

「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

①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。具体的には酸化物触媒表面にナノサイズの大きさを持つ反応場を分散的に構築することにより、これまで困難であった選択酸化反応の選択性を向上させようとするものである。本年度は主として酸化スズナノ反応場の構築を環状ゲルマペリサイクリンの利用、ゾルゲル法などで試み、メタンの選択酸化反応で選択性に与える影響を調べた。

昨年度の環状ゲルマニウム化合物（ゲルマペリサイクリン）合成に引き続き、本年度はさまざまな置換基を有するゲルマペリサイクリンを合成した。この調製については、今後合成とともに、その物性と化学的性質の解明も検討する。さらにGe環状有機分子 Germa-4-pericyclyne ($[\text{Bu}_2\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{C})]_4$) 及び Germa-6-pericyclyne $[\text{i-Pr}_2\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{C})]_6$ の原子像を走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察し、Ge環状有機分子を表面に配列させる方法の確立を目指す。メタンの選択酸化反応ではゾルゲル法で作製したサンプルでCO₂以外にメタノールのみが得られるという興味深い結果が得られた。今後表面状態のキャラクタリゼーションを行いナノ反応場の関与を明らかにする。

②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、あるいは極初期の相分離過程で生成する金属デポジットの生成機構を解明するとともに、母体酸化物と極めて強い相互作用が期待できるこれらの金属ナノデポジットを利用し、新しい環境触媒の開発を目的とする。当該年度はヘキサアルミネート触媒表面に生成する金属デポジットのさらなる微粒子化による活性向上を目的とし、各種調製法により触媒調製し、触媒活性との関連を検討した。逆相マイクロエマルジョン法は高い表面積と分散状態が達成でき、高いメタン部分酸化活性を得た。

400℃水素還元したPt/SnO₂触媒はCOを吸着しないなど、化学的性質が大きく変化する。この触媒は金属の表面を酸化物皮膜が覆う特殊な微構造を有していることが明らかにした。この微構造の改変にともない、電気化学的な水素、COの酸化触媒活性も還元処理により大きく変化することを確認した。

今後、触媒の活性点の評価や、触媒活性の発現機構、金属ナノデポジットの生成機構

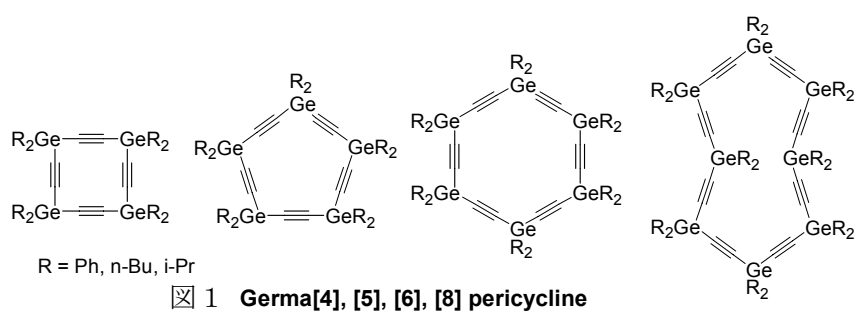
を評価することにより、さらなる触媒活性の向上を検討する。

2. 研究実施内容

①ナノ制御型置換金属酸化物触媒による選択酸化反応の制御と応用

「ゲルマペリサイクリンの合成」

ゲルマニウム置換型酸化スズ触媒を合成するために、酸化スズ表面に配列させるゲルマニウム化合物（ゲルマペリサイクリン）の合成を行った。酸化スズ表面上でのゲルマニウム原子間で囲まれた反応場の大きさを自在に調整可能な多様なゲルマペリサイクリンを合成した。下記のようなゲルマン元素上の置換基としてPh, n-Bu, i-Prを有する4、5、6および8角型ペリサイクリンの合成を達成している。



