「革新的触媒の科学と創製」研究領域 領域活動・評価報告書
－2019 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：　10 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：https://www.jst.go.jp/pr/info/info1211/index.html （第1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	71件	31件	10件

5．研究実施期間

2016年10月～2020年3月

6．領域の活動状況

領域会議：7回

研究総括（または領域担当）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）

2019年 12月 評価会開催

2020年 2月 研究総括による事後評価

2020年 2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）本さきがけ研究が、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：本研究領域では、メタンなどの低級アルカンをより有用な基礎化学品や化成品、エネルギーへ変換できる革新的な触媒の創製、新たな触媒反応プロセスの開発、さらに最先端計測技術や計算科学によるその基礎的理解を通して、将来的に化学産業を革新する可能性を持つ挑戦的・独創的な研究を推進している。選択にあたっては、メタンの活性化という極めて難しく、かつ未踏の課題に対して、既存コンセプトの延長ではなく、提案者自身が温めてきた新たな仮説、アイデイアの提示を求め、エビデンスよりも具体的な研究戦略・研究コンセプト・研究計画の独創性・論理性を重視した。

2019 年度に終了する二期採択研究者 10 名（うち海外在住研究者 2 名）のターゲットとする触媒は、採択初年度と同様に、金属酸化物、金属硫化物、金属錯体、人工酵素など広範囲にわたり、加えて、実在系に即した計測手法や計算科学、プロセスエンジニアリング、オペランド解析などを専門とするさきがけ・CREST 研究者間の連携により、それぞれ新しく独創的な研究成果を挙げた。

例えば、小河研究者はメタンの低級オレフィンへの直接転換において、多電子レドックス触媒と電場触媒のシナジー効果を活かし、電場印可環境下において、150 ℃という低温域で高い選択性と高い転化率を両立する触媒反応に世界で初めて成功している。これはメタン転換への道筋をしっかり打ち当て、課題の解決・学理の理解を一つ一つ進めながら反応メカニズムを解明し、さらに高性能触媒の設計・創製の PDCA サイクルを回すことにより達成されたものである。研究の進め方においても、触媒、プロセス、評価・解析、理論の専門家との協業を積極的、かつ合理的に進め、短期間に課題解決したこともさきがけ研究の顕著な成功例の一つと言える。これらの研究成果は米国化学会（American Chemical Society）の系列誌を始めインパクトの高い論文での発表、プレスリリースなどにより成果発信を行っている。さらに、さきがけ研究期間中に石油学会論文賞（平成 29 年度、2019 年度）、石油学会奨励賞（2018 年度）、触媒学会奨励賞（2019 年度）など関連分野の栄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。

他の研究者もメタン変換触媒という難題に苦戦しながらも研究を進める中で、領域内のアドバイザーやさきがけ研究者、更には、CREST「革新的触媒」研究者等との議論やアドバイスなど、積極的な交流により着実に進めた結果、69 件の国際論文発表、32 件の国際招待講演、多くの受賞に繋がり、それぞれ高い評価を受けている。さらに、10人のうち7人がさきがけ期間中に昇進していることからも、さきがけ研究を通じてそれぞれの研究分野において認知されただけでなく、研究室を主宰する PI として成長している。

各論：

1. 石塚 智也 研究者 「メタン酸化を指向した超分子酸化触媒の創製」

本さきがけ研究において、鉄錯体の配位子に拡張π共役系を有するポルフィリン誘導体を導入した触媒開発、分子ケージや分子内空孔を用いた触媒的基質酸化反応の研究へと展開させたことは評価できます。触媒開発ではデザイン設計と合成を精力的に進め、ポルフィリンを積み上げる新しい空間制御錯体の合成に成功し、高圧下においてメタンからメタノールやギ酸の生成、また、酸化反応の兆候を示す挙動が確認できるまでに至っており、触媒設計の正しさを示しました。一方で、多孔質構造（MOF）を利用する超分子触媒開発では、錯体合成に時間を要したこともあり、当初の目標は未達ですが、ケージ分子の合成に成功し、メタンの取り込みを確認できたことは大変興味深いと思います。今後、MOF 等の合成研究者との協業により合理的に研

究を進めることも考えてください。
極めて難易度の高い触媒設計によりメタンの酸化反応に最後までこだわり続けたことはとても素晴らしいと思います。さきがけ研究期間内に多くの壁に当たりましたが、その時々にも的確に情報を抽出して派生的な研究として纏めることができました。さきがけ研究で得られた知見を生かして、より高効率のメタン酸化反応へ繋がることを期待しています。

2. 稲垣 怜史 研究者 「電場印加触媒反応系中の半導体・絶縁体界面でのメタンの活性化とそれに続く化学品原料の選択合成」
本さきがけ研究において、酸化チタン（TiO2）とゼオライト（ZSM-5）を組み合わせることで、はじめて電場印可によるメタン酸化カップリング（OCM）反応と、それに引き続いて起こるプロピレンの生成（ETP）反応をワンパスで達成した点は高く評価されます。TiO2/SiO2 界面が活性点とする新しい仮説も打ち立てました。当初のコンセプトや計画の課題が明らかになるにつれ、状況に応じて領域内の共同研究等を積極的に進め新たな展開が見え始めていることも評価できます。一方で、当初の目標であるコアシェル触媒反応系の構築という点においては、触媒設計、反応機構、活性評価、キャラクタリゼーション、電場印可の効果など、無難に纏めた印象があります。TiO2/ZSM-5 系での反応機構、TiO2/SiO2 界面を活性点とする仮説の実証など、データを出し続けると同時に、自身のサイエンスの柱を構築することで、さらに一廻り大きく成長されることと思います。
研究を推進するバイタリティがとても高い研究者であり、目の前の課題に一つ一つ、次々に挑戦する姿勢はとても力強さを感じますが、時々は立ち止まって研究結果を整理して、戦略を軌道修正することも大切です。ゼオライトの殻を破って様々な触媒材料に挑戦することも良いと思います。

3. 浦川 篤 研究者 「非定常操作による低級アルカンの酸化的アップグレード」
本さきがけ研究において、メタンの酸化カップリング（OCM）反応の理解を目的として、オペランド分光法による独自の時間・空間解析装置を開発し、触媒上で起こる反応過程（温度分布、生成物分布など）を微小スケールで測定し、可視化に成功したことは大いに評価されます。さらに、化学プロセス分野からの採択にもかかわらず、OCM 反応の微視的な反応機構まで踏み込んで現象の解明を試みたこと、MgO と Li/MgO などの実触媒を用いてその反応プロセスの違いを検証したことなど、従来、工学的シミュレーションで行われてきた研究内容を触媒上での直接観察という科学的なアプローチで挑戦し達成したことはとても新鮮であり、今後、従来にない知見が得られてくることが期待されます。一方で、触媒反応に加え、ホットスポット的な反応の寄与が避けられておらず、この点を解決すると、より実用化への基礎固めに繋がるものと思います。
元々研究能力の高い研究者ですが、英国王立化学会を始めとする多くの受賞、デルフト工科大学教授への昇任など、世界的な研究リーダーとしてさらに大きく飛躍しました。今後もさきがけ研究期間中に多くの研究者との連携を通して構築した研究ネットワークを活かし、国際トップジャーナルへの論文投稿、さらにレビュー等の執筆により、当該分野の第一人者として活躍し続けることを期待しています。

4. 小河 脩平 研究者 「多電子レドックス触媒による電場中での低温メタン直接転換」
本さきがけ研究において、Ce-W-O 系触媒への電圧印加により 150℃という低温でのメタン直接転換に成功し、その反応メカニズムの解明を通して新たな触媒設計指針の抽出を行い、更なる高性能 CePO4 ナノロッド触媒、La-Ca-Al-O 系ペロブスカイト酸化物触媒の開発へ繋がったことは極めて高く評価されます。研究の進め方においても、メタン転換への道筋をしっかり打ち当て、課題の解決・学理の理解を一つ一つ進めながら次のステップに進む研究姿勢は極めてスマートなものであり、さらに、個別の課題に対しては、触媒、プロセス、評価・解析、理論の専門家との協業を合理的に進め、短期間に課題解決したことは、さきがけ研究の顕著な成功例の一つだと思います。社会実装に向けては未だ乗り越えなければいけない課題がありますが、基礎研究と開発研究を切り分け、企業との連携、共同研究などによる展開も必要と思われ、論文投稿と同様に特許出願についても検討いただければと思います。
さきがけ研究を通して自身の研究領域を築くための土台ができたように思われ、電場印可による多電子レドックス触媒を用いた低温メタン直接転換研究の第一人者として大きく成長しました。電場による反応制御の考え方は反応の促進だけではなく抑制にも応用できる可能性を秘めていると思います。いろいろな系に果敢に挑戦し、新天地での研究がさらに発展することを期待しています。

5. 菊川 雄司 研究者 「環状バナデートによる特異的な酸化剤の活性化」
本さきがけ研究において、特異的な電荷分布を有する酸化バナデートの基礎科学を深耕しつつ、その合成経路を新たに開拓し、ゲストフリー環状バナデートクラスター（V12）構造体の合成に成功しました。さらに空間

内に臭素分子が包接できることを突き止め、分極化された臭素分子の構造について分光学的に解析し、この臭素がペンタンと反応してブロムペンタン化できることを見いだした点は高く評価されます。一方で、当初の目的であるメタンや低級アルカンの活性化反応も期待されましたが、残念ながら今一歩のところです。活性化に臭素を用いるなど、触媒材料や反応が他の研究者と少し異なる視点からのアプローチであったこともあり、協業の接点が少なく小人数での研究推進となりましたが、大きな研究成果を効率的に上げるためには意識的、積極的に他分野の研究者との連携を進めることも必要です。今後、電荷分布空間を触媒反応場として利用するオリジナルなアイデアを系統的に拡大して技術体系の構築、更に大きく展開されることを期待しています。

研究成果は高いレベルの論文に纏め、文部科学大臣表彰若手科学者賞の受賞、准教授への昇進など、研究者としても大きく飛躍しました。

6. 熊谷 崇 研究者 「局在プラズモン励起を介した触媒作用の微視的機構の解明」

本さきがけ研究では、「プラズモニック触媒」を用いた低温、かつ選択的な反応プロセス開発により、反応に要するエネルギーの大幅削減を目指すもので、具体的には、金属表面に吸着したメタン分子の微視的化学反応機構を「単一分子レベル」で明らかにすべく、ナノスケールでの振動分光を利用する探針増強ラマン分光（TERS）装置を独自開発し、メタン分子の低次元構造を初めて実空間で観察したことは極めて大きな研究成果であると評価されます。一方で、メタンの選択的解離反応とその機構解明については課題が残りましたが、それらに繋がる現象も得られており今後の発展が期待されます。

研究拠点が海外であることもあり、研究開始時は領域内でのコミュニケーションが若干難しかったようですが、実験、理論研究者との連携、積極的な他研究者への提言、日独合同シンポジウムの開催などを通して本研究領域の活性化に大きく貢献しました。さらに、由緒ある Gaede-Prize 賞（ドイツ物理学若手賞）受賞など、本研究領域で大きく成長した研究者の一人と高く評価します。

化学反応を原子レベルでとらえる技術はとても魅力的なものであり、触媒反応への適応は勿論のこと、エネルギー、材料創製など広く表面技術に展開できる汎用性の高いものであり、今後のさらなる活躍に期待しています。

7. 杉本 敏樹 研究者 「オペランド分光計測に基づくメタンの部分酸化還元光触媒反応場の創製と学理構築」

本さきがけ研究は、高温で起こるメタンの水蒸気改質反応を低温での光触媒反応で実現することを目標としたものであり、金属酸化物半導体と貴金属助触媒を組み合わせた触媒系を用いて、独自に開発したオペランド分光装置・評価系を構築し、光触媒反応の本質的な学理を追求しました。そのメカニズムの解明は独創的であり高く評価されます。メタン完全酸化の抑制、アルコールへの直接転換については一部課題を残していますが、反応機構について助触媒に関するいくつかの新しい仮説の提案がなされ、それらの検証を進めることで解決の糸口に繋がるものと思います。数多く得られた研究成果はしっかり整理し、トップジャーナルへの掲載を目指し、当該研究領域を世界レベルでリードする世界観を構築してほしいと思います。

加えて、現在は紫外領域の光を利用していますが、Z スキームの利用などを含めて可視光利用へ発展すると、近い将来、実用的な省エネルギープロセスとして注目されると思います。

さきがけ研究期間中に昇任・異動があり、少ない研究人員の中、独自のバイタリティと研究に対する高いアクティビティを活かし、共同研究の精力的な推進、国際シンポジウムの開催など、研究領域を力強く牽引することで研究者本人も大きく成長しました。

8. 中山 哲 研究者 「ナノスリット構造とハイブリッド化による in silico 触媒設計」

本さきがけ研究は、複雑な触媒反応に対し動力学的効果を含めた第一原理計算科学を用いて解析し、触媒設計に繋げる挑戦的な課題でした。特に、酸化セリウム/シアノピリジン触媒などにおいて触媒機能発現のメカニズムの説明、また固体酸化物触媒では予測モデルの説明などを行い、また、理論研究者として他の研究者との連携により個別の触媒系の理解に繋がった点は評価されます。一方で、目的の一つであった反応場としてのナノスリット構造に関する検討については、研究開始が遅れたこともあり、十分な成果には今一歩だったこと、多くの網羅的な理論計算により系統的な知見が得られましたが、メタンの活性化に直接繋がる方向性が明確に見えなかったようにも思います。計算科学は着実に進化・発展しており、複雑な現象の理解、さらには実験の及ばない条件下での反応予測、新たな触媒材料予測などへ繋がることが期待されています。引き続き、概念研究、実例計算など一歩一歩発展させていくことをお願いします。

研究環境においては少ない人数で高いレベルの研究を行い、さきがけ期間中に昇任・異動されたことは研究者自身の実力および成長の証左であると思います。今後、日本の理論化学を担う責任ある立場として、さ

らに幅広い研究協力体制を構築し、触媒化学において理論科学が先導するオピニオンリーダーとしての個の確立、さらにオリジナリティを前面に押し出した研究領域の確立を期待しています。

9. 藤枝 伸宇 研究者 「メタンを水酸化するバイオ電極触媒の開発」
本さきがけ研究は、メタンの水酸化反応において可溶性メタンモノオキシナーゼ（MMO）に着目し、反応に必要なタンパク質の探索、大腸菌に代表される生育菌での発現、高価な NADH を代替する還元剤供給法の開発を目指すものであり、MMO とシャペロニンを大腸菌内に発現することに成功し、プロパンなど低級アルカンの水酸化に成功したことは重要な成果であり、評価されます。一方で、目標とするメタンの水酸化については触媒能に関するデータ開示、考察すべき反応機構の説明が十分ではなく、また、NADH を必要としない電気化学的メディエータ用いるバイオ電極触媒の開発は今一歩のところです。加えて、研究は精力的に進めましたが、現時点での論文発表はなく、新規性が失われる前に成果の発表をお願いします。
研究の進め方においては、難度の高い課題を淡々とこなし、酵素の改良と in-site での反応追跡を短期間に進めました。少し自己に閉じた研究スタイルであるようにも感じますが、効果的な共同研究、連携をステップアップしてください。今後、新たなサイエンスを開拓するという視点での研究姿勢を貫き、ぶれることなく高いハードルの挑戦し、バイオ触媒からメタン活性化の将来性を語れる研究者になられることを期待しています。

１０. 松本 剛 研究者 「金属硫化物クラスター触媒によるメタンの直接的オレフィン化」
本さきがけ研究では、メタンの選択的部分酸化によるオレフィンやアルコールへの転換を目的とし、過剰酸化を抑制できると考えられる金属イオンと硫黄配位子からなる特異な金属硫化物クラスター触媒の可能性実証を目指しましたが、触媒の熱安定性などの点で当初の仮説検証が極めて難しく難航しました。研究計画を変更し分子触媒的利用にも挑戦しましたが、結果として今一歩であったように思います。しかしながら、研究を進めていく中で、極めて微量ではありますが、硫化物クラスターによるアルコールの生成の兆しを捉えたこと、また、最終年度、さきがけ専任研究者となり研究場所・所属を異動して仮説実証に努めたバイタリティは評価に値するものです。
真摯に研究に取り組む姿、一貫して金属硫化物クラスターに粘り強く取り組む姿勢はとても好感が持て、インパクトのある成果を出す上では大切なものと思います。さきがけで得られた研究成果を自信の視点で整理して良い論文に繋げて欲しいと思います。さきがけ研究で築いた広いネットワークも、今後、研究人生で活きてくるものです。論文などで学ぶことも大切ですが、自ら考え抜き、ご自身の専門性を更に高め、自主的・主体的に研究を進められるよう、今後の活躍に期待します。

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 2020 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
魚谷 信夫 元京都大学 特任教授
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 所長／基盤マテリアル事業本部技術開発総部 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、2020 年 3 月末現在。

（1）外部発表件数

	国　内	国　際	計
論　文	4	65	69
口　頭	101	75	176
その他	9	0	9
合　計	114	120	254

（2）特許出願件数

国　内	国　際	計
3	0	3

（3）受賞等
・石塚　智也
2018 年 4 月　第9回丸山記念研究奨励賞
・浦川　篤
2016 年 10 月　Fellow of the Royal Society of Chemistry
2017 年 7 月　Outstanding Young Researcher Award
2017 年 9 月　Publons Peer Review Award 2017
2018 年 9 月　Publons Peer Review Award 2018
2019 年 9 月　Publons Peer Review Award 2019
・小河　脩平
2018 年 2 月　石油学会平成 29 年度論文賞
2019 年 2 月　石油学会 2018 年度奨励賞
2020 年 1 月　触媒学会 2019 年度奨励賞
2020 年 2 月　石油学会 2019 年度論文賞
・菊川　雄二
2019 年 4 月　平成 31 年度文部科学大臣表彰　若手科学者賞
・熊谷　崇
2019 年 11 月　The Gaede-Prize 2020（ドイツ物理学会若手賞）
2020 年 2 月　The 3rd Heinrich Rohrer Medal–Rising Medal（日本表面科学会）
・杉本　敏樹
2018 年 3 月　第 12 回 PCCP Prize
2018 年 4 月　日本化学会第 98 回春季年会　優秀講演賞（学術）
2018 年 5 月　日本分光学会,奨励賞(2018)
2018 年 8 月　公益信託分子科学研究奨励森野基金(2018)
2019 年 9 月　第 12 回分子科学会奨励賞
2019 年 11 月　第 14 回日本物理学会若手奨励賞
・藤枝　伸宇
2019 年 3 月　日本化学会　第 99 回春季年会　第 33 回　若い世代の特別講演証
2019 年 3 月　日本農芸化学奨励賞
2019 年 4 月　長瀬研究振興賞

（4）招待講演
国際　32件
国内　28件

別紙

「革新的触媒の科学と創製」領域　事後評価実施　研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 （参加形態）	研 究 課 題 名 （研究実施場所）	現　職（2020 年 3 月末現在） （応募時所属）	研究費 （百万円）
石塚　智也 （兼任）	メタン酸化を指向した超分子酸化触媒の創製 （筑波大学）	筑波大学数理物質系 講師 （同上）	43
稲垣　怜史 （兼任）	電場印加触媒反応系中の半導体・絶縁体界面でのメタンの活性化とそれに続く化学品原料の選択合成 （横浜国立大学）	横浜国立大学大学院工学研究院 准教授 （同上）	40
浦川　篤 （兼任）	非定常操作による低級アルカンの酸化的アップグレード （デルフト工科大学）	デルフト工科大学化学工学専攻 教授 （カタルーニャ化学研究所）	37
小河　脩平 （兼任）	多電子レドックス触媒による電場中での低温メタン直接転換 （高知大学）	高知大学教育研究部 講師 （早稲田大学理工学術院）	37
菊川　雄司 （兼任）	環状バナデートによる特異的な酸化剤の活性化 （金沢大学）	金沢大学理工研究域 准教授 （同上）	38
熊谷　崇 （兼任）	局在プラズモン励起を介した触媒作用の微視的機構の解明 （フリッツ・ハーバー研究所）	フリッツ・ハーバー研究所グループリーダー （同上）	47
杉本　敏樹 （兼任）	オペランド分光計測に基づくメタンの部分酸化還元光触媒反応場の創製と学理構築 （分子科学研究所）	分子科学研究所物質分子科学研究領域 准教授 （京都大学大学院理学研究科）	44
中山　哲 （兼任）	ナノスリット構造とハイブリッド化による in silico 触媒設計 （東京大学）	東京大学大学院工学系研究科 教授 （北海道大学触媒科学研究所）	30
藤枝　伸宇 （兼任）	メタンを水酸化するバイオ電極触媒の開発 （大阪府立大学）	大阪府立大学大学院生命環境科学研究科 准教授 （大阪大学大学院工学研究科）	43
松本　剛 （専任）	金属硫化物クラスター触媒によるメタンの直接的オレフィン化 （東京工業大学）	東京工業大学科学技術創成研究院 研究員／科学技術振興機構 さきがけ研究者 （中央大学理工学部）	38

研 究 報 告 書

「メタン酸化を指向した超分子酸化触媒の創製」

研究タイプ:通常型
研究期間: 2016 年 10 月～2020 年 3 月
研 究 者: 石塚 智也

1. 研究のねらい

メタンなどの低級アルカンへの触媒的置換基挿入反応という困難な課題に対して、本研究では、以下の3つの方法(1)~(3)でアプローチした。(1)経済性の高さなどの観点から、O_2 を犠牲酸化剤に用いた酸化反応を行うための工夫として、触媒となる鉄錯体の配位子に、拡張したπ共役系を有するポルフィリン誘導体を利用した。拡張π共役配位子の低い酸化電位と、中心金属の酸化還元過程を利用して、O_2 を還元するのに用いる4電子を全て活性中心から供給することが狙いである。これによって、触媒サイクルにおける最も低い酸化状態($Fe^{II}(L)$: L = 配位子)から計算して、4電子酸化された酸化力の高い酸化活性種($Fe^{V}(O)(L^{\bullet+})$)を生成する計画だった。生体内酸化酵素であるシトクロム P450 などの酸化活性種の鉄中心は、+4 価であるとされているのに対して、本研究で生成させる計画の酸化活性種の鉄中心は+5 価である。この高い酸化力でメタンを酸化することを計画した。(2) O_2 を用いて基質を酸化する生体内酸化酵素では、酸化活性種である錯体の還元剤による活性化が必須であるが、これを避ける手段として、上述の酸化活性種($Fe^{V}(O)(L^{\bullet+})$)が、メタンを酸化して生成する化学種($Fe^{IV}(O)(L)$)と、メタン酸化の生成物であるメタノールを反応させて、始状態($Fe^{II}(L)$)に戻すことを計画した。これによって、O_2 の活性化に利用した4電子を、すべて基質の酸化で賄う高効率な反応が可能になる。このような反応を達成する鍵となるのも、酸化活性種が2電子還元されて生成する化学種が、十分な基質酸化活性を有する、Fe^{IV}=O 錯体となるように、適切にπ共役系が拡張したポルフィリン配位子の電位を制御することにある。(3)一般的な溶媒に対して溶解度が低いメタンが、高効率に触媒分子と接触できるように、酸化触媒となる錯体を構造壁として取り込んだ多孔質の MOF 構造を構築することを計画した。疎水性の拡張されたπ共役系触媒が構造壁となるため、メタンなどを高効率に取り込めると期待される。さらにメタンの酸化により生成する化合物は、メタンとは異なり高い親水性を有する。これを利用して、生成物を積極的に多孔質構造中から排出し、メタンへの官能基挿入反応で問題になる過官能基化を抑制する計画だった。

2. 研究成果

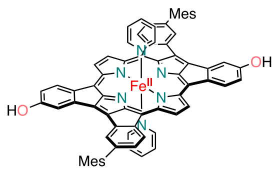
(1)概要

低い酸化電位を有する縮環ポルフィリン誘導体の鉄(II)錯体を酸素分子と反応させることで、得られる酸化活性種を、シクロヘキサンやメタンなどの基質と反応させた。さらに、有機基質を酸化した際の過剰酸化を抑制し、生成物選択性を向上させることを目指して、縮環ポルフィリン配位子に架橋配位部位となる置換基を導入した誘導体を合成し、MOF 構造の構築を行った。さらに研究を進める過程で、選択的なアトロプ異性体の制御を利用して形成された分子ケージ構造を有する錯体触媒の創製に成功した。

（2）詳細

研究テーマ A「四重縮環ポルフィリン鉄(II)錯体の合成と酸素に対する反応性」

本研究では、低い酸化電位を有する四重縮環ポルフィリン(QFP)誘導体の鉄錯体(**1**-Fe; Figure 1)と酸素分子との反応性を検討した。THF に溶かし、得られた溶液の吸収スペクトルを測定した後、O_2 (1 atm)雰囲気に置換したが、15 分以上経過しても吸収スペクトルには、わずかな変化しか認められなかった。しかし、そこに 0.19 M の H_2O を加えたところ、吸収帯の短波長シフトと吸光度の大幅な減少が観測された。この O_2 との反応で得られた中間体に、基質酸化活性があるかを確認するために、錯体 **1**-Fe の THF 溶液(16 mM)に、基質として dihydroanthracene (3.0 mM)を加え、298 K で O_2 (1 atm)雰囲気にした。ここに H_2O (0.19 M)を加えたところ、反応の進行を示す吸収スペクトルの変化が観測され、QFP 配位子に由来する吸収帯の減衰とともに、DHA の酸化に由来する anthracene の吸収が 340~400 nm の範囲に観測された(Figure 2)。吸光係数から求めた生成したアントラセンの濃度は 3.8 mM であり、**1**-Fe に対する収率は 24%だった。



1-Fe

Figure 1. 鉄錯体 **1**-Fe の構造

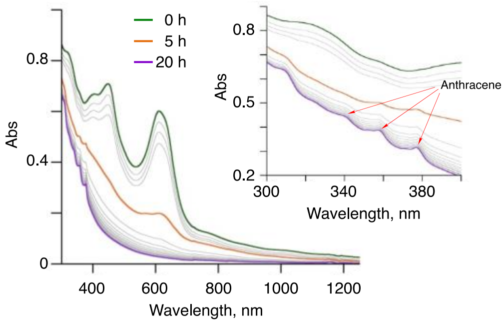
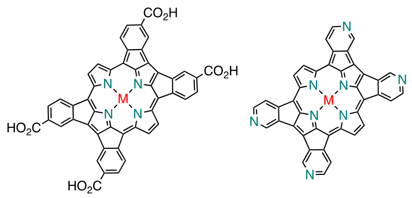


Figure 2. 酸素雰囲気下、水(0.19 M)を加えた THF 中において、**1**-Fe (16 mM)の存在下、dihydroanthracene を反応させた際の紫外可視吸収スペクトル変化

研究テーマ B「外周部に4つの配位サイトを有する四重縮環ポルフィリンの合成」

酸化触媒を構造壁に含む MOF 構造を構築するために、外周部に配位性部位を有する QFP 誘導体として、**2** および **3** を合成した(Figure 3)。QFP 誘導体 **2** は、メソ位アリール基のパラ位にメトキシカルボニル基を有するポルフィリン誘導体から、3ステップで合成した。また、縮環構造の外周部に直接、配位性のイミン窒素を有する QFP 誘導体 **3** の合成は、まず縮環反応の前駆体であるテトラピリジルポルフィリンのテトラブロモ体を中間体として合成し、そこから2ステップで縮環反応を行うことで達成した。



2 **3**

Figure 3. 架橋配位部位を有する QFP 誘導体 **2** および **3** の構造

得られた QFP 誘導体 **2** および **3** を用いて、MOF 構造を構築するために、種々の金属イオンを用いて Solvothermal 法による実験を行った(Table 1)。Table 1 に示した以外にも、様々な金属塩や溶媒、温度を試したが、ほとんどの実験条件で、MOF 構造の形成を示す PXRD パターンは観測されなかった。しかし、ポルフィリン **3** に対して、$Ni(OAc)_2\cdot 4H_2O$ を金属塩として用いた際(entry 5)に、Figure 4a に示す PXRD パターンが得られた。PXRD で MOF 構造を示唆するパターンが見られたので、次の検証として entry 5 で得られた固体の TG-DTA を測定し

Table 1. QFP 誘導体 **2** および **3** を用いた MOF 構造構築実験の一部

	QFP	Metal source[a]	Solvent[b]	Temperature	Rxn Time	Result[c]
1	**2**	$Cu(OAc)_2{\cdot}H_2O$	DMF	180 °C	12 h	×
2		$Fe(OAc)_2{\cdot}nH_2O$			12 h	×
3		$Ni(OAc)_2{\cdot}4H_2O$			12 h	×
4	**3**	$Cu(OAc)_2{\cdot}H_2O$			16 h	×
5		$Ni(OAc)_2{\cdot}4H_2O$			16 h	○
6		$Pd(OAc)_2$			16 h	×
7		$Zn(OAc)_2{\cdot}2H_2O$			12 h	×
8		$FeCl_2{\cdot}4H_2O$			12 h	×

[a] 10 equiv. [b] 1 mL. [c] ×: No low-angle signals in PXRD. ○: Low-angle signals observed in PXRD.

