

戦略的創造研究推進事業

ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域 **「環境保全のためのナノ構造制御触媒
および新材料の創成」**

研究課題「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」

研究終了報告書

研究期間 平成 14年 10月～平成20年 3月

研究代表者：八嶋 建明
(宮崎大学産学連携センター 特任客員研究員)

1 研究実施の概要

遷移金属酸化物触媒を用いて有機物を酸素酸化し、酸化反応の中間生成物を選択性良く合成することは、これまでに多くの成功例があり、工業化もされている。しかし、メタンに代表される反応性の低い低級飽和炭化水素の選択的酸素酸化では、中間生成物が反応物よりも酸化に対する反応性が高いため、現状では非常に難しい反応に分類されている。一方、空气中に微量存在する揮発性有機化合物は、光化学スモッグ等環境悪化の原因となり、これらを出来るだけ温和な条件下で完全酸化する触媒も求められている。これらの実現は、酸化反応を高度に選択あるいは促進する触媒を、いかに設計し実際に調製できるかにかかっている。

本研究は、まず触媒の選択性の向上を目的に、メタン等の低級パラフィンから固体酸化物触媒を用いて、選択的酸素酸化によりメタノール等の酸化中間生成物を合成するための触媒の設計および調製について検討した。メタン選択的酸素酸化に用いる触媒材料としては、(1 1 0)面の酸素が活性である酸化スズを取り上げた。表面上にある活性点に周囲から過剰に酸素が流入しないよう、酸素を活性化する能力の低いゲルマニウムで囲ったナノスケールの反応場を構築し、反応に関与する酸素の数を制限することによって、完全酸化までの反応の進行を阻止し、酸化反応の中間生成物を得る触媒を設計した。この触媒を実際に調製するために、環状ゲルマニウム化合物の合成を担当する垣内グループと、表面修飾の結果測定を担当する武田グループおよび触媒調製と性能試験を担当する八嶋・田畑グループでチームを構成した。しかし、酸化スズ表面上に1原子層の厚さで修飾しているゲルマニウムを観測することは、現状では相当な範囲でゲルマニウムが規則的に展開していない限り技術的に無理であると分かり、2005年3月に武田グループが脱退した。またGe-O-Ge結合により環状を構成し、酸化スズ表面と相互作用できる官能基を備えた種々の環状ゲルマニウム化合物の合成試験を終えて2006年3月に垣内グループが脱退した。一方、2005年4月からは多孔質結晶性モリブデン・バナジウム複合酸化物の新規合成に成功した上田グループを新たに迎えた。この化合物は、パラフィンが中にもぐり込めない程度の細孔とカチオン交換能を持つことから、ゼオライトのように反応場を3次元のナノスケールで構築できる可能性がある。そこで、上記触媒によるエタンの選択的酸素酸化の担当を依頼した。

また、2003年10月より金属担持酸化スズ触媒の有機物の完全燃焼に対する活性を向上させる目的で、酸化スズと白金との強い相互作用に基づく協奏効果について検討する江口グループの参加を得た。酸化スズに白金を含浸担持し、酸化処理および還元処理を行ったときに現れた触媒活性の大幅な変化の解明と、高活性触媒の調製法について研究を進めた。

これらにより、遷移金属酸化物系酸化触媒の目的に応じた設計およびその調製についての可能性を追求することとした。

八嶋・田畑グループは、メタンの選択的酸素酸化によるメタノールの合成を目的に、触媒調製および反応試験を行った。修飾した触媒表面の直接的な観測は、規則的にゲルマニウムが配置された試料が早期に得られなかったこともあり、表面分析のサポートは得られなかったが、酸化スズ表面との相互作用が期待できる水酸基を有する環状ゲルマニウム化合物を得て、これによる酸化スズの表面修飾を行い、触媒を調製した。反応試験の結果、一酸化窒素存在下、低温反応領域において、収率は低いものの酸化スズ単独では合成できなかったメタノールを選択的に合成することが出来た。

上田グループにおいては、多孔質結晶性モリブデン・バナジウム複合酸化物を触媒に用いる加圧下水中でのエタン酸素酸化で、二酸化炭素の生成を抑制し、選択的にエチレンと酢酸の合成に成功すると共に、各種アルコールから相当するアルデヒドへの選択的酸素酸化に高活性を示すことを見出した。この触媒は、カチオン交換能もあることから、今後白金のカチオンを担持することで、選択性および活性のさらなる向上も期待される。

江口グループは、金属と担体酸化物との強い相互作用が触媒としての性能に及ぼす影響の究明を進めた。酸化スズ担体へ白金を担持した触媒では、還元処理によりスズと白金が金属間化合物を作り、軽度の酸化でその上を担体の酸化スズが覆ったり、これを強く酸化

すると金属間化合物が分解し、再び高分散した白金触媒が得られるなど興味深い事実を各種分析機器を駆使して明らかにすることに成功した。このようにして調製された触媒は、揮発性有機化合物の触媒燃焼に高い活性と長寿命を実現した。このように、担体酸化物と強い相互作用を有する金属触媒の新しい調製法および再生法に有益な知見が得られた。

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

遷移金属酸化物触媒は、有機化合物の選択的酸素酸化反応による含酸素化合物の合成に幅広く取り上げられ、工業化も多くなされている。しかしながら、反応性の比較的低いメタン等の低級飽和炭化水素の選択的酸素酸化に成功裡に用いられたことはない。その原因は主に、目的生成物である酸化反応の中間生成物が反応物よりも酸化されやすいことにある。また一方、希薄な揮発性有機化合物を完全燃焼する触媒が、環境浄化のために求められているが、遷移金属酸化物触媒は、貴金属触媒に一步譲る状態にある。そこで我々は、遷移金属酸化物の中から酸化に対する触媒活性点が表面にある酸化スズを取り上げ、酸化活性を示す(110)表面を修飾し、独立したナノ反応場を構築することで、まずメタン酸素酸化反応の中間生成物であるメタノールを選択的に合成することを考えた。次に、酸化スズが貴金属である白金と強い相互作用を有することを利用して、両者の協奏効果により、白金単独よりさらに高い酸化活性を持たすことができないかと考えた。

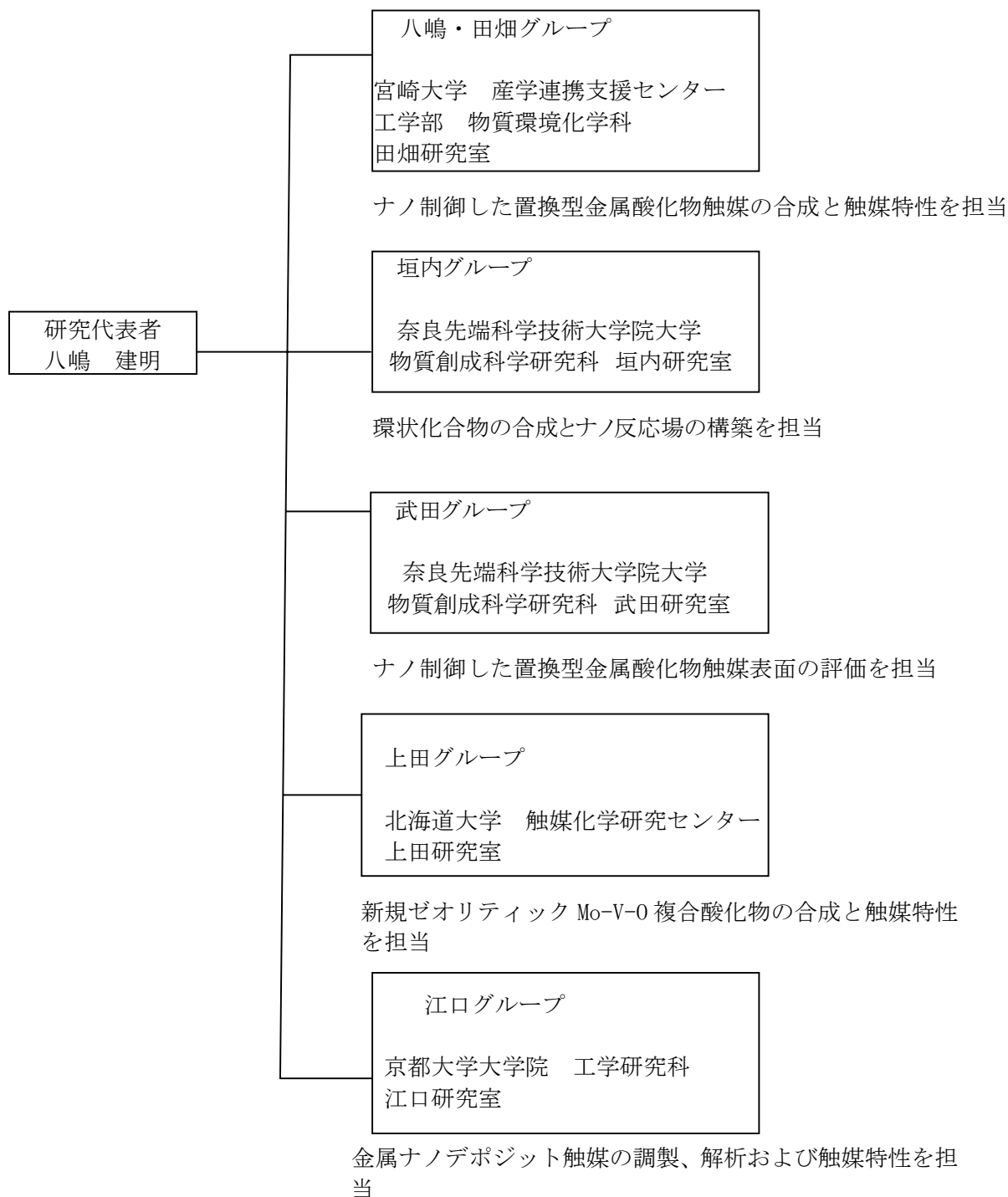
メタンの選択的酸素酸化によるメタノール合成においては、酸化スズ触媒の(110)面にある活性酸素種の周囲を、酸素活性能力の低いゲルマニウムで囲ったナノスケールの反応場を構築することによって、過剰な酸素の流入を阻止し、酸化中間生成物であるメタノールを選択的に得る触媒の設計を行った。この触媒を実際に調製するために、酸化スズ表面を修飾するための環状ゲルマニウム化合物の合成を行うグループと、これを用いて触媒を調製し、その性能をチェックするグループ、および調製した触媒表面が意図したように修飾されているかを観測するグループよりチームを構成した。これらのグループの結果を互いにフィードバックすることで、最適な触媒およびその調製法を確立し、目標を達成する計画を立てた。しかし、研究開始後、触媒表面の解析を担当していた武田グループは、ゲルマニウム1原子の厚さでは、かなり広い範囲が規則的にゲルマニウムで覆われた状態にないと、どのように修飾されているかを解析することは技術的に難しいとの理由でチームから脱退した。環状ゲルマニウム化合物の合成を担当していた垣内グループは、種々の化合物の合成に成功したが、市販品でも利用可能であることが判明し脱退した。

以上のように、開始時に設定した研究計画に大きな齟齬を来たしはしたが、八嶋・田畑グループは入手できた酸化スズ表面と相互作用を有する環状ゲルマニウム化合物による酸化スズの表面修飾による触媒調製を行い、試作した触媒の性能試験を行うこととした。そこに、新規多孔質結晶性モリブデン・バナジウム複合酸化物の合成に成功した上田グループが途中から加わり、この触媒を用いるエタンの酸素酸化を担当した。この新規物質は、パラフィンがもぐりこめない大きさの細孔を持ち、細孔入り口を構成する酸素の一部が活性酸素であると推定されることや、カチオン交換能も有することから、3次元のナノ反応場の構築が可能であると思われた。

一方、酸化スズ触媒の酸化活性の向上を、2年目から加わった江口グループが担当した。酸化スズに白金を含浸担持した触媒が、揮発性有機化合物の燃焼反応において、白金単独よりも高い活性を示したこと、さらに反応前の還元処理と酸化処理では触媒活性が大幅に異なることを見出した。その原因および高活性を有する活性点の生成機構を明らかにすることで、酸化スズと白金の協奏効果による高活性触媒の新しい調製法ならびに劣化触媒の効果的な再生法の開発を行うこととした。

