

研 究 報 告 書

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

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 12 月～2019 年 3 月

研 究 者: 邨次 智

1. 研究のねらい

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

2. 研究成果

(1) 概要

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

(2) 詳細

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

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

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

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

$\text{Ce}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_{2-z}$ について、in-situ XAFS (図 2)、XPS (領域内共同研究) による価数・局所配位構造解析を駆使し、可逆な TPR/TPO 過程に伴う Ce、Cr、Rh 種の価数変化、及び Rh 種の構造変化を評価することで、レドックス反応のメカニズムについて解明することに成功した。還元過程では、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_{2-z}$ 表面領域に強く相互作用している $\text{Rh}^{\delta+}$ イオンが還元され Rh ナノクラスターが約 60 °C で生成し、これを契機として、表面領域の Ce^{4+} イオンと表面上に CrO_{3-x} のナノクラスターとして存在している Cr^{6+} イオンがほぼ同時に (約 90 °C) 還元され、 $\text{Cr}(\text{OH})_{3-x}$ のナノクラスター、及び表層の Ce が Ce^{3+} となることを見出した。酸化過程では、室温にて Rh ナノクラスターと表層 Ce^{3+} 種が酸素導入と共に瞬時に酸化され、その後 $\text{Cr}(\text{OH})_{3-x}$ が酸化されて、元の構造に戻るという一連のメカニズムを解明した (図 3)。 CeO_2 、 CrO_3 、 Rh_2O_3 はそれぞれ単独ではこの温度領域でのレドックスは不可能ではあるが、3 成分をうまく組み合わせることで、100 °C 以下の極めて近接した温度領域で、酸化物の界面にてすべての金属イオンのレドックスが可能であることを示した [5、論文 1 参照]。

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

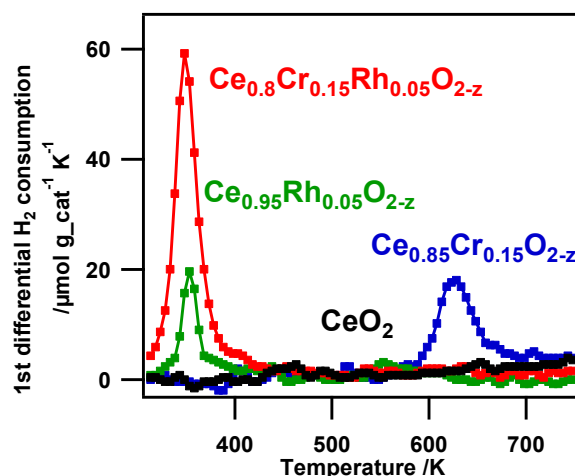


図 1. $\text{Ce}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_{2-z}$ 、 $\text{Ce}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{O}_{2-z}$ 、 $\text{Ce}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_{2-z}$ 、及び CeO_2 の TPR (H_2)。

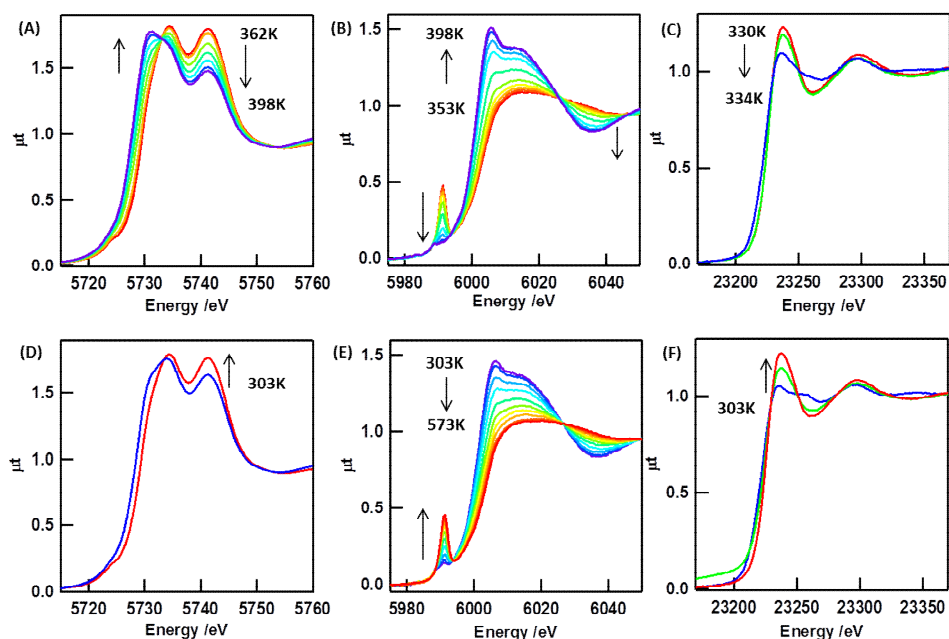


図 2. $\text{Ce}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_{2-z}$ の H_2 雰囲気下昇温還元過程における(A) Ce L_{III} 端、(B) Cr K 端、(C) Rh K 端 XANES スペクトル変化。 O_2 雰囲気下昇温酸化過程における(D) Ce L_{III} 端、(E) Cr K 端、(F) Rh K 端 XANES スペクトル変化。

