



# 水と空気からの純過酸化水素水 の電解合成

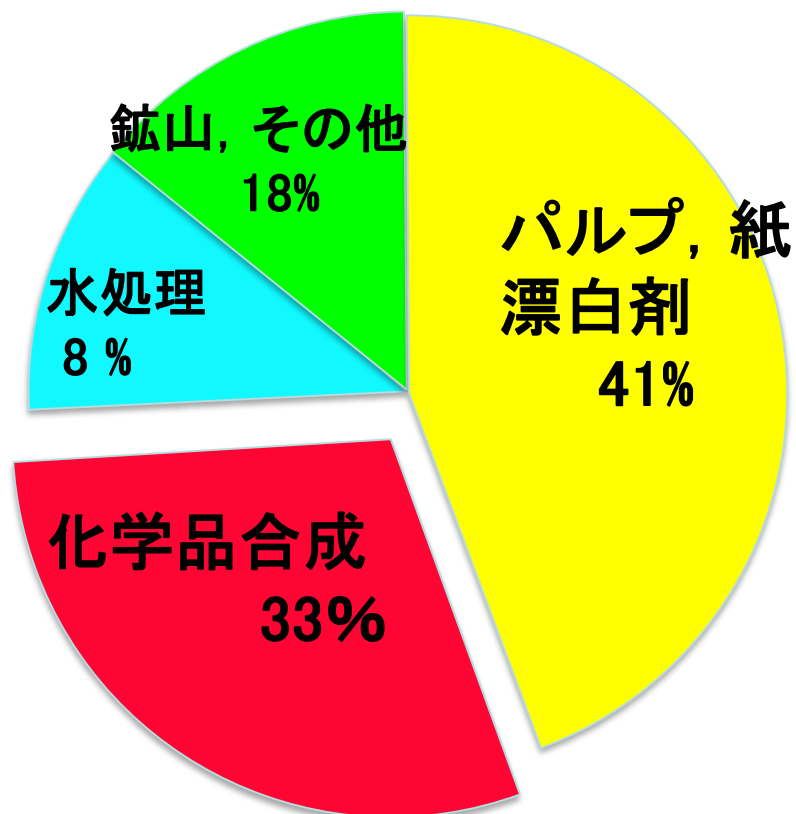
東京工業大学 物質理工学院 応用化学系  
教授 山中 一郎

令和2年11月17日

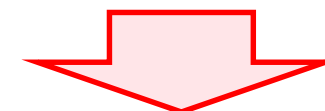


# H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の市場規模

アメリカ国内でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>市場内訳



2006年生産量: 200万トン

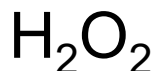


2015年生産量: 550万トン

2017～2025年の予想市場成長率は5%  
(PO合成・パルプ漂白・汚水浄化での需要増)



# 従来技術とその課題点



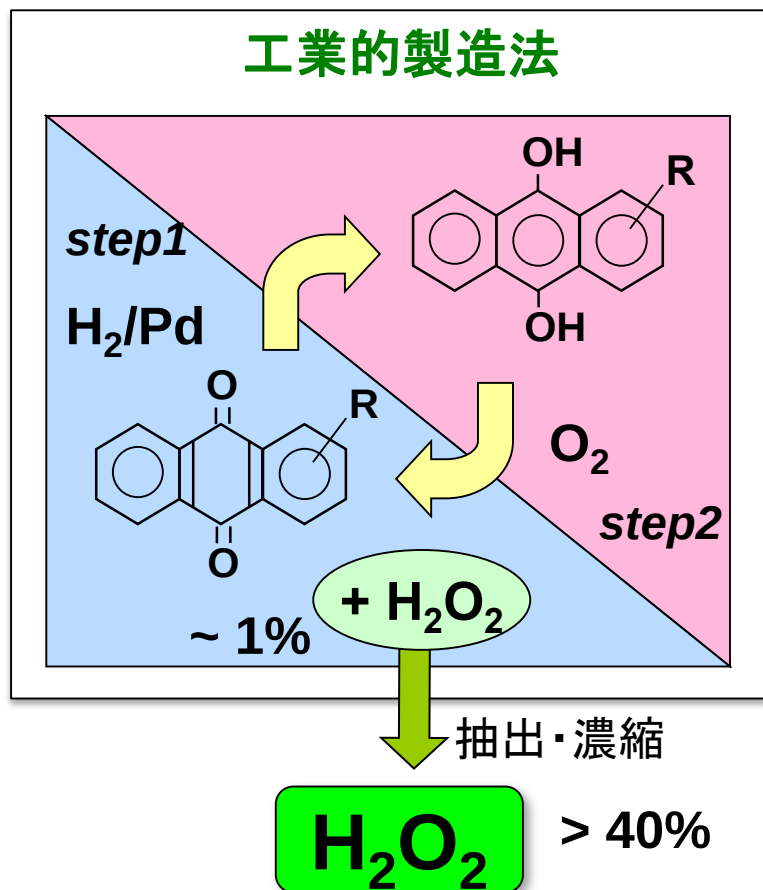
重要な基幹化学物質(世界550万トン/年)  
用途: パルプ漂白、酸化剤、污水处理など

既に実用化されている工業的製造法は、アントラキノン法による過酸化水素合成であるが、大規模間接合成法であり小型化が困難、オンデマンド需要には適していない、等の課題があり、直接合成の新手法が切望されている。