以上のように我々のチームは、遷移金属酸化物系の酸素酸化触媒の選択性と活性を向上させるための触媒設計および実際に調製する方法の可能性を追求することを目的とした。

(2)実施体制



3 研究実施内容及び成果

3. 1 ナノ制御した置換型金属酸化物触媒の合成と触媒作用

(宮崎大学 八嶋・田畑グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

(1) 実施方法

我々は本プロジェクトのスタート時点で、金属酸化物触媒の表面吸着酸素種の研究を進めていく中で、酸化スズの最も安定な面である(110)面に活性酸素種 O^* が存在することを表面光電子分光により見出していた。さらに酸化スズ表面からのCOの吸着脱離スペクトル、及びクラスターモデルを用いたCO酸化反応のシミュレーションから、反応の活性サイトはステップサイトの吸着酸素ではなく、テラスサイトに吸着した酸素であることを明らかにしていた。またこのテラスサイトに吸着した酸素原子の内、最近接サイトに酸素欠陥を持つ酸素原子は、その電子状態が活性酸素種である O^* になることを計算化学で予測していた。一方、反応性を左右する酸素について考慮した場合、吸着酸素原子の表面の移動の容易さも問題になると予測していた。即ち、触媒表面上の吸着酸素の移動が容易であると触媒表面の色々な所から吸着酸素が供給され、結果的に逐次酸化が進むことが予測された。計算化学の手法を用いて(110)面での吸着酸素分子の解離エネルギーと共に、吸着酸素原子の表面移動のポテンシャルエネルギーを計算した。酸化スズでは[001]方向と[110]方向のポテンシャルエネルギーの差は17 kcal/mol以下と小さく、表面酸素の移動は容易であることを予測していた。一方、酸化スズのブリッジング酸素直下のSnイオンをGeに置換したクラスターモデルGe/SnO₂では、同じ[001]方向では移動のポテンシャルエネルギーの差は小さいが[110]方向には大きな差があり、この方向への吸着酸素原子の移動は起こらないと予測した。

このような経緯から研究の実施に当たっては新規置換型金属酸化物触媒の合成とその触媒特性評価を中心課題とした。メタン酸化活性用の金属酸化物触媒としては、計算化学の結果に基づき酸化スズを選択した。同様に酸化スズ表面を制御する元素として計算結果より、ゲルマニウムを選択した。酸化スズ表面をゲルマニウムを用いて、ナノスケールオーダーで二次元的に制御した均一な環状構造を有する触媒を作製するために、二通りの方法を検討した。第一の方法として、バルクも表面もスズとゲルマニウムが均一な酸化物触媒の調製し、その選択酸化触媒特性を評価した。第二の方法として酸化スズの表面にのみナノオーダーで二次元的に均一な環状ゲルマニウム化合物を担持した酸化物触媒を調製し、その触媒特性を評価した。触媒の評価は通常の常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。

(2) 実施内容

1) ゴルゲル法を用いた新規置換型金属酸化物触媒の合成とその触媒特性評価

酸化スズ、酸化ゲルマニウムはいずれもルチル型の結晶構造を有することが知られている。調製法としてアルコキシドの加水分解であるゴルゲル法を用いてスズ、ゲルマニウムを混合した酸化物を調製すると、酸化スズのルチル型構造を維持したまま、バルクおよび表面に均一にゲルマニウムを含む触媒を調製することが出来ると予測し、酸化スズに対する酸化ゲルマニウムのモル比0.05、0.1、0.15、0.2、0.5の触媒を作製し、そのメタン選択的酸素酸化触媒としての特性を評価した。

1-1 調製

前処理として、アルゴン雰囲気グローブボックス内でSn(0-i-C₃H₇)₄(3N 高純度化学研究所) 25 g、Ge(0-i-C₃H₇)₄(6N 高純度化学研究所) 25 gを脱水エタノール(特級 和光純薬工業) 500 mlに溶かした。Sn(0-i-C₃H₇)₄を脱水エタノールに溶かしたものをA、Ge(0-i-C₃H₇)₄を脱水エタノールに溶かしたものをBとする。スズに対するゲルマニウムの比率5 mol%、6 mol%、7 mol%、8 mol%、9 mol%、10 mol%となるようにAとBを混合し、アセトフェノン(特級 関東化学株式会社)1.5 mlを加えアルゴン存在下で1時間攪拌後、大気下で攪拌し完全に乾燥した。それを電気炉で373 K 24時間、その後24時間973 Kで大気中、焼成処理した。また同時に、酸化スズ、酸化ゲルマニウムも同様に調製した。調製した試料をそれぞれSnO₂、GeO₂、5 mol%、6 mol%、7 mol%、8 mol%、9 mol%、10 mol%と表記する。

1-2 反応

メタン選択酸化反応は常圧固定床流通式反応試験装置(本間理研製)を使って実行した。反応ガスはメタン(99.9%以上)、酸素(99.9%以上)はサーマルマスフロー(本間理研製)によってそれぞれ流量を制御した。また、メタン活性化剤として一酸化窒素(3.02%NO/He)を使用した。反応炉として内径1.0 cm、長さ35 cmの石英管を用いた。その反応炉は電気炉で加熱され、25 cmの加熱領域をもち、少なくとも15 cmで同一温度地域があり、1173 Kまで温度を上げることができる。触媒試料は0.36 g 石英ウール(Fine 東ソー・エスジーエム株式会社)で反応炉の中央部に固定した。生成物であるC1酸化物、反応混合ガスはオンラインガスクロマトグラフィー(GC-14B、島津製作所製:ガスクロパック 54、2 m; FID、GC-8A、島津製作所製:シンカーボン ST、2 m; TCD)で分析した。TCDではCH₄、O₂、NO、CO、CO₂を、FIDではC₂(C₂H₆、C₂H₄)、CH₃OH、HCHOの測定を行った。なお、生成物はFIDを通過する前に、メタナイザー(島津製作所製)で前処理した。反応条件は、メタン酸素比はこれまでの気相反応で最も含酸素生成物の多かった2対1で行った。全流速は120 ml/min(CH₄: 55.6%、O₂: 33.2%、NO:0.5%、He:19.5%)で行った。測定は573 Kから20 K刻みで行った。

1-3 結果

反応に先立ち石英ウールのみでのメタン酸化活性およびその選択性を調べた。酸化活性は750 K以上で確認され、853 K以上で急激に増大した。この活性は気相反応によるものである。793 K~853 KではHCHOが生成した。873 K以上での生成物はほとんどがCOであった。これらの結果は以前の気相反応の結果と一致する。

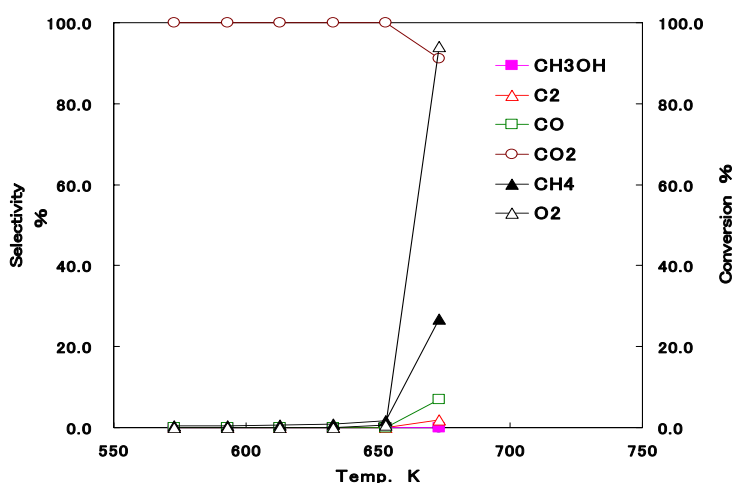


図 1-1 酸化スズのメタン酸化活性と生成物の選択性

次にゾルゲル法で調製し、

973 Kで焼成した酸化スズ単味のメタン酸化活性および生成物の選択率を測定した。(図1-1) 酸化スズのメタン転化率は573 Kより反応が開始し、653 K以上で急激に増加した。反応温度573-653 Kでの主たる生成物は二酸化炭素であり、653 K以上では一酸化炭素の生成が増大した。同じ条件で調製した酸化ゲルマニウム単味のメタン転化は893 K以上で気

相反応による活性を示し、急激に増大した。生成物の変化は石英ウールのみとほぼ同じであった。これより酸化ゲルマニウムでは触媒としてのメタンの酸化活性は示されず、気相反応によるものだけであることがわかった。

ゲルマニウム置換酸化スズのそれぞれの反応温度においてのメタン転化率は 5 mol%では酸化スズと同じ活性を示し、10 mol%では酸化ゲルマニウムと同じ気相反応の活性変化を示した。6-9 mol%の触媒はその間の活性を示した。特に 7-8 mol%の Ge-SnO₂が比較的高いメ

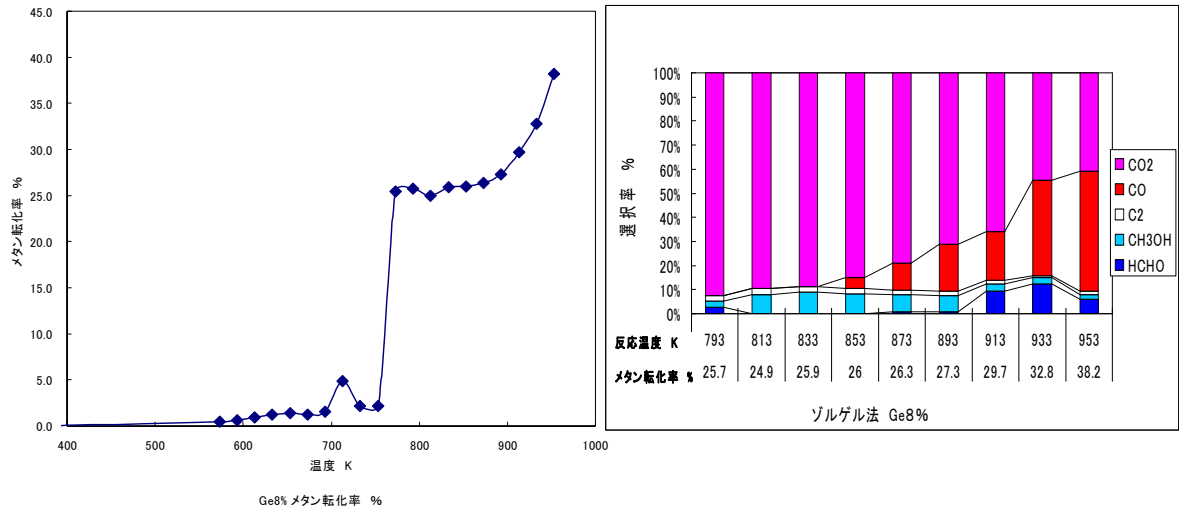


図 1-2 8 mol% Ge-SnO₂のメタン酸化活性と各反応温度における生成物の選択率の変化

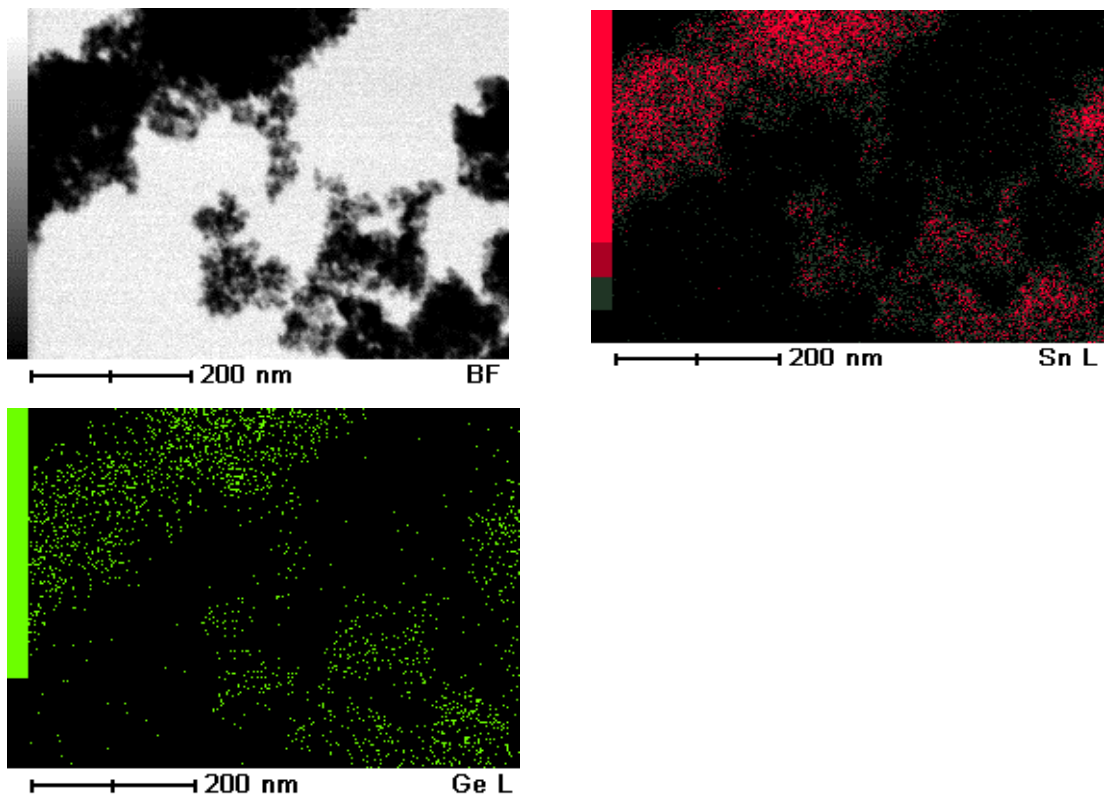


図 1-3 8 mol% Ge-SnO₂の TEM 像と STEM 像

タン転化率を示した。8 mol%のメタン酸化活性および生成物の選択率の変化を図 1-2 に示した。8 mol%以降 10 mol%まで 773-853 K の気相反応の影響の少ない温度域でメタノールの生成が見られた。ただし 8 mol%のときが最もメタノールの生成が多く、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% (収率 2.6%) を得た。残りの生成物はほとんど CO₂ であった。