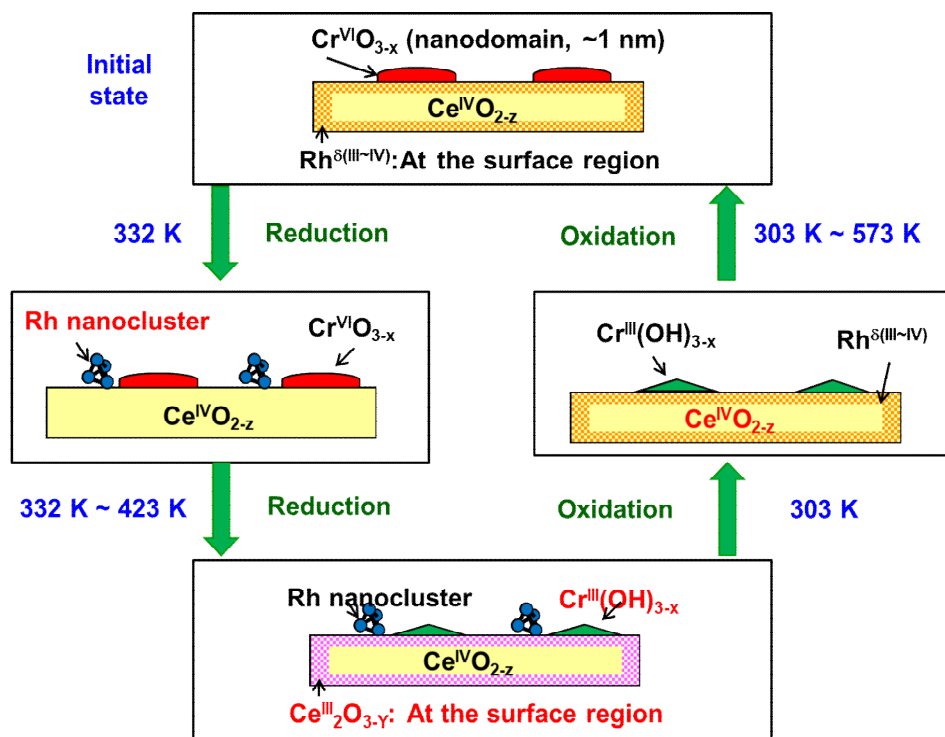


図 3. 想定される $\text{Ce}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_{2-z}$ の低温レドックスメカニズムの模式図。

研究テーマ B 「複合酸化物の触媒反応特性」

調製した複合酸化物 $\text{Ce}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_{2-z}$ の触媒反応特性を検討した。

[液相系反応]

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

調製した $\text{Ce}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_{2-z}$ はベンジルアルコールのアンモ酸化反応 ($\text{Rh}/\text{benzyl alcohol}/\text{NH}_3 = 1/100/200$, 130°C , 1 MPa O_2 , 24 h) には高い活性を示さなかった (ベンズニトリル収率 2%)。一連の $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.15}\text{M}'_{0.05}\text{O}_{2-z}$ の中では、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_{0.15}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_{2-z}$ が最も活性、ニトリル選択性に優れていた (ベンズニトリル収率 73%) ことが分かり、その触媒作用メカニズムについても一部解明を行った。

[気相系反応]

調製した $\text{Ce}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_{2-z}$ を用い、まず格子酸素反応量の定量評価を行った。Cr 種の 6 価-3 価の還元を伴いながら CO_2 へと変換され、CO 反応量と価数変化が対応した。また、酸素を導入した触媒的 CO 酸化反応 ($\text{Ce}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_z$ 300 mg, CO 1.1 mmol, $\text{CO}/\text{O}_2/\text{Rh} = 20/10/1$ (molar ratio), 70°C) の進行についても確認した。[5、論文 1 参照]

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

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

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

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

Cu 錯体を固定化した $\text{Ce}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_{2-z}$ においては、固定化する前と比較して、ベンジル

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

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

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

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

3. 今後の展開

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

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

4. 自己評価

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

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

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

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

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

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

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

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

招待講演

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

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

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

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

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

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

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

口頭発表

8. Satoshi Muratsugu, Atsuki Yamaguchi, Gen-ichi Yokota, Tomoaki Maeno, Mizuki Tada

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

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

受賞

Satoshi Muratsugu 第 10 回 PCCP Prize

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

2016/3/25

著作物

邨次 智 「メタン直接部分酸化反応を志向した不均一系触媒の開発」

触媒, 2017, 59, 6, 357.