4角型（[4] pericycline, R = Ph）と、6角型（[6] pericycline, R = i-Pr）については、単結晶X線構造解析により、結晶構造が明らかとなった。4角型、6角型ともペリサイクリンが平行に並んだ積層構造をとる興味深い知見が見出された（side view）。また、大きなPh基を有する4角型よりも、i-Pr基を有する6角型のほうが、より近接して配列していることがわかった（upper view）。以上の結果は、ペリサイクリン結晶における配列パターンがその形状と置換基に依存することを示唆しており、ペリサイクリンが自己組織化し酸化スズ表面に同様のパターンで規則的に配列する可能性を示すものと考えられる。一方、ゲルマニウム置換型酸化スズ触媒合成において、ペリサイクリンを酸化スズ表面に配列させた後、焼成処理を行うことから、ゲルマペリサイクリンの熱分解過程をTGA測定より調べた。その結果、ゲルマニウムに結合している置換基が、ホモリティック解裂あるいはβ-水素脱離を起こし、段階的に置換基が解離することが確認された。

「Ge環状有機分子がグラファイト表面に吸着しているか否かの検証」をオージェ電子分光、蛍光X線分光を用いて行った。昨年度までのSTM観察で分子を滴下した部分でもほとんどグラファイト表面が見えていたため、分子が蒸発してしまい表面上に残っていない可能性が心配されたが、分光法でゲルマニウムからのピークが確認出来、分子が蒸発せず表面上に吸着していることがわかった。

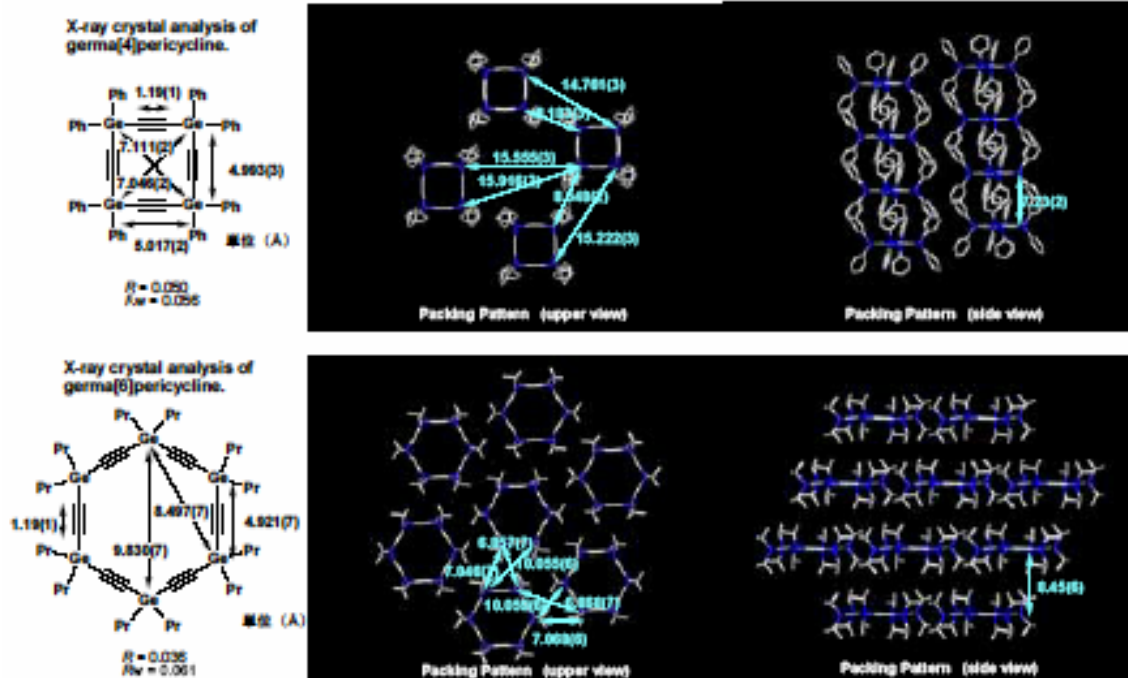


図2. Ge環状有機分子

「吸着させる方法の確立」液体状の $[\text{Bu}_2\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{C})_4]$ 超高真空内でパルスジェットバルブを用いて噴霧する方法とアルゴン雰囲気下で滴下する方法を調べたが、どちらの方法でも分子は表面上に吸着することがわかった。