これらの結果を基に、スズ、ゲルマニウムを別々に加水分解後、混合するなど調製法の改善を図ったが、メタノール生成に関して均一に調製した 8mol%Ge-SnO₂ を超える収率を得ることは出来なかった。しかしながら、773K-853K の温度範囲でのメタノール生成は、ゲルマニウム置換酸化スズ触媒上で起こったものであり、酸化スズ単味では得られなかったものである。メタノール収率を改善するために 8 mol% Ge-SnO₂ 触媒の解析を行った。XRD 測定の結果、酸化スズの単一相であり、ゲルマニウムが固溶していることを確認した。

図 1-3 の STEM 像に示したように酸化スズバルク中にゲルマニウムは比較的均一に存在していることが伺える。一方、XPS 測定の結果、仕込み量に比べて表面にゲルマニウムが偏析していた。この結果はテトラ-*i*-プロポキシスズ [Sn(O-*i*-C₃H₇)₄] の加水分解速度がテトラ-*i*-プロポキシゲルマニウム [Ge(O-*i*-C₃H₇)₄] のそれよりも速いことを示唆する。加水分解した Sn(OH)₄ 上に Ge(OH)₄ が析出、その影響が焼成後も残っているのではないかと考えた。

ゾルゲル法では調製時のわずかな反応条件の違いが出やすく、バルク、表面ともに均一な、再現性のある触媒の調製が困難であった。次に、酸化スズ表面にゲルマニウムを用いてナノスケールオーダーで二次元的に制御された均一な環状構造を表面に有する触媒を作製するという本来の目的を達成するために、触媒表面上のみにゲルマニウムを均一に環状で修飾可能か検討を行った。

2) ナノスケールオーダーで二次元的に制御された均一な環状構造を表面に有するゲルマニウム担持酸化スズ触媒

2-1 ゲルマニウムペリサイクリン担持型酸化スズ触媒の調製と触媒特性評価

メタンの選択酸化触媒において、触媒表面上の活性酸素量の制御だけでなく、活性酸素の表面移動も制御することが重要になる。特に、生成物の選択性を制御するには反応場をナノサイズで制御し、反応に関与する吸着酸素量を最適化するとともに、触媒表面の吸着酸素移動を制御することが大切ではないかと考えた。前記ゾルゲル法による Ge-SnO₂ の調製ではバルク、表面共に比較的均一にゲルマニウムを分散できる可能性はあるが、特定のサイズを持つ環状ゲルマニウム化合物を酸化スズ表面に構築するのは困難である。そこで環状ゲルマニウム化合物を別に作製しておき、それを酸化スズ表面に直接担持をすれば、特定のナノ反応場を表面に有する酸化スズ触媒を構築できると考えた。

ゲルマニウム環状化合物として、垣内グループとの協議の結果、ゲルマニウムペリサイクリンを選定した。さらにその調製は垣内グループが担当し、酸化スズへの担持及びその触媒特性評価は八嶋・田畑グループの担当とした。合成されたゲルマニウムペリサイクリンを図 2-1-1 に示す。図に示したようにゲルマニウム間はアセチレン基でつながっており、形状、環状のサイズ、側鎖をかえることが出来る。この環状化合物を形状を保ったまま、酸化スズに担持後、焼成し、ゲルマニウムを分散性よく酸化スズ表面に固定することができれば、二次元的に制御された均一な環状構造を有するゲルマニウム担持酸化スズ触媒が調製できると考えた。

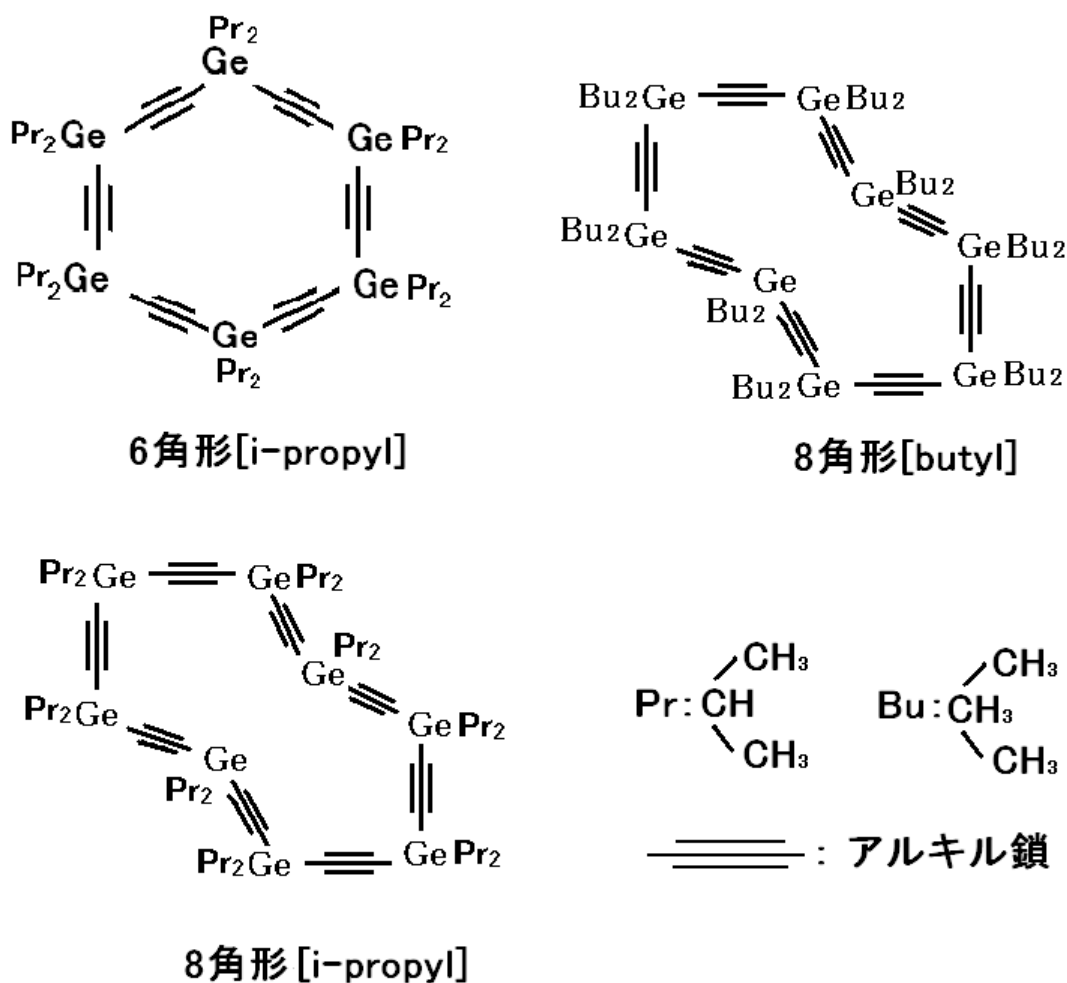


図 2-1-1 酸化スズに担持したゲルマニウムペリサイクリン

2-1-1 触媒調製

各ペリサイクリンはジエチルエーテル(特級 和光純薬工業)に溶かした。サンプルは酸化スズ(ナノテック : 36 m²/g) 5g に焼成後 8 mol%の酸化ゲルマニウムを含む化合物 (8 mol% Ge/SnO₂) になるように調製した。酸化スズにペリサイクリン溶液を含浸した後、乾燥後、973 K で大気中、電気炉にて 8 時間焼成した。メタン選択酸化反応の反応条件は 1-2 と同じとした。

2-1-2 結果

6 角形[i-propyl]、8 角形[i-propyl]、8 角形[butyl]を 8 mol%酸化ゲルマニウムとして担持し、973 K 焼成後の各触媒のメタン転化率を図 2-1-2 に示した。メタン転化率は 6 角形[i-propyl]では 793 K で急激に増加した。8 角形[i-propyl]、8 角形[butyl]では 773 K で急激に増加した。これらの反応活性はいずれも酸化スズと酸化ゲルマニウムの中間の活性を示したことで、ゲルマニウムを酸化スズに担持した影響を見ることができる。しかしながらこれらのゲルマニウムペリサイクリン担持型触媒では、含酸素化合物はほとんど得られなかった。6 角形[i-propyl]、8 角形[i-propyl]、[butyl] 各ペリサイクリンを出発物質とした 8 mol% Ge/SnO₂では XRD 測定の結果、973 K で焼成したサンプルではいずれも SnO₂ 以外に GeO₂ のピークが確認された。

図 2-1-2 に示したようにメタン転化率は 753-773 K 辺りで増大し、CO₂ の選択率が増大

した。この転化率のパターンから、活性は酸化スズによるものと考察した。但し、表面ゲルマニウムの影響で、673 K 辺りで低温活性を示す活性酸素種は無くなったものと思われる。含酸素化合物が得られなかったことと、酸化活性のパターンについて、ペリサイクリン担持触媒は酸化スズと酸化ゲルマニウム両方の性質がみられることから、焼成後、酸化スズ表面ではゲルマニウムが環状構造を持つのではなく、酸化ゲルマニウムとして凝集しているのではないかと考えた。これは触媒調製

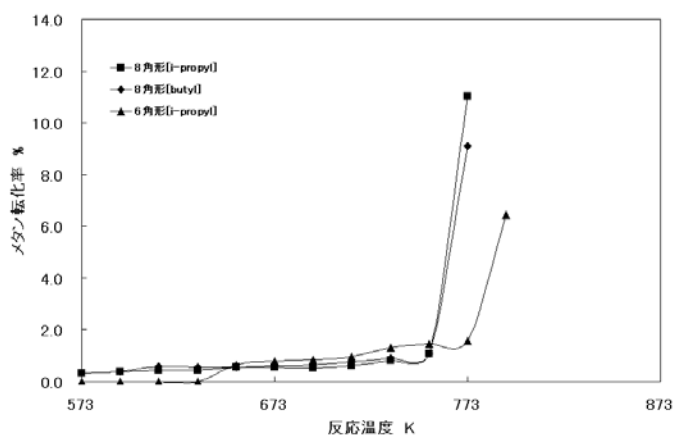


図 2-1-2 6 角形[i-propyl]、8 角形[i-propyl]、8 角形[butyl]によるメタン転化率

時の、ペリサイクリンと酸化スズ表面との相互作用が小さく、焼成後、最初の環状構造が維持できないのではないかと考察した。

2-2 ゲルモキサン担持型酸化スズ触媒の調製と触媒特性評価

ゲルマニウムペリサイクリンのゲルマニウム間にはアセチレン基でつながっているため、973 K で焼成時、アセチレン基は酸化分解されるため、ゲルマニウムは最初の位置関係を保ったまま酸化スズに固定されにくい。垣内グループと相談し、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、図 2-2-1 に示すような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の調製が期待される。

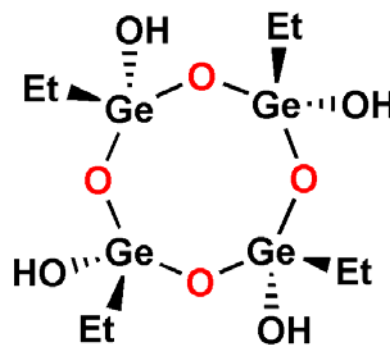


図 2-2-1 8 角形 $(C_6H_5)_4Ge_4O_4(OH)_4$

2-2-1 調製とキャラクタリゼーション

ゲルマニウムアルコキシドとして垣内グループの指示により、入手可能なものとして、メチルトリエトキシゲルマニウム $(CH_3(C_2H_5)_3Ge)$ とエチルトリエトキシゲルマニウム $(C_2H_5(C_2H_5)_3Ge)$ を選択した。加水分解後の 8 角形、6 角形の水酸化物のサイズを計算化学により求め、酸化スズ比表面積あたりに割り当て、一層分に相当するゲルマニウム量を 1 モノレイヤー (1 ML) とした。

前処理としてアルゴン存在下で各ゲルマニウムアルコキシドをエタノール(特級 和光純薬工業)に溶かした。酸化スズ(ナノテック : $36 \text{ m}^2/\text{g}$) 5 g を担持量が各モノレイヤーとなるように調整したアルコキシド溶液に浸漬した。大気中で攪拌、乾燥後 24 時間 973 K で大気中電気炉にて焼成した。焼成条件は予め、熱天秤で 973 K では水酸化物が完全に酸化分解することを確認後定めた。