た。50 °C 付近に 3%ほどのわずかな重量減少(おそらく固体に含まれる溶媒の除去に由来する変化)があった後は、300 °C 付近まで plateau を示し、比較的安定な構造を形成していることが示された。そこで entry 5 で得られた固体の、N_2 ガスを吸着質に用いた BET 比表面積測定を行った(Figure 4b)。その結果、残念ながら、ほとんど N_2 ガスは吸着せず、N_2 を吸着できるような空孔が存在しないことが示された。MOF 構造を示す PXRD パターンが観察されたにもかかわらず、N_2 を吸着できるような空孔が形成されなかった理由として、狙い通りの層状の MOF 構造が構築できていたとしても、層間の空孔同士が連続細孔を形成するようには合っておらず、下の層の空孔を上の層の壁を形成している分子が埋めているなど、いくつかの可能性が考えられる。

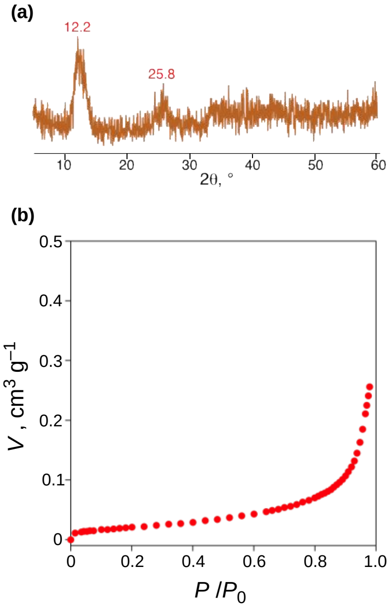
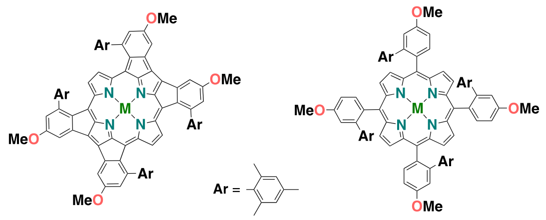


Figure 4. **3** と $Ni(OAc)_2$ の反応から得られた固体の PXRD (a)、および N_2 の吸着等温線(b)

研究テーマ C「アトロプ異性体の選択的制御を利用した分子ケージ構造を有する触媒分子の創製」

研究テーマ A で述べたように、Fe(QFP)錯体と O_2 の反応で得られる中間体は、安定性が低く、十分なキャラクタリゼーションができていなかった。そこで、立体的な保護や Fe-μ-オキソ錯体の生成を防ぐ目的で、Figure 5 に示す QFP 誘導体 **4** の合成を計画した。この過程で、目指す QFP 誘導体の原料である **5** (Figure 5)や、その金属錯体に関して、興味深い現象を発見した。メソ位アリール基のオルト位にメシチル基を有するポルフィリン **5** には、ポルフィリン面に対するメシチル基の配向に基づく4種類のアトロプ異性体が存在する。合成直後には、αααβ体とαβαβ体の混合物として得られ、その存在比はαααβ : αβαβ = 2 : 1 だった。一方、そのア



4

5 (**M** = 2H)
6 (**M** = Zn)
7 (**M** = $Fe^{III}Cl$)

Figure 5. QFP 誘導体 **4** および、その原料分子 **5** の構造

トロプ異性体の混合物を、$CDCl_3$ 中、60 °C で 40 時間ほど加熱すると、αααα：αααβ：ααββが、ほぼ 6：3：1 の混合物へと変化した。主生成物として得られた **5**-ααααは、シリカゲルカラムにより単離した。また **5** の亜鉛錯体である **6** を合成し、この錯体のアトロプ異性体の選択的生成も検討した。**6** の異性体混合物を $ClCH_2CH_2Cl$：MeOH = 1：2 (v/v)混合溶媒中、還流すると次第に結晶が析出してきた。20 時間、撹拌後に析出した結晶をろ過して、^1H NMR スペクトルを測定したところ、結晶中には **6**-ααααしか含まれていないことが判明した(単離収率 87%)。すなわち **5** よりも **6** の方が、より簡便かつ高効率に、αααα異性体へと収斂させることが可能になった。

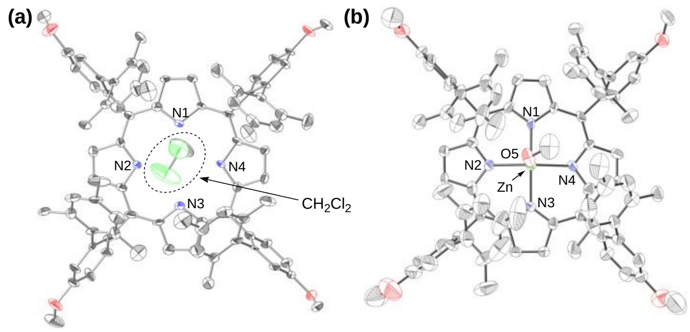


Figure 6. **5**-αααα (a)および **6**-αααα (b)の結晶構造

得られた **5**-ααααを、CH_2Cl_2/MeOH やベンゼン/MeOH 溶媒から再結晶すると、それぞれ Mes 基に囲まれた疎水性空間に CH_2Cl_2 や、ベンゼンを1分子含む結晶構造が得られた(Figure 6a)。一方、**6**-ααααを $CHCl_3$/ MeOH から再結晶して得られた単結晶を X 線構造解析すると、メシチル基で囲まれた疎水性空間に、中心の亜鉛に配位した MeOH が包接されていた(Figure 6b)。さらに **5**-ααααおよび **6**-ααααの結晶を利用して、メタンなどの気体や、溶媒蒸気の吸着特性を検討した。その結果、真空処理した **5**-ααααの結晶は、室温で 1 分子あたり 2.5 分子のベンゼンを吸着し、また 112 K で 1 分子あたり 1 分子の CH_4 を吸着することが示された。また、真空処理した **6**-ααααの結晶は、室温で 1 分子あたり 3 分子のベンゼンを吸着し、78 K で一分子あたり2分子の CO_2 を吸着することが示された。

また **5**-ααααと臭化鉄(II)を反応させた後、空気下で撹拌することで、Fe^{III}-Cl 錯体、**7**-ααααを合成し、X 線結晶構造解析に成功した(Figure 7)。**7**-ααααを触媒に用い、CH_3CN 中で H_2O_2、*t*-BuOOH、*m*CPBA の3種類を、それぞれ酸化剤として加え、シクロヘキサンの酸化を試みたところ、H_2O_2 を酸化剤に用いた時だけ、酸化生成物としてシクロヘキサノンが検出された。用いた酸化剤に対する収率は 66%だった。さらに **7**-ααααの CD_3CN 溶液に H_2O_2 を加え、10 気圧の CH_4 雰囲気下で CH_4 の酸化反応を行った。6時間の反応後に ^1H NMR スペクトルを測定したところ、酸化生成物として MeOH とギ酸が観測され、酸化剤に対する収率はそれぞれ 1.3%および 1.4%だった。

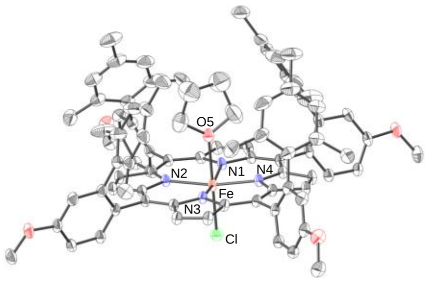


Figure 7. **7**-ααααの結晶構造

3. 今後の展開

四重縮環ポルフィリンの鉄錯体が O_2 存在下で、基質酸化活性を有すること、および架橋配位部位を導入した四重縮環ポルフィリンが、MOF 構造を構築できる条件を一例ながら見つけら

れたことから、今後は四重縮環ポルフィリンの鉄錯体で形成されたMOF構造を構築し、O_2を犠牲酸化剤にし、MOF に対する基質の吸着と、生成物の積極的排出を利用した、高い生成物選択性を有する触媒反応へ展開する。より実用性の高い触媒を調製するために、四重縮環ポルフィリンの中心金属や、MOF を構築するための架橋金属を最適化する。

さらに選択的アトロプ異性化を介した基質捕捉サイトを有する分子触媒は、ガス状基質の酸化や、それ以外にも、エネルギー変換や環境浄化技術に利用できるような小分子の触媒的変換反応に応用していく。その際には、目的の反応に合わせて配位子や中心金属を精密に制御する必要がある。

4. 自己評価

当初、計画していた研究目的である MOF 構造を有する錯体触媒によるメタンの酸化反応は、今のところ十分な成果が得られていない。しかし、基質捕捉サイトとしての分子ケージ構造を有する錯体触媒を合成することに成功した。アトロプ異性体の選択的な制御を利用した分子ケージの構築や、複数の性質の異なる金属配位サイトを有する二量化錯体など、他の錯体触媒とは異なる設計指針に基づく、独自性の高い研究成果だと自負している。これらの研究も全て、偶然の結果に助けられた部分もあるが、本さきがけ研究で目指した方針があればこそ達成できたものである。

研究は、筑波大学数理物質科学研究科の学生延べ4名の助けを得て進めた。また領域内の熊谷研究者、稲垣研究者、野村 AD との共同研究を行いながら進めた。また東京大学の内田さやか准教授（「超空間制御」領域さきがけ研究者）とも、ガス吸着実験などで共同研究を進めてきた。また、研究費は、空気中で不安定な材料を取り扱うためのグローブボックスの購入の他に、これまでにMOFなどの固体材料をキャラクタリゼーションする装置を、ほとんど保有していなかったことから、そのような目的の装置を購入することに使用した。特に追加支援を元に、TG-DTA や BET 比表面積測定装置を購入し、研究を進める上で非常に役立っている。

研究の波及効果としては、基質捕捉サイトを有する分子ケージを持つ分子触媒の新しい設計指針を示したことで、今後、反応速度の向上や生成物選択性の改善に対する効果を十分に示せれば、関連分野からの大きな注目を集めることができると考えられる。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. T. Ishizuka,* K. Komamura, Y. Saegusa, S. Tanaka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima,* "Iron Complex of a Quadruply Fused Porphyrin: Synthesis, Structure and Redox Properties", *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2020**, *24*, 252-258 (DOI: 10.1142/S1088424619500846).
2. T. Ishizuka, S. Okawa, H. Ochiai, M. Hashimoto, K. Ohkubo, H. Kotani, M. Sadakane, S. Fukuzumi, T. Kojima,* "A Supramolecular Photocatalyst Composed of a Polyoxometalate and a Photosensitizing Water-Soluble Porphyrin Diacid for Oxidation of Organic Substrates in Water", *Green Chem.* **2018**, *20*, 1975-1980 (DOI:

10.1039/C8GC00295A).

3. Y. Saegusa, T. Ishizuka,* T. Kojima,* “Substituent Effects at the □-Positions of the Nonfused Pyrroles in a Quadruply Fused Porphyrin on the Structure and Optical and Electrochemical Properties”, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1106-1115 (DOI: 10.1021/acs. inorgchem.7b02551).
4. Y. Saegusa, T. Ishizuka,* Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima*, “NH Tautomerism of a Quadruply-Fused Porphyrin: Rigid Fused Structure Delays the Proton Transfer”, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 316-327 (DOI: 10.1021/acs.jpcb.7b10945).
5. Y. Saegusa, T. Ishizuka,* Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima*, “Acid-Base Properties of a Freebase Form of a Quadruply-Ring-Fused Porphyrin—Stepwise Protonation Induced by Rigid Ring-Fused Structure”, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 322-330 **(**DOI: 10.1021/acs. joc.6b02419).

（2）特許出願

研究期間累積件数： 2 件（公開前の出願件名については件数のみ記載）

1.
発　明　者： 小島隆彦、下山祥弘、石塚智也、小谷弘明
発明の名称： 酸化触媒、ハロゲン化芳香族化合物の酸化分解方法
出　願　人： 筑波大学
出　願　日： 2018/2/28
出 願 番 号： 特開 2019-147143

2.
発　明　者： 小島隆彦、下山祥弘、石塚智也、小谷弘明
発明の名称： 有害芳香族化合物の分解方法
出　願　人： 筑波大学
出　願　日： 2017/2/24
出 願 番 号： 特開 2018-138082

（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）

招待講演

1. T. Ishizuka, Y. Saegusa, T. Kojima, “Substituent Effects on Structures of Quadruply Fused Porphyrins and Lewis Acidity of Its Metal Centers”, International Congress on Pure and Applied Chemistry 2019, August 2019, Yangon, Myanmar.
2. T. Ishizuka, Y. Saegusa, T. Kojima, “Synthesis and Chemical Characteristics of the Freebase Forms of Quadruply Fused Porphyrins”, International Congress on Pure and Applied Chemistry 2018, March 2018, Siem Reap, Cambodia.
3. 石塚智也、「四重縮環ポルフィリンの合成と性質」、「分子技術」シンポジウム、2018 年 1 月、金沢（日本）
4. T. Ishizuka, K. Komamura, Y. Saegusa, T. Kojima, “Iron Complexes of a Quadruply Fused Porphyrin: Synthesis, Structure and Redox Properties”, Asian

International Symposium on Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry, Mar. 2017, Yokohama, Japan.

受賞

1. 2018 年 4 月　第9回丸山記念研究奨励賞

研 究 報 告 書

「電場印加触媒反応系中の半導体・絶縁体界面でのメタンの活性化とそれに続く化学品原料の選択合成」

研究タイプ：通常型
研究期間： 2016 年 10 月～2020 年 3 月
研 究 者： 稲垣 怜史

1．　研究のねらい

メタン転換には，低温で高活性なプロセス，総合的にエネルギー効率が高いプロセスが求められる。これまで非在来型プロセスとして，電気化学的手法，プラズマ利用，マイクロ波利用，光触媒反応などが提案されている。その中で本研究では投入する電気エネルギーが大幅に低減されている「電場印加触媒反応（catalytic reaction in an electric field; CREF）」に注目している。メタンの酸化カップリング（OCM）によるエチレンの選択製造は化成品原料を得るのに適した反応である。CREF 系での OCM に La 酸化物系触媒を適用することで，150℃程度の低外熱条件でエチレンを得られるとの報告がある。特に絶縁体である La_2O_3 に Sr をドープしていくと電気伝導率が向上し半導体性を帯びてくることで，反応系中での放電が起こらなくなり，CREF 系での OCM 活性が向上することが報告されている。この研究成果を踏まえると，CREF 系に適用できる触媒材料は半導体に限られている。一方，化成品原料としてはエチレンのみならず，プロピレンも重要である。エチレンからプロピレンを得る反応（ETP 反応）はゼオライト触媒のブレンステッド酸点を活性点として 400℃以上で進行しうる。そのため，OCM 反応を経て生じたエチレンをその場でプロピレンへの転換する触媒プロセスは今後の社会需要に対応するためにも重要なプロセスである。ただしゼオライトは典型的な絶縁体であるため，CREF 系に適用するのは難しい。

そこで本研究では，この固体酸触媒としてゼオライトを取り上げ，TiO_2 ナノ粒子との複合化により，①半導体・絶縁体界面での活性酸素種の生成および続くメタンの活性化を実現し，②ゼオライトの固体酸触媒能によるエチレンからプロピレンへの高選択合成を組み合わせることで，メタンを原料とするワンパスでの化成品原料（プロピレン）合成の触媒反応系の構築をねらいとした。これらの反応を実現するには，絶縁体のゼオライトと半導体の TiO_2 粒子との core-shell 型触媒の構築が鍵となる。この設計には，高機能セラミックス合成で工業的に実用されている粉体プロセス装置の一つである「乾式微粒子分散複合化装置（powder composer）」を活用し，ケミカル処理のみでは達成し得ない，core-shell 構造からなる複合化触媒粒子を調製する。

2.　研究成果

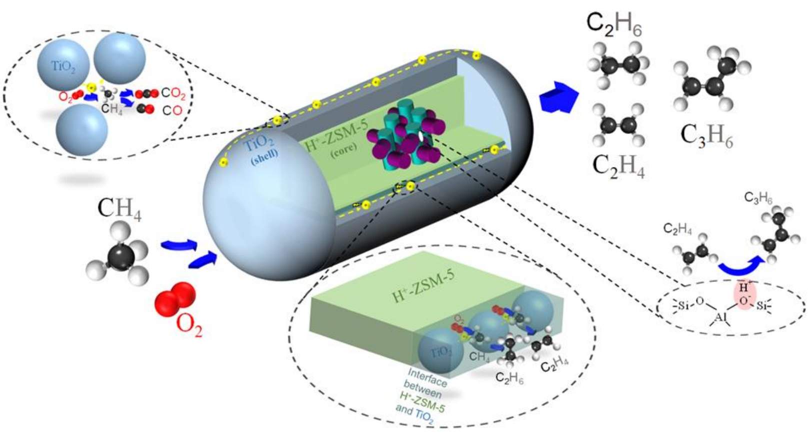
（1）概要

電場印加触媒反応（CREF）系で OCM が起こり，続く ETP 反応が進行しうる触媒として，TiO_2/ZSM-5 ゼオライト複合化触媒を設計・構築し，メタンからプロピレンが得られることを実証した。

TiO_2 単独では CREF 系で OCM はまったく進行せず，わずかな生成物は CO と CO_2 である。しかし ZSM-5 ゼオライトと複合化することで初めて OCM 活性を発現し，エタン・エチレンが生成した。ここで ZSM-5 ゼオライトは， ETP 反応に最も優れた固体酸触媒の1つであるために本系に適用した。ZSM-5 はその骨格に Al を含むので，架橋性水酸基，[≡Si-O(H)-Al≡]がブレンステッド酸点として寄与する。一方，同一の骨格構造をもつが Al を全く含まない silicalite-1 では，ETP 反応が進行しない。すなわち，OCM で生じたエチレンを ZSM-5 のブレンステッド酸点上でプロピレンへと転換することが可能である。

TiO_2/ZSM-5 ゼオライト複合化触媒を用いた CREF 系での OCM では，メタンの転化率の増加とともに触媒層の温度の上昇が認められた。この温度上昇は発熱反応である OCM の進行に伴うものであり，150℃から 400℃まで温度が上昇した。400℃は ZSM-5 で ETP 反応（この反応は吸熱反応である）を進行させ得るのに十分な温度であり，この複合化触媒で OCM と ETP が逐次的に進行しうることを実証した。

OCM 反応に注目すると，TiO_2 単独ではほとんどその活性を示さないが，TiO_2/ZSM-5 複合化触媒では OCM 活性を示す。また TiO_2/silicalite-1 複合体，TiO_2/アモルファスシリカ複合体でも同様の OCM 活性を示すことを確かめている。これらのことから TiO_2 とシリカの界面近傍で OCM が進行するものと推測される。なお O_2 非共存下ではメタンがまったく活性化されないことも確かめている。そこで $^{16}O/^{18}O$ 同位体交換試験を行ったところ，電場印加条件下では TiO_2/ZSM-5 中の TiO_2 の格子酸素（^{16}O）と $^{18}O_2$ ガスとの間で交換反応が起こり，$^{16}O^{18}O$ が生成することを突き止めた。TiO_2 表面を移動する電子がゼオライトとの界面近傍で O_2 を活性化し，そこで生じた活性酸素種がメタンから H を引き抜き，メチルラジカルどうしのカップリングが進行してエタンが生じる反応パスを提案するに至った。



（2）詳細

研究テーマ A「TiO_2/ゼオライト複合化粒子の調製」

まず，ゼオライトと複合化するシェルとなる半導体粒子の選定を行った。これは電場印加触媒反応（CREF）系での OCM 活性試験を行い評価した。候補として ZrO_2，TiO_2，CeO_2，WO_3，SnO_2（序列は電気伝導率の低い順）を選定した。OCM 活性試験の結果を表 1 に示す。ここではメタンの転化率が最も低い TiO_2 を選ぶこととした。なお ZrO_2 では電気伝導率が低すぎるため，8 mA の電流を通じた際にも放電現象がおこり続けた。一方，TiO_2 およびその他の酸化物では安定した電流値・電圧値で反応を実施できた。

表 1 各酸化物での CREF 系での OCM 活性試験

Catalyst	Weight of catalyst	Input current	Voltage	Temp.*	Conversion (%)		Selectivity (C-%)				
	(mg)	(mA)	(kV)	(ºC)	CH_4	O_2	CO	CO_2	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2
ZrO_2	100	8.0	0.7	501	40.0	96.6	32.3	58.2	2.7	6.0	0.8
TiO_2	**100**	**8.0**	**0.4**	**307**	**1.7**	**2.6**	**86.0**	**8.8**	**4.3**	**0.9**	**<0.1**
CeO_2	100	7.2	0.3	284	6.8	7.0	9.2	87.4	1.5	1.5	0.5
WO_3	150	8.0	0.3	275	4.0	4.3	62.2	4.4	4.9	6.9	21.6
SnO_2	100	8.0	0.4	313	2.4	6.6	3.3	88.9	5.3	2.6	<0.1

Furnace temperature, 150 ºC; CH_4:O_2:Ar = 25:15:60 cm^3 (SATP) min^{-1}.
*Catalyst bed temperature measured using a thermocouple.

次に，絶縁体のゼオライトと半導体の TiO_2 粒子との core-shell 型触媒の調製方法を検討した。ゼオライトには，固体酸触媒として ethylene-to-propylene (ETP) 反応の活性が非常に高い ZSM-5 ゼオライトを選定した。TiO_2 ナノ粒子は市販品（シグマ・アルドリッチ，粒径 50～100 nm）を用いた。Core-shell 構造体を得るために，「乾式微粒子分散複合化装置（powder composer）」を用いることとした。この装置は，高機能セラミックス合成で工業的に実用されている粉体プロセス装置の一つである。その機構は，容器内のブレードが数千 pm で高速に回転する際に，ブレードと壁面の隙間（1 mm）に入り込んだ大粒子と小粒子がブレードからのせん断力によって大粒子の表面に小粒子が接合していき，コーティングが実現しうるものである。

Powder composer を用いて調製した TiO_2/ZSM-5 試料の断面 SEM/EDS 像を図 1 に示す。この粒子は TiO_2 と ZSM-5 の重量比が 1:1 の試料である。二次電子像（SEI）では，コントラストの濃い部分が粒子の中心部にあり，コントラストの薄い部分が粒子の外側を覆っている様子が見られる。ZSM-5 ゼオライトはアルミノシリケートであるので，コントラストの濃い部分には Si，コントラストの薄い部分には Ti が存在していることが示唆されている。この視野の EDS マッピング像を見比べると，粒子の中心に Si が，粒子の外層に Ti が偏在していることが確認できた。

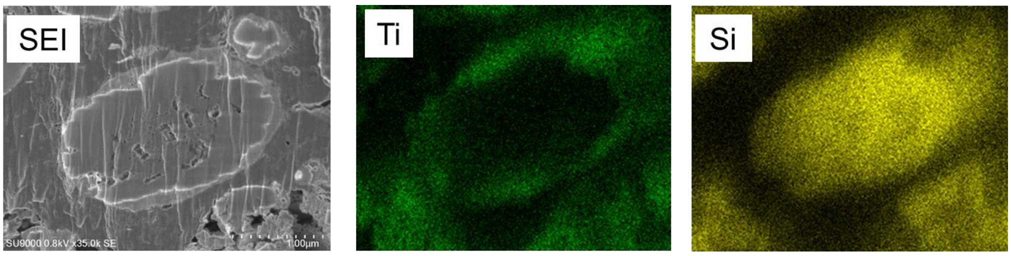


図 1. TiO_2/ZSM-5(1:1) の二次電子像と EDS マッピング像（Ti および Si）.

この試料調製で TiO_2 量を段階的に減らしていったところ，TiO_2：ZSM-5 = 0.4:1.0（重量比）では TiO_2 で覆われた ZSM-5 粒子を得ることができたが，TiO_2:ZSM-5 = 0.2:1.0（重量比）となると，ZSM-5 粒子の表面が露出している箇所があり，すなわち TiO_2 で覆い切れていないことがわかった。TiO_2 ナノ粒子のモノレイヤーで ZSM-5 粒子を覆うための必要量は，TiO_2/ZSM-5 = 0.1 程度であるため，この powder composer を用いた調製ではモノレイヤーでの被覆という精密制御は難しく，TiO_2 ナノ粒子のマルチレイヤーでの被覆となる。

調製した TiO_2/ZSM-5 の X 線回折では，TiO_2，ZSM-5 いずれでも結晶性が損なわれていなかった。また窒素吸脱着等温線の測定を行い，ZSM-5 ゼオライトの結晶構造に由来するミクロ孔容積を調べると 0.15 cm^3 (g-zeolite)$^{-1}$ となり，ZSM-5 そのもののミクロ孔容積とほとんど変わりがないこと，また窒素分子が通り抜けられる空隙が TiO_2 層に多数，存在していることが明らかとなった。

調製した TiO_2/ZSM-5 を電場印加せずに，400℃での ETP 反応を実施した。ZSM-5 のみでの反応結果（エチレン転化率 80%）と比べると，エチレンの転化率は 40%とやや劣るものの，複合化触媒でも ETP 反応が十分進行し，プロピレンは 15%の収率で得られた。すなわち，複合化処理を経ても ZSM-5 ゼオライトの固体酸性質は損なわれていないことがわかった。

研究テーマ B「TiO_2/ゼオライト複合化触媒による電場印加触媒反応系での OCM 反応」

TiO_2 と ZSM-5 を 1:1 の重量比で調製した TiO_2/ZSM-5 複合化粒子を用いて CREF 系での OCM を実施した。この粒子でも放電が起こらずに安定した電場を形成することができた。一方，TiO_2/ZSM-5 = 0.2 と TiO_2 を減らした試料では放電が連続的に起こり，安定した電場を形成できなかった。すなわち，ZSM-5 を TiO_2 ナノ粒子のマルチレイヤーで覆うことが本系には必須であることが確かめられた。表 2 に反応結果を示す。電流値 8 mA で，メタン転化率 18.4%となり，選択率は CO = 64.2%，CO_2 = 3.4 %と部分酸化および完全酸化の生成物を抑制でき，エタン = 8.5%，エチレン = 15.7%，アセチレン = 6.5%に加えて，プロピレン = 1.7%の生成が確認できた。収率換算ではプロピレン 0.32%とわずかではあるものの，プロピレンの生成を確認できたことは革新的であると言える。なお CREF 系ではなく外部加熱のみにより反応系では，450℃では メタンの転化率 0.1%とほとんど反応は進行せず，生成物は CO(90.3%)，CO_2(9.7%)であった。また 900℃まで温度を上げるとメタンの転化率 16.9%まで向上するものの，依然として CO，CO_2 が主生成物であった。このことからこの複合化触媒は CREF 系で OCM を進行させる機能を発現することが明らかとなった。

表 2 TiO_2/ZSM-5(1:1)での電場印加の有無の比較

Reaction conditions	Preset Temp. (ºC)	Input current (mA)	Temp.* (ºC)	Conversion (%) CH_4	Selectivity (C-%) CO	CO_2	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_3H_6	Yield (C-%) C_3H_6
Without EF	450	-	463	0.1	90.3	9.7	0	0	0	0	0
	600	-	612	0.2	93.0	7.0	0	0	0	0	0
	750	-	758	2.4	91.0	7.7	1.1	0.2	0	0	0
	900	-	901	16.9	84.9	11.0	1.5	2.5	0	0	0
With EF	150	6.0	417	11.3	58.4	2.7	13.6	15.1	7.8	2.5	0.28
	150	8.0	432	18.4	64.2	3.4	8.5	15.7	6.5	1.7	0.32

Weight of catalyst, 100 mg; CH_4:O_2:Ar = 25:15:60 cm^3 (SATP) min^{-1}.
*Catalyst bed temperature measured using a thermocouple.

研究テーマ C「TiO_2/ゼオライト複合化触媒での活性酸素種の検討」

TiO_2/ZSM-5 複合化触媒上に生じていると考えられる活性酸素種の性状を調べるために，O_2，CH_4の逐次供給による反応を実施した。6 mA の定電流を流したまま，最初にO_2+Arを所定時間供給し，その後，素早く Ar のみの供給に切り替えた後，30 秒以内に CH_4+Ar の供給に切り替えてから，30 秒おきに生成物をサンプリングして反応結果を得た。その結果，60 秒後ではメタン転化率 7.6%が得られ，その後 5.7%，4.1%，0.3%と低下していくことがわかった。すなわち，電場印加している限り，活性化された酸素種が TiO_2/ZSM-5 表面に留まっており，これによって CH_4 が活性化されると考えられる。ただし，O_2 供給後に電流を 0 にしてから再び電場をかけて CH_4を供給した場合にはまったく反応が進行しなかったことから，電場印加を継続することが活性酸素種を留めておくことに寄与していると考えられる。

続いて TiO_2 表面での O_2 の活性化の様子を調べるために，$^{18}O_2$ 同位体を用いた実験を行った（図 2）。TiO_2/ZSM-5 を用いた系では，150℃で触媒層に $^{16}O_2$ を流通しておき，次に $^{18}O_2$ の流通に切り替えた。電場を印加していない場合には $^{16}O^{18}O$ の生成は確認できなかった。一方，ここに電場を印加すると（6 mA），$^{16}O^{18}O$ が生成し，電場を印加している間は継続的に生成した。電場を切ると $^{16}O^{18}O$ は生じなくなった。続いて $^{16}O_2$ の流通に切り替えて再び電場を印加すると，$^{16}O^{18}O$ の生成が確認できた。これらのことから，電場印加下に $^{18}O_2$と TiO_2 の格子内の ^{16}O との交換が起こること，また $^{18}O_2$ 流通時には TiO_2 の酸素空孔に ^{18}O として取り込まれる可能性があること，が示唆された。この現象は電場を印加せずに 800℃で触媒層を加熱した際にも起こった。TiO_2 表面での酸素の活性化のメカニズムは，電場印加でも高温加熱でも同一である可能性が示唆された。

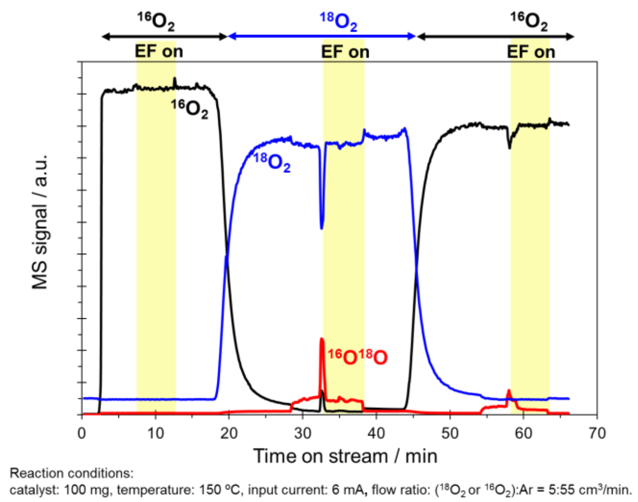


図 2. TiO_2/ZSM-5 での電場印加時の $^{18}O_2$/$^{16}O_2$ 交換試験.

