには温度を上昇させるなどの方法が取られる。触媒表面の被酸化物と反応可能な活性酸素には種々の酸化力を有するものがあり、それらが正規分布していて、反応によってあるエネルギーから上のエネルギーを持つ酸素イオンが活性となる。従って、反応温度を上昇させると、正規分布が高エネルギー方向に移動し、反応に活性な酸素イオンの濃度は温度とともに上昇する。しかし、酸素イオンの酸化力が一様でないこと、原料よりも中間生成物の方が酸化されやすいことなどから、反応温度や原料濃度等の反応条件を変化させただけでは選択酸化を達成することは非常に困難である。この様にアルカンの選択酸化は非常に難しい。

酸化物触媒上では被酸化物によって表面の格子酸素が使用された後、酸素の空孔は気相からの酸素分子の吸着、または内部からの格子酸素の拡散によって格子酸素が再生される。触媒にもよるが通常気相からの酸素の吸着は速いので、表面は常に酸化状態にあり、再生した格子酸素は表面の中間体とすぐに反応が進行し、結果として燃焼反応が優先され、目的部分酸化生成物の選択性が低下する。

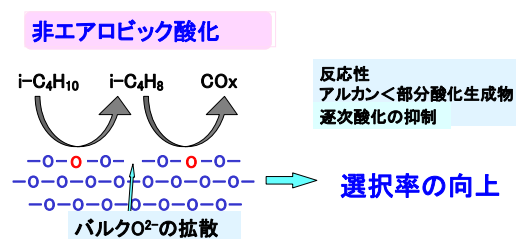


図2 非エアロビック酸化のコンセプト

これを改善する方法の1つに非アエロビク酸化がある。通常行われている酸化反応では気相に分子状酸素が共存しているが、非アエロビク酸化は気相に酸素を存在させない条件での酸化反応である。言い換えれば、格子酸素による酸化反応である。表面の格子酸素は被酸化物と接触することにより消費されるが、気相からの補充が無いために、バルクからの酸素イオンの拡散に頼ることになる。これは反応条件にもよるが、気相からの吸着より遅いため、触媒表面は気相酸素が共存するときよりも還元状態にある。さらに被酸化物が高分圧で存在することにより強い還元雰囲気にある。

そこで、本研究では V-Mg 系酸化物を選択し、膜型反応器を開発するために、還元雰囲気におけるイソブタンの反応について検討した。

(2) 実験方法

〔触媒調製〕 Mg-V 酸化物触媒は通常の蒸発乾固法を用いて 600℃、5h 空気焼成したものと、熔融したものの2つを調製した。

熔融触媒は化学量論量の酸化バナジウム (V_2O_5) と金属酸化物粉末を粉碎混合した後、電気炉で熔融したものを徐冷または急冷して調製した。焼成温度と冷却方法については表 1 に示す。徐冷は、0.2℃/min の速度でプログラム降温した。急冷は、目標の焼成温度で保持時間が経過後、電気炉からサンプルを取り出し室温まで急冷した。

表 1 MV_2O_6 触媒の調製法

Metal	焼成温度	冷却方法
Mg	1000℃	電気炉内で放置
Ca	900℃	急冷 (電気炉から取り出す)
Zn	950℃	急冷 (電気炉から取り出す)
Mn	950℃	急冷 (電気炉から取り出す)
Ni	950℃	急冷 (電気炉から取り出す)
Co	900℃ → 750℃	徐冷 (0.2℃/min)
Cu	750℃ → 680℃	徐冷 (0.2℃/min)

〔反応装置〕 反応は常圧固定床流通式反応器を用い、アエロビク条件では酸素を 0.5~5% 導入し、非アエロビク条件ではイソブタンと窒素のみを供給した。反応は内径 12mm のパイレックスガラス製反応管を有する通常の固定床流通式反応装置を用いて行った。

〔触媒反応の分析〕 供給ガス・生成ガスの分析に、ガスクロマトグラフィーを用いた。O₂、N₂、CO の分離にはモレキュラーシーブ 5A (H₂ キャリアー)、CO₂ にはシリカカラム (H₂ キャリアー)、H₂ にはモレキュラーシーブ 5A (N₂ キャリアー) を備えた TCD 検出器を用いた。炭化水素には活性アルミナ、アルデヒド・ケトン・アルコールなどの含酸素化合物には PEG1000 を備えた FID 型検出器を用いた。

〔XPS〕 測定には SHIMADZU 製の ESCA-850 を用いた。試料にはすべて Au スパッタを行い、機器は Au の BE が 83.8eV に設定してあるので Au 補正を行った。

100℃、150℃、200℃、各所定の温度で真空排気のみ行った試料の XPS スペクトルをまず測定した。そして、約 76torr の水素で 10 分間、各温度で前処理(in situ)した試料の XPS 測定を行い水素処理前後の binding energy を比較した。

〔昇温還元反応〕 昇温還元反応には触媒 0.20g を用い、水素 5% を含む窒素を 40ml/min で流通し、10℃/min で 450℃まで昇温した。生成した水蒸気は液体窒素トラップで捕集し、水素の濃度を熱伝導度型検出器で検出した。

(3) 熔融法で調製した MgV_2O_6 複合酸化物触媒の酸化活性

Mg-V 複合酸化物触媒を用いたイソブタンの酸化的脱水素反応において、反応系に気相酸素が存在するアエロビク酸化と気相酸素が存在しない非アエロビク酸化を行った。通常の蒸発乾固法で調製した触媒でイソブタンの非アエロビク酸化を行うとイソブテンが選択的に生成した。しかし、気相中に酸素の存在しない状態で反応を続ければ、格子酸素が減少し、やがて失活してしまうであろう。そこで、連続して触媒反応を進行させるためには、触媒を薄膜状にして触媒反応が行われる面の反対側から酸素を供給してやる必要がある。触媒反応と酸素供給を別々の面で行うためには緻密膜が必要となる。緻密膜は酸化物粒子の焼成により、小さな酸化物粒子が半融して粒

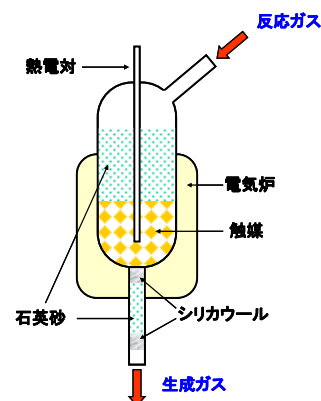


図 3 酸化反応装置

界がきれいに接した状態で、表面積が小さくなる。そこで緻密膜の合成法を開発する前に、熔融酸化物を粉砕しその触媒作用について検討した。

まず $Mg_2V_2O_7$ を始めとする数種類の Mg-V 系複合酸化物の中で、蒸発乾固触媒で最も活性の高かった MgV_2O_6 について検討した。図 4 に MgV_2O_6 の蒸発乾固触媒と熔融触媒の非エアロビック酸化条件でのイソブタン酸化反応結果を示す。反応温度 $400^\circ C$ 、触媒量 $1.0g$ とした。

熔融触媒では、イソブタンの最大反応速度は約 $8 \mu mol/min$ 程度とかなり高い値を示し、蒸発乾固法で調製した触媒よりも反応速度が大きかった。COx の生成は反応開始 20 分後に急激な速度を示したが、35 分後からは非常に低くなった。H₂ は反応開始直後には生成していなかったが、反応時間の経過につれて生成速度が上昇した。これは、反応開始直後には酸化的脱水素反応のみが進行していたのに対し、触媒が還元されるに従って単純脱水素反応が進行したことを示している。

