

「革新的触媒の科学と創製」研究領域 領域活動・評価報告書 －2018年度終了研究課題－

研究総括 北川 宏

1. 研究領域の概要

現代社会では、石油を主な炭素資源として、化成品やエネルギーへ変換可能な原料を生産しています。石油に加えて、天然ガス等に豊富に含まれるメタンや低級アルカン等も化学産業の原料として効率的に活用するためには、新しい発想を用いた、極めて高度な技術の創出が重要です。

本研究領域では、メタンや低級アルカン等を、化成品原料やエネルギーへ効率的に変換するための革新的な触媒の創製に取り組みます。

具体的には、メタンや低級アルカンを効率的に変換できる反応に関して、高度な触媒の設計と創製につながる研究を推進します。触媒の種類は、均一系、不均一系、微生物等、広い範囲のものを対象とし、金属、酸化物、金属錯体及び有機金属錯体、分子、タンパク質等が、ナノ粒子、ナノワイヤ、ナノシート、多孔性物質、籠型、コアシェル型等、多岐にわたる構造を形成する、物質・材料の研究を推進します。さらに、光、プラズマ、電場などの反応場を用いた研究も対象とします。

近年進化している計算科学や計測技術分野などと連携して、触媒科学のナノテクノロジー・材料研究において新たな方法論を切り拓き、新しいサイエンスの源流になり得るとともに、将来的に、化学産業を変える可能性を持つ、挑戦的・独創的な研究を推進します。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 8件

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

1) 選考は、「革新的触媒の科学と創製」領域に設けた選考委員13名の協力を得て、研究総括が行う。

2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。

3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準

(URL: <http://www.jst.go.jp/pr/info/info1150/index.html>(第二期))の他、以下の点を重視した。

・これまでの研究原理の組み合わせや既存研究の改良ではない、極めて独創的な研究であること

・触媒科学のナノテクノロジー・材料研究において新たな方法論を切り拓き、新しいサイエンスの源流になり得る挑戦的な研究であること

・さきがけ研究にふさわしい、提案者自身が温めてきたアイデアにもとづき、研究人生において重要な礎になり得る研究であること

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー・外部評価者の内12名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。

選考	書類選考	面接選考	採択数
対象数	47件	26件	8件

5. 研究実施期間

2015年12月～2019年3月

2016年1月～2019年3月(横井俊之研究者)

2016年2月～2019年3月(船津麻美研究者)



6. 領域の活動状況

領域会議: 7回

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問: 17回

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(研究報告会、領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

2018年 12月 評価会開催

2019年 3月 研究総括による事後評価

2019年 3月 被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

(1) 研究課題等の研究目的の達成状況

(2) 研究実施体制及び研究費執行状況

(3) 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

(4) 本さがけ研究が、研究者としての飛躍につながったか(今後の期待を含む)

9. 評価結果

総論: 本研究領域は、メタンをはじめとする低級アルカンの有効利用に資する革新的な触媒の創出や、触媒科学の新たな方法論を切り拓く研究を推進している。周知の通り、メタン等のアルカン類に対して高活性・高選択性をもつ触媒開発は未踏の目標設定である。採択にあたっては、この極めて難しい課題に対して、既存のコンセプトの延長でない新たなコンセプトの提示があるか等、研究計画の独創性を重視した。また、多くの若手研究者が提案段階ではメタン反応の実績が無く環境構築が難しいという状況を鑑みて、エビデンスよりも計画の論理性を重視して採択を行った。

2018年度に終了する一期採択研究者8名(うち女性1名)については、課題が扱う触媒は、金属酸化物、金属錯体、人工酵素、金属ナノシート、有機・無機ハイブリッド触媒など広範にわたり、また光や電場等の外場を駆動力とする反応プロセスにも取り組み、それぞれ新規かつ独創的な研究成果を挙げている。

例えば、天野研究者はメタンを室温においてエタンと水素に変換できる膜分離型反応プロセスの開発に世界で初めて成功している。メタンの変換の課題に対して独自の解決策を提示する独創的な研究構想として採択したが、反応器の設計や材料探索をゼロから開始するという難しい計画でもあり、当初は試行錯誤が続いた。しかしながら自身のコンセプトを信じ、また領域内のアドバイザーや研究者との議論やアドバイス等の積極的な交流により、当初のアイデアを実証させたことは、個人型さがけ研究としてのみならず、さがけ研究の領域としても、相応しい大きな成果として高く評価できる。この成果は化学分野の代表的学会である American Chemical Society の雑誌に掲載されるなど、インパクトの高い成果として発信されている。また、さがけ期間中に触媒学会学術奨励賞、文部科学大臣表彰若手科学者賞など関連分野の荣誉ある賞を受賞しており、当該分野のリーダーとして成長している。

他の研究者も多くがゼロから研究を立ち上げるなかで、後述の「参考」にあるように着実に外部発表を進め、受賞などによって評価を受けている。8人のうち3人がさがけ期間中に昇進していることも、さがけを通じて分野の成長株として認知されるだけでなく、研究室を主宰する PI としての能力が成長していることを示している。

本領域は、材料開発と計測、理論・計算が連携した触媒創出を掲げ、領域内および CREST「革新的触媒」との連携を推奨し、具体的な共同研究が多く進行している。これらの連携はさがけ期間終了後も続き、今後さらに多くの成果につながり、新たな分野が生み出されることを期待している。

各論:

1. 天野史章 研究者「光電気化学的メタンカップリング」

本さがけ研究において、メタンや水蒸気などの気相分子を室温で物質変換する光電気化学プロセスを提唱し、その実証に成功しており、当初の目標を十分に達成しています。「気・固・液」三相界面の巧みな設計によって量子収率として世界トップ水準の反応系を実現した点は高く評価できます。

新たなコンセプトを提唱しゼロから反応システムを立ち上げるという難しい計画でしたが、領域内の研究者

や領域アドバイザーとの積極的な意見交換を進め、自身のバックグラウンドである光触媒、電気化学の知見を総動員しながら研究に取り組む姿はまさにさきがけ研究らしいもので、高く評価できます。

三相界面制御による膜型反応プロセスというコンセプトはメタン変換技術としてだけでなく、他の物質変換系にも応用可能なものであり、今後様々な展開が期待されます。触媒材料探索、電解質探索、安定性など性能向上へ向けた研究だけでなく、現象の機構解明などの基礎研究にも引き続き取り組み、新たな学問領域の形成につながることを期待しています。また、専門誌だけではなく、より一般的な国際的トップジャーナルへの論文や解説の公表に期待します。

さきがけ期間中に文部科学大臣表彰若手科学者賞、触媒学会学術奨励賞など関係する栄誉ある賞を受賞しており、研究者としても大きく飛躍しました。

2. 大洞 光司 研究者「低級アルカンの物質変換を司る人工酵素の論理的開発」

本さきがけ研究において、金属錯体とタンパク質を組み合わせた人工酵素の合理的な設計と開発に着手し、エタンやプロパンなどの低級アルカンの物質変換に成功しており、当初の目標を達成しています。また材料創出だけでなく、人工酵素の反応活性種の解明にも成功しており、高インパクト誌、招待講演等でその成果を世界に発信していることもさきがけ研究として高く評価します。

物質合成技術、分析技術、計算化学技術どれも高い水準にあり、それらを総動員させながら研究に取り組むだけでなく、領域内での積極的な共同研究を推進したことは、さきがけ研究の模範的な姿であり高く評価します。

人工酵素による反応場デザインによって触媒能が大きく向上するという成果を見だしており、高難度変換における高選択性の発現機構の解明など学術的にも産業的にもこれからさらに広がりを見せるコンセプトだと思います。メタン変換の実現や他の物質系への展開などを期待しています。また、国際トップジャーナルでの解説記事の公表に期待します。

元々学力、研究能力の高い研究者であるが、高いレベルの論文を着実に出版し、PCCP Prize という関係する栄誉ある賞を英国王立化学会から受賞しており、研究者としても大きく飛躍しました。

3. 鎌田 慶吾 研究者「低級炭化水素の選択的酸化アップグレードを目指した金属酸化物触媒の創製」

本さきがけ研究において、六方晶ペロブスカイト酸化物の高表面積かつ簡便な材料合成手法の開発に成功しています。また、それらの独自の合成手法によって創出した新規材料を用いて、各種基質と分子状酸素を酸化剤とした低温での反応開発にも成功しており、当初の目標を十分に達成しています。これらの成果は当該材料系の触媒としての可能性を広げる基盤的な技術になりうるものであり、高く評価します。

六方晶ペロブスカイト酸化物の可能性を追求しつつも、そこから得られた知見をもとに金属リン酸塩触媒にも材料系を展開し柔軟に研究計画を見直すことで大きな成果を生み出しました。領域内での積極的な共同研究を推進しており、二期生小河研究者、CREST 松村チームとの連携によって、電場中でメタンをCO₂生成物に選択酸化可能な金属ホスフェート触媒を見出したことは大きな成果であると高く評価します。

今回六方晶ペロブスカイト酸化物や金属リン酸塩に対して見出した合成手法は、工業触媒の基盤的な技術として社会に貢献する可能性があります。今後基礎的な機構解明とコンセプトの一般化を進めることで、広い産業応用が期待できます。また、上述の機構解明は研究期間内に達成できなかったメタンからメタノールへの部分酸化の実現という研究目標に向けても知見をもたらすと思いますので、引き続き着実な研究を展開されることを期待します。

元々物質への造詣が深く安定感のある優秀な若手研究者ですが、これまで比較的経験の浅かった無機材料系での触媒開発に果敢に挑戦し、わずか3年半で優れた成果を数多く創出しており、研究者として大きく飛躍しました。またその結実として、重厚なレビュー論文の執筆に至っており当該分野のリーダーとして成長しています。

4. 楠本 周平 研究者「金属-配位子協働作用によるアルカン官能基化反応開発」

本さきがけ研究において、新たなコンセプトにもとづくアルカンの C-H 結合の官能基化の触媒反応の開発に着手し、新規シクロペンタジエノン白金錯体合成と金属-配位子協働的 C-H 還元的脱離の新規素反応の開発に成功しました。また水を酸化剤とするアルカン酸化反応という難しい反応に挑戦しましたが、触媒サイクルを可能にする錯体設計、熱力学的制約を克服する反応デザインが課題として残りました。

配位子協働による白金中心の酸化という自身のコンセプトを大切に、ねばり強く研究を行った点は評価に値します。その一方で、周囲の研究者や研究アドバイザー等と議論を重ね連携を進めることでより多くの

成果が得られたように思います。

本成果は金属と配位子による炭素アニオンと水素カチオンへの不均等開裂の可能性を示す研究であり、錯体化学分野における新たな研究領域への貢献に期待します。

水を酸素源としたCH付加反応という大目標に向けてねばり強く研究を進めたことは研究者としての成長を感じます。有機合成分野における実力は疑う余地がないので、本領域で得た様々な分野の視点を加え今後のさらなる飛躍を期待します。

5. 田村 正純 研究者「均一・不均一ハイブリッド強塩基触媒によるメタンのC-H活性化」

本さがけ研究において、金属酸化物と有機化合物添加剤のハイブリッドにより酸化物表面の塩基性を高めた「均一・不均一ハイブリッド強塩基触媒」を提案し、酸化セリウムと2-シアノピリジンからなる触媒系を開発しました。有機化合物添加物の体系的な探索、酸化セリウムへの金属添加効果の調査も精力的に進め、酸化セリウムと2-シアノピリジンについて深くその長所を追求したことは評価に値します。その結実として、アダマンタンの酸化反応、二酸化炭素の物質変換への有用性を実証し、高インパクト誌への成果発信につなげていることも高く評価します。

領域内の計算化学者との連携を密に図ることにより、アダマンタンの空気酸化がラジカル反応で進行することを見出し、反応機構の解明も含む高い成果を挙げた点は高く評価します。また積極的な研究推進は領域内の他の研究者への指導的な役割を果たしていたと思います。

金属酸化物と有機化合物からなる新たな触媒の検討をさらに進め、より一般性のある概念へと拡張させた強塩基性触媒の設計点提唱につなげていくことを期待します。それらの検討のなかで、触媒の耐久性というさがけ研究で得られた課題を克服する概念やエンジニアリング手法が開拓されることを期待します。また、国際トップジャーナルでの解説記事の公表に期待します。

さがけ期間中に、文部科学大臣表彰若手科学者賞、触媒学会学術奨励賞、石油学会奨励賞など関係する栄誉ある賞を受賞しており、研究者としても大きく飛躍しました。

6. 船津 麻美 研究者「金属ナノシートを基軸とした革新的触媒の創出」

本さがけ研究において、金属材料の次元性の違いによって発現する触媒活性に着目し、新規金属ナノシート触媒の創出に向けて研究を行いました。単層レベルの金属ナノシートの合成手法の確立に注力し、新規性の高い単層ニッケル金属ナノシートの合成に世界で初めて成功し、論文投稿に至った点は評価に値します。しかしながら、ナノシートの特性評価および触媒としての可能性の追求について評価ができなかった点は物足りなさを感じます。

さがけ期間中に大きな災害に遭遇しながらも直ちに研究環境をリカバリーし、研究を停滞させないよう努力していた姿は大きく評価します。また色々な研究者と積極的に連携を進めた点も評価しますが、周囲に流されない計画性や専門性をさらに研究を進めることを期待します。

金属ナノシートの系統的な合成手法の確立は触媒反応に限らず、幅広い応用が期待できますので今後も着実に研究を進めることを期待します。また、多くの人の関心を集めるような、単層金属ナノシートならではの物性・機能を見出してください。年当たり3~5報の論文をコンスタントに国際誌へ投稿するように強く心がけて下さい。

さがけの3年間、単層ナノシートにこだわり研究を進めたこと、苦しいなかを粘って成果につなげたことは今後の飛躍につながったと思います。

7. 邨次 智 研究者「表面特異的なオキソ結合・欠陥とパルス電場を駆使した機能積算型メタン変換場の開発」

本さがけ研究において、低温レドックス可能な新規複合酸化物の創出、金属錯体とのマトリックス化、外場駆動システムの開発によるメタンの物質変換システムの構築という非常に挑戦的な課題に着手しました。100°C程度という低温で活性酸素種の発現が可能な新規複合酸化物の合成に成功しており、詳細な解析の結果そのレドックス機構を解明したことは高く評価します。その一方で、有望な材料を見出したことによりその解析に注力した結果、外場を利用した物質変換システムの構築については十分な検討が進まなかった点が課題として残りました。

領域内での積極的な共同研究を進めた点は評価に値します。研究者をつなぐ糊のような存在として領域の活性化に貢献し、実質的に材料の構造分析に関して共同研究を進め質の高い論文としてまとめられています。前向きに猪突猛進的に研究に励む姿は評価しますが、時に出発点に立ち戻って考えることも重要です。

本研究で見出した新規複合酸化物の低温レドックスという特長は、触媒反応だけでなく様々な機能性材料として産業応用も開ける可能性があると思います。また、Ce-Cr-Rh 酸化物だけでなく一般性のあるコンセプトへと展開できれば、より多くの産業界、アカデミアが注目する材料群としての可能性が広がります。

高いレベルの論文を着実に出版し、招待講演も数多く受けており、また PCCP Prize という関係する栄誉ある賞を英国王立化学会から受賞しており、研究者としても大きく飛躍しました。

8. 横井 俊之 研究者「メタンからメタノール、さらにはプロピレン、ブテン類の直接合成を可能にするゼオライト触媒の創製」

本さがけ研究において、ゼオライトのナノ空間内における異種活性種の原子レベルでの位置制御に成功しています。さらに、このサイトへのイオン導入による新規ゼオライト触媒を創出し、世界レベルのメタン酸化反応を実現しており、当初の目標を十分に達成しています。Al 原子の位置制御という独自のコンセプトを飛躍させたという点でさがけ研究として大きく評価できます。

ゼオライトに関する高度な専門性を有し、触媒反応評価技術力も高く、迅速かつ効率的に評価設備を設計・導入し、信頼できるデータを取得しました。その結果として、数多くの成果発表を進めており、プロフェッショナルな仕事と評価できます。また CREST チームと材料を通じた連携を進めた点も評価に値します。

ゼオライト触媒の高度化は多方面に影響する重要技術であり、今後とも多くの研究に影響を与え、実用分野でも貢献は大きくなると思います。特にアルカンを中心とした高難度選択反応の実現による環境に優しいプロセスの開拓に期待します。ただ、応用への波及効果が期待されるだけにさがけ研究中のコア技術の知財化などが進むとより効果的であったと思います。また、専門誌だけではなく、より一般的な国際的トップジャーナルへの論文や解説の公表に期待します。

高いレベルの論文を着実に出版し、確実に当該分野のリーダーとして成長していると思います。企業との本格的な共同研究、応用を目指したファンド等で指導的な役割を果たし活躍されることを期待します。

10. 評価者

研究総括 北川 宏 京都大学大学院理学研究科 教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は 2019 年 3 月末現在)

秋鹿 研一 東京工業大学 名誉教授

上田 渉 神奈川大学工学部 教授

岡部 晃博 三井化学株式会社生産技術研究所プロセス基盤技術G 主席研究員

奥村 吉邦 昭和電工株式会社大分コンビナート技術開発部 部長

鈴木 賢 旭化成株式会社研究・開発本部化学・プロセス研究所無機・フッ素化学開発部 部長・プリンシパルエキスパート

関根 泰 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻 教授

館山 佳尚 物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点界面計算科学グループ グループリーダー

常木 英昭 早稲田大学理工学術院総合研究所 客員上級研究員

野崎 京子 東京大学大学院工学系研究科 教授

野村 淳子 東京工業大学科学技術創成研究院 准教授

林 高史 大阪大学大学院工学研究科 教授

吉信 淳 東京大学物性研究所 教授

(参考)

件数はいずれも、2019年3月末現在。

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	0	42	42
口頭	94	66	160
その他	2	4	6
合計	96	112	208

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
4	0	4

(3) 受賞等

- ・天野 史章
平成30年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞(2018.4)
平成29年度触媒学会 研究奨励賞(2017.3)
- ・大洞 光司
第13回英国王立化学会 PCCP Prize 2019(2019.2)
- ・鎌田 慶吾
新化学技術推進協会 第7回新化学技術研究奨励賞(2018.6)
平成30年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞(2018.4)
平成29年度東工大挑戦的研究賞 学長特別賞(2017.9)
- ・田村正純
2017年度 石油学会奨励賞(2018.5)
平成30年度科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞(2018.4)
平成29年度触媒学会学術奨励賞(2017.3)
第31回日本化学会若い世代の特別講演会証(2017.3)
第21回青葉工学研究奨励賞(2015.12)
- ・邨次 智
第10回英国王立化学会 PCCP Prize(2016.3)
- ・横井俊之
平成29年度「東工大の星」支援(2018.5)

(4) 招待講演

国際 19件
国内 25件

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(2019年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
天野 史章 (兼任)	光電気化学的メタンカップリング (北九州市立大学国際環境工学部)	北九州市立大学国際環境工学部 准教授 (同上)	35
大洞 光司 (兼任)	低級アルカンの物質変換を司る人工 酵素の論理的開発 (大阪大学大学院工学研究科)	大阪大学大学院工学研究科 助教 (同上)	39
鎌田 慶吾 (兼任)	低級炭化水素の選択的酸化アップグ レードングを目指した金属酸化物触 媒の創製 (東京工業大学科学技術創成研究院)	東京工業大学科学技術創成研究院 准教授 (東京工業大学応用セラミックス研 究所 准教授)	40
楠本 周平 (兼任)	金属-配位子協働作用によるアルカン 官能基化反応開発 (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学大学院工学系研究科 助 教 (同上)	34
田村 正純 (兼任)	均一・不均一ハイブリッド強塩基触媒 によるメタンの C-H 活性化 (東北大学大学院工学研究科)	東北大学大学院工学研究科 助教 (同上)	40
船津 麻美 (兼任)	金属ナノシートを基軸とした革新的触 媒の創出 (熊本大学大学院先端科学研究部)	熊本大学大学院先端科学研究部 助教 (北九州工業高等専門学校生産デ ザイン工学科 講師)	46
邨次 智 (兼任)	表面特異的なオキソ結合・欠陥とパル ス電場を駆使した機能積算型メタン変 換場の開発 (名古屋大学大学院理学研究科)	名古屋大学大学院理学研究科 講 師 (名古屋大学大学院理学研究科助 教)	40
横井 俊之 (兼任)	メタンからメタノール、さらにはプロピレ ン、ブテン類の直接合成を可能にする ゼオライト触媒の創製 (東京工業大学科学技術創成研究院)	東京工業大学科学技術創成研究院 准教授 (東京工業大学資源化学研究所 助 教)	45

研究報告書

「光電気化学的メタンカップリング反応の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年12月～2019年3月

研究者: 天野 史章

1. 研究のねらい

これまでに検討されてきたメタンの酸化カップリング反応と比較して、革新的に高活性・高選択的な C2 炭化水素(エタンやエチレン)の製造プロセスの実現を目指し、新しい触媒反応場の構築を提案する。一般的にメタンの転化率と、部分酸化生成物への選択率はトレードオフの関係にある。しかし、高活性と高選択性を両立した酸化カップリング反応を実現するためには、この制約を打ち破らなければならない。

メタンの C-H 結合を活性化してメチルラジカル($\cdot\text{CH}_3$)を生成する触媒反応では、高温が必要とされることが多い。しかし、高温における反応では反応中間体の逐次的な酸化反応が進行するため、選択率は低下してしまう。したがって、低温における C-H 結合の活性化が必要である。また、高難度選択酸化反応の選択性を高めるは、熱力学支配を打ち破り、速度論支配の条件を形成する必要がある。一般に、触媒の改良によって反応選択性の向上が試みられる。ここでは、触媒の組成及び構造を精密に制御することが求められるが、等方的なメタン分子の反応性を制御することは難しいと予想される。

本研究では、室温付近の低温において C-H 結合を活性化する新しい反応手法の開発を目指す。また、メタンを活性化する酸化反応場と還元反応場を空間的に分離する。これらの条件を満たすために、電場中(アノード分極下)で生成させた長寿命な正孔を利用したメタンの一電子酸化反応による $\cdot\text{CH}_3$ の生成、および固体高分子形燃料電池の構造に類似したプロトン交換膜反応器の利用を試みる。

アノードの光触媒電極には、酸化タングステン(WO_3)微粒子からなる多孔性薄膜を用いる。電極に+0.5～1.5 V 程度の電位を印加すると、アノード分極が生じ電位勾配が形成されるため、光励起によって長寿命な正孔が生成する。電解質膜には水素イオン(プロトン)を伝導する固体高分子電解質膜(Nafion 膜など)を用いる。固体電解質を用いることで気体分子との反応が可能になる。カソードには、固体高分子形燃料電池で標準的に使用されるガス拡散電極を使用する。電場中での光照射によって生成した正孔がメタンを活性化し、生じたメチルラジカル間のカップリングによってエタンが生成すると期待される。励起電子は対極の触媒上で酸素を還元する。高活性と高選択性を両立したメタン酸化カップリング反応の実現を目標とする。