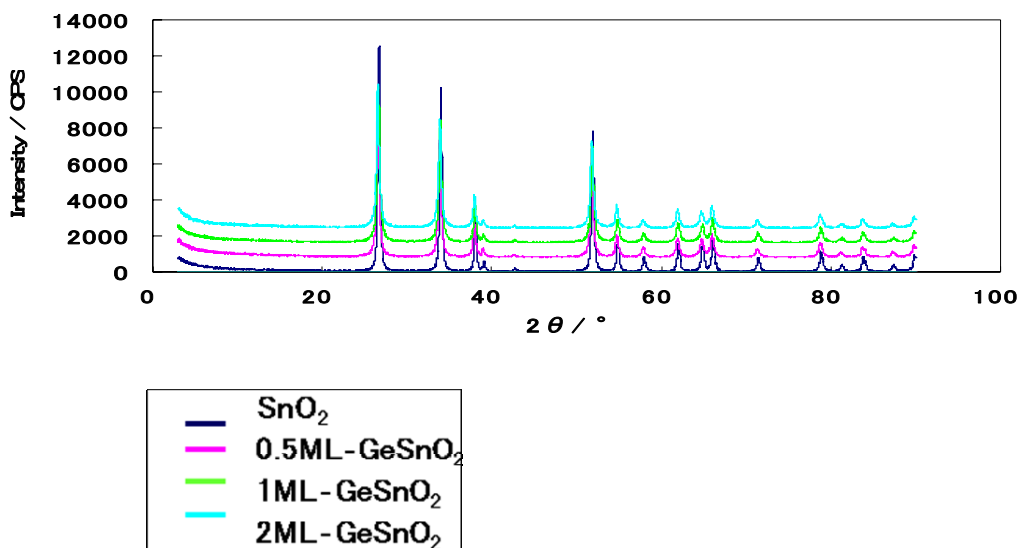


図 2-2-2 ゲルモキサン担持酸化スズ触媒の XRD

図 2-2-2 に示したように 2 ML (Ge/Sn= 5.6 atom%) においても GeO_2 の存在は確認されなかった。さらに格子定数の変化も見られなかった。エチルトリエトキシゲルマンを室温で乾燥後の TOF-MASS の結果を図 2-2-3 に示す。この中では MW754.2 の環状化合物の割合が高かった。このことは担持、乾燥後、酸化スズ上に環状のゲルマニウム化合物が存在することを示唆する。1 $\text{MLC}_2\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}$ を担持し、973 K8h 空气中焼成後の SEM 像を図 2-2-4 に示した。図により酸化スズ (市販品) 上にゲルマニウムが担持されていることが、確認された。EDX で Ge の存在は確認された。しかしながら、図に見られるようにゲルマニウムの分散性はよくない。酸化スズ表面のゲルマニウム担持に与える影響を調べるために、 SnO_2 をゾルゲル法で作製後、ゲルマニウムを 1 ML 担持後、973 K で焼成した。SEM 像、TEM 像を図 2-2-5 に示した。図 2-2-4 に比較すると SEM 像からゲルマニウムが均一に担持されている様子が伺える。

TOF-MASS results

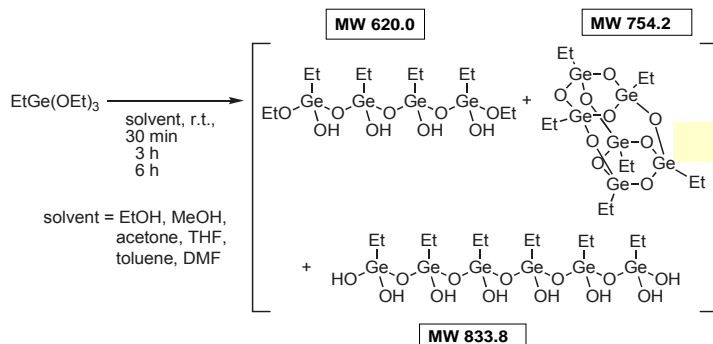


図 2-2-3 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}$ 乾燥後、TOF-MASS 測定結果

ゾルゲル法で作製した酸化スズに担持したゲルマニウムの TEM 像を図 2-2-5 に示した。格子縞が明瞭に見える部分と見えない部分が混在していた。

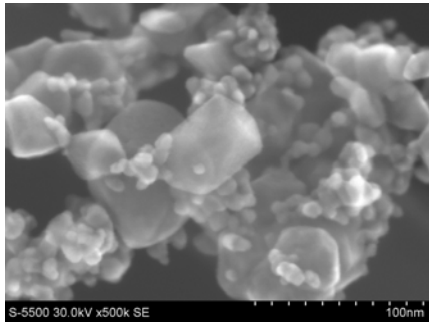


図 2-2-4 1 ML Ge/SnO₂ (市販品) SEM 像 973 K 焼成

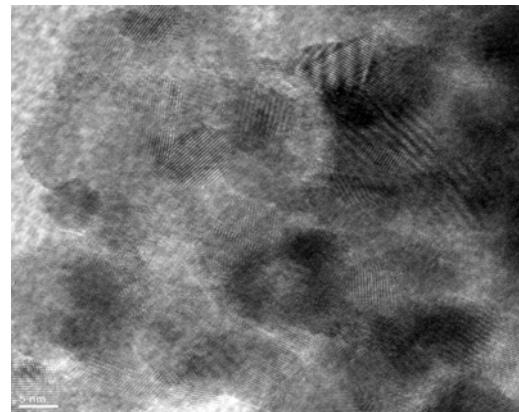
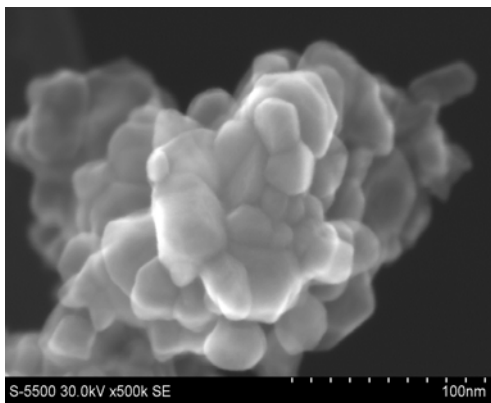


図 2-2-5 1 ML Ge/SnO₂ (ゾルゲル自作品) SEM 像 (左) と TEM 像 (右) 973 K 焼成

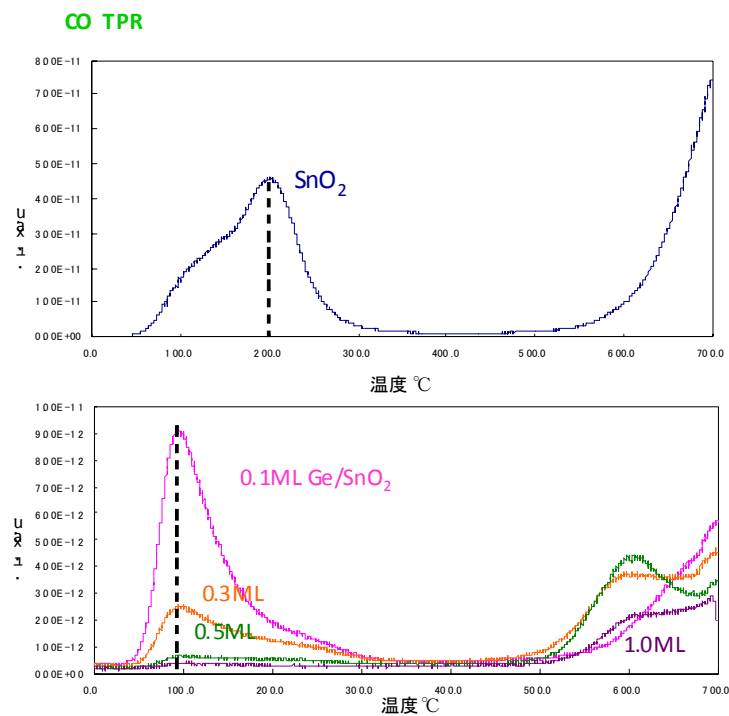


図 2-2-6 SnO₂ 及び Ge/SnO₂ の CO TPR スペクトル

これらの触媒評価として SnO₂ およびゲルマニウムの担持量を変化させた Ge/SnO₂ を酸素処理後、CO による TPR を行った。生成物は CO₂ のみであった。結果を図 2-2-6 に示した。SnO₂ サンプルで 200°C 近辺に見られたピークはゲルマニウム担持により、低温側にシフトするとともに、担持量とともに減少し、1 ML ではほとんど見られなくなった。500°C 以降のピークも同様に減少した。このことは、酸化スズ表面の活性点の数がゲルマニウム担持により少なくなっていることを示唆する。

2-2-2 反応結果

ゲルモキサン担持触媒のメタン選択酸化反応の結果を図 2-2-7 に示した。反応条件はこれまでと同じである。図 2-2-7 は 1 ML Ge/SnO₂ である。これによると 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、CO₂、CO の順番に生成した。酸化スズの場合は CO₂ のみであったのとは大きく異なる。図 2-2-7 は選択率で表わした結果である。酸化活性初期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 CO₂ が生成し、メタノールの選択率は低下する。

図 2-2-8 は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を示した図である。これ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。

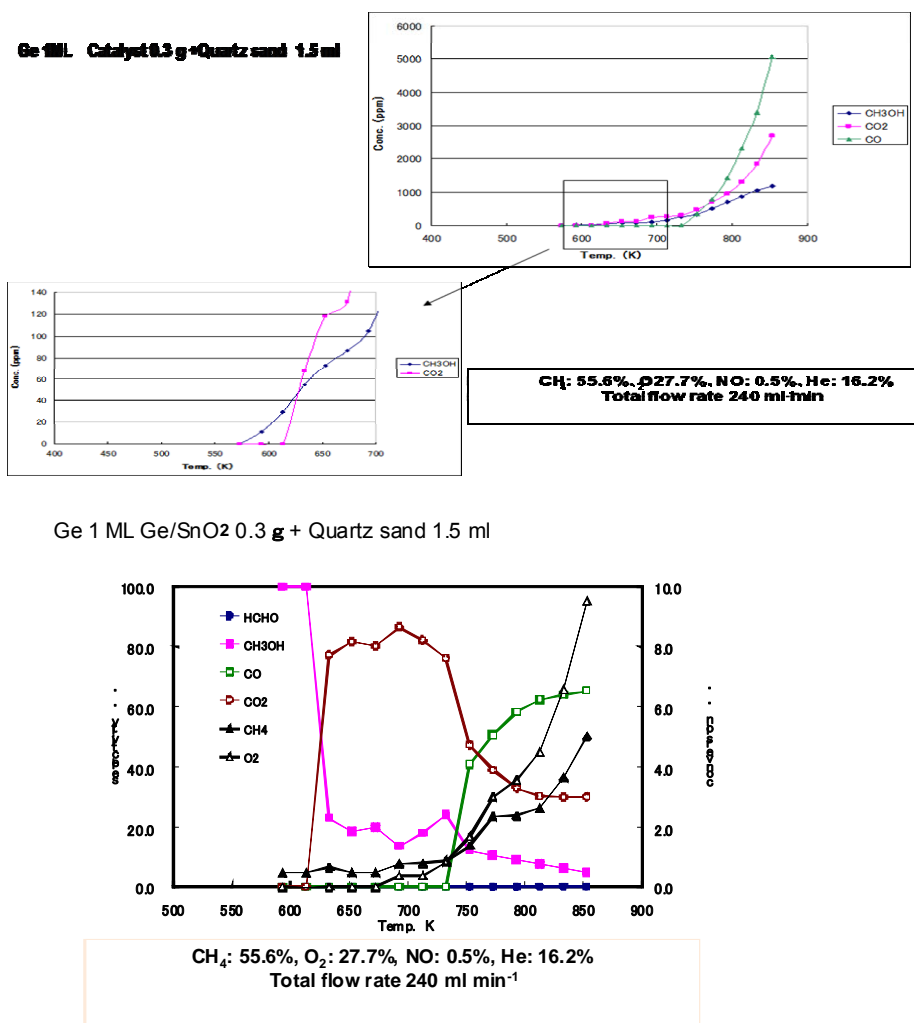


図 2-2-7 1 ML Ge/SnO₂ のメタン選択酸化反応結果と選択率の変化

図 2-2-9 は図 2-2-7 の反応条件でメタン選択酸化反応を行ったときの反応温度 593 K での 8 時間の選択率の変化を表わした図である。これによると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。しかしながら、593 K ではメタン転化率が低い。

計算化学によると、酸化スズにマンガンを固溶すると、吸着酸素の吸着エネルギーが小さくなる結果を得たので、酸化活性が上がるのではないかと考えた。酸化スズにマンガン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% までは酸化スズに完全に固溶し、XRD にマンガン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を図 2-2-10 に示した。

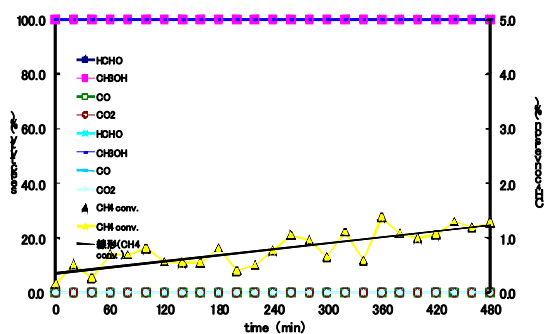
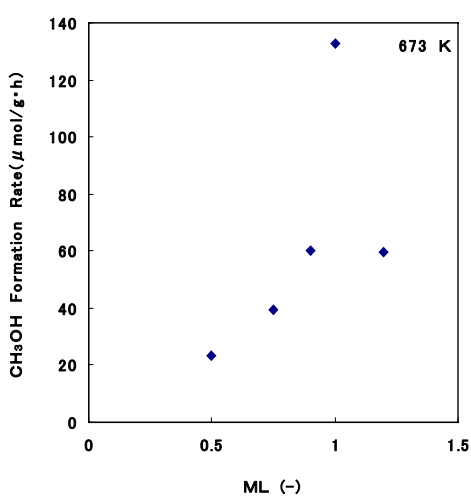