一方、蒸発乾固法で調製した触媒では、20 分後にイソブタン反応速度が約 $4 \mu mol/min$ 程度に達した後、一定となった。COx は反応開始直後にほんの少しだけ生成した。蒸発乾固触媒での COx の生成速度は熔融触媒より小さいことは特徴的であった。

熔融した MgV_2O_6 触媒では $400^\circ C$ で反応初期(40分まで)に COx の生成速度はやや高かったが、60 分以降は $0.2-0.3mmol/min$ 程度に低下した。

選択的なイソブテンの合成の観点からすると、熔融触媒よりも蒸発乾固法の方が高いことがわかる。蒸発乾固法で調製した触媒の比表面積が $4.0m^2/g$ であったのに対し、熔融触媒は $0.38m^2/g$ であった。触媒の機能の点からみると、熔融触媒は、表面積が低いにも関わらず活性が高かった。これは、熔融して触媒酸化物の結晶性が高くなると粒界が少なくなり、バルクでの酸素イオンの拡散速度が高くなるためと考えられる。活性点が少ないにもかかわらず、イソブタンの反応速度が高いことは触媒から被酸化物への酸素イオンの移動速度も大きくなっている。CO₂ の生成速度が大きくなっていることもそれを支持している。表面積が大きい方はイソブタンの反応活性点が多いが、格子酸素は数多くの表面の酸素欠陥へ格子酸素を供給しなければならず、バルクの格子酸素の移動速度も小さいのでイソブテン選択率は高くなると理解される。

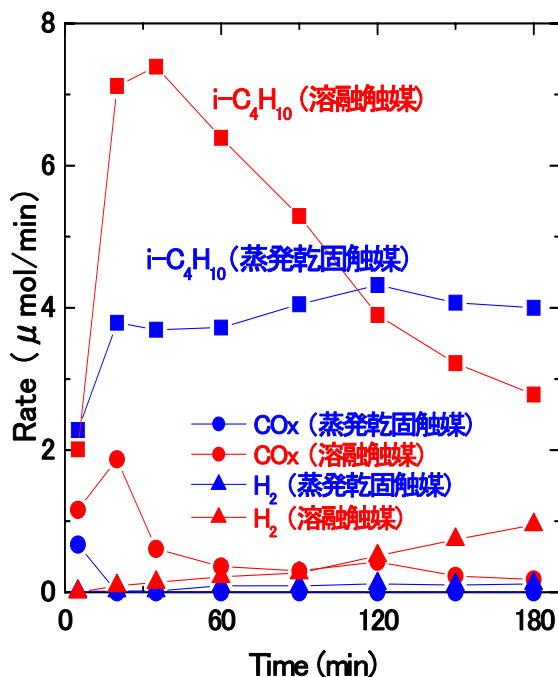


図 4 蒸発乾固法および熔融法で調製した MgV_2O_6 触媒によるイソブタンの非エアロビック酸化

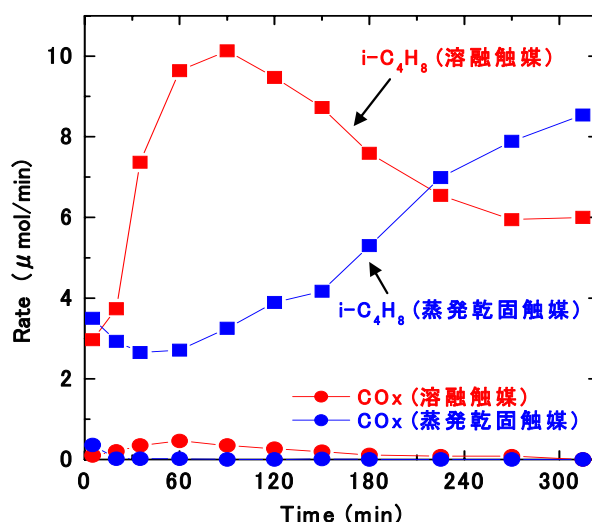


図 5 蒸発乾固法および熔融法で調製した $Mg_2V_2O_7$ 触媒によるイソブタンの非エアロビック酸化

(4) 熔融法で調製した $Mg_2V_2O_7$ 複合酸化物触媒の酸化活性

これまでの研究により、蒸発乾固法で調製した触媒のエアロビック酸化では $Mg_2V_2O_7$ は MgV_2O_6 や $Mg_3V_2O_8$ に比べて活性がやや低いものの、イソブテンの選択率が Mg-V 系酸化物の中で最も高いという特徴を有する¹⁷⁾。そこで、 $Mg_2V_2O_7$ の複合酸化物を熔融した触媒のイソブタン活性について検討を行った。

図5に溶融した $Mg_2V_2O_7$ 触媒と蒸発乾固法で調製した $Mg_2V_2O_7$ 触媒の結果を示す。生成物はイソブテンと CO , CO_2 のみであった。溶融触媒での初期のイソブテン生成速度は、 $600^\circ C$ 焼成の蒸発乾固触媒と同程度であった。溶融触媒の方が蒸発乾固触媒よりイソブテンの生成速度の上昇が早く、反応時間の経過とともに急速に上昇し、90min で約3倍の極大を示し、以後低下した。 CO_x の生成は、蒸発乾固触媒のものより多少多かったがほとんど変わらなかった。また、溶融した触媒の比表面積は $0.9m^2/g$ で、蒸発乾固法の従来触媒の $3.8m^2/g$ よりかなり小さかった。 $Mg_2V_2O_7$ の時も MgV_2O_6 の時と同様に溶融触媒の方が比表面積が小さいにもかかわらず反応速度が高かった。これは MgV_2O_6 の時と同様な説明ができるであろう。

薄膜触媒とした時はイソブタンと触れていない面から酸素の供給が行われるので、触媒がどのような還元度で定常状態となるのか現段階では予想はつかないが、触媒の還元度が上昇するとイソブテンの反応速度が上昇している $Mg_2V_2O_7$ の方が触媒として適しているのかもしれない。

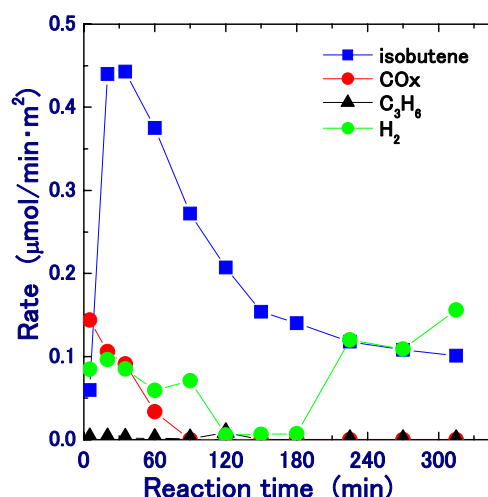


図6 溶融法で調製した $Mg_2V_2O_7$ 複合酸化物触媒のイソブタン酸化活性

(5) 融法で調製した $Mg_3V_2O_8$ 複合酸化物触媒の酸化活性

蒸発乾固法で調製した触媒の中では $Mg_3V_2O_8$ 触媒の活性が最も低い。これは V の含有率が低いためかもしれない。この触媒についても溶融法で調製した触媒の活性について検討した。 $450^\circ C$ での反応結果を図6に示す。他の触媒では $400^\circ C$ で反応を行ったが、この触媒では $450^\circ C$ で反応を行ったにもかかわらず、活性は非常に小さく、イソブテンの生成速度は最大で $0.45\mu mol/min$ にしか達しなかった。しかも、反応初期から CO_2 と水素の発生が見られた。酸化的脱水素と同時に単純な脱水素反応が進行することは選択的イソブテン合成の観点からは悪いわけではないが、単純脱水素は炭素析出を伴うことが多いので、詳細な検討が必要である。しかしながら、活性が低いので、薄膜合成材料として $Mg_3V_2O_8$ が優れた触媒であるとは考えられない。