2. 研究成果

(1) 概要

低温においてメタンの C-H 結合を活性化することができれば、逐次反応を抑制し、C2 炭化水素の選択性を向上できる可能性がある。そこで、室温でメタンを変換する新しい反応系として、n 型半導体電極(光アノード)を利用した光電気化学プロセスに着目した。バンドギャップが小さな半導体であっても、価電子帯上端がメチルラジカル生成の電極電位よりも正側であ

れば、光誘起正孔によるメチルラジカルの生成が期待される。このような光電解酸化反応を試みるうえで、CH₄の水への溶解度の低さが問題となる。そこで、従来の「液-固」系の光電気化学反応とは異なり、固体高分子電解質を用いた「気-固」系の光電解セルを開発することとした。

バンドギャップ 2.7 eV の WO₃ について、多孔性の光アノードを調製した。ガス拡散性の導電性基材として Ti 繊維焼結体を用いることで、高温焼成が可能となり、高結晶性の単斜晶 WO₃ ナノ粒子からなる多孔質電極が得られた。さらに、プロトンの伝導経路を形成するために、イオン性高分子(イオノマー)で WO₃ 粒子表面を被覆した。調製した WO₃ 電極と白金触媒電極を、Nafion 膜の両側に押し付けて膜電極接合体を作成し、加湿した CH₄ を WO₃ 電極側に供給することで光電気化学反応を行った。両極間に 1.2 V の電圧を印加し、中心波長 453 nm の青色光を WO₃ 電極に照射したところ、光電変換効率 11% にて CH₄ の光酸化反応が進行し、CO₂ や CO に加えて、炭素基準の選択率 53% で C₂H₆ が生成した。可視光照射下において気相メタンのカップリング反応が進行することを見出した。白金触媒電極側では H₂ が発生した。

生成物分布はメタン濃度に大きく依存し、C₂H₆ の生成速度は気相のメタン濃度に対して一次で増加した。メタン濃度を高くすることでメタンのカップリング反応が進行することから、「気-固」系の光電解セルの優位性が認められる。従来の光触媒反応系では、CH₄ の脱水素カップリングを進行させるために高エネルギーの紫外光が必要であり、照射光子の利用効率(量子効率)も低いという問題があった。これに対して、本研究で開発した光電解プロセスを用いれば、エネルギーの低い可視光使って、高い量子効率でメタンを変換できる。また、膜型反応器であるためエタンと水素の分離回収が可能である。

(2) 詳細

研究テーマ A 「チタン繊維焼結体を基材とした WO₃ ナノ粒子電極の開発」

太陽エネルギーによる低コスト水素製造の可能性を有するため、半導体電極による光電気化学的な水分解反応が広く研究されている。また、近年、固体高分子形燃料電池から着想された新しいタイプの光電解セルが提案されている。このデバイス構造では、半導体電極がプロトン交換膜と接合した膜電極接合体が採用されているが、性能は高くなかった。光電極材料としては酸化チタン(TiO₂)の研究が主であり、導電性基材としては、燃料電池のガス拡散層や集電体として利用される多孔性の炭素繊維が使われている。炭素繊維の問題点の一つは、空気中での熱安定性が低いことであり、酸化物電極の調製によく用いられる高温での熱処理を適用しにくかった。気相メタンの活性化のためには半導体電極の多孔質化が必須であるため、多孔性基材を用いた WO₃ 電極の開発に着手した。

ここでは、熱的に安定な多孔性の導電性基材として Ti 繊維焼結体に着目した。ディップコーティング法、および 650°C での高温焼成を組み合わせ、Ti 繊維の表面上に WO₃ ナノ粒子を被覆させた。直径が約 20 μm の Ti 繊維は、高比表面積の多孔性の構造であるため、多くのナノ粒子を担持することができる。また、広い界面は光励起電子の効率的な注入に有利である。Ti 繊維焼結体は銀色の外観をしており、650°C で 2 時間空気中焼成すると薄い酸化層が形成して灰色に変化した。WO₃ で被覆された箇所は黄色を呈していた。単位面積当たりの

WO₃の担持量は、約 13 mg/cm²であった。この高い担持量は、Ti 繊維が三次元の多孔質網目構造を有していることと共に、ポリエチレングリコールを含有する前駆体水溶液の高い粘性によって達成されている。

Ti 繊維および調製した電極(WO₃/Ti fiber)の走査型電子顕微鏡(SEM)像を Figure 1 に示す。WO₃/Ti-fiber では、Ti 繊維の表面を厚い WO₃ 層が被覆しており、ナノ粒子の凝集によって空隙が充填されている部分も観察された。WO₃ 層は、直径 100~300 nm のナノ粒子が凝集した積層構造を形成していた。光電気化学測定の結果、調製した WO₃/Ti fiber 電極は水溶液中での水の光電解酸化による酸素生成反応に有効であることが確認された(原著論文 1)。

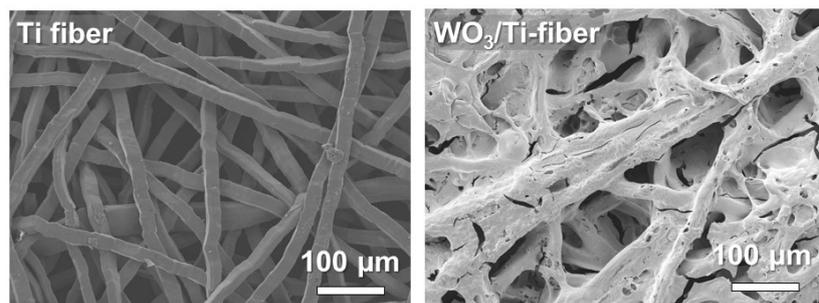


Figure 1. Ti 繊維焼結体および多孔質 WO₃ 電極(WO₃/Ti fiber)の SEM 像

研究テーマ B 「光電気化学的メタンカップリング反応の開発」

室温でメタンを活性化する新しい反応系として、n 型半導体電極(光アノード)を利用した光電気化学プロセスに着目した。エネルギーの小さな可視光を利用できるバンドギャップが小さな半導体であっても、価電子帯上端の電位がメチルラジカル生成の電極電位($E(\cdot\text{CH}_3/\text{CH}_4) = 2.06 \text{ V vs SHE}$)よりも正側であれば、光誘起正孔によるメタンの活性化が期待できる。また、電圧印加により、励起電子と正孔の再結合を抑制することで高い量子効率を実現可能である。研究テーマ B では、光電気化学的にメタンを一電子酸化し、生じた $\cdot\text{CH}_3$ のカップリングによってエタンが生成する反応系の開発を目的とした。

メタンの水への溶解度が低いため、従来の電解液-電極界面での「液-固」系とは異なり、「気-固」系の光電気化学反応を行うことにした。固体電解質を使う場合、膜電極接合体の膜厚方向にイオンが移動する必要がある。また、反応気体の拡散性を向上させるため多孔性の電極構造を採用した。光アノードには Ti 繊維焼結体を導電性基材とした WO₃ 電極を用いた。さらに、プロトン伝導性を向上させるために Nafion イオノマーの分散液を塗布して乾燥させた。カソードにはカーボン担持 Pt 触媒電極、固体高分子電解質にはプロトン伝導性の Nafion 膜を用いた。Nafion 膜の両側に Pt 触媒電極と WO₃ 電極を押し付け、膜電極接合体(MEA)を作成し、プロトン膜で 2 室に仕切られた光電気化学反応セルとした(Figure 2)。

光電解反応は室温にて 2 極式で行い、電圧 1.2 V を印加した。供給気体は流量 20 mL/min にてイオン交換水にバブリングさせ加湿ガス(水蒸気濃度 約 3%)とした。光アノードには所定濃度のメタンを、カソードにはアルゴンを供給した。WO₃ 電極の光照射面積は 16 cm² であり、中心波長 453 nm の青色 LED(照度 7 mW/cm²)等を光源に用いた。WO₃ 電極の光アノード反応によってメタンのカップリングが進行し、Nafion 膜を透過したプロトンが Pt 触媒電極上で還元されると期待される。生成物はガスクロマトグラフ(GC)にて分析した。

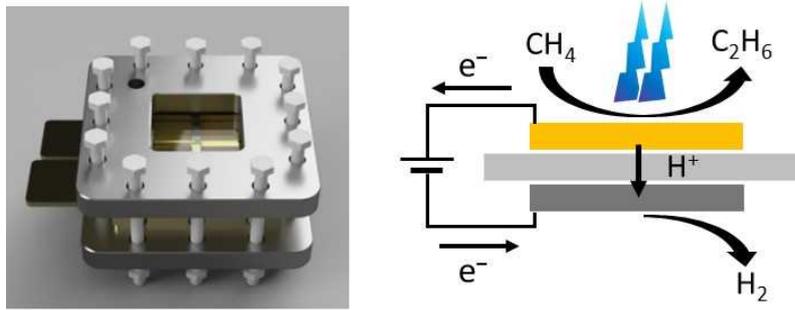


Figure 2. 気相分子の光電気化学的活性化のためのプロトン交換膜反応器

燃料電池に代表される気相の電気化学反応では、反応気体、触媒、及び電解液が同時に接触する三相界面の構築が重要であり、ガス拡散電極が使用される。光電気化学反応においても同様に、反応気体の供給、電子・イオンの授受が協働するサイトを構築する必要があると考え、三相界面積を増大できる多孔性の WO_3 電極を調製した。調製した WO_3 電極は水溶液中での光電極反応では高い性能を示したが、気相反応に適用したところ光応答性が著しく低下することがわかった。電解液の代わりとなるイオン伝導経路を形成させるために、Nafion イオノマーで WO_3 電極の表面を被覆したところ、水蒸気の光酸化反応における光電流が向上することを見出した。気体である水蒸気と固体電解質と半導体ナノ結晶が近接できる光電気化学的な三相界面の形成が重要であるとの知見が得られた(原著論文 2)。イオノマーによる表面修飾がなくても若干の光応答性が見られたことから、酸性酸化物の WO_3 (等電点 pH 1)はわずかにプロトン伝導性を示すと考えられる。また、イオノマーによる被覆状態の SEM 観察に Pt スパッタ処理が有効であることを見出した。

イオノマーで修飾した WO_3 電極、Pt 触媒電極、及び Nafion 膜から構成される MEA を用いて光電解セルを組み立て、電圧 1.2 V において所定濃度のメタンをアノード室に流通させ、光照射を行った。暗中で電流は小さく、光照射をしたときだけ大きなアノード電流が見られ、良好な光応答性を示した。外部量子効率(照射光子の電流への変換効率、IPCE)は 10%程度であった。メタン濃度を変化させても光電流に大きな変化は見られなかった。カソード室の生成物を GC 分析したところ、95%以上の電流効率(Faraday 効率)で水素が生成していた。光電流に対応して Pt 触媒電極上で水素生成($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$)が進行した。アノード室の GC 分析では、生成物分布がメタン濃度に大きく依存した。メタン濃度 10%のとき、主生成物は O_2 と CO_2 であり、 C_2H_6 の生成速度は非常に小さかった。しかし、メタン濃度を増加させると、 O_2 生成が激減し、 C_2H_6 生成が増加した。気相のメタン濃度が高いときに初めて C_2H_6 が生成したことから、高濃度を実現できる「気一固」系の有用性が実証された。 CO_2 と C_2H_6 の他に、 CO と微量の C_3H_6 が検出されたが、 C_2H_4 及び CH_3OH は検出できなかった。 O_2 生成は、供給した水蒸気の光酸化分解に由来する。省エネルギーの可視光を使ってメタンを活性化し、室温においてメタンを水素とエタンに転換できる新しい光電気化学反応プロセスの開発に成功した(原著論文 3)。

研究テーマ C 「 TiO_2 ナノチューブ電極への応用」

WO_3 電極に関する知見の適用範囲を調べるため TiO_2 ナノチューブ電極について検討し

た。TiO₂ ナノチューブ電極の熱処理によって高性能なルチル型 TiO₂ 粒子電極を開発した(原著論文 4)。しかし、Ti 繊維焼結体を基材とするには熱処理温度が高すぎたため、気相反応に有効な多孔質電極化には至らなかった。一方、TiO₂ ナノチューブ電極を Nafion イオノマーで被覆したところ、水蒸気の光電解反応に対して高い量子効率(IPCE 26%)を達成した(原著論文 5)。光照射面積 16 cm² の光電解セルを用いた場合、水蒸気光電解の水素生成速度は 10 μmol/min に達した。しかしながら、この電極をメタンの光電解反応に適用したところ、WO₃ 電極と比べてエタンの選択率が低いことがわかった。

3. 今後の展開

WO₃ 電極を用いて光電気化学的なメタンカップリング反応が進行することを世界にさきがけて実証できたが、エタン選択率の向上が実用化に向けての課題である。反応条件の最適化だけではエタン選択率の向上は困難であることがわかってきたので、別の半導体材料や触媒について検討していく必要がある。

さらに選択性を向上するためには、光電極表面上の触媒活性サイトの設計が重要となる。そのためには、副生成物の生成につながる表面反応機構を微視的に明らかにする必要がある。そこで、光電気化学的なメタンカップリング反応場のオペランド観察を行い、反応中間体や反応素過程についての知見を得ることが重要と考えている。また、理論計算の面からも反応機構に関する予測が可能である。これらは、さきがけ「革新的触媒」内での共同研究を継続することで進めていく。

また、平成 30 年度より、さきがけ「反応制御」の研究者として新たに研究課題が採択された。電気や光などを用いて電子やイオンの能動的な制御を狙った化学反応技術の創出を目指した研究領域であり、今回のさきがけ「革新的触媒」の成果を基盤とした形で応用研究を展開していきたいと考えている。さきがけやCRESTとの共同研究における触媒材料やイオン伝導体材料を活用して新規な反応系に組み込むことで、光電極反応の効率向上および新しい触媒反応プロセスの開発を目指していく。

4. 自己評価

- ・ 研究開始当初の進捗は遅れていたが、反応コンセプトの実証に成功し、メタンを活性化する新しい反応系を提案することができた。したがって、当初の目標は達成された。
- ・ メタンや水蒸気などの気相分子を活性化する三相界面の設計コンセプトを提案し、高い量子効率を実証したことで、光エネルギー変換の新しい研究領域の開拓に貢献できたと考えている。将来の低炭素社会の実現に向けて大きな意味を持つ研究成果といえる。
- ・ 既存の研究の延長線上ではなかったため、新たに電極や反応器を設計する必要があった。新しい研究分野を開拓するにあたって、さきがけの研究費が大いに役立った。
- ・ メタンを選択的に活性化する手法や、エタン選択率を向上する手法については今後の飛躍的なブレイクスルーが必要といえる。これらの課題を克服するためには、反応機構の理解が必要であり、オペランド分光計測や理論計算も視野に入れて共同研究を展開する必要がある。また、プロセス開発について産業界との共同研究も期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. F. Amano, A. Shintani, K. Tsurui, Y.M. Hwang, "Fabrication of tungsten trioxide photoanode with titanium microfibers as a three dimensional conductive back contact", *Materials Letters*, 199, pp. 68-71, 2017, 10.1016/j.matlet.2017.04.05
2. F. Amano, A. Shintani, H. Mukohara, Y.M. Hwang, K. Tsurui, "Photoelectrochemical Gas–Electrolyte–Solid Phase Boundary for Hydrogen Production from Water Vapor", *Frontiers in Chemistry*, Volume 6, Issue DEC, Article number 598, 2018. doi: 10.3389/fchem.2018.00598
3. F. Amano, A. Shintani, K. Tsurui, H. Mukohara, T. Sakakura, Y. Takatsuji, T. Haruyama, T. Ohno, S. Takenaka, "Photoelectrochemical Homocoupling of Methane under Blue Light Irradiation", *ACS Energy Letters*, 4 (2), pp 502–507, 2019. doi: 10.1021/acsenergylett.8b02436
4. F. Amano, H. Mukohara, A. Shintani, "Rutile Titania Particulate Photoelectrodes Fabricated by Two-step Annealing of Titania Nanotube Arrays", *Journal of The Electrochemical Society*, 165, pp. H3164-H3169, 2018. doi: 10.1149/2.0231804jes
5. F. Amano, H. Mukohara, A. Shintani, K. Tsurui, "Solid Polymer Electrolyte-Coated Titania Nanotube Macroporous Photoelectrode for Gas-Phase Water Splitting", *ChemSusChem*, in press, 2019. doi: 10.1002/cssc.201802178

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.
発明者: 天野 史章、新谷 文望
発明の名称: 反応装置及び炭化水素の製造方法
出願人: 北九州市立大学
出願日: 2018/1/26
出願番号: 特願 2018-011496

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 平成 29 年度 触媒学会 学術奨励賞、「酸化物光触媒の材料設計におけるキャリア輸送の効率化と高機能化」、2017 年 3 月
2. 平成 30 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 「電子輸送の効率化による酸化物光触媒の高性能化研究」、2018 年 4 月
3. F. Amano, "Photoelectrochemical Dehydrogenative Coupling of Methane under Blue Light Irradiation", *International CLS Forum on Photo and Catalytic Science for Sustainable Society* (Japan, Tokyo)、2018 年 3 月、招待講演
4. F. Amano, A. Shintani, H. Mukohara, K. Tsurui, "Photoelectrochemical conversion of methane to ethane and hydrogen under blue light irradiation", *The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8)* (Japan,

Yokohama)、2018年8月、口頭発表

5. プレスリリース「メタンをエタンと水素に変換する可視光反応プロセスを開発 ～豊富な炭素資源からの化成品原料製造に期待～」2019年1月23日、共同発表(JST、北九州市立大学)

研究報告書

「低級アルカンの物質変換を司る人工酵素の論理的開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年12月～2019年3月

研究者: 大洞 光司

1. 研究のねらい

近年、天然ガス、特に多く含まれるメタンの利用は、持続可能社会を実現する上で必須である。しかしながら、メタンの化成品原料への直接変換法の開発は未だ途上段階である。これは反応性の低さに伴い、選択的に目的の化合物に変換することが大変困難なためである。メタンに加えて、低級アルカン等を化学産業の原料として効率的に活用する分子触媒、不均一系触媒等の開発についても高効率化や高選択性実現に向けた改善が必要である。近年これらの有力な候補として、高活性高選択的な触媒の開発をめざした人工金属酵素の研究が盛んに行われている。非常にユニークな性質が見いだされているが、貴金属を使用する系が多く、また反応もオレフィンやカルボニルの水素化、Diels-Alder 反応など立体選択性等は高いものの、メタンを含む低級アルカンの活性化に比べると平易な反応の報告例のみである。一方で、本研究者はこれまでに補因子である金属錯体、ヘムを人工金属錯体により置換したヘムタンパク質を用いてエチルベンゼンの C-H 結合活性化を含む触媒的水酸化反応を実施してきた。この人工酵素は、活性中心である金属錯体の最適化と理論化学に基づくタンパク質マトリクスへの基質結合部位の導入により、低級アルカン(メタン、エタン、プロパン等)の物質変換に適応可能であると考えた。本研究課題では、想定される反応機構に基づいて、錯体化学の知識と技術を駆使して合成化学的に活性中心を作り込み、反応場となるタンパク質にメタン等の基質の認識・結合サイトを理論化学に基づいて設計し、遺伝子工学的に構築し、高活性で高選択的な人工酵素を創製する。また単純な触媒能の評価だけではなく、活性種の同定や反応性の評価にも積極的に焦点を当て、多角的に触媒能の向上を試みる。金属オキソ種を活性種とする C-H 結合水酸化に基づいて、困難なメタンを含む低級アルカンの物質変換の達成をねらい、金属ポルフィリノイド錯体のみでは実現することが難しい高い活性や選択性を、タンパク質が形成する反応場の作り込みによりめざす。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究課題では、低級アルカン(メタン、エタン、プロパン等)の物質変換に向けて、金属錯体とタンパク質を組み合わせた人工酵素の開発を実施した。人工酵素は、ヘムタンパク質における天然補因子として含まれる金属錯体であるヘム(ポルフィリン鉄錯体)を、人工的に合成した金属錯体に置換し、調製した(図1)。まず、種々のポルフィリン類縁体の金属錯体を合成し、タンパク質に挿入し、実際に過酸化水素を末端酸化剤とするエチルベンゼンを基質とした水酸化反応を評価した。結果として、ポルフィリンの構造異性体であるポルフィセンのマンガニ錯体がタンパク質内で高い触媒能を示すことが明らかになった。次にさらに困難な反応で

あるヘキサンやプロパンの水酸化を試みた。天然のミオグロビンをマトリクスとする系では、触媒回転数は 1 程度であったが、適切な変異の導入により、10 倍以上の触媒能の向上が確認された。またヘキサンにおいては過剰酸化による副生成物は全く観測されず、タンパク質反応場における立体障壁的な効果と反応場の疎水的環境により選択性が実現されていることを確認した。またエタンの触媒的水酸化を確認し、末端の C-H 結合が水酸化可能であることを示した。

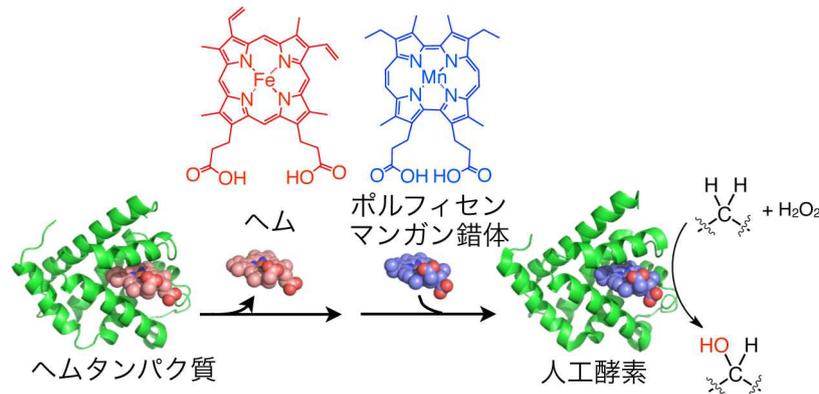


図 1. 本研究における人工酵素の調製の概念図

人工酵素の作用機序の解明とさらなる改良を目的として、活性種の同定と評価を試みた。溶液の急速混合により過渡的な化学種の変化が追跡可能であるストップフロー法を用いて、評価を行った。人工酵素に有機過酸を加えると、吸収スペクトルが変化し、活性種が約 2 秒で生成することを明らかにした。この活性種が Mn の高原子価種(Mn(V))であることを電子スピン共鳴法により確認し、さらにこの活性種と基質の反応を詳細に評価し、反応速度が基質の C-H 結合の強さに依存していることを明らかにし、C-H 結合の活性化が律速段階の一つであることを示した。