図 2-2-9 593 K 8 時間反応中の選択率の変化

図 2-2-8 Ge 担持量と CH₃OH 生成速度

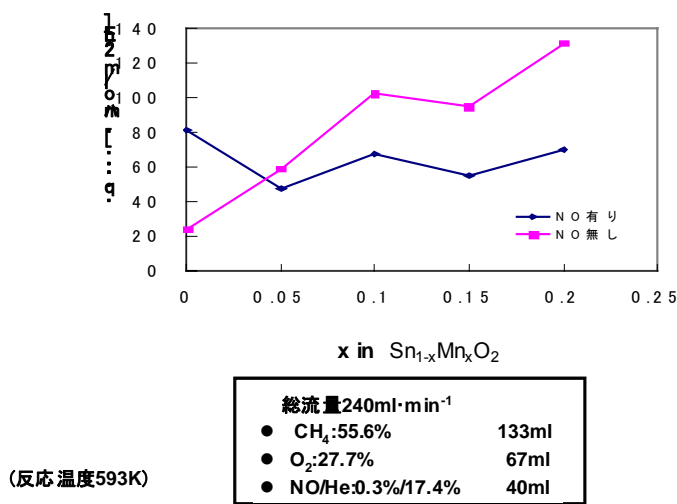


図 2-2-10 Mn 置換量とメタン酸化活性

NO を 0.5% 反応ガスに添加した通常の反応条件では、図に示したように 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。しかしながら、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。

図 2-2-11 はゾルゲル法で作製した SnO₂ 上にゲルマニウムを 2.2 wt % 担持した触媒のメタン選択酸化反応の結果である。反応条件は図 2-2-7 と同じである。この場合、図に示すように微量ではあるが、C₃H₆ の生成が見られた。これは生成したメタノールが MTO 反応によって C₃H₆ になったと考えている。

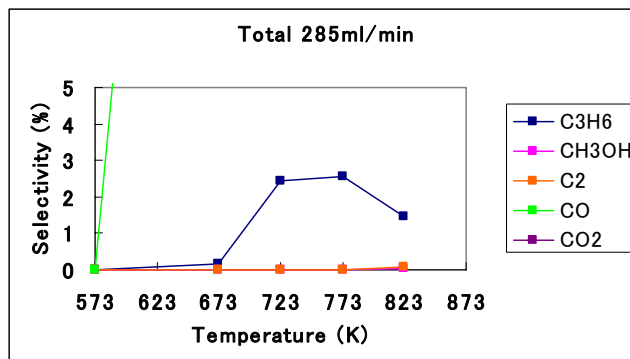


図 2-2-11 2.2 wt% Ge/SnO₂

(3) 成果とその位置づけ

酸化活性の高い酸化スズ表面に活性の低い別の金属酸化物を担持することにより、選択的に含酸素化合物を生成するというアイデアを高難度選択酸化反応であるメタン選択酸化反応に展開した。収量は少ないが、メタノールのみを 100% 近い選択性で合成することが出来た。これまでの報告例では同様にメタン転化率が非常に小さな範囲でホルムアルデヒドをほぼ 100% の選択率で生成したというのがあるが、メタノールについてはない。

(2) 研究成果の今後期待される効果

活性の高い酸化スズ表面を酸素を活性化する能力の低いゲルマニウムで囲った、ナノスケールの反応場を構築し反応に関与する酸素の数を制限することによって、完全酸化までの進行を阻止し、酸化反応の中間生成物を得るという手法について研究を行った。調製法の工夫によりゲルマニウムが酸化スズ表面に比較的均一に担持されている SEM 像を得ている。調製条件をさらに詳細につめることにより、より均一な反応場の構築が可能と思われる。一方、反応場の有効性についてはメタンの酸素による酸化反応において 673 K 近辺の低温域で、酸化スズ単独では不可能であったメタノールを選択的に得ることで確認できた。また、ゾルゲル法で調製した SnO₂ を用いると、メタノールの逐次的な脱水縮重合によりプロピレンが生成することを見出している。今後の検討により、ナノスケールの反応場のさらなる有効性を示せるものと期待している。

3. 2 構造制御された環状ゲルマニウム化合物の合成 (奈良先端科学技術大学院大学 垣内グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

酸化スズ触媒 (SnO₂) によるメタンの酸化反応において、ゲルマニウムを触媒に含有させると、過酸化反応がある程度抑えられ、メタノール生成の選択性が上がるという知見を得ている。これは、触媒表面のスズ原子が一部ゲルマニウムに置換されることにより、触媒表面上での活性酸素の移動度が抑えられたことに起因すると考えられる。そこで、酸化反応の選択性向上を狙い、触媒表面にゲルマニウムで囲まれたナノ反応場を構築することを考えた。方法として、構造制御された環状ゲルマニウム化合物をあらかじめ合成し、これを触媒表面に載せ、固定化することとした。我々のグループは触媒表面修飾用環状ゲルマニ

ウム化合物の合成を行った。

1、ゲルマペリサイクリン

環状ゲルマニウム化合物として、ゲルマニウム原子をアセチレンで環状につなげたゲルマペリサイクリンを合成することとした。環のサイズは環の形状や、ゲルマニウム間のアセチレンユニットの数により調整できる。従って、ゲルマペリサイクリンを用いることで、触媒表面の反応場サイズを調整できることが期待される。

1-1. 合成法の検討

頂点原子がケイ素のシラペリサイクリンの合成については、数例報告がある。ジクロロゲルマンにエチニルマグネシウムブロミドを 2 当量反応させ、ジエチニルゲルマニウムを得た。続いて、2 当量のブチルリチウムを反応させ、アセチレン末端をリチオ化し、ジクロロゲルマンを反応させた。得られた生成物をリサイクル GPC により精製した結果、ゲルマ [4], [6], [8]ペリサイクリンを単離することに成功した。

上記の手法では、偶数角選択的にペリサイクリンが合成される。そこで、別法により奇数角ペリサイクリンの合成を行った。はじめにジリチウムアセチレンを調製し、ジクロロゲルマンを反応させた。結果、[5]ペリサイクリンが得られた。同時に、[6]ペリサイクリンも得られた。

以上、ゲルマ [4], [5], [6], [8]ペリサイクリンをそれぞれ合成することが可能となった。さらに、環形状選択的に合成するために、段階的合成法を検討した。トータル収率は 1 段階合成法とほとんど同じであるが、アセチレンゲルマニウムユニットを順次伸ばしてゆき、目的のユニット数で閉環させることで、選択的に目的のペリサイクリンを構築する段階的合成法が可能であることを見出した。この手法により、その他の形状のペリサイクリンや、任意の部位に特定の官能基 R が導入された、非対称ペリサイクリンの合成も可能と考えられる。

1-2. ゲルマペリサイクリンの熱分解パターン

ゲルマペリサイクリンを酸化スズに載せた後、焼成処理により酸化スズ表面上でのゲルマニウムを固定化し、目的のゲルマニウム置換型酸化スズ触媒を合成する方法を想定した。この焼成過程で、ペリサイクリンの置換基の解裂パターンと、環構造の安定性を調べることは重要となる。そこで、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 (Figure 1)。3a は、406.8°Cにおいて重量が 96.8%に減少した。これは、Ph 置換基が 1つ解裂した重量に対応する。さらに、518.9°Cで重量が 67.8%になり、この段階で 6つの Ph 置換基が解裂したことが明らかとなった。一方、3b は、283.4°Cにおいて *i*-Pr 基が 1つ、352.3°Cにおいて 3つ、537.4°Cにおいて 3つ、537.4°Cで全て (12個) 解裂していることが、重量減少量から明らかとなった。

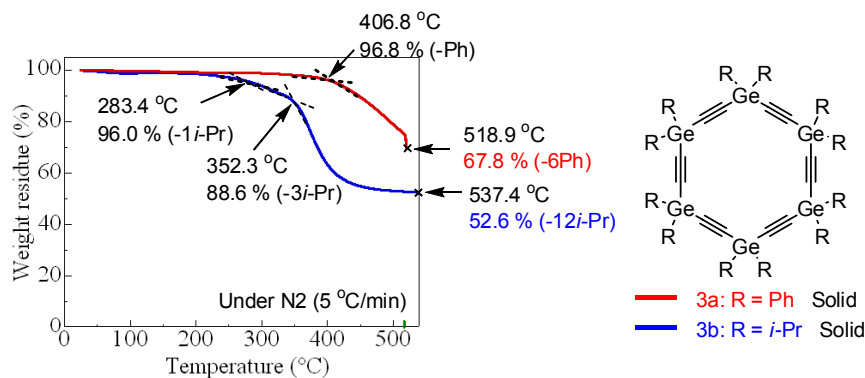


Figure 1. Thermogravimetric Analyses of Germa[6]pericyclines.

焼成過程でアセチレンユニットの解離は観測されないことから、環骨格は保たれている

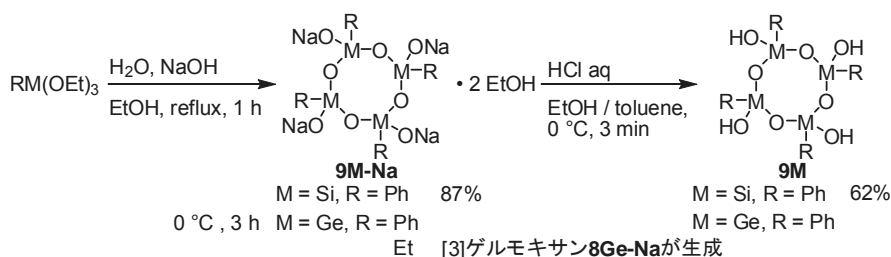
とも考えられるが、アセチレン部位での重合反応も予想される。しかし酸化スズ上でのゲルマニウム固定化において、焼成温度を調整し置換基の解裂を優先させることで、ペリサイクリン骨格を保ったままゲルマニウム固定化の可能性はある。

2、環状ゲルモキサン、シロキサン

酸化スズ表面にゲルマニウム、ケイ素をより強固に固定することを目的とし、新たな環状化合物として *n*-ヒドロキシ[*n*]ゲルモキサンおよびシロキサン **8** (*n* = 3), **9** (*n* = 4) を考案した。これらは、Ge-O, Si-O ユニットで構成されているため酸化スズ表面との親和性が高く、また環状化合物の OH 基と酸化スズ表面の脱水縮合反応により、化学結合でゲルマニウム、ケイ素原子の固定化が可能と考えられる。このような点から、種々の環状ゲルモキサン、シロキサンの合成を検討した。

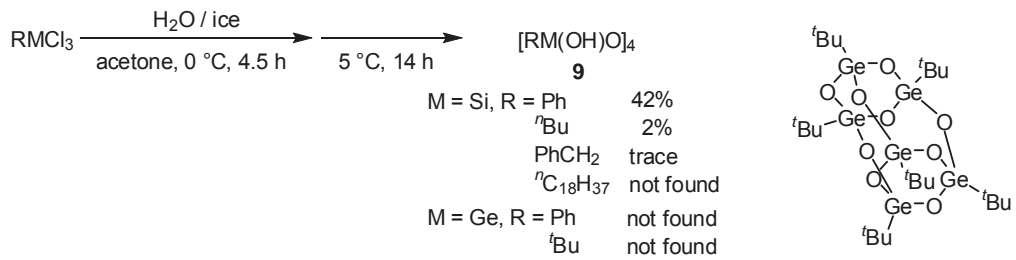
2-1. 合成法の検討

PhSi(OEt)₃ に対して等量の水および水酸化ナトリウムを用い、エタノール溶媒中、還流条件下で反応させたところ、環状[4]シロキサンのナトリウム塩 **9Si-Na** の針状結晶が得られた (Scheme 1)。また、KOH を用いると環状[3]シロキサンのカリウム塩 **8Si-K** が生成することも報告されている。一方、ゲルマニウムに関しては、低温条件下で環状[4]ゲルモキサンのナトリウム塩 **9Ge-Na** が得られた。これらの化合物の TOF-MS スペクトルでは、[5]ゲルモキサン、あるいはそれ以上の分子量の生成物や非環状化合物も混在していることが示唆された。R = Et の場合には、環状[3]ゲルモキサンのナトリウム塩 **8Ge-Na** が主生成物となった。さらに、得られた環状[4]シロキサンのナトリウム塩に HCl aq を滴下することにより、62%の収率でヒドロキシ生成物 **8Si** が生成した。ゲルマニウム化合物についても収率良くヒドロキシ化が進行した。



Scheme 1. Syntheses of cyclic siloxanes and germoxanes.