(6) 溶融法で調製した MgV_2O_6 触媒の酸化活性の反応温度依存性

MgV_2O_6 溶融触媒は、蒸発乾固触媒より活性が高く、イソブテン選択率が低かった。そこで、反応温度を低下させることでイソブテンの選択的の向上が期待できる。そこで、 MgV_2O_6 溶融触媒の反応温度の影響を調べた。図7に温度依存性の結果を示す。

反応温度を低下させることで、当然反応活性は低下した。 $350^\circ C$ ではイソブタンの消費速度は小さく、事実上反応は進行しなかった。 $375^\circ C$ では30分後から消費速度が上昇したが、イソブタン消費速度は小さかった。 $390^\circ C$ では反応開始後すぐにイソブタンの消費速度が増大したが、反応温度

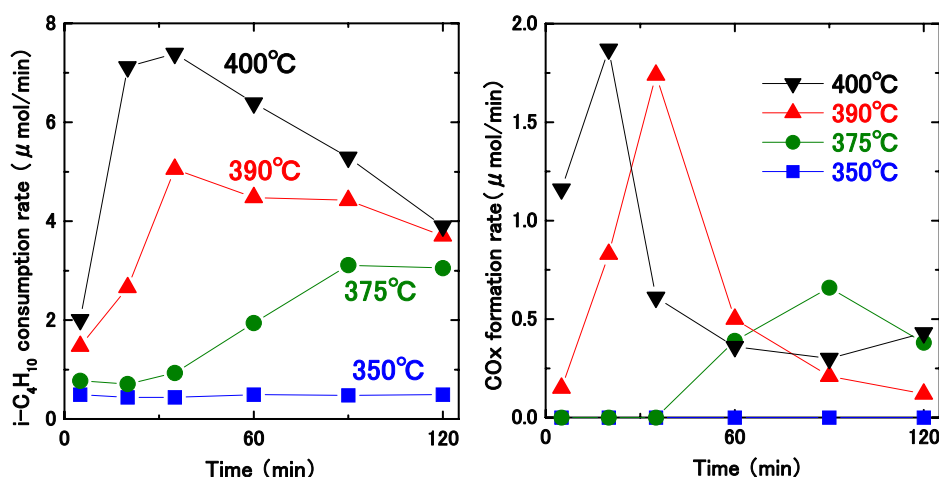


図7 MgV_2O_6 触媒の酸化活性の温度依存性

を 10°C 下げただけで反応活性は 67~75% へと低下した。しかしながら、副生成物の CO_x の生成は、反応温度の低下によってわずかに低下したが、390°C では反応初期から生成し 35 分で最大となり、120 分後には低下した。しかし、120 分間の全体での CO_x 選択率は、反応温度を 10°C 下げることによって 12% から 10% に減少しただけでイソブテン選択率の著しい増大は観察されなかった。一方、反応温度を 375°C にすると、初期の生成は見られなくなった。ところが、触媒の還元が進んだ 35 分あたりから生成が見られた。これらの結果から CO₂ の生成は触媒の還元が進むにつれて増大し極大を経た後、低下することがわかった。触媒が還元されるとバルクの酸素イオン欠陥数が増大するので、酸素イオンの移動度が増大することによって考えられる。

(7) 溶融法で調製した MV₂O₆ 型複合酸化物触媒の酸化活性

次に、MgV₂O₆ の活性が高かったことより、溶融法で調製した各種の MV₂O₆ 型酸化物のイソブタン酸化に対する触媒特性について検討した。

MV₂O₆ 溶融触媒を使用した反応結果を図 8 に示す。

図 8 のイソブタン活性を見てみると、Cu, Zn, Ni, Co の化合物は Mg の化合物より高い活性を示した。また、Mn の化合物の活性は低く、Ca の化合物はほとんど活性を示さなかった。MV₂O₆ 溶融触媒のほかに、溶融した V₂O₅ の触媒活性についても検討した。試薬の V₂O₅ を MgV₂O₆ と同様に 1000°C で溶融させた。Cu, Zn には劣るが、反応活性が非常に高いことがわかった。Cu は非常に酸化還元しやすい金属イオンのため、V₂O₅ 溶融触媒よりも高い活性を示したと考えられる。Zn も比較的酸化還元しやすい金属イオンであるので、高い活性を示したものと思われる。Mg と Ca イオンの比較は興味深い。どちらも酸化還元しにくい金属イオンであるが、Mg の化合物の活性は比較的高いが、Ca の化合物は全く活性を示さない。また酸化活性が高い Mn 系の酸化物である MnV₂O₆ の活性が非常に低いことも興味深い。今後の研究課題である。

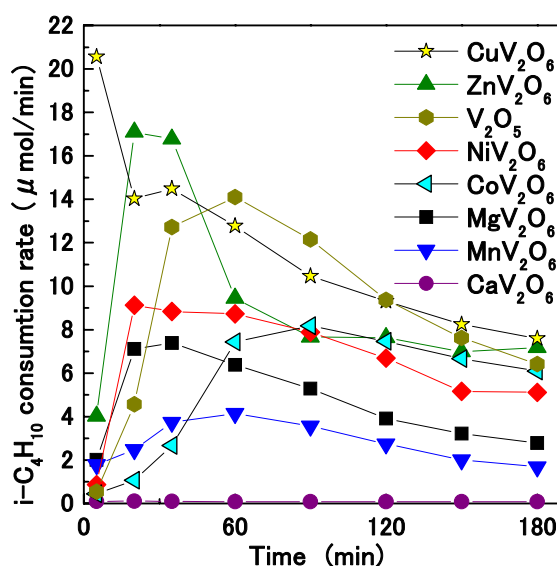


図 8 溶融法で調製した MV₂O₆ 触媒のイソブタンの非アエロビク酸化反応特性

図 9 に還元度とイソブテン選択率の関係を示す。Mn, Co の化合物が Mg より高い選択率を示した。Cu, Ni, Zn などの化合物の初期選択率は 30~40% の低い値を示した。いずれの触媒でも CO₂ の生成速度は低下し、イソブテンの生成が優勢となるので、時間の経過とともにイソブテンの選択率は上昇した。しかも多くの触媒で 90 分後の選択率は 90% 以上の高い値をとった。しかし、溶融した V₂O₅ のみは 25% 以上の還元度でもイソブテン選択率が 90% に満たなかった。言い換えれば、V₂O₅ に他のイオンを組み合わせると V₂O₅ の酸化活性を和らげ、選択率の改善がみられた。