「STMでの観察」STMで分子の吸着した表面を観察した結果、分子の大きさ（1 nm）より大きな周期（5 nm）を持つ領域が観測された。分子が表面上に規則正しく配列することがわかったが、配列周期が分子の大きさと異なることから、STMに現れる輝点は一つ一つの分子ではなく、分子の集合体である可能性が高いと考えられる。即ち分子は表面上に平面的に並んでいるというより、立体的な構造で配列している可能性を示唆していると考えられる。

「メタン選択酸化反応」メタン：55.5 mol%、酸素：27.8 mol%、NO：0.5 mol%、He：balance、反応ガス流量 240 ml/min、触媒量 0.05 gでメタン選択酸化反応を行った。生成ガスの分析はガスクロを用いて行った。ホルムアルデヒド、メタノール、CO、CO₂、エタン、エテン及びニトロメタンはFID（Gaskuropack54）で定量分析を行い、メタン、酸素はTCD(active carbon)で定量分析を行った。生成ガスのカーボン収率はいずれも95%を超えていた。

① ゲルマペリサイクリン担持SnO₂触媒

ブチル基、イソプロピル基を有し六角型、四角型の形状をしたゲルマペリサイクリンを酸化スズに含浸担持、700°C空気中で分解焼成したサンプルはモル比1%でもゲルマニウムが表面を覆いつくすことを確認した。この結果、酸化活性は低く、気相反応を除いてメタノール、ホルムアルデヒドは得られなかった。

② ゼルゲル法で合成したGe/SnO₂触媒

テトライソプロポキシスズ、テトライソプロポキシゲルマニウムそれぞれのメタノール溶液を大気中で加水分解し得られたゲル状物質を700°C24時間焼成したサンプルの内、ゲルマニウムのモル比が8%の結果を下図に示す。8%Ge/SnO₂反応温度833 Kメタン転化率25.9%でメタノール選択率約10%を得た。残りの生成物はすべてCO₂であった。

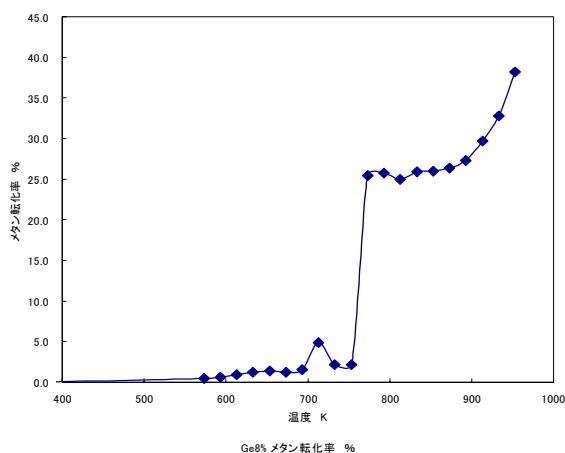


図3. 8%Ge/SnO₂ゾルゲルサンプルの酸化活性

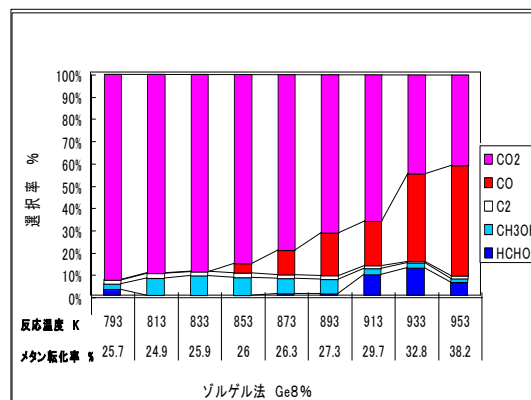


図4. 各種反応温度での選択率

同様に作製した9%Ge/SnO₂では反応温度893 K, メタン転化率7.2%で約28%のC₁化合物を得た。内訳は95%以上がホルムアルデヒドであり、8%Ge/SnO₂とは異なる結果を得た。この違いは作製したGe/SnO₂触媒表面にあるナノサイズ酸化スズ反応場のサイズの大きさの違いによるものではないかと考察し、TEMで分析中である。