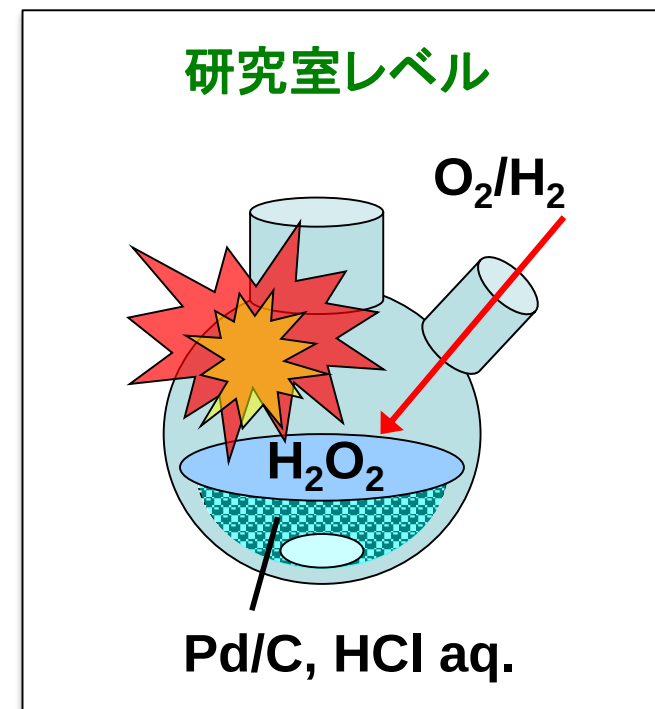


# 検討された直接合成法とその問題点

**アントラキノン法:** 酸素と水素を反応  
工程で分離して安全に反応させている.



**直接触媒法:** Pd触媒/酸水溶液中  
に酸素と水素を吹き込む.



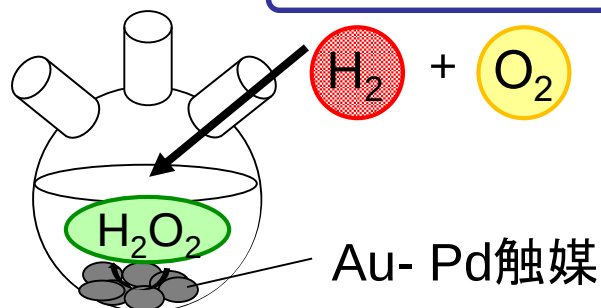
**爆発の危険性が高い**

今も触媒法が検討されている、水素酸素混合ガスを使用のため爆発の危険性、濃度が薄い等の課題があり、新直接合成技術が必要。



# 新技術の特徴・従来技術との比較

## Au-Pd 合金触媒による直接合成法<sup>(1)</sup>

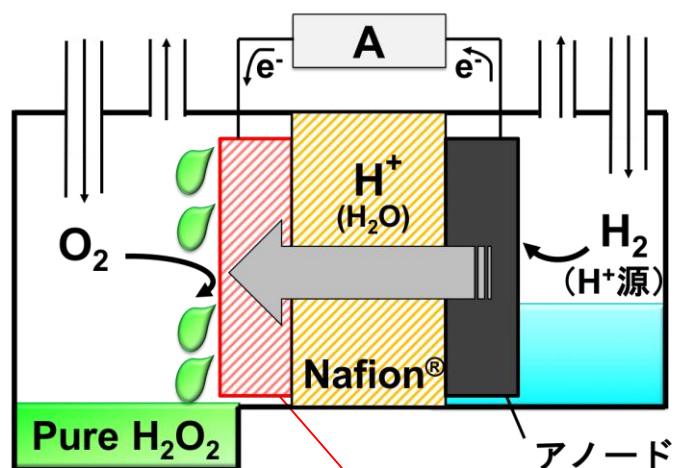


**長所:**  $\text{H}_2$ と $\text{O}_2$ から直接合成

**短所:** 爆発の危険性

(1) J. Hutchings *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 4595

## 燃料電池反応法<sup>(2)</sup>



**長所**  
電力が不要

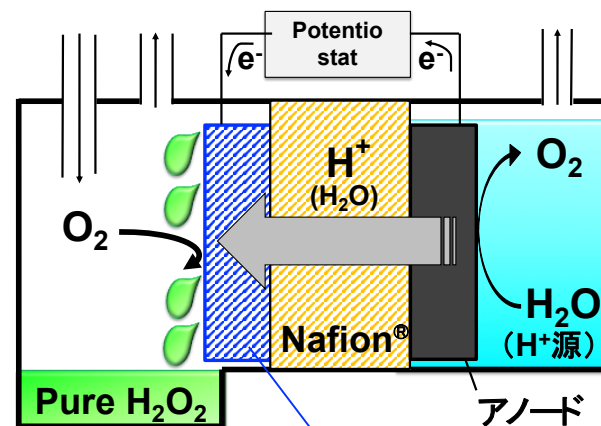
**短所**  
 $\text{H}_2$ が必要

**熱処理活性化CoTPP/KBカソード<sup>(2)</sup>**  
 $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度:19 wt% 電流効率:55%

(2) T. Iwasaki, Y. Masuda, H. Ogihara, I. Yamanaka, *Electrocatalysis*, 2018, 9 (2), 236.

## 新規 $\text{H}_2\text{O}_2$ 合成法

## 電解合成法<sup>(3)</sup>



**長所**  
 $\text{H}_2\text{O}$ が原料

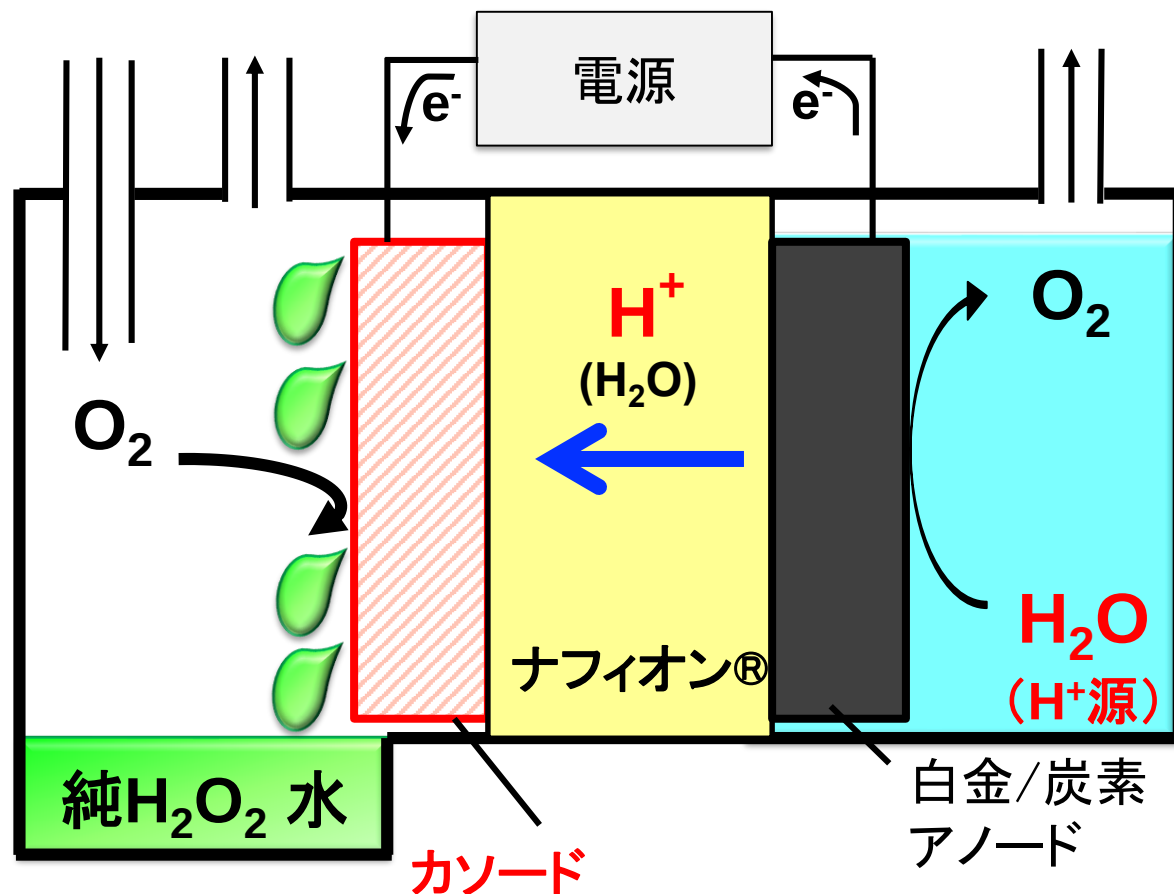
**短所**  
電力が必要

**AC+VGCFカソード<sup>(4)</sup>**  
 $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度:11 wt% 電流効率:40%

(3) I. Yamanaka, T. Murayama, *Angew. Chem. Int.*, 2008, 47, 1900.