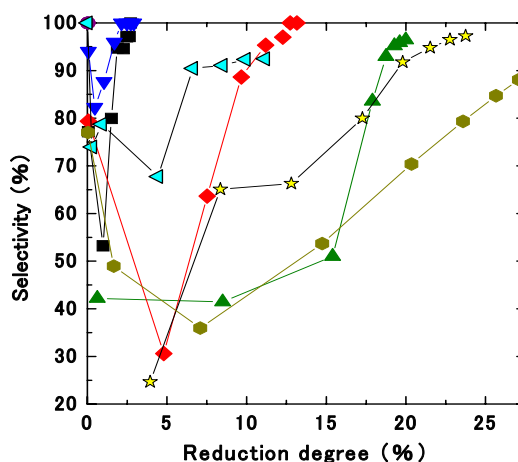
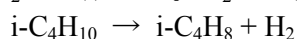


図 9 溶融法で調製した MV₂O₆ 触媒のイソブタンの非アエロビク酸化反応特性 (記号は図 8 と同じ)

表 2 にいくつかの触媒の比表面積を示した。いずれの触媒も 1m²/g に満たない小さい値であった。従って信頼性が不足すると考えられるため、活性を表面積に割り付けた比活性の比較は行わなかった。

また、いくつかの触媒で CO_x 以外の副生成物として H₂ が生成した。H₂ の生成は



の様な単純脱水素反応が進行していることが考えられる。

表3 触媒の比表面積

触媒	表面積 (m ² /g)
MgV ₂ O ₆ (13F027)	0.39
ZnV ₂ O ₆ (13F043)	0.37
CaV ₂ O ₆ (13F044)	0.23

そこで図10にH₂生成の多かった試料 (CuV₂O₆, ZnV₂O₆, V₂O₅) について、生成したイソブテンのうち単純脱水素反応で生成した分率を示した。ZnV₂O₆ではほとんどが単純脱水素で生成し、CuV₂O₆とV₂O₅では触媒の還元度が増大するにつれて単純脱水素の寄与が大きくなることがわかった。ZnV₂O₆はZn固有の性質が強く現れたことを示している。

また、ZnV₂O₆ではH₂の生成が非常に多く、生成したイソブテンの物質質量よりもH₂の物質質量の方が高かった。これは単純脱水素反応の進行以外にi-C₄H₁₀ → 4C + 5H₂の様な炭素析出反応も進行していると考えられる。

従って、薄膜を合成する材料としては炭素析出の可能性が少ないMg-V軽酸化物が適していると考えられる。

(8) Cu-V系酸化物の還元メカニズム

Mg-V系酸化物ではMgイオンの還元は非常に困難であるため、5価のVイオンが還元されるであろう。しかしながら、還元しやすいCuイオンとVイオンを含む化合物ではどうであろうか？この疑問についてCu₂V₂O₇触媒を用いて解析を行った。

まず、CuOとCu₂Oの混合物とCu金属を用いて2価、1価、ゼロ価のCuのBEを決定した。その結果2価のCuは934.4eVにシグナルを与えましたが、1価のCuとゼロ価のCuのBEは932.3eVと932.5eVで、差はほとんどなくCuの0価と1価を区別することはできなかった。しかし2価とそれ以外のものは約2eVの違いがあるので、CuとVのどちらが先に還元されるのか判別可能である。そこで100°Cで真空排気した試料と約76torrのH₂で100°C、10分間処理した試料のXPS測定を行った。その結果を図12,13に示した。水素処理前には2価のCuと還元されたCuが存在した。2価のものと還元されたCuの量は48.1:51.9(%)だった。これは100°Cで真空排気しただけでCuの一部が還元されたことを示している。H₂で100°C10分間還元したところ、2価のCuの量は減少し、明らかに100°Cでも2価のCuの還元が進行することが分かった。

一方Vのほうは、5価のVの516.5eVの単一のピークが観察され、100°Cで水素還元後も単一のピークでBEに変化は見られなかった。このことより、CuV₂O₆は還元されやすい化合物で、還元される時はCuのほうがVより先に還元されることが分かった。これは他のCu-V-O系複合酸化物(Cu₂V₂O₇、Cu₅V₂O₁₀)においても同様の結果が得られた。

このように還元されやすい金属イオンを含む複合酸化物は還元されやすく、いかにいえばアルカンに対する酸化活性が高く、非選択的な酸化を進行させ

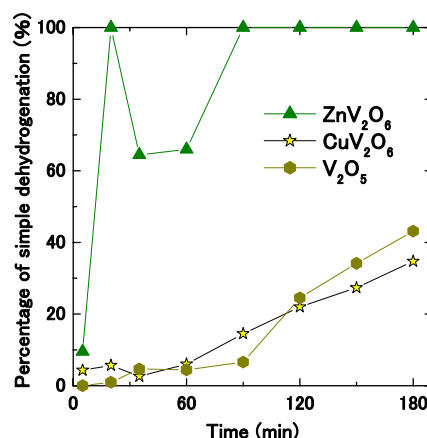


図10 単純脱水素反応によって生成したイソブテンの分率

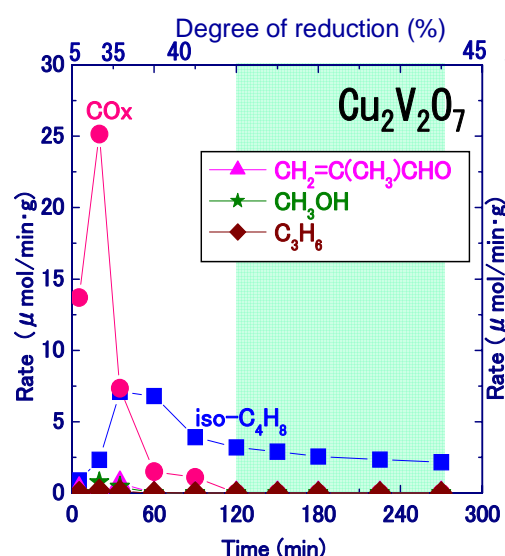


図11 Cu₂V₂O₇によるイソブタンの非エアロビック酸化
Catalyst 1.00g, Feed : 30cm³/min, 30mol% i-C₄H₁₀, 70% N₂, 400°C

るため、選択酸化には適さないことが分かった。

これより V と組み合わせる金属イオンは容易に酸化還元する金属イオンは不適であると言することができる。しかしながら、酸化還元が容易ではない金属イオンなら何でも良いかという塗装ではない。Mg の化合物は良い酸化触媒となるが、Ca はそうではない。それらの原因については酸化物の構造、V イオンノ酸化還元挙動についてさらに詳細に検討する必要がある。

