

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成14年度採択研究代表者

八嶋 建明

(宮崎大学フロンティア科学実験総合センター 特任客員研究員)

「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」

1. 研究実施の概要

本研究は、環境負荷低減を目指し選択性の高い触媒の構築を目的とする。その方法としてまず、反応活性の高い酸化物触媒表面に活性の低い元素で囲んだナノサイズの周期構造を持つ反応場を構築し、このナノ反応場の中で限られた吸着種による反応を行わせることで、一次生成物の逐次的な反応を抑制し選択性の向上を図る。環状有機金属化合物を金属元素の位置関係を活かしたまま酸化物触媒表面に固定し、ナノ反応場を構築する。対象反応は天然ガスの有効利用を目的に、メタンの酸素を用いた選択酸化反応によるホルムアルデヒドとメタノールの直接合成とした。活性の高い酸化物触媒として酸化スズ、ナノ反応場構築用としてゲルマニウム環状化合物を選んだ。環状有機化合物のサイズ及び形状の変化が選択性に与える影響を明確にするために5角形、6角形型等のアセチレンゲルマニウム化合物を合成し、さらに酸化スズの表面に蒸着させるのに有利と思われる dendritic 型環状ゲルマニウム化合物の合成を目的としている。当該年度は dendritic 型環状ゲルマニウム化合物のコアユニットとなる環状ゲルマニウム化合物（ゲルマペリサイクリン）の合成に成功した。

環状ゲルマニウム化合物を用いて酸化スズ表面にナノ反応場が構築される過程を観察するための事前検討として、グラファイト表面に合成されたゲルマペリサイクリン 2 を滴下し、反射高速電子線回折（RHEED）、走査電子顕微鏡（SEM）、走査トンネル電子顕微鏡（STM）を用いてGe化合物が吸着した表面構造を調べた。SEMとRHEEDでの観察から、Ge化合物を蒸着したグラファイト表面にサブマイクロメートルの穴を多数持つ新しい周期構造があることが明らかになった。

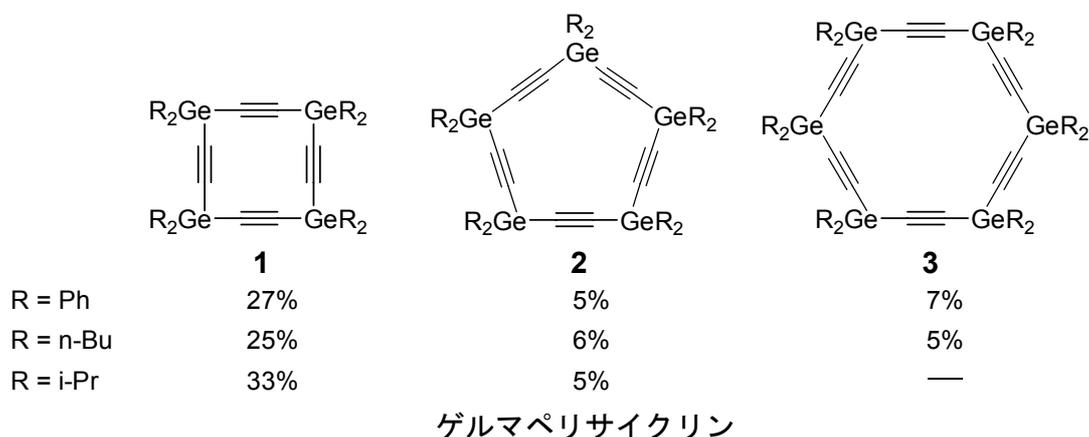
固定床流通式反応装置を用いてメタン選択酸化反応の選択性向上にナノ反応場が有効であることを確認するための準備として、酸化スズ単結晶表面に吸着させたメタンの酸素存在下での昇温反応実験を行い、COとCO 2 の生成開始温度を測定した。

また別の方法として均一な複合酸化物相を一旦形成させ、相分離条件へ変化させることにより現れる濃度揺らぎ、あるいは極く初期の相分離過程で生成する金属ナノデポジットを利用した新しい環境触媒の開発、および金属ナノデポジット生成機構の解明を行う。触媒反応としては、炭化水素や揮発性有機物の低温燃焼といった環境浄化や水素製造など近

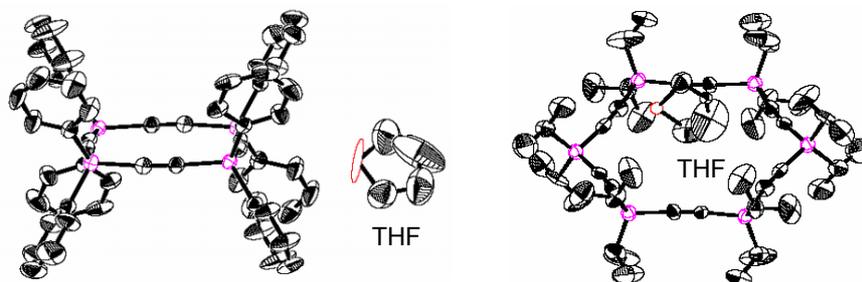
い将来に社会的な要請が高くなると期待される触媒反応を取り扱う。水素製造のためのシフト反応や改質反応など極めて選択的な反応成績が求められる触媒には、Ni, Cuや様々な貴金属を取り込んだヘキサアルミネートやスピネルといった結晶構造を利用した触媒の開発を検討している。本年度はこれらの触媒が、メタン部分酸化反応や水蒸気改質反応、ジメチルエーテルの水蒸気改質反応に高い触媒活性を示すことを明らかにした。