PhSiCl₃ から1段階で [PhSi(OH)O]₄ **8Si** が合成可能であることが報告されていることから、同条件下で他の基質についても検討した (Scheme 2)。ゲルマニウムに関しては R が Ph 基でも **9Ge** は確認されず、溶媒に不溶の高分子量化合物が生成した。また *t*-Bu 基の場合、生成物の一つとしてケージ状のゲルモキサンが得られた (Figure 2)。この化合物は、形式的に[3]ゲルモキサンの2量化生成物となる。これらの結果から、環状ゲルモキサンは、シロキサンよりも不安定であり、反応系中で生成しても2量化や、オリゴマー化が進行しやすいと考えられる。



Scheme 2. One-pot synthesis of cyclic siloxanes and germoxanes.

Figure 2. ケージ状化合物

(2) 研究成果の今後期待される効果

合成したゲルマペリサイクリンは、高周期 14 族元素としてのゲルマニウムの特性、アセチレンユニットを含む特徴的な環構造などに由来する電位状態、光化学的物性に興味もたれる。学術的にはゲルマペリサイクリン自体の性質を調べることを今後も進めていきたい。また、環状シロキサン、ゲルモキサンが得られることは確認されたが、生成物の不安定性（オリゴマー化）が問題となっている。化合物を発生させ、続けて反応系中で酸化スズに固定化する方法が有効であると考えられる。実際に、酸化スズ触媒に EtGe(OEt)₃ を反応させ、合成したゲルマニウム置換型酸化スズ触媒は、メタノール選択性が向上する結果が得られている。これら一連のゲルモキサンの合成法の検討から、ゲルモキサンの化学における新展開を進めていく予定である。

3.3 Ge/SnO₂ 触媒の表面構造、電子状態の評価(奈良先端科学技術大学院大学 武田グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

(研究実施内容)

本サブグループのテーマは、「環状ゲルマニウム化合物の蒸着による Ge/SnO₂ の調製と調製した触媒の表面構造及び電子状態の評価を各種表面分析機器を用いて評価する。」であった。その目的達成のために、本サブグループでは、次のように研究を進めた。

(成果)

超高真空中で有機分子を結晶表面に蒸着させるため、パルスジェットバルブ(PJV)、グローブボックス、高速電子線回折装置(RHEED)を備えた有機分子蒸着装置を作製した。分子レベルでの構造・物性解析を真空中で行うために、試料作成-評価システムに接続できるようにした。この装置はグローブボックス、試料導入槽、パルスジェット槽、蒸着分析槽の4構成となっている。[A:グローブボックス]では不活性ガス雰囲気下にて電気化学や LB 膜作製などの試料準備を行う。[B:試料導入槽]は大気圧(A)と超高真空(C-D)との間で試料をやり取りするための部屋である。[C:パルスジェット槽]では超高真空中で清浄表面に反応分子などをパルスジェット法で定量的に吸着させるための処理槽である。[D:蒸着分析槽]では昇華による有機分子粉末試料の蒸着膜作製を意図しているほか、in situ での構造評価(電子線回折)や組成分析(Auger 電子分光)が行えるようにしてある。

本システムは奈良先端科学技術大学院大学凝縮系物性学講座の表面作製複合評価システム(E)に接続されている。サンプルホルダーに乗せた試料は大気からグローブボックス(A)へ導入し、B-C-D を経由し、試料作製評価を経た後に、最終的に表面作製複合評価システム (E)に受け渡し、STM や光電子分光などの分析が行える。

上記の装置を用い、2 種類の Ge 環状有機分子[Ph₂Ge(C≡C)]₆と[Bu₂Ge(C≡C)]₄をグラファイト及びシリコン表面上に、グローブボックス内で滴下、またはパルスジェットによって吸着させ、吸着表面を各種手法を用いて調べた。

[Ph₂Ge(C≡C)]₆(粉末状分子)の場合、グラファイト表面上に分子溶液を滴下した表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観測すると、滴下した部分は表面上に数十～数百nm程度の穴が不規則に開いた構造が見られた。しかし、X線光電子分光(XPS)ではGe の存在が確認されなかったため、

溶媒によってできた構造であると考えられる。この構造は分子によるものではないであろうが、ナノサイズの反応場を提供している可能性がある。

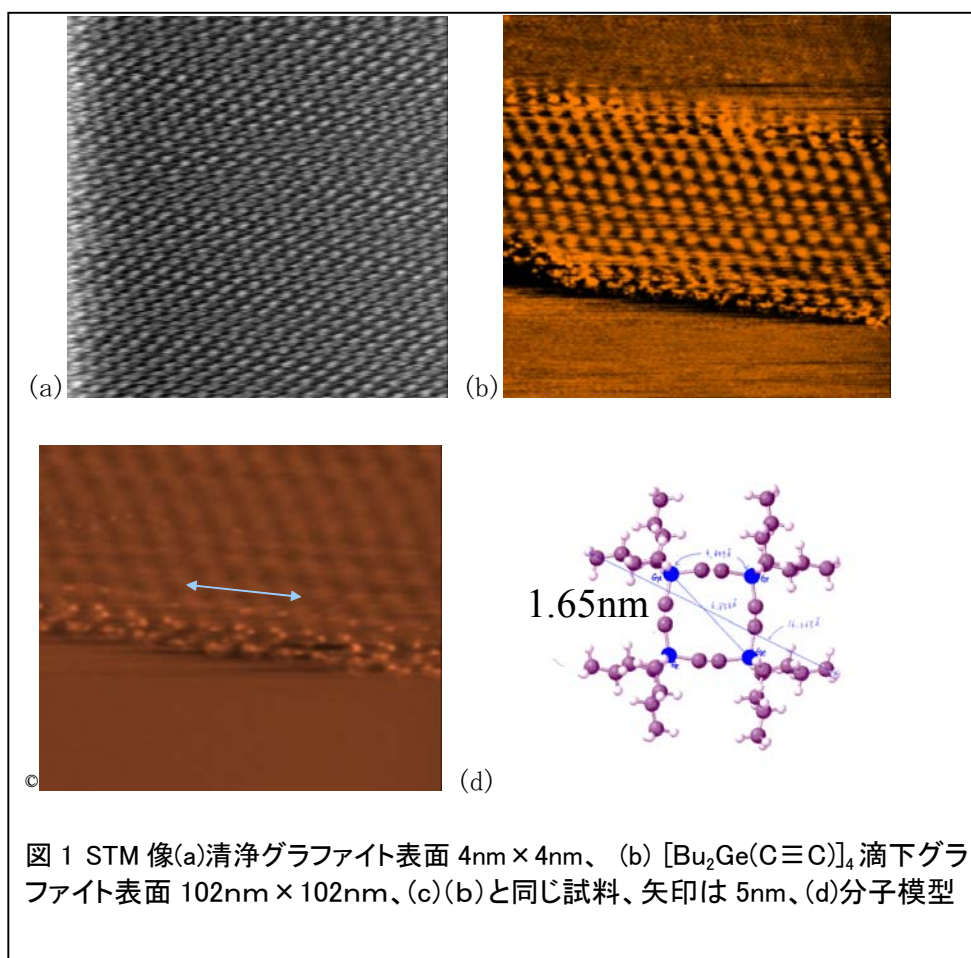


図 1 STM 像(a)清浄グラファイト表面 4nm × 4nm、(b) $[\text{Bu}_2\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{C})]_4$ 滴下グラファイト表面 102nm × 102nm、(c)(b)と同じ試料、矢印は 5nm、(d)分子模型

$[\text{Bu}_2\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{C})]_4$ (液体状分子) をグラファイト表面上に滴下した場合の表面の SEM 像は、ずっと平になる。表面上に残存している有機分子の膜厚は数 nm 以下であることがエリプソメリー測定の結果からわかった。表面上に滴下された有機分子の大部分は蒸発し、1～数分子層のみが表面上に吸着層として残っていると考えられる。蛍光 X 線分析と XPS スペクトル Ge が滴下表面上に存在していることを確認した。

走査トンネル電子顕微鏡 (STM) で観測した表面の像を図 1 に示す。グラファイトの原子間隔 (a) とは異なる周期を持つ構造 (b), (c) が観測された。規則的な配列の周期は 5 分子程度の大きさであることがわかった。このようにナノ反応場として利用可能かもしれない規則構造を見出すことが出来た。

(2) 研究成果の今後期待される効果

研究を終了した 3 年前と比べると、現在は装置が改良され、STM 像もきれいに取れるようになっている。たとえば、アミノ酸を吸着した Si 表面の STM 像であり、アミノ酸が吸着した原子が暗く見えており、原子分解能での議論ができるようになっている。環状ゲルマニウム化合物が見えるかどうかは試みないとわからないが、ナノ反応領域の研究には有効に用いることが可能になってきている。

今後は、吸着だけではなく、熱脱離の測定も行い、触媒反応の基礎過程の研究につなげて行きたい。

また、当初目的としていた Ge/SnO₂ 触媒合成についての検討に関連し、Ge 原子を Si(111) 表面上に吸着させ、表面上に 0.76 nm の間隔で 3 つの Ge 原子が三角形に規則的に配列している様子

をSTMで観察することができた。同様に6つの原子で規則的な三角形状配列を形成することもできるが、この三角形を構成する原子個数の違いによって表面電子状態が異なることを光電子分光測定より見出した。これは表面電子の相関効果によるものと考えられ、強相関表面電子系及びその触媒反応という新しい研究分野の開拓につながると期待される。

3. 4 Pt, Pd をイオン交換したゼオリティック Mo-V-O 複合酸化物触媒の構築と軽アルカンの水中酸素酸化、気相酸化 (北海道大学 上田グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

本研究では、ナノレベルでの機能集積を目的に、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、それに基づく触媒機能発現を達成した。そのようにして得た新規な 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、従来にない触媒物性や高い酸化触媒性能を達成した。

Mo_3VO_x 酸化物の結晶構造と構造形成

Mo_3VO_x 酸化物触媒の調製は以下の手順で行った。 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を混合し、室温で 10 分間攪拌した後、オートクレーブに移して 175°C で 48h 水熱合成を行った。必要に応じて出発水溶液の pH を硫酸で調整した。得られた固体を蒸留水で洗浄し、 80°C で一晩乾燥した。さらに、生成した固体を 0.4mol/l の $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に加え 60°C で 2h 攪拌し、純相化した。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。Rietveld 解析から、Mo の酸素八面体が縮合した 5 員環状クラスター $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ が構造形成ユニットとなり、それらが Mo ないし V の酸素八面体を介して縮合し、6 員環と 7 員環を形成して全体として 2 次元性のクラスター格子が構築され、この平面クラスター格子が c 軸方向に積層し、3 次元結晶体となっている。斜方晶と三方晶は 5 員環状ユニットの縮合位置が違った構造変態の関係にある新規結晶性 Mo_3VO_x 酸化物である (図 1)。

構造の形成過程を Raman スペクトルと UV-vis スペクトル分析により調べた。水熱合成前の混合段階で、モリブデン酸アンモニウムは水溶液中で硫酸バナジルと容易に反応する。この時の Raman スペクトルで $1000 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 領域に特徴的な吸収バンドが見られた。この吸収は調製時の pH には強く影響を受けない。 $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ 5 員環状ユニットからなるポリオキシモリブデート、 $\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}$ 、 Mo_{57}V_6 、 Mo_{132} を別途合成し、Raman スペクトルを比較したところ、 $1000 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収バンドはすべてにおいてよい一致を示し、このバンドが $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ 5 員環状ユニットによるものであることが分かった。これより原料溶液には Mo 酸素八面体が縮合し

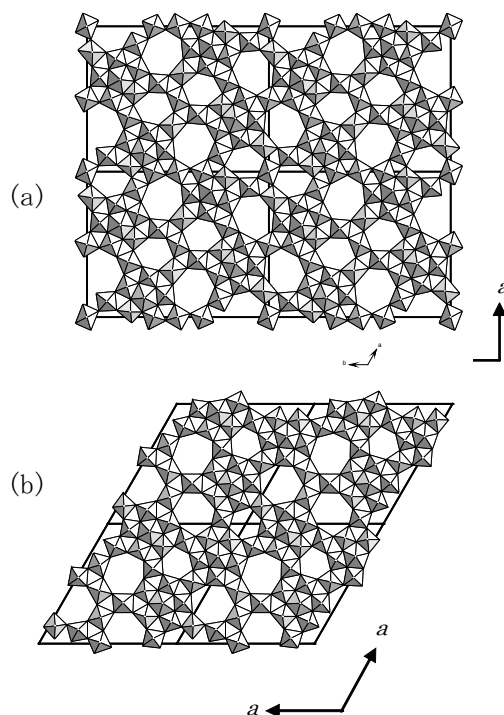


図 1 斜方晶(a)と三方晶(b) Mo_3VO_x の構造

た5員環状ユニットからなるポリ酸型前駆体が生成することが分かった。

原料混合溶液が対照試料の $\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}$ の水溶液と同じ510nmの UV-Vis 吸収 (V^{IV} から Mo^{VI} への電荷移動バンド) を示したことから、 $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ 5員環状ユニットはバナジリイオンとも連結してより複雑な複核のポリ酸型クラスターとなっていることがわかった。