3.　今後の展開

本研究では TiO_2/ZSM-5 複合化触媒での界面近傍での電子による酸素の活性化が重要な役割を担うことが明らかとなった。今後の研究として，高比表面積化した TiO_2 に Si をドーピングすることによって，TiO_2 粒子表面に微視的な TiO_2 と SiO_2 との界面を形成し，電子による酸素活性化サイトの構築を進め，活性点の実証を進めていく。

4.　自己評価

研究着手から研究目的は，低温で OCM と ETP を経てメタンからプロピレンを得る触媒反応系を実現することであり，本研究で調製した TiO_2/ZSM-5 ゼオライトのコア-シェル型複合化触媒を電場印加触媒反応系に適用することでメタンからプロピレンを得られることを実証した。

この成果に至るまでの研究の実施体制はさきがけ研究者自身に加えて，博士課程後期学生 1 名，博士課程前期学生 2 名（通算），研究補佐員 1 名で進めてきた。博士課程後期学生にはさきがけ研究者と密に連携した研究を進めてもらうことで，学生自身の成果ともなる投稿論文を出すことができ，教育的な効果も挙げている。また博士課程前期学生の 1 名にはメチルラジカルの振る舞いを探求する研究を進めてもらい，もう 1 名には新たな触媒材料としてメソポーラスシリカアチタニアの調製から着手してもらうことで，第2の触媒材料の開拓も進められている。研究費執行状況は良好であり，当初の計画通り，大型装置（EDS 搭載 SEM および高精度ガス吸着測定装置）を導入し，触媒試料の形態・組成分析を行い，また様々なガス吸着測定を行うことで触媒材料の多孔質構造を明らかにする検討を進めている。また研究開始時には予定していなかったメチルラジカルの検討に際しては加速予算を活用して専用の試料セルを製作して活用することで低温でのメチルラジカルの振る舞いを分光学的に調べている。

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，既存の熱による触媒反応系とは異なる新たな触媒反応系として，電子を活用する触媒反応系を提案し実証していることは今後の触媒反応のあり方を変える成果であり，科学技術の進展への波及効果は高い。また本研究で得られた OCM と ETP の反応成績は社会実装にはほど遠いものであるが，メタンをエネルギー源としてではなく化学品原料として活用するために，部分酸化（CO，H_2 製造）ではない別ルートとして低温での OCM 反応を実証したことで，社会への波及効果も高いと考えている。また触媒調製において，これまでのケミカル合成によらず，日本が世界の中で先導している高機能セラミックス合成で工業的に実用されている粉体プロセス装置を適用することで，新たな触媒調製法の提案・実証したことも，日本の産業界のパラダイムシフトに貢献しうる成果である。

5．　主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. Q. Han, A. Tanaka, M. Matsumoto, A. Endo, Y. Kubota, S. Inagaki, RSC Adv, 2019, 9, 34793-34803, DOI: 10.1039/c9ra06927e
2. N. Nakazawa, Y. Yoshida, S. Inagaki, Y. Kubota, Micropor. Mesopor. Mater., 280, 66-74 (2019). DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.01.004
3. S. Inagaki, S. Park, H. Yamazaki, J.N. Kondo, Y. Kubota, Micropor. Mesopor. Mater., 272, 16-23 (2018). DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.06.001
4. N. Nakazawa, T. Ikeda, N. Hiyoshi, Y. Yoshida, Q. Han, S. Inagaki, Y. Kubota, J. Am. Chem. Soc., 139 (23), 7989-7997 (2017) DOI: 10.1021/jacs.7b03308

（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：稲垣怜史，窪田好浩，韓喬，田中敦大

発明の名称：メタンの酸化カップリング反応に用いられる触媒及びその製造方法，並びにメタンの酸化カップリング反応方法及び酸化カップリング反応装置

出　願　人：横浜国立大学
出　願　日：2017/7/25
出 願 番 号：特願 2017-143693

（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】

「電場印加条件下 OCM 活性を示す TiO_2/ZSM-5 複合触媒上での O_2 種の挙動」, 韓　喬, 森元駿介, 窪田好浩, 稲垣怜史, 第 124 回触媒討論会, 3J09; 2019 年 9 月 20 日, 長崎

「メソポーラス構造の TiO_2-SiO_2 コンポジット触媒を用いる電場印加条件下でのメタンの酸化カップリング」, 森元駿介, 韓　喬, 窪田好浩, 稲垣怜史, 第 124 回触媒討論会, 3J10; 2019 年 9 月 20 日, 長崎

「Oxidative coupling of methane over TiO_2/ZSM-5 composite catalyst with the assistance of electric field」, Q. Han, S. Morimoto, A. Tanaka, Y. Kubota, S. Inagaki, EuropaCat 2019, B.1.153; 2019 年 8 月 21 日, Aachen, Germany

【学生優秀講演賞】「コアシェル構造を有する TiO_2/zeolite による電場印加条件下でのメタン転換」, 韓　喬, 田中敦大, 窪田好浩, 稲垣怜史, 第 122 回触媒討論会, 3H11; 2018 年 9 月 28 日, 函館

「ZSM-5 ゼオライトの細孔内に捕捉されたメチルラジカルの挙動」, 田中敦大, 韓　喬, 窪田好浩, 稲垣怜史, 第 122 回触媒討論会, 3H12; 2018 年 9 月 28 日, 函館

研　究　報　告　書

「非定常操作による低級アルカンの酸化的アップグレード」

研究タイプ：通常型
研究期間：　2016 年 10 月～2020 年 3 月
研 究 者：　浦川　篤

1.　研究のねらい

本研究では、反応熱により制御の困難なメタンの酸化カップリング反応において、時間・空間分解能を持つ Operando 分光法や可視化を最大限に利用し、触媒活性点・活性種のダイナミクスを明らかにし、さらに反応器内の温度・気相化学種濃度の分布を調べることで触媒材料や定常・非定常プロセスの合理的設計を行うことを目的とした。

特に反応雰囲気を周期的に変化させる非定常操作により、メタンの格子酸素との反応性を理解し、カップリング反応に有利な反応場を創出し、選択性を飛躍的に向上させることを期待した。酸化・還元的な反応雰囲気を意図的に利用することや、添加物を利用することで、表面反応や発熱反応の制御を行い、化学工学・触媒化学的に熱力学的障壁を克服することで完全酸化反応の抑制をねらった。

2.　研究成果

（1）概要

メタンの酸化的アップグレード反応、特に活性制御の困難な酸化的カップリング反応の活性・目的生成物（エチレン、エタン）選択性を決定する要素の理解と活性向上を大きな目的とした。具体的には、(A)触媒活性点や触媒反応器中の濃度、温度、触媒構造の時空間的勾配を理解し、合理的設計を行うための反応活性試験装置や分析手法の確立、そして(B)メタンと酸素が気相中に同時に存在しないような非定常操作を利用することで、表面酸素種といった触媒活性点の理解と選択性の向上を狙い研究を進めた。酸化反応に特徴的な急激な温度・濃度勾配が存在することが明らかとなり、濃度勾配から示唆された反応メカニズムをもとに新たな触媒系の設計を行い、活性を向上させることに成功した。

（2）詳細

研究テーマ　A 「濃度、温度、触媒構造の時空間的勾配の理解」

本研究では定常・非定常操作（例えばメタン、酸素、不活性ガスの任意的な反応器への流入）が可能、かつ触媒反応器内の濃度・温度勾配や触媒状態の観察を可能にする反応装置を開発した（図１）。この装置ではアルカン、酸素、そして不活性ガスのいずれか（非定常操作）、またはその混合ガス（定常操作）の流入が電気バルブ制御により可能である。流出ガスは質量分析（MS）によりミリ秒単位、赤外分析（IR）により１～５秒程度の時間分解能で定性・定量分析が行うことができ、またガスクロ（GC）を使用し検量を行い定量性を高めた。バルブや分析装置、そして温度やガス流量といった反応条件は、すべて LabVIEW による自動的制御を行うことができる。特に非定常条件でメタン、酸素そしてその間に不活性ガスを流入させるような実験では、それぞれの気相雰囲気の長さや繰り返し回数の設定、そしてガス分析をバルブ切り替えと

同期させて実験を行うプログラムを開発した。

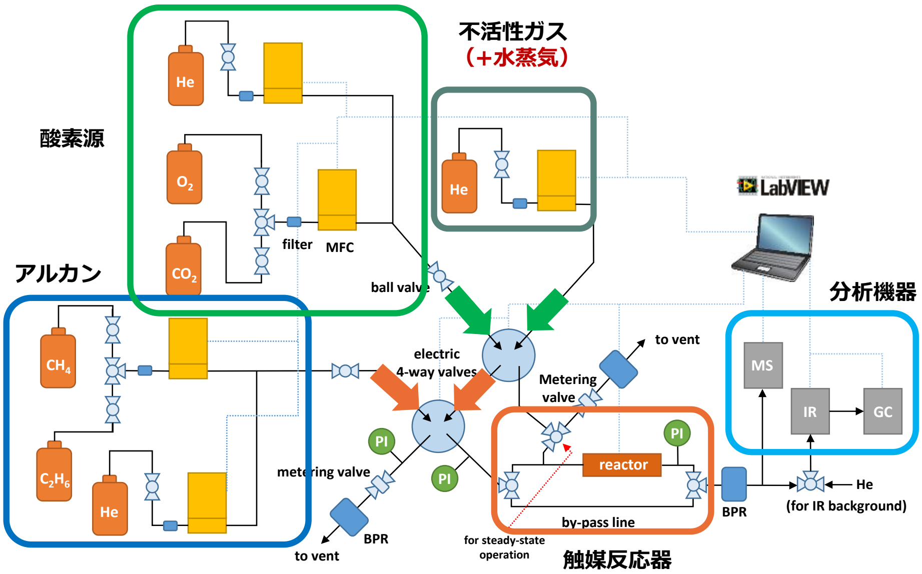


図1. 本研究で開発した、最大限に自動化された定常・非定常操作が可能でミリ秒単位で気相生成物解析を可能にする触媒活性評価装置のスキーム。

また酸化的カップリング反応を詳しく調べるためには触媒を高温加熱する必要がある。かつ触媒状態や温度分布を調べるためには可視的、分光的光路が確保され、反応器が透明な必要がある。本研究ではそれらの条件を満たしつつ、触媒を1000℃まで加熱可能な反応器を作成し研究に使用した。また、反応器に1ミクロン単位で移動可能なキャピラリーを挿入し、触媒固定床内のガス濃度分布が測定可能な分析手法も確立した。図2にデジタルマイクロスコープによる MgO を触媒とした際の触媒の様子と、赤外カメラにより測定した触媒の温度分布を示す。また可視光を透過する石英管を用いており、空間分解ラマン分光も可能である。この結果から、反応条件下では反応器内の触媒や気相温度が触媒固定床の反応ガス流入口付近で著しく上昇し、反応が不均一的に起きている様子が明らかとなった。

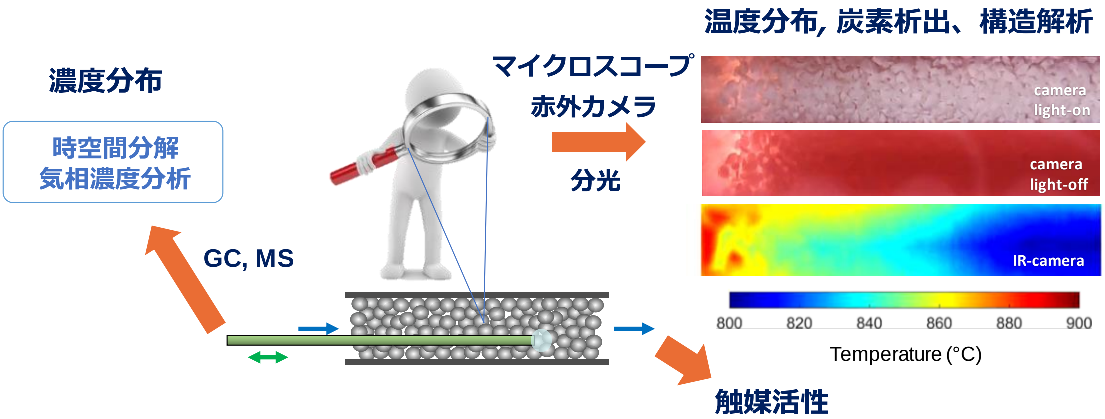


図2. 本研究で使用した分析手法と反応器から得られる情報。MgO 触媒（200 mg）, 40% CH_4, 10% O_2, （残りは不活性ガス）、流量 80 mL min^{-1}、流出口付近触媒温度 800℃。

上記の反応条件下で空間分解気相濃度解析を行った結果を図3（上、MgO）に示す。酸素濃度が固定床への流入口付近で著しく減少している様子がわかる。特に驚きなのは触媒固定床の前で既に反応が起きており、エタン・エチレンといった C_2 成分に関してはガスが固定床に入る時点で生成物濃度がほぼ最大値となっている。詳細に調べると水素がガス流入口方向へ逆拡散している様子が分かり、さらに水生成量分布から大きな発熱を伴う水素酸化反応が起きていることが示唆された。これは MgO が発熱的部分酸化反応活性を示し、生成された水素が逆拡散し、その水素酸化による発熱でカップリング反応を含む均一的気相酸化反応が起きているといえる。別の単一金属酸化物 La_2O_3 では後述のように MgO と比較してより高い部分酸化活性を示すことから、生成物分布がより流入口側へシフトしていた。

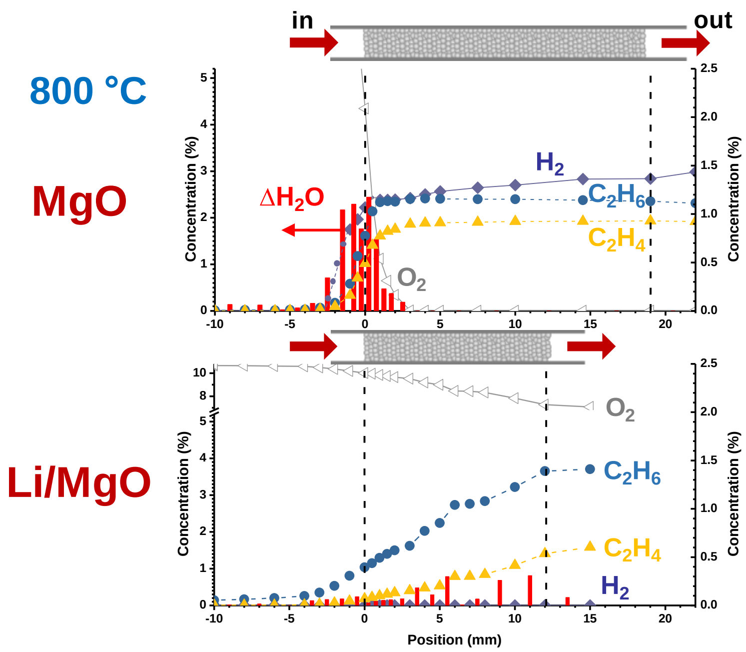


図3． MgO, Li/MgO を触媒とした場合の気相濃度分布（反応条件は図2と同じ）。

また酸化カップリング反応は Li や Sr といった添加物により反応性が向上することが広く報告されている。図3（下）に Li を添加した MgO を触媒とした場合(Li/MgO)の気相濃度分布を示す。C2 成分収率は同程度にもかかわらず、反応器内の反応挙動が全く異なる。MgO の場合と比較すると明らかに酸素消費量が減少しており、Li 添加により完全・部分酸化反応が抑制されることが明らかとなった。添加物を含まない場合には部分酸化反応による水素生成、そしてその水素酸化によりメタン酸化反応が均一的（気相）に進行するのに対し、Li 添加すると高温均一反応は抑制され溶融した添加物が触媒表面を均一的に覆い、格子酸素の酸化活性特性を大きく変化させる。この触媒活性変化により、カップリング反応が選択的に進行し、炭素酸化物（CO、CO_2）選択性が抑制される。また発熱的な部分・完全酸化が抑えられることから、Li/MgO 触媒を用いた際は触媒温度は流れ方向に対しほぼ均一になる。エタン・エチレンの濃度が流れ方向に対し単調的に増加することから、カップリング反応に対する触媒の影響が明らかであり、Li を添加した場合には反応が不均一的に触媒表面上で、もしくは触媒表面付近で均一的に起きることが明らかとなった。空間分解能を有する分析手法により、活性発現メカニズムや添

加物効果が明らかとなり、さらに高活性な触媒設計に利用している。

研究テーマ B「非定常操作による触媒反応活性の理解と向上」

酸化物触媒の格子酸素の反応特性を調べることは酸化的カップリング反応を理解するために最も重要と考えられている。酸素がメタンと共存する条件では発熱反応が起こり、本質的な格子酸素の触媒活性を調べることは難しい。そこで、酸素→不活性ガス→メタン雰囲気変化を繰り返す非定常操作を用い、メタン雰囲気下における格子酸素の反応性を調べた(図4)。定常状態では La_2O_3 の方が MgO よりも低温域(550-700℃)で高カップリング反応活性を示す。一方、非定常状態ではどちらの触媒も900℃以上でのみカップリング活性を示し、MgO の方がより高い C2 収率を示した。このことから格子酸素の反応性としては MgO の方がカップリング反応に適していることがわかる。一方、格子酸素が完全酸化に不活性なのは興味深い。La_2O_3 は CO と H_2 の濃度からも明らかなように高い部分酸化活性を示す。この水素生成への高活性が低温においても水素酸化による均一反応を促進し、その結果気相温度が上昇、そして定常条件下での低温域活性につながると結論付けられた。この知見をもとに、少量の La_2O_3 を上流に MgO を下流に配置させ、MgO をより効率的に加熱させることで高活性が得ることができた。

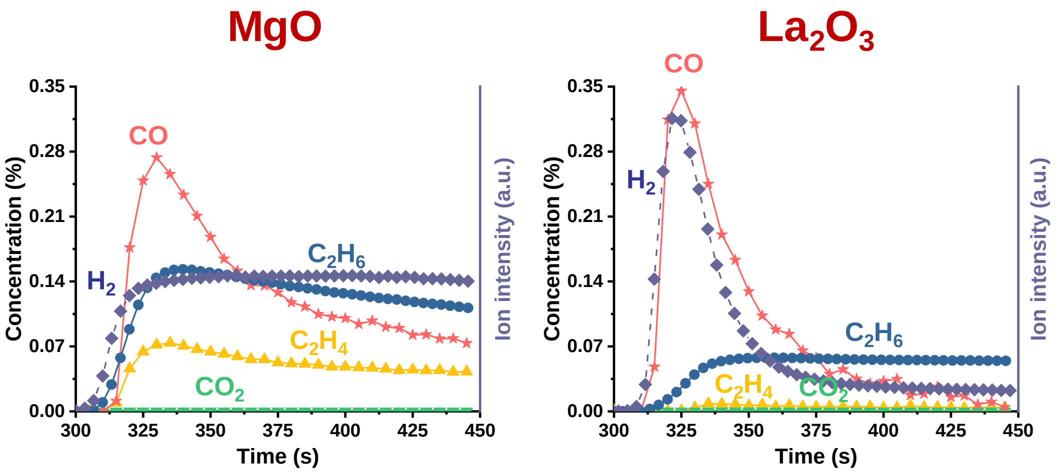


図4. 非定常条件下におけるメタンの格子酸素との反応性(900℃、メタン雰囲気下)。

3. 今後の展開

触媒反応プロセスの合理的設計において、触媒反応器スケールで存在する様々な勾配(温度、気相濃度、触媒材料構造)を調べることの重要性を認識し、さきがけ研究を通し、それら勾配の分析手法や反応装置の開発に力を注いできた。30年近くも多くの研究者により調べられている反応であっても、開発したツールを最大限に利用することで、触媒活性の本質に迫ることができたと感じており、さらにこの知見をもとに酸化カップリング反応への高活性触媒設計やプロセス設計が可能になると確信している。

一方、このような研究手法は他の多くの反応にも応用可能であり、学術的のみならず企業での研究開発にも非常に重要な情報を与える。定常・非定常状態触媒プロセスを、よりスピード感を持たせつつ合理的に設計や最適化を行うために、今後これらの「勾配」に関する情報を定量化し速度論的解析を行うことで、工業プロセス設計に利用できる情報に変換作業が重要であると

考えている。さきがけや CREST の「革新的触媒」領域内における、材料、分析手法、速度論的計算等のエキスパートの揃うネットワークを最大限に活用し、今後さらに新たなツールの開発、そして基礎的知見から使える情報への変換作業に取り組みたい。

4. 自己評価

研究目標は大まかには達成できたものの、細かい部分で取り組めなかった部分もあり、計画性に乏しい内容を含んでいたことは反省材料である。しかし、総括や領域アドバイザーからは主に報告書や領域会議を通し、貴重なコメント、アドバイス、そして計画変更等についてもオープンに議論させていただき、進捗状況を鑑みてダイナミックに優先順位をつけ研究を進めることができた。また提案時の独自のコンセプトを大事にするという領域の指針は非常に心強いものがあった。本研究で得られた反応機構的結果はその分野のブレイクスルーになったと考えている。一方、反応活性としてはこれまでに発表されている値を上回ることはできておらず、今後メタンの酸化カップリングが工業化できるよう、本研究で開発した分析手法を最大限活用し、活性を向上させるべく更なる努力を続けていく。何よりも、このさきがけ研究を通して優れた研究者や総括・アドバイザーの皆様との交流が大きな刺激となり研究生活への発奮材料となった。特に海外を基盤とする私にはさきがけ研究者の質の高い研究や進め方に感服しており、今後研究に取り組むうえで参考にしたい。研究にはお国柄、文化的な部分が大きく存在し、その交流シンポジウムを私の所属するデルフト工科大学にて２０１９年８月に開催できた。微力ではあるが、日本・ヨーロッパの研究者間のネットワーク構築や学術交流に貢献できたと感じている。また領域会議ではアドバイザーの方々の所属企業の訪問も兼ねている場合があり、実際のプロセスや工業的な観点、そして触媒プロセス開発に関する企業努力について学べたことは大変貴重であり、今後の研究開発に生かしていきたい。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. Satoshi Hinokuma, Geir Wiker, Takuya Suganuma, Atul Bansode, Dragos Stoian, Silvia Caminero Huertas, Sonia Molina, Alexandr Shafir, Magnus Rønning, Wouter van Beek, Atsushi Urakawa. Versatile IR spectroscopy combined with synchrotron XAS-XRD: Chemical, electronic and structural insights during thermal treatment of MOF material. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2018, 17, 1847–1853.
2. Lingjun Hu, Donato Pinto, Atsushi Urakawa. Active reactions and spatial gradients in oxidative coupling of methane. *Catalysis* (RSC Publishing), Edited by James Spivey, Yi-Fan Han, Dushyant Shekhawat, Volume 32, 203–223
3. Rohit Gaikwad, Helena Reymond, Nat Phongprueksathat, Philipp Rudolf von Rohr, Atsushi Urakawa. From CO or CO_2?: space-resolved insights into high-pressure CO_2 hydrogenation to methanol over $Cu/ZnO/Al_2O_3$. *Catalysis Science & Technology*, 10.1039/D0CY00050G
4. Lingjun Hu, Donato Pinto, Atul Bansode, Atsushi Urakawa. Catalytic oxidative coupling of methane: homogeneous or heterogeneous reaction? In preparation

（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 （さきがけ研究に関するもの）

2018/10 Oral presentation at FHI-JST Joint Symposium, Berlin, Germany

2019/8 Keynote lecture at the 14th European Congress on Catalysis (EuropaCat 2019), Aachen, Germany

2019/10 Oral presentation (by Lingjun Hu) at NPS16, Eindhoven, The Netherlands

2019/11 Invited lecture at Ernst Haage Symposium 2019, Mülheim an der Ruhr, Germany

2019/12 Invited lecture at the 81st Okazaki Conference: Forefront of Measurement Technologies for Surface Chemistry and Physics in Real-Space, k-Space, and Real-Time, Nagoya, Japan

受賞

2016 Fellow of the Royal Society of Chemistry (FRSC)

2017 Outstanding Young Researcher Award at International Conference on Carbon Dioxide Utilization (ICCDU)

2017-2019 Publons Peer Review Awards 2017 (#3 in Chemical Engineering, #7 in Chemistry, globally), 2018 (#14 in Chemistry), 2019 (top 1% – no ranking made any longer)

研　究　報　告　書

「多電子レドックス触媒を用いた電場中での低温メタン直接転換」

研究タイプ：通常型
研究期間：　2016 年 10 月～2020 年 3 月
研 究 者：　小河　脩平

1.　研究のねらい

本研究では，メタンの直接転換による低級オレフィンの選択的合成をターゲットする。高機能な多電子レドックス触媒と電場触媒反応のシナジーにより，300℃以下の低温で反応を進行させることで，（従来技術と比較して画期的な低温であるために）高温で進行する非選択的・逐次的な反応や触媒劣化の抑制が期待されるとともに，電場印加により電子状態を制御した活性種に由来する高い選択性と高い転化率ならびに永い触媒寿命の同時実現を狙う。また電場触媒反応の実作動条件でのキャラクタリゼーション（*in situ* またはオペランド測定）や計算化学的アプローチをあわせて行い，学理の解明を進め，それを基に高性能触媒を設計・創製することで，低温かつ少ない電力消費で高活性・高選択性・高安定性を達成しうる革新的な触媒反応システムの実現に繋げる。

メタンをはじめとする不活性低級アルカンの高選択的転換のためには，低温・酸素雰囲気で C-H 結合のみを選択的に活性化することが重要と考える。そのために本さきがけ研究では，多電子レドックス触媒の構造制御による酸化還元能のチューニングに加え，電場印加により触媒の構造を緩和し，低温で格子酸素や表面酸素種を動かしてレドックスサイクルを回すことで，触媒表面上だけで C-H 結合解離反応のみを選択的に進行させることを目指す。

2.　研究成果

（1）概要

以下の 2 つのテーマを軸に，学理解明と触媒設計・創製の PDCA サイクルを回すことで，より良い触媒プロセスへと導いた（図 1）。

<u>A.「低温電場中でのメタン酸化カップリングの学理解明」</u>

研究開始当初，$Ce_2(WO_4)_3$ 構造を有する Ce-W-O 系触媒への電場印加により，従来 700℃以上の高温を必要としたメタン酸化カップリング（$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow 1/2C_2H_4 + H_2O$）を，150℃の低温でも進行させられることがわかっていたが，低温化のメカニズムについては未解明であった。そこで活性試験に加え，電場中でのオペランド分光測定ならびに第一原理計算を用いた多面的な解析を行った。その結果，電場印加による格子歪みと Ce カチオンの酸化をきっかけとして，格子酸素が活性化され，触媒上に電子不足な活性酸素種（O^-）が生成し，この活性酸素種の消費と再生を繰り返す酸化還元型の機構で反応が進行することを見出した。

<u>B.「低温電場中で高活性・高選択性・高安定性を実現しうる高性能触媒の創製」</u>

反応機構をもとに多面的な解析を行い，触媒設計へとフィードバックすることで高性能触媒の創製に繋げた。Ce-W-O 系触媒において Ce の酸化還元反応が活性酸素種の形成に重要

であることに着想を得て，表面に Ce サイトを多く露出した $CePO_4$ ナノロッド触媒を新たに創出し，これが常温（外部加熱なし）の電場中において，従来触媒の 800℃における性能に匹敵する高い活性を示すことを見出した。

また，活性酸素種自体を動かすことも試み，構造を歪ませたペロブスカイト触媒に電場を印加することで，低温（150℃）で表面近傍の格子酸素を動かし，この格子酸素を用いた酸化還元サイクルによってメタン酸化カップリングが高い活性で進行することを示した。

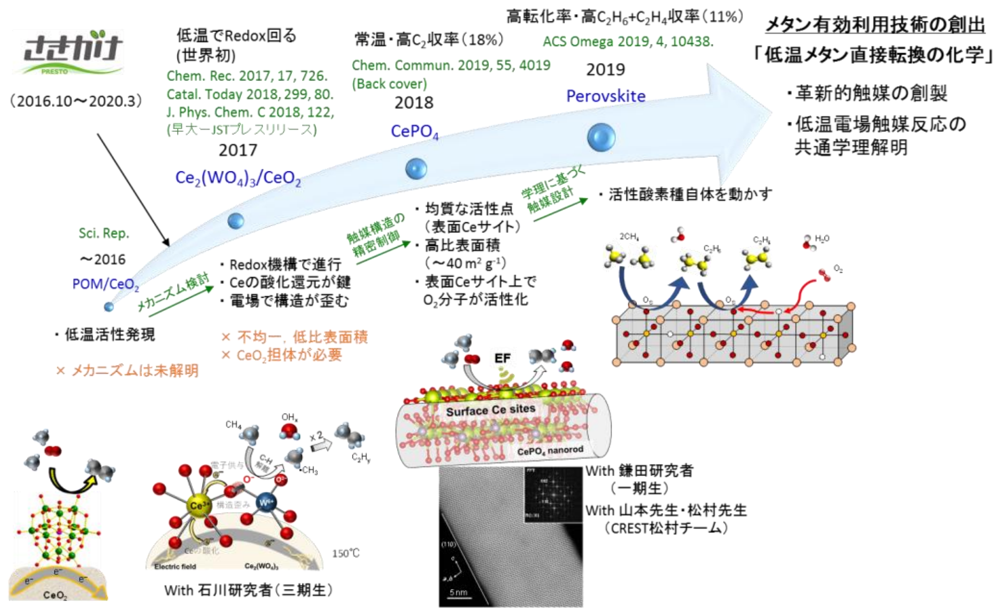


図 1. 研究成果の概要.