# 新技術の特徴・従来技術との比較



長所: 安全合成

水・空気・電気から合成

短所: 電力必要、装置必要

- ・ 従来技術の課題である、小規模直接合成に成功
- ・ 水、空気、電気を原料として直接合成
- ・ 濃い純過酸化水素水を直接合成

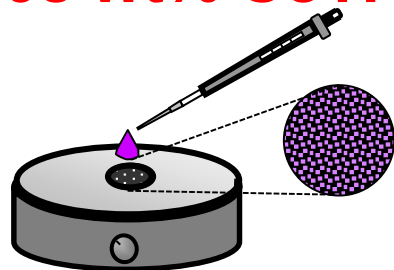


# 実験方法: カソードの作製

## 塗布法

AC・VGCF/GDL

0.05 wt% CoTPP/KB(1023 K)



GDL 25BC  
(2 cm<sup>2</sup>)

触媒インク塗布

### AC・VGCFインク

|         |        |
|---------|--------|
| AC      | 5.0 mg |
| VGCF    | 2.5 mg |
| Nafion液 | 50     |
| μL      |        |
| 2-PrOH  | 500 μL |

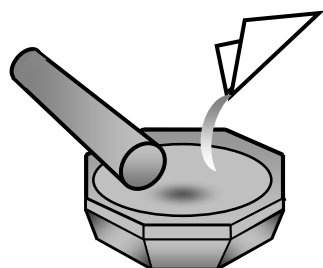
### CoTPP/KBインク

|          |        |
|----------|--------|
| CoTPP/KB | 2.0 mg |
| Nafion液  | 20     |
| μL       |        |
| 2-PrOH   | 200 μL |

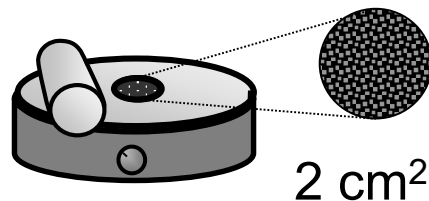
GDL: ガス拡散層  
(カーボンペーパー)

## 混練法

[AC+VGCF]

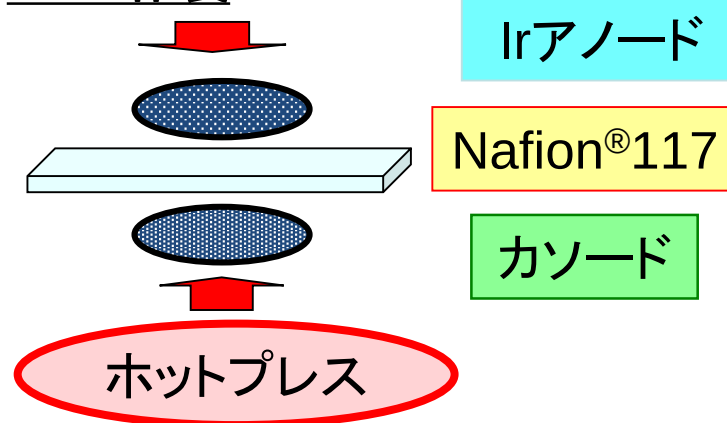


|      |         |
|------|---------|
| AC   | 18.0 mg |
| VGCF | 30.0 mg |
| PTFE | 3.0 mg  |



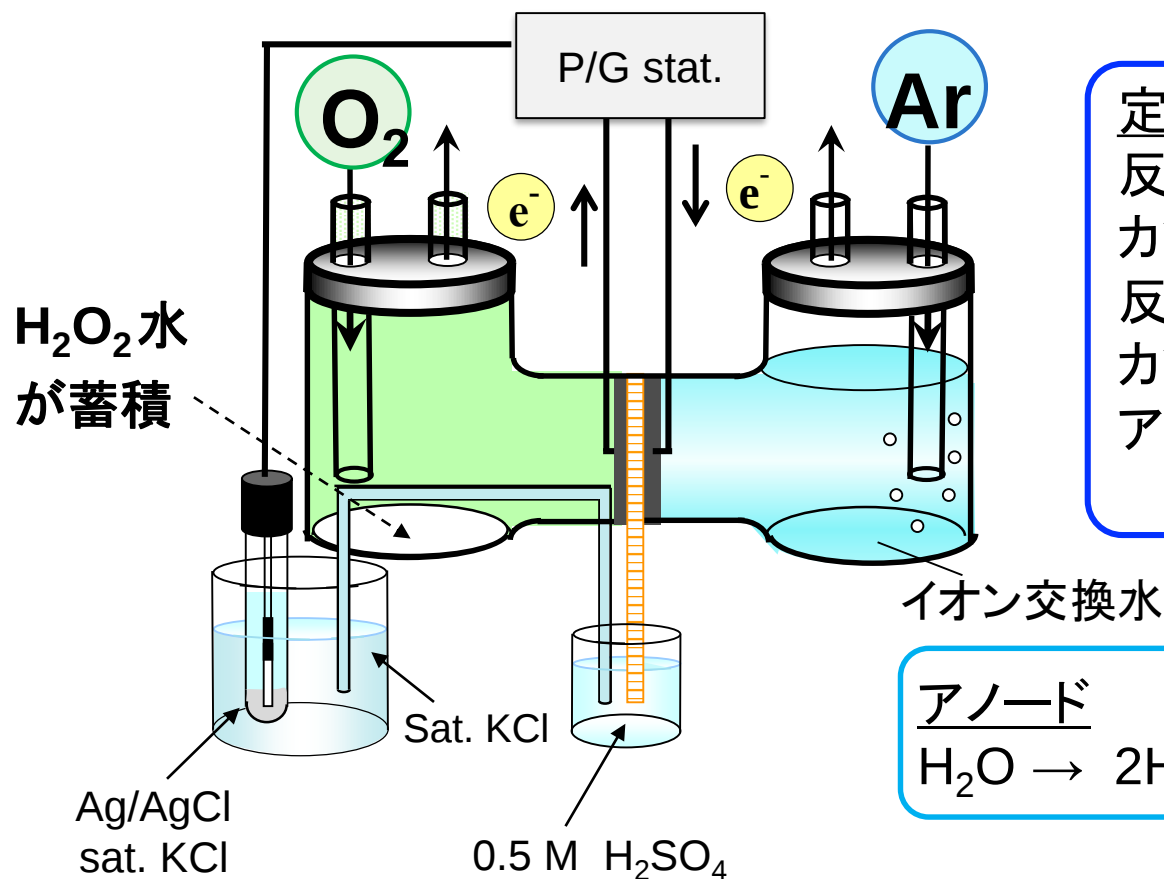
2 cm<sup>2</sup>

## MEA作製





# 実験方法: $\text{H}_2\text{O}_2$ 直接電解合成



## 定電位電解

反応温度: 278 K

カソード電位:  $-0.1 \text{ V (SHE)}$

反応時間: 2 h

カソード:  $\text{O}_2$  ( $1.0 \text{ atm}$ ,  $40 \text{ mL min}^{-1}$ )