2. 研究実施内容

デンドリマー型環状ゲルマニウム化合物のコア部分となる環状ゲルマニウム化合物の合成を行った。1段階合成法より、置換基Rがn-Bu, Phのものは、4、5、6角型ペリサイクリン**1**, **2**, **3**を、Rがi-Prのものについては**2**, **3**の合成、単離に成功した。また段階的合成法についても検討したところ、トータル収率は1段階合成法とほとんど同じであるが、ゲルマペリサイクリンの任意の部位に特定の置換基が導入できることを確認した。



1, **3**については、単結晶X線構造解析を行い、ゲルマニウム原子間距離を含めた、構造的特性を明らかにした。現在のところ、合成の容易さと構造的特性から、デンドリマー型環状ゲルマニウム化合物のコア部分には**3**が適していると予想された。



1 (R = Ph) · THF

3 (R = i-Pr) · THF

単結晶X線構造解析図

今後は酸化スズ表面上での固定化を考慮し、酸化スズと親和性が高いと予想される官能基（カルボキシル基、ヒドロキシル基）をゲルマペリサイクリンに導入する。

環状化合物を用いて酸化スズ表面にナノ反応場が構築される過程を観察するための事前検討として、合成されたゲルマサイクリン 2 をグラファイト表面に滴下し、反射高速電子線回折（RHEED）、走査電子顕微鏡（SEM）、走査トンネル電子顕微鏡（STM）を用いてそのGe化合物吸着表面構造を調べた。試料作製は、初年度に作製した試料作製評価システムを用い、アルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。また本システムを用いることにより、各種評価をin situで行うことが出来た。SEMでの観察から、Ge化合物を蒸着したグラファイト表面がサブマイクロメートルの穴を多数持つ構造であることがわかった。RHEEDからその構造にグラファイト原子の周期とは異なる新しい周期構造があることが明らかになった。一方STMではグラファイト表面の原子像は観察できたが、Ge化合物の原子像を捉えることは出来なかった。

ナノ反応場を有する酸化触媒特性評価の事前検討として酸化スズ単結晶を用いて表面クリーニング条件の確立を行った。得られた酸化スズの(1, 1, 1)清浄表面にメタンを吸着させ、酸素存在下での昇温反応実験を行い、CO₂とCO生成開始温度を測定した。

層状化合物であるヘキサアルミネート化合物を利用して、活性成分が均一に高分散した触媒を調製し、部分酸化反応への活性を検討した。この調製法では、ヘキサアルミネート結晶中のアルミニウムを一部Niや貴金属などの活性成分で置き換え、均一な構造体を形成した後、加熱還元処理することにより、構造中から活性種を触媒表面上に析出させ、活性金属を高分散させる方法である。反応原料としてメタンを用い、Niや貴金属を活性成分とした触媒の活性を評価した。またジメチルエーテル（DME）の水蒸気改質触媒として、Cu系スピネル型酸化物触媒の活性を評価した。

Cu系スピネル触媒は、いったん均一相のスピネルを形成させることにより、活性成分のCuが高分散した触媒を得る調製法で、スピネル化合物の最適化およびアルミナとの混合比の最適化を検討した。

Figure 1にバリウムヘキサアルミネートのアルミニウムをRu、Pd、Pt、またはNiで置き換えた触媒(BaMAl₁₁O_{19-α} (M = Ru, Pd, Pt, Ni))のメタン部分酸化反応活性を示す。図中の実線は平衡転化率を示す。400℃以上の温度では、空間速度が120,000 l/(kg h)と高い条件にもかかわらず、NiやRuで置換した触媒が平衡転化率に近いメタン転化率を示し、メタンの部分酸化反応に高活性であることがわ

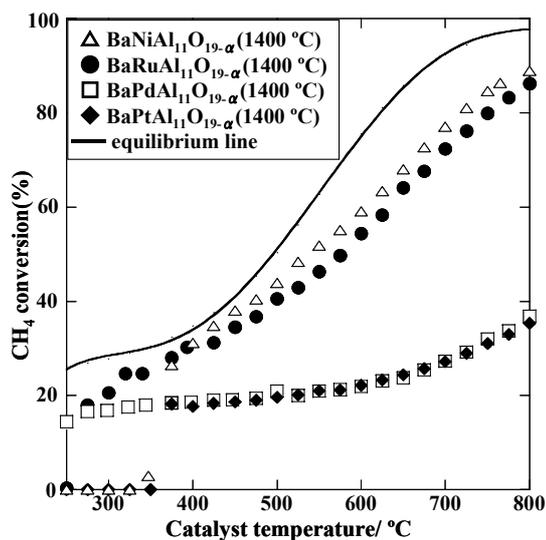


Fig. 1 Partial oxidation of CH₄ over hexaaluminate catalysts. Reaction conditions: 10% CH₄, 5% O₂, 85% N₂; S.V. = 120,000 l/(kg h).