（2）詳細

研究テーマ A 「低温電場中でのメタン酸化カップリングの学理解明」

研究開始当初，$Ce_2(WO_4)_3$ 構造を有する Ce–W–O 系触媒に数ワット程度の微弱な電場を印加することで，150℃の低温環境下でメタン酸化カップリング反応を進められることがわかっており，この低温電場中でのメタン酸化カップリングの作用機構解明を目指した。

低温電場中での活性発現には Ce のような価数変動可能なランタノイドカチオンが必要であること，格子酸素を介した酸化還元型の機構で反応が進むこと，エタンからエチレンへの逐次的な脱水素も同じ活性酸素種上で進行することなどを活性試験により明らかにした。また，電場を印加しながらのオペランドラマン分光分析により，電場中の触媒の格子歪みを定量的に評価し，電場印加によって $Ce_2(WO_4)_3$ の構造が歪む（W–O 結合が緩む）ことで，格子酸素が活性化状態になることを示した。さらに，SPring-8 での放射光分析や第一原理計算を用いた多面的な解析により，電場印加により Ce カチオンが酸化され，それに伴って格子歪みと電子移動が起こり，電子不足な活性酸素種（O^-）が生成することが示された。

以上の結果をあわせて考察し，図 2 に示すような酸化還元型の機構で反応が進むことを明らかにした。メタン酸化カップリングが 150℃という低温で酸化還元サイクルの駆動によって進行するという現象はこれまでに報告がなく，世界で初めて発見した［原著論文 3–5］。

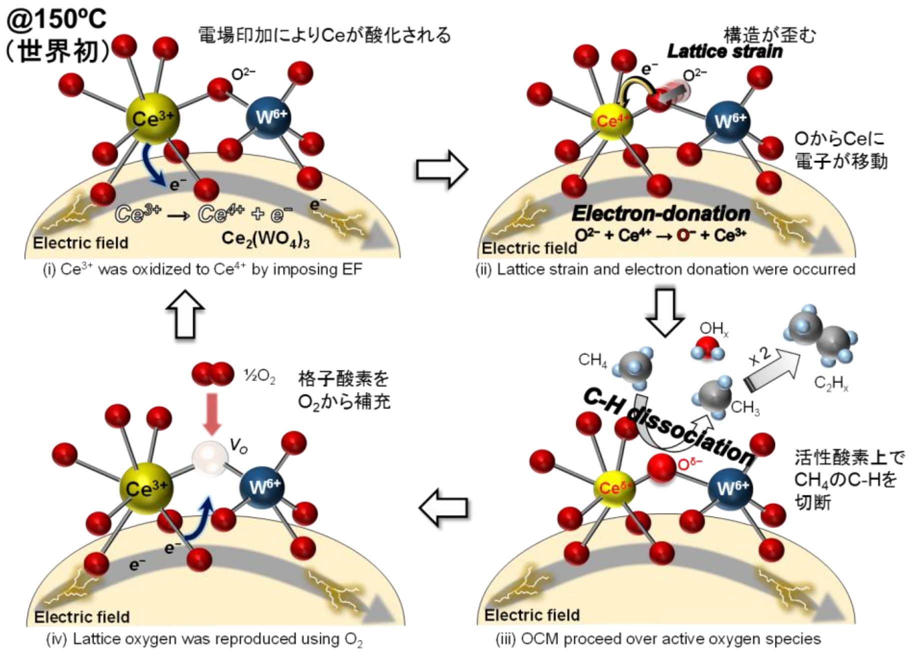


図 2. Ce−W−O 系触媒を用いた低温電場中でのメタン酸化カップリングの反応機構：電場印加による格子歪みと Ce カチオンの酸化をきっかけとして，格子酸素が活性化され，触媒上に電子不足な活性酸素種（O^-）が生成し，この活性酸素種の消費と再生を繰り返す酸化還元型の機構で反応が進行した．

研究テーマ B 「低温電場中で高活性・高選択性・高安定性を実現しうる高性能触媒の創製」

Ce−W−O 系触媒において Ce の酸化還元反応が活性酸素種の形成に重要であることに着想を得て，種々の Ce 系触媒を調製し低温電場中での活性を評価した。その結果，水熱合成法により調製した $CePO_4$ ナノロッド触媒を用い，電場触媒反応を適用することで，メタン酸化カップリングを常温（外部加熱なし）でも進められることを見出した。図 3 に示すように，他の Ce 系触媒とは異なり，$CePO_4$ 触媒は常温・電場中でのメタン酸化カップリングにおいて，高い C_2 収率（18%）を安定して示した。この $CePO_4$ 触媒の常温・電場中での活性は，既報の高性能触媒の 800℃における性能に匹敵した。電場印加により，$CePO_4$ 触媒の表面 Ce サイト上で活性酸素種が形成され，この活性酸素種の消費と再生を繰り返すことで反応が進行していることを示した。種々のキャラクタリゼーションにより，$CePO_4$ 触媒は，c 軸方向に成長し（110）面を主に露出したナノロッド形状を有し（図 4），高い結晶性・比表面積（37 $m^2\ g^{-1}$），均質な表面 Ce サイト（96 μmol g^{-1}）を有することがわかった。さらに，ステップ面である(110)面における表面 Ce サイトは，Ce 周りの空間が広く空いており，O_2 分子の活性化に適していると考えた。このように，活性点である表面 Ce サイトが多く露出しているために高い活性が得られたと結論付けた ［原著論文 2］。

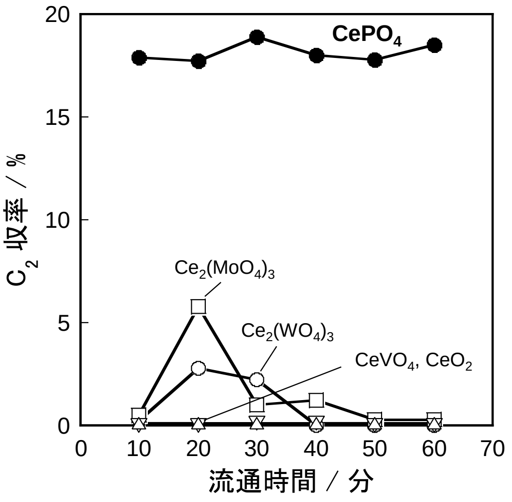


図 3. Ce 系触媒を用いた常温・電場中でのメタン酸化カップリング活性.

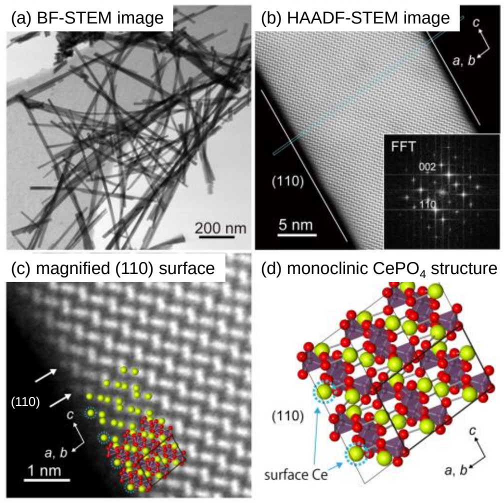


図 4. $CePO_4$ ナノロッド触媒の電子顕微鏡観察結果.

低温電場中でのメタン酸化カップリングは酸化還元型の機構で進むため，さらなる活性の向上を志向し，高い酸化還元能を有するペロブスカイト酸化物触媒を中心に探索を行ったところ，アルカリ土類金属をドープした La–M–Al–O 系ペロブスカイト酸化物（特に $La_{0.7}Ca_{0.3}AlO_{3-\delta}$）が高い活性を示すことを見出した。ペロブスカイト触媒は Ce 系触媒に比べて，アセチレンがほとんど生成せず，エタン＋エチレン収率が高かった。$La_{0.7}Ca_{0.3}AlO_{3-\delta}$ 触媒は電場を印加しない場合には 600℃以上で C_2 炭化水素が生成したのに対し，電場を印加することで 150℃でも C_2 炭化水素が生成した。これまでに La–M–Al–O 系ペロブスカイト酸化物は 600℃以上の高温において格子酸素を介して酸化反応を促進することが分かっているため，電場印加によって格子酸素を介した酸化還元サイクルの駆動をアシストすることで，低温でも高い活性が得られたと考えた。同位体酸素を用いた同位体酸素交換反応試験により，電場印加により低温でも触媒表面近傍の格子酸素の交換が起こることがわかり，電場印加により低温でも格子酸素を介した酸化還元サイクルを駆動できるために高い活性が発現したと結論付けた ［原著論文 1］。

3.　今後の展開

多電子レドックス触媒と電場触媒反応のシナジーにより，150℃以下という画期的な低温でメタン酸化カップリングを酸化還元型の機構で駆動することに世界で初めて成功した。一方，C_2 生成物の収率は 20%程度にとどまっており，実用化の目安となる収率 30%を実現するためには選択性のさらなる向上が必要である。そのためには産学との共同研究を進め，学理に基づく触媒開発や反応条件の最適化に加え，反応器の検討などの化学工学的なアプローチを行うなど，さらなる検討が必要である。

さらなる C_2 選択性の向上には，副反応も含めた反応機構の理解が重要である。そこで，電場触媒反応条件下におけるオペランド測定を進めることで，活性酸素種や反応中間体の直接観測を行い，計算化学により補うことで副反応抑制のための指針を得る。これらの検討は，さ

きがけ研究を通して構築したネットワークを活用した共同研究により進める。

また本研究のコンセプトを，メタン酸化カップリングだけでなく様々な触媒反応系へと展開し，多様な炭素資源からの化学品製造を実現するとともに，電場触媒反応の共通学理の解明・確立を進めることで新しい分野を切り拓いていきたい。

4. 自己評価

①研究目的の達成状況： 研究開始当初に掲げていたメタン酸化カップリングの低温駆動とその学理解明に成功しており，当初の目標は達成された。一方，活性酸素種の直接観測には至っておらず，共同研究により先端計測手法を取り入れるなど，さらなる検討が必要である。

②研究の進め方（研究実施体制及び研究費執行状況）： 当初より研究補助員や学生を入れた研究体制を計画しており，研究費の執行も含め，概ね計画通りに進められた。

③研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果： 本成果は酸化還元型で進行するさまざまな触媒反応に応用展開が可能であり，低温駆動ゆえに高い選択性や安定性，エネルギー効率が期待できる。また，本触媒プロセスは大幅な低温化が実現できるために高温の熱源や大規模な熱交換器が不要であるとともに，従来の流通型の触媒反応器に電極を挿入して外部から電場を印加するだけで実施でき，その消費電力も小さいため，設備導入コストや運転コストを抑えた実用化可能なプロセスとなりえる。一方で，特許化や企業との共同研究には繋がっていないため，今後は企業との積極的な連携により実用化に資する研究開発を行うことも必要である。

④その他： 領域会議において様々な分野の研究者・アドバイザーと意見交換し，関係を構築できたことはさきがけ研究の推進のみならず今後の研究者人生において非常に大きい。特に，鎌田研究者，稲垣研究者，石川研究者，CREST 松村チームとの領域内共同研究により，さきがけ研究が大きく進展し共著論文の掲載や学理解明に資する成果が得られた。またさきがけ研究を機に依頼講演や総説・論文の依頼が増えるとともに，プレスリリースをきっかけに企業からの共同研究の問い合わせがあるなど，研究者としての飛躍や産学の研究者との新たな交流にも繋がった。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. Ayaka Sato, Shuhei Ogo*, Yuna Takeno, Kent Takise, Jeong Gil Seo, Yasushi Sekine, "Electric field and mobile oxygen promote low-temperature oxidative coupling of methane over $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$ perovskite catalysts"
ACS Omega, 2019, 4, 10438–10443.

2. 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” *Chemical Communications*, 2019, 55, 4019-4022. **(Outside back cover)**
3. Shuhei Ogo*, Hideaki Nakatsubo, Kousei Iwasaki, Ayaka Sato, Kota Murakami, Tomohiro Yabe, Atsushi Ishikawa, Hiromi Nakai, Yasushi Sekine “Electron-hopping brings lattice strain and high catalytic activity in the low temperature oxidative coupling of methane in an electric field” *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122, 2089-2096. **早大-JST 共同プレスリリース, EurekAlert, 化学工業日報(2018/1/25 掲載)等で紹介**
4. Shuhei Ogo*, Kousei Iwasaki, Kei Sugiura, Ayaka Sato, Tomohiro Yabe, Yasushi Sekine, “Catalytic oxidative conversion of methane and ethane over polyoxometalate-derived catalysts in electric field at low temperature” *Catalysis Today*, 2018, 299, 80-85.
5. Shuhei Ogo, Yasushi Sekine*, “Catalytic reaction assisted by plasma or electric field” *The Chemical Record*, 2017, 17, 726-738. **(Cover picture)**

(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. **受賞: 小河 脩平** 『触媒学会 奨励賞(2019 年度)』2020 年 3 月
「電場を利用したメタン酸化カップリングのための触媒開発」

2. **受賞: 小河 脩平** 『石油学会 奨励賞(2018 年度)』2019 年 5 月
「天然ガス・バイオマスからの水素・低級オレフィン生成のための低温触媒反応場の研究」

3. **プレスリリース:** 『早稲田大学ーJST 共同プレスリリース』2018 年 1 月 23 日
「世界初、低温下メタン酸化カップリング反応メカニズム解明ー天然ガスからエチレン合成、低コストにー」
URL:
早稲田大学プレスリリース(https://www.waseda.jp/top/news/56709)
JST プレスリリース(http://www.jst.go.jp/pr/announce/20180122-2/index.html)

4. **依頼講演**： 〇<u>**Shuhei Ogo**</u>

“Low-temperature Catalytic Oxidative Coupling of Methane by Electron Hopping in an Electric Field”

RSC Symposium: Frontiers of catalysis and photocatalysis for energy chemistry, Tokyo, 23 January (2019)

5. **依頼講演**： 〇<u>**小河脩平**</u>

「レドックス酸化物触媒を用いた低温電場中でのメタン酸化カップリング」

日本化学会第 99 春季年会, 中長期テーマシンポジウム（革新的触媒の創製：炭素—水素結合の活性化）, 2S2-04, 大阪, 2019 年 3 月 16-19 日

研　究　報　告　書

「環状バナデートによる特異的な酸化剤の活性化」

研究タイプ：通常型
研究期間：　２０１６年１０月～２０２０年３月
研 究 者：　菊川　雄司

１．　研究のねらい

我々の生活を支えている化成品の多くは、石油を原料にした物質変換反応により合成されている。一方、天然ガスをはじめとする低級アルカンを官能基化し、化成品原料とすることが求められている。低級アルカンの C–H 結合は強固であり、官能基化した生成物の反応活性のほうが高いことから、選択的な官能基化反応は非常に困難とされる。低級アルカンの官能基化には、酸素分子、過酸化水素による酸化反応が検討されているが、過剰反応を抑制することが困難である。一方、低級アルカンのハロゲン化、特に臭素化反応においては、臭素の立体障害から、過剰臭素化反応が起こりにくく、部分臭素化反応の選択性が期待できる。高難度な低級アルカンの官能基化反応には、分子レベルで反応を制御することが重要となる。

バナジウム酸素種は、VO_4 四面体、VO_5 四角錘、VO_6 八面体と様々な配位形態をとることができ、それぞれが縮合することで、既定された分子構造を持つクラスターを形成する。中でも、VO_5 四角錘構造は、底面方向に多価のバナジウム由来の求電子サイトを有する。複数の VO_5 四角錘が球状に縮合し、四角錘底面が中心を向くように配列することで、単独では弱い相互作用も、足しあわされることで、アニオン種を捕捉することが可能となる。様々な構造体が報告される一方、特異的な電荷分布を示す、バナジウム酸化物クラスターの内部を利用した研究は行われてこなかった。

本研究では、低級アルカンの官能基化反応を達成するために、12 個の VO_5 四角錘構造が半球状に縮合し、4.4 Å の環状の開いた構造を有するバナジウム酸化物クラスター $[V_{12}O_{32}]^{4-}$ (**V12**)に着目した。特異的な電荷分布を示し、内部に一分子を捕捉する空孔を有する **V12** を用いることで、バナジウム酸化物クラスター内部を活用する化学を展開し、低級アルカンの官能基化に対して、これまでにない知見を提供することを目的とした。研究遂行には、**V12** のホスト―ゲスト特性の解明、内部を利用可能な状態にすることが必要となり、吸着特性、酸化剤の活性化について分子レベルで明らかにすることが求められる。

２．　研究成果

（１）概要

特異的な電荷分布を示す環状バナデート ($[V_{12}O_{32}]^{4-}$, **V12**)の内部は、従来、ゲストとして存在するニトリル基とバナデートの相互作用が大きく、利用することが困難とされてきた。新たな環状バナデートの合成経路を開拓することで、ニトリル基以外をゲストとする **V12** の合成に成功し、**V12** の系統的なゲスト交換が可能であることを見出した。環状バナデート **V12** は自身が負電荷を有するにもかかわらず、特異的なアニオンレセプターとして働くことを見出した。ゲスト分子を包接した **V12** からゲストを除去することで、構造の一部の VO_5 四角錘ユニットが反転し、ゲストフリー体が得られることが明らかとなった。これは、固体状態で多面体再配列が観測さ

れた初めての報告であった。ゲストフリー体はゲスト包接体と比べ、固体状態、溶液状態において、種々のゲストと反応することで、再びゲスト包接体へと変換された。ゲストフリー体に臭素分子を反応させることで、臭素分子は、特異的な電荷分布を示す **V12** の内部に包接され、分極した臭素の状態を分光学的に初めて観測することに成功した。さらに、**V12** に取り込まれた臭素がペンタンと反応することで、3-ブロモペンタンの選択性が向上することが明らかとなった。

特異的な電荷分布を示す環状バナデートの環員数を変化させる上で、アニオンをテンプレートとすることで、環のサイズを制御できることを見出した。塩化物イオンが包接された V12 との間の水素結合を制御することで、バナジウム 6 個、酸素 6 個から成る、筒状の構造へと変換される一方で、大きなアニオンである、アジド、硝酸イオン等を包接した V12 では、バナジウム 7 個、酸素 7 個から成る筒状の構造へと変換されることが明らかとなった。また、VO_5 四角錘構造が縮合したクラスターに対して、VO_4 四面体構造を付加させることに成功し、VO_4 四面体構造を活用することで、バナジウム酸化物クラスターにパラジウムを複合化させることに成功した。

（2）詳細

研究テーマ A「環状バナデートのゲスト交換」

環状バナデート **V12** の最初の報告は O. M. Yaghi らの報告した、アセトニトリル(AN)が包接された **V12(AN)**であった。ニトリルと **V12** 骨格との相互作用は大きく、ゲスト交換はニトリル化合物間と限定的であり、ゲスト除去は困難とされていた。報告者は、新規合成経路を開拓することで、ニトリル以外の官能基が包接された **V12(guest)**が調製可能であることを見出した。環状バナデート **V12** と相互作用の小さいニトロメタンを用いることで、ハロゲン化物イオン、直線、折れ線、三角構造を持つ分子アニオンなどへ、系統的なゲスト交換反応が進行することを見出した（図 1, 論文 1,2）。

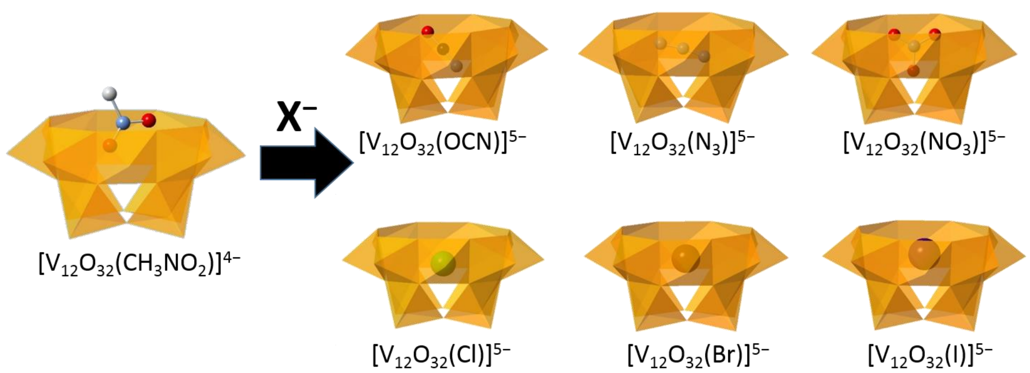


図 1. 環状バナデートの系統的なゲスト交換. VO_5 四角錘構造は多面体で、包接ゲストは球棒モデルで示した.

研究テーマ B「バナデートの構造変換」

本研究では、環状バナデートの特異的な電荷分布を利用するため、環のサイズを変えることで、静電的な相互作用を制御することが期待でき、また、他の金属種との複合化することで、バナデートに足りない機能の付加が期待できる。

環状バナデート V12 は包接されたアニオン種をテンプレートに、構造変換を制御することが可能である。塩化物イオン Cl^-が包接された V12(Cl)では、半球状の構造から、対カチオンとの水素結合を筒状の構造へと構造変換した。より大きなアニオンである N_3^-、OCN^-、NO_3^-を包接した V12 においても、筒状構造へと構造変換可能であった。小さい塩化物イオンの場合、筒状構造になると、筒は、6つのバナジウムと6つの酸素から成るリングで形成されるのに対し、N_3^-、OCN^-、NO_3^-では、7つのバナジウムと7つの酸素から成るリングで形成され、内部のテンプレートの大きさにより、環の大きさを制御することが可能であることを見出した（図 3、論文 3）。

また、VO_5 四角錘を基盤とする$[V_{11}O_{29}F_2]^{5-}$の合成条件に硝酸パラジウム存在下、酸化剤を添加することで、$[V_{12}O_{32}F_2]^{6-}$を合成することに成功した。この構造は、$[V_{11}O_{29}F_2]^{5-}$と同様の VO_5 四角錘構造を基盤とした構造に、VO_4 四角錘構造が組み込まれた構造であった。また、VO_4 四面体構造には、パラジウムが結合しており、他の金属種を複合化させることができることが明らかとなった（図 3）。

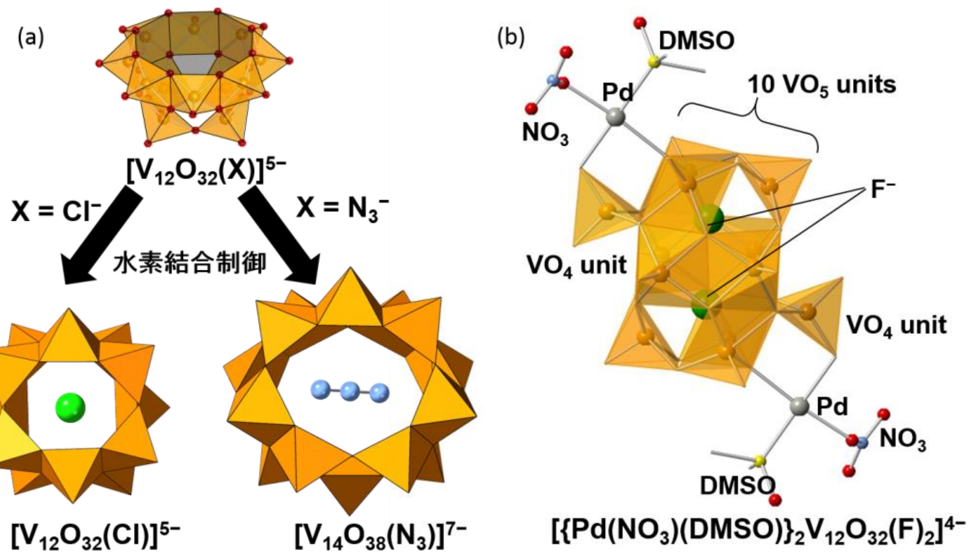


図 3. (a) バナデートの環員制御と(b) バナデートへの金属の複合化.

研究テーマ A において、環状バナデート V12 のゲスト交換特性を解明した。環状花デート V12 は空孔入口が 4.4 Å と一つのゲストのみが通れるサイズであったため、ゲスト交換は、ゲストの脱離によるゲストフリー体を経て、異なるゲストが包接されるというメカニズムが想定された。より汎用的に V12 を活用するためにも、ゲストフリー体の調製が求められた。固体状態において低温で V12 から脱離可能なジクロロメタン(DCM)を包接した V12(DCM)を用いることで、半球状構造を保ったままゲストフリー体(V12-free)の合成に成功した。単結晶 X 線構造解析により、ゲストが脱離することで、V12 を構成する 12 個の VO_5 四角錘のうち、底面にある一つが反転していることが明らかとなった。これは、多核の金属酸化物クラスターで多面体再配列が観測された初めての報告であった（論文 4）。

研究テーマ C「環状バナデート内部への基質の取り込みと反応性」

ゲストフリー体 **V12-free** は、ゲストとなる分子の蒸気を作用させることで、再び、VO_5 四角錘がもとに戻り、ゲストを包接することが可能であった。環状バナデート **V12** はゲストの有無で部分構造が変化し、IR において、850 cm^{-1} のピーク変化が顕著であった。IR のピーク変化を追跡することで、**V12** の内部への包接の可否が判断できた。窒素、酸素、一酸化炭素、メタンは、1 気圧下では **V12** 内部へ包接されず、臭化メタン、二酸化炭素は **V12** へ包接されるという、選択的な吸着特性が明らかとなった(論文 4)。

ゲストフリー体 **V12-free** は、構造を保持したまま、アセトン、ジメチルスルホキシド、*N,N*-ジメチルホルムアミドに可溶であることを見出した。これにより、相対的であった **V12** のゲスト包接の会合定数を求めることができ、**V12** のホスト特性を定量することが可能となった(論文 5)。ハロゲン化アルキルでは、塩素と臭素とヨウ素を比較すると、臭素が最も会合定数が大きくなり、臭素原子の大きさが **V12** に最も適していることが明らかとなった。ニトリル、ニトロ、クロロ、ブロモ、ヨード、ケトン、アルデヒドなどの極性官能基が **V12** に包接可能であるが、官能基の周りの立体構造により包接の可否、会合定数の序列が決まることが明らかとなった。以上のように、環状バナデート **V12** がその部分構造を変化させながら形状選択的な極性官能基や、アニオンに対するホスト特性を有することが明らかとなった。

環状バナデートのゲストフリー体は、大気圧において、非極性分子を内部に取り込むことはなかったが、分極しやすい臭素分子は、内部に取り込まれた。臭素分子は、**V12** に取り込まれることで IR 活性となり、分極を確認することができた。また、**V12** に取り込まれた臭素は求電子的な反応性を示し、アルカンの臭素化に活性を示した。

3. 今後の展開

単独では微弱な相互作用しか示さなくても、縮合させ、形状を巧みに創製することで、特異的な電荷分布を作り出せ、これまでに例を見ないアニオン安定化サイトとして働くことが明らかとなった。半球状のバナデートは、穴の内部に働く Lewis 酸点により、特異的な立体選択性を持つアニオンレセプター、触媒などの材料としての利用が期待される。金属酸化物クラスター分子は、構造の一部を他の金属で置換することや、電荷分布を制御することが可能であり、反応活性を高めた構造体の合成が期待できる。また、C–H の活性化に寄与する金属種と複合化することで、より高難度な反応への応用が期待できる。

バナジウムは、酵素中のハロオキシゲナーゼの活性中心としても知られる。バナデートに酵素活性中心と同様な働きをするバナジウム酸素ユニットを複合化させることで、生成した Br^- 種を再び Br_2 に酸化することができ、臭素によるアルカンの酸化と臭素の酸化を一つの系で達成することが期待される。

4. 自己評価

VO_5 四角錘構造が縮合して形成されるバナジウム酸化物分子に対して、包接分子の脱離により、VO_5 四角錘ユニットが反転する現象を見出した。これは様々な反応において活性中心として考えられるバナジウム酸素種に対して、固体の状態でも、構成ユニットが反転し得る知見を与えるものであり、金属酸化物の反応メカニズム等に重要な知見を与えうる成果である。この成果は研究提案時には想定していなかったが、特性を巧みに利用したシステムへと研究を展

開できた。臭素や二酸化炭素の吸着サイトの特定に役立ち、特定のサイトで、臭素が分極されているという重要な知見を得ることに繋がった。他のさきがけ研究と比べ特異性がある課題であり、研究協力につながらなかった点は深く反省したい。他研究者を巻き込む成果を創出できるよう、努力していく。

さきがけ期間中に、金沢大学理工研究域准教授に昇進し、文部化学大臣表彰若手科学者賞という栄誉ある証を受賞しており、研究者としても大きく飛躍した。

5．　主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. Sho Kuwajima, Yuka Ikinobu, Daiki Watanabe, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi, Atsushi Yagasaki. A Bowl-Type Dodecavanadate as a Halide Receptor, ACS Omega, 2017, 2, 268-275.
2. Sho Kuwajima, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi, Small-Molecule Anion Recognition by a Shape-responsive Bowl-Type Dodecavanadate, Chemistry-An Asian Journal, 2017, 12, 1909-1914.
3. Sho Kuwajima, Yuta Arai, Hiromasa Kitajima, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi, Synthesis and structural characterization of tube type tetradecavanadates, Acta Crystallographica Section C, 2018, C74, 1295-1299.
4. Yuji Kikukawa, Kensuke Seto, Sayaka Uchida, Sho Kuwajima, Yoshihito Hayashi, Solid State Umbrella-type Inversion of a VO5 Square Pyramidal Unit in a Bowl-type Dodecavanadate Induced by Insertion and Elimination of a Guest Molecule, Angewandte Chemie, International Edition, 2018, 57, 16051-16055.
5. Yuji Kikukawa, Hiromasa Kitajima, Yoshihito Hayashi, Evaluation of Chemo- and Shape-Selective Association of a Bowl-Type Dodecavanadate Cage with an Electron-Rich Group, Dalton Transactions, 2019, 48, 7138-7143.

（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

菊川雄司、林宜仁，半球状ポリオキソバナデートの合成とホストゲスト特性，日本結晶学会令和元年度年会，金沢

菊川雄司，半球状バナジウム酸化物分子のホストーゲスト特性，第 17 回ホストーゲスト・超分子化学シンポジウム，2019，金沢．

Yuji Kikukawa, Sayaka Uchida, Yoshihito Hayashi, Host-Guest Property and Reversible Structure Transformation of Dodecavanadates, International Conference on Coordination

Chemistry, 2018, Sendai, Japan.

Yuji Kikukawa, Sayaka Uchida, Yoshihito Hayashi, Host-guest property of half spherical type dodecavanadates, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 2018, Yokohama, Japan.

Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi, Structure Transformation and Host Property of a Dodecavanadate, 7^{th} Asian Conference on Coordination Chemistry, 2019, Kuala Lumpur, Malaysia

受賞

文部科学大臣表彰　若手科学者賞，金属酸化物分子の静電場を利用した構造制御と機能開拓の研究，2019 年 4 月

研　究　報　告　書

「局在プラズモン励起を介した 触媒作用の微視的機構の解明」

研究タイプ：通常型
研究期間： 2016 年 10 月～2020 年 3 月
研 究 者： 熊谷　崇

1．　研究のねらい

現代の化学産業に不可欠な不均一触媒の反応は熱エネルギーによって行われており、多くの場合で高温条件件が必要となる。高温での反応は触媒の劣化、副反応の促進、エネルギー利用効率など持続可能な社会の実現に向けた重要な課題が残されている。これらの問題を解決する革新的な触媒技術の一つとして、構造の制御されたプラズモニック金属ナノ材料に生じる局在表面プラズモン共鳴（ＬＳＰＲ）を利用した光触媒プロセスが近年提案され、金、銀、銅のナノ構造体を可視光で照射することで分子の解離反応の効率と選択性が向上することを示す実験結果がいくつか報告されていた。金属ナノ構造はＬＳＰＲ励起を介して光と効率的に結合し、ナノ構造表面に局在化した強い近接場を発生させる。よく知られているように、金、銀、銅のナノ構造体では可視光領域にＬＳＰＲが存在するため、クリーンな再生可能エネルギーである太陽光を利用した触媒の開発が期待される。このような「プラズモニック触媒」によって既存の化学工業プロセスをより低温かつ選択的に進行させる方法を確立することができれば、反応に必要とされる熱エネルギーを大幅に削減することが期待される。優れたプラズモニック触媒の開発には、ＬＳＰＲ励起を介した反応の微視的機構を分子レベルで理解することが重要である。本研究は超高真空低温走査プローブ顕微鏡（ＳＰＭ）とレーザーとを組み合わせた先端計測により、ＬＳＰＲ励起と金属表面上に吸着した分子の化学反応の微視的な機構を「単一分子レベル」で明らかにすることを目指した。具体的には、プラズモニックＳＰＭ接合にレーザーを照射することによってＬＳＰＲを励起し、その結果生じる強い近接場によって引き起こされる反応を探針直下およびその近傍に存在する分子で直接観察する。反応機構を微視的な観点から詳細に理解するため原子レベルで構造の規定された単結晶基板を用い、メタン、水素、酸素、水分子など化学工業プロセスに不可欠な分子の、特に触媒過程の多くの場合で律速段階になっている解離反応について調べることを目的とした。この実験ではプラズモニック探針の先端に発生するＬＳＰＲの性質をよく理解し、さらに制御することが本質的に重要な課題となる。そのため、探針の先端構造を電子顕微鏡によって調べ、電磁場シミュレーションを用いて電場増強効果について検討を行った。さらにＳＰＭ接合に生じるＬＳＰＲを利用した超高感度のナノスケール振動分光である探針増強ラマン分光法を開発し、反応前後の分子の状態、化学同定、そして反応機構の詳細について調べる新しい先端計測を実証することを目指した。さらに、得られた実験結果から反応機構を提案し、共同研究者の協力を得て密度汎関数理論計算による大規模シミュレーションを行うことで分子の吸着構造や微視的な反応機構の検討を行うことも計画に入れた。これらの研究によってプラズモンを利用した触媒作用の微視的機構の解明を行い、高効率・高選択性のプラズモニック触媒への設計指針を与えることを目

的とした研究を展開した。

2. 研究成果

(1)概要

表面プラズモン励起を介した表面化学反応を単一分子レベルで直接観察するための低温STMと波長可変レーザーとを組み合わせた装置、STM接合に発生するLSPRの性質を調べ、さらに単一分子レベルの振動分光である探針増強ラマン分光(TERS)を行うための低温光STMを開発した。これらの装置を駆使することでナノスケールの光であるLSPRの精密制御、表面プラズモン励起を介した電子移動ダイナミクスと化学反応の理解、触媒表面の局所構造と反応ダイナミクスをナノスケールで調べることが可能な表面増強「共鳴」ラマン分光(TERRS)など重要な成果が得られた。また、メタンの吸着構造と表面化学反応を単一分子レベルで調べることを目的として、金、銀、銅の単結晶表面、銅(110)面に形成される表面酸化物、そして銀(111)面にエピタキシャル成長させた酸化亜鉛超薄膜などへの吸着、低温STMによる直接観察、さらにTERS測定を行った。低温STMの測定で表面に吸着したメタンの低次元構造を実空間で観測することができた。メタン分子の低次元構造を観測した例としては本研究が初めてである。LSPR励起によってメタンの選択的解離を行うことはできなかったが、TERSによってメタンに由来すると考えられるラマン振動を検出し、酸化物超薄膜の表面から脱離していく様子などをリアルタイムで捉えることができた。これはTERSによる局所的な表面化学反応の直接観察へつながる結果であると考えている。一方で、表面プラズモン励起を介したホルムアルデヒドの脱水素化、酸素の解離反応には成功した。これらの実験から、プラズモニック探針の微細構造がその反応効率やスペクトル特性に重要な役割を果たしていることを明らかにした。この発見は集束イオンビーム(FIB)によるプラズモニック探針のナノ加工技術の開発へとつながり、針先に発生するナノスケールの光(LSPR)の精密制御に成功した。このFIB探針は表面プラズモン励起を介した反応の素過程を解明するために重要な技術であり、またTERRSで1ナノメートルに迫る超空間分解能測定を高い信頼性と再現性で行うためのブレークスルーとなった。TERRSは今後、不均一触媒反応で決定的な役割を果たしている局所的な活性サイトの構造やそこでの化学反応を直接観察することのできる強力な手法として期待され、今後複雑な表面化学反応の微視的機構の理解に役立てることができる。

(2)詳細

研究テーマA 「物質表面に吸着したメタン分子の直接観察」

複雑な不均一触媒反応を理解するために分子の吸着構造を明らかにすることは非常に重要である。しかしながら、表面との相互作用が弱く、物理吸着しているメタン分子を直接観察することは非常に困難である。本研究ではプラズモニック材料である金、銀、銅の単結晶表面上に物理吸着したメタン分子を低温STMで直接観察する実験を行った(代表論文1)。図1は銅(110)表面に物理吸着しているメタン分子を直接観察したSTM像である。低吸着量(図1(a))ではメタンは孤立分子もしくは少数クラスターとして存在しており、5Kにおいても表面を拡散していた。吸着量を増やすとメタンは分子間のファンデルワールス力によって凝集し、二次元の島構造を形成する(図1(b))。さらに高分解能の STM 観察によって個々のメタン分子

を直接観察することに成功し、一酸化炭素分子を位置マーカーとして用いることで島構造内におけるメタン分子の周期構造を明らかにした（図１（c））。メタンの島構造の高さ（STM 像のプロファイル）からメタン分子は一層の凝縮構造をとっていることを明らかにした（図１（d））。また、メタン分子の周期構造と基板表面との不整合によってモアレパターンが生じている（図１（e））。これらの観察からメタン分子のファンデルワールス二次元構造のモデルを与えた（図１（f、g））。

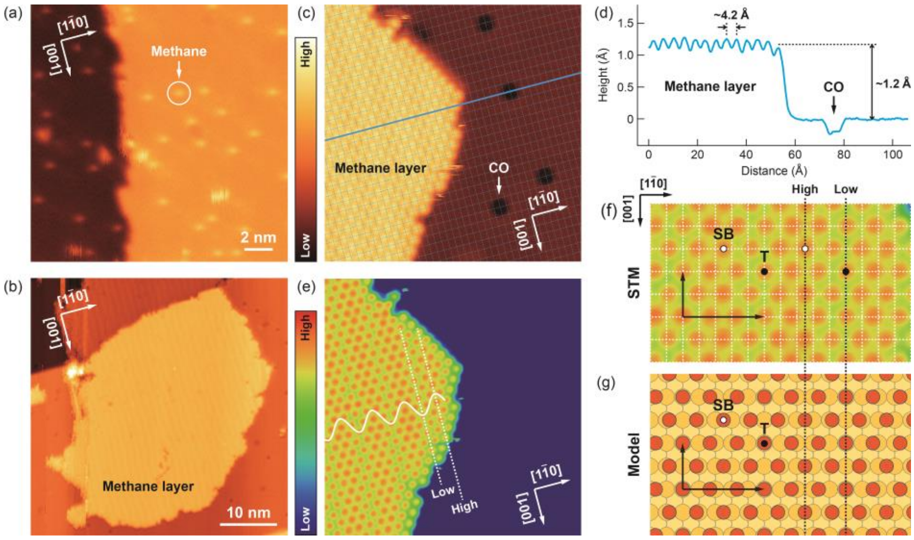


図１　銅（110）表面へのメタンの吸着実験。15Kに保った清浄な銅（110）表面をメタンガスへ暴露することでメタン分子を物理吸着させ、低温 STM（5K）の観察を行った。（a）低吸着量のSTM像。観察されている輝点がメタンの単分子または少数クラスターに相当する。（b）吸着量を増やしたときに観察されるメタンの島構造。（c）島構造の高分解能STM像で個々のメタン分子が観察されている。一酸化炭素分子を共吸着させることによってその基板の格子構造を決定した。（d）メタンの島構造のSTM像プロファイル。（e）メタンの島構造と基板の周期構造の不整合によってモアレパターンが生じている様子を強調したSTM像。（f、g）実験結果から決定した島構造におけるメタン分子の吸着構造のモデル。

さらにメタンの吸着構造について原子レベルの知見を得ることを目的として、密度汎関数理論（DFT）によるシミュレーションを行った（図2）。表面との相互作用が弱く、ファンデルワールス力が支配的なメタンの金属単結晶表面への吸着構造の計算には分散力を正しく取り入れた汎関数が必要になること、いくつかの異なる吸着構造を考慮する必要があるなど、化学吸着系に比べて扱いが難しくなる。これらの点を注意深く考慮しながら実験結果との比較を行い、その構造について詳細な議論を行った。その結果、3つのC－H結合を表面に向けた構造が最も安定となり、吸着サイトの違いによってその吸着エネルギーがわずかに異なることを明らかにした。また、二次元構造を形成すると分子間相互作用によって系全体が安定化することが示された。STMによる吸着構造の直接観察と理論計算との組み合わせによってメタン分子の吸着構造について微視的な知見が得られたと考えている。

さらにメタン吸着に対する基板表面の影響を調べることを目的として、銅(110)に表面酸化物銅(110)-O(2x2)構造を形成して実験を行った(図2)。メタンは銅(110)-O(2x2)構造に銅(110)表面よりも優先的に吸着することがわかった(図2(a))。これはメタンと銅(110)-O(2x2)構造との相互作用が銅(110)表面に比べて強いことを示している。さらに銅(110)-O(2x2)構造では銅(110)表面とは異なる凝集挙動を示すことがわかった。図3(b)に示すように、メタンは表面の[001]方位に沿って二量体または三量体を形成し、これらが[110]方位にカラム構造を作る。四量体以上のクラスターは観察されず、これ以上のクラスターサイズではエネルギー的に不安定化することが示唆された。一酸化炭素分子を再び位置マーカーとして用いることで吸着構造を決定し(図2(f))、吸着構造のモデルを決定した(図2(g))。

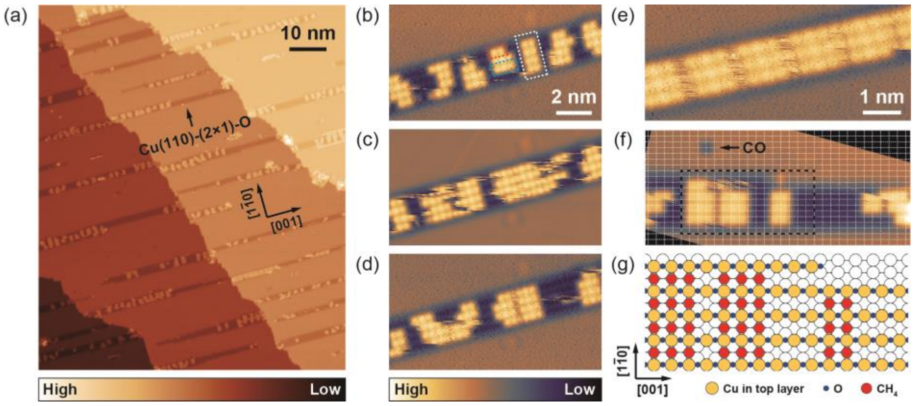


図2　銅(110)-O(2x2)構造へのメタンの吸着実験。(a)15Kに保った銅(110)-O(2x2)構造の存在する銅(110)表面をメタンガスへ暴露した後に観察したSTM像(5K)。(b)銅(110)-O(2x2)構造へ吸着したメタン分子の高分解能STM像。(c)STMのバイアス電圧を上げることでメタン分子が銅(110)-O(2x2)構造に沿って動く様子(ホッピング)を捉えたSTM像。(d)メタンはホッピングした後も二量体、三量体構造を保っていることがわかる。(e)吸着量が増えるとメタンはすべて三量体となり、さらにそれが周期構造を形成する。(f)一酸化炭素分子をマーカーとして銅(110)-O(2x2)構造におけるメタンの吸着サイトを決定した。(g)実験から決定した銅(110)-O(2x2)構造におけるメタンの吸着構造のモデル。

銅(110)表面の場合と同様に、銅(110)-O(2x2)構造へのメタンの吸着構造をDFT計算によって調べた。銅(110)の場合と同様に3つのC－H結合が基板を向いた構造が安定となり、二量体、三量体では分子間の相互作用により安定化することがわかった。しかし、四量体の場合には分子間の相互作用と基板との相互作用が打ち消しあい、結果としてエネルギー的に安定化しないことがわかった。銅(110)表面での結果とあわせ、メタン分子の吸着構造は分子間および基板とのファンデルワールス力によって吸着構造に違いが現れることを明らかにした。これらの吸着構造の違いが、メタンの反応性にどのような影響を与えるのかについて微視的な知見を得ることが今後の課題である。

研究テーマB 「光学系を組み込んだ超高真空低温STMシステムの開発」
このテーマについては主に2つの装置開発が含まれる(図3)。

1. LSPR励起を介した表面化学反応を単一分子レベルで直接観察するための低温STMと波長可変レーザーを組み合わせた装置の開発：スーパーコンティニュウム光源から発生する波長可変レーザーを低温 STM 測定ヘッド内へ導入し、STM接合を照射できるシステムを開発した。この装置によってプラズモニックSTM接合の光照射によって起こる表面化学反応をいくつか観察することに成功し、近接場アクション分光という新しい単一分子分光法を確立した（代表論文３）。この手法によって表面プラズモン励起を介した反応の微視的機構を明らかにする実験を行った。この装置開発については、表面プラズモンを介した反応を単一分子レベルで観察するための実験手法開発という観点から当初の目標を達成できたと考えている。
2. ナノスケールの振動顕微分光としてTERSの開発を行い、さらにLSPR励起を介した反応をラマン分光で追跡することを目標とした。超高真空、低温という極限環境でのTERS測定には多くの技術的課題があったが、研究期間内に装置の開発を完了し、TERS測定を行うことができた。結果として1ナノメートル程度の空間分解能でラマンスペクトルを取得することに成功した。具体的な実験結果については以下のテーマで説明する。

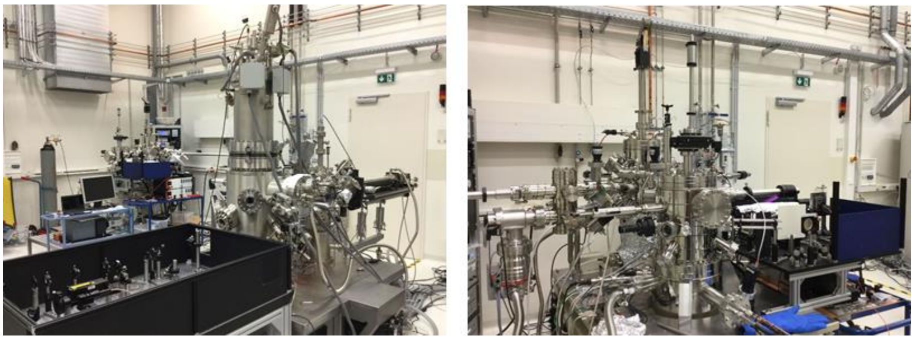


図3　本研究課題で開発した光学系を組み込んだ低温SPMの写真。

3. これらの装置開発に加え、当初の想定を超えた技術開発としてプラズモニック探針のナノ加工技術によるSTM接合内のLSPRの精密制御につながる革新的な手法を示すことができた（図4、代表論文4）。LSPR励起を介した化学反応の微視的機構の解明やTERS計測において、プラズモニック探針の先端に発生する増強電場の精密な制御は本質的な技術要素である。当初の研究計画に沿って電界研磨した探針の作製と電子顕微鏡による観察、FDTDによるシミュレーションによって針先に発生する増強電場の検討を行う中で、集束イオンビーム（FIB）を用いたプラズモニック探針のナノ加工が有効な手法であることに気が付き、その探針のナノ加工によるSTM接合内のLSPR制御の実証実験を行った。さらに、上述した近接場アクション分光によって制御されたLSPRの特性が分子の反応に現れていることを確認した。さらに、FIB探針によってTERS測定の精度と再現性を格段に高くすることにも成功した。この技術は近接場分光による超高感度の化学分析法への応用が幅広く期待され、触媒活性点の評価や局所的な表面化学反応ダイナミクスを単一分子レベルで直接観察することのできるナノ顕微分光につながる革新的技術になると考えている。

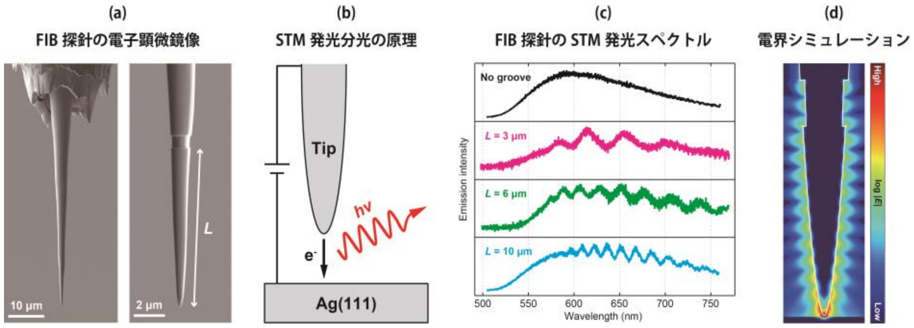


図４　FIBでナノ加工したSTM探針の発光スペクトル。（a）FIBによるナノ加工を施したSTM探針の電子顕微鏡の写真。FIBで削りだした探針の先端から離れた位置（距離*L*）に溝構造が形成されている。（b）STM発光分光の原理。STM接合を流れるトンネル電流（e^-）によって接合内の局在表面プラズモンが励起され、その結果として光（$h\nu$）が放出される。（c）FIB加工した探針で測定したSTM発光スペクトル。溝のないものと溝の位置がそれぞれ異なる探針で計測を行った。（d）FIB加工した探針における伝搬型表面プラズモンによる定在波の発生（ファブリー・ペロー干渉）を電界シミュレーションによって再現した結果。

研究テーマC「TERSによるナノスケールの振動顕微分光」

不均一触媒の活性点となる原子レベルの構造への分子の吸着構造やそこでの反応ダイナミクスを直接観察することのできるナノスケールの振動顕微分光法の確立を目指して、超高真空・低温の極限環境で測定可能なTERSの開発と実証実験を行った。装置開発には数多くの困難な課題があったが、さきがけの研究期間内に開発を終え、測定を行うことができた。上述したプラズモニック探針のナノ加工技術と合わせ、非常に高い再現性でTERS計測を行うことが可能となり、１９８０年代の表面増強ラマン分光の発見から長らく議論されてきた近接場によるラマン散乱の微視的機構を解明することに成功した（代表論文５）。研究期間内に発表することのできた重要な成果は、銀単結晶表面にエピタキシャル成長させた酸化亜鉛超薄膜の探針増強「共鳴」ラマン分光（TERRS）である（図５）。これは化学的選択性に優れ、触媒反応の素過程解明にも用いられている共鳴ラマン分光を原子分解能に迫る1ナノメートルの空間分解能で達成し、さらに精密な計測を行うことでその共鳴機構の解明と、超高分解能が得られる物理的起源について重要な知見を与えた成果である。

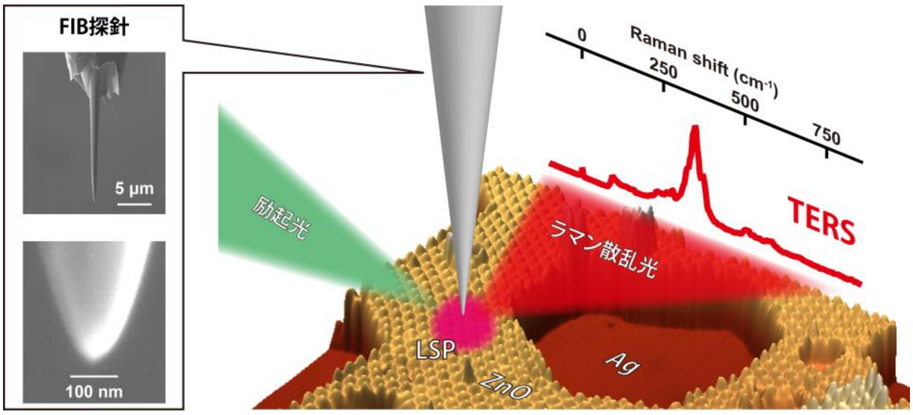


図5　実験の模式図。FIB加工によって先鋭化したプラズモニック探針（図の左側に集束イオンビームによって成形した探針の電子顕微鏡写真を示す）を銀単結晶表面にエピタキシャル成長させた酸化亜鉛超薄膜に近づけ、励起光によってSTM接合内のLSPを発生させる。このナノスケールの光によってラマン散乱光が著しく増強される。

研究テーマD「金属表面に吸着した分子のLSPR励起を介した活性化」
上述した近接場アクション分光によって表面に吸着した分子の表面プラズモン励起を介した反応について調べた。

1. 銀（110）表面に吸着した酸素分子の可視光による解離反応の直接観察
   不均一触媒の部分酸化で重要な素過程となる酸素分子の光解離反応を調べた。気相では起こらない可視光領域で解離反応が観察された。さらに表面プラズモン励起を介した反応ではその反応効率（断面積）が10～100倍程度高くなり、近赤外領域においてもその高い反応効率が観測された。これは太陽光を利用した光触媒への応用から興味の持たれる結果であると考えている。この酸素の光解離の微視的機構を解明することを目的として、CREST吉澤チームと共同研究を行い、密度汎関数理論による酸素の吸着構造と光吸収に関するシミュレーションを行った。酸素と銀基板間の電荷移動によって解離反応が引き起こされていることを示唆する計算結果が得られた。これらの結果をまとめ論文として発表した（代表論文7）。
2. 銅（110）表面に吸着したホルムアルデヒドの脱水素化、反転反応の直接観察
   メタノール合成の中間体となるホルムアルデヒドでLSPR励起に伴う反応を調べた。LSPRとの相互作用の結果として、ホルムアルデヒドが表面で反転する反応と脱水素化反応が起こることを明らかにした。また、ホルムアルデヒドの反転反応が炭素原子の量子トンネル効果によって起きていることがわかった。重い元素の量子トンネルと実空間で直接観測した例は非常に限られており、基礎科学的な観点から重要な発見であると考え、詳細な実験を行い、論文を速報誌に発表した（代表論文6）。
3. 酸化物超薄膜に吸着した分子のLSPR励起を介した活性化
   酸化亜鉛超薄膜の銀（111）表面へのエピタキシャル成長とその構造評価：ワイドギャップ半導体であるZnOで光触媒作用の検討を行うことを目的として、まず原子レベルで構造の制御されたZnO超薄膜のエピタキシャル成長による作製を行い、その構造、電子状

態、仕事関数をSTMとAFMによって調べた。さらにTERSの測定を行い、探針増強「共鳴」ラマン散乱を観測することに成功し、その微視的な機構を明らかにした。

上述の測定からZnO超薄膜の構造はその層数に依存して変化していることを明らかにした。2原子層では六方晶窒化ホウ素型の平坦な構造をとっているが、3原子層ではバルクのWurzite構造へ近づき、表面垂直方向のダイポールが発生するために構造欠陥を多く含むようになる。ZnO超薄膜へメタンを吸着させると2原子層のZnOへの選択的な吸着が起こることを見出した。さらにLSPR励起に伴う反応をTERSで追跡する実験を試み、メタンの脱離を観察することができた。しかしながら、C－H結合の選択的な解離を誘起することはできなかった。

3.　今後の展開

本研究で開発した近接場アクション分光は表面プラズモン励起を介した化学反応を調べるための強力な実験手法として、プラズモニック触媒の素過程解明と材料設計への指針を得るための研究に役立てることができると考えている。また、探針増強共鳴ラマン分光は物質表面の局所的な構造と反応ダイナミクスを直接観察するための新しいナノスケール顕微分光としての発展が期待される。LSPRを介した反応は吸着分子と基板表面との間の電荷移動と基板内の熱キャリアの生成が重要な役割を果たしていることを明らかにした。また、近赤外領域でも非常に高い光反応効率を示すことがわかり、プラズモニック材料の形状を精密に制御することで太陽光を利用した物質変換への可能性が切り開けると考えている。プラズモニック探針のナノ加工とSTM接合内のLSPR制御は近接場顕微鏡への実装が十分に期待される技術であると考えている。

4.　自己評価

局在表面プラズモンによる表面化学反応の微視的機構解明やTERSの開発については当初の目標を達成することができたと考えている。しかしながら、メタンの選択的解離反応を実現することができなかった。メタンを表面へ強く吸着させ、脱離反応を抑制することが本質的な課題として浮かび上がり、酸化物超薄膜や分子触媒によってメタンを吸着させるアプローチも試みたが、期待した結果を得ることができなかった。一方で、LSPR励起による化学反応を単分子レベルで調べる近接場アクション分光や探針増強共鳴ラマン分光の確立、探針のナノ加工によるLSPRの精密制御技術の開発などは当初の予想を上回る成果が得られたと考えている。これらの技術開発については論文発表とプレスリリースの結果、日本国内の企業の技術者・研究者からも問い合わせを受けるなど、学術コミュニティ以外の分野へも一定の波及効果があったと考えている。

5.　主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. T. Kumagai, J.N. Ladenthin, I. Hamada, Direct observation of van der Waals two-dimensional crystal and small clusters of methane on copper surfaces. Physical Review Materials 2018, 2, 093403.

さきがけ PRESTO

2. S. Liu, M. Wolf, T. Kumagai, Plasmon-Assisted Resonant Electron Tunneling in a Scanning Tunneling Microscope Junction. Physical Review Letters, 2018, 121, 226802.
3. H. Böckmann, M. Müller, A. Hammud, M.-G. Willinger, M. Pszona, J. Waluk, M. Wolf, T. Kumagai, Near-Field Spectral Response of Optically Excited Scanning Tunneling Microscope Junctions Probed by Single-Molecule Action Spectroscopy. Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10, 2068-2074.
4. H. Böckmann, S. Liu, M. Müller, A. Hammud, M. Wolf, T. Kumagai, Near-Field Manipulation in a Scanning Tunneling Microscope Junction with Plasmonic Fabry-Pérot Tips. Nano Letters, 2019, 19, 3597-3602.
5. S. Liu, M. Müller, Y. Sun, I. Hamada, A. Hammud, M. Wolf, T. Kumagai, Resolving the Correlation between Tip-Enhanced Resonance Raman Scattering and Local Electronic States with 1 nm Resolution. Nano Letters, 2019, 19, 5725-5731.
6. C. Lin, E. Durant, M. Persson, M. Rossi, and T. Kumagai, Real-Space Observation of Quantum Tunneling by Carbon Atom: Flipping Reaction of Formaldehyde on Cu(110). J. Phys. Chem. Lett. 2019, 645-649.
7. C. Lin, K. Ikeda, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kumagai, Real-space observation of far- and near-field-induced photolysis of molecular oxygen on an Ag(110) surface by visible light. Journal of Chemical Physics 2019, 151, 144705.