アノード: イオン交換水  $40 \text{ mL}$

$\text{Ar}$  ( $1.0 \text{ atm}$ ,  $40 \text{ mL min}^{-1}$ )

## アノード



## カソード

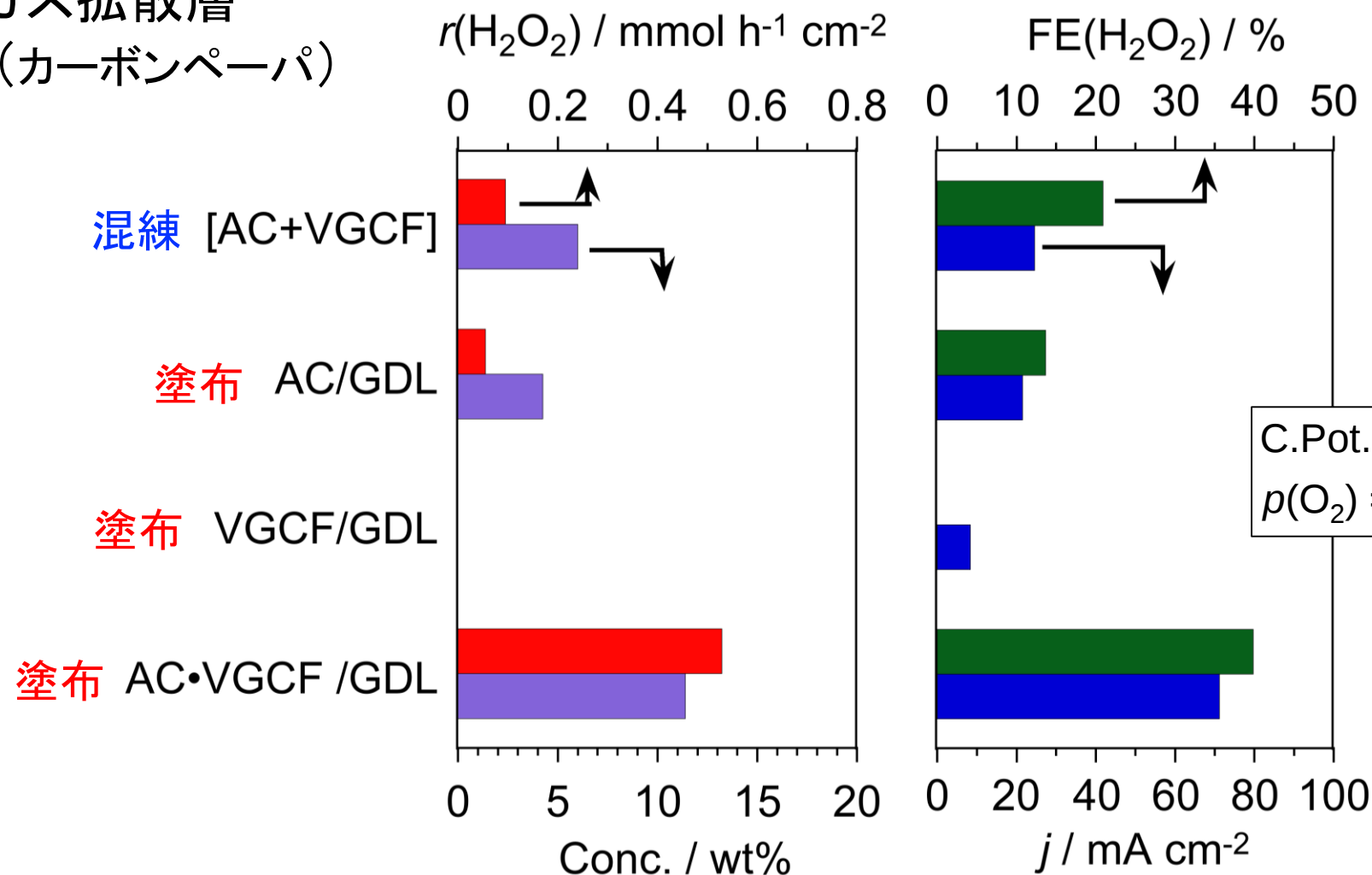


$\text{KMnO}_4$  水溶液で滴定し  
生成した  $\text{H}_2\text{O}_2$  を定量



# 各カソードの $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成活性の比較

GDL: ガス拡散層  
(カーボンペーパー)

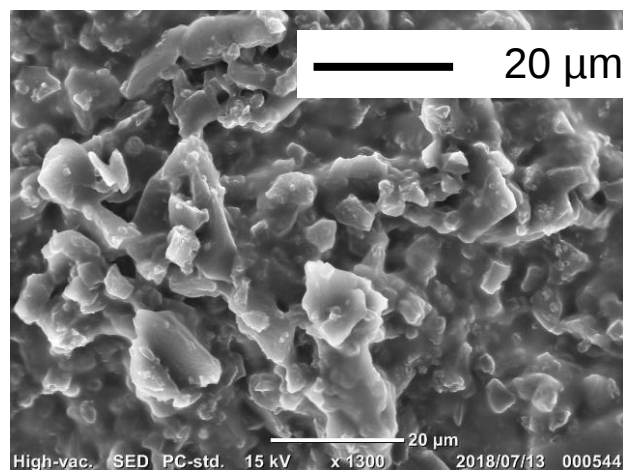


- 塗布AC•VGCF/GDLカソードが最も高活性
- ACが $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成活性を持ち、VGCFは電気伝導性の向上に寄与