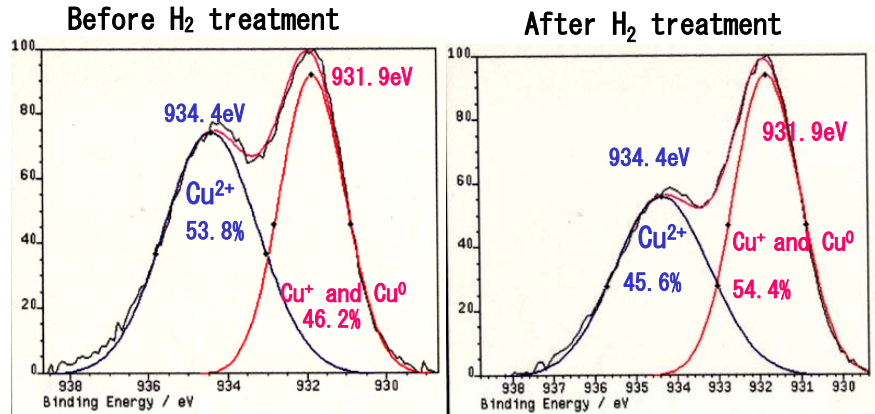


図 12 CuV_2O_6 の水素還元による Cu イオンの変化
水素還元温度は 200°C 。

(9) 結論

- Mg-V 酸化物系が特異的に選択率が高い。
- 種々の金属酸化物も還元度を選べば選択酸化触媒として使用可能である。
- Cu-V 系酸化物は V^{5+} ではなく、先ず Cu^{2+} が還元される。
- 緻密膜の前段階の溶融 MgV_2O_6 触媒の反応特性を確認できた。これにより、緻密膜の作成ができれば選択酸化が期待できることがわかった。

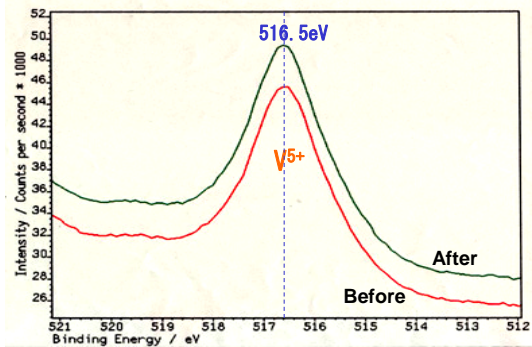


図 13 CuV_2O_6 の水素還元による V イオンの変化

(2) 新規プロトン伝導体を用いる中温膜型反応プロセスの検討

(業務分担者：名古屋大学大学院環境学研究科 教授 日比野高士)

1. 委託業務の目的

本研究では現在の石油価格の高騰や今後の枯渇に鑑み、資源的により埋蔵量の豊富なメタンを基点とする新しい物質フローの展開や、従来に無く高選択的な酸化反応を進行可能な部分酸化プロセスの創出を目的に H_2 から直接 H_2O_2 を合成可能な高活性ナノコロイド触媒の開発を行なう。このために還元的な雰囲気、酸化反応を行う新しい酸素分子の活性化触媒の開発とこの触媒を用いる H_2O_2 の高選択的合成触媒の高活性化と、この触媒の性能に基づく、新しい工業プロセスの設計を検討する。また、得られた過酸化水素を利用し、または中間体とする展開研究を行い、新しい工業プロセスとなるべき、反応系の構築について検討することを目的とする。

このため、国立大学法人九州大学、国立大学法人大分大学、昭和電工株式会社および三菱ガス化学と共同で業務を行う。国立大学法人名古屋大学では、水素透過膜型触媒反応器による H_2O_2 の高効率生成とそれを利用した低級炭化水素からの選択的含酸素化合物の合成プロセスの可能性を評価するとともに、生成物のさらなる収率増大を目指した触媒設計やプロセス技術の検討を行う。

2. 平成18年度（報告年度）の実施内容

2.1 実施計画

SnP_2O_7 が $300^\circ C$ 前後で高い導電率 ($\sim 0.1 S \text{ cm}^{-1}$) を有するプロトン伝導体であることを利用して、プロトン電解質膜をカソード側に分極することで、触媒反応場にプロトンを輸送し、気相酸素を過酸化水素などへ高効率に活性化させる新しい概念の可能性を検討する。また、ナノ構造制御した触媒と組み合わせることで、電気化学的に発生させた活性酸素を用いて炭化水素を部分酸化するプロセスの構築も検討する。

2.2 実施内容(成果)

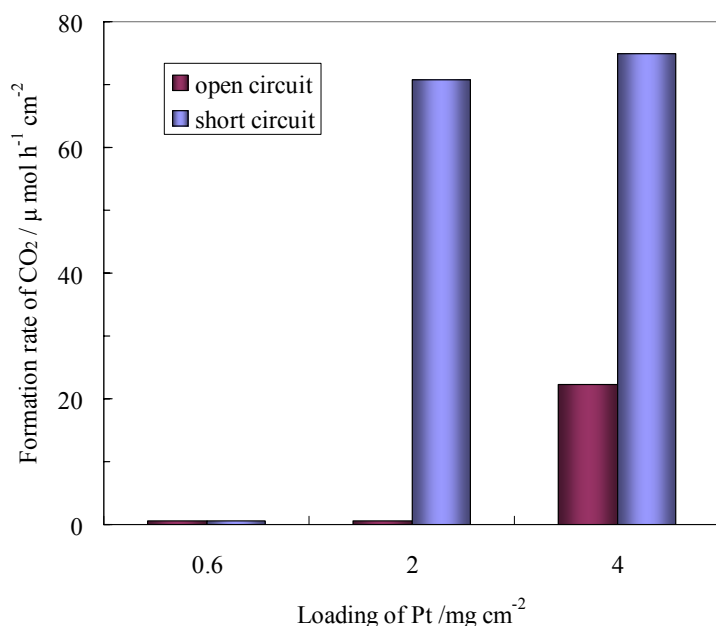
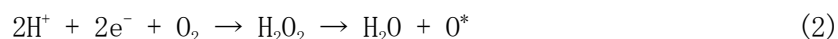
(1) 酸素活性化技術の開発

プロトン伝導体粉体を加圧成形した電解質膜の両面に Pt/C 電極を取り付けて、Pt 触媒上でメタン酸化が可能な活性酸素種をどの程度生成できるのかを評価した。この際、作動極にはメタンと酸素の混合ガス、対極には水素を供給することで、燃料電池類似の電気化学セルを構成した。このセルを $250^\circ C$ に加熱して、開回路と閉回路状態の作動極で生成されるガス種を今年度購入した GC によって分析した。

図 1 から分かるように、開回路の状態では作動極から生成物がほとんど観察されなかったが、閉回路にすることでメタンの一部が酸化され、二酸化炭素と少量のメタノールが生成した。この場合、閉回路にすることで作動極では電解質からのプロトン、導線からの電子、及びガス相からの酸素ガスが式(1)のように反応し、電極近傍の酸素活量が下がるはずである。



しかし、上で述べたようにメタンが酸化されたことは、水蒸気以外に酸化活性を持つ酸素種も生成されたことを示唆する。例えば、式(2)のように酸素ガスの一部が過酸化水素に還元され、その後活性酸素に変化する機構などが考えられる。



ここで、閉回路によって流れた電流のうち、どれだけが式(2)に使われたのかを二酸化炭素生成量から算出したところ、その値はおよそ 3.6%であった。この値、さらには活性酸素種の酸化力は電極の種類や作動条件の設定等によって制御可能であると予想されるため、(3)においてPt触媒をいろいろな金属で修飾し、それらの酸化生成物に対する作動温度依存性を評価した。

図 1. Pt 触媒上での CO₂ 生成量

(2) 電解質薄膜技術の開発

Sn_{0.9}In_{0.1}P₂O₇は難焼結性であるため、(1)の研究ではその粉体を加圧成形（静水圧 2ton cm⁻²）して電解質試料に使用していた。しかし、本研究の実用を考えれば、このプロトン導電体の膜化は必須条件である。この場合、電解質膜に対して要求される性能は、緻密性、柔軟性、耐熱性等が高く、しかもプロトン導電率が最低でも 10⁻²S cm⁻¹ 以上必要なことである。