（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１＞招待講演、「Near-Field Induced Chemistry Studied by Scanning Tunneling Microscopy」、The 5th Ito International Research Center Conference &. RIKEN Centennial Anniversary Conference (Tokyo, Japan)

＜学会発表２＞招待講演、「Plasmon-Induced Photophysics and Photochemistry in Nanocavity」、9th International Workshop on Surface Physics (Trzebnica, Poland)

＜学会発表3＞招待講演、「Near-field physics and chemistry in plasmonic STM junctions」、704. Wilhelm and Else Heraeus Seminar: Exploring the Limits of Nanoscience with Scanning Probe Methods (Bad Honnef, Germany)

＜プレスリリース１＞ナノスケールの光による新しい電子輸送現象を解明～プラズモニックナノ構造体を用いた可視光の効率的利用に向けて～（科学技術振興機構報　第 1352 号）、平成30年11月30日

＜プレスリリース2＞ナノスケールの光の制御技術を開発～空間極限の分解能を持つ顕微分光に期待～（科学技術振興機構報　第 1376 号）、令和元年5月15日

＜プレスリリース3＞空間分解能１ナノメートルの共鳴ラマン分光を実現～原子・分子スケールで物質表面の化学分析が可能に～（科学技術振興機構報　第 1386 号）、令和元年7月31日

研 究 報 告 書

「オペランド分光計測に基づくメタンの部分酸化還元光触媒反応場の創製と学理構築」

研究タイプ：通常型
研究期間： 2016 年 10 月～2020 年 3 月
研 究 者： 杉本敏樹

1．研究のねらい

メタン分子の C–H 結合は非常に安定であるため、メタンを付加価値の高いガスに変換する際には、例えば水蒸気メタン改質法においては、700℃以上の高温が必要となり大量のエネルギー消費を伴う。メタン資源を有効活用し持続可能社会を実現するためには、メタンの C–H 結合を室温近傍の低温条件で活性化させる化学技術と基礎学理を構築することが本質的に重要である。エネルギー消費を究極的に抑制して室温・大気圧付近の環境下でメタンを活性化させる魅力的な化学技術の候補として、光エネルギーを利用する光触媒が挙げられる。光触媒としては、水分解反応はこれまで盛んに研究されているのに対し、メタン改質反応の研究例は極めて乏しく、その反応メカニズムも未解明である。

本研究では、酸化物光触媒を用いたメタンの水蒸気改質反応（図 1）に着目し、その反応メカニズムの解明を目指す。光触媒としては、d^0 金属酸化物である $NaTaO_3$ や TiO_2、d^{10} 系金属酸化物である Ga_2O_3 に焦点を当てる。光触媒反応メカニズムを解明するためには、反応活性種に関する情報を得ることが必要不可欠である。そこで、反応中の光触媒試料を分光計測することを可能とする独自のオペランド分光装置を開発する。これにより、メタンや水蒸気の圧力を実験パラメータとして系統的に変化させながら反応の活性や選択性を調べ、同時にオペランド分光計測を展開する。特に、反応分子種や光誘起電荷の検出において有利な赤外分光を基軸とし、反応と相関を持つ分光情報を抽出する。得られた反応活性や反応選択性のガス圧力依存性、及び各条件下のオペランド分光計測の結果に基づいて物理化学的・表面科学的な考察を行い、光触媒反応メカニズムを解明する。これにより、メタンの水蒸気改質光触媒反応に有利な表面反応場のデザイン・エンジニアリングに資する微視的知見を得る。

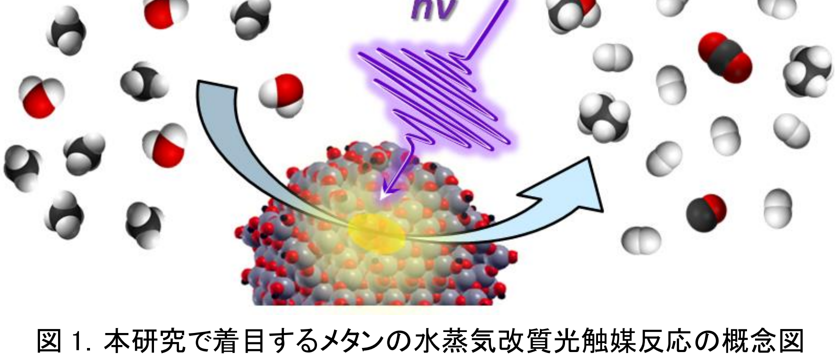


図 1. 本研究で着目するメタンの水蒸気改質光触媒反応の概念図

2.　研究成果

（1）概要

　一般に、半導体を用いた光触媒反応とは、バンドギャップよりも大きなエネルギーを持つ光に誘起される電子(e^-)と正孔(h^+)による還元反応と酸化反応のことを指す。本研究では、メタンと水の酸化還元電位の外側に価電子帯と伝導帯が位置する d^0 系・d^{10} 系遷移金属酸化物半導体に着目し、特に水分解光触媒としての実績がある $NaTaO_3$ や TiO_2、Ga_2O_3 を試料とした（図 2）。過去の水分解反応の研究において、これらの光触媒は金属助触媒を担持しない場合には反応活性が小さくなることが報告されている。そこで、本研究ではこれらの酸化物微粒子に Pt 助触媒あるいは Pd 助触媒を担持させたものを試料とした。

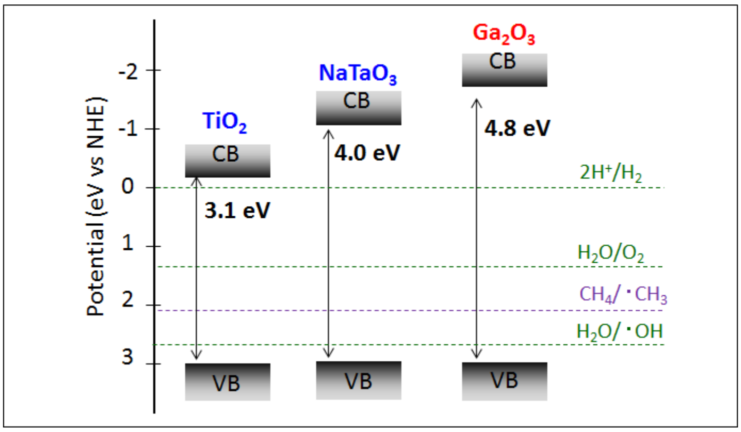


図 2. 本研究で対象とする光触媒試料の酸化還元電位図

　温度一定の吸着脱離平衡条件下では、メタンと水蒸気のガス圧力を実験パラメータとして系統的に変化させることにより、反応に直接寄与するメタン分子と水分子の吸着状態(吸着エネルギー)に関する知見を得ることができる. そこで Pt あるいは Pd 助触媒を 1 wt%担持させた $NaTaO_3$、TiO_2、Ga_2O_3 試料に対して以下の圧力条件下でメタンの水蒸気改質光触媒反応を調べ、さらにオペランド赤外分光計測を行った。【メタン圧力： 0–1 MPa； 水蒸気圧力：0–2 kPa (2kPa≒室温(約 20℃)の飽和水蒸気圧)】。その結果、[研究テーマ A]これらの光触媒試料に対して普遍的に、35–40 kJ/mol 程度のエネルギーでメタン分子が酸化的解離吸着する過程がメタン改質光触媒反応全体の律速過程であることを見出した。また、このメタン初期酸化反応を直接担う触媒表面の活性種は水酸基ラジカル（水分子が光誘起正孔を補足して解離したもの）であることを解明した。

　さらに本研究では、[研究テーマ B]独自の計測手法として紫外光強度変調オペランド赤外分光法を開発することができた。これにより、光照射時に生じる『熱誘起電荷や水分子の吸着脱離現象に由来する反応に直接関与しない分光情報』を大幅に取り除くことが可能となり、光触媒反応に直接かかわる表面光誘起電荷や水分子に由来する微弱な分光情報を抽出することに成功した。また、[研究テーマ C]水分子の代わりに重水(D_2O)を用いたメタン改質光触媒反応実験も試み、メタン改質効率には水の同位体効果が無視できることを見出した。

（2）詳細

・研究テーマ A「室温・常圧近傍で駆動する水蒸気メタン改質光触媒反応の高効率化に寄与する活性メタン種・水分子種の正体解明」

d^0 金属酸化物である $NaTaO_3$ 、TiO_2 光触媒と d^{10} 金属酸化物である Ga_2O_3 光触媒に対して、2000 Pa の水蒸気雰囲気下のメタン改質光触媒反応を調べた。Pt 助触媒を 1 wt%担持させた $NaTaO_3$、TiO_2、Ga_2O_3 試料に対して深紫外光を定常的に照射し、10^{-2}–10^6 Pa の範囲で圧力可変のメタンガスと 2000 Pa の水蒸気の混合ガス雰囲気下において生成される分子種とそのレートを系統的に調べた(非吸着性の生成分子種は質量分析計で、吸着性の生成分子種はオペランド赤外分光で検出した）。その結果、これらの試料に共通して、10^5 Pa(1 気圧)以下の圧力領域においてメタン改質反応の活性が顕著に増大される臨界メタンガス圧力が存在することを突き止めた。具体的には、 10^4 Pa の前後で酸化反応生成種(CO、CO_2、C_2H_6、CH_3OH、H_2CO)並びに還元反応生成種(H_2)の生成レートが約 1 桁増大し、より高圧の反応条件(10^5–10^6 Pa; 1 気圧–10 気圧)においては、これらの分子種の生成レートが増大しないことを明らかにした。

これらの生成レートの圧力依存性に対して、準定常状態近似を用いた速度論的解析を行った。その結果、メタンが触媒表面に近接した際に 35–40 kJ/mol 程度の吸着エネルギーで解離吸着[$CH_4^{\text{気相}} \rightarrow \cdot CH_3^{\text{吸着相}}$]する過程がメタン改質反応全体の律速過程であることを突き止めた。研究開始当初は、50 kJ mol^{-1} 程度の非常に大きな吸着エネルギーで分子状吸着する特殊な強吸着メタン分子種が光触媒表面に存在しなければ光誘起正孔によってメタン分子は活性化[$CH_4^{\text{強吸着相}} \rightarrow \cdot CH_3^{\text{吸着相}}$]され得ないと想定していた。そのため、この結果は当初の想定を覆す重要な研究成果である。さらに、CO、CO_2、CH_3OH、H_2CO、H_2 分子の生成レートはメタンの解離性吸着反応によって生じる表面吸着$\cdot CH_3$ 種の濃度に対して比例すること、C_2H_6 分子の生成レートは表面$\cdot CH_3$ 種の濃度の 2 乗に比例する事を見出すことができた。これにより、メタン改質光触媒反応は気相反応ではなく表面反応に起因していることの確たる証拠を得ることができた。

このメタン分子の初期酸化(解離性吸着、C–H 活性化)を誘起する触媒表面の活性種(活性サイト)を解明することは反応メカニズムの解明や反応場設計に対して本質的に重要な課題である。一般に、光触媒反応においては光誘起正孔が酸化反応を担う媒体であることが知られている。この光誘起正孔は酸化物表面において格子酸素イオン(O_s^{2-})や水分子種と反応して格子酸素ラジカル(O_s^{-})や水酸基ラジカル($\cdot OH$)を生じさせている可能性がある。そこで、酸素同位体水($H_2{}^{18}O$)と重水(D_2O)を用いて種々の水蒸気圧力下でメタン改質反応実験とオペランド赤外分光を行った。その結果、(i)吸着水が存在しなければメタン活性化の効率が著しく低下し、(ii)酸素同位体水($H_2{}^{18}O$)を用いた際に生じた酸化分子種の酸素は大部分が ^{18}O 体から成り、触媒表面の格子酸素イオン由来の ^{16}O 体がほとんど検知されないこと、(iii)重水(D_2O)を用いた反応中に HDO 分子が生成すること、等を見出した。これらの結果により、メタン初期酸化反応を誘起する表面活性種が光誘起正孔によって吸着水分子から生じた水酸基ラジカルであり[$H_2O + h^+ \rightarrow \cdot OH + H^+$; $CH_4 + \cdot OH \rightarrow \cdot CH_3 + H_2O$]、酸化物表面の酸素イオン種はメタン活性化に直接寄与していないことが判明した。これにより、光照射によって生じた光誘起正孔(h^+)を表面吸着水分子と反応させて水酸基ラジカル($\cdot OH$)に効率的に変換させることがメタン改質反応活性を増大させるうえで極めて重要であることが明らかになった。

・研究テーマ B「紫外光強度変調オペランド赤外分光法の開発と水蒸気メタン改質光触媒反応への応用」

研究テーマＡで明らかになったように、光誘起正孔(h^+)を表面吸着水分子と反応させて効率的に水酸基ラジカル(・OH)に変換させることが重要であるが、光誘起正孔が効率的に反応に消費されるためには、光誘起電子(e^-)との再結合を抑制させることも重要な課題である。電子と正孔の再結合[$h^+ + e^- \rightarrow h\nu$]を抑制するためには、酸化反応過程[$H_2O$ + h^+ → ・OH + H^+]で生じるプロトン(H^+)と光誘起電子を反応させる水素生成反応[$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$]によって光誘起電子を効率的かつ有用に消費させることが望ましい。したがって、メタン分子の C–H 活性化をより効率的に誘起する水蒸気メタン改質光触媒系を実現するには、(1)光誘起正孔に対して高い反応活性を示す吸着水分子、及び(2)プロトンとの反応に直接活用される光誘起電子、の正体を突き止めることが本質的に重要である。こうした水分子種や光誘起電子は赤外領域に典型的な吸収帯を持つと考えられるため、赤外分光法は極めて強力な研究手法になりうる。しかし、単純に紫外光照射の on/off を切り替えて反応中と非反応中の分光を試みると、光照射によって試料の温度が数十度も上昇するため、半導体光触媒試料中に熱誘起電子の量が増大し、さらに水蒸気下の光触媒表面における吸着水の量が減少することが避けられない。したがって、紫外光照射 off から on に切り替えた際の赤外スペクトルの変化の大部分が『熱誘起キャリアの生成による吸光度の増大』と『吸着水の熱脱離による吸光度の減少』に起因したものとなる。これらの“光触媒反応とは無関係”な大部分の分光情報に埋没してしまい、メタン改質反応活性に本質的に資する活性種（吸着水分子や光誘起電子）の微弱な分光信号を有効に抽出できないという問題が立ちはだかる。そこで本研究では、ただ単純に紫外光照射の on/off を切り替えるのではなく、オプティカルチョッパーやロックインアンプを導入して紫外光強度を周期的(短期的)に変調させながら反応条件下の赤外分光計測を行うという実験的アプローチをとった（図 3）。

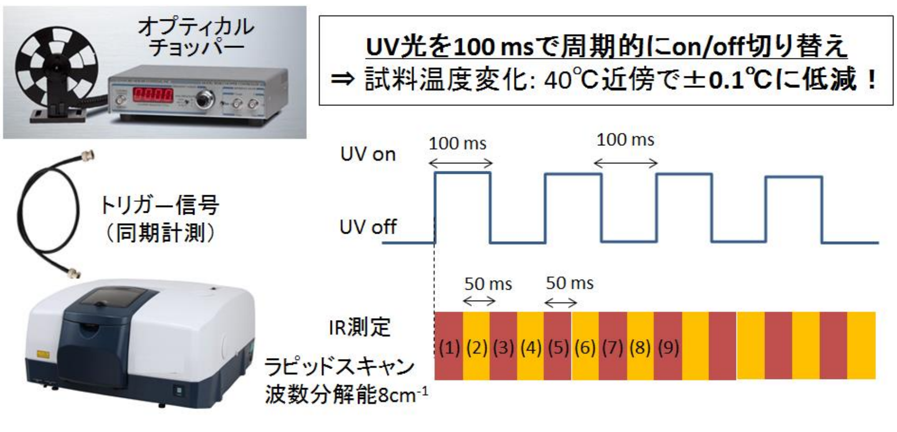


図 3. 紫外光強度変調オペランド赤外分光法の概念図

まず、紫外光の強度変調時に試料の温度が変化する時間スケールが数秒から数十秒程度であることを突き止めることができた。そこで、この時間スケールよりも十分早い 100 ms 間隔で周期的に紫外光強度を変調(光照射を on/off)させたところ、強度替え時の温度変化が 0.1℃以下に抑制され、温度変化に起因する赤外スペクトルの変化を大幅に抑制させることに

成功した。この分光手法を用いて、100 ms の時間スケールで繰り返される反応条件下と非反応条件下の赤外光強度分布を計測し、それを積算することによって、光触媒反応そのものに起因した試料及びその表面の状態変化に起因する微弱な吸光度スペクトルを測定することに成功した。そこで、上記の研究テーマ A で見出したようにメタン圧力を制御して反応活性を変えた種々の条件に対して系統的に紫外光強度オペランド赤外分光計測を展開した。その結果、『3400cm^{-1} 近傍で顕著な吸収を示す』吸着水、及び『1000-4000cm^{-1} という広範囲で強度が単調減少する特徴的な吸収を示す』光誘起電子に由来するスペクトルの強度が反応活性のメタン圧力依存性と良く相関することを突き止めることができた。本研究の成功により、メタン改質光触媒反応活性に直接関与する分子種、及び光誘起電荷を分光計測する方法論を開拓することができた。

・研究テーマ C「水蒸気メタン改質光触媒反応における水の同位体効果：光触媒表面における水分子の吸着脱離特性を支配する量子効果の解明」

研究テーマ A で明らかにできたように、水分子が光誘起正孔を補足し分解されることで生じた水酸基ラジカルがメタンの初期酸化反応を誘起する活性種である。したがって、メタン活性化において表面吸着水の存在は本質的に重要である。また、水蒸気メタン改質光触媒の還元反応[$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$]に関するメカニズム解明を試みる際には、水の水素同位体(D_2O)を水素のラベリングに用いたメタン改質の反応実験が有用であると考えられる。

このような水素のラベリングによって光触媒の還元反応メカニズムの解明を目的とする場合、重水(D_2O)と軽水(H_2O)でのメタン改質反応の比較が有用である。これらの同位体水を用いて同一圧力の雰囲気下でメタンの酸化種や還元水素種全体の反応生成レートの評価を行ったところ、顕著な同位体効果が観測されなかった。この無視できる同位体効果の起源の一端を探るべく、先ず光触媒表面上に形成される吸着水の吸着特性を調べた。純重水(D_2O)と純軽水(H_2O)、並びにそれらの混合水(D_2O・HDO・H_2O)の吸着エネルギーを詳細に調べたところ、H を介した O-H･･･O 結合と D を介した O-D･･･O 結合における相互作用の量子効果で分子の吸着ポテンシャルエネルギー面が変化するが、脱離分子の表面吸着状態(始状態)における束縛回転振動の零点エネルギーの差異が 2 つの量子効果（図 4）によって相殺され、結果的に純重水(D_2O)と純軽水(H_2O)ではほとんど同じ吸着エネルギーを有することが見出された[著者の論文：*Phys. Rev. Materials*. **3**, 112001(R)(2019)]。

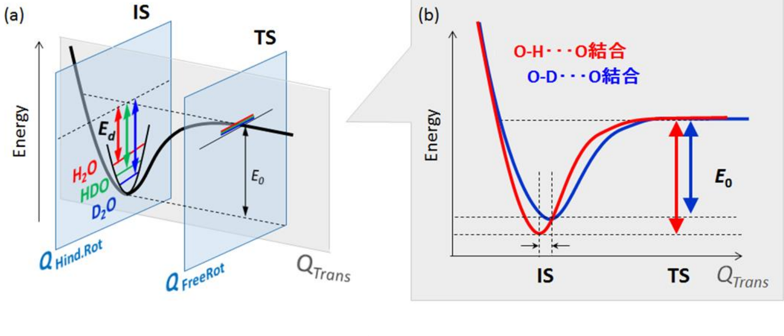


図 4. 水分子凝集系の吸着エネルギーを支配する 2 つの量子効果の概念図

3.　今後の展開

本研究において、水蒸気メタン改質光触媒反応活性に直接相関する反応分子種や光誘起電荷の分光計測に成功した。これにより、これまでほとんどブラックボックスであった光触媒反応の表面過程について種々の微視的な知見を与えることができた。とりわけ、高活性な反応条件が普遍的に 1 気圧以下の圧力条件で達成されることを微視的メカニズムと共に解明できた。これにより、「高温・高圧」の条件で性能を発揮する熱触媒系に比して、本質的に「常温・低圧」で性能を発揮する光触媒系のアドバンテージを示すことができた。しかし、持続可能な社会の実現に向けては、本研究でターゲットとしたバンドギャップの広い紫外応答性の光触媒ではなく、よりバンドギャップの狭い可視応答性の光触媒系をターゲットとした研究展開が今後必須である。人口光合成分野で開発されている Z スキーム等に基づく可視光応答型の光触媒系に対して、本研究で開拓した種々の微視的研究の方法論を応用していく。これにより、太陽光(可視光)と水を用いて豊富なメタン資源を有用な分子に変換する光触媒の反応メカニズム解明に挑み、可視光応答型光触媒を基軸とした化学技術の構築に貢献したい。

また、2019 年度より、JST さきがけ「革新光」領域の一期生の研究者として新たに研究課題が採択された。これまでには無かったような革新的な光科学技術を開拓し、様々な科学分野の新局面を切り開くような挑戦的な研究を推進する領域である。この新領域で本研究者が新たに開発する計測手法は非線形光学と近接場光学を高度に応用・融合したものであり、固体表面上の吸着水やメチルラジカル等のような重要な極性分子系・ラジカル系の吸着状態・配向状態を極微空間分解能で観測する事を可能とする唯一無二の手法である。この手法が成功した暁には、メタンや水などの重要な分子の光触媒メカニズムの解明に積極的に活用していきたい。

4.　自己評価

本研究者のこれまでの表面科学研究・分光研究は、物理学的な現象をターゲットとするものが多く、本研究のように実際に化学反応を起こしてメタンのような高安定な分子を他の分子に変換するという試みは初挑戦であった。既存の研究の延長線では無かったため、光触媒反応の評価と分光検出を同時に行うことを可能とする装置の設計・構築の段階から試行錯誤の連続であった。そのような初挑戦であったため、自ら構築した装置で実際にメタン改質光触媒反応が起きた瞬間の喜びは非常に大きいものであった。

一般に, 反応に必ずしも関与しない様々な吸着状態の分子種やキャリアが不均一に混在している実用触媒系において、反応活性種からの有用な分光情報のみを有効に抽出することは困難である。本研究では、この状況を打破するために、紫外光強度変調オペランド赤外分光法を成功させることができたことは大きな進歩であった。さらに、得られた結果に対して物理化学的・表面科学的な考察を多角的に行うことで、メタンの水蒸気改質光触媒反応に有利な表面反応場のデザイン・エンジニアリングに資する微視的知見を得ることに成功した。また、このように新分野に果敢に挑戦し、それを元に物理化学的考察を積み上げて本研究を推進することで、本プロジェクトの実験補助員の学生・後進に対して、新分野に挑戦する醍醐味とワクワク)と基礎研究の面白さを存分に伝えることもできたと自負する。これは人材育成の観点において極めて重要であると考える。

また、研究費の追加支援の元で領域内の他の研究者との共同研究も精力的に展開した。これにより、本研究で得られた知見や手法の幅をさらに広げつつ深化させることができた。また、関連諸分野の若手研究者を中心とする国際会議を分子科学研究所（愛知県岡崎市）で開催し、最先端の研究の進展と今後の展望に関する集中的な議論と交流を通じて、当該分野の今後の発展に重要となる若手研究者の国際的なネットワーク作りに貢献することができた。

このように、本さきがけの研究費を様々な観点で有意義に活用しながら当初の挑戦課題を乗り越え、本研究の目的を十二分に達成することができたと考えている。領域会議では総括・アドバイザーの先生方から様々なアドバイスを頂き、刺激的で建設的な議論と交流を通じて研究者としての視野を広げることができた。こうした充実した研究活動を展開できたのは、目先の成果・論文発表に過度に捕らわれることなく、新分野に果敢に挑み開拓する精神を大切に日々の研究をワクワク楽しみながら継続し続けた賜物であると考えている。本研究期間中に得られた種々の開拓的な成果をこの数年のうちに精力的に論文発表することにより、実用光触媒の開発に資する一連の新しい表面科学的コンセプトを打ち出していきたい。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. K. Shirai, G. Fazio, T. Sugimoto, D. Selli, L. Ferraro, K. Watanabe, M. Haruta, B. Ohtani, H. Kurata, C. Di Valentin, and Y. Matsumoto, "Water-assisted hole trapping at highly curved surface of nano-TiO_2 photocatalyst", *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 1415 (2018).
   DOI:10.1021/jacs.7b11061
2. F. Kato, T. Sugimoto, K. Harada, K. Watanabe and Y. Matsumoto, "Unveiling two deuteration effects on hydrogen-bond breaking process of water isotopomers", *Phys. Rev. Materials.* **3**, 112001(R) (2019). [Rapid Communication]
   DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.112001
3. F. Amano, H. Mukohara, H. Sato, C. Tateishi, H. Sato, T. Sugimoto, "Vapor-Fed Photoelectrolysis of Water at 0.3 V Using Gas-Diffusion Photoanodes of $SrTiO_3$ Layers", Sustainable Energy Fuels, 4, 1443-1453 (2020).
   DOI: https://doi.org/10.1039/C9SE01068H

（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

1. 佐藤宏祐、加藤史明、櫻井敦教、山本旭、吉田寿雄、杉本敏樹、"光触媒的メタン水蒸気改質反応の紫外光強度変調オペランド FT-IR 分光"、 2019 年日本表面真空学会学術講演会(つくば国際会議場)、2019 年 10 月 29 日、ポスター発表
2. 佐藤宏祐、加藤史明、櫻井敦教、山本旭、吉田寿雄、杉本敏樹、"紫外光強度変調 FT-IR 分光による光触媒的メタン水蒸気改質反応のオペランド観測"、第 38 回光がかかわる触

媒化学シンポジウム(トヨタ産業技術記念館)、2019 年 6 月 21 日、ポスター発表
3. Toshiki Sugimoto, “Toward understanding reactive surface species in photocatalytic water splitting”, The 2nd IMS-NANOTEC Joint Research Meeting (Okazaki, Japan,), 2018 年 11 月 22 日、招待講演
4. 杉本敏樹、“赤外分光・和周波発生分光による水分子凝集系の表面・界面における創発物性と反応活性に関する研究”、2018 年度日本分光学会年次大会（慶応大学日吉キャンパス）2018 年 5 月 23 日、招待講演
5. Toshiki Sugimoto, Kotaro Takeyasu, Taisuke Higashi, Naoto Mochizuki, Kenji Fujiwara, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Kazuya Watanabe and Yoshiyasu, “Effect of methane pressure on photocatalytic water-steam reforming reaction by d0 semiconductor metal oxides” The 8th International Symposium on Surface Science (Tsukuba, Japan), 2017 年 10 月 26 日、ポスター

受賞

1. 第 14 回日本物理学会若手奨励賞 「固体表面の対称性の破れに誘起される水分子集合体の新奇な水素結合構造物性の開拓」＜2019 年 11 月＞
2. 第 12 回分子科学会奨励賞 「和周波発生振動分光法による水分子集合体の特異な水素結合構造と物性の解明」＜2019 年 9 月＞
3. 公益信託 分子科学研究奨励森野基金(2018) 「対称性の破れに誘起される分子凝集系の創発物性と反応ダイナミクスの研究」 ＜2018 年 8 月＞
4. 日本分光学会、 奨励賞(2018)「赤外分光・和周波発生分光による水分子凝集系の表面・界面における創発物性と反応活性に関する研究」＜2018 年 5 月＞
5. 2018 年 日本化学会第 98 回春季年会, 優秀講演賞（学術）“Structural transition and acceleration of H-D exchange reaction at topmost surface of hexagonal ice (0001)” ＜2018 年 3 月＞
6. PCCP Prize 2018 “Unveiling Emergent Properties of Strongly Correlated and Frustrated Proton System: Sum-Frequency-Generation Spectroscopy of Heteroepitaxial water Ice” ＜2018 年 3 月＞

研 究 報 告 書

「ナノスリット構造とハイブリッド化による in silico 触媒設計」

研究タイプ: 通常型
研究期間: 2016 年 10 月～2020 年 3 月
研究者: 中山 哲

1. 研究のねらい

本研究では、第一原理計算手法を駆使し、固体酸化物、金属、有機化合物を複合的に組み合わせることで出現する特異な反応場に着目し、メタンや低級アルカンの低温活性化に有効な触媒材料探索を試みる。

固体酸化物と有機化合物の複合系触媒に関しては、固体酸化物と有機化合物の活性サイトを綿密に設計し、協奏的多点相互作用を持つ高機能触媒系の設計を行う。具体的には酸化セリウムを担体とした触媒系を検討する。酸化セリウムは特異な酸・塩基特性や酸化還元特性を示すために、触媒としての活用範囲がますます広がってきており、複合化によって新たな機能を引き出せる可能性を有している。また、既存の材料だけからは予測できない特性を引き出すために、固体酸化物を用いたナノスリット構造を提案し、反応基質をナノ空間に制限することで選択特異的に基質を認識し、活性化する環境場の有効性を検討する。特に、固体酸化物に対しては、高活性酸素をもたらすために必要な骨格の歪みに着目し、活性サイトに求められる条件の抽出を試みる。

さらに、データを蓄積することでデータ科学的手法の活用も試みる。帰納的に相関を解明することで、低温活性化に有効な記述子の抽出を行い、活性サイトの必須条件を明確にし、最適な触媒を設計するための構造、組成、電子状態等に関しての情報を提示する。また、より現実系に即した研究を進めるために、熱力学的解析も同時に行う。触媒反応系では熱力学的な効果（外部温度、圧力、エントロピー効果など）は触媒特性をコントロールする上で無視できないため、電子状態計算による静的なポテンシャル曲面による解析のみではなく、動力学や統計熱力学的なアプローチも本提案では取り入れる。実験研究者との連携を密にして情報をフィードバックしながら、第一原理シミュレーションを基軸に以上の研究を進め、合理的理論設計手法の確立を目指す。

2. 研究成果

（1）概要

「固体酸化物／有機化合物の複合系触媒」に関しては、2−シアノピリジンが酸化セリウム上に特異吸着することで、アルカンの C−H 結合活性化に有効な触媒として機能することを示した。CN 基の N 原子が求電子的な性質を帯び、アルカンからラジカル的に水素を引き抜く機構で反応が進行していることが分かった。また、この触媒系は、CN 基の N 原子が負電荷を帯びることで強塩基点が発現することも理論的に予測し、第一原理分子動力学シミュレーションを活用し、モデル塩基触媒反応の反応機構を解明した。以上のことより、この触媒系は、反応基質によって強塩基またはレドックス触媒として機能する非常にユニークな触媒であることを示

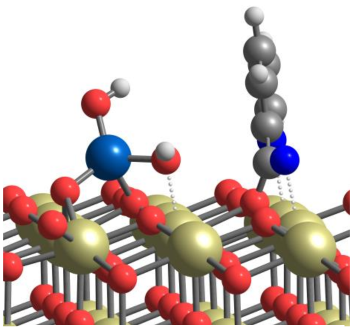
した。

「ナノ空間反応場の設計」においては、まず、酸化セリウムに金属原子をドープすることによる表面改質効果の系統的評価を行い、C−H 結合活性化に対して、反応速度に基づいて有効な金属ドーパントの探索を行った。その結果、Ni や Pd などのドーパントが有効であることが予測された。さらに、回帰分析を用いることで、反応に影響を与える電子的・構造的パラメータの抽出と、それらを用いることによる未知のデータに対して予測精度の高いモデルの作成を行った。様々な回帰法の中で、決定木法の一つ ETR が最も小さい誤差を与える回帰法であることがわかった。さらに、ETR を用いて重要なパラメータを抽出したところ、ドーパントの族や不対原子の数、融点、沸点が大きなスコアを示した。また、閉じ込め効果の検討を行うために、h−BN 単層シートで被覆されたナノスリット構造の構築を行った。酸化セリウムと h−BN 単層シートの間を反応場とし、主に酸素分子の活性化の場として、その可能性を議論した。