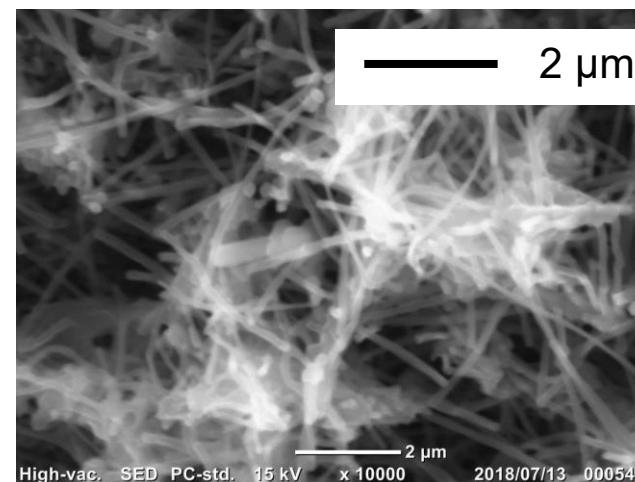
# 塗布と混練カソードのSEM像比較

塗布 AC/GDL



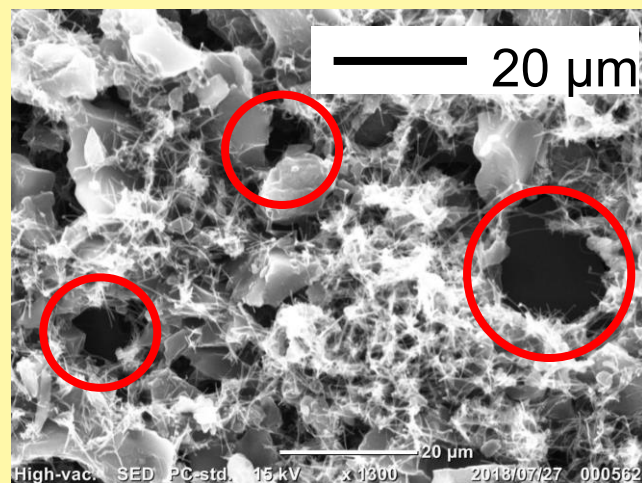
塊状のACが堆積

塗布 VGCF/GDL



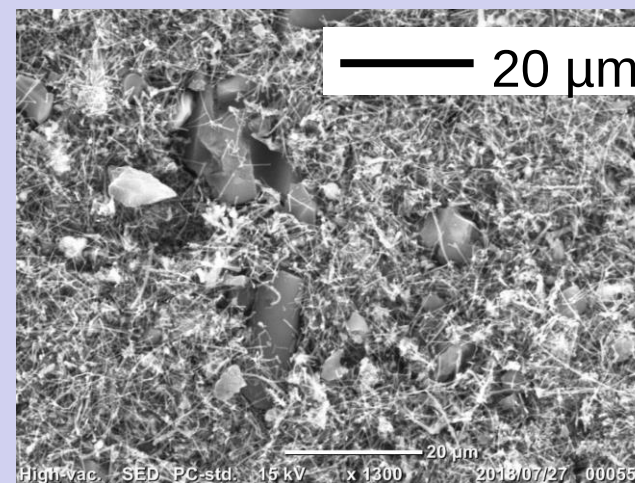
繊維状のVGCFが堆積

塗布 AC・VGCF/GDL



10~20 μmの空隙が形成

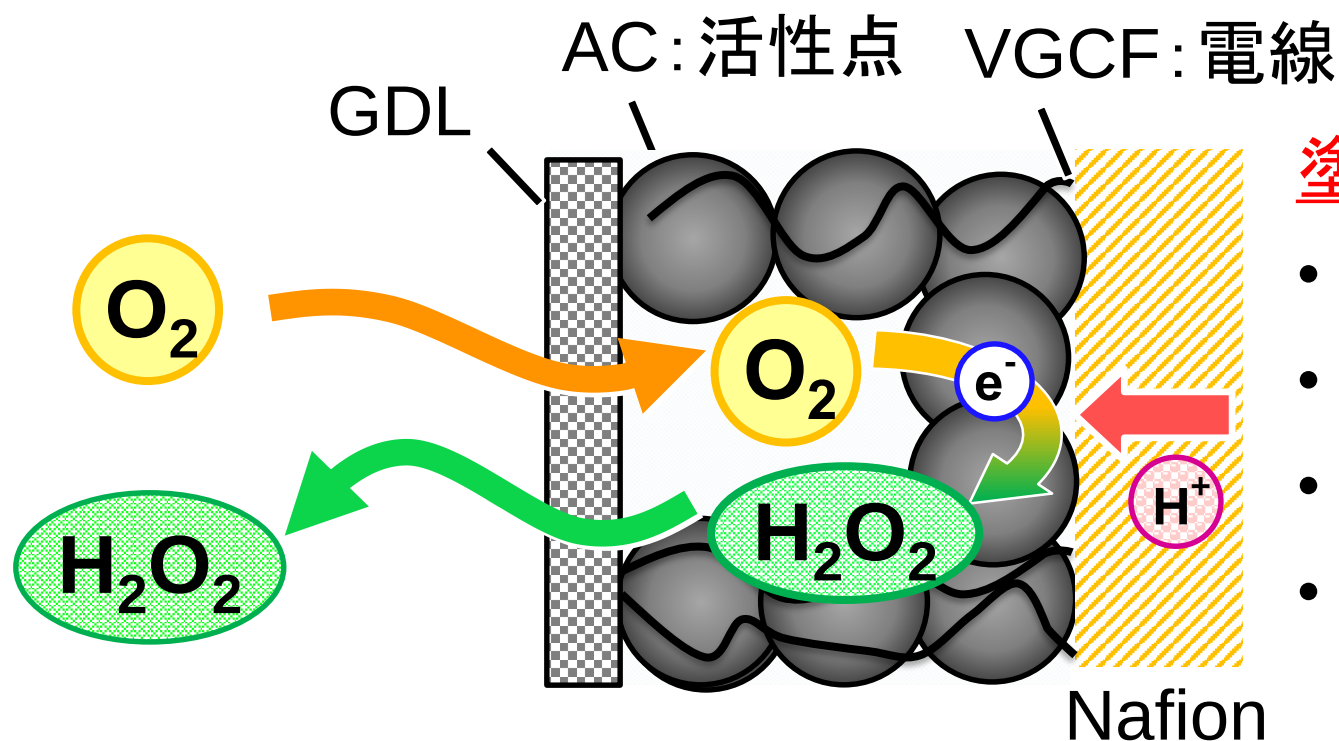
混練 [AC+VGCF]