本系と類似の人工酵素であるポルフィセン鉄錯体を含むミオグロビンが、低級アルカンの物質変換ではないが、オレフィンのシクロプロパン化反応に有効であることを示し、活性種の評価と理論計算を含めてその作用機序を明らかにした。

上記のように、人工金属錯体を用いたヘムタンパク質の補因子置換により開発した人工酵素について、変異導入により C-H 結合水酸化の触媒能の向上を達成し、その活性種の同定と直接的な反応性評価に成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A「活性中心となる人工金属錯体の合成と最適化」

ヘムタンパク質を基盤とした人工酵素の構築に向けて、天然ヘム(ポルフィリンの鉄錯体)と置換する人工金属錯体を設計した。ポルフィリノイドとしてポルフィセン、コロール、テトラデヒドロコリンを選択し、これらの鉄、マンガン、コバルト、ニッケル等の錯体をそれぞれ調製し、各種分光法により同定した。また一部は結晶構造解析により構造も明らかにしている。予備的にヘムタンパク質であるミオグロビンと複合化し、活性を調査した。結果として、合成した金属錯体の中では、ポルフィセンのマンガン錯体のみがアルカン類の物質変換に活性を示した。この錯体を研究テーマ B において、タンパク質側の最適化と合わせて、人工酵素として触媒能向上を試みた。

また、アルカン類の物質変換に活性がない場合でも他の反応に応用可能であることがわかったため、タンパク質と組み合わせた人工酵素として、あるいは錯体単体のみで他の触媒能の評価も実施した。具体的な例として、前者は、ポルフィセン鉄錯体がミオグロビン中でオレフィンのシクロプロパン化反応に対して活性な触媒として機能することを示し、後者は、コロールやテトラデヒドロコリンのコバルト錯体が電極触媒として中性条件における水素発生や二酸化炭素の一酸化炭素への還元にも有用であることを示した。

研究テーマ B「タンパク質マトリクスへの変異導入による人工酵素の最適化」

ヘムタンパク質として主にミオグロビンを用いて、天然補因子であるヘムを人工金属錯体に置換し、人工酵素を調製した(概要内の図1参照)。人工金属錯体としてはポルフィセンのマンガニ錯体においてのみ触媒活性が確認されたので、以後、この人工酵素においてのみ最適化を実施した。最適化に先立って、変異を導入していない天然のミオグロビンを基盤とした人工酵素の結晶を作成し、高分解能で構造を明らかにした。この構造をベースに変異体の設計を行った。人工酵素の変異体を複数作成し、過酸化水素を末端酸化剤とするアルカン類の水酸化触媒能の評価を実施した。研究期間の早い段階で、ガス状アルカンを含めたアルカン類の酸化生成物のガスクロマトグラフィ(FID 検出器)及びイオンクロマトグラフィによる微量の定量法を確立した。また反応系についても、当初は常温常圧を狙いの一つとしていたが、圧力をかけること、水溶媒で用いる温度であれば加温も工業的には全く問題がないため、オートクレーブを用いて、種々の温度条件下で触媒能の評価を実施した。結果として、数十種類の変異体を試行したが、ヘム結合部位近傍のアミノ酸の立体障害等を考慮して作成した変異体は触媒能を向上させる結果が得られた。分子動力学計算による構造予測やドッキングシミュレーションから基質のアクセスが改善されていることが示唆されている。最終的に、ヘキサンでは変異導入前の人工酵素の 13 倍の触媒回転数を示し、過剰の酸化生成物は確認されず、2-ヘキサノールおよび 3-ヘキサノールのみを与えた。また基質にヘキサノールを用いた場合もケトン等の生成物は検出されなかった。さらにモデル基質として、2-メチルペンタンの酸化反応を実施したところ、反応性から予想される 3 級ではなく 2 級アルコールが主生成物(>95%)として得られた。このことから、立体的要因が大きく効いて、さらに補助的にタンパク質が疎水性の反応場として機能し、選択性が発現していることが予想される。またプロパンやエタンについても加圧条件下において、水酸化反応が進行することを予備的に確認しており、構造および条件を最適化した人工酵素は初期の人工酵素の 10 倍以上の活性を示した。これらの結果から、本研究の人工酵素が末端 C-H 結合の水酸化触媒能を示すことが明らかになった。

研究テーマ C「活性種の同定と反応性の評価」

ミオグロビンとポルフィセンのマンガニ錯体を組み合わせた人工酵素について、触媒メカニズム解明の観点から、活性種の同定を試みた(図2)。急速な2種以上の溶液の混合により過渡的な化学種の変化が追跡可能であるストップフロー法を用いて、評価を行った。人工酵素に有機過酸として過安息香酸を加えると、吸収スペクトルが変化し、活性種が約 2 秒で生成し、基質等の非存在下で数十秒の寿命を持つことを明らかにした。この活性種が Mn の高原子価種(Mn(V))であることを perpendicular mode および parallel mode の電子スピン共鳴法によ

り確認した。さらにストップフロー法において、この生成した活性種に、水溶性の高いエチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサンのスルホン酸ナトリウム誘導体をモデル基質として添加し、反応性を評価した。活性種の吸収スペクトルが過酸と反応前のスペクトルに戻ることを確認し、擬一次反応として反応速度定数を決定し、基質の濃度との相関から二次速度定数を決定した。またその二次速度定数が基質の C-H 結合の強さに依存していることを示し、C-H 結合の活性化が本系の律速段階の一つであることは明らかになった。また変異導入により触媒能を向上させた人工酵素について、同様に活性種の反応性評価を行ったところ、この活性種と基質の反応速度の向上が確認された。このことから、単純に触媒の耐久性が上がり、触媒回転数が向上したわけではなく、活性種自身の反応性あるいは基質のアクセスが改善され、触媒回転数が向上したことが明らかになった。

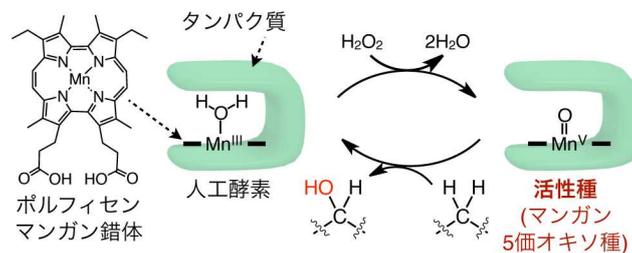


図 2. 活性種評価から考察される水酸化反応の触媒メカニズム

上記の通り、適切な人工金属錯体とタンパク質マトリクスを組み合わせることで、高難度な末端 C-H 結合を含むアルカンの触媒的水酸化を達成した。また活性種の反応性を通じて、金属オキソ種を経由して触媒反応が進行していることを明らかにした。

3. 今後の展開

本研究課題において、適切な金属錯体とタンパク質マトリクスを組み合わせることで、論理的に人工酵素を構築可能であることを示した。本系は、天然酵素のような基質特異性は見られず、様々な基質に適用でき、比較的小さなタンパク質マトリクスで触媒能が発現できることに特徴がある。しかしながら、特定の基質に最適化された天然の酵素に比べると触媒活性は低く、さらなるタンパク質マトリクスの探索と作り込みが必要である。現在、末端酸化剤は過酸化水素を用いているが、今後は酸素等の安価な酸化剤での駆動へと展開したい。また目的とする触媒反応と競合して触媒の分解が起こっていることも解決すべき問題であり、その過程を明らかにし、耐久性の高い人工酵素へ改善する必要がある。これらを多角的に、論理的に解決し、実際に活用できる人工酵素の開発を精力的にめざしたい。

4. 自己評価

本研究課題において、当初エチルベンゼンしか触媒的に水酸化できない人工酵素を、適切な変異の導入により、1000 倍以上反応性の低いアルカンの末端 C-H 結合の触媒的水酸化が達成できた点は非常に大きな研究の進展であったと実感している。自身の掲げた戦略に基づいて、本研究における人工酵素が最終目標であるメタンの水酸化に向けて着実に近づいていると自負している。また天然の酵素では評価が難しい活性種についても同定と反応性の評価を達成でき、人工酵素の優位性を示すことができた。さきがけの領域会議や CREST との交流会では領域アドバイザーをはじめ同じ目標に向かって進む研究者から多数の助言が得られ、

単独で研究を進めていては得られない発想や情報が得られ、研究の進捗に大きく影響した。研究期間中、2名の大学院生の補助を受けて、また領域内外かかわらず共同研究として、様々な実験を試行し、本課題に取り組むことができた。また予算は、追加支援を含めて、これまで挑戦できなかった多数の錯体合成および変異体作成や高圧条件下での反応、極低温での分光測定など、徹底的に触媒能の向上と活性種評価のために使用することができた。本成果の一部に関して、講演旅行を行い、北米の5つの大学の本研究に関連のある研究者を訪問し、セミナーと議論を行い、人工酵素開発に関して重要な知見を得た。本課題で得られた研究成果は、科学技術の発展に向けて、非天然の金属錯体が人工酵素の構築を可能にする点で非常に意義があり、これまで天然酵素の変異導入、つまり天然の多様性の中での酵素の改変に加えて、天然を超えた多様性により、さらなる高活性高選択的な人工酵素の開発への展開が期待できる。社会・経済について、基質の特異性を示さない論理的に設計可能な人工酵素は、本課題でめざした低級アルカンの選択的な水酸化だけでなく、医薬品等の付加価値の高い化合物合成へ応用でき、ライフサイエンスの観点から還元できる。また得られた知見は触媒のみではなく、タンパク質の自在設計に基づく材料の開発等へ、広く応用可能であると考えられる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Koji Oohora, Hiroyuki Meichin, Yushi Kihira, Hiroshi Sugimoto, Yoshitsugu Shiro, Takashi Hayashi, Manganese(V) Porphycene Complex Responsible for Inert C-H Bond Hydroxylation in a Myoglobin Matrix, *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139 (51), 18460–18463.
2. Koji Oohora, Hiroyuki Meichin, Liming Zhao, Matthew W. Wolf, Akira Nakayama, Jun-ya Hasegawa, Nicolai Lehnert, Takashi Hayashi, Catalytic Cyclopropanation by Myoglobin Reconstituted with Iron Porphycene: Acceleration of Catalysis due to Rapid Formation of the Carbene Species, *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139 (51), 17265–17268.
3. Yoshitsugu Morita, Koji Oohora, Akiyoshi Sawada, Takashi Kamachi, Kazunari Yoshizawa, Takashi Hayashi, Redox Potentials of Cobalt Corrinoids with Axial Ligands Correlate with Heterolytic Co-C Bond Dissociation Energies, *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(4), 1950–1955.
4. Tsuyoshi Mashima, Koji Oohora, Takashi Hayashi, Substitution of an Amino Acid Residue Axially Coordinating to the Heme Molecule in Hexameric Tyrosine-coordinated Hemoprotein to Enhance Peroxidase Activity, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2017, 21(12), 824–831.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 学会発表

Koji Oohora, Kosuke Nitta, Natsuno Chiba, Tomoya Tanaka, Takashi Hayashi "Manganese

Porphycene in a Myoglobin Matrix toward a Model of Cytochrome P450” ICC2018, (仙台国際センター、宮城) 2018年7月31日、口頭発表

2. 学会発表

Koji Oohora, Tang Ning, Yoshitsugu Morita, Takashi Hayashi, “Hemoproteins reconstituted with synthetic cobalt corrinoid toward models of vitamin B₁₂-dependent enzymes” ICPP10, (Westin Grand in Munich, Germany) 2018年7月3日、招待講演

3. 学会発表

Koji Oohora, Kosuke Nitta, Natsuno Chiba, Takashi Hayashi “Hemoprotein Engineered with Manganese Porphycene toward Artificial Monooxygenase” International Conference on Molecular System Engineering (University of Basel, Basel) 2017年8月29日、口頭発表

4. 学会発表

Koji Oohora, Kosuke Nitta, Natsuno Chiba, Takashi Hayashi “Hemoprotein reconstituted with a manganese porphycene complex toward catalytic hydroxylation of inert C-H bonds” 14th International Conference on Applied Inorganic Chemistry (Centre d’Enseignement et de Congrès Hôpital Pierre Paul Riquet, Toulouse) 2017年6月3日、口頭発表

5. 受賞

PCCP Prize 2019, 大洞 光司、Hemoprotein Engineering by Chemical Modification toward Biomaterials and Artificial Enzymes

6. プレスリリース発表:

2017年12月15日 大阪大学、科学技術振興機構(JST)、兵庫県立大および理化学研究所における共同発表「安定な C-H 結合を室温で水酸化できる人工酵素の活性メカニズムを解明」

大阪大学研究リリース速報 ResOU

http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2017/20171215_1

理化学研究所プレスリリース(研究成果)2017

<http://www.riken.jp/pr/press/2017/>

科学技術振興機構(JST)HP

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20171215-2/index.html>

兵庫県立大学 HP

http://www.u-hyogo.ac.jp/outline/media/press/2017/monthly/2017_12.html#PRESS171215

本プレスリリース内容は、日本経済新聞電子版等に掲載された。

https://www.nikkei.com/article/DGXLRS466311_V11C17A2000000/?au=0

研究報告書

「低級炭化水素の選択的酸化アップグレードを目指した金属酸化物触媒の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年12月～2019年3月

研究者: 鎌田 慶吾

1. 研究のねらい

本提案では、選択酸化に有効な“複核金属ユニット”あるいは“異常原子価金属種”を構成元素とする金属酸化物材料の設計・創出を行い、分子状酸素(O₂)の還元的活性化と活性酸素種の反応性制御に基づいた「メタン等の低級炭化水素の選択的酸化アップグレード」を目指した触媒反応系の構築を目標とする。具体的には、O₂のみを酸化剤としたアルカンの直接酸化によるアルコールやカルボニル化合物の合成反応(メタンからメタノール、ホルムアルデヒドへの変換反応など)やアルケンの二重結合やヘテロ原子化合物への求電子的酸素挿入反応(プロピレンからプロピレンオキシドへの変換反応やスルフィドの酸素化反応など)をターゲットとする(図1)。

上記ターゲット反応達成へのアプローチとして、逐次酸化やアリル酸化を抑制するために、求電子酸素種を経由した温和な条件で反応を行う。金属酸化物は酸素吸蔵能材料に代表されるO₂の可逆的脱挿入が可能な反応場となりうるだけでなく、高圧合成や異元素のドーピングにより酵素や錯体などでは不可能な異常原子価金属種の導入も可能である。これら研究背景の下、本研究ではBサイト金属は高原子価を保ちつつ相隣るB-B距離は2.4–2.6 Åという特徴的な構造を有している六方晶ペロブスカイト型酸化物A²⁺B⁴⁺O₃に着目し、それら高純度ナノ粒子合成法の確立と気相・液相触媒反応への応用を検討する。「異常原子価金属や面共有複核ネットワークを有する物質群」は優れた酸化触媒となりうるが、触媒材料として積極的かつ系統的に利用した研究例はなく、従来触媒に使用されていなかった材料に基づく新しいブレイクスルーが期待できる。本申請研究では、あくまでも実験科学を基盤とするが計算科学的アプローチも取り入れ、計算・合成・計測が得意とする安定相の材料情報から、高活性触媒(準安定相)の材料設計を可能にする方法論を提案することを最終目標とする。

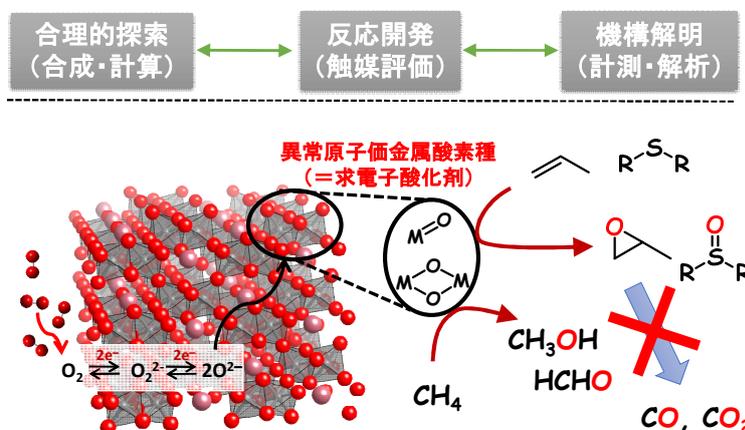


図1. 研究のねらいの概略図.

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、2つの研究テーマについて以下の研究成果が得られた。

A. 「六方晶ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の合成法の確立と酸化触媒反応への応用」

● 六方晶ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子合成法の確立

出発原料間の配位子交換反応促進とアモルファス前駆体生成に着目し、 pK_a が大きい多価カルボン酸であるアスパラギン酸を用いた新しいゾルゲル法(アミノ酸法)を確立した。従来の錯体重合法では合成困難であった六方晶ペロブスカイト型酸化物が、簡便かつ高表面積な状態で合成可能となった。

● O_2 のみを酸化剤とした選択酸化反応の開発

本アミノ酸法により合成した $SrMnO_3$ 、 $BaRuO_3$ 、 $BaFeO_{3-\delta}$ が、 O_2 のみを酸化剤としたアルキルアレーン、スルフィド、アルカンの選択酸化反応に対して、従来の固体触媒よりも温和な条件下で反応を促進する優れた固体触媒として機能することを見いだした。反応機構の検討から、高原子価金属種あるいは面共有複核サイトが重要な役割を果たしていることが示唆された。これら材料は低温での液相酸化反応に有効であるが、高温での気相メタン酸化反応では CO_2 のみ生成した。

B. 「金属リン酸塩触媒によるメタンの選択酸化反」

弱塩基性をもつ金属リン酸塩によるメタン部分酸化生成物の逐次酸化反応の抑制効果を利用し、 O_2 のみを用いたメタンからホルムアルデヒドへの選択酸化反応を達成した。種々の金属リン酸塩の中でも、リンゴ酸を用いたゾルゲル法により合成した $FePO_4$ が従来法により合成したサンプルと比較してホルムアルデヒドを低温から生成することを見出した。

(2) 詳細

研究テーマA

「六方晶ペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成法の確立と酸化触媒反応への応用」

これまでペロブスカイト型酸化物の合成に用いてきた錯体重合法は、ポリマー化や熱分解などステップ数の多い煩雑な合成法だけでなく、炭素質な前駆体を經由するためアルカリ土類金属炭酸塩の生成に伴う相分離が起こる。そのため、多様な六方晶構造の合成に適用できないことが明らかとなった。そこで、広範な六方晶ペロブスカイト型酸化物を高表面積にかつ簡便に合成できる新しい手法の開発に着手した。単一なペロブスカイトナノ粒子合成には、低炭素量であるアモルファス前駆体生成と、出発原料である金属塩と多価カルボン酸との配位子交換反応の促進が重要であると考えた。金属源を従来のゾルゲル法で用いられる硝酸塩から酢酸塩に変更し、 pK_a が大きい多価カルボン酸であるアスパラギン酸を用いることで、金属がカルボン酸で架橋されたアモルファスな塩である前駆体の合成に成功し、これら前駆体を低温焼成することで、多様な六方晶ペロブスカイト型酸化物を単一なナノ粒子として合成可能となった。以下、 $SrMnO_3$ 、 $BaRuO_3$ 、 $BaFeO_{3-\delta}$ の3つの材料による触媒反応の研究結果について述べる(図2)。

アスパラギン酸を用いて合成した $SrMnO_3$ の比表面積は $47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、これまでに報告されている値 ($2\text{--}25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) よりも大きかった。 O_2 のみを酸化剤としたフルオレンの選択酸化

反応に対して、本アミノ酸法で合成した SrMnO₃ の反応速度は錯体重合法で合成したものよりも5倍程度となり、24 h 後のフルオレノン収率は96%に達した。一般的に、Mn系固体触媒ではフルオレノンを高収率で得るために高い反応温度、O₂ 圧力、あるいは添加剤(ラジカル開始剤、強塩基など)を必要とするのに対し、本触媒系が温和な条件かつ添加剤なしで反応を促進していることが明らかとなった。

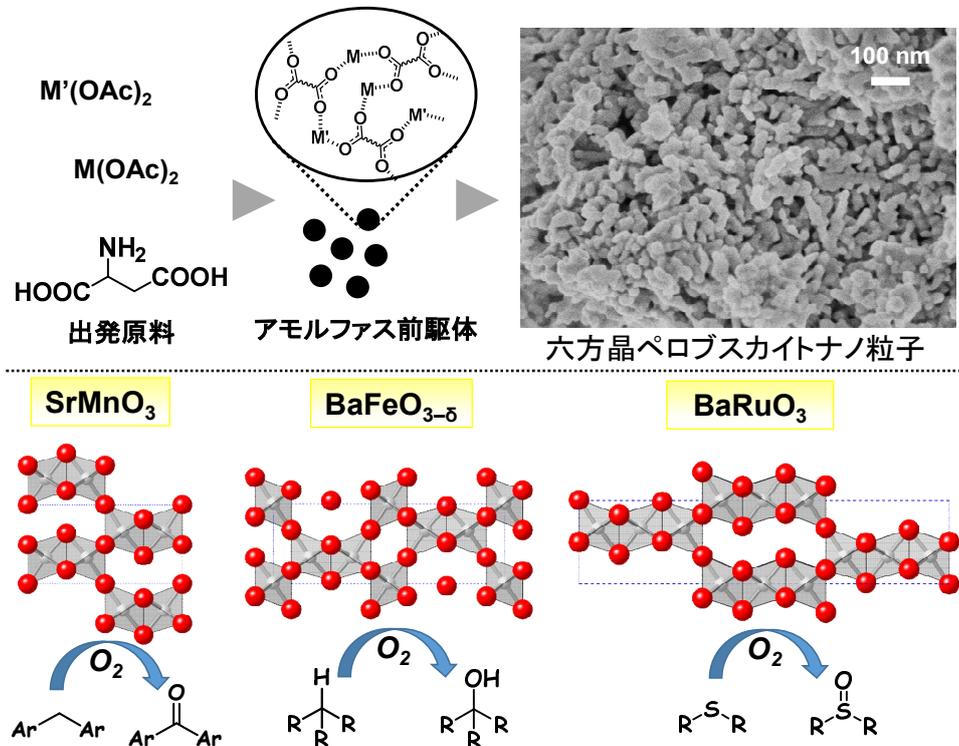


図2. 六方晶ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の合成法の確立と酸化触媒反応への応用.