（２）詳細

研究テーマ A「酸化セリウム／2−シアノピリジン触媒の強塩基サイト構築」

酸化セリウム上での 2−シアノピリジンの吸着構造と塩基点の役割を解析した。酸化セリウムの表面酸素と 2−シアノピリジンの CN 基の C 原子とが結合する特異的な吸着構造を見出し、CN 基の N 原子が負電荷を帯びることで、強塩基点が発現することを理論的に予測した。電子状態解析や置換基の効果等を系統的に調べ、吸着構造の妥当性を検証した。また、第一原理分子動力学シミュレーションにより、この塩基触媒を用いたモデル反応として、アクリルニトリルのメタノール付加反応の反応機構を解明した。計算された活性化自由エネルギーは実験結果と良い一致を示し、強塩基点の発現機構に対しての理論的予測が妥当であることを示した。また、酸化セリウム表面に Co を導入することによる触媒活性への影響を調べた。単核 Co 種が取り得る様々な状態（Adsorption, Substitution, Interstitial）に対して、安定構造を調べたところ、（１）O−O bridge に $Co(OH)_2$ 種として吸着（右図）、（２）表面 Ce の hollow site に吸着、（３）表面の Ce が置換された状態が相対的に安定な構造であることがわかり、熱力学的な考察を取り入れたところ、最も安定な構造は（１）の構造であることが予測され、Co の酸化数は+2 であった。この構造の周辺に 2−シアノピリジンを吸着させ、プロトン親和力を計算したが、Co を導入しない場合と比較して塩基強度に大きな違いはなかった。したがって、上記モデル反応においては、アクリロニトリルが単核 $Co(OH)_2$ 種に吸着することで被覆率が上がり、反応速度が向上する bifunctional なメカニズムを予測した。この反応経路に沿っての活性化エネルギーを求めたところ、Co 種が無い場合と同程度であり、このメカニズムを支持するものとなった。

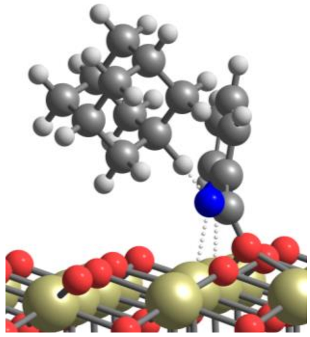


$Co(OH)_2$/2−cyanopyridine@CeO_2 の構造

研究テーマ B「酸化セリウム／2−シアノピリジン触媒によるアルカンの C−H 結合活性化」

酸化セリウム／2−シアノピリジン触媒によるアルカンの C−H 結合活性化に関して、活性種構造と空気酸化反応に関して検討を行った。アルカンとして、メタン、アダマンタン、インダン、

フルオレン、テトラリンを取り上げ、C-H 結合解離の活性化エネルギーを計算し、触媒としての可能性について検討した。特にメタンの場合、2-シアノピリジンで修飾することで、酸化セリウム表面のみによる活性化と比較して、活性化エネルギーが著しく減少する（127 kJ/mol → 69 kJ/mol）ことが示された。アダマンタン、インダン、フルオレン、テトラリンに関しては、空気酸化反応が 100℃程度で進行することが実験的に分かっており、反応速度の序列は活性化エネルギーとほぼ一致していた。

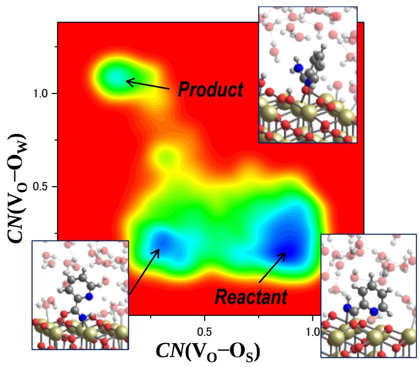


アダマンタンの C-H 結合解離の遷移状態構造

反応機構としては、CN 基の N 原子に結合しているセリウム原子が+3 価となることにより、CN 基の N 原子が求電子的な性質を帯び、アルカンからラジカル的に水素を引き抜いていることが分かった。下に示す金属ドープした酸化セリウム触媒の水素親和力と C-H 結合解離の活性化エネルギーの相関関係式にもこの酸化セリウム／2-シアノピリジン触媒は当てはまっており、高活性な触媒と同様の水素引抜能があることが示された。この触媒系は、反応基質によって強塩基またはレドックス触媒として機能する非常にユニークな触媒であることが示された。

研究テーマ C「酸化セリウム触媒によるニトリル水和反応の反応機構解析」

酸化セリウム触媒によるニトリルの水和反応に関して、酸化セリウムの格子酸素が用いられていることを理論的に予測した。ニトリルは格子酸素と反応しており、酸素欠陥の生成と水による格子酸素の再生により、触媒反応が進行していることを予測した。また、構造異性体間で活性が大きく異なる基質特異性の起源については、吸着構造の安定性で説明することができた。本反応は、酸化セリウムの酸・塩基点と酸化還元能が協奏的に機能している高機能触媒系であり、室温のような低温で格子酸素が反応に関与するという特異性を熱的効果も取り入れた第一原理分子動力学計算で示したものである。



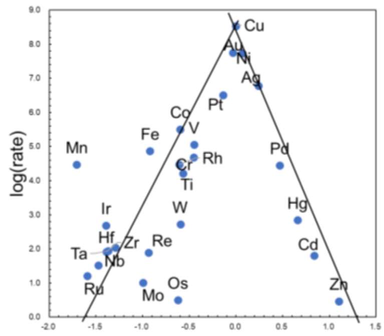
メタダイナミクス法によるニトリル水和反応の自由エネルギー曲面

研究テーマ D「固体酸化物への金属ドープによる表面改質効果の系統的評価」

酸化セリウム表面に第四周期から第六周期までの金属（ランタノイドも含め 35 種）をドープした系（表面と表面下それぞれについて）に対して、酸素欠陥生成エネルギー、メタンの解離吸着エネルギー、水素原子、酸素原子の吸着エネルギー等を求め、水素原子を引き抜く活性酸素種の安定性と C-H 結合活性化の相関について解析を行った。また、酸素分子を用いた活性酸素種の生成と安定性に関しても同様の解析を行った。ドーパント金属原子と酸素間の距離、電荷、ドーパント金属原子やセリウム原子の酸化数、酸素欠陥生成やメタンの解離吸着による酸化数の変化等を解析し、有効な活性酸素種生成のための条件を検討した。

反応速度は C-H 結合解離の活性化エネルギーと活性サイト（活性酸素種）の生成エネル

ギーを用いて見積もった。C-H 結合解離の活性化エネルギーは、水素原子の吸着エネルギーとの相関式から見積もり、活性サイトの生成エネルギーは水素原子を引き抜く酸素原子の安定化エネルギーとした。ドーパント近傍の格子酸素を活性サイトとして、その格子酸素の生成エネルギーに対して各種ドーパントによる反応速度を評価したところ、火山型プロットとなり、Ni や Pd などのドーパントが有効であることが分かった。また、表面吸着酸素原子が活性サイトとなる場合についても同様に検討した。酸素原子の吸着構造はドーパントの位置に対していくつかの安定構造があるため、構造の特徴によって分類し、有用なドーパントについて検討した。その結果、O-O-M 構造を示す V (=M)が最も高い反応速度を示した。また、上記と同様に生成エネルギーに対して反応速度をプロットしたが、活性を特徴付ける変数として生成エネルギーのみでは不十分であることもわかった。

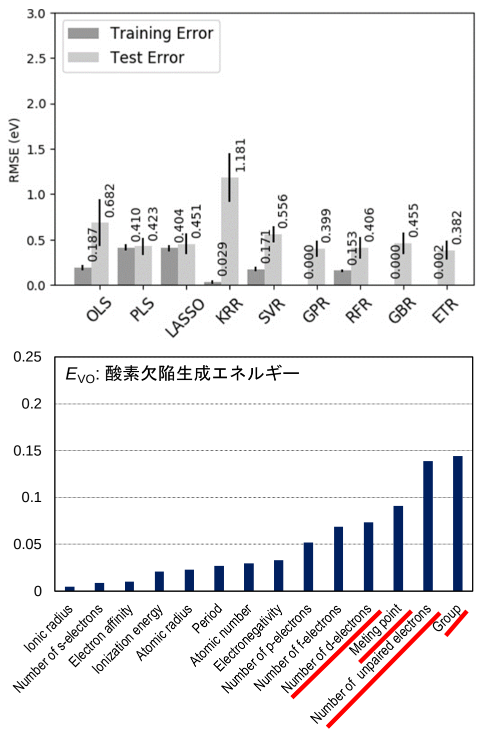


有効な金属ドーパントの探索

研究テーマ E「回帰分析による有効な電子的・構造的パラメータの抽出」

C-H 結合活性化エネルギーと活性酸素種の安定化エネルギーに対して、さまざまな記述子(幾何構造や電子状態をもとにしたパラメータ)を用いて、反応に影響を与える因子の考察と未知のデータに対して予測精度の高いモデルの作成を行った。記述子(説明変数)としては、ドーパント金属の物性値のみを用いる場合と DFT 計算による計算値(結合距離や電荷、酸化数など)を含めた場合について、それぞれ検討した。また回帰分析に関しては、線形回帰法、非線形(カーネル)法、決定木法に関して、それぞれ 3 種類を検討した。水素原子の吸着エネルギーと酸素欠陥生成エネルギーに対して、回帰と未知データの予測を行ったところ、決定木法の一つ ETR(Extra trees regression)が最も小さい誤差を与える回帰法であることがわかった。さらに、ETR を用いて重要なパラメータを抽出したところ、ドーパントの族や不対原子の数、融点、沸点が大きなスコアを示した。また、DFT 計算による構造や電子状態に関するパラメータを含めることや二乗項と交差項を追加することで回帰と予測の精度が上がることを確認した。

また、上記で用いた回帰法によって、金属ドーパントの安定構造を予測することも行った。実際に、予測した構造から DFT 法による構造最適化計算を行ったところ、これまで得られていた構造よりもエネルギーの低い安定構造を求めるこ



(上図)様々な回帰法による酸素欠陥生成エネルギーの予測 (下図)重要なパラメータの抽出

とができ、安定構造探索の効率が向上した。

研究テーマ F「単層シートによるナノスリット構造の構築と閉じ込め効果の検討」

スリット構造を用いた閉じ込め効果の検討を行うために、h-BN またはグラフェン単層シートで被覆された系の構築を行った。酸化セリウムと単層シートの間を反応場とし、酸素分子活性化への電子的効果、熱力学的効果を検討した。酸素分子の解離過程と活性酸素種の生成に関しての閉じ込め効果の影響を調べたところ、h-BN 単層シートの場合には、ホウ素欠陥または一つの窒素を炭素に置換した系において、スリット内に活性酸素種を生成できる可能性を示した。

3. 今後の展開

本研究課題は、固体酸化物をベースに有機化合物や単層ナノシートによる修飾または金属ドープを行った複合系触媒のシナジー効果を狙った研究提案であった。酸化セリウムと有機化合物の組み合わせによる強塩基性の発現機構を明らかにしたことから、その特異的吸着状態に起因する生成条件を基に、さらなる塩基性向上や他の酸化物を用いた複合系触媒の設計を行う。金属ドープした系に関しては、バイメタリック系への拡張、異なった面や他の固体酸化物に対しても同様の解析を行い、データを増やす必要がある。また、最新の情報科学的手法を取り入れた回帰と予測を行うことで、より効率的な設計が可能となる。単層シートによる閉じ込め効果を利用した触媒系に関しては、実験的にも実現されつつあるため、実験研究者のアドバイスをもとに、材料の適切な選択が必要となる。担体となる固体酸化物に関しては、先に挙げた手法を取り入れることにより、適切な材料の選択を行いつつ、単層シートによる効果を協働的に機能できるような条件を詰めていく必要がある。また、より現実系に即したシミュレーションを行うために、熱力学的な効果（外部温度、圧力、エントロピー効果など）を効率的に計算手法の中に取り入れる必要がある。本領域または関連領域との交流により生まれた実験研究者・情報科学者との連携を密にして、上記の課題に引き続き取り組んでいきたいと考える。

4. 自己評価

複合系触媒に対して提案と検討を行ってきており、有機化合物と固体酸化物（酸化セリウム）の複合系触媒に関しては、強塩基点創出とラジカル引抜能の触媒機能発現メカニズムを計算化学の立場から説明することができ、一定の成果をあげることができた。固体酸化物修飾に関しては、有効なドーパント種の提案を行い、回帰分析による電子的・構造的パラメータの抽出と、それらを用いることによる未知のデータに対しての予測モデルを作成した。ナノスリット構造に関しては、活性酸素種生成の可能性を示せたものの、触媒サイクルとしての実現可能性を十分に示すことができなかった。全体的に、他の酸化物への適用などデータの蓄積が十分ではなく、メカニズム解明に関しては成果をあげることができたものの、新規材料の提案までは到達できなかった。固体酸化物をベースとした複合系触媒の設計指針となるため、実験研究者や情報科学者との連携を密にして、今後の触媒材料開発に生かしたいと考えている。

本研究は、さきがけ研究者と学生 1 名で実施された。研究補助者を雇用する予定であったが、適任者を見つけることができず、計算量が不足していた点は反省すべきところであった。

研究費の執行状況に関しては、概ね計画通りであった。

さきがけ研究期間中に領域研究者との活発な議論を進め、また共同研究にも発展させることができ、領域研究者や CREST 研究者との共著論文を複数発表することができたことは大きな収穫であった。さきがけ研究を始めるまでは単独の理論研究がほとんどであったが、領域会議や関連シンポジウムでの発表や議論、また実験研究者間の密な議論を間近で聞くことができ、非常に多くのことを学ぶことができた。また、新化学技術推進協会（JACI）から依頼講演を受けるなど、企業研究者との交流を増やすこともでき、研究者としての幅が広がったと考えている。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. Tamura, M.; Kishi, R.; Nakayama, A.; Nakagawa, Y.; Hasegawa, J.; Tomishige, K. Formation of a New, Strongly Basic Nitrogen Anion by Metal Oxide Modification. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 11857-11867.
2. Maeno, Z.; Yasumura, S.; Liu, C.; Toyao, T.; Kon, K.; Nakayama, A.; Hasegawa, J.; Shimizu, K. Experimental and Theoretical Study of Multinuclear Indium-Oxo Clusters in CHA Zeolite for CH_4 Activation at Room Temperature. Phys. Chem. Chem. Phys. 2019, 21, 13415-13427.
3. Gu, Y.; Matsuda, K.; Nakayama, A.; Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Direct Synthesis of Alternating Polycarbonates from CO_2 and Diols by Using a Catalyst System of CeO_2 and 2-Furonitrile. ACS Sustain. Chem. Eng. 2019, 7, 6304-6315.
4. Ohtsuka, Y.; Nishikawa, Y.; Ogihara, H.; Yamanaka, I.; Ratanasak, M.; Nakayama, A.; Hasegawa, J. Theoretical Study on the C-H Activation of Methane by Liquid Metal Indium: Catalytic Activity of Small Indium Clusters. J. Phys. Chem. A 2019, 123, 8907-8912.
5. Stoian, D.; Sugiyama, T.; Bansod, A.; Medina, F.; van Beek, W.; Hasegawa, J.; Nakayama, A.; Urakawa A. Catching the surface intermediate and elucidating the vacancy assisted reaction mechanism in the dimethyl carbonate synthesis from CO_2 and methanol over CeO_2 catalyst, submitted.

（2）特許出願

研究期間累積件数：0 件

（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）

- **Nakayama**, “Catalytic reactions at the liquid/metal-oxide interface: first-principle molecular dynamics simulation”, The 8th IUPAC International Conference on Green Chemistry, Bangkok, Thailand, Sep. 9-14, 2018. (Invited Talk)
- **中山哲**, 「第一原理シミュレーションによる固体触媒反応解析」, 日本セラミックス協会第 52 回基礎科学部会セミナー「セラミックスと計算科学」, 2018 年 6 月 1-2 日, 北海道小樽市. (依頼講演)

- **中山哲**,「第一原理計算による酸化セリウム触媒の機能解析」, 第120回触媒討論会, 2017 年 9 月 12-14 日, 愛媛大学城北キャンパス, 愛媛県松山市.（依頼講演）
- **中山哲**,「固体酸化物への金属ドープによる表面改質効果の系統的評価」,「第 3 回触媒インフォマティクス研究会」, 2018 年 4 月 22 日, 新潟県新潟市.
- **中山哲**,「第一原理シミュレーションによる光化学反応と不均一系触媒反応」, JACI（新化学技術推進協会）「次世代計算化学技術セミナー」, 2019 年 11 月 1 日, 東京都千代田区（依頼講演）

研 究 報 告 書

「メタンを水酸化するバイオ電極触媒の開発」

研究タイプ:通常型
研究期間: 2016 年 10 月～2020 年 3 月
研 究 者: 藤枝 伸宇

1. 研究のねらい

近年、石油資源の枯渇が囁かれる中、代替資源としての天然ガス、特に多く含まれるメタンの化学工業原料やエネルギーへの直截的変換系の構築が急務である。しかしながら、メタンの C–H 結合は非常に安定で(435 kJmol^{-1})、直截的な官能基化は高難度反応であるため、現状の触媒では 200 度といった高温や極度の酸性など熾烈な反応条件が必須である。また、エタンやプロパンなどの低級アルカンを含め天然ガスを化学原料として用いるには、効率的な触媒の開発が必要である。一方で、微生物の中には低級アルカンを炭素源かつエネルギー源として活用可能な種が存在する。これらの生物は総じて常温常圧など温和な条件下で、副産物を出さず、アルカンの C–H 結合を活性化する酵素群を持っていることが知られている。これらの酵素は前述の分子触媒・無機触媒と比較し、エネルギー的に圧倒的な優位性がある。特にメタン資化性菌が保有する膜結合型メタンモノオキシゲナーゼと可溶性メタンモノオキシゲナーゼはメタンに対して活性が高いとされる。しかしながら、メタン資化性菌は一般的に工業利用される菌種に比べて生育が圧倒的に遅く、加えて、生育の早い宿主における異種発現系も構築されていない。こういった背景の下、本研究ではこれら酵素群の中から、可溶性メタンモノオキシゲナーゼに着目して、電気化学的還元との共役によって効率を向上したメタン水酸化バイオ電極触媒を開発することを目的とした。本触媒を達成するには、現在まで未解決であった 2 つの問題に対処する必要がある。一つ目は可溶性メタンモノオキシゲナーゼ系に含まれる 5 から 9 つのコンポーネントからメタン水酸化の機能に必要なタンパク質を探索し、まとめて工業利用可能な菌種(大腸菌等)内に発現させること、そして二つ目は反応推進に必要な高価な NADH の代わりとなる穏やかな還元剤供給法の確立が必要不可欠である。本研究ではタンパク質工学と電気化学的手法を組合せ、これら二つの問題を解決することを目標とする。

2. 研究成果

(1)概要
天然に存在する水酸化酵素群は多岐にわたるが、メタンに対して活性を示すものは可溶性メタンモノオキシゲナーゼと膜結合型メタンモノオキシゲナーゼしか発見できておらず、これら以外の酵素群とは明確な差があると考えられる。結果として本研究対象は可溶性メタンモノオキシゲナーゼと膜結合型メタンモノオキシゲナーゼに絞られるが、これらは未だに異種宿主での発現が一つも報告されていない。本研究では対象を可溶性メタンモノオキシゲナーゼに絞り、大腸菌での発現に取組んだ。まず、結晶構造が決定されている *Methylosinus trichosporium* 由来のαサブユニットのアミノ酸配列を用いて NCBI/EMBL データベースを用いて相同性検索・遺伝子解析を行ったところ、可溶性メタンモノオキシゲナーゼファミリーは

遺伝子レベルで大きく2つのグループに分かれる(type Ⅰ, type Ⅱ(*M. trichosporium* が含まれる))ことが分かった(図 1)。また、それぞれのグループでは遺伝子がゲノム上で集まったオペロンの構成が異なるものの、タンパク質の構造を調節する役割を持つとされるシャペロニンをコードする遺伝子が存在することがわかった(図 1, G)。そこで、まず、大腸菌での発現に適したこの遺伝子を探索するため、様々な微生物種からこのシャペロニンをコードする遺伝子を選抜し(type I, 12 種; type II, 24 種)、スクリーニングを行った。その結果、type I ではグラム陽性菌や放線菌由来のもので可溶性での発現が確認され、type Ⅱ ではプロテオバクテリアの一種から可溶性に発現が見られた。そこでこれらシャペロニンを精製し、生化学的な特性評価を行った。一方で、このシャペロニンとモノオキシゲナーゼ遺伝子を共発現することで組換大腸菌がプロパンなどの低級アルカンに対して水酸化活性を示すことが明らかとなった。実際に、この大腸菌からモノオキシゲナーゼ分子を精製することにも成功した。さらに、α, β サブユニットをコードする遺伝子に加えて、水酸化活性に必要な調節タンパク質と NADH 還元酵素、残りの未知遺伝子を用いて組換実験を行った。

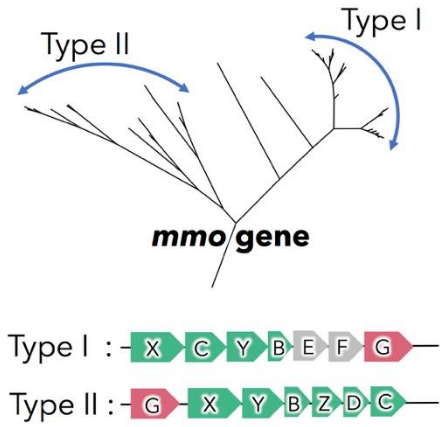


図 1. 遺伝子解析の結果とそれぞれの代表的オペロン構造

(2)詳細

研究テーマ A「大腸菌でのモノオキシゲナーゼ特異的シャペロニン発現系の確立」

データベース解析(相同遺伝子検索と系統樹解析)によって、MMO 様タンパク質群におけるオペロン(関連の遺伝子が並んだ遺伝子クラスター)の構造には大きく分けて二種類あることが分かった。また、それぞれのグループにはシャペロニン様の遺伝子が見られ、必須のコンポーネントであることを示唆していた。そこで type Ⅰ からは 12 種、type Ⅱ(*M. trichosporium* を含む)からは 24 種のシャペロニン様タンパク質をコードする遺伝子をコドン最適化後、合成し、T7 プロモーターを持つプラスミドにクローニング後、発現確認を行った。結果として、type Ⅰ ではグラム陽性菌や硫黄細菌など、type Ⅱ では土壌細菌の一種から細胞抽出液中において可溶性画分への発現が見られた。分子レベルでの特性評価を行うため、これらのシャペロニン様タンパク質発現系・精製方法の最適化を進めた。金属アフィニティークロマトグラフィー用のヒスタグを C 末端に付与し、精製を進めた。アフィニティークロマトグラフィーを行い、第二段階として陰イオン交換クロマトグラフィーで最終精製を行ったところ、SDS-PAGE でほぼバンドが一つになり、均一の状態に単離することに成功した。ブルーネイティブ PAGE で解

析したところ、それぞれ 12-14 量体を水溶液中で形成していることが分かった。さらに、ゲルろ過クロマトグラフィーでも同様の結果が得られた(図 2A)。また、AFM で構造確認を行ったところ、直径約 15 nm の円柱状の構造をしていることが明らかとなった(図 2B)。現在までに最も研究されている大腸菌由来のシャペロニンタンパク質は 14 量体のシリンダー構造を形成していることが分かっており、今回単離したシャペロニン様タンパク質は四次構造レベルで大腸菌由来のものと構造が類似しており、分子シャペロンとしての機能があることが示唆された。

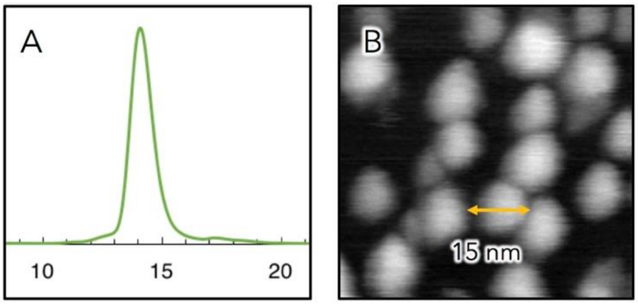


図 2. 単離されたシャペロニンホモログの特性評価
A, ゲルろ過クロマトグラム(検出は A_{280}); B, AFM 像

研究テーマ B「水酸化活性の向上を目指したモノオキシゲナーゼ分子の特性評価」

立体構造に基づいた変異導入によるさらなるアルカン水酸化能の向上に向け、モノオキシゲナーゼ分子の特性評価を行った。水酸化活性を示すにはモノオキシゲナーゼのα, β, (γ)サブユニットだけでなく、調節タンパク質と NADH 還元酵素が必要とされている。そこでこれらの補助タンパク質および未知遺伝子から産出されるタンパク質についても単離・精製を行い、生化学的な特性評価を行った。テーマ A でシャペロニンの構造が確認できた硫黄酸化細菌由来のモノオキシゲナーゼ複合体の単離・精製を行った。モノオキシゲナーゼをコードする遺伝子をコドン最適化後、合成し、T7 プロモーターを持つプラスミドにクローニングした。テーマ A で最適化した発現条件により、シャペロニンを共発現させ、ヒスチジンタグを用いたアフィニティークロマトグラフィー、加えてさらに、イオン交換クロマトグラフィーを行い、によって、精製を行ったところ、αサブユニットおよびβサブユニット複合体を単離することに成功した(図 3)。シャペロニンを共発現させない大腸菌を用いて、同様に精製を行ったところ、複合体がみられなかったことから、やはり、可溶性に発現するにはシャペロニンが必要であることが分かった。最終的に、アフィニティークロマトグラフィーに加えてさらに、イオン交換クロマトグラフィーを行い、高度に精製を行った。ゲルろ過クロマトグラフィーにより、分子量約 11 万であり、ICP 発光分析により、タンパク質一分子に対し、鉄が 4 当量、また、亜鉛が 4 当量含まれていることがわかった。

一方、調節タンパク質(B)、NADH 還元酵素(R)、未知遺伝子 orfX と orfY の発現精製も行った。未知遺伝子は遺伝子解析により、それぞれ鉄・硫黄クラスター形成補助タンパク質、金属加水分解酵素のホモログであることが分かった。まず、これら 4 種のタンパク質をコードする遺伝子をコドン最適化後、合成し、T7 プロモーターを持つプラスミドにクローニングした。大腸菌で発現後、タンパク質を単離し、特性評価を行った。最終的にこれら 4 種についてSDS—PAGE 上で単一の状態まで精製されていることを確認した。NADH 還元酵素(R)におい

て、鉄・硫黄クラスターおよびフラビン補酵素を有していることが確認された。また、ゲル濾過クロマトグラフィーを用いることにより、それぞれのタンパク質についてのサブユニット構造を得た。

研究テーマ C「コンポーネントシャッフリングによるモノオキシゲナーゼ系の創出」

まず、アルコールやアルデヒド類を GC 上で同時定量するため、パルス放電選択性光イオン化検出器(PDPID, Valco)を用いた。条件を最適化し、水を大量に含むサンプルでも、水のシグナルを低減させて、メタノールやホルムアルデヒド、ギ酸を一度のクロマト解析で定量できることが分かった。大腸菌細胞に水酸化活性を発揮させる第一段階として、硫黄酸化細菌由来の一連の遺伝子、モノオキシゲナーゼ、調節タンパク質(B)、NADH 還元酵素(R)を一つの大腸菌に導入し、発現確認を行い、モノオキシゲナーゼはやはりシャペロニン様タンパク質を共発現させた場合にのみ可溶性に発現が見られた。そこで、これらの遺伝子を発現させた細胞を用いて低級アルカンの水酸化反応を行なった。プロパンと酸素 1:1 の混合ガス 0.1Mpa 存在下で反応を行った。犠牲還元剤としてはグルコース 40 mM を添加した。GC で検出したところ、シャペロニン様タンパク質を共発現させた場合にのみ、1-プロパノールが検出された。この結果より、硫黄酸化細菌由来のメタンモノオキシゲナーゼホモログはアルカン水酸化活性を示すことが示唆された。また、未知遺伝子の鉄・硫黄クラスター形成補助タンパク質、および金属加水分解酵素のホモログは共発現させても活性に影響がなかった。これは間接的ではあるものの、シャペロニン様タンパク質が分子シャペロンとして機能したこと、これら二種の未知タンパク質、鉄・硫黄クラスター形成補助タンパク質、および金属加水分解酵素のホモログはモノオキシゲナーゼ分子の成熟には関連がないことを示唆している。また、放線菌由来のものでも 1-プロパノールが検出され、さらに 2-プロパノールおよびアセトンが検出された。アセトンはプロパンが水酸化された 2-プロパノールが大腸菌由来のアルコール脱水素酵素で酸化されたと推測した。このように、それぞれ、アルカンに対し、末端、内部選択性が現れた。そこで、さらなる活性向上および活性改質を目的に硫黄酸化細菌と放線菌の遺伝子を用いて、コンポーネントシャッフリングに取り組んだ。その結果、異種間での組み合わせに対し、総活性だけでなく、1-プロパノールと 2-プロパノールの検出量が変化した。すなわち、コンポーネントの組み合わせを変えることによって反応の選択性を変化させることに成功した。また、同様の系でベンゼンとの反応を検討したところ、フェノールが検出され、ベンゼンの水酸化にも成功した。

3. 今後の展開

本研究では困難な C-H 結合の直接的水酸化に細胞触媒を用いることで成功した。また、遺伝子のシャッフリングによりその選択性や活性を変化させることに成功した。モノオキシゲナーゼ分子本体を異種発現系から単離することに成功したため、これを利用した詳細な機構解明など、種々の展開が期待できる。また、今後はこれらの細胞触媒を基本に、さらなる活性の向上を目指す。別の遺伝子とのシャッフリングや構造に基づく部位変異的導入によってモノオキシゲナーゼ分子の活性向上や、調節タンパク質(B)、NADH 還元酵素(R)も対象にモノオキシゲナーゼ系全体の活性向上に取り組んでいく。電気化学系の電極材料や固定化材等の最適化により系の一体化を行いコンパクトなデバイス作製にも挑戦したい。、さらには別の細胞触媒と

のハイブリッド可により、天然ガスと別のバイオマスを同時に変換し、物質生産する系に展開したい。

4. 自己評価

当初設定した2つの要素技術の内、メタンを水酸化する細胞触媒の構築は非常に困難なC-H 結合を水酸化するところまで達成できたと考えている。加えて、現在までシャペロニンホモログの機能がシャペロニンもしくは遺伝子調節タンパク質であるのか、ここ 20 年来の謎とされていた。本研究で得られた分子論的な構造情報はこのタンパク質が特異的シャペロニンとして機能することの決め手となるものであり、その学術的意味は大きい。また、新規なアルカンモノオキシゲナーゼ分子を異種発現・単離することに成功し、その特性評価から得られる情報は、バイオ触媒としての利用範囲を更に広げるものと期待している。一方の電気化学的手法は現在も試行錯誤中であり、より一層の取組みが必要である。

その研究の進め方に関してはラボ移転があったものの、研究費の執行状況はほぼ予定通りで、研究の実施体制はむしろ研究協力者が増えて進捗は良好であったと考えている。また、その中で、領域内外も含めた議論を通して、多様な考え方・手法を身に着け、自身の視野を広げることができた。本研究にて得られた成果のいくつかは論文準備中であり、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積極的に挑戦していきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1.
2.
3.
4.
5.