空隙なし

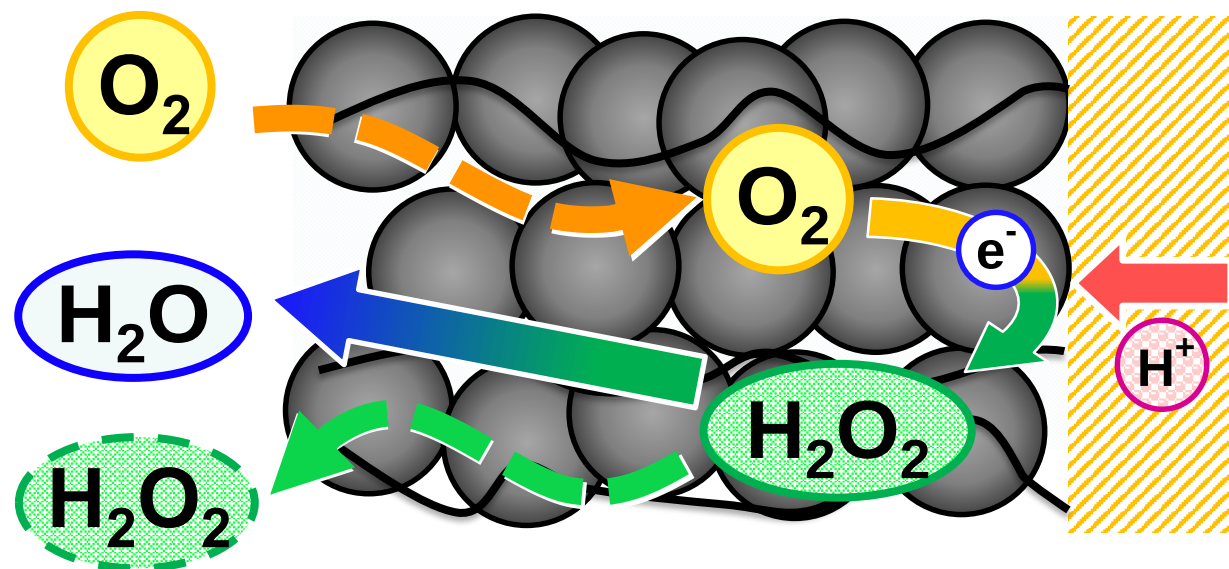


# 電極構造と活性の関連性の考察



## 塗布 AC・VGCF/GDL

- 空隙が多い
- $O_2$ が拡散しやすい
- $H_2O_2$ の排出が速い
- 逐次還元が抑制



## 混練 [AC+VGCF]

- 空隙が少ない
- $O_2$ が拡散しにくい
- $H_2O_2$ の排出が遅い
- 逐次還元が進行



# CoTPP/KBとAC+VGCFの比較

カソード  
アノード

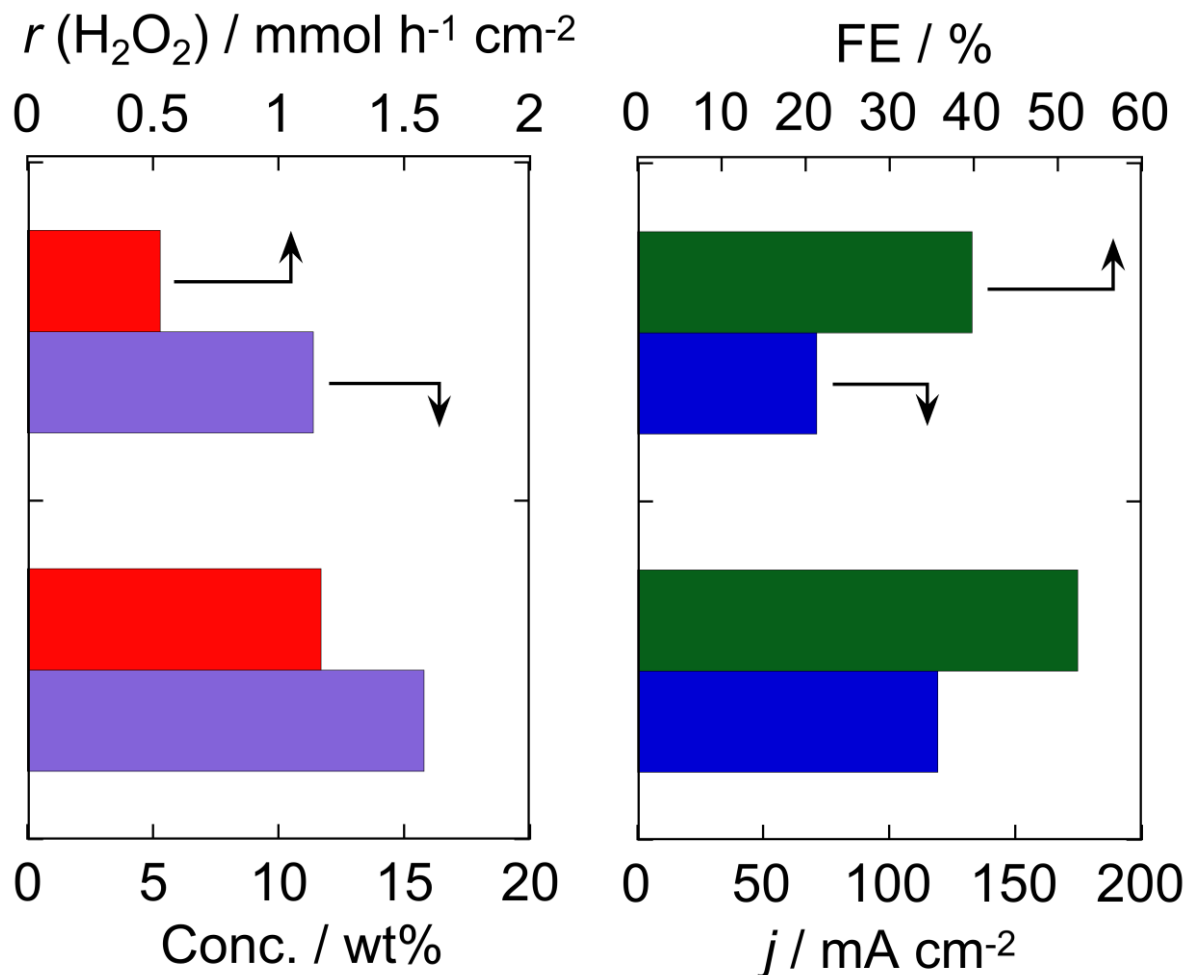
AC・VGCF/GDL

混練法 Ir/KB

CoTPP/KB/GDL

混練法 Ir/KB

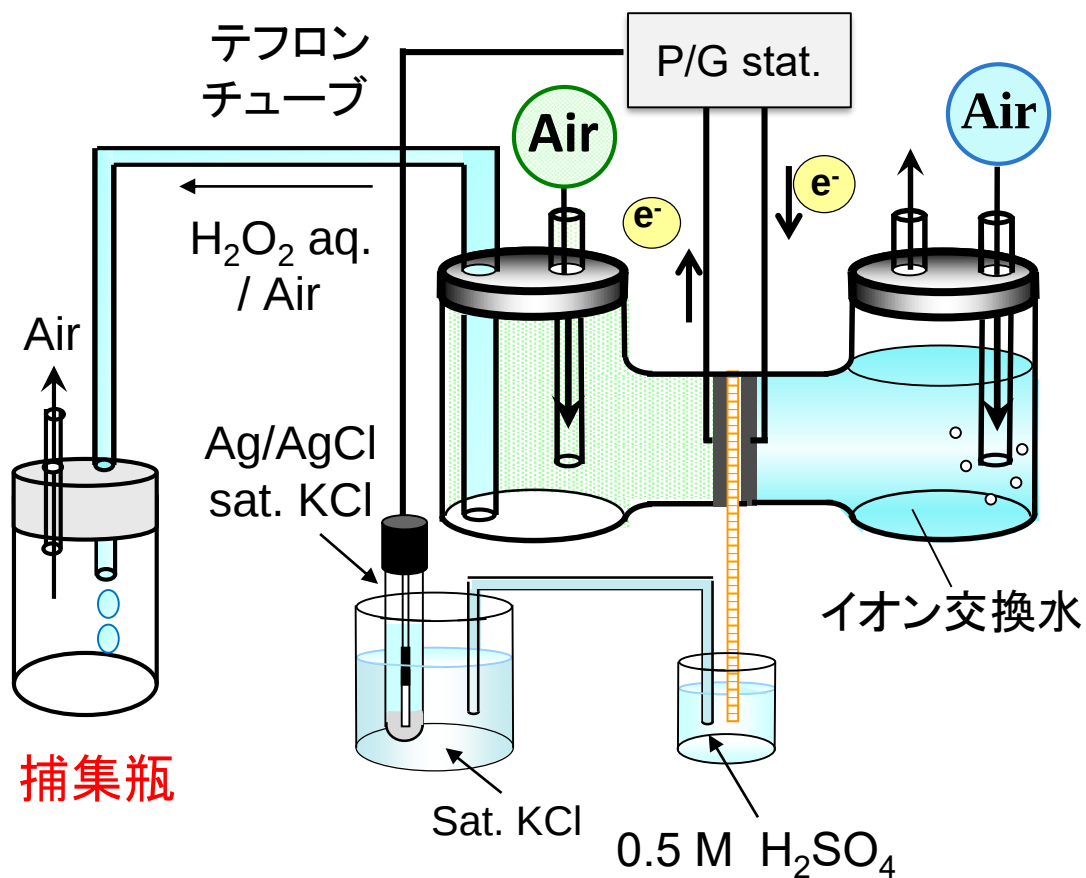
C.Pot. = -0.1 V (SHE)  
 $p(\text{O}_2) = 1.0 \text{ atm}$



- CoTPP/KBの系はAC・VGCFよりも高活性
- CoTPP/KBは電解合成の系に適用可能