O₂ のみを酸化剤とした触媒的スルフィド酸化の報告例は限られており、温和な条件で作動する固体触媒の報告例はわずか1例のみである。菱面体晶 BaRuO₃ ナノ粒子が、O₂ のみを酸化剤とした種々の芳香族および脂肪族スルフィドの選択酸化反応に対して優れた不均一系触媒として機能することを見いだした。BaRuO₃ はルテニウムベースのペロブスカイトを含む他の酸化物触媒よりも、温和な反応条件において高い触媒活性を示した。触媒効果、¹⁸Oを用いたラベル実験、速度論および反応機構の検討から、基質の酸化反応は固体中の酸素原子から供給される機構(Mars-van Krevelen mechanism)で進行していることが示唆された。ルテニウム酸化物の結晶構造が酸素原子の性質に制御する上で重要であり、酸素挿入反応の活性に大きく影響を与えていることが明らかとなった。DFT計算により求めた酸素欠陥生成エネルギーから、BaRuO₃中の面共有八面体サイトが本酸化反応の活性点であると推測された。

アルカンの脂肪族 C-H 結合を触媒的に有用な生成物へ酸化することは、化学工業において重要かつ挑戦的な研究課題である。高原子価鉄オキソ種が温和な条件下において強力な酸化剤であると提案されていることに着目し、高原子価鉄(Fe⁴⁺)を含むペロブスカイト型酸化物がアルカン酸化の優れた固体触媒になるのではないかと考え研究を展開した。c 軸上に頂点共有 FeO₆ユニットによって連結した面共有複核 Fe₂O₉ユニットをもつ六方晶 6H-BaFeO_{3-δ}

が、常圧 O₂ のみを酸化剤として用いたアダマンタンを始めとする種々のアルカンの酸化反応において効率的かつ再使用可能な固体触媒として機能することを見いだした。Fe^{2+/3+} の酸化物は本反応に不活性であることから、高原子価鉄 (Fe⁴⁺) が重要な役割を果たしていることが示唆された。本研究が、添加剤などを使用することなく O₂ のみを用いたアダマンタンの酸化反応に対して、自然界に多く存在する鉄酸化物ベースの初めての固体触媒の報告例である。触媒効果、アダマンタンの 3°/2° 比、9-デカロールの立体特異性、¹⁸O₂ ラベル実験から、本反応はラジカル種を含む酸化反応機構で進行し BaFeO_{3-δ} 中の高原子価鉄オキソ種 による H 引き抜きが律速段階であると推定された。

研究テーマB

「金属リン酸塩触媒によるメタンの選択酸化反応」

研究テーマ A で合成したペロブスカイト型酸化物を触媒として用い、固定床流通系反応装置にてメタンの酸化反応を行った。単純酸化物よりも表面積あたりの触媒活性は高かったものの、いずれの場合も生成物は CO₂ のみでありメタノールやホルムアルデヒドなどの部分酸化生成物は得られなかった。一方、希土類オルトリン酸塩である CePO₄ による酸塩基二元機能触媒作用を研究する過程で基質の活性化モードをメタノール吸着 IR 測定により確認したところ、メタノールが水素結合を介して CePO₄ 上に分子状で吸着していることが示唆された。これは単純酸化物 CeO₂ 上でメタノールが解離吸着しメキンドを生成することは大きく異なったことから、酸化還元能をもつ遷移金属リン酸塩がメタンの C-H 結合活性化のみならずその弱塩基性により部分酸化生成物の逐次酸化を抑制できるのではという着想に至った。実際に、リンゴ酸を用いたゾルゲル法により合成した FePO₄ が従来の蒸発乾固法で調製したサンプルよりも表面積が約 4 倍となり、同ホルムアルデヒド収率時の反応温度を約 50°C 低下させることに成功した。単純酸化物である Fe₂O₃ では CO₂ のみ生成したことから、強塩基性の O²⁻ を弱塩基性である PO₄³⁻ に変更することがメタンの選択酸化における重要なファクターであることが示唆された。

二元機能セリウムホスフェート触媒による選択的アセタール化反応

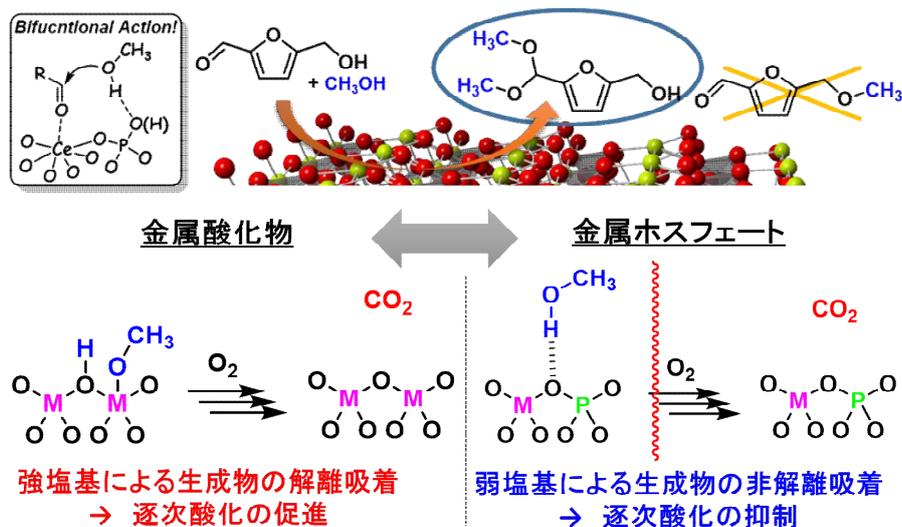


図3. 金属リン酸塩触媒によるメタンの選択酸化反応

3. 今後の展開

本さがけ研究では、高表面積な高純度六方晶ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の簡便かつ効率的な合成法を確立することで、特異な電子状態(高原子価金属種)や構造(面共有複核ユニット)をもつ材料が液相選択酸化反応に有効であることを見いだした。また、DFT計算から求めたバルク化合物の酸素欠陥生成エネルギーが、酸素種の反応性や O_2 活性化能を示す指標となることを示した。本合成法により従来触媒に使用されていなかった物質に基づく新しい触媒化学を展開することが可能となったため、今後も継続して複合型、不定比型、層状型の複合酸化物材料について検討する。また、金属リン酸塩触媒によるメタンの選択酸化反応において、弱塩基点の導入による部分酸化生成物の逐次酸化抑制を実証した。よりメタンの C-H 結合活性化に有効な元素・組成の探索と高機能化について、今後も継続して検討する。

一方で、材料面では表面構造の制御や十分な高表面積化が達成されておらず、反応面では O_2 活性化機構や求電子的酸素挿入反応への適用に課題をかかえている。以下、材料面と反応面での研究の展開について述べる。

【材料面での展開】

高原子価金属をもつ六方晶ペロブスカイト型酸化物の合成では、高温焼成を必要とする材料では表面積が大きく低下する。例えば、アルカン酸化に有効な $BaFeO_{3-\delta}$ は $11 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、飛躍的な性能向上には一桁程度の表面積向上を可能とする新しい材料合成法の開発が必要である。実際に、新しいコンセプトに基づき高原子価金属を有する単純酸化物の高表面積化に成功しつつあり(特願 2018-167523)、複合酸化物触媒合成への適用についても研究展開する。

水熱法によるナノロッド合成が可能な希土類金属リン酸塩は、高表面積かつ均質な表面構造をもつ。一方、3d 金属リン酸塩は水への高い溶解度から水熱法で同様の性質をもつ材料合成が不可能である。メタン酸化活性の飛躍的向上には 3d 金属リン酸塩の高表面積化やモルホルジー制御が鍵となるため、今後は“均質かつ高表面積な 3d 金属リン酸塩”の合成法の確立(金属/リン比の制御、有機溶媒の使用、イオン性結晶の前駆体としての使用、等)へと研究展開する。

【反応面での展開】

液相反応での詳細な反応機構検討に対して、メタンの酸化反応における機構解明が不十分である。特に、「表面構造—活性酸素種—C-H 結合の活性化能」との相関関係は触媒設計へフィードバックする上で重要であるため、触媒の詳細なキャラクターゼーション・反応中の酸素種観測・反応速度論を行い、メタンからホルムアルデヒドができるメカニズムを明らかにする。

また、C-H 結合の酸化反応に対して、より高難度であるアルケンの二重結合などへの求電子的酸素挿入反応への適用が達成できていない。酸化物の酸素種の反応性は、実験的には H_2 -TPR を用いた還元速度測定を、理論的には DFT 計算による酸素欠陥生成エネルギーを指標とすることで議論が可能である。一方、酸素種の求電子性については諸岡らによって提案された電気陰性度を指標とした議論以降、系統的に検討された例はない。今後は、酸素種の求電子性を評価できるモデル反応を用いて実験的な指標値を求めるだけでなく、理論計算から指標化できるパラメーターを抽出する。高難度反応を達成するための設計

指針や概念を提案できるよう研究展開し、求電子的酸素挿入反応を達成することで実証することを最終目標とする。

4. 自己評価

- **研究目的の達成状況:** 材料合成に関しては新しい合成法による進展があり、液相酸化反応に有効な材料と触媒設計指針に関して情報を得ることが出来た。一方、メタン酸化反応に関しては、逐次酸化抑制の方針を見いだすことができたものの、当初計画の目標を達成するためには更なる検討が必要である。
- **研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況):** 当初より実験補助員によるサポートを計画していたため、実施体制および研究費執行状況に関しては概ね計画通りであった。
- **研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む):** 本研究成果は、金属酸化物材料の設計基盤となりうる知見であり、新しい触媒設計論を提供する点で科学技術への波及効果はあるという認識の一方、実験的および理論的に詰めきれず推測の域を出ない課題も残った。今後は、大学の共同研究のみならず企業との連携もより積極的に行うことでこれら課題を一つずつ解決し、現行プロセスの転換等の社会実装に資する研究開発に携われるような研究体制を整えたい。
- **その他:** 領域会議では幅広い分野の研究者と意見交換でき、一緒に研究できる知己が得られたことは今後の研究者人生において大きい。また、手厚い追加支援により迅速な研究展開が可能となり、論文成果に繋がった。JACIとのジョイントシンポジウムを通して、企業からの共同研究の問い合わせ・JACIでの依頼講演など、企業研究者との交流を増やすことができた。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Kamata, K. Sugahara, Y. Kato, S. Muratsugu, Y. Kumagai, F. Oba, M. Hara, "Heterogeneously Catalyzed Aerobic Oxidation of Sulfides with a BaRuO ₃ Nanoperovskite", <i>ACS Applied Materials and Interfaces</i> , 2018 , <i>10</i> , 23792–23801. 【東工大ニュース、JSTプレスリリース、化学工業日報に掲載】
2. S. Shibata, K. Sugahara, K. Kamata, M. Hara, "Liquid-phase Oxidation of Alkanes with Molecular Oxygen Catalyzed by High Valent Iron-based Perovskite", <i>Chemical Communications</i> , 2018 , <i>54</i> , 6772–6775. 【"Inside back cover"に選定】
3. K. Sugahara, K. Kamata, S. Muratsugu, M. Hara, "Amino Acid-Aided Synthesis of a Hexagonal SrMnO ₃ Nanoperovskite Catalyst for Aerobic Oxidation", <i>ACS Omega</i> , 2017 , <i>2</i> , 1608–1616.
4. Ayaka Sato, Shuhei Ogo, Keigo Kamata, Yuna Takeno, Tomohiro Yabe, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Michikazu Hara, Yasushi Sekine, "Ambient-temperature Oxidative Coupling of Methane in an Electric Field by a Cerium Phosphate Nanorod Catalyst", <i>Chemical Communications</i> , 2019 , accepted. DOI: 10.1039/C9CC00174C

(2)特許出願

研究期間累積件数:1件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.発明者: 鎌田慶吾、原亨和

発明の名称: ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法

出願人: 国立大学法人東京工業大学、株式会社日本触媒

出願日: 2016/12/14

出願番号: 特願 2016-242729

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

- Keigo Kamata, “Development of Metal Oxide Catalysts for Liquid-phase Selective Oxidation”, **International Symposium in Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC 2016)**, Howard Civil Service International House, Taiwan, 2016/11/11. (招待講演)
- Keigo Kamata, Shunsuke Kanai, Ipei Nagahara, Yusuke Kita, Michikazu Hara, “Chemoselective Acetalization of 5-Hydroxymethylfurfural by a Bifunctional Cerium Phosphate Catalyst”, **16th Japan-Taiwan Joint Symposium on Catalysis –New Horizon of Catalytic Science and Technology–**, Kyoto, 2018/01/30. (招待講演)
- Keigo Kamata, “Development of heterogeneous catalysts based on crystalline mixed metal oxides”, **2018 International Symposium on Advancement and Prospect of Catalysis Science & Technology**, Sydney, Australia, 2018/07/26. (招待講演)
- Keigo Kamata, “Development of Crystalline Mixed Metal Oxide Catalysts for Aerobic Oxidation and Biomass Conversion”, **Catalysis and Fine Chemicals 2018 (C&FC 2018)**, Bangkok, Thailand, 2018/12/10–14. (招待講演)
- Keigo Kamata, “Development of Crystalline Mixed Oxide Catalysts Based on Perovskite Oxides and Metal Phosphates”, **RSC Symposium: Frontiers of Catalysis and Photocatalysis for Energy Chemistry**, Tokyo, Japan, 2018/01/23. (招待講演)

受賞

- 平成 29 年度東工大挑戦的研究賞 学長特別賞 「高難度反応実現のための複合酸化物触媒の創製」
- 平成 30 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰「若手科学者賞 「ポリオキシメタレート構造制御と触媒機能に関する研究」
- 新化学技術推進協会 第 7 回新化学技術研究奨励賞 「マンガン酸化物触媒の構造制御に基づく高効率な酸化的バイオモノマー合成反応系の構築」

著作物

- Keigo Kamata, “Perovskite Oxide Catalysts for Liquid-Phase Organic Reactions”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, accepted.
- 鎌田慶吾、”新しい金属酸化物の触媒作用”、触媒年鑑「触媒技術の動向と展望 2018」、

2018, 53–63.

- Keigo Kamata, Kosei Sugahara, “Base Catalysis by Mono- and Polyoxometalates”, *Catalysts*, **2017**, 7, 345.
- 鎌田慶吾、原亨和、“二元機能リン酸セリウム触媒によるカルボニル化合物のアセタール化反応”、*化学工業*, **2017**, 68, 24–29.

プレスリリース等

- *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2018**, 10, 23792 の内容を東工大・JSTにて共同発表し、以下のメディアに掲載された。
「化学工業日報 2018 年 7 月 12 日付朝刊 11 面」、「マイナビニュース」、「Phys.Org.」、「ScienceDaily」、「SPACE DAILY」、「CHEMERUROPE.COM」
- *Chemical Communications*, **2018**, 54, 6772 の内容が、ChemComm Emerging Investigators Issue 2018 の”Inside back cover”に選定された。

研究報告書

「金属-配位子協働作用によるアルカン官能基化反応開発」

研究タイプ: 通常型

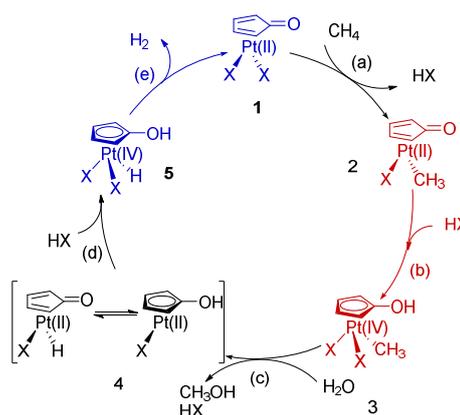
研究期間: 2015年12月~2019年3月

研究者: 楠本 周平

1. 研究のねらい

金属配位子協働作用によるアルカンの sp^3 炭素-水素結合の官能基化、とくに炭素水素結合を炭素酸素結合へと変換する触媒反応の開発を目的とした。これまでに報告されているメタンの直接的選択的酸化反応は主に発煙硫酸や4価白金塩、亜酸化窒素などの強力な犠牲酸化剤を用いたものに限られる。もしメタンと水から脱水素型でメタノール誘導体を生産することができれば、炭素資源としてだけでなく水素生産も同時に可能になり理想的な資源活用となる。目的達成のため、金属と配位子、特に白金中心とシクロペンタジエノン配位子との間での電子授受を介した結合切断・形成反応に焦点を当てて触媒サイクルを設計した。金属錯体のうち sp^3C-O 結合の還元的脱離が知られている白金錯体と、配位子のプロトン化を介した水素分子の還元的脱離が知られているシクロペンタジエノン配位子を組み合わせた。まずメタンの $C-H$ 結合切断とシクロペンタジエノン配位子のプロトン化を伴って形式的なメタンの酸化的付加(1 to 3, step a/b)がおこり、つづいて白金上で活性化されたメチル基と水との $C-O$ 還元的脱離が進行する(3 to 4, step c)。再びシクロペンタジエノン配位子のプロトン化を介した水素分子の還元的脱離が進行することで触媒的変換が可能となる。熱力学的に不利な反応であるが、水素分子を系外に除く、もしくは一時的な水素アクセプターへ付加させることで達成可能であると考えた。しかしながら、シクロペンタジエノン白金錯体の合成、プロトン化による酸化還元、 $C-H$ 結合切断に対する反応性の全てが知られていなかったため、合成法の確立から素反応の観測のすべてが必要であると考えられた。そこでこの目的とする触媒的変換反応を達成するため、特に鍵となる新規素反応『メタン $C-H$ 結合の不均等酸化的付加』(上図 a,b)の開発を中心に検討することとした。

Proposed catalytic cycle



2. 研究成果

(1) 概要

新規シクロペンタジエノン白金錯体を合成し、構造解析を行った。シクロペンタジエノン白金(II)ジメチル錯体が種々プロトン酸との反応により、金属中心と配位子との電子授受を経てヒドロキシシクロペンタジエニル白金(IV)ジメチル錯体を与えることを明らかにした。

生成したヒドロキシシクロペンタジエニル白金ジメチル錯体は過剰量のカルボン酸存在下加

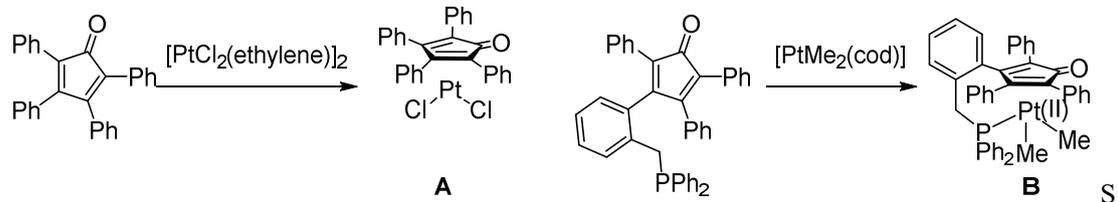
熱することで白金上のメチル基とプロトンとの金属配位子協働的不均等還元的脱離が進行し、白金二価錯体を与えた。理論計算及び速度論解析により、カルボキシラートアニオンとプロトンが配位子と金属上メチル基を橋渡しする、外圏での協奏的炭素水素結合還元的脱離が示唆されている。これは、炭素水素結合の金属による結合切断/形成における新しい素反応の発見といえる。

同様にヒドロキシシクロペンタジエニルイリジウム(III)ジメチル錯体からの金属-配位子協働的不均等還元的脱離も観測した。

(2) 詳細

(2-a) シクロペンタジエノン白金(II)錯体の合成

シクロペンタジエノン配位子と二価白金前駆体との錯形成によりシクロペンタジエノン白金(II)錯体 A 及び B を合成し、単結晶構造解析により構造を確認した。(Scheme 1) どちらの錯体もシクロペンタジエノン配位子は η^4 配位形式をとり、炭素酸素結合は2重結合であった。錯体Aは平面4角形、Bは歪んだ四角錐型の配位構造をとっている。(Figure 1)



Scheme 1 Synthesis of cyclopentadienone platinum(II) complexes.

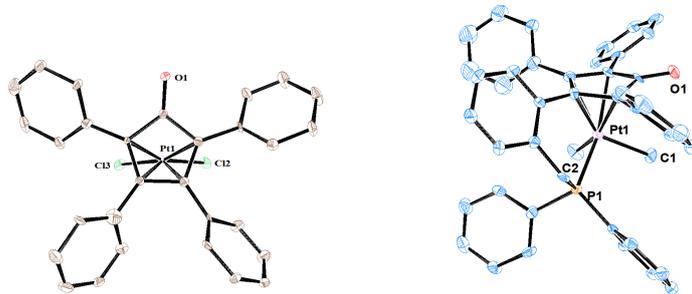
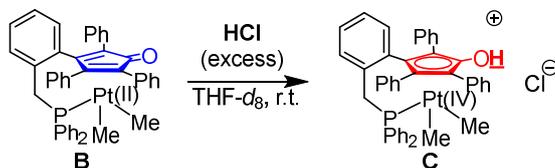


Figure 1 X-ray structures of cyclopentadienone platinum complexes A(left) and B(right).

(2-b) シクロペンタジエノン白金錯体のプロトン化による金属中心の酸化

錯体 A B と種々のプロトン酸との反応を行ったところ、錯体 A はプロトン化による構造変化が観測されなかったが、錯体 B は配位子のプロトン化による白金(II)錯体 B と白金(IV)錯体 C との平衡が観測された。(Scheme 2) また錯体 C は溶液中でも常温で安定であり、単結晶 X 線構造解析による構造解析にも成功した。(Figure 2) 錯体 C では酸素原子のプロトン化により配位子がヒドロキシシクロペンタジエニル配位子として η^5 で配位し、白金中心は六配位の四価錯体であると考えられる。通常白金ジメチル錯体とプロトン酸との反応は、白金中心のプロトン化による白金(IV)ヒドリドジメチル錯体を經由し速やかに3中心での炭素水素還元的脱離が進行するのは対照的である。



Scheme 2 Oxidation of **B** with Brønsted acid.

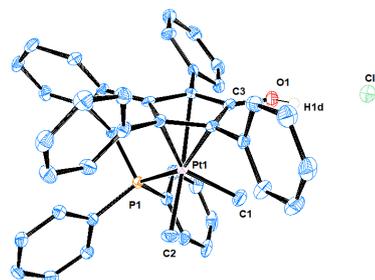
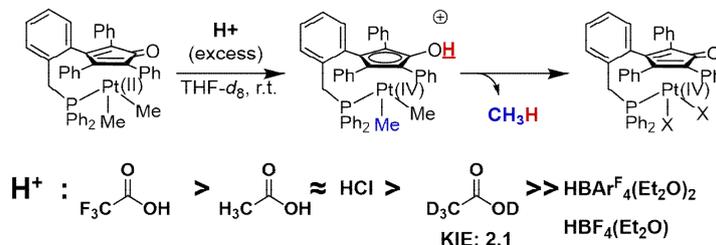


Figure 2 Structure of **C**

(2-c) ヒドロキシシクロペンタジエニル白金錯体からの金属-配位子協動的 C-H 還元的脱離

錯体 **C** を過剰量の酸存在下で加熱するとメタンの生成が確認された。(Scheme 3) また、トリフルオロ酢酸存在下で反応させたのちの生成物が白金とメチル基の結合にシクロペンタジエノン配位子が挿入した π アリル白金(II)錯体であることが確認された。すなわちヒドロキシシクロペンタジエニル白金ジメチルからの炭素水素結合の還元的脱離が進行した。



Scheme 3 reductive elimination of C-H bonds from hydroxycyclopentadienyl complex.