以上のことから水熱合成前からすでに構成元素である Mo と V は最終の固体で見られる構造ユニットからなる分子性のポリ酸型ナノクラスターを形成し、それが水熱合成条件下で2次元平面クラスター集合へと変化し、さらに積層して3次元固体になったものと考えられ(図2)、固体触媒デザインにおけるユニット合成の可能性を示すことができた。

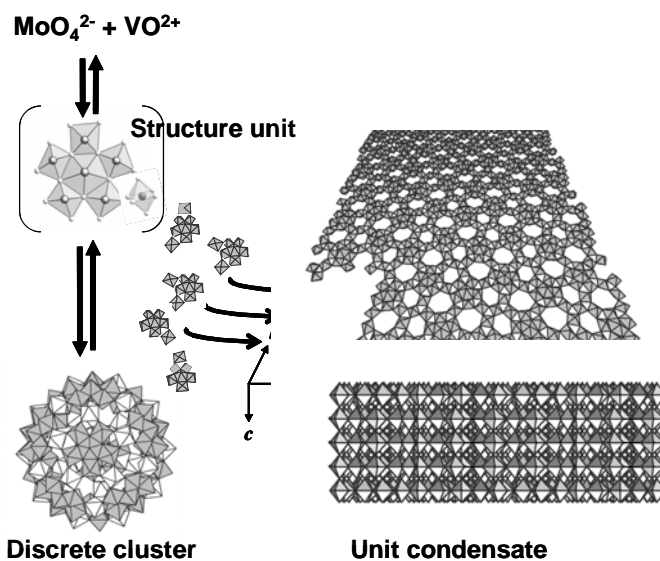


図2 構造形成プロセスモデル(ユニット合成)

Mo_3VO_x 酸化物の構造特性

Mo_3VO_x 酸化物の構造から分かるように、 a - b 面に現れる6員環と7員環の中心には元素は存在せず、空孔として存在する。6員環では金属イオンが進入できる程度の空孔だが、7員環は開口径4~3.3Åを有し、内口径が約5Åである空孔構造となっている。構造的にゼオライトのような物性が期待できることから、小分子の吸着特性を検討した。空気中で焼成した斜方晶 Mo_3VO_x 酸化物への窒素の吸着等温線を測定したところ、典型的なマイクロ細孔に基づく特異的な吸着物性が見られた。すなわち、低い相対圧 (5×10^{-7}) で急な窒素吸着の立ち上がりがあり、それ以降の相対圧では吸着はほとんど見られない。これより細孔分布を求めたところ、ゼオライト様の均一細孔 (0.51 nm) を有していることがわかった。Ar、Kr、 CO_2 、メタン、エタンの吸着によってもこのことは確認された(図3)。三方晶 Mo_3VO_x 結晶試料についても同様の細孔が観測されること、7員環中に金属イオンが存在する触媒やあらかじめアンモニアを7員環中に吸着させておくとマイクロ細孔吸着の立ち上がり

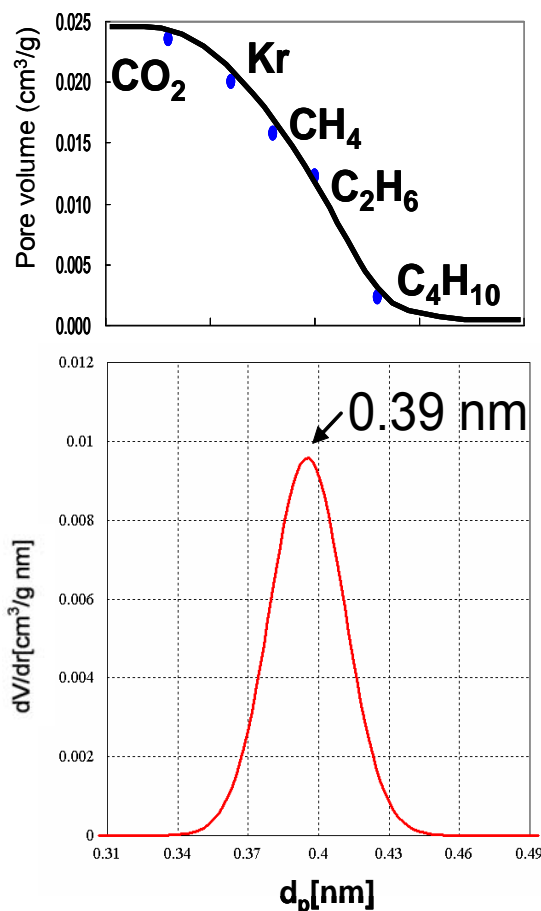


図3 プローブ法による細孔容積と細孔径

が全く見られなくなることで、斜方晶や三方晶を加熱処理して7員環構造がない結晶体に変換すると吸着の立ち上がりが見られなくなることで、さらに窒素吸着後、水やアンモニアで処理すると窒素分子が閉じ込められることが見出され、7員環構造に基づくシリンダータイプのマイクロ細孔が明確となった。Moの酸素オクタヘドラから成る3次元酸化物結晶ではじめてのゼオライト様物質と結論した。

このものは通常のシリカ系のゼオライトと異なり、Moを主構成元素としているため、価数の変化が容易に起こる。上述のような小分子の吸着は試料を酸化雰囲気中で処理した時のみ観測され、還元雰囲気においてMoを部分的に低原子価状態にした場合、以上のような吸着はまったく観測されなくなった。還元雰囲気中で処理した試料と酸化雰囲気中に置いた試料では格子定数に変化が起こり、7員環構造に基づくシリンダータイプのマイクロ細孔がMo酸化状態に従って口径が変化することが分かった。『redoxにより口径変化するマイクロ細孔』と位置付けられるまったく新しい物質である。

Mo₃VO_x酸化物の酸化触媒活性

斜方晶や三方晶 Mo₃VO_x触媒はMoを中心とした触媒としては他に類を見ないほど高い酸化活性を示すことをアクロレインからアクリル酸への選択酸化で実証した。この性能はアモルファス状態の工業触媒を凌駕するもので、結晶構造形成の効果が見て取れる。同時にこれまでこの反応に対する活性結晶相の議論が続いたが、本研究の結果により7員環構造を有する物質が活性相であるとの結論となり、議論の終結を見た。

さらに、結晶性 Mo₃VO_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℃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 Mo₃VO_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

表1 斜方晶 Mo₃VO_x触媒によるエタンの水中酸素酸化

temperature/°C	O ₂ conversion/%	Selectivity/%				Acetic acid /μmol h ⁻¹ g ⁻¹
		Acetic acid	C ₂ H ₄	CO ₂	CO	
225	43.3	57.8	37.5	1.8	2.8	84.5
215	34.8	45.1	52.1	1.3	1.5	50.9
190	20.9	56.0	40.8	1.2	2.0	38.3
170	11.5	55.0	41.5	1.9	1.6	19.5
150	7.2	32.1	66.6	1.3	0.0	10.3
130	4.6	25.5	73.4	1.1	0.0	5.8

Condition: Catalyst 0.5 g, for 20 h, Water 5 ml

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℃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(表1)。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。エチレンの酸化を促進して酢酸の収率を向上させることを目的として、Pdの導入を図った。結晶性 Mo₃VO_x触媒はその7員環構造に十分金属イオンを取り込める空間を有することから、イオン交換的にPdを導入した。Pdの存在状態は現時点においては明確ではないが、エタンの気相酸化反応において酢酸収率向上の効果は確認できた。ただし、その効果は十分でなく、Pdの導入方法も含め、さらなる検討が残った。

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。パラメチルベンジルアルコールの反応ではほぼ定量的に対応するアルデヒドが生成した。触媒反応が完全に不均一反応で進行して入ることを種々の分析で確認した。類似の触媒としてヘテロポリ酸塩触媒が知られているが、本触媒のような単独結晶固体として触媒作用を示した例は初めてである。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。

(2)研究成果の今後期待される効果

本触媒物質の構造形成過程を詳細に調べた結果は、前駆体である複合金属ポリ酸ナノクラスタの種類の異なる3次元構造体酸化物形成(Cluster to Solid)の新しい化学の基点となりうる。これを応用すれば、新たな多孔構造体の合成につながり、また構造における元素に位置を限定することができるため、初めてナノ構造材料合成の方法論となると考えられる。さらには、本研究の成果は、初めて金属酸素八面体モレキュラーシーブの明確な第一例を提示することとなり、今後のさらなる金属酸素八面体モレキュラーシーブ類の合成や新触媒機能の発見へとつながる波及効果の大きいものと評価される。加えて、完全なシリンダー状細孔の特徴や、redoxによって細孔径が変化する材料はこれまで知られておらず、様々な応用が期待される。

その応用の一つとして、シリンダー状細孔に小分子を取り込み、金属酸素八面体モレキュラーシーブ触媒の格子酸素が酸化剤として反応するナノ反応場を『redoxする細孔』と位置付け、より精緻な細孔径制御が上述のCluster to Solid法により可能となれば、反応基質選択的なアルコールの部分酸素酸化や小分子アルカンの部分酸素酸化を気液固3相系で展開することが可能となろう。さらには小分子のサイズに近いシリンダー状細孔場に取り込まれた分子の化学変化を調べ、細孔ポテンシャル場と細孔壁格子酸素による小分子活性化の化学を明確化することにより、酵素類似の固体反応場構築へとつながるであろう。

3. 5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(京都大学 江口グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

1) 酸化還元処理によるPt/SnO₂触媒活性の改変

強い化学的相互作用を示すモデル触媒としてPt/SnO₂触媒(貴金属-酸化物系触媒)に着目し、揮発性有機化合物(VOC)の触媒燃焼活性について検討した。また、固体高分子形燃料電池(PEFC)用の燃料極として使用し、CO共存下での電気化学的水素酸化特性についても調べた。

含浸法により調製したPt/SnO₂触媒に対してTable 1に示すような熱処理を施し、各試料を得た。XRD測定の結果より、Ptが20 wt.%の高担持量にもかかわらず、S-1ではPtの回折パターンは観察されなかった。還元処理を行ったS-3、S-4はPtおよびSnO₂相から成っていた。一方、高温還元したS-2(400°C)ではSnO₂相の他に、PtとSnの金属間化合物の生成が確認された。また、Ptの担持量を変えながら400°C還元試料のCO吸着特性を評価したところ、20 wt.% Pt/SnO₂までCOの吸着は観察されなかった。したがって、PtとSnO₂の間には強い化学的相互作用が存在することが予想される。得られた各試料の表面分析の結果をTable 2に示す。空気中で焼成した試料(S-1)のPtの束縛エネルギーは74.7 eVであり、Pt(II)とPt(IV)の文献値、73.9 eVと75.3 eVの間であることから、焼成後のPt粒子はPtOまたはPtO₂の酸化物として存在していると考えられる。残りの試料では触媒中のPtは金属状態で存在していることが明らかとなった。一方、還元処理によるSn 3dの束縛エネルギーの変化は顕著ではなかった。しかし、触媒表面の組成比から還元温度の上昇に伴い、Pt比が減少していることがわかる。特にS-2ではPt比の減少が著しく、XRDの結果を考慮するとSn成分との固溶、またはSn成分による被覆を示唆している。そこで微細構造を透過型電子顕微鏡で観察したところ、還元温度の上昇に伴い200°CまではPt粒子の成長が見られた。一方400°C還元(S-2)ではcore-shell構造を有する粒子が数多く見られた(Fig. 1)。この特異な微構造は、PtとSnの金属間化合物の形成に由来していると考えられる。高温、還元雰

雰囲気下においては均一な、化合物であったが、

Table 1 Heat-treatment for Pt/SnO₂ catalysts.

Sample	Heat-treatment
S-1	Pyrolysis at 400°C in air
S-2	Pyrolysis at 400°C in air, followed by reduction at 400°C in 10%H ₂ /N ₂
S-3	Pyrolysis at 400°C in air, followed by reduction at 90°C in 10%H ₂ /N ₂
S-4	Reduction at 200°C in 10%H ₂ /N ₂

Table 2 Binding energy of Pt 4f, Pt 4d, and Sn 3d photoelectron spectra and surface atomic ratio of 20wt.% Pt/SnO₂.