# 実験方法：長時間反応



## 定電圧電解

印加電圧: 1.8 V

反応温度: 278 K

反応時間: 72 h

カソード : 空気 (1.0 atm, 40 mL min<sup>-1</sup>)

アノード : イオン交換水 40 mL

空気 (1.0 atm, 40 mL min<sup>-1</sup>)

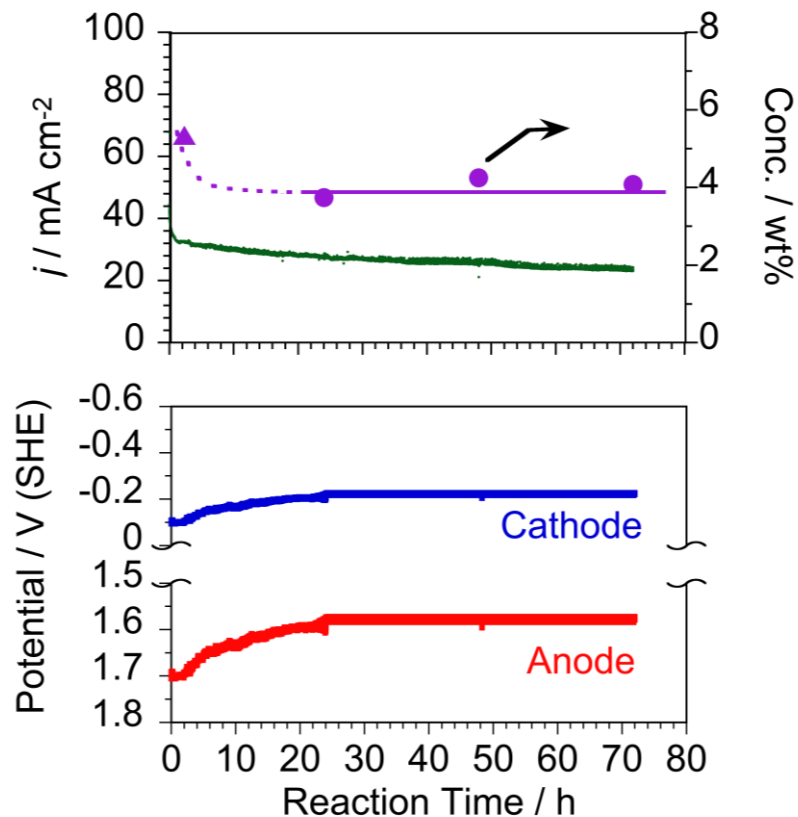
| Entry | Cathode                          |
|-------|----------------------------------|
| 1     | 塗布 AC・VGCF/GDL                   |
| 2     | 0.05 wt%<br>CoTPP/KB(1023 K)/GDL |

- 24時間ごとにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度を測定
- 72時間後に反応成績を算出