2-b で示した錯体 **B** のプロトン化による錯体 **C** の生成は酢酸、トリフルオロ酢酸、テトラフルオロホウ酸、Brookhart's acid ($\text{HBAr}_4 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$)のいずれでも進行する。しかし、続く炭素水素結合の還元的脱離は上記のうち酢酸、トリフルオロ酢酸、塩化水素酸存在下でしか進行しない。また速度論解析により、高濃度のトリフルオロ酢酸存在下でも大きな負の活性化エントロピー ($-43.9 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$)を示すことが分かった。(Figure 3, right)これらの実験結果より、加えた酸の対アニオンが還元的脱離の遷移状態に関与する機構が示唆され、DFT を用いた理論計算により、Figure 3 に示す“外圏での金属-配位子協動的不均等還元的脱離”が進行していることが示唆された。(J. Am. Chem. Soc., 2019, 141, 2247.; 有機金属討論会・錯体討論会(招待講演)・ISCHA-4・IFOC-9・Gordon research conference, Inorganic Reaction Mechanism にて学会発表済み、日本化学会春季年会にて発表予定)

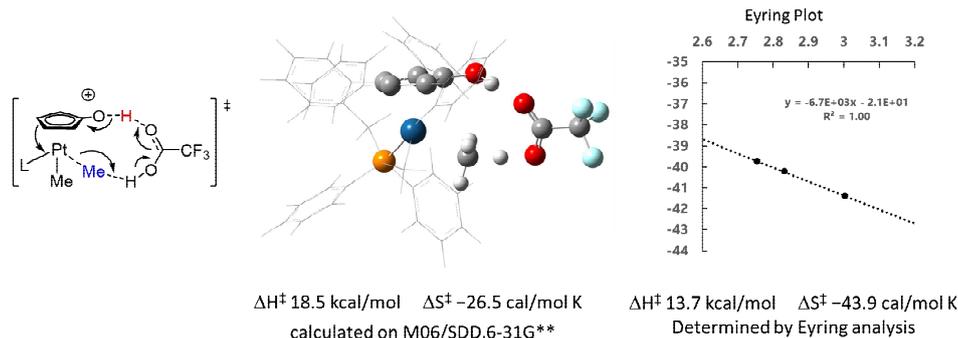


Figure 3 Proposed transition state, calculated and experimental $\square H^\ddagger$ and $\square S^\ddagger$

(2-d) ヒドロキシシクロペンタジエニルイリジウム錯体からの金属-配位子協働的 C-H 還元的脱離

2-c と同様に白金四価ではなくイリジウム三価錯体からの sp^3C-H 結合還元的脱離反応も観測した。イリジウム錯体を用いた際は、酢酸低濃度条件では反応速度が酢酸の濃度と錯体の濃度に 1 次であったが、酢酸高濃度域では酢酸濃度に擬 0 次となった。この時活性化エントロピーは小さく(calcd: +7.7 cal/molK, expl: -9.8 cal/molK)、錯体と酢酸との 1:1 会合体形成、続くエントロピー変化を伴わない還元的脱離であることが示唆された。この結果はイリジウム錯体でも白金錯体と同様の金属配位子協働的な C-H 還元的脱離が起こっていることを示唆している。

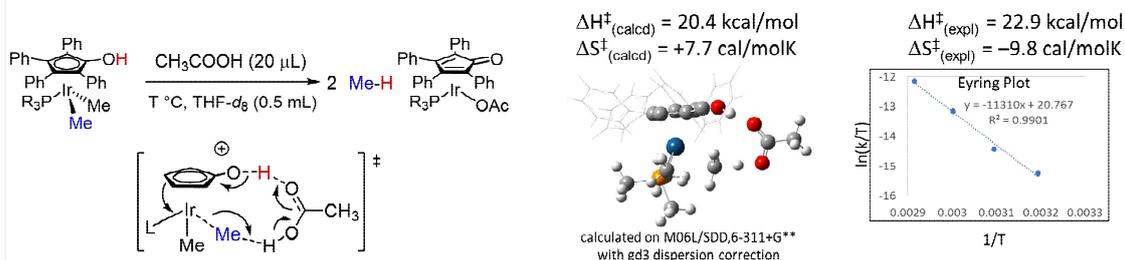


Figure 4 Reductive elimination of C-H bond from hydroxycyclopentadienyl iridium complex.

3. 今後の展開

今回開発した新規炭素水素結合形成/切断反応を用いた C-H 結合の官能基化反応の開発が期待される。特に炭素アニオンと水素カチオンへの不均等開裂を活かしたカルボニル化合物などの極性の高い結合への付加反応など、アルカンを直接原料とする有機合成化学への発展が望まれる

4. 自己評価

本研究で目的としたシクロペンタジエノン白金錯体の酸化的付加還元的脱離に関して新規素反応を世に出すことができた。有機金属化学・有機化学・触媒化学における基礎をなす研究であり、今後の当該分野での数多くの新規反応開発の足掛かりとなると期待される。しかしながら、研究期間内には当初の目的の炭素-ヘテロ元素結合形成まで含めた触媒的官能基化には至らなかった。今後、当研究で開発した素反応を利用し、単純アルカンの炭素-水素結合切断という素反応への理解を深め、アルカン活性化後の反応性を研究することで天然ガス資源の新たな利活用法の開発につながると期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. Takuya Higashi, Hideaki Ando, Shuhei Kusumoto, Kyoko Nozaki, Metal-Ligand Cooperative C-H Bond Formation by the Reductive Elimination from Hydroxycyclopentadienyl Platinum Complexes, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2019 , <i>141</i> , 2247–2250. |
| |
| |

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 京都大学大学院人間・環境学研究科相関環境学専攻分子環境相関論分野スプリングセミナー
『シクロペンタジエノン金属錯体による結合切断・形成』
(招待講演 2019/4/2 京都大学吉田キャンパス)
2. The 67th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry
S5 Exploration of Relatively Uncharted Reactivities of Transition Metal Complexes for Challenging Organic Transformations
Synthesis and Reactivity of Cyclopentadienone Group 9 and Group 10 Metals
(invited lecture, S5-01, 2017/9/16, Sapporo, Japan)
3. Metal-Ligand Cooperative C-H Bond Formation and Cleavage by Cyclopentadienone

Platinum Complexes. Takuya Higashi, Hideaki Ando, Shuhei Kusumoto, Kyoko Nozaki, The Fourth International Symposium on C-H activation (ISCHA-4), Keio University, Yokohama, Japan, 2018/8/30-9/2, P40 (Poster)

4. シクロペンタジエノン 9 族 10 族金属錯体による金属-配位子協働的結合開裂・形成反応 楠本 周平・東 拓也・谷口 諒・野崎 京子 第 65 回有機金属化学討論会 同志社大学室町キャンパス 京都 2018 年 9 月 19-21 日 P3-70 (ポスター)
5. MIT special inorganic seminar, Shuhei KUSUMOTO, Metal-Ligand Cooperative Bond Formation and Cleavage, (Invited lecture, Sep 5th 2018)

他 国際/国内学会発表

研究報告書

「均一・不均一ハイブリッド強塩基触媒によるメタンの C-H 活性化」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 12 月～2019 年3月

研究者: 田村 正純

1. 研究のねらい

現代、石油を主な炭素資源として、化成品やエネルギーへ変換可能な原料が生産されている。近年、資源が多様化に伴い、それに対応するためには、天然ガス等に豊富に含まれる低級炭化水素(メタン、エタン、プロパンなど)を有用化学品に変換する技術の開発が求められる。新しい発想を用いた、極めて高度な技術の創出が重要であり、特に、炭化水素の C-H 結合を選択的に切断できる新たな触媒系の構築が一つの鍵技術になると考えられる。

本研究者は、金属酸化物表面の比較的規則的に配列した酸・塩基点に着目し、この酸・塩基点の一方を吸着サイト、他方を活性サイトとして使うことができれば、金属酸化物表面が均質に修飾された新しい触媒系が構築可能になると考えた。そこで、本研究では、塩基性官能基を複数有する有機化合物添加剤を金属酸化物に導入し、金属酸化物のルイス酸点に有機化合物添加剤の強塩基性官能基を吸着させることで金属酸化物表面を修飾し、金属酸化物表面の塩基サイトである酸素原子と有機化合物添加剤の他の塩基性官能基を近接・相互作用させることで、金属酸化物と有機化合物添加剤の界面に新たな均一・不均一ハイブリッド強塩基サイトを構築することを目指す。また、本研究で構築された均一・不均一ハイブリッド強塩基触媒を用い、炭化水素(メタンなど)の C-H 結合切断反応に展開し、本触媒系のポテンシャルの見極めを行う。さらに、本均一・不均一ハイブリッド強塩基触媒系を、塩基を鍵とする有機合成反応系に展開することで、幅広い触媒機能の開拓も行う。

2. 研究成果

(1) 概要

酸化セリウムに2-シアノピリジンを導入することで、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る新しい強塩基サイトが構築され、塩基触媒反応を促進することを見出した。他の金属酸化物と2-シアノピリジンの組み合わせでは活性を示さないことから、酸化セリウムと2-シアノピリジンの組み合わせに特有の触媒系であり、その塩基強度の向上は酸化セリウムのみ比べて pK_a で 9 以上向上したと見積もられた。速度論的解析及び DFT 計算により、酸化セリウムの格子酸素が 2-シアノピリジンのニトリル基の炭素原子に付加することで、新しい強塩基サイトである N が形成されることを明らかにした(5-(1)-2)。金属酸化物と有機化合物が共有結合を持つことで形成された触媒活性種は知られておらず、新しいハイブリッド触媒系を構築したと言える。また、酸化セリウムに Co を担持(Co/CeO₂ 触媒)させることで、さらに塩基触媒活性が5倍以上向上することも見出した。さらに、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成るハイブリッド触媒系は炭化水素の C-H 結合をラジカル的に切断することも見出した。アダマンタンの空気酸化反応において、酸化セリウムと2-シアノピリジンを組み合わせた触媒系が低温(363 K)で酸化活性を示すことを明らかにした。本反応系においても、他の金属酸化

物と2-シアノピリジンの組み合わせでは活性は全く観測されず、酸化セリウムと2-シアノピリジンに特有な触媒活性である。

更なる反応系の展開として、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系が二酸化炭素の変換にも有効な触媒として機能することも見出した。二酸化炭素とジオールからの直接的ポリカーボネート合成に高活性を示し、直接かつ触媒的に二酸化炭素とジオールからのポリカーボネート合成に成功した世界で初めての例となった(5-(1)-1)。また、二酸化炭素、アミン、アルコールからの直接カーバメート合成にも展開したところ、合成困難なアリルカーバメート合成にも適用可能であり、*N*-フェニルメチルカーバメートが収率97%で得られることを明らかにした。様々なアルコールやアミンに適用可能であり、また再利用も可能である。先行研究での収率が10%以下であることを考えると、圧倒的に高効率な触媒系であると言える(5-(1)-3)。

(2) 詳細

「① 均一・不均一ハイブリッド触媒の生成と強塩基サイトの構築」

金属酸化物表面の規則性の高い酸・塩基点構造に着目し、酸点を吸着サイト、塩基点を活性サイトと見なし、異なる2つの塩基点を有する有機化合物を導入することで、酸化物表面での塩基点の近接、相互作用による強塩基サイトの構築を狙った。酸化セリウムと2-シアノピリジンをメタノール溶媒中で混ぜるだけで、セリウム原子とピリジン環のN原子が酸・塩基相互作用により自己組織化的に会合し、金属酸化物の塩基サイトと有機添加剤のもう一つの塩基点であるニトリル基が近接することで、その界面に強塩基サイトが形成され、均一・不均一ハイブリッド強塩基触媒として機能することを見出した(図1、5-(1)-2)。

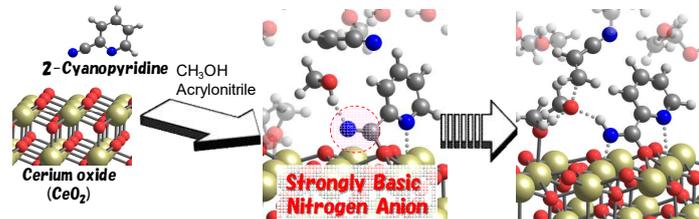


図1. 均一・不均一ハイブリッド強塩基サイトの形成

塩基触媒反応であるアクリロニトリルへのメタノール付加反

応に高活性を示し、その活性は酸化セリウムのみ比べ 2000 倍となり、その塩基強度は

pK_a (in CH_3CN)で9以上向上したと見積もられた(図2)。速度論的解析とDFT計算により、酸化セリウムの酸素原子が2-シアノピリジンのニトリル基の炭素原子に付加することで、新たな強塩基サイトであるNが形成されること

TOF and pK_a の関係

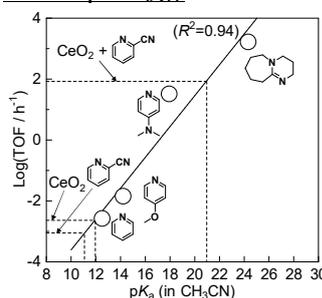
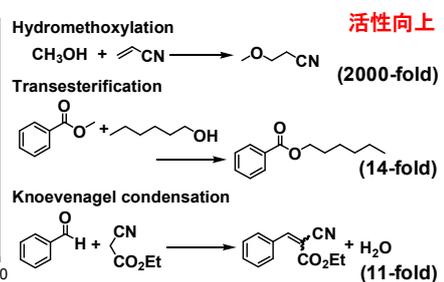


図2. 活性と pK_a (in CH_3CN)の関係と塩基触媒反応例



を明らかにした(図1)。金属酸化物と有機化合物が複合触媒を形成し、協働的に作用することで高い塩基触媒機能を発現した初めての例であり、新しい塩基触媒の設計指針を提唱した。

さらに、酸化セリウムへの金属(各種遷移金属、アルカリ、アルカリ土類金属など)添加による更なる強塩基サイトの構築について検討を行った結果、コバルトを担持させた酸化セリウム(Co/CeO₂)に2-シアノピリジンを導入することで、塩基触媒反応のモデル反応であるアクリロニトリルへのメタノールの付加反応において、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系に比べ、活性が5倍以上向上することも見出した。

以上の結果より、酸化セリウムと2-シアノピリジンを用いることで、均一・不均一ハイブリッド触媒系の構築に成功した。また、活性種構造及び触媒反応機構を明らかにし、これまでになかった新しい強塩基サイトが酸化セリウムと2-シアノピリジンの界面に構築されることを明らかにした。また、酸化セリウムへのコバルトの添加による新しい塩基活性種構築の可能性も見出した。

「② アルカンの C-H 結合活性化反応検討」

炭化水素の C-H 結合活性化のモデル反応として、まず、アダマンタンの低温(363 K)下での空気酸化反応への適用を検討した。酸化セリウムのみ、2-シアノピリジンのみでは全く活性を示さないが、酸化セリウムと2-シアノピリジンを組み合わせることで、活性を示すことを見出した(図4)。他の金属酸化物と2-シアノピリジンの組み合わせでは酸化活性をほとんど示さないことから、酸化セリウム+2-シアノピリジン系に特有の触媒活性であることが確認された。

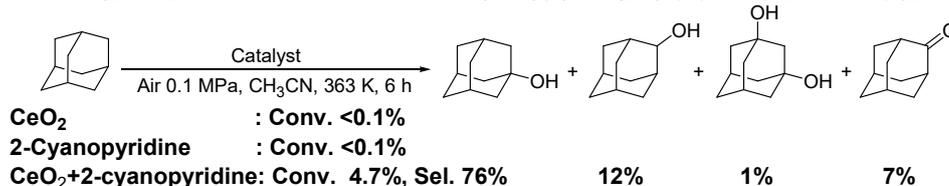


図4. 酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系を用いたアダマンタンの空気酸化

さらに、本触媒系をメタンの酸素酸化反応にも展開した。金属酸化物+2-シアノピリジン触媒系を用いたメタンの酸素酸化反応における金属酸化物(酸化セリウム、シリカ、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、チタニア)比較を473 Kで行った結果、酸化セリウムと2-シアノピリジンの組み合わせでのみメタンの酸化活性が確認された。酸化セリウムのみでは活性が全くないため、酸化セリウムと2-シアノピリジンの組み合わせに特有の現象であると結論した。しかし、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系を用いたメタンの酸素酸化反応の反応条件(反応温度、前処理条件、還元処理条件、触媒量、粒子サイズ、2-シアノピリジン量依存、2-シアノピリジン導入方法)検討を行ったが、活性及びTONを向上させることはできておらず、酸化セリウム+2-シアノピリジン触媒系の触媒としての有効性を確認するに至っていない。

以上の結果より、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系が炭化水素のC-H結合を低温で活性化できるポテンシャルが十分あることを確認した。しかしながら、メタンに対しては活性がまだ不十分であると考えられる。

「③ 均一・不均一ハイブリッド触媒系の他の反応系への応用」

酸化セリウムと2-シアノピリジンから成るハイブリッド触媒系を二酸化炭素とジオールからの直接ポリカーボネート合成、及び二酸化炭素、アミン、アルコールからの直接カーバメート

合成に適用した。

二酸化炭素とジオールからの直接ポリカーボネート合成反応は、二酸化炭素の低反応性及び反応の平衡制約の厳しさのため、これまで達成された例は報告されていなかった。酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系は二酸化炭素と1, 4-ブタンジオールからの直接重合反応に活性を示し、収率97%、平均重合度 1080 のポリカーボネートを与えた(図5、5-(1)-1)。他の金属酸化物と2-シアノピリジンの組み合わせでは活性を示さないことから、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系に特有の触媒機能であると言える。本触媒系は活性を著しく高向上させ、また、2-シアノピリジンの水和反応が重合反応と同時に効率よく進行することで、平衡制約が克服され、高収率が実現されている。本成果は、二酸化炭素からの直接かつ触媒的なポリカーボネート合成に世界で初めて成功した例であり、プレスリリースも行った(5-(3))。さらに、重合度の向上を目指し、ニトリル添加剤を検討した結果、2-フロニトリルを用いることで重合度を向上させられることを見出し、また、2-フロニトリル量を制御することで、重合度を 1000~5000 でコントロールできることを明らかにした(5-(1)-4)。

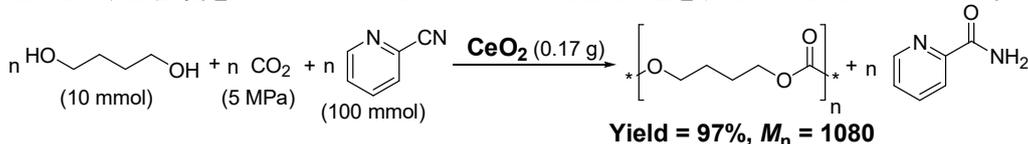


図5. 酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系を用いた二酸化炭素1, 4-ブタンジオールの直接重合反応(5-(1)-3)

二酸化炭素、アミン、アルコールからの直接カーバメート合成は平衡制約が厳しく、また3成分反応であるため、各基質の反応性を厳密にコントロールする必要がある。中でも、アリルカーバメートは、アリルアミンの反応性が低く、平衡制約が特に厳しいため、これまでに報告されている触媒系での収率は10%以下と非常に低かった。酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系は、二酸化炭素、アミン、アルコールからの直接カーバメート合成に高活性を示し、目的の *N*-フェニルカーバメートを97%の収率で与えた(図6、5-(1)-3)。本反応においても、他の金属酸化物と2-シアノピリジンの組み合わせでは活性を示さないことから、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系に特有であると言える。酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系は、酸化セリウムのみ 비해20倍以上活性が向上し、さらに、2-シアノピリジンの水和によるピコリンアミドの生成が効率的に進行することにより、反応系から水が除去されることで厳しい平衡制約を克服した。

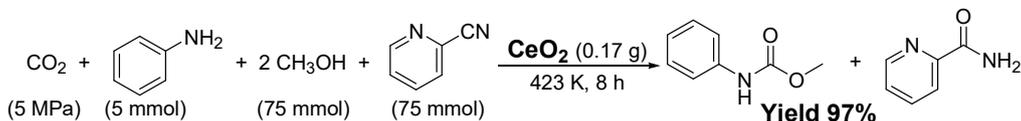


図6. 酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系を用いた二酸化炭素、アニリン、メタノールから *N*-フェニルカーバメート直接合成(5-(1)-1)

以上の結果より、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系は、二酸化炭素の直接変換反応にも有効であることを明らかにし、本触媒系は活性及び収率の向上に大きく寄与できることを見出した。また、速度論解析により反応機構も提案した。

3. 今後の展開

金属酸化物と有機添加剤から成るハイブリッド触媒系の開発については、金属添加酸化セリウム触媒と有機添加剤から成る触媒系について、更なる塩基性向上を実現できる組み合わせの検討を行う。また、塩基性向上のメカニズムを明らかにすることで、ハイブリッド強塩基触媒系の設計指針を明らかにする。メタン等の炭化水素化合物の C-H 結合活性化反応への展開については、今回見出したハイブリッド触媒系の C-H 結合活性のメカニズムを明らかにし、その結果に基づき、更なる高活性な触媒系の構築を目指した触媒開発を行う。また、今回の研究によって得られた強塩基サイト及び酸化活性サイトを活かした、新たな塩基触媒反応、酸化反応などへの展開の可能性やハイブリッド強酸サイトの構築などについても展開していく。

4. 自己評価

均一・不均一ハイブリッド触媒系の構築に成功し、新しい触媒活性種を明らかにした。また、新しい活性種が炭化水素の C-H 結合を活性化できる新たな触媒機能も有することも明らかにした。さらに、他の塩基触媒反応系(二酸化炭素変換反応など)への展開にも成功し、本触媒系のポテンシャルを十分に確認した。しかしながら、当初の最終目標であるメタンの部分酸化反応を進行させることはできなかった。非常に難しいテーマであったが、学生を及び研究員を配置し、さらに購入装置をフルに活用することで得られた成果である。

本研究により見出された均一・不均一ハイブリッド触媒系に関する成果は、新しい触媒活性種の構築を世界に先駆けて提唱する結果であり、今後さらに研究が進むことで、様々な新規な触媒系や機能が見出されると期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Masazumi Tamura*, Kazuki Ito, Masayoshi Honda, Yoshinao Nakagawa, Hiroshi Sugimoto, Keiichi Tomishige*, Direct Copolymerization of CO₂ and Diols, *Sci. Rep.*, 2016, 6, 24038.
2. Masazumi Tamura*, Ryota Kishi, Akira Nakayama*, Yoshinao Nakagawa, Jun-ya Hasegawa, Keiichi Tomishige*, Formation of a New, Strongly Basic Nitrogen Anion by Metal Oxide Modification, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 11857-11867.
3. Masazumi Tamura*, Ayaka Miura, Masayoshi Honda, Yu Gu, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige*, Direct catalytic synthesis of *N*-arylcarbamates from CO₂, anilines and alcohols, *ChemCatChem*, 2018, 10, 4821-4825.
4. Yu Gu, Keitaro Matsuda, Akira Nakayama, Masazumi Tamura*, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige*, Direct synthesis of alternating polycarbonates from CO₂ and diol by using a catalyst system of CeO₂ and 2-furonitrile, *ACS Sustainable Chem.*, in press. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06870

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. 佐川英司、田村正純、中川善直、富重圭一、「酸化セリウムと 2-シアノピリジンからなる触媒系を用いたアダマンタンの酸化反応」、第 48 回石油・石油化学討論会、タワーホール船堀、2018年10月、口頭発表。
2. 芳賀美祐、田村正純、中川善直、富重圭一、「Co 担持酸化セリウムと 2-シアノピリジンによる共役オレフィンへのアルコール付加反応」、第 122 回触媒討論会、北海道教育大函館校、2018年9月、口頭発表。
3. Masazumi TAMURA, Ayaka MIURA, Yu GU, Yoshinao NAKAGAWA, Keiichi TOMISHIGE, “Direct Synthesis of Arylcarbamates from Amines, Alcohols and CO₂ over CeO₂ with 2-Cyanopyridine”, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8), Pacifico Yokohama, 2018/8, Oral presentation.
4. 田村正純、「酸化セリウムと有機化合物から成る新規塩基触媒の開発」、触媒学会 バイオマス変換触媒研究会講演会、東工大、2018年1月、招待講演。
5. Masazumi Tamura, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Formation of Strong Base Sites over a Self-Assembled CeO₂/2-Cyanopyridine Hybrid Catalyst”, 7th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-7), India, 2017/1, Oral presentation.