そこで、今年度はそのような膜化を実現するために数々の検討を行ってきた。その結果、プロトン導電体粉体、ビス（トリエトキシシリル）アルカン、ハイドロシリルアルカンスルホン酸、テフロン等から成る有機／無機ハイブリット膜が一つの有望な電解質膜に成り得ることを見出した。具体的な調整方法は、Sn_{0.9}In_{0.1}P₂O₇粉体（組成 50-95wt%）、1,8-bis(triethoxysilyl)octane、3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic、及び PTFE を乳鉢で混ぜ、適度な粘度になるまで混練し、その後ローラーで目的とする膜厚まで圧延した。いろいろな組成のコンポジット膜を作製したところ、Sn_{0.9}In_{0.1}P₂O₇を 90wt%含むものが膜としての緻密性と柔軟性を保ちつつ、0.04S cm⁻¹の導電率を示した。このコンポジット膜を使用して燃料電池を構成した際の放電特性を図 2 に示す。この膜を使用した燃

料電池は、加圧成形体を用いた場合と異なり、OCV が膜厚に関係なく 950mV 近い値であった。さらに、燃料電池のオーミック抵抗値が膜さ数十ミクロンから数百ミクロンの範囲で膜厚に比例していたことから、この膜は少なくともミクロンオーダーで均一な組成を持つことが示唆された。ここで注目されることは、オーミック抵抗値が約 $0.2 \Omega \text{ cm}^2$ を示したことであり、これまでの加圧成形体では厚さを薄くしていくと、ガス透過が激しくなって抵抗値をここまで下げることが不可能であった。これは $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ を膜化したことによって成し遂げられた最大のアドバンテージである。今後、この電解質と電極を MEA 化することで、電極反応抵抗が低減され、燃料電池特性がさらに向上するものと期待される。

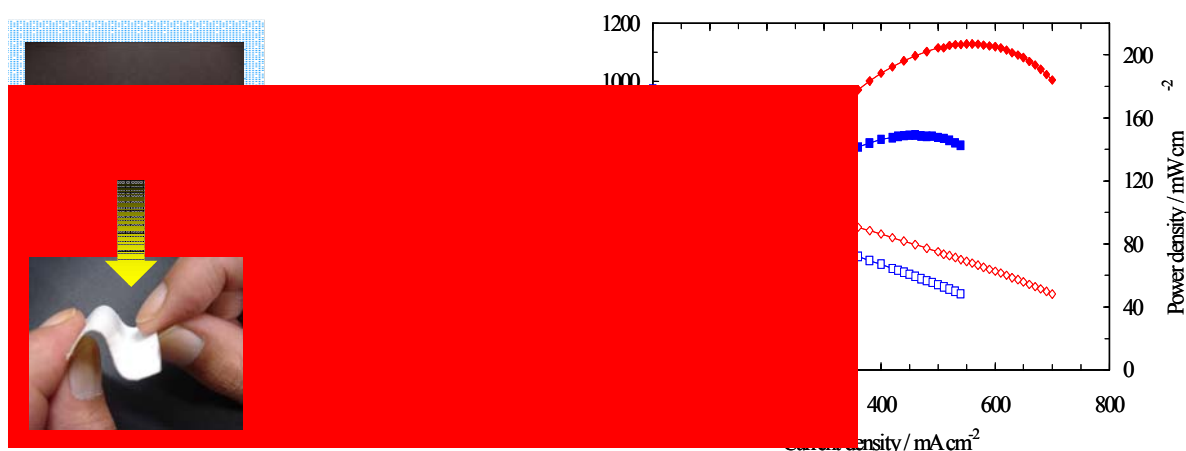


図 2. コンポジット膜と加圧成形体を使用した燃料電池特性（作動温度 150°C）

一方、ドーパントである In は資源的に限られた元素であるため、それに代わる新しいドーパントの使用が必要である。また、新しいドーパントを使用することで、さらなる高プロトン導電性も期待される。そこで、今年度の電解質膜に関するもう一つの課題として、新たなドーパントとして Al に着目し、 Al^{3+} ドープ SnP_2O_7 を合成した。また、 Al^{3+} ドープ量及び P/(Sn+Al) 原子比を変化させることによるプロトン導電性への影響を評価した。

種々の Al 原料 ($\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3) から合成した Al^{3+} ドープ SnP_2O_7 の導電率を測定したところ、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ をドープしたときに最も高い導電率 (0.19 S cm^{-1} @ 250°C) が得られた。これは $\text{Al}(\text{OH})_3$ が他の Al 原料に比べ SnP_2O_7 内に固溶しやすいためであった。ここで注目されることは、観察された導電率が $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ の値とほぼ同等なことであり、Al が In に代わるドーパントとして使用可能であることを示している。次に、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を原料に使用して、 Al^{3+} ドープ量と導電率の関係を調べた。その結果を図 3 にまとめて示す。導電率は 5mol% まではドープ量とともに増加し、それ以上ドープすると逆に減少した。XRD 測定の結果、7 mol% 以上 Al^{3+} をドープすると第二相として $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ が生成することが確認された。また、P/(Sn+Al) 原子比と導電率の関係も調べた。化学量論比 (P/(Sn+Al)=2.0) 以上では、導電率が幾分増加する傾向が見られた。これは過

剰 P_xO_y 成分が粒子表面を覆い、この表面伝導が導電率の上昇に寄与したためであった。一方、化学量論比以下では導電率が著しく低下した。この原因として、バルク内の P_2O_7 からなる導電ネットワークが寸断され、プロトン移動度が低下したと考えられる。

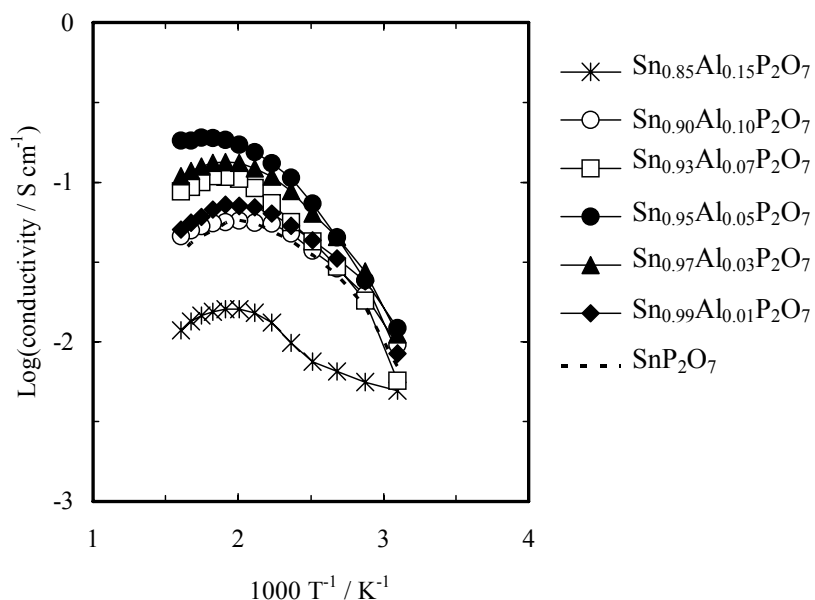


図 3. $Sn_{1-x}Al_xP_2O_7$ の導電率

(3) 炭化水素酸化技術の開発

(1)の作動極として各種触媒 (Pt-Pd, Pt-Ru, Pt-Rh, Pt-Ir)、もう片面に Pt/C 対極を取り付けて、(1)と同様な試験を行い、助触媒によるメタノール生成への促進効果を評価した。どの触媒も Pt 単独に比べて、メタノール生成量が数 10%程度増加した。その中でも Ru を添加したときに最も大きな促進効果が観察された。図 4 と 5 には Pt-Ru 電極におけるメタノール生成量の電流及び作動温度依存性を示す。メタノール生成量は膜反応器を流れる電流にほぼ比例しており、またその生成には 100°C以上の温度が必要であった