かった。反応温度が350～400℃の間でNi-ヘキサアルミネート触媒では転化率の急激な低下が見られたのに対し、Ru-ヘキサアルミネート触媒は低温でも20%程度のメタン転化率を示した。XPSによる表面分析の結果、Ni-ヘキサアルミネート触媒では還元処理によりNi/Al比が増加し、ヘキサアルミネート格子から表面に露出する金属Niの量が増加することが確認された。またNi/Al比は還元温度の上昇で増加した。Ru-ヘキサアルミネート触媒では、EPMAによる分析の結果、部分酸化反応前後でRu/Al比がほとんど変化しないことがわかった。通常の担持法により調製した触媒では、反応前後でRu/Al比がおおきく減少したが、Ru-ヘキサアルミネート触媒では表面のRuとヘキサアルミネートの強い相互作用のため、Ruの揮散が抑制されたものと考えられる。

Figure 2に種々の触媒におけるDME水蒸気改質反応の結果を示す。Cu-Mnスピネルのみの場合、400℃以上でDMEは転化し、高濃度のCH₄が生成したことから、DMEの直接分解 (CH₃OCH₃ → CH₄ + CO + H₂) が主に起こったと考えられる。Cu-Mnスピネルに固体酸であるAl₂O₃を添加したところ、DME転化率は大きく向上し、Cu/Al₂O₃や市販のCu-Zn-Alメタノール水蒸気改質触媒よりも高い活性を示した。Al₂O₃を加えることにより、DMEの水和反応 (CH₃OCH₃ + H₂O ⇌ 2CH₃OH) が起こり、Cu-Mnスピネル上でメタノールの水蒸気改質反応が進行したと考えられる。

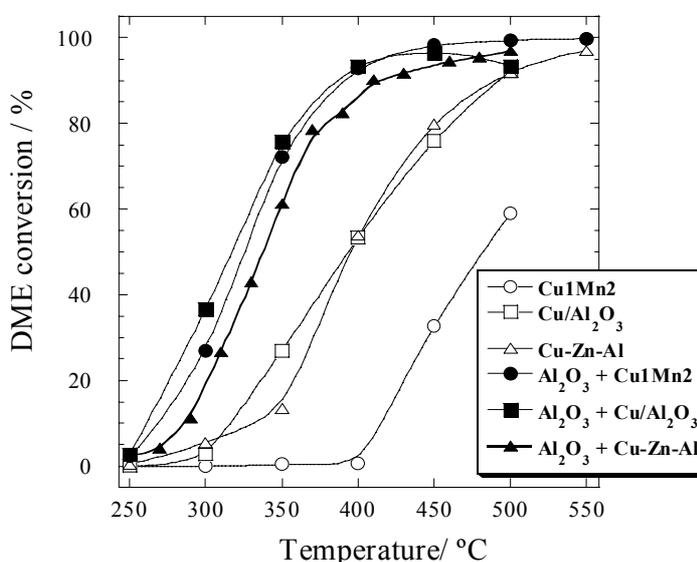


Fig 2 Effect of Al₂O₃ addition on catalytic activity. Reaction conditions: DME, 15.0%; H₂O, 45.0%; N₂ balance; S.V. = 6000h⁻¹

3. 研究実施体制

八嶋グループ

- ① 研究分担グループ長：八嶋 建明（地球環境産業技術研究機構、化学研究グループ、主席研究員）
- ② 研究項目：研究総括及びGe/SnO₂の触媒の合成と触媒特性評価

垣内グループ

- ① 研究分担グループ長：垣内 喜代三（奈良先端科学技術大学院大学、物質創成科学研究科、教授）
- ② 研究項目： dendrimer型環状ゲルマニウム化合物の合成

武田グループ

- ① 研究分担グループ長：武田 さくら（奈良先端科学技術大学院大学、物質創成科学研究科、助手）
- ② 研究項目：Ge/SnO₂触媒の合成及び表面構造、電子状態の評価

江口グループ

- ① 研究分担グループ長：江口浩一京都大学大学院工学研究科、教授）
- ② 研究項目：金属ナノデポジット微構造の生成機構と環境触媒への応用

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- T. Utaoka, S.A. Al-Drees, J. Ueda, Y. Iwasa, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, “Partial oxidation of methane over Ni catalysts based on hexaaluminate- or perovskite-type oxides”, *Appl. Catal. A: Gen.* 247, 125 - 131 (2003)

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：0件