③ 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

耐熱性層状化合物ヘキサアルミネート触媒では、表面に生成する金属デポジットが活性種に

なることから、一次粒子のさらなる微粒子化による活性向上を目的として、アルコキシド加水分解法 (AL法)、逆相マイクロエマルジョン法 (RM法)、クエン酸錯体法 (CA法)、グリコサーマル法 (GT法) の調製法によりNiおよびRu置換ヘキサアルミネート触媒を調製し、触媒活性との関連を検討した。触媒は、空气中、所定の温度で焼成後、成型し、10-26メッシュに粉碎し、反応管に所定量を充填し、反応試験を行った。反応は固定床流通式反応装置で行った。反応開始前にH₂ガス中、800°Cで2時間還元処理を行い、その後、反応ガスを流通させ、降温過程で生成物をマイクロガスクロマトグラフで分析し、活性評価を行った。

COパルス測定では、H₂ガス中、800°Cで2時間還元処理した試料に、H₂-He混合ガス中、300°Cで30分間還元処理を行った後、室温で貴金属粒子表面にCOを化学吸着させることで、CO吸着量を算出した。Ni及びRu置換ヘキサアルミネート触媒を用い、CH₄ 10%, O₂ 5%, N₂ 85%の混合ガスを空間速度120000 l kg⁻¹ h⁻¹で供給し、メタンの部分酸化反応を行った

時のメタン転化率を、それぞれFigs. 5, 6に示す。Ni置換ヘキサアルミネート触媒では、600°C以上の高温側ではGT法により調製した触媒が、最も高いメタン転化率を示し、平衡転化率に近い値となった。また400°C以下の低温側では、GT法やRM法により調製した触媒が高いメタン転化率を示した。部分酸化反応における活性種は金属Niであり、水素還元処理により、触媒表面上に金属Niがより多く析出した触媒が高い活性を示すことから、GT法やRM法により調製した触媒では、触媒表面上により多くの金属Niが分散していると考えられる。

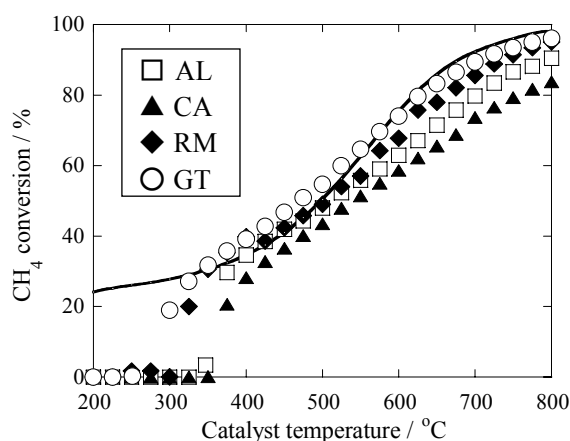


Fig. 5 Partial oxidation of methane over $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$ prepared by different methods. Catalysts were calcined at 1400°C for 5 h in air. The line is thermodynamic equilibrium. Reaction conditions: CH_4 , 10%; O_2 , 5%; N_2 , balance; $\text{SV} = 120000 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

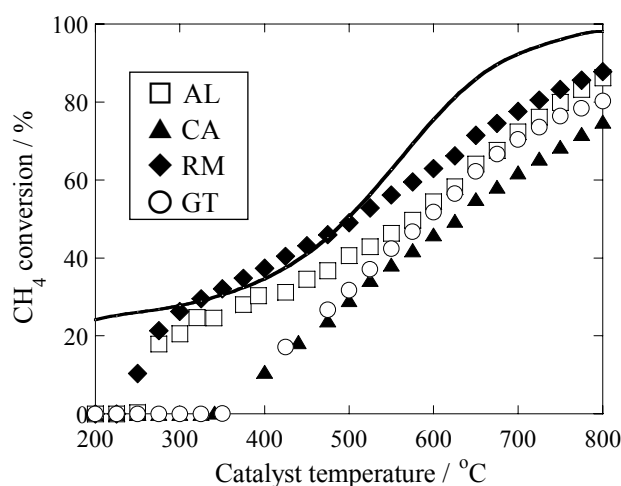


Fig. 6 Partial oxidation of methane over $\text{BaRuAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$ prepared by different methods. Catalysts were calcined at 1400°C for 5 h in air. The line is thermodynamic equilibrium. Reaction conditions: CH_4 , 10%; O_2 , 5%; N_2 , balance; $\text{SV} = 120000 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Ru置換ヘキサアルミネート触媒ではRM法により調製した触媒が高い転化率を示した。Ru置換ヘキサアルミネート触媒における、焼成後の触媒のBET表面積測定と、水素還元処理を行った触媒にCOパルス測定を行ったところ、AL法やRM法により調製した触媒は、CO吸着量が多く、触媒のBET表面積も高い値を示した。したがって、触媒表面上により多くの金属Ruを分散させることができたものと考えられる。