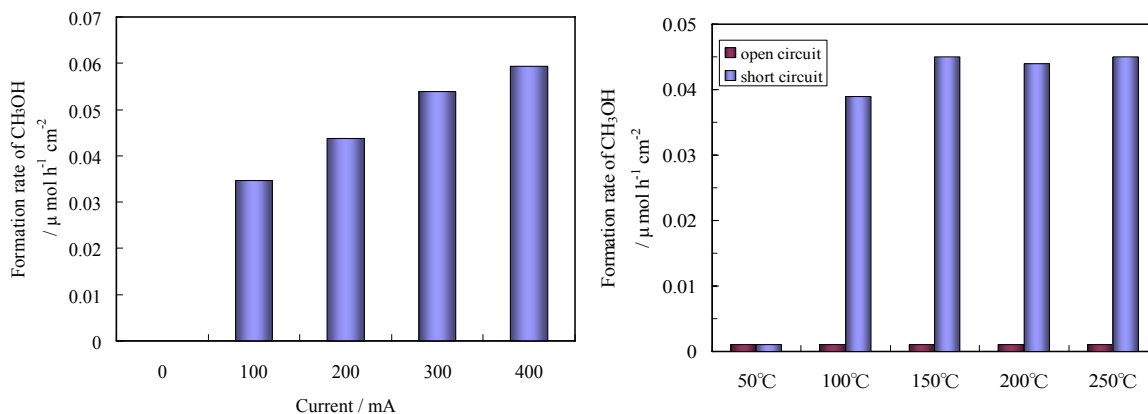


図 4. Pt-Ru 触媒上でのメタノール生成量と電流密度依存性

図 5. Pt-Ru 触媒上でのメタノール生成量と作動温度依存性

おそらく、メタノールは(1)で考察した活性酸素によって以下の図に示すように生成したものと考えられる。

従って、(2)で作製した電解質薄膜を使用すれば、短絡電流をさらに流すことができるのでメタノール生成を今以上に増加させることが可能となる。ただし、メタノール選択率がまだ不十分であるため、膜反応器としての効率を高めるためには電極自身の改良が不可欠である。

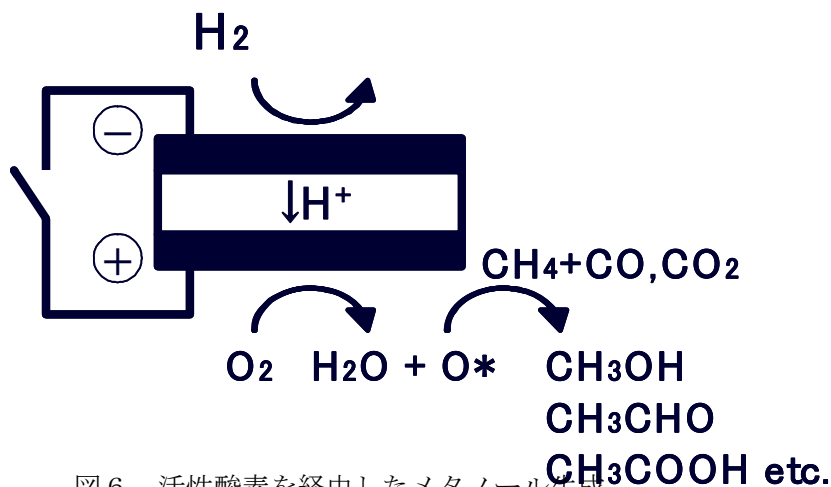


図6. 活性酸素を経由したメタノール生成

次年度は、九州大学で開発された Pd-Au コロイド触媒を使用することでこの課題を解決する予定である。また、通電方法として、直流だけでなく交流法についても検討し、特に交流の周波数を変化することによってメタノール選択率がどのように影響されるかを評価するつもりである。事実、これらの方針に従って、メタノール選択率の向上に努めたところ、最近になって以下に示すような結果が得られた。

- 電極触媒に Pd-Au 系を使用したところ、Pt-Ru 系に比べてメタノール生成量が約一桁近く増大し、特に Pd/Au 原子比が 8 の時に最大値を示した (図 7)。

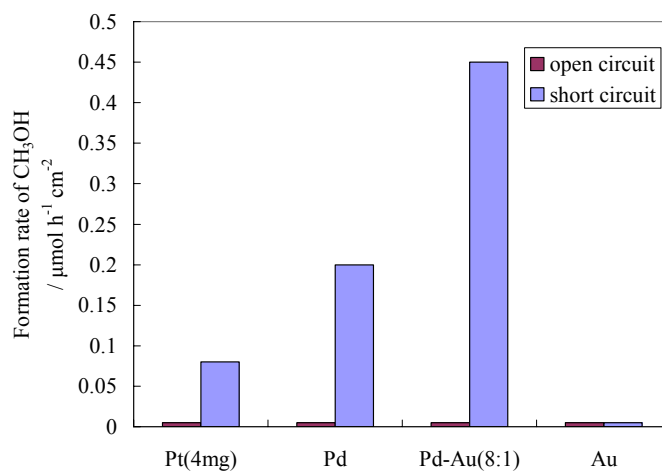


図 7. Pd-Au 系電極触媒上でのメタノール生成

- Pd-Au 系触媒を使用して交流通電を行ったところ、直流に比べてメタノール生成量が増大し、逆に二酸化炭素生成量が減少した。特に周波数が 100 の時に最も効果が大きかった (図 8)。

