

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： ナノ制御置換型金属酸化物触媒による選択酸化反応の制御と応用

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

八嶋 建明 (宮崎大学、宮崎大学産学連携センター)

共同研究者

田畑 研二 (宮崎大学、工学部)

江口 浩一 (京都大学、工学研究科)

上田 渉 (北海道大学、触媒化学研究センター)

3. 研究内容及び成果

八嶋・田畑グループ: 触媒活性を有する酸化スズのフラットな表面にナノスケールの反応場を構築するために、ゲルマニウム間を酸素で結び付けたゲルモキサンを酸化スズ表面に固定することを試みた。ゲルモキサンは、ゲルマニウムアルコキシドを加水分解することで、官能基として水酸基を持つ環状構造の化合物が生成する。これを大気中焼成することで環状構造を持つゲルモキサンを表面に担持した酸化スズ触媒の調製が期待される。

ゲルモキサン担持触媒のメタン選択酸化反応の結果によると 600 K 近辺の低温部からメタンの酸化活性は確認され、生成物は低温側から、メタノール、 CO_2 、 CO の順番に生成した。酸化スズの場合は CO_2 のみであったのとは大きく異なる。酸化活性初期の低温域においてメタノールの選択率は 100% 近くとなる。反応温度が上昇すると CO_2 が生成し、メタノールの選択率は低下する。ゲルマニウムの担持量変化とメタノール生成速度の関係によると担持量が増加するとともにメタノール生成速度が増加する。メタン選択酸化反応を 8 時間行ったときの反応温度 593 K での選択率の変化を調べたところメタノールの選択率は 100% 近くのまま維持しているが、メタン転化率は反応時間とともにわずかに増大する。

次に低温域のメタン酸化活性を改善するために SnO_2 に Mn を固溶した触媒を調製した。焼成温度は同じ 973 K とした。置換量 20% までは SnO_2 に完全に固溶し、XRD に Mn のピークは確認できなかった。メタン選択酸化反応の結果では NO を 0.5% 反応ガスに添加した通常の反応条件では、Sn を Mn で 20% 置換しても酸化活性はほとんど変化しなかった。一方、NO 無添加の場合、Mn の置換量とともに酸化活性は上昇し、5% 以降では NO 添加系よりも酸化活性は高くなった。これは計算化学による酸素の脱離が Mn の置換により容易になるという結果が現れたものと考えている。

以上の結果より、酸化スズ表面にゲルモキサンを担持・焼成することで、酸化スズでは全く得られなかったメタノールを選択的に合成することができた。このことは酸化スズ表面のナノスケールの反応場の選択酸化反応への適応の有効性を示している。

上田グループ: ナノレベルでの 3 次元的な機能集積を目的に、デザイン可能な金属酸化物触媒調製法を展開し、新しい構造構築を進め、合成した新規な多孔質結晶性 Mo_3VO_x 酸化物触媒の生成過程の検証、その空孔構造物性、およびアルカン、アルコールなどの液相酸化触媒機能を調べた。

Mo_3VO_x 酸化物触媒の調製は $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を混合し、175 °C で 48h 水熱合成により行った。水熱合成直前の溶液の pH によって最終構造体は異なり、これまでに斜方晶 (pH=3.3) と三方晶 (pH=2.2) の 2 種類の結晶が得られた。

多孔質結晶性 Mo_3VO_x 酸化物の細孔構造が小アルカン分子の捕捉機能を示すことが期待されることから、メタンやエタンの部分酸化を行った。180 °C でも明らかにメタンから CO への転化が確認され、全く従来にないメタン酸化反応活性を斜方晶 Mo_3VO_x 触媒が持つことが示された。エタン気相酸化では低温でエチレンが選択性よく生成し、酢酸まで酸化も可能であった。これをさらに発展させ、水溶媒中で加圧下 (空気: 0.5MPa、エタン: 3.0MPa) のもとエタン酸化を行ったところ、160 °C で触媒的に反応は進行し、エチレンや酢酸が生成し、酢酸の生成に水が有効に作用することが分かった。エタン酸化の中間体と予想されるエタノールは観測されなかったことから、本触媒系ではエタノールは速やかに酢酸まで酸化されると考えられる。

エタンの酸化反応の結果から本触媒はアルコール酸化能を有することが予想されたため、これを検証するため様々なアルコールを液相空気酸化した。本触媒は大変高い活性を示すことが見出され、1級のアルコールは

