

高効率選択酸化および燃料電池酸化触媒の開発とリアルタイム構造情報に関する研究

Study on developments of highly efficient selective oxidation and fuel cell oxidation catalysts and real-time structure information

岩澤 康裕 (IWASAWA YASUHIRO)  
電気通信大学・電気通信学部・教授



研究の概要

水素過剰下でCOを選択的に酸化するPROX実反応条件下で高活性を持つ初めての非貴金属触媒Cu/CeO<sub>2</sub>を開発することに成功した。また、燃料電池発電下のPt/Cカソード触媒の時々刻々の観察に初めて成功し、触媒ナノ粒子表面の8つのダイナミック反応素過程を見出した。一方、世界最速で最高精度を持つ時間分解XAFSシステムを用いて、自動車触媒の酸素吸蔵放出過程のリアルタイム観察を実現して新化学原理を見出した。さらに、これまで成功例の無い、分子状酸素によるベンゼンを一段で直接フェノールに転換する新型Re/HZSM-5触媒を発見した。

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：触媒設計、選択酸化、燃料電池触媒、構造解析、XAFS、時間分解、表面

1. 研究開始当初の背景

本研究で取り上げる選択酸化及び燃料電池酸化触媒系は活性構造の解明と失活因子の究明が最重要課題となっており、またこれらはいずれもエネルギー及び環境問題に関連し社会的に解決が望まれている重要課題である。特に、分子状酸素によるベンゼンから直接一段でフェノールに転換するプロセスは世界の10の最高難度触媒反応の一つであり(C&E News, 1993)、夢の反応と言われ、実現は極めて困難とされるがそれだけ学術的に産業的に意義と価値は高い。また、自動車搭載用の高出力が求められる燃料電池触媒系では、Pt触媒活性の低さによる多量のPt使用の問題、触媒表面での反応経路が未解明のため改善策が不明等、熱電損失の大部分を占める酸素極触媒の開発が緊急の課題となっている。本研究による合目的新規触媒調製法の開発と触媒機能の原理の究明を通して、今後の選択酸化触媒や燃料電池触媒を先導する斬新な触媒プロセスを開発することが可能になると期待される。

2. 研究の目的

本研究は、本申請者らが開発に成功した時々刻々の構造・元素情報を提供することができる時間分解X線吸収微細構造(XAFS)測定システムを利用して、活性構造・状態変化と触媒機能とのリアルタイム

応答を解析することによって得られる動的構造情報を基に触媒作用原理・機構を理解して、鍵要素を触媒調製にフィードバックして、併せて新規触媒調製法を開拓することにより、学術的にも社会的にも解決が求められている選択酸化、燃料電池用H<sub>2</sub>存在下でのCO選択酸化、及び燃料電池酸素極酸化反応のための実用レベル酸化触媒の開発を目指すものである。

3. 研究の方法

- (1) 触媒表面設計・開発
- (2) 反応機構解明・構造速度論開拓
- (3) 時間分解X線吸収微細構造(XAFS)開発

4. これまでの成果

- (1) ベンゼンからの直接フェノール合成用の新触媒開発

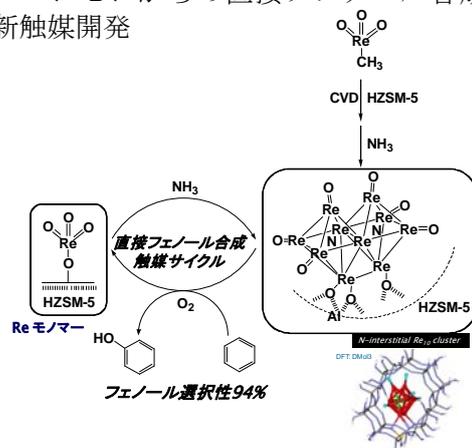


図1 ベンゼンからの直接フェノール合成機構

#### [4. これまでの成果 (続き)]

フェノールは毎年約 910 万トン製造されている主要化学品であり、現在、その製造はクメン法により行われている。クメン法は、ベンゼンをプロペンによりアルキル化、生成したクメンを自動酸化により爆発性のクメン過酸化物への転換、濃硫酸によるクメン過酸化物の分解（フェノールと同量のアセトンが副生）の 3 段階行程から成り立つ。従って、エネルギー効率、安全性、副生成物、環境等の問題が内在している。そのため、ベンゼンから直接フェノールを製造できる一段プロセスの開発が望まれていたが、空気中の  $O_2$  によりベンゼンを 1 段で直接酸化してフェノールを製造する有効な触媒はこれまで発見されていなかった。本研究では、ベンゼンから直接フェノールを製造することができる新型 Re クラスタ触媒を発見した。その触媒作用機構も解明することができた (図 1)。