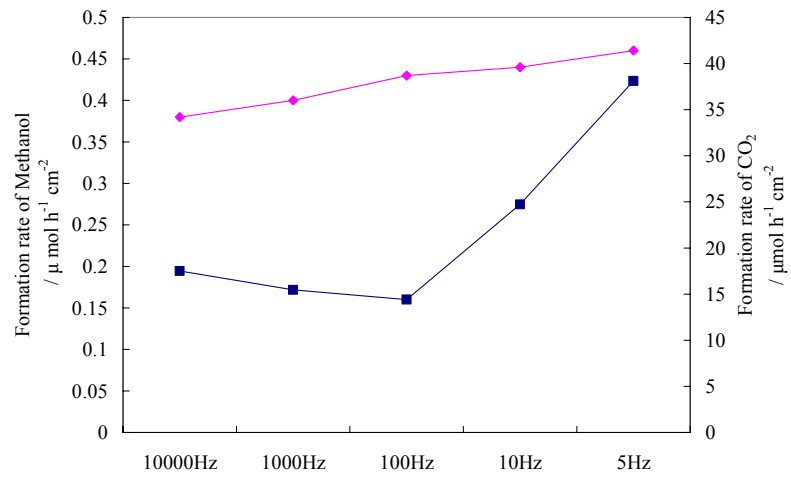


図8. 交流通電によるメタノール生成

2. 3. 成果の外部への発表

論文寄稿

業務コード	実施年度	和誌/ 洋誌	論文タイトル	発表者名	発表誌名	巻	号	ページ	掲載年月	メモ
	18	洋誌	Anaerobic oxidation of isobutane II. Catalysis by Mg-V complex oxides.	Y.Takita, Q.Xia, K.Kikutani, K.Soda, H.Takami, H.Nishiguchi, K.Nagaoka,	Journal of Molecular Catalysis A: Chemical	248,		.61-69	2006.5	
	18	洋誌	Performance of an intermediate- temperature fuel cell using a proton-conducting $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ electrolyte	P Heo, H Shibata, M Nagao, T Hibino, M Sano	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY	153	5	A897- A901	2006.5	
	18	洋誌	Intermediate-temperature NOx sensor based on an In^{3+} -doped SnP_2O_7 proton conductor	M Nagao, Y Namekata, T Hibino, M Sano, A Tomita	ELECTROCHEMICAL AND SOLID STATE LETTERS	9	6	H48-H51	2006.6	
	18	洋誌	Proton conduction in In^{3+} -doped SnP_2O_7 at intermediate temperatures	M Nagao, T Kamiya, P Heo, A Tomita, T Hibino, M Sano	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY	153	8	A1604- A1609	2006.8	
	18	洋誌	A high-performance Mo2C-ZrO2 anode catalyst for intermediate- temperature fuel cells	P Heo, M Nagao, M Sano, T Hibino	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY	154	1	B53-B56	2007.1	
	18	洋誌	$\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ -based organic/inorganic composite membranes application to intermediate-temperature fuel cells	P Heo, M Nagao, T Kamiya, M Sano, A Tomita, T Hibino	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY	154	1	B63-B67	2007.1	

講演

業務コード	実施年度	国内/国際	講演タイトル	発表者名	講演会名	発表年月日	メモ
	18	国内	水和酸化によるプロピレンからアセトンを直接合成する触媒開発(2)	租田和也・浅香直子・西口宏泰・永岡勝俊・瀧田祐作	石油学会第49回年会	2006.5	
		国際	Production of Acetone by Oxyhydration of Propylene over Zeolite Catalysts, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals,	N.Asaka, K.Nagaoka, Y.Takita,	International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals	2006.7.	
		国内	水和酸化による1-ブテンからメチルエチルケトンを直接合成する触媒の開発	河村智志・西口宏泰・永岡勝俊・滝田祐作	第9回化学工学会学生発表会	2007.3.	
		国内	膜型反応器のための金属酸化物薄膜の作成	租田和也・河村智志・西口宏泰・永岡勝俊・滝田祐作	第99回触媒討論会	2006.10.	

プレス発表

業務コード	実施年度	発表タイトル	掲載新聞名	掲載日
	18			

2.4 活動（運営委員会等の活動等）

ア) 第1回打ち合わせ会議（平成18年8月23日 九州大学21世紀プラザ会議室B）

キックオフ会議を第1回打ち合わせ会議として、九州大学箱崎キャンパス21世紀プラザ会議室で開催し、研究目的および研究方針についての確認および意見集約を行った。

イ) 第2回打ち合わせ会議（平成19年2月3日 昭和電工会議室）

第18年度の研究成果の中間報告および研究方針の打ち合わせを昭和電工大分工場で行った。会議後、昭和電工の工場見学を行い、プロセスについての勉強会を行った。

2.5 実施体制

別表1

別表1 平成18年度に於ける実施体制

研究項目	担当機関等	研究担当者
<p>1. H₂O₂合成用所在制御 Pd-Au コロイド触媒の開発と新しい CH₄からの酢酸合成プロセスの可能性の検討</p> <p>(1) 過酸化水素合成用ナノコロイド触媒の開発に関する研究</p> <p>① 研究の管理および H₂O₂ 選択合成用触媒の設計</p> <p>② H₂O₂ 選択合成用ナノコロイドの構造解析</p> <p>③ H₂O₂ 合成用触媒の反応条件の検討</p> <p>④ H₂O₂ 選択合成用触媒の合成</p> <p>⑤ H₂O₂ 選択合成用触媒の構造解析</p> <p>⑥ H₂O₂ 合成触媒および H₂O₂ その場合合成を利用する部分 酸化に関する研究</p> <p>⑦ H₂O₂ 合成触媒および H₂O₂ その場合合成を利用する部分 酸化に関する研究</p> <p>(2) ルチル TiO₂ の液相合成に関する研究</p> <p>① 高表面積ルチル型 TiO₂ の合成のための調製法設計</p> <p>② 機能性ナノ粒子の構造評価</p> <p>③ 機能性ナノ粒子の液相合成</p> <p>(3) 反応過程の計算化学に関する研究</p> <p>① 構造制御体中での部分酸化過程の計算化学</p> <p>② 計算化学による酸化過程の機構解明</p> <p>③ 計算化学による酸化活性種の構造解明</p> <p>X. プロジェクトの総合的推進 (中核機関のみ)</p>	<p>九州大学工学研究院</p> <p>九州大学工学研究院</p> <p>九州大学工学研究院</p> <p>九州大学工学研究院</p> <p>九州大学工学研究院</p> <p>九州大学未来化学創造センター</p> <p>九州大学未来化学創造センター</p> <p>九州大学工学研究院</p> <p>九州大学工学研究院</p> <p>九州大学工学研究院</p> <p>九州大学工学研究院</p> <p>九州大学工学研究院</p> <p>九州大学工学研究院</p> <p>九州大学工学研究院</p> <p>九州大学工学研究院</p> <p>九州大学工学研究院</p>	<p>◎石原達己</p> <p>松本広重</p> <p>三角優子</p> <p>榎木真紀子</p> <p>野村要平</p> <p>小江誠司</p> <p>藤田光晴</p> <p>○北條純一</p> <p>榎本尚也</p> <p>鎌田海</p> <p>○吉澤一成</p> <p>塩田淑仁</p> <p>蒲池高志</p> <p>○石原達己</p>

研究項目	担当機関等	研究担当者
<p>2. 展開研究グループ</p> <p>(1) 金属酸化過程で発生する活性酸素を利用する新しい部分酸化</p> <p>① 非アエロビック触媒の設計と評価</p> <p>② 触媒の探索と最適化</p> <p>③ 触媒の構造解析と評価</p> <p>④ 反応活性の評価</p> <p>(2) 新規プロトン伝導体を用いる中温膜型反応プロセスの検討</p> <p>① 新規プロトン伝導体を用いる中温膜型反応プロセスの検討</p> <p>② 高活性ナノコロイド触媒の適用</p>	<p>大分大学工学部</p> <p>大分大学工学部</p> <p>大分大学工学部</p> <p>大分大学工学部</p> <p>名古屋大学大学院環境学研究科</p> <p>名古屋大学大学院環境学研究科</p>	<p>○ 滝田 祐作</p> <p>永岡勝俊</p> <p>西口宏泰</p> <p>菊谷佳代</p> <p>○ 日比野 高士</p> <p>長尾 征洋</p>