Figure 7にCOの酸化開始電位を比較するために行った対流ボルタモメトリーの結果を示す。電流値は担

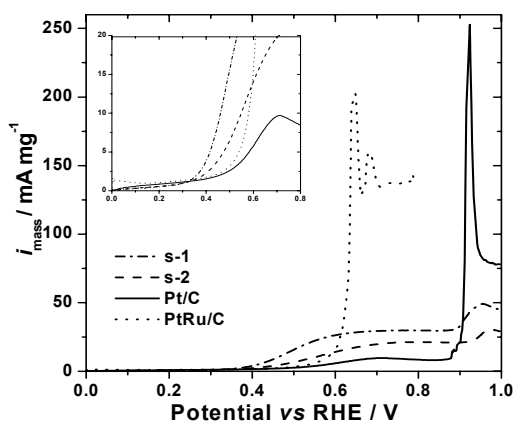


Fig. 7 Potentiodynamic oxidation curves of CO oxidation on Pt/C, PtRu/C and Pt/SnO_x by rotating disk electrode at 2000 rpm (1 M HClO_4 , 25°C 20 mVs^{-1}).

持した貴金属1mg当りの値に換算した。Pt/SnO_xのCO酸化は約0.35 V付近から始まっており、PtRu/Cより約50 mV低電位側にシフトした。また、0.4-0.9 V及び0.9 V以降に二種類の酸化波が確認された。前者はPt/Cと比較して電流が多く流れており、担体に酸化スズを用いた効果であると考えられる。また後者はPt/Cのピーク電位を考慮すると、Pt上に吸着したCOの酸化と考えられる。以上の結果から、Pt/SnO_x触媒はPtのCO被毒に対して抑制効果があることが示された。

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（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）
- ② 研究項目： ナノ反応場を持つ酸化物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：環状ゲルマニウム化合物の合成

武田グループ：

- ① 武田 さくら（奈良先端科学技術大学院大学成科学研究科、助手）
- ② 研究項目：ゲルマニウム化合物吸着結晶表面の作成、及び構造評価

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

- K. Tabata, T. Kawabe, Y. Yamaguchi, E. Suzuki, T. Yashima, “Selective oxidation of methane over Sn_{1-x}GexO₂”, *J. Catal.*, 231 (2005) 430-437.
- Y. Yamaguchi, K. Tabata, T. Yashima, “First-principles calculations on the surface electronic and reactive properties of M/SnO₂”, *J. Mole. Struct. THEOCHEM*, 714 (2005) 221-233.
- A. Nayeem, S. Nishino Takeda, F. Matsui, K. Hattori, H. Daimon, “Scanning Tunneling Microscopy Observation of Germapericycline on a Graphite Surface.”
真空、48巻5号2005年
- T. Takeguchi, W. Ueda, T. Okanishi, S. Aoyama, R. Kikuchi, and K. Eguchi, “Hydrogen and CO Adsorption Property of Pd Particles on SnO₂”, *Transactions of Material Research Society of Japan*, 29, 89-92 (2004).
- K. Eguchi, R. Kikuchi, and T. Takeguchi, “Preparation of Metal-Oxide Composite

Catalysts from Homogeneous Phase” , *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **29**, 71-75 (2004).

- Y. Tanaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, “Influence of preparation method and additive for Cu-Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels” , *Appl. Catal. A: Gen.*, **279**, 59-66 (2005).
- R. Kikuchi, Y. Iwasa, H. Yamamoto, T. Takeguchi, and K. Eguchi, “Partial Oxidation of CH₄ and C₃H₈ over Hexaaluminate-Type Oxides” , *Appl. Catal. A: Gen.*, **281**, 61-67 (2005).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数 : 1 件 (CREST研究期間累積件数 : 1 件)