受賞

1. 田村正純、第 21 回青葉工学研究奨励賞、「酸化セリウム触媒の酸化・還元及び酸・塩基特性を活かした有機合成反応」、2015/12/4。
2. 田村正純、若い世代の特別講演会証、「Organic synthesis catalyzed by unique acid/base and redox properties of CeO₂」、2017/3/18。
3. 田村正純、触媒学会 学術奨励賞、「酸化セリウムの酸・塩基および酸化・還元機能を用いた触媒反応の開拓」、2017/3/21。
4. 田村正純、平成 30 年度科学技術分野、文部科学大臣表彰若手科学者賞、「均一／不均一ハイブリッド触媒材料に関する研究」、2018/4/17。
5. 田村正純、2017 年度 石油学会奨励賞、「不飽和カルボニル化合物およびアミノ酸の選択的水素化触媒の開発」、2018/5/22。

著作物

特になし。

プレスリリース等

1. プレスリリース、2016/4/15、東北大学、「世界初 二酸化炭素とジオールからの直接ポリカーボネート合成法の開発に成功」
2. 掲載、2016/4/27、日経産業新聞(8面)、「CO₂からプラスチック」
3. 掲載、2016/6/1、CHEMICAL ENGINEERING、「A DIRECT ROUTE FOR MAKING POLYCARBONATE FROM CO₂ AND DIOLS」
<http://www.chemengonline.com/direct-route-making-polycarbonate-co2-diols/>



研究報告書

「金属ナノシートを基軸とした革新的触媒の創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年2月～2019年3月

研究者: 船津 麻美

1. 研究のねらい

研究領域の大きな目標である石油代替資源として、天然ガスの大半を占めるメタンをエネルギーとして活用するためには、強力な触媒能を持つ材料の設計が必要である。これを達成するための類を見ないレベル材料を開発するには、素材と形の両面で、高い活性の組合せを用いることが重要な研究要素であると考えた。そこで本研究では、素材としては金属、構造としては、2次元構造であるナノシートに注目した。

ここで指すナノシートとは、厚さ1nm程度、縦、横方向で数百nmの広さを持つ量子サイズ効果を有する材料である。厚さ方向は結晶のほぼ1～3ユニットから構成されているため、表面のみからなる材料ということができ、表面または界面での結合状態がナノシート全体の物性に多くの影響を与え非常に反応性も高いと言われている。中でもこの2次元構造を持つ代表例として、グラフェン、酸化グラフェン、金属カルコゲナイド、金属酸化物ナノシートと言ったものが報告されており、多くの分野での特性が報告されている。

金属材料では、次元性がバルク粒子、ナノ粒子、ナノクラスター、原子と変化していく過程で触媒活性が変化すること、それぞれの構造に対し、反応物の吸着特性が変化し、触媒活性が変化することが報告されている。このような観点からすると金属ナノシートは、ナノクラスターと原子の間に位置すると考えられ非常に興味深い特性を示す可能性を秘めてると推測できる。しかしながら、現在の研究の報告例を調査すると、金属ナノシート(貴金属ナノシート)、合金ナノシートといった材料の報告例はみられるが、単層レベルのナノシートの報告例はほとんどない。よって、本研究では、この画期的な素材と形の組み合わせからなる金属ナノシートをベースとした触媒を提案することを目標に、単層レベルの金属ナノシートの合成法を確立する。

2. 研究成果

(1) 概要

ナノ粒子、ナノロッド、ナノワイヤなどの1次元及び3次元のナノサイズ金属は、サイズや形状に由来する興味深い化学的、物理的特性を有するため、幅広く研究されてきた。金属原子は、3次元最密充填構造を示す傾向が高く、過剰な不飽和原子を有する極薄の金属構造は安定化するのが困難であると考えられ、2次元化は課題であった。そのため近年、Pd、RhおよびRuナノシートが報告されているが、その厚みは1～10nm程度であり、ある程度の厚みを持つ。よって、単層程度の厚みをもつ金属2次元材料の報告例は非常に少ない。

一方、グラフェンに代表される単層の2次元材料は、バルク材料とは異なる高い比表面積、ユニークな電子構造、高い電子移動度、および量子ホール効果のために、注目を集め、それらはエレクトロニクス、光学、磁気、および触媒における有望な材料と考えられている。そのため、グラフェン様の様々な単層の2次元材料の合成研究が加速している。これまでに、ラ

層構造を有する材料そのものに依存しており、層内の化学結合が強く、弱い層間相互作用により安定した単層構造を維持している。

金は最も安定な金属であるが故に触媒作用は示さないと考えられてきた。しかし、直径 5 nm 以下のナノ粒子となると触媒活性が発現し、2 nm 以下のクラスターになると触媒特性が激変すると言われている。この触媒特性が激変すると言われている 2nm 以下というサイズは、単層の 2 次元材料の厚さと同程度である。つまり単層 2 次元材料は、高い反応性だけでなく他の構造体には見ることが出来ない特異な特性(触媒特性等)を秘めている可能性もある。そのため、単層金属のナノシートが合成できれば、このグラフェンのようにバルク材料とは異なる非常に高い反応性を持つ新しい金属材料群の構築が期待できる。

本研究では、金属ナノシートを軸とした触媒能を有する新しい材料を提案することを目的としている。そのため、まず数層程度の金属ナノシートの合成から開始し、更に究極の薄いナノシート(単層レベル)の金属ナノシートを合成することを目標に設定した。これを達成するために1:金属ナノシートの合成方法の確立、2:新規金属ナノシートの検討、3:触媒能評価系の検討、4:メカニズムの解明を研究項目として掲げた。

(2) 詳細

研究テーマ1:「金属ナノシートの合成」

単層の 2 次元材料の合成方法をみると、グラファイトや粘土のような層状化合物の剥離が、効果的な方法であることが知られている。ナノシートは数ナノメートル程度の厚みと数百ナノメートルから数マイクロメートルの幅を持つ材料である。つまり、それらの厚さは分子 1 層程度であるということが出来る。この手法で合成された単層ナノシートとして上記以外には、酸化物ナノシートや水酸化物ナノシートの報告例がある。これらの単層剥離に成功した酸化物や水酸化物ナノシートの酸素基や水酸基を還元することにより除去できれば、残った中心金属のみとなる(図 1(a)参照)。これらが 2 次元形状を維持することができれば、単原子層からなる 2 次元構造を持つ金属ナノシートを作ることが可能となる。更に、金属ナノシートの詳細な形成過程を追った報告例はほとんどない。そこで、金属化するナノシートとして、剥離しやすく、かつ母結晶形状を維持した形でナノシート化が報告されている水酸化ニッケルナノシートに注目した。母結晶からナノシート化するまで、形を維持しているナノシートを用いることにより、その反応前後の変化を詳細に追うことにも注目し研究を進めた。まず、単層の水酸化ニッケルナノシートのトポクチック構造変換反応を利用し単層の金属ニッ

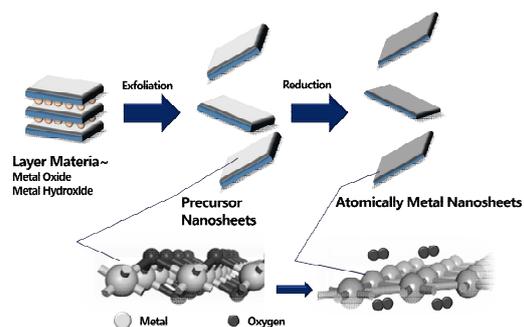


図1(a) 単層ナノシートの合成スキーム

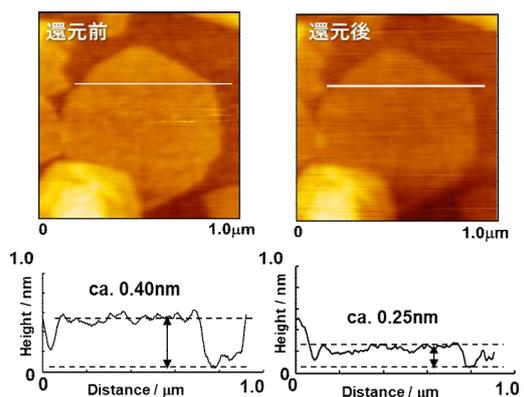


図1(b) 単層ナノシートの還元前後のAFM観察像

ケルナノシートを開発した。その形成過程及び単層ニッケルナノシートの酸化反応をAFMにより詳細に確認した。水酸化ニッケルナノシートコロイド溶液を凍結乾燥させたニッケルパウダーを利用し金属への還元条件範囲をXRDやTGにより選定した。この条件を更に詳細に検討するために、Si基板上に成膜した1枚の水酸化ナノシートの条件毎の処理前後の厚さ方向の変化をAFMにより観察した(図1(b)参照)。これより約0.4nmの厚みであったナノシートが0.25nmの分子一層程度の厚みになっていることが確認できた。更に、この還元前後のニッケル価数の変化よりこのナノシートの金属性についてXPSを用い確認した。以上より原子一層程度の厚みのニッケルナノシートが開発できたと判断した。

研究テーマ2:「新規金属ナノシートの合成のための前駆体検討」

単層レベルの金属ナノシートの報告例が少ない理由として、これまでに多くの層状化合物は、その前駆体となる母結晶(層状化合物)を剥離して得られてきたが、この前駆体の層状の金属化合物はほとんどないことが挙げられる。そのため、単層の金属ナノシート合成するためには、前駆体ナノシートの情報が非常に重要である。研究テーマ2では、新しい貴金属系のナノシートを合成するために、前駆体である母結晶の合成検討が重要であると考えた。これまでの報告では、貴金属を中心金属とした層状化合物(水酸化物、酸化物等)も非常に少ない。しかしながら、触媒活性を考えた場合、貴金属系を含む母結晶の探索が非常に重要である。そこで、新しい金属ナノシート群を創造していくために、様々な貴金属系の元素を含む母結晶の合成およびその剥離に注力した。まず、図2(a)(b)のような構造を持つ白金酸化物に注目した。この材料は、貴金属回収やリチウム電池、ナトリウム電池等の電極材料としては報告例があるが、ナノシート化させた前例はほとんどない。しかしながら、このM

の場所をPt以外のRu, Rh, Pd, Irと言った母結晶に変更することにより新規ナノシートの種類を広げる可能性を持つ。また、これらの結晶構造は、リチウム電池電極としても検討されているようにイオン交換性は持つが剥離性までの検討例はほぼ報告を見ない。そのため、本研究では

まずこの母結晶の合成およびこれらの剥離に挑戦し、様々な条件検討の上、これに成功した(図3(c)(d)参照)。今後は、この結晶合成法及び剥離法の検討方法を、貴金属系その他系統やリチウム電池電極としても使用されているような層状化合物などにおいても適用していくことにより機能性を持つ新しいナノシートの合成、そして、新規金属ナノシートへ化を進めることへ繋げていきたいと考えている。

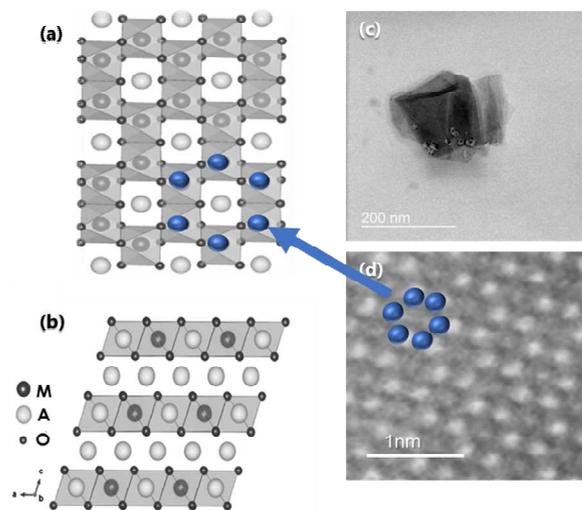


図2 母結晶構造(A_xM₂O₃)モデル及び剥離後のPtO₃ナノシートSTEM観察像

3. 今後の展開

研究テーマ1のニッケル金属ナノシートは、図4に示すように還元処理後すぐに大気下開放すると、瞬時に表面が酸化される。このように単層の属化された表面を持つナノシートは非常に活性が高い。これらの触媒能探索を進めていく。更に、前駆体の状態ではナノシートは表面電荷をもつため、他担体に吸着可能である。よって、

他担体との組み合わせにより多くの材料との積層化が可能であると考えており、金属ナノシートを活性点となるような触媒デザインを進めていく(目標1~2年以内)。更に、テーマ2の手法を様々な元素でも進め、新しい貴金属系ナノシートの提案を進めていきたいと考えている。

4. 自己評価

研究目的の達成状況に関し、テーマAでは、報告例がほとんどない原子1層レベルの金属ナノシートが合成でき、それを確認し証明できたことは、評価に値する。特に、ナノシート1枚1枚を処理前後で比較し、非常に厳しい環境下で評価を続けていったことは、これまでにあまり類を見ない報告の仕方であり評価に値すると考えている。しかし、実際にこのナノシートを応用していくにはまだ活用の仕方の置いて大きな課題があり、これから更なる活用方法、ナノシートそのものの性能を引き出す方法を見出す方法を見つけ確立する必要がある。テーマBに関しては、これからの触媒特性を評価していくためには、発展性が大きいテーマであるが、ナノシートの合成方法という点では、これまでに報告例が見ない剥離方法を見出し、ナノシートを発展させる上では新しい合成方法を見つけたことには評価に値すると思う。全体を通し、合成できた様々なナノシートを実際の触媒評価に十分利用できたとは言い難い状況であり、全体を通し研究配分のバランスと計画性が欠けていた点は非常に反省すべき点であると考えている。

研究及び研究費に関しては、研究室の立ち上げ時期と重なったため、機器・設備を整えることなど、総括、多くのアドバイザーの先生方、さがけ研究者の先生方にアドバイスをいただき進めていくことができたと考えている。そして、その上で、さがけ研究予算を合理的かつ有効に使用することができ、研究環境としては、ナノシート独自の基礎研究・評価は全て自らの場所で進めることができるようになり、このことは、これからの研究生活の大きな基盤となると考えている。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果については、金属ナノシートやその他前駆体ナノシートについては、すぐに直結して社会へ還元できない材料ではあるが、研究後半では金属ナノシートの非常に高い反応性由来の興味深い特性も見えてきており、資源に乏しい日本の将来の材料開発において期待できる材料群の提案ができつつあるのではないかと考えている。少しずつ階層を上げつつ、ここで培ったことを1つ1つ報告していき、それを丁寧に

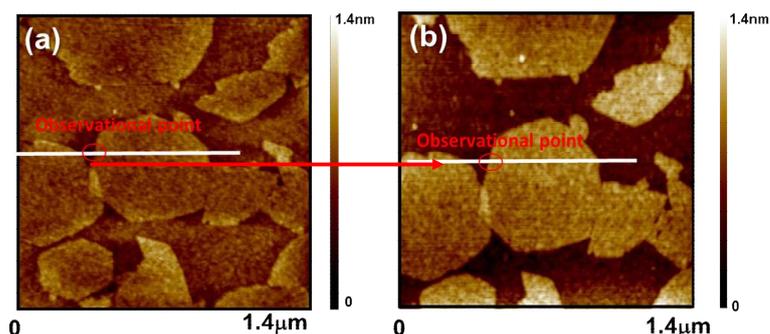


図4 単層ニッケルナノシートの酸化反応
(a)水素還元直後、(b)大気開放後数分後
※大気開放直後は、激しく反応が進むため安定した状況で観察
※像が明るくなるにつれ厚み増加。(b)は、(a)の1.5~2倍厚み増加

社会へ波及できる技術として研究を進めていきたいと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Asami Funatsu, Keisuke Awaya, Satoshi Hinokuma, Michio Koinuma, Aki Fukumi, Shintaro Ida. Shape-dependent reactivity of Ni atomsheet beyond thermodynamic properties of bulk Ni. Nature submitted

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

研究報告書

「表面特異的なオキソ結合・欠陥とパルス電場を駆使した機能積算型メタン変換場の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年12月～2019年3月

研究者: 邨次 智

1. 研究のねらい

本研究では、メタンからメタノール等の有用化合物変換を志向し、メタン活性化・選択的変換の鍵機能を表面で積算した革新的触媒システムを創出する。具体的には、メタンの選択酸化反応で鍵となる要素、メタンの部分活性化と、引き続き活性酸素種との結合過程を制御するべく、低温で活性酸素種の発現と反応が可能である新規触媒材料（レドックス応答型酸化物、遷移金属錯体およびその複合体）を創出する。また、生成物の過剰酸化を抑制し触媒活性点からの効率的な脱離を可能にする、外場（電場を活用）にて上記触媒の触媒活性点の価数を可逆的に変化させることのできるシステムを開発し組み合わせることで、メタンの完全酸化反応を抑制し、メタノール等有用化合物への変換反応を図る。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究ではまず、低温で活性酸素種の発現と反応を可能とする新規触媒材料を創出した。酸素吸蔵型酸化物であるがその反応温度は 500 °C 以上と高温であるセリアを基本骨格とし、これに第一周期金属元素と第二周期金属元素を同時に導入することにより、100 °C 以下の低温でレドックスを示す新しいセリア系複合酸化物の調製に成功した。固体・表面構造解析手法を駆使し、そのレドックスメカニズムを構造化学的見地から明らかにしたとともに、酸素を酸化剤とし、メタンを含めた基質の選択酸化反応特性について評価を行った。また、触媒活性点の候補となる新規遷移金属錯体の開発と、固体表面と組み合わせた触媒活性点創出と触媒機能評価についても研究を展開し、セリア系複合酸化物と遷移金属錯体の複合体触媒の調製と触媒特性評価を進めた。さらに、調製したセリア系複合酸化物の酸素イオン伝導能を駆使した、触媒活性点のレドックスを電場により強制的に変換し、メタン酸化反応活性・選択性を制御し得る触媒システム構築についても研究を進めた。

(2) 詳細

研究テーマ A 「100 °C 以下の低温でレドックスを示す新規複合酸化物の創製とレドックスメカニズム解明」

調製段階で第一周期金属元素と第二周期金属元素を同時に導入するにより、新しいセリア系複合酸化物 $Ce_{1-x-y}M_xM'_yO_{2-z}$ ($M =$ 第一周期金属元素; $M' =$ 第二周期金属元素, $x = 0.15$, $y = 0.05$, 組成式として表記) を調製した。このうち、 $Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ について、その構造解析並びに酸素吸蔵/放出能の評価を、Cr、Rh を導入していない $Ce_{0.85}Cr_{0.15}O_{2-z}$ 、

$Ce_{0.95}Rh_{0.05}O_{2-z}$ 及び CeO_2 と比較して行った。XRD、BET、Raman、TEM、HAADF-STEM-EDS/EELS、XAFS、XPS 等の構造解析手法を駆使することで、 $Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ の初期構造を明らかにした。

調製した $Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ について、 H_2 を用いた昇温還元 (TPR) を行ったところ、反応温度は $Ce_{0.85}Cr_{0.15}O_{2-z}$ 、 CeO_2 と比較して大幅に低温化し、約 $80^\circ C$ 付近で水素の消費が観測されたことから、 $Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ は $100^\circ C$ 以下での低温でレドックス反応を起こすことが明らかとなった (図 1)。 H_2 消費量も $Ce_{0.85}Cr_{0.15}O_{2-z}$ 、 $Ce_{0.95}Rh_{0.05}O_{2-z}$ と比較して増大しており、第一、第二周期遷移金属を共に使用することで、レドックス反応量の増加も可能であることを見出した (図 1)。 O_2 を用いた昇温酸化 (TPO) 過程では室温での O_2 消費が観測され、 $300^\circ C$ においてほぼ定量的に反応が完結したとともに、繰り返しの TPR-TPO のサイクルを行ってもほぼ同じ温度で H_2 消費、 O_2 消費がみられたことから、本レドックス反応は可逆的であることが分かった。

$Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ について、in-situ XAFS (図 2)、XPS (領域内共同研究) による価数・局所配位構造解析を駆使し、可逆な TPR/TPO 過程に伴う Ce、Cr、Rh 種の価数変化、及び Rh 種の構造変化を評価することで、レドックス反応のメカニズムについて解明することに成功した。還元過程では、 $Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ 表面領域に強く相互作用している Rh^{8+} イオンが還元され Rh ナノクラスターが約 $60^\circ C$ で生成し、これを契機として、表面領域の Ce^{4+} イオンと表面上に CrO_{3-x} のナノクラスターとして存在している Cr^{6+} イオンがほぼ同時に (約 $90^\circ C$) 還元され、 $Cr(OH)_{3-x}$ のナノクラスター、及び表層の Ce が Ce^{3+} となることを見出した。酸化過程では、室温にて Rh ナノクラスターと表層 Ce^{3+} 種が酸素導入と共に瞬時に酸化され、その後 $Cr(OH)_{3-x}$ が酸化されて、元の構造に戻るといふ一連のメカニズムを解明した (図 3)。 CeO_2 、 CrO_3 、 Rh_2O_3 はそれぞれ単独ではこの温度領域でのレドックスは不可能ではあるが、3 成分をうまく組み合わせることで、 $100^\circ C$ 以下の極めて近接した温度領域で、酸化物の界面にてすべての金属イオンのレドックスが可能であることを示した [5、論文 1 参照]。

他の第一周期金属元素、第二周期金属元素の組み合わせで調製した $Ce_{0.8}M_{0.15}M'_{0.05}O_{2-z}$ のうち、相分離を起こしていないものについても、還元開始温度が $100^\circ C$ 以下へと低下したことを確認した。

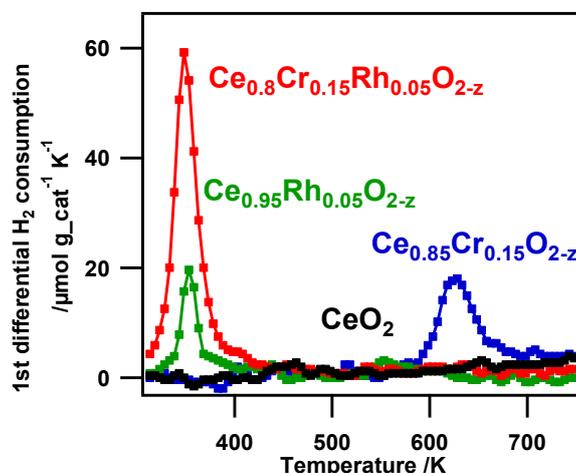


図 1. $Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ 、 $Ce_{0.85}Cr_{0.15}O_{2-z}$ 、 $Ce_{0.95}Rh_{0.05}O_{2-z}$ 、及び CeO_2 の TPR (H_2)。

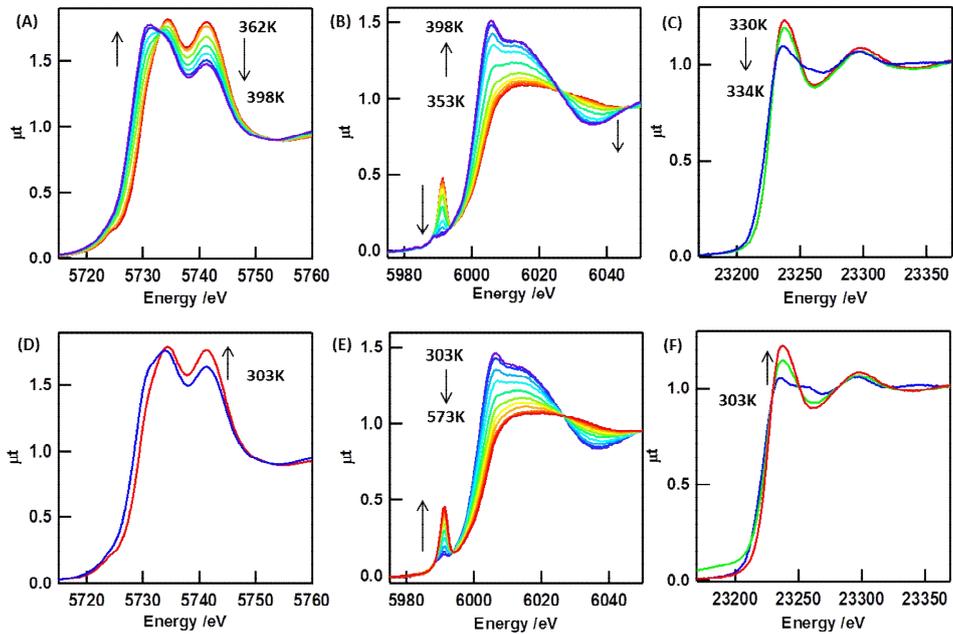


図 2. $\text{Ce}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_{2-z}$ の H_2 雰囲気下昇温還元過程における(A) Ce L_{III} 端、(B) Cr K 端、(C) Rh K 端 XANES スペクトル変化。 O_2 雰囲気下昇温酸化過程における(D) Ce L_{III} 端、(E) Cr K 端、(F) Rh K 端 XANES スペクトル変化。

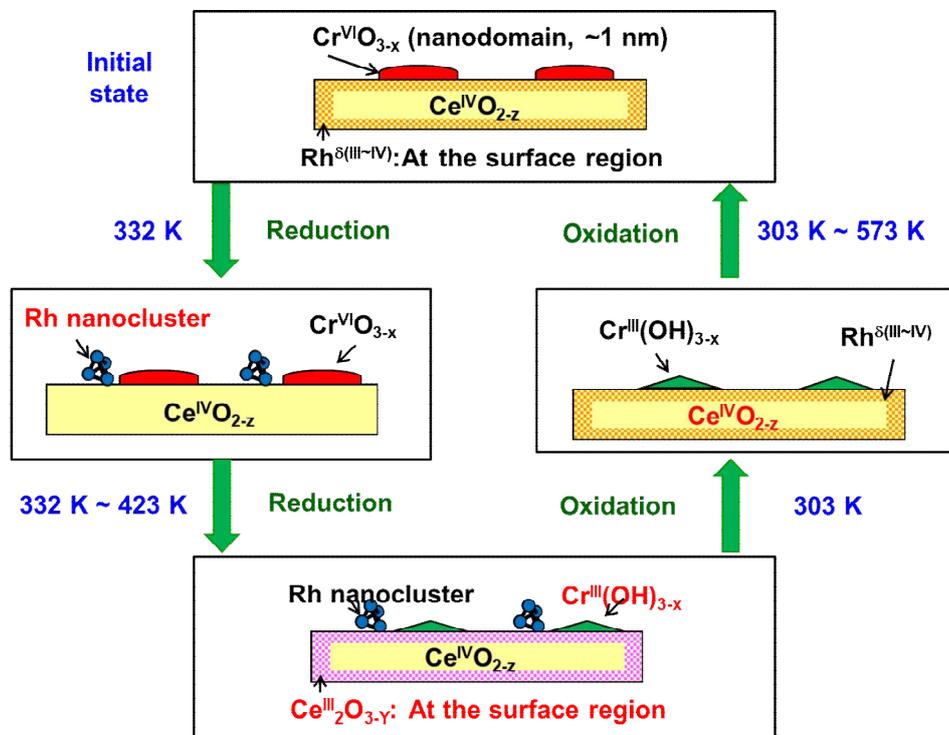


図 3. 想定される $\text{Ce}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_{2-z}$ の低温レドックスメカニズムの模式図。

研究テーマ B 「複合酸化物の触媒反応特性」

調製した複合酸化物 $Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ の触媒反応特性を検討した。

[液相系反応]

調製した $Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ を用い、常圧酸素雰囲気下 1-オクタノールの酸化反応 (Rh/Cr/1-octanol = 1/3/100, 70 °C, 0.1 MPa O_2 , 6 h) を検討したところ、100% (収率 7.9%) の選択性で対応する 1-オクタナールが生成した。Cr と Rh の両方を含有する $Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ が、どちらか片方だけの $Ce_{0.85}Cr_{0.15}O_{2-z}$ 、 $Ce_{0.95}Rh_{0.05}O_{2-z}$ 、および CeO_2 と比較して最も高い活性を示した。また、窒素雰囲気下での反応でも触媒活性が見られ (収率 4.3%)、これは Cr 種の 6 価-3 価に対応する格子酸素が関与していることを確認した。しかし、そのオクタナールの収率は酸素雰囲気下での反応結果に及ばなかったことから、本触媒反応には格子内酸素のみならず酸素分子も活性化されて進行している可能性が示唆された。[5、論文 1 参照]

調製した $Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ はベンジルアルコールのアンモ酸化反応 (Rh/benzyl alcohol/ NH_3 = 1/100/200, 130 °C, 1 MPa O_2 , 24 h) には高い活性を示さなかった (ベンズニトリル収率 2%)。一連の $Ce_{0.8}M_{0.15}M'_{0.05}O_{2-z}$ の中では、 $Ce_{0.8}Cu_{0.15}Ru_{0.05}O_{2-z}$ が最も活性、ニトリル選択性に優れていた (ベンズニトリル収率 73%) ことが分かり、その触媒作用メカニズムについても一部解明を行った。

[気相系反応]

調製した $Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ を用い、まず格子酸素反応量の定量評価を行った。Cr 種の 6 価-3 価の還元を伴いながら CO_2 へと変換され、CO 反応量と価数変化が対応した。また、酸素を導入した触媒的 CO 酸化反応 ($Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_z$ 300 mg, CO 1.1 mmol, CO/ O_2 /Rh = 20/10/1 (molar ratio), 70 °C) の進行についても確認した。[5、論文 1 参照]

調製した $Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ を用い、流通系反応装置を用いたメタン酸化反応についても検討した。酸素過剰条件では、300 °C より CO_2 が主生成物として得られた。メタン過剰条件では、300 °C より CO_2 へと変換されるが、400 °C より CO も検出され、600 °C では CO が選択的に得られた。メタン反応の開始温度はこれまでのセリア系酸化物よりも低下しているため、当初の目標であるメタノール等の有用化合物への直接変換はまだ達成されていないものの、メタン反応に高い活性を有する触媒材料の候補であることを確認した。

研究テーマ C 「複合酸化物と遷移金属錯体を組み合わせた触媒活性点創出と触媒機能評価」

複合酸化物 $Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ だけでは、メタンの完全酸化反応が優先してしまうため、メタンの部分酸化を可能にする触媒設計が必要であり、その一つとして、遷移金属錯体を触媒活性点として固定化することで、メタンの反応パスを転換することを試みた。

Fe-O-Fe、Cu-O-Cu のオキソ架橋構造を有する遷移金属オキソ錯体の $Ce_{0.85}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ (500 °C 焼成後) への固定化を行った。固定化後の FT-IR からは配位子由来のピークが観測されたことから、錯体の配位子構造を保ちながら固定化された (EXAFS より Fe, Cu 周りの局所配位構造は変化していないことを確認) が、架橋オキソ構造に由来するピーク強度が減少したことから、固定化にともない架橋オキソ構造は弱まっていることが示唆された。

Cu 錯体を固定化した $Ce_{0.8}Cr_{0.15}Rh_{0.05}O_{2-z}$ においては、固定化する前と比較して、ベンジル

アルコールのアンモ酸化反応活性とニトリル選択性が大幅に向上したことを確認した。また、メタン酸化反応においては固定化する前と同様、CO₂ が主生成物であったため、更なる改良が必要であると考えている。

研究テーマ D 「触媒活性点の候補となる新規遷移金属多核錯体の開発と固体表面を組み合わせた触媒活性点創出・触媒機能評価」

メタン活性化の触媒活性点の候補となる、新規遷移金属多核錯体の創製、および固体表面での触媒活性構造変換と触媒機能の評価を行った。[5、論文 2~4 参照]

例えば、固定化配位子を導入した Pt₄ 核錯体を新規に合成し、担体としてカーボンナノチューブ表面を選択し固定化後、表面をポリピロールで修飾することによって、粒形の揃った (1.0 ± 0.5 nm) Pt ナノクラスターを得ることに成功したとともに、触媒反応 (アミンの N-アルキル化反応や電気化学的酸素還元反応) に対し優れた活性と安定性を示すことを示した [5、論文 2,4 参照]。また、Pt₄ 核錯体を基盤とした 2 次元ナノシートの作成にも成功し、酸化物表面と組み合わせ、触媒活性点を導入する礎を築いた。

3. 今後の展開

本研究では 100 °C以下の低温でレドックスを示す新規複合酸化物の調製に成功した。このうち、レドックスメカニズムや活性酸素種の振る舞いがまだ完全に解明されていないものについて、キャラクター化を引き続き進める。また、各々の複合酸化物が得意とする触媒反応開拓を進め、その触媒作用について解明する。メタン活性化については、複合酸化物のみでは「活性化しすぎる」ことがおそらく問題なため、メタノールに限らず幅広い有用化合物合成を可能にする条件設定（固定化する遷移金属錯体や金属イオンの選定や活性酸素種の脱活性化を可能にする化学種の固定化等）を引き続き進める。

メタン酸化反応活性・選択性を制御する本研究のもう一つのテーマ、複合酸化物の酸素イオン伝導能を利用し、触媒活性点のレドックスを電場により強制的に変換する触媒システムの構築については、そのプロトタイプを設計・構築するとともに、予備的知見ではあるがメタン酸化反応活性を電場により制御するところまで研究を進めることができた。今後はその学術的な作動原理を解明することが可能となるよう、システムの最適化を行うとともに、メタンの有用化学物質変換への選択性を高める設計を進めていきたいと考えている。

4. 自己評価

メタン有用化学物質変換反応のうち、メタンの部分活性化に必要な、低温にて活性酸素種の発現が可能である、100 °C以下の低温でレドックスを示す新規複合酸化物の創製とそのレドックスメカニズム解明に成功するとともに、選択酸化触媒としての機能を評価することができた。また、課題は多く残されているが、複合酸化物の触媒活性点のレドックスを電場により強制的に変換する触媒システムの構築についても、そのプロトタイプを設計しメタン酸化反応活性を電場により制御可能な兆しを捉えるところまで研究を進めることができた。当初目標としていた触媒システムによるメタンの有用化学物質変換を期間内に達成することは難しかったが、本期間で目標に向けて行った研究で得られた芽をさらに推し進め発展させることで、新規触媒の構造と物性を押さえたうえで、メタンの有用化学物質変換を志向した触媒設計を進め触媒作用原理を明らかにしていきたいと考えている。

一般的な課題として、当初テーマ設定が盛り込みすぎであったため、優先順位付けが必要であることを痛感した。その中で、領域内外も含めたディスカッションや共同研究を通して、研究を大きく進展させ、視野を広げることができた。本研究を通して得られた成果のいくつかは論文準備中であり、可能な限り速やかに発表できるよう取り組むとともに、残りの課題についても果敢に取り組んでいきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. S. Ikemoto, X. Huang, <u>S. Muratsugu*</u> , S. Nagase, T. Koitaya, G. Yokota, H. Matsui, Yu. Tan, A. Hashimoto, M. Tada* “Low-Temperature Redox Activity of Cr-Rh-Ce Oxides and its Catalytic Performance”, Submitted. |
| 2. K. Ichihashi, <u>S. Muratsugu*</u> , S. Miyamoto, K. Sakamoto, N. Ishiguro, M. Tada* |

“Enhanced Oxygen Reduction Reaction Performance of Size-controlled Pt Nanoparticles on Polypyrrole-functionalized Carbon nanotubes” Dalton Trans. accepted.

3. S. Muratsugu*, A. Yamaguchi, G. Yokota, T. Maeno, M. Tada* “Tuning the Structure and Catalytic Activity of Noble Ru Nanoparticle Catalyst by Single 3d Transition Metal Atom in Metal Complex Precursors” Chem. Commun. 2018, 54, 5114 – 5117.

4. S. Muratsugu*, S. Miyamoto, K. Sakamoto, K. Ichihashi, C. K. Kim, N. Ishiguro, M. Tada* “Size Regulation and Stability Enhancement of Pt Nanoparticle Catalyst via Polypyrrole Functionalization of Carbon-Nanotube-Supported Pt Tetranuclear Complex” Langmuir 2017, 33, 10271-10282.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

招待講演

1. Satoshi Muratsugu, “Design and Functionalization of Surface-supported Metal Complexes and Nanoclusters for Heterogeneous Catalysis”, Core-to-Core and GTR Symposium on Elements Function for Transformative Catalysis and Materials, February 8, 2019, Nagoya University, JAPAN

2. Satoshi Muratsugu “Supported Metal Complex/Metal Nanoparticle-Polymer Composites for Heterogeneous Catalysis” Symposium at the University of Münster:, January 29, 2019, Westfälische Wilhelms-Universität Münster Organische/Anorganische Chemie, Münster, GERMANY

3. Satoshi Muratsugu “Preparation, Redox and Catalytic Performances of Ceria-based Mixed Metal Oxides” FHI-JST Joint Symposium “Current Topics and Challenges for Innovative Catalysts” Nov. 1, 2018, Harnack-Haus, FHI, Berlin, GERMANY

4. Satoshi Muratsugu “Controlling selective hydrogenation performances on Ru nanocluster/K-Al₂O₃ catalyst” ICPAC2018, March 10, 2018, Siem Reap, CAMBODIA

5. Satoshi Muratsugu “Regulated Metal Coordination Structures on Surface for Selective Catalysis” IMS Symposium “Cutting-Edge Researches in Coordination Chemistry and Photochemistry”, Nov 4, 2017, IMS, JAPAN

6. Satoshi Muratsugu “Surface Functionalization with Metal Complexes and Clusters For Heterogeneous Catalysis” Japan-China Joint Interdisciplinary Symposium on Coordination-based Hybrid Materials, June 25, 2017, IMS, JAPAN

7. 邨次 智 「酸化物表面と金属錯体を駆使した触媒創出:構造と機能」分子研研究会「触媒の分子科学:理論と実験のインタープレイ最前線」、2016年3月9日、分子科学研究所, 岡崎

口頭発表

8. Satoshi Muratsugu, Atsuki Yamaguchi, Gen-ichi Yokota, Tomoaki Maeno, Mizuki Tada
「Tuning the structure and catalytic hydrogenation performance of microscopic Ru nanoclusters by 3d metal atoms prepared from supported metal-porphyrin-Ru₁₂ complex on SiO₂ surface」, 第 68 回錯体化学討論会、2018 年 7 月 29 日、仙台国際センター、仙台

9. Satoshi Muratsugu, Xiubing Huang, Shoko Nagase, Gen-ichi Yokota, Satoru Ikemoto, Hirotsuke Matsui, Mizuki Tada “Preparation, Redox Performances, and Catalytic Oxidation Performances of Ceria-based Mixed Oxides Co-doped with the First and Second Series Transition Metals” 98th CSJ Annual Meeting, Mar. 20, 2018, Funabashi, Japan

受賞

Satoshi Muratsugu 第 10 回 PCCP Prize

“Preparation, In situ Characterization, and Functionalization of Catalyst Surfaces by the Immobilization and Coordination Control of Multi-Metallic Complexes”

2016/3/25

著作物

邨次 智 「メタン直接部分酸化反応を志向した不均一系触媒の開発」
触媒, 2017, 59, 6, 357.

研究報告書

「メタンからメタノール、さらにはプロピレン、ブテン類の直接合成を可能にするゼオライト触媒の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年1月～2019年3月

研究者: 横井 俊之

1. 研究のねらい

ナノ空間が高度に制御された結晶性多孔質材料であるゼオライトの有する機能(イオン交換能、触媒能)はヘテロ原子の種類ならびにその導入量により変化する。“ナノ空間内における「ヘテロ原子の位置」”に着目する。「ヘテロ原子の位置」は触媒活性点やイオン交換サイトに等しく、「ヘテロ原子」を最適に配置することにより、「イオン交換能」や「触媒能」の劇的な向上が期待できる。一方で近年、ゼオライトの空間内に Fe、Ni、Co、Cu、Ag、Rh など金属種をイオン交換法により導入した“金属含有ゼオライト触媒”は脱水素、水素化、酸化、NO_x 選択還元など様々な反応に活性を示すことが見出されており、活発に研究がなされている。この場合、ゼオライトの有する高度なナノ空間、形状選択性を活かしつつ、金属の有する触媒能を付与することができる。

そこで、本研究では「ゼオライトのナノ空間内における異種活性種の原子レベルでの位置制御」をコア技術として、メタンから合成ガスを経由しないで①メタノール、さらには②基礎化学品である低級オレフィンの中でも近年需要増が著しいプロピレン、ブテン類を直接合成する新しいゼオライト触媒の創製を目的にした。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では「ゼオライトのナノ空間内における異種活性種の原子レベルでの位置制御」をコア技術として、メタンから合成ガスを経由しないで①メタノール、さらには②基礎化学品である低級オレフィンの中でも近年需要増が著しいプロピレン、ブテン類を直接合成する新しいゼオライト触媒の創製を目的にした。まず、コア技術となる「ゼオライト骨格内の Al 原子の位置制御」に取り組み、CON 型、MSE 型、MFI 型、MWW 型、CHA 型といった大細孔～小細孔まで各種ゼオライトの Al 原子の位置制御手法を開発した。メタン転換反応は過酸化水素を酸化剤とした液相酸化反応、固定床流通式による気相酸化反応系の二通りで検討を行った。各種ゼオライトのスクリーニングにより、ゼオライト構造として、液相系では中～大細孔ゼオライトが、気相では小細孔ゼオライトが有効であることを見出した。液相酸化反応系では溶媒効果を検討し、スルホランが有望な溶媒であることを見出し、メタノール収率の大幅な向上を達成した。気相酸化反応系では、Cu イオン交換ゼオライトに注力し、Cu 量や Al 量の最適化の重要性、Al 分布の重要性を明らかにすることができた。特に CHA 型ゼオライトではペアの状態の Al 種の割合が多い方が、孤立種が多いものよりもメタノール収率、エチレン収率の観点で良いことを見出した。

(2) 詳細

まず、コア技術となる「ゼオライト骨格内の Al 原子の位置制御」に 2015～2017 年度に取り組んだ。ここでは MFI 型と CHA 型ゼオライトの成果について述べる。

MFI 型ゼオライト骨格内 Al 原子の位置制御

Al^{3+} をシリカ骨格(SiO_4)⁺ に導入する場合、1 価の対カチオンが必須であり、Al 原子は対カチオンの近傍に存在している。そこで、MFI 型アルミノシリケートである ZSM-5 をテトラプロピルアンモニウムカチオン($N(CH_2OH)_4^+$, “TPA⁺”)を有機構造規定剤として用い、 Na^+ 非共存下で合成した([TPA]と表記)。TPA⁺ の分子サイズを考慮すると TPA⁺ は MFI 型ゼオライトのインターセクションにのみ存在可能であるため Al 原子は細孔のインターセクションに優先的に存在すると考えられる。一方、構造が TPA⁺ と類似しており、電荷をもたないペンタエリストール($C(CH_2OH)_4$, “PET”)を用いて、 Na^+ 共存下、ZSM-5 の合成を行った([PET, Na]と表記)。ペンタエリストール分子はかさ高く、インターセクションにしか存在できない。 Al^{3+} の対カチオンは Na^+ のみであり、細孔内に均一に存在できるはずであるが、インターセクションはペンタエリストール分子で占有されており、結果として Al 原子はインターセクション以外、ストレートチャンネルやジグザグチャンネル内に選択的に存在させることができる(Fig. 1)。