(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

1. 井上千裕、安部欣高、藤枝伸宇、「メタンモノオキシゲナーゼホモログ発現に関連する GroEL 様タンパク質の単離と特性評価」、日本農芸化学会 2018 年度大会、名城大学天白キャンパス、2018 年 3 月、口頭発表
2. 安部欣高、井上千裕、藤枝伸宇、「可溶性メタンモノオキシゲナーゼホモログの異種発現系の構築」、日本農芸化学会 2018 年度大会、名城大学天白キャンパス、2018 年 3 月、口頭発表
3. 安部欣高、井上千裕、山之内渉、永山友紀、藤枝伸宇、「低級アルカンモノオキシケゲナ

ーゼ単離と特性評価」、日本農芸化学会 2019 年度大会、東京農業大学世田谷キャンパス 2019 年 3 月、口頭発表

4. 山之内渉、永山友紀、安部欣高、井上千裕、藤枝伸宇、「低級アルカンモノオキシゲナーゼに関わる補助タンパク質の単離と特性評価」、日本農芸化学会 2019 年度大会、東京農業大学世田谷キャンパス 2019 年 3 月、口頭発表
5. 安部欣高、井上千裕、山之内渉、藤枝伸宇、「低級アルカン水酸化酵素の単離と特性評価」、第 13 回バイオ関連化学シンポジウム、東北大学青葉山東キャンパス、2019 年 9 月、ポスター発表

受賞

1. 藤枝伸宇、平成 30 年度 大阪府立大学優秀教職員表彰、2018 年 8 月 10 日
2. 藤枝伸宇、第 33 回若い世代の特別講演証、「タンパク質を機能性配位子とする非対称反応場の開発」、2019 年 3 月 18 日
3. 藤枝伸宇、日本農芸化学奨励賞、「特異な翻訳後修飾アミノ酸を有する金属酵素の機能解析および新規創製」、2019 年 3 月 25 日
4. 藤枝伸宇、平成 31 年度 長瀬研究振興賞、「立体異性体の作り分けを実現するタンパク質配位子ライブラリーの開発」、2019 年 4 月 25 日
5. 藤枝伸宇、2019 年度大阪府立大学学長顕彰、2019 年 8 月 09 日

著作物、プレスリリース

特になし。

研　究　報　告　書

「金属硫化物クラスター触媒によるメタンの直接的オレフィン化」

研究タイプ：通常型
研究期間：　2016 年 10 月～2020 年 3 月
研 究 者：　松本　剛

1．　研究のねらい

　本提案では、メタンの選択的部分酸化によるオレフィンまたはアルコール等の有用化成品原材料の選択的合成を可能にする触媒材料の創出を指向し、分子性の金属硫化物を用いた新しい固体触媒材料創出を目的とする。従来、金属酸化物系材料を用いたメタン変換反応に関する研究が多く報告されており、重要な種々の知見が報告されている。しかし、それら金属酸化物を用いた系においては、酸化剤中の酸素、または金属酸化物材料中の酸素を酸素源とする基質の過剰酸化反応が進行する場合が多い。それは、二酸化炭素に代表される過剰酸化生成物が熱力学的に極めて安定であり、メタンからオレフィンやアルコール等の部分酸化生成物が得られる前段階反応よりも、部分酸化生成物から二酸化炭素が生成する後続反応の方が相対的に進行し易いことを反映する。そこで本系では、金属硫化物を用いたメタン変換反応を新たに設計し、共存酸素量が少ない条件下における高効率なメタンからの部分酸化生成物形成反応を見出すことを目的に研究を進めた。具体的には、金属イオンと硫黄配位子からなる無機分子性多核錯体である種々の金属硫化物クラスターを合成し、それらの基礎物性、熱安定性、およびメタンとの反応性を検証し、金属硫化物クラスターを用いたメタンの新しい変換反応を見出すと共に、クラスターの局所構造と反応性の相関を見出し、合目的に反応活性および生成物選択性の向上を図ることが出来る新たな系の創出を目的とする。

　上記検討を行うためのアプローチとして、まず金属硫化物材料を合成し、それらの基礎物性および熱安定性を解明する。組成および構造の異なる金属硫化物クラスター合成手法の確立を目指しつつ、得られたクラスターの基礎物性および熱安定性を検証し、それらに及ぼす組成および構造の効果を検証する。続いて、メタンとの反応性を検討する上で十分な熱安定性が確認されたクラスターに関して、バッチ式反応器を用いたメタンとの反応性検証を行い、反応活性、生成物種、および反応前後のクラスターの状態分析を行う。最後に、固定床流通式反応装置を用いた反応性評価を行い、気相流通式反応装置での運用が可能な新しい金属硫化物固体触媒材料系の創出を目指す。

2．　研究成果

（1）概要

<u>**研究テーマ A.**「六核モリブデン硫化物中性クラスター上のμ_3-S 上を反応点とする C_1 求電子剤との反応性解明」</u>

　六核金属硫化物骨格を有する中性クラスターである[$Mo_6S_8(PEt_3)_6$]と CH_4 および C_1 求電子剤(CH_3OTf および CH_3I)との反応を検討し、CH_3OTf を用いた場合において[$Mo_6S_8(PEt_3)_6$]のμ_3-S 上を反応点とする逐次的かつ位置選択的な求核置換反応が進行することを見出した。従来、

バルク系金属硫化物を触媒とする CH_4 変換反応(cf. T. J. Marks *et al., Nat. Chem.* **2013**, *5*, 104.)においては、電子密度の高い硫黄配位子(e.x., 末端ジスルフィド(S_2^{2-}))上を活性点とする特異な C–H 結合活性化、S–C および S–H 結合形成と解離、C=C 結合形成を経てオレフィン類の形成が進行すると報告されている。本結果により、分子性のクラスター上においても、その電子豊富な S 上を活性点とする特異な S–C 結合形成が進行することが明らかとなった。

研究テーマ B.「三核モリブデン硫化物ジアニオン性クラスター上の物性および熱安定性に及ぼす対カチオン効果の解明」

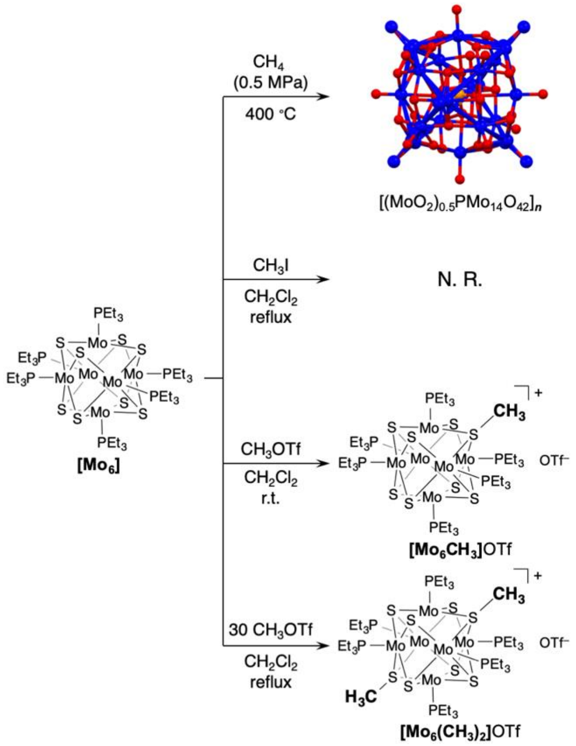
三核金属硫化物骨格を有するジアニオン性クラスターである $C^{n+}[Mo_3S_{13}]^{2-}$ (C^{n+} = $N(CH_3)_4^+$, NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, etc.)を合成することに成功し、それらの基礎物性(構造および各種分光学的性質)と熱安定性に及ぼす対カチオン効果に関して明らかにした。特に、金属対カチオン(K^+, Ca^{2+}, etc.)を有するクラスターにおいては、金属イオンの正電荷密度(アイオニックポテンシャル)に応じて、アニオン—カチオン相互作用、クラスター間相互作用、集合構造、およびそれに伴う振動状態および電子状態を変調・制御可能であることを明らかにした。さらに、アンモニウムカチオン($N(CH_3)_4^+$および NH_4^+)を有するクラスターと、金属対カチオンを有するクラスターの熱安定性に関して比較検証を行い、アンモニウムから金属カチオンへのイオン交換により、クラスターの自己分解が抑制され熱安定性が向上することを見出した。

(2)詳細

研究テーマ A.「六核モリブデン硫化物中性クラスター上の μ_3–S 上を反応点とする C_1 求電子剤との反応性解明」

硫黄架橋金属六核クラスター($[M_6S_8L_6]$ (M = Mo, W, Co, Rh, etc., L = リンおよび窒素系配位子))は、Chevrel-Sergent phase として知られるバルク系金属硫化物固体材料のモデル錯体として、それらのイオン伝導性や光学特性等に関して研究されてきた化合物である。一方で、近年の理論計算を用いた報告では、$[Mo_6S_8]$コアが持つメタン変換反応に対する潜在的反応活性(J. Baltrusaitis *et al., Catal. Sci. Technol.*, **2017**, *7*, 3546., P. Liu *et al., J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 024304)が報告されつつも、実験的にそれらを検証した例はない。そこで本研究テーマでは、T. Saito 等により報告された方法に基づき合成したモリブデン六核中性クラスター($[Mo^{2.66}{}_6S_8(PEt_3)_6]$ (**[Mo₆]**), T. Saito *et al., J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 1646.)を合成し、それと CH_4 および各種 C_1 求電子剤(CH_3OTf および CH_3I)との反応を検討した(Scheme 1)。先ず、0.5 MPa の CH_4 雰囲気下、400 °C、1 時間の条件で固体状態の**[Mo₆]**の熱反応性を検討した。反応後に回収した試料の元素分析結果および粉末 X 線回折パターンから、本反応の生成物はモリブデンとリンを含む酸化物クラスター($[(MoO_2)_{0.5}PMo_{14}O_{42}]_n$, L. C. O. Areán *et al., Powder Diffr.* **2003**, *18*, 236.)であることが判明した。比較参照として行った高純度アルゴン(O_2 < 0.1 vol.ppm)雰囲気下での同条件の反応により得られた試料についても同様の結果が得られていることから、モリブデン元素の高い酸素親和性を反映し、系中に共存する微量の O_2 を酸素源とする配位子交換が進行することは判明した。一方、気相成分の GC 分析結果からは、有機配位子である PEt_3 の分解生成物由来と考えられる複数の化学種が検出され、**[Mo₆]**またはその分解生成物と気相中の CH_4 との反応を示唆する生成物の特定には至っていない。以上

の結果から、**[Mo_6]**とメタンとの反応性を検証する上では、六核クラスター骨格の分解過程の抑制と熱安定性の向上、またはより低温域で反応性を発現し得る反応および分子設計が重要であることが判明した。一方、溶液(CH_2Cl_2)中での**[Mo_6]**と CH_3OTf との反応においては、μ_3–S 上を反応点とする逐次的かつ位置選択的な求核置換反応が進行し、対応する CH_3 基付加体([$Mo^{2.66}{}_6S_7SCH_3(PEt_3)_6$]OTf(**[$Mo_6CH_3$]**OTf) および [$Mo^{2.5}{}_6S_6(SCH_3)_2(PEt_3)_6$]OTf(**[$Mo_6(CH_3)_2$]**OTf))を与えることが明らかとなった。クラスター**[Mo_6]**、**[Mo_6CH_3]**OTf、および**[$Mo_6(CH_3)_2$]**OTf の構造、電気化学的性質、ならびに XPS 分析結果から、本反応は一部のμ_3–S 上を反応点としながらも、[Mo_6S_8]コア全体の構造変化とモリブデン中心の電子受容性の増加を伴う反応であることが確認され、[Mo_6S_8]コアの構造および電子的柔軟性と、クラスター構成原子間の高い電子的相互作用の存在が確認された。一方、CH_3OTf よりも求電子性の低い CH_3I を用いた**[Mo_6]**の反応においては、reflux 条件下においても CH_3OTf と同様の反応は進行しなかった。以上の結果から、**[Mo_6]**のμ_3–S 上における潜在的な求核反応活性点(または塩基点)としての反応性は確認されたが、CH_4 を始めとする安定基質の活性化を達成するためには、さらなる反応性向上が必要であることが明らかとなった。



Scheme 1. [Mo_6]と CH_4, CH_3I, CH_3OTf との反応

<u>**研究テーマ B.「三核モリブデン硫化物ジアニオン性クラスター上の物性および熱安定性に及ぼす対カチオン効果の解明」**</u>

バルク系金属硫化物の一つである二硫化モリブデン($Mo^{IV}S_2$)は、石油中の含有硫黄成分(ジベンゾチオフェン等)の水素化脱硫触媒として、古くから実用化されている材料である。一方で近年、CH_4 変換を指向した様々な触媒材料探索が継続的に行われる中で、バルク系金属硫化物は注目される材料の一つである。これら金属硫化物を用いたメタンを始めとする小分子基質の触媒的変換反応開発に関する研究が近年活発化しており、T. J. Marks 等が報告した $Mo^{IV}S_2$ を始めとする種々の金属硫化物($Mo^{IV}S_2$, $Pd^{II}S$, $Ti^{IV}S_2$, および $Ru^{IV}S_2$)を触媒に用いた CH_4 変換によるエチレン類の形成反応(*Nat. Chem.* **2013**, *5*, 104.)では、電子豊富な硫黄配位子上を活性点とする特異な C–H 結合活性化が進行すると報告されている。しかし、それ等反応機構に関する詳細は未だ不明瞭な点を残しており、さらに硫黄豊富な特定のエッジサイトを数多く有するバルク系金属硫化物を合成するのは現段階では困難である。従って、バルク系金属硫化物を用いた触媒反応における触媒の活性向上を図る上では、現時点では多くの克服すべき課題が存在する。そこで本研究テーマでは、バルク系金属硫化物である $Mo^{IV}S_2$ の部分構造を有する $C^{n+}[Mo^{IV}{}_3S_{13}]^{2-}$ (C^{n+} = $N(CH_3)_4^+$, NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, etc.)に着目した。クラスター

$C^{n+}[Mo^{IV}{}_3S_{13}]^{2-}$は、一分子当たり三つの末端ジスルフィドおよび架橋ジスルフィド部位を持ち、構造が明確な分子性材料であることから、メタンと金属硫化物クラスターの新しい反応性を見出し、さらに局所構造と反応性の相関を見出すことにより更なる活性向上を図る上で有効であると考えられる。

先ず、J. Li および M. Li 等の報告(J. Li *et al.*, *Cryst. Res. Technol.* **2002**, *37*, 1153., M. Li *et al.*, *ACS Appl. Matter. Interfaces* **2017**, *9*, 18675.)に従い、対カチオンに $N(CH_3)_4{}^+$および $NH_4{}^+$を有するクラスター($[N(CH_3)_4]_2[Mo^{IV}{}_3S_{13}]$ (**TMA[Mo$_3$]**)および$[NH_4]_2[Mo^{IV}{}_3S_{13}]\cdot 2H_2O$ (**NH_4[Mo$_3$]**))をそれぞれ合成した(Figure 1)。続いて、イオン交換条件を精査し、金属イオン(K^+および Ca^{2+})を対カチオンに有するクラスター($[K(H_2O)_2]_2[Mo^{IV}{}_3S_{13}]$ (**K[Mo$_3$]**)および$[Ca(H_2O)_7][Mo^{IV}{}_3S_{13}]\cdot 5H_2O$ (**Ca[Mo$_3$]**))を合成することに成功した。それぞれの構造解析結果から、本系においては対カチオンの正電荷密度(アイオニックポテンシャル(IP), K^+(IP) = 0.68, Ca^{2+}(IP) = 1.89)の高さを反映し、比較的ソフトなK^+イオンを伴う場合には$[Mo^{IV}{}_3S_{13}]^{2-}$骨格とK^+の間に配位結合を有する接触イオン対を形成し、ハードな Ca^{2+}イオンを伴う場合には分離イオン対を形成することが判明した(Figure 1)。続いて、得られた各種クラスターの熱安定性の検証を行った。各種アンモニウムカチオンを有する **TMA[Mo$_3$]**および **NH_4[Mo$_3$]**の窒素雰囲気下での熱重量分析と重量欠損に伴う脱離ガス分析においては、**NH_4[Mo$_3$]**の場合の約 230 °C 以上の温度域で H_2S および NH_3 の脱離を伴う重量欠損を示し、**TMA[Mo$_3$]**では約 250°C で H_2S、$N(CH_3)_3$、および CH_3SH、CH_3SCH_3、CS_2 等の有機硫黄ガスの脱離が進行することが判明した。以上の結果から、各種アンモニウムクラスターの熱反応においては、アンモニウム対カチオンが炭素またはプロトン源として作用することによるカチオン・アニオン間の酸塩基反応により、クラスターの自己分解反応が進行することを明らかにした(Scheme 2)。一方で、金属対カチオンを有する **K[Mo$_3$]**および **Ca[Mo$_3$]**の場合においては、約 500 °C までの昇温過程において、水の脱離に伴う重量欠損は見られるのみであり、H_2S は検出されなかった。以上の結果は、金属イオンへのイオン交換によりクラスターの自己分解を抑制し、その熱的安定性を向上させることが可能であることを示唆する結果である。

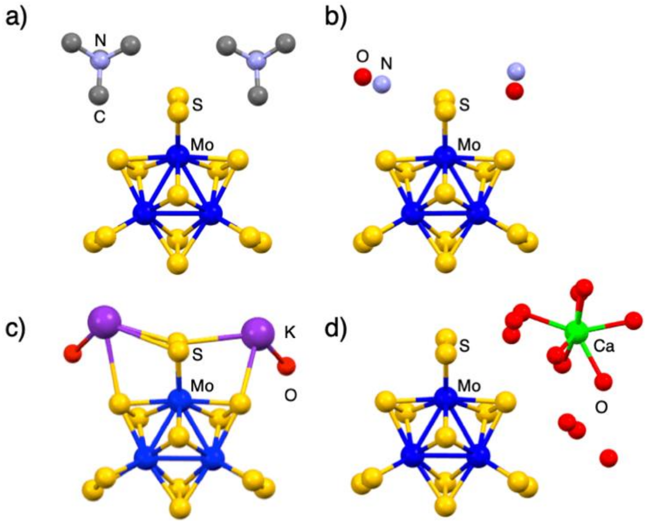
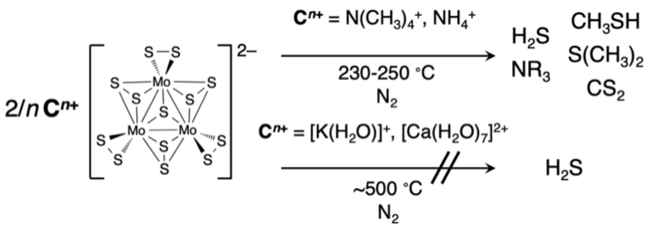


Figure 1. a) **TMA[Mo$_3$]**, b) **NH_4[Mo$_3$]**, c) **K[Mo$_3$]**,および d) **Ca[Mo$_3$]**の構造.



Scheme 2. クラスターの熱安定性における対カチオン効果

今後は、異なる中心金属、核数、および対カチオンを有するクラスターの合成手法の確立を目指し、クラスターの合成に関する検討を継続的に精査するとともに、安定性の向上が認められた各種クラスターとメタンとの反応性を検証し、無機分子性金属硫化物を用いた新しいメタン変換反応を見出すべく、検討を進める予定である。

3.　今後の展開

本さきがけ研究で見出した金属硫化物クラスターの物性および熱安定性に影響を及ぼし得る対カチオン効果を踏まえ、今後、金属イオンを対カチオンに有する金属硫化物クラスターを用いた CH_4 との反応性の検討を進める。特に、中心金属、核数、および対カチオン種の異なる幅広い種類のクラスター合成法を確立し、物性、熱安定性、および CH_4 との反応性に影響を及ぼし得るクラスターの構造および組成の影響を明らかにする。CH_4 との反応性が認められたクラスターに関して、担体に分散させた担持材料を用いて、バッチ式反応器および固定床流通式反応装置を用いて、メタンからオレフィンまたはアルコールを高効率・高選択的に与え得る材料探索および条件探索を進める。また、クラスターと同様の条件におけるバルク系金属硫化物材料を用いた反応に関しても検討を進め、材料の構造および反応性の相関を見出し、さらなる活性向上を図る。

4.　自己評価

研究目的の達成状況

当初、本さきがけ研究における達成目標とした金属硫化物クラスター触媒によるメタンの直接的オレフィン化は達成出来てはいない。しかし、本研究期間内の研究を通して、上記研究目標を達成する上で克服すべき課題として、バルク系金属硫化物材料にはない金属硫化物クラスター特有の分解過程の存在と、それを抑制し CH_4 とクラスターの反応性を達成するための分子設計指針を得ることが出来た。また、気固反応を進めるための分子性材料の物性、熱安定性、および反応性評価に関して多くの技術とノウハウを蓄積することが出来た。特に、クラスター合成とバッチ式および流通式反応装置を用いた気固反応評価に関しては、それらの環境を整備することに当初想定外の多くの時間を費やさざるを得なかったが、領域内外の研究者のご協力のもと、今後も継続的に研究を進めるために必要な環境を整えることが出来た。今後はそれ等を活かし、無機分子性金属硫化物を用いた新しい CH_4 変換反応の創出に向けて継続的に検討を進める。

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）

本さきがけ研究を通じて、分子性金属硫化物を基軸にした新しい固体触媒を創出しそれらを理解するための足掛かりとなる非常に重要な知見が得られた。本研究にて引き続き達成目標とする「金属硫化物クラスター触媒の創出」は、基礎および応用の両面から科学技術への波及効果は十分にあるという認識を深めた。一方で、計画立案時には予想しなかった数多くの課題が明らかになった。今後は、未だ途中段階にある金属硫化物クラスターの反応性に関してその実態を明らかなものとし、反応機構解明と反応の触媒化に向けて取り組む予定である。また、本さきがけ研究を通じて得られた領域内外の研究者・技術者の方々との繋がりを大切にし、継続的なやり取りの中で、本系の理解の深化と実用化に耐え得る金属硫化物触媒材料の創出を実現するべく引き続き研究を進める。

その他

領域会議、各種研究会、および個別の研究打ち合わせ等を通じて、非常に幅広い研究者と関わり、意見交換させて頂く機会が得られたことは自身にとって非常に重要である。領域内外の方々からの数多くのアドバイスと共に、追加支援も含め非常に手厚く御支援を頂くことで、以

前から考えていた本系のアイディアを実行に移すための初期環境を整備することが出来た。

5.　主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. **Takeshi Matsumoto**, Risa Yamamoto, Masanori Wakizaka, Akinobu Nakada, Ho-Chol Chang, Molecular Insights into the Ligand-Based Six-Proton and -Electron Transfer Processes Between Tris-*ortho*-Phenylenediamines and Tris-*ortho*-Benzoquinodiimines, *Chemistry-A European Journal*, **2020**, *26*, 9609-9619. (Hot Paper に採択)
2. **Takeshi Matsumoto**, Daiki Uchijo, Takuji Koike, Ryoya Namiki, Ho-Chol Chang, Direct Photochemical C-H Carboxylation of Aromatic Diamines with CO_2 under Electron-Donor- and Base-Free Conditions, *Scientific Report*, **2018**, *8*, 14623. (日経産業新聞に掲載(2019 年 2 月 14 日)
3. **Takeshi Matsumoto**, Ryoya Namiki, Ho-Chol Chang, Tuning Electron Acceptability of the [Mo_6S_8] Cluster Core by Decorating with Methyl Groups on Face-Bridging μ_3-Sulfides, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2018**, 3900-3904. (Front Cover に採択)

（2）特許出願

研究期間累積件数：0 件

（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(口頭発表)
   松本 剛, 栗原 和人, 大須賀 遼太, 野村 淳子, 横井 俊之, 張 浩徹, “金属硫化物クラスターを用いたメタンからメタノールへの変換反応”, 第 49 回石油・石油化学討論会, 山形大会, 2019 年 10 月 31 日.
2. 学会発表(口頭発表)
   栗原 和人, 大須賀 遼太, 野村 淳子, 横井 俊之, 張 浩徹, **松本 剛**, “六族金属硫化物クラスターによるメタン酸化反応”, 錯体化学会第 69 回討論会, 2019 年 9 月 23 日.

3. 招待講演
   松本 剛, “酸化還元活性非貴金属錯体を鍵とする化学エネルギー変換の開拓”, 東北大学多元物質科学研究所 PHyM 若手フォーラム, 2018 年, 11 月, 19 日.
4. 招待講演
   Takeshi Matsumoto, “Photochemical Hydrogen Evolution Assisted by Nonprecious Metal Complexes Bearing Redox-active Ligands”, International Congress on Pure & Applied Chemistry 2018 (ICPAC2018), 2018 年 3 月 10 日.
5. 学会発表(口頭発表)
   Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang, “Stepwise Enhancement of the Electron Acceptability of [$Mo_6S_8(PEt_3)_6$] by Methylation of Face-Bridging μ_3-Sulfides”, 10th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry 2018 (ISNSC10), 2018 年 7 月 9 日.

さきがけ「革新的触媒の科学と創製」研究領域　研究総括：北川　宏（京都大学　大学院理学研究科・教授）

電場アシストによるメタンからエチレンの低温合成

小河　脩平（JST さきがけ・専任研究者／早稲田大学理工学術院総合研究所・研究院准教授）

研究課題名：「多電子レドックス触媒を用いた電場中での低温メタン転換」　研究期間：2016.10～2020.3

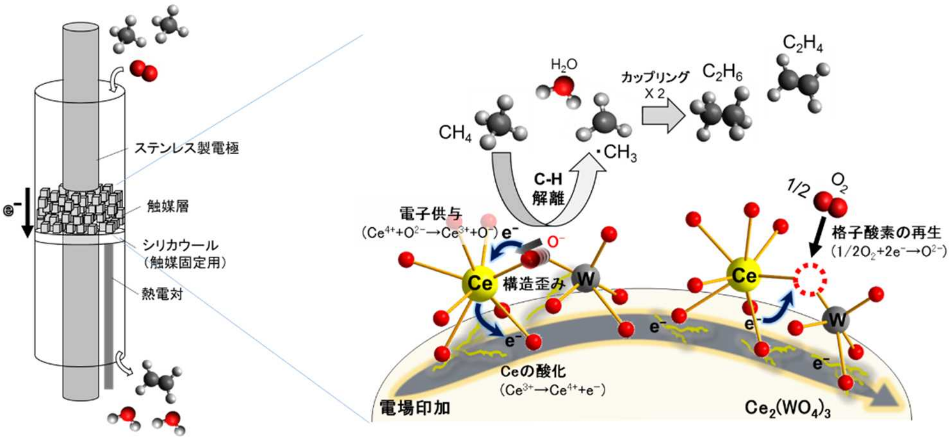


図　メタンからエチレンへの低温直接転換のための電場触媒反応装置とメカニズム

流通型の反応器に電極を挿入し、触媒層に微弱な電場を印加することにより、150℃という画期的な低温でメタンからエチレンに直接転換することに成功しました。この反応メカニズムとして、電場印加によって触媒の格子酸素が活性化されることで活性酸素種となり、この活性酸素種の消費と再生を繰り返す酸化還元型の機構で触媒反応サイクルが回ることを見出しました。

天然ガスの主成分であるメタン（CH_4）は炭素を1原子含みますが、石油化学の基幹原料であるエチレン（C_2H_4）は炭素を2原子含み、C–C結合を有します。メタンからエチレンに直接転換できるメタン酸化カップリングは、天然ガス有効利用法の1つとして注目されていますが、従来 700℃以上の高温が必要でした。

本研究では、酸化還元能を持つ Ce 系酸化物触媒を用い、数ワット程度の微弱な電場を印加することで、室温～150℃程度という画期的な低温において、約20%の収率でエチレンを含む炭素数 2 の炭化水素が生成することがわかりました。この際、電場印加によって触媒中の Ce カチオンが酸化を受けることをきっかけとして格子酸素が活性化され、メタンのC–H結合の切断に高い活性を持つ活性酸素種が生成すること、この活性酸素種の消費と再生を繰り返す酸化還元型の機構で反応が進行することがわかりました。

本手法は、低温でのメタン活性化に有効であり、触媒のさらなる高性能化を進めることで、安価な天然ガスから化学品を製造する技術となりえます。

>>参考情報

➢ 論文

1. Ogo S. et al.. “Electric field and mobile oxygen promote low-temperature oxidative coupling of methane over $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$ perovskite catalysts”, ACS Omega. 2017, 4, 10438-10443.
2. Ogo S. et al., “Ambient-temperature Oxidative Coupling of Methane in an Electric Field by a Cerium Phosphate Nanorod Catalyst”, Chem. Commun., 2019, 55, 4019-4022.
3. Ogo S. et al., “Electron-hopping brings lattice strain and high catalytic activity in the low temperature oxidative coupling of methane in an electric field”, *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122, 2089-2096.

➢ 総説

1. 小河ら，“低温下でのメタン酸化カップリングの反応メカニズム”，ペトロテック，2018，41，877–881.

➢ 受賞

1. 「石油学会奨励賞」（2018）
2. 「触媒学会奨励賞」（2019）

➢ プレスリリース

1. 「世界初、低温下メタン酸化カップリング反応メカニズム解明－天然ガスからエチレン合成、低コストに－」（2018 年 1 月，早稲田大学－JST）
http://www.jst.go.jp/pr/announce/20180122-2/index.html