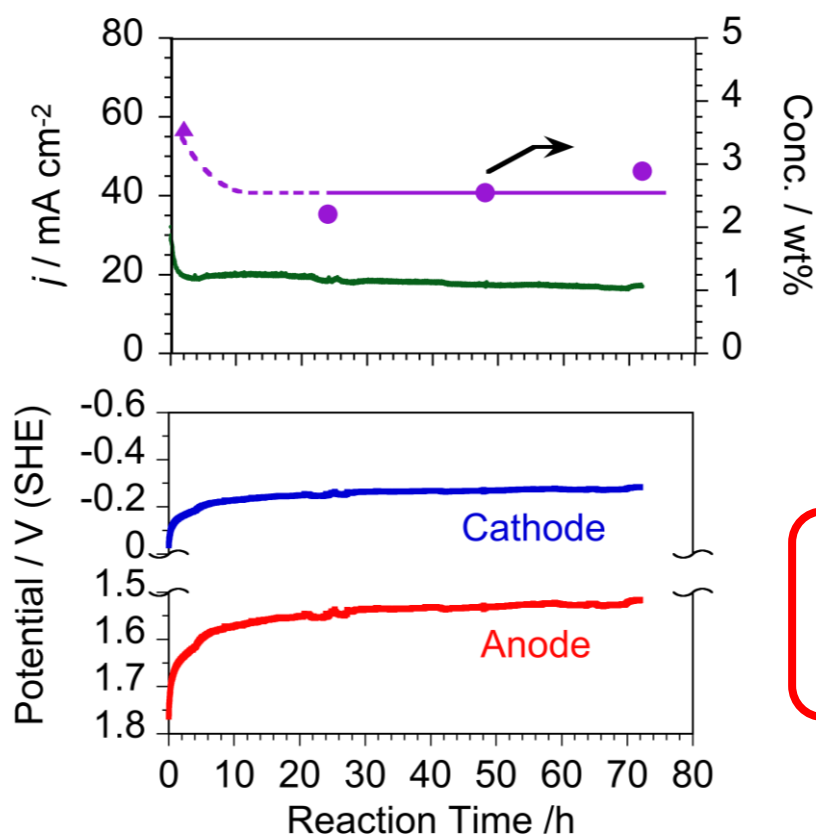


# 長時間反応結果

CoTPP/KB/GDL



塗布 AC・VGCF/GDL



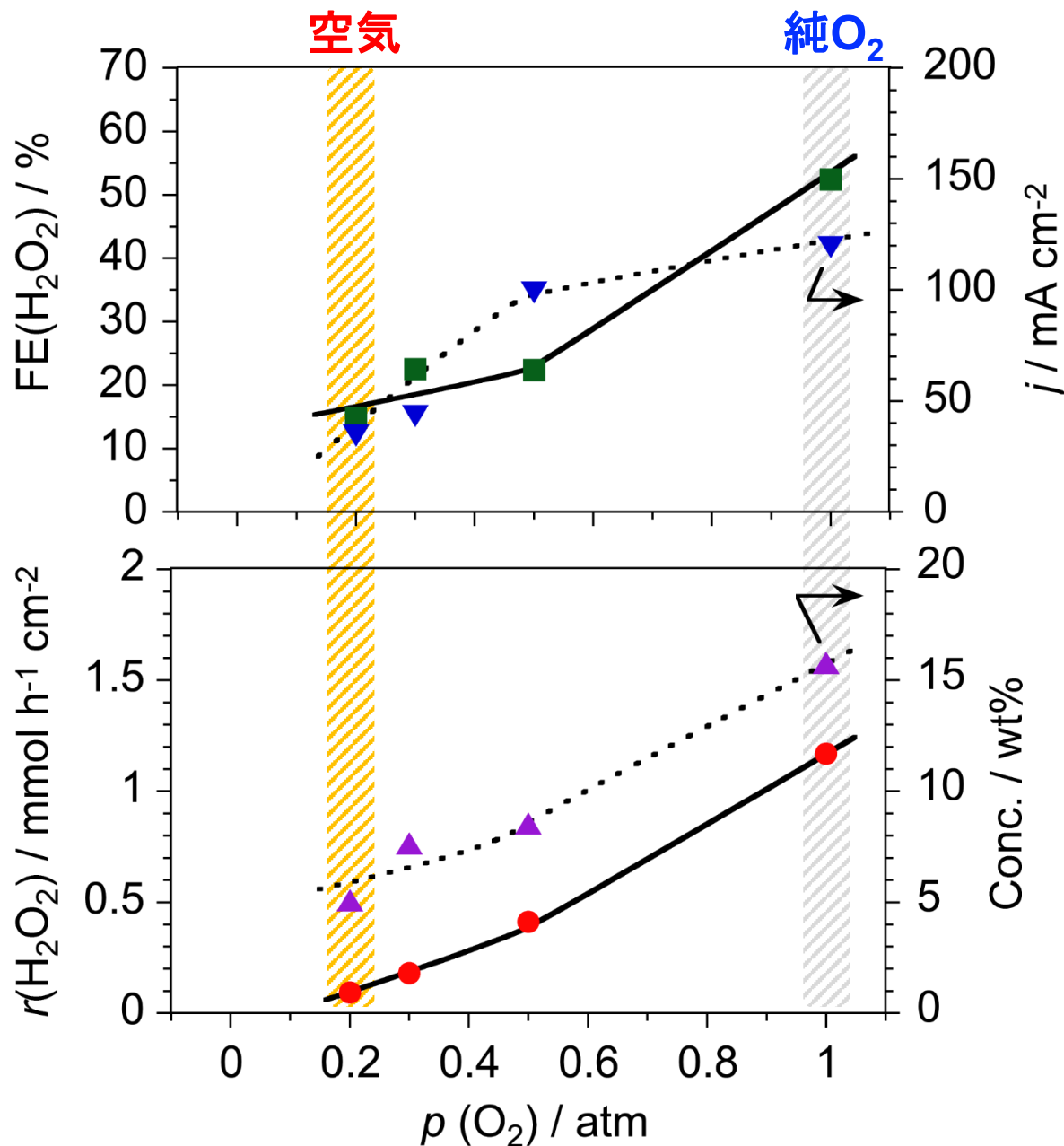
印加電圧: 1.8 V  
 $p(\text{O}_2)$ : 0.20 atm  
反応時間: 72 h

CoTPP/KBの方  
が良好な耐久性

| Cathode                        | R. Time<br>/ h | $r(\text{H}_2\text{O}_2)$<br>/ $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ | $j$<br>/ $\text{mA cm}^{-2}$ | F.E./ % | Conc.<br>/ wt% |
|--------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------|---------|----------------|
| 0.05 wt% CoTPP/KB(1023 K) /GDL | 2              | 99.2                                                                 | 29.1                         | 18.6    | 5.35           |
|                                | 72             | <b>45.9</b>                                                          | 26.8                         | 9.18    | 4.08           |
| 塗布 AC・VGCF/GDL                 | 2              | 83.8                                                                 | 42.4                         | 10.6    | 3.57           |
|                                | 72             | <b>21.7</b>                                                          | 18.3                         | 6.35    | 2.89           |



# $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成反応に対する $\text{O}_2$ 分圧の影響



カソード: 0.05 wt% CoTPP/KB/GDL  
カソード電位: -0.1 V  
 $p(\text{O}_2)$ : 0.20 ~ 1.0 atm

$\text{O}_2$ 分圧の低下により、  
生成速度と電流効率  
共に低下

→  $p(\text{O}_2) = 0.20 \text{ atm}$   
は $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成に不利



# 想定される用途

- 過酸化水素水は殺菌、漂白剤として作用することはよく知られている。
- 必要な時に必要なだけ、水と空気と電気で合成し、利用することはできないか？
- 例えば家庭での便器、トイレ配管などの殺菌、洗浄剤として利用できないか。キッチンなど水回りの環境改善に使えないか。
- 過酸化水素は作用した後、水に変化し安全である。



# 実用化に向けた課題

- 大学の**研究室**レベルでは、**3日程度は安定**して、水と酸素と電気から十分な濃度の純過酸化水素水合成に成功している。
- **本当の意味での安定性**があるのかどうか検討ができていない。
- 空気を用いると電流効率（選択性）が低下してしまう。空気でも**電流効率が落ちない電極**の開発をする必要がある。



# 企業への期待

- 水と空気と電気から純過酸化水素水を合成するためのセル構造のデザイン。
- 生成した過酸化水素を利用しやすい工夫（構造）。
- 無補充操作においても水を供給するための仕掛けのアイデア。
- 水と空気と電気を用いた化学品合成への展開。



# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 電気分解ユニット
- 出願番号 : 特願2018-165673
- 出願人 : 富士電機、東京工業大学
- 発明者 : 山中一郎、大神田貴治、  
平方聡樹、市原史基



# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 電気化学素子
- 出願番号 : 特願2019-050744
- 出願人 : 富士電機、東京工業大学
- 発明者 : 平方聡樹、大神田貴治、  
山中一郎



# お問い合わせ先

**東京工業大学  
研究・産学連携本部**

**TEL 03-5734-3817**

**FAX 03-5734-2482**

**e-mail [sangaku@sangaku.titech.ac.jp](mailto:sangaku@sangaku.titech.ac.jp)**