次に上記の仮説を検証するために MFI 骨格内の Al 原子の位置・分布の評価に取り組んだ。これまでに様々な手法が用いられてきているが、私はパラフィンの接触分解活性に基づき、骨格内 Al 原子の位置・分布を評価した。具体的には、ヘキサンおよび笠高い 3-メチルペンタンの接触分解反応を実施し、ヘキサン(Hx)および 3-メチルペンタン(3-MP)の接触分解速度の比で定義される“Constraint Index (CI 値= k_{Hx} / k_{3MP})”を Al 分布の指標として用いることを提案している。より広い反応場すなわちインターセクションに存在する骨格内 Al 原子の割合が高いほど CI 値は低くなる。実際、上記の[PET, Na]では 7.7 であるのに対し、[TPA]では 2.6 となり、このような触媒反応活性の違いは上記の仮説を支援する結果となった。

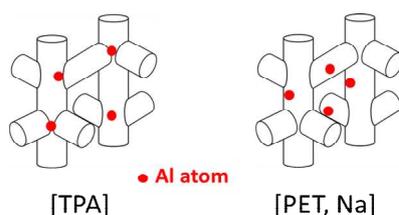


Fig. 1 ZSM-5 zeolites with different Al distributions

CHA 型ゼオライト骨格内 Al

小細孔ゼオライトである CHA 型アルミノシリケートゼオライトはメタノールから低級オレフィンへの反応(MTO 反応), Cu イオン交換することで NO_x 選択的還元(NH_3 -SCR) 用の触媒として注目されている。最近ではメタン転換反応によるメタノール合成反応に対しても活性があることが報告されている。CHA 型ゼオライトは 1 種類の幾何学的に環境の異なるサイト(T サイト)を持っている。T サイトが 1 種類であることから CHA 型ゼオライトの Al 分布は主に骨格内の Al 原子同士の距離について研究されている。例えば、Al 原子同士が離れた位置に存在

する場合 (Isolated Al 種) や近接した場合 (Pairing Al 種) である。本さきがけ研究において、Al 分布を制御する手法の開発に成功した。

CHA 型アルミノシリケートゼオライトの合成方法はいくつか報告されている。Si 源、Al 源としては非晶質シリカ (Cab-O-Sil M5, Cabot)、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウムの他、FAU 型ゼオライトも用いることができる。私は CHA 型ゼオライトの Al 分布の制御を目標に、出発原料が合成される CHA 型ゼオライトの Al 分布に及ぼす影響を検討した。具体的には Al 源として FAU 型ゼオライト (JRC-Y-5.5 (Si/Al = 2.8)) および $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用い、二種類の Al 源の割合を変化させて合成を行った。なお、骨格内の Al 原子分布の評価には固体 ^{29}Si MAS NMR により実施した。具体的には ^{29}Si MAS NMR スペクトルより、一つの Si 原子にいくつの Al が結合しているか ($Q^4(n\text{Al})$: $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$) を算出した。

まず、出発原料として用いた FAU 型ゼオライト (JRC-Z-Y5.5, Si/Al = 2.8) の Al 分布を知るために ^{29}Si MAS NMR スペクトルを測定した結果、各 Si 種の割合は $Q^4(0\text{Al})$, $Q^4(1\text{Al})$, $Q^4(2\text{Al})$, $Q^4(3\text{Al}) = 13.0, 40.9, 38.8, 7.4\%$ であった。CHA 型ゼオライトを合成する際、原料中の FAU 型ゼオライト由来の量を変化させて合成を行った。Fig. 2 に原料の FAU 型ゼオライト量と生成物の Al 量, $Q^4(1\text{Al})$ 量, $Q^4(2\text{Al})$ 量との関係について示す。合成ゲル中に含まれる FAU 型ゼオライト由来の Al 量が多くなるほど、生成物中の $Q^4(1\text{Al})$ 量が減少し、 $Q^4(2\text{Al})$ 量が増加した。出発原料である FAU 型ゼオライトの Al 原子分布が生成した CHA 型ゼオライトの Al 原子分布に影響を及ぼしており、 $Q^4(2\text{Al})$ 量が多い FAU を用いたとき、生成する CHA 型ゼオライトも $Q^4(2\text{Al})$ 量が増加することを見出した。このように、原料中の FAU 型ゼオライトの割合に依存して生成物中の Al 分布 ($Q^4(2\text{Al})$ 量) を精密に制御できることが分かった。

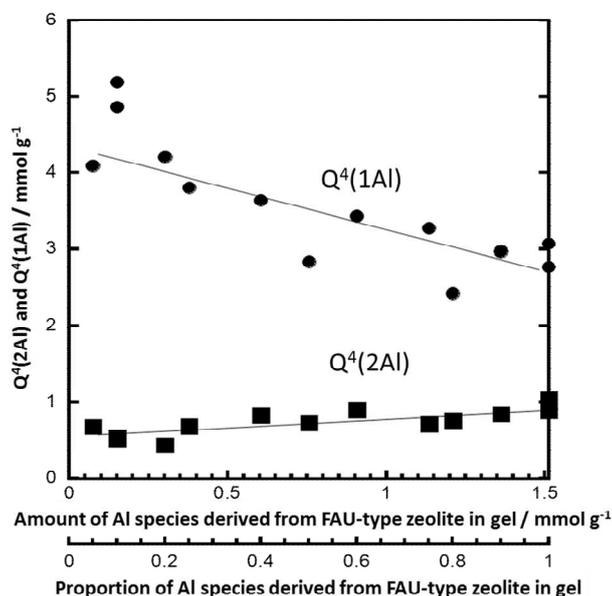


Fig. 2 The relationships between the amount of Al species derived from FAU-type zeolite in the gel and the amounts of $Q^4(2\text{Al})$ and $Q^4(1\text{Al})$ species in the product.

研究テーマ A. i) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ 用触媒開発
「Fe 含有 MFI 型ゼオライトによる液相メタン酸化反応」

液相反応系で、過酸化水素を酸化剤として $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ 転換用触媒開発を実施した。この系は Hutchings らのグループなどが精力的に研究をしており、Cu や Fe 種を含む ZSM-5 触媒が有効であると報告している (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 5129–5133)。液相系では中～大細孔ゼオライトがただ、この場合の課題として、 CH_4 の反応性の低さに加え、 CH_4 の水への溶解度が低いことが課題であった。そこで、私は溶媒の影響を検討した。ほとんどの有機溶媒が反応中、溶媒自身が酸化されてしまうが、非プロトン性極性溶媒であるスルホランは安定な溶媒であり、かつメタノール収率が大幅に向上することを見出した。

実際に、有機構造規定剤であるテトラプロピルアンモニウム (TPA) カチオンのみを用い、Na カチオンを用いず、Si/Fe=15 で仕込み、Fe 含有 MFI 型ゼオライトを調製し、触媒として用いた (FS(T)15)。溶媒として水のみ、水とスルホランの混合系、スルホランのみに対してメタンの過酸化水素による液相酸化反応を実施した (Fig. 3)。まず、水のみの場合、メタノールはほとんど生成せず、HCOOH が主生成物であった。それに対し、スルホランの系ではメタノールが主生成物であり、HCOOH、またホルムアルデヒド HCOH の生成が観測された。水+スルホランの混合系とすることで、メタノールの収量が大幅に向上することも分かった。以上より、同じ触媒であっても用いる溶媒の種類により生成物分布を変化させることができることも分かった。

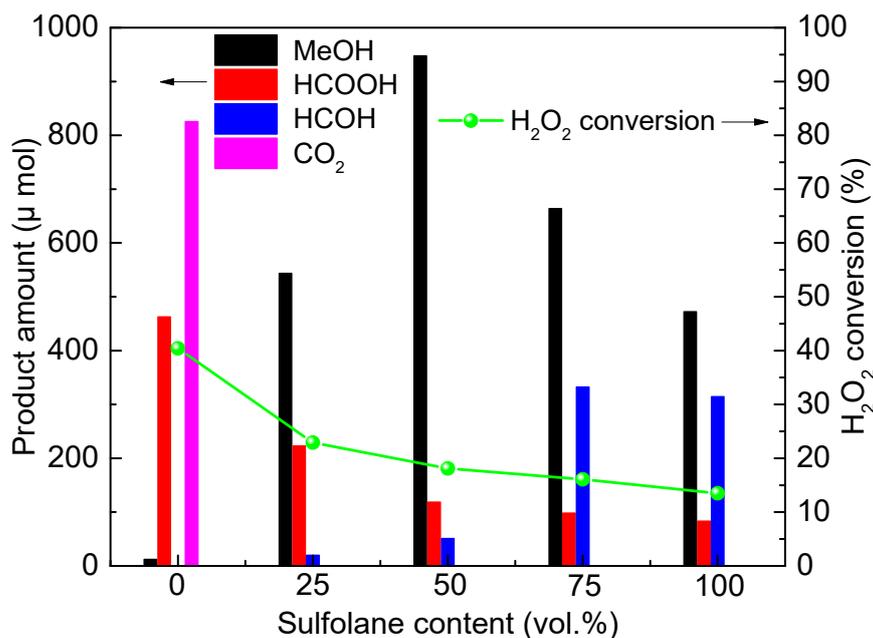


Fig. 3 Liquid-phase oxidation of methane over Fe-containing MFI-type zeolite. Reaction conditions: 10 ml solvent, 323 K, 50 mg catalyst, FS(T)15, 27 mmol H_2O_2 , 2 h, 3 Mpa CH_4 .

更に、Fe 種の位置・状態を制御した Fe 含有ゼオライト触媒は過酸化水素を酸化剤に用いたベンゼンの液相酸化反応によるフェノール合成などに有効な触媒であることを見出した。

研究テーマ A. ii) CH_4 ($\rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$) \rightarrow プロピレン、ブテン類用触媒開発

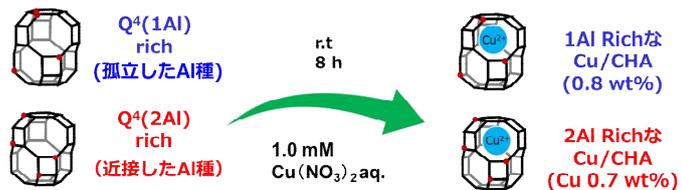
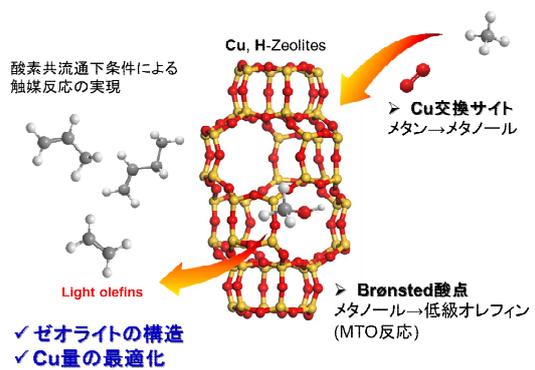
「Cu 含有 CHA 型ゼオライトによる気相メタン転換部分酸化反応」

アルミノシリケートゼオライトにイオン交換により Cu カチオンを導入したゼオライト触媒が気相メタン転換部分酸化反応に有効な触媒であることが報告されている。私は Cu 導入量と酸点の割合を調整することで、メタンを Cu 上でメタノールに転換し、ゼオライト上の酸点でメタノールを低級オレフィンに変換させるという戦略をたてた。

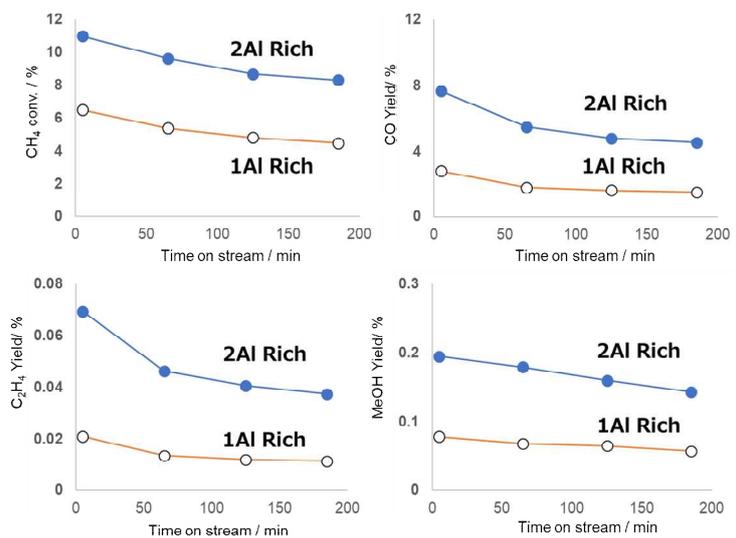
まず、ゼオライト構造を精査した結果、CHA 型

や AEI 型のような小細孔ゼオライトが MFI 型や*BEA 型のような中、大細孔ゼオライトよりもメタン転換率、メタノール収率の観点で良いことを見出した。次に、Cu 導入量の最適化を実施した結果、Cu 無しではメタノールは生成しないこと、しかし Cu 量を増やしすぎると完全酸化が促進されることを見出し、Cu/Al 比には Al 量に依存した最適値があることを見出した。

上述した手法により、孤立した Al 種の割合が多いもの(1Al rich, Si/Al 原子比= 9)、ペアの状態の Al 種の割合が多いもの(2Al rich, Si/Al 原子比= 13)を作りわけ、CH₄ の部分酸化反応を評価した。Cu 量は 0.6 wt%、Cu/Al = 0.08 程度とした。その結果、CH₄ の転換率、CO 収率、エチレン収率、メタノール収率いずれにおいても 2Al rich な CHA 型ゼオライトを用いた方が高い結果となった。この結果は Al 量、Cu 量が同じであっても Al 分布が異なることにより CHA 型ゼオライト内での Cu 種の位置・状態が異なることを強く示唆するものである。



Cu含有CHA型ゼオライト(Si/Al = 10)によるメタン部分酸化反応結果



反応ガス流量(SCCM):CH₄/O₂/Ar = 16/4/5, Cat.: 100 mg, 反応温度500°C

Fig. 4 Catalytic conversion of methane over Cu-exchanged CHA-type zeolites with Al distribution varied. Reaction conditions: fixed bed reactor, cat. 100 mg, flow rates of the reactants: CH₄/O₂/Ar = 16/4/5 (SCCM). reaction temperature 773 K.

3. 今後の展開

戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)第二期、課題「脱炭素社会実現のためのエネルギーシステム」研究課題名「平衡制約脱却を目指した低温部分酸化型 CH_4 改質プロセスの開発」に参画する。今回さきがけ研究で得られた成果を活用し、メタンの酸化的改質反応により合成ガス(CO/H_2)を製造するゼオライト触媒を開発していく。

4. 自己評価

本研究では、「ゼオライトのナノ空間内における異種活性種の原子レベルでの位置制御」をコア技術として、メタンから合成ガスを経由しないで①メタノール、さらには②基礎化学品である低級オレフィンの中でも近年需要増が著しいプロピレン、ブテン類を直接合成する新しいゼオライト触媒を創製することを目的に研究を実施した。コア技術となる「ゼオライト骨格内の Al 原子の位置制御の開発については大きな進展があったと考えており、今後も Al 以外の他の金属原子の位置制御に取り組んでいく。メタン転換反応は過酸化水素を酸化剤とした液相酸化反応、固定床流通式による気相酸化反応系の二通りで検討を行った。特に、液相酸化反応系では溶媒効果を検討し、スルホランが有望な溶媒であることを見出し、メタノール収率の大幅な向上を達成した。気相酸化反応系では、Cu イオン交換ゼオライトに注力し、Cu 量や Al 量の最適化の重要性、Al 分布の重要性を明らかにすることができた。一方で、研究課題のタイトルにあげたようなメタンから直接のプロピレン、ブテン類の合成には至っていない。興味深い反応結果は得られたが、触媒の精密構造解析、反応機構解析などは今後の課題である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Peipei Xiao, Yong Wang, Junko N. Kondo, Toshiyuki Yokoi*, “Iron- and Copper-exchanged Beta Zeolite Catalysts for Hydroxylation of Benzene to Phenol with H₂O₂”, Chem. Lett., 47, 1112–1115. (DOI: 10.1246/cl.180439)
2. Toshiki Nishitoba, Naohiro Yoshida, Junko N. Kondo and Toshiyuki Yokoi*, “Control of Al Distribution in the CHA-Type Aluminosilicate Zeolites and Its Impact on the Hydrothermal Stability and Catalytic Properties”, Ind. Eng. Chem. Res., 2018, 57, 3914–3922 (DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04985)
3. Ryoichi Otomo, Toshiki Nishitoba, Ryota Osuga, Yusuke Kunitake, Yuichi Kamiya, Takashi Tatsumi, and Toshiyuki Yokoi*, “Determination of Acid Site Location in Dealuminated MCM-68 by 27Al MQMAS NMR and FT-IR Spectroscopy with Probe Molecules”, J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 1180–1191 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09576)
4. Sungsik Park, Turgren Biliget, Yong Wang, Toshiki Nishitoba, Junko N. Kondo, Toshiyuki Yokoi*, “Acidic and catalytic properties of ZSM-5 zeolites with different Al distributions”, Catalysis Today, 2018, 303, 64–70 (doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.022)
5. Turgen Biliget, Yong Wang, Toshiki Nishitoba, Ryoichi Otomo, Sungsik Park, Hiroshi Mochizuki, Junko N. Kondo, Takashi Tatsumi, Toshiyuki Yokoi*, “Al distribution and catalytic performance of ZSM-5 zeolites synthesized with various alcohols”, J. Catal., 2017, 353, 1–10 (doi: 10.1016/j.jcat.2017.06.026)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- Keynote lecture: Toshiyuki Yokoi, Control of Al distribution in zeolite framework and its impact on hydrothermal stability and catalytic properties, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2018, Yokohama, 8/5–9, 2018.
- 招待講演: 横井俊之, ゼオライト触媒の酸点分布制御と触媒性能に及ぼす影響, 第 120 回触媒討論会, 愛媛大学城北キャンパス, 愛媛, 9/12–14, 2017.
- 受賞: 平成 29 年度「東工大の星」支援, 5/8, 2018
- 招待講演: 横井俊之, ヘテロ原子の位置制御によるゼオライト触媒の高性能化, 触媒学会 ナノ構造触媒研究会講演会『特異的なナノ構造のもたらす触媒作用』, 横浜, 11/6, 2016
- 共著, 吉岡真人・横井俊之 “金属ユニット導入ゼオライトと触媒”, p255–267, ナノ空間材料, エヌ・ティー・エス, 2016, ISBN 978-4-86043-433-5

可視光を利用してメタンをエタンと水素に変換

天野 史章（北九州市立大学 国際環境工学部 エネルギー循環化学科・准教授）

研究課題名：「光電気化学的メタンカップリング」 研究期間：2015.12～2019.3

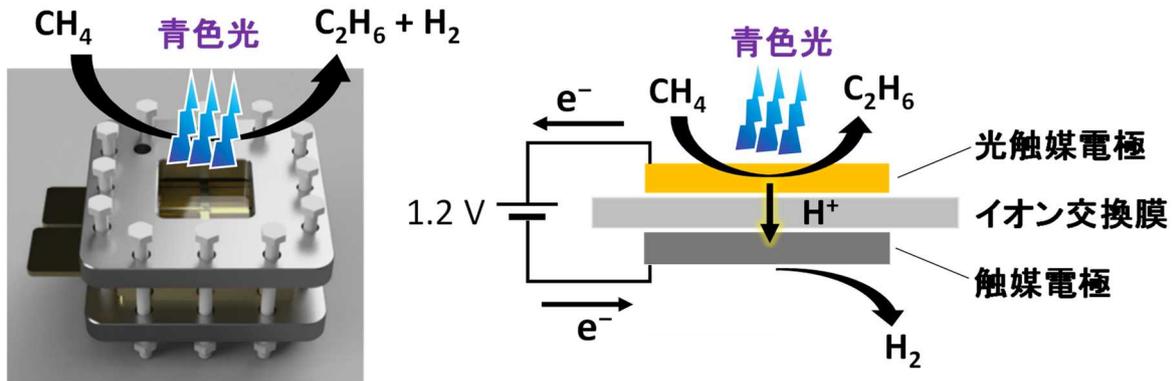


図 メタンをエタンと水素に変換するための光電解反応装置

固体のイオン交換膜を電解質に使った光電気化学反応システムの開発によって、気相のメタン(CH₄)分子を活性化することに成功した。青色光を照射した光触媒電極の表面でCH₄が酸化されてエタン(C₂H₆)が生成し、イオン交換膜を挟んだ触媒電極でプロトン(H⁺)が還元されて水素(H₂)が生成する。

天然ガスの主成分であるCH₄は石油に代わる炭素資源として期待されています。これまで、CH₄を化成品に直接変換するさまざまな手法が試みられてきましたが、化学的な反応性に乏しいCH₄分子を活性化するには750℃以上の高温や紫外光のような高エネルギーの光が必要でした。

本研究では、可視光を利用して室温でCH₄を変換することを目的として、全固体型の光電解反応装置を開発しました。酸化タングステン(VO₂)を光触媒電極に用いたときに、青色の可視光照射下で気相のCH₄分子の活性化が進行し、50パーセント以上の選択率で目的のエタンが生成することがわかりました。また、従来の光触媒反応と比較して量子効率が大幅に向上し、プロトン交換膜で仕切られた対極では水素も製造できました。

光触媒電極の性能をさらに向上することによって、豊富な天然資源であるCH₄を化成品原料等に変換する新しいガス化学産業の創出が期待されます。

>>参考情報

➤ 論文

1. F. Amano et al., "Fabrication of Tungsten Trioxide Photoanode with Titanium Microfibers

as a Three Dimensional Conductive Back Contact", **Materials Letters**, 2017, 199 巻, 250-255

2. F. Amano et al., "Photoelectrochemical Gas-Electrolyte-Solid Phase Boundary for Hydrogen Production from Water Vapor", **Frontiers in Chemistry**, 2018, 6 巻, 598
3. F. Amano et al., "Photoelectrochemical Homocoupling of Methane under Blue Light Irradiation", **ACS Energy Letters**, 2019, 4 巻, 2 号, 502-507

➤ 特許出願

1. 反応装置及び炭化水素の製造方法, 2018-011496(2018)

➤ 受賞

1. 「触媒学会 学術奨励賞」(2017)
2. 「科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞」(2018)

➤ プレスリリース

1. 「メタンをエタンと水素に変換する可視光反応プロセスを開発～豊富な炭素資源からの化成品原料製造に期待～」(2019年1月、JST・北九州市立大学)