#### (2) 燃料電池系 PROX 反応用の新触媒開発

燃料電池系の普及実現のためには原料となる水素中に微量含まれ触媒活性サイトを被毒する CO を、大量の  $H_2$  存在下、選択酸化して除去する必要がある。この PROX 反応の触媒として高価な貴金属を含まない触媒の開発が要望されている。本研究で、PROX 実反応条件下で高活性な非貴金属触媒 Cu/CeO<sub>2</sub> を開発した。

#### (3) 燃料電池触媒反応過程の時間分解 XAFS 解析

環境問題、エネルギー問題への対応が早急に求められる今日、水素と酸素を原料としてクリーンな水のみを排出しかつ高エネルギー効率の燃料電池システムは、自動車をはじめとする様々な分野への実用化が切望されている。しかし、陽極 (カソード) 起電力の改善や白金溶出による触媒劣化などの諸問題を解決することが、燃料電池自動車の実用化には必要不可欠になっている。そのためには、実際の燃料電池作動時にお

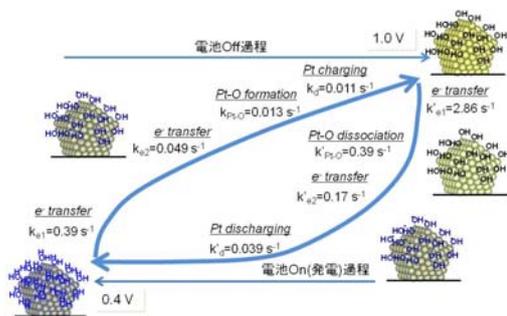


図 2 初めて捉えられた燃料電池触媒表面ダイナミック過程

ける電極触媒 (Pt/C) 表面の電気化学的反応、触媒種の構造変化過程、及び燃料電池触媒表面の反応機構を解明する必要がある。本研究では、燃料電池作動条件下におけるカソード白金ナノ微粒子触媒の酸化還元挙動を、新型 Time-gating QXAFS を開発し、世界で初めて捉えることに成功した。

#### 5. 今後の計画

今後は初期計画のうち最も困難な研究課題であるベンゼンを分子状酸素により酸化して一段で直接フェノールを生成する高活性高選択性触媒の実用レベル開発と触媒機構の解明、及び我が国の喫緊の課題である燃料電池触媒の開発のために解決が求められている失活機構の解明に注力する予定である。さらに、特異な酸素吸蔵放出機能持つ CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 固溶体を利用して、炭素析出が問題となるメタンのリフォーミング触媒開発を行う。

#### 6. これまでの発表論文等

- (1) M. Tada, Y. Akatsuka, Y. Yang, T. Sasaki, M. Kinoshita, K. Motokura, and Y. Iwasawa, "Photoinduced Reversible Structural Transformation and Selective Oxidation Catalysis of Unsaturated Ruthenium Complexes Supported on SiO<sub>2</sub>", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 9252-9255.
- (2) T. Yamamoto, A. Suzuki, Y. Nagai, T. Tanabe, F. Dong, Y. Inada, M. Nomura, M. Tada, and Y. Iwasawa, "Origin and Dynamics of Oxygen Storage/Release in a Pt/Ordered CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalyst Studied by Time-Resolved XAFS Analysis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 9253-9256.
- (3) M. Tada, R. Bal, X. Mu, R. Coquet, S. Namba, and Y. Iwasawa, "Low-Temperature PROX (Preferential Oxidation) on Novel CeO<sub>2</sub>-Supported Cu-Cluster Catalysts Under Fuel-Cell Operating Conditions", *Chem. Commun.*, 4689-4691 (2007).
- (4) M. Tada, S. Murata, T. Asaoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura, and Y. Iwasawa, "In Situ Time-Resolved Dynamic Surface Events on the Pt/C Cathode in a Fuel Cell under Operando Conditions", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 4310-4315.
- (5) M. Tada and Y. Iwasawa, "Advanced Chemical Design with Supported Metal Complexes for Selective Catalysis", *Chem. Commun.*, 2833-2844 (2006).
- (6) R. Bal, M. Tada, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, "Direct Phenol Synthesis by Selective Oxidation of Benzene with Molecular Oxygen on an Interstitial-N/Re Cluster/Zeolite Catalyst", *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 448-452 (2006).

ホームページ

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/~yiwswlab/INDEX.htm>