効率よく酸化され対応するアルデヒドを与えた。1級アルコールの炭素鎖が長くなると反応の進行が遅くなること、環状の2級アルコールは選択的にケトンを与えたが、直鎖の2級アルコールは酸化よりも脱水素が優先して進行し、オレフィンが主生成物となったことから、酸化触媒反応は1級アルコールが容易にアクセスできる7員環構造のマイクロ細孔に基づいていることが推察された。

江口グループ: 均一な複合酸化物から相分離条件下で金属ナノデポジットを生成させる触媒調製法は、生成した金属ナノデポジットが均一相からの生成なので、母体酸化物と極めて強い相互作用が期待でき、その組成や構造、化学的性質は均一相とも通常の担持金属粒子とも異なる新しい環境触媒の開発を行った。このような相互作用を利用して、上記 2 グループが選択性の向上による酸化反応中間生成物の合成を目指したのに対し、本グループは貴金属(Pt)と担体酸化物(SnO₂)との協奏効果による完全酸化反応の活性向上を目的とした。

酸化スズ担持白金触媒は、酸化前処理によりVOC完全酸化において一般的なアルミナ担持白金触媒よりも長寿命、高活性であることを明らかにした。この協奏効果を解明するために、種々の酸化還元処理を施すことによって引き起こされるPt粒子とSnO₂担体の接合界面近傍における微細構造変化を測定した。まず、微細構造観察の結果、未処理触媒におけるPt粒子はSnO₂担体上で整合性良く結晶成長しており、濡れ性も良いことから接合界面における強い相互作用の存在が示唆された。還元処理(400°C)によるPt-Sn系金属間化合物の生成、および大気中への暴露(軽度の酸化雰囲気)による金属間化合物の相分離(core-shell構造の形成)が起ることを確認した。このcore-shell構造を観察・分析したところ、core部分は金属間化合物であったが、shell部分は相分離したアモルファスなSnO_xから成っていた。また、この試料を強酸化処理することにより、Pt微粒子が再分散する様子が観察された。このようにして調製されたPtとSnO₂の境界領域に活性点があると推定した。以上、微細構造変化と触媒活性の相関関係を明らかにしており、可逆的ナノ構造変化の制御および活性劣化の抑制が可能な触媒開発へ繋がる成果を得た。

今後の展望: 炭化水素の選択的酸素酸化反応は、工業的に重要であるにもかかわらず、いまだに十分な活性および選択性を有する触媒が見出されていない反応が多い。酸化物触媒の表面に、特定構造を有するナノサイズの反応場を構築することは、酸素酸化反応の選択性を向上させる上で有効な手段の一つと考えられる。メタンの選択酸化では、今回は調製法の検討が不十分と思われるので、今後さらに有効な触媒調製法の開発を中心に研究を積み上げてほしい。

4. 事後評価結果

4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

	論文発表件数		学会発表件数				特許出願件数	
			口頭発表		ポスター発表		全 部	
	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	海外
チーム全体	0	10	23	16	11	13	3	0

論文発表は若干少な目であったが、質の高いジャーナルに投稿できた。

4 - 2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

C1, C2炭化水素の部分酸化による、メタノール、エタノール、エチレン、アルデヒド(ケトン)、カルボン酸の直接合成は、現代化学のもっとも挑戦的なテーマのひとつである。これらのテーマに挑戦して、萌芽的な知見を得たことは学術的、実用的に評価できる。メタンからはメタノールを、エタンからはエチレンと酢酸を合成することが出来たが、実用化にはまだ低い収率に止まっている。担持金属と酸化物担体との強い相互作用による触媒活性および選択性の制御とそれらの現象の解析は、一定の成果が得られ、今後の触媒調製および触媒再生技術への応用が期待できる。カチオン交換能を有する多孔質結晶性モリブデン・バナジウム複合酸化物は、緻密な触媒設計の可能性を持っており、今後酸化触媒として一層の発展が期待できる。身近な環境問題であるVOCの酸化除去においても高活性な触媒を見出すなど、戦略目標への貢献が認められる。アルコール類を選択的にアルデヒド、ケトンへ酸素酸化するMo-V-O触媒には複数の化学会社が興味を示している。

4 - 3. その他の特記事項(受賞歴など)

受賞歴なし。