Sample	Binding energy / eV			Sn/Pt
	Pt 4f _{7/2}	Pt 4d _{5/2}	Sn 3d _{5/2}	
S-1	74.7	317.7	486.9	0.66
S-2	71.4	315.3	486.8	12
S-3	71.2	315.1	487.1	1.5
S-4	71.2	314.9	487.2	3.1

大気中への暴露により表面が必然的に酸化されたことを示しているのかもしれない。表面のスズ成分の酸化が起こり、粒子の表面に被膜として析出したと予想される。微構造の形成メカニズムなどについては、次節で詳説する。このように Pt-Sn-O 系の化学的相互作用は合金または金属間化合物の形成と関係あることが示された。

次に、これらの触媒を用いて化学的相互作用の触媒活性への影響について検討した。アセトアルデヒドおよびトルエンの触媒燃焼活性を Fig. 2 に示す。ただし、Pt/SnO₂ 中の Pt 担持量は 1wt% とし、400°C 焼成した S-1 を用いた。また、比較として 1wt.% Pt/ZrO₂、1wt.% Pt/CeO₂、5wt.% Pt/γ-Al₂O₃ を用いた。Pt/SnO₂ は最も高い燃焼活性を示し、トルエンのような分子量の大きい有機化合物に対しても、低温で燃焼させることが可能であることが示された。触媒の BET 表面積を測定したところ、その序列は Pt/γ-Al₂O₃ (138 m² g⁻¹) > Pt/ZrO₂ (92.0 m² g⁻¹) > Pt/CeO₂ (56.7 m² g⁻¹) > Pt/SnO₂ (5.4 m² g⁻¹) であり、触媒の比表面積と燃焼活性には明確な相関は認められなかった。このことから、Pt/SnO₂ の触媒活性が極めて高いことがわかる。そこで、Pt/SnO₂ の高い触媒活性を明らかにするために、これらの触媒の TPR 測定を行った (Fig. 3)。Pt/ZrO₂ では、210°C および 300°C 付近に主なピークが観察され、それぞれ Pt 酸化物の還元及び水素のスピルオーバーによる ZrO₂ の還元 に 帰属された。また、Pt/CeO₂ では 3 つのピークが観察された (155、400、480°C 付近)。155°C におけるピークは Pt 酸化物の還元、残りは CeO₂ の表面酸素の還元 に 帰属できる。Pt/γ-Al₂O₃ では、115°C 付近および 390°C 付近に 2 つのピークが観察され、全水素消費量は PtO を Pt に還元した場合の量と一致した。一方、Pt/SnO₂ では担体で



Fig. 1 TEM image of S-2: 20wt.% Pt/SnO₂ reduced at

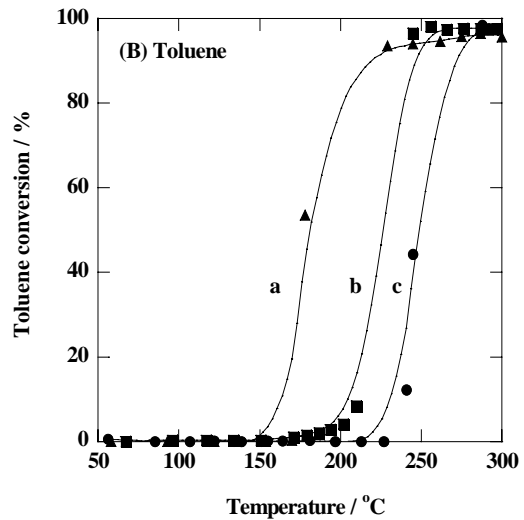
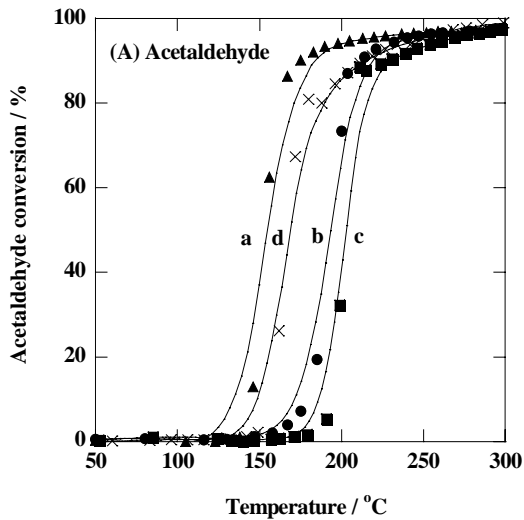


Fig. 2 (A) Acetaldehyde and (B) toluene conversion as a function of temperature over supported Pt catalysts: a, 1wt.% Pt/SnO₂; b, 1wt.% Pt/CeO₂; c, 1wt.% Pt/ZrO₂; d,

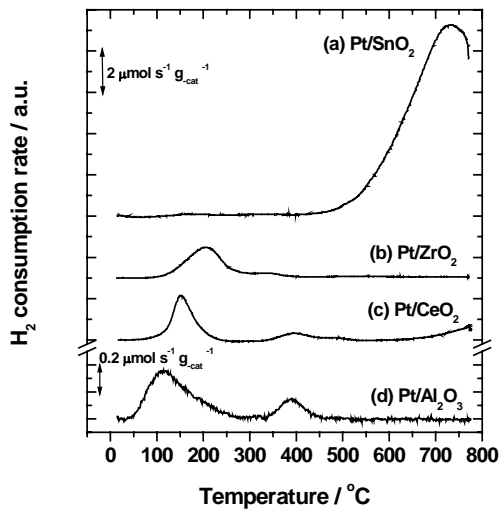


Fig. 3 TPR profiles of supported Pt catalysts: (a) 1wt.% Pt/SnO₂, (b) 1wt.% Pt/ZrO₂, (c) 1wt.% Pt/CeO₂, (d) 5 wt.% Pt/γ-Al₂O₃

5wt.% Pt/γ-Al₂O₃. Reaction conditions: VOC, 1%; air, 99%; S.V. = 10,000 l kg⁻¹ h⁻¹.

ある SnO₂ の還元ピーク (> 500°C) が認められるのみである。これは、Pt と SnO₂ の強い相互作用の結果、SnO₂ 表面の Pt 酸化物は室温で還元されていることを示唆している。以上の結果から、活性種である貴金属種のレドックス反応が低温で進行する触媒ほど高い燃焼活性を示す

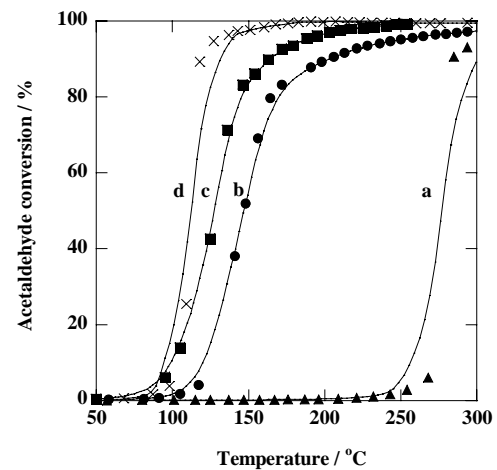


Fig. 4 Acetaldehyde conversion over supported Pt catalysts reduced at 400°C: a, 1wt.% Pt/SnO₂; b, 1wt.% Pt/CeO₂; c, 1wt.% Pt/ZrO₂; d, 5wt.% γ-Pt/Al₂O₃. Reaction conditions: acetaldehyde, 1%; air, 99%; S. V. = 10000 l kg⁻¹ h⁻¹.

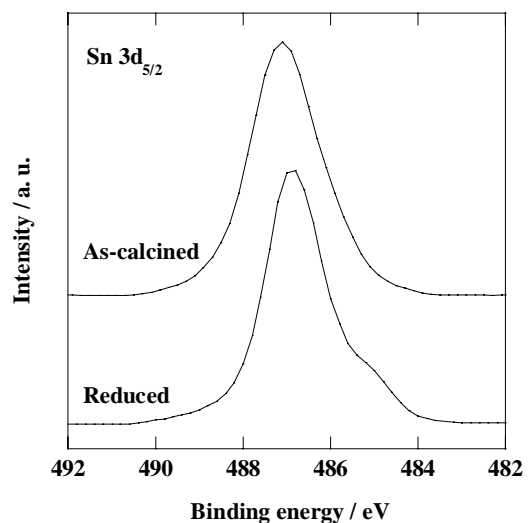


Fig. 5 XPS spectra for Sn 3d_{5/2} of Pt/SnO₂.

ことがわかった。また、これらの触媒に水素還元処理 (400°C, 15 min) を施し (S-2)、アセトアルデヒドの燃焼活性を測定した (Fig. 4)。Figure 2 と比較すると、Pt/ZrO₂ および Pt/CeO₂ の触媒活性は還元処理を行うことにより向上していることがわかる。中でも、Pt/γ-Al₂O₃ は

最も高い活性を示した。Pt 担持量の影響が出たと考えられる。また、Pt/ZrO₂ は 100°C 以下から燃焼反応が始まり、Pt 担持量が少ないにも係らず優れた触媒活性を示した。一方、Pt/SnO₂ では著しい活性低下が認められた。これらの触媒の XPS 測定を行ったところ、担体の種類によらず、水素還元処理を行うことにより、酸化状態で存在していた Pt が、金属 Pt に還元されていることがわかった。ただし、Pt/γ-Al₂O₃ では Pt4f と Al2p のスペクトルがオーバーラップするので水素還元処理前後における Pt の電子状態を比較することはできなかったが、TPR 測定から Pt が還元されているのは明らかである。これらの結果より、水素還元処理に伴う、Pt/γ-Al₂O₃、Pt/ZrO₂ および Pt/CeO₂ の著しい反応促進効果は、担持された Pt の還元に起因するものである。一方、Pt/SnO₂ では、水素還元処理により SnO₂ 担体にも変化が認められ、XPS スペクトルにおいてショルダーピークが出現した (Fig. 5)。貴金属と担体の強い相互作用により、Pt 近傍の SnO₂ が還元されたものと考えられる。したがって、水素還元処理による Pt/SnO₂ の触媒活性の低下は、前述したキャラクターゼーションの結果 (XRD, TEM) より、金属間化合物の形成および core-shell 構造を有する粒子の生成に起因すると考えられる。これらの特異な構造により、アセトアルデヒドの吸着が阻害されたことが予想される。

次に、還元処理を施した 20wt.% Pt/SnO₂ 触媒の電気化学的特性について検討した。CO ストリッピングボルタンメトリーの結果を Fig. 6 に示す。実線が 1st サイクル、点線が 2nd サイクルである。CO 酸化波から電気化学的表面积を計算したところ、その序列は表面組成比と良い一致をしめした。すなわち、Sn/Pt 比の増加に伴い、表面积は減少する傾向を示した。1st サイクルにおいて、S-3 および S-4 の CO 酸化

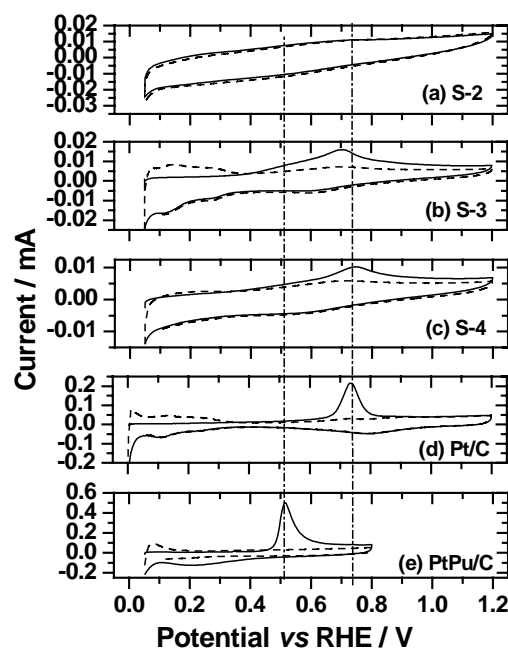


Fig. 6 CO-stripping voltammograms of the catalysts in 1 M HClO₄ solution. (a) S-2, (b) S-3, (c) S-4, (d) Pt/C, and (e) PtRu/C. Sweep rate: 20 mV/s, temperature: 25°C. Solid lines show first scan and dotted lines show second scan.

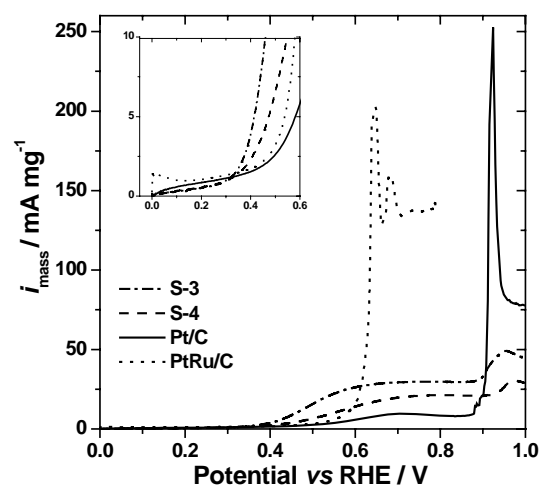


Fig. 7 Potentiodynamic oxidation curves of CO on Pt/SnO₂ catalysts (S-3 and S-4), Pt/C, and PtRu/C by rotating disk electrode at 2000 rpm (1 M HClO₄, 25°C, 20 mV/s). The current density was normalized by the amount of loaded precious metal. The inset represents a magnification of the low potential region.

のピーク電位は Pt/C と同程度であった (0.7 V vs. RHE 付近) が、PtRu/C ではより低電位側 (0.51 V 付近) に現れた。しかしながら、CO 酸化の開始電位は 0.4 V 以下であり、CO 耐性が Pt/C と比較して改善していることがわかる。また、2nd サイクルでは、Pt に特有な水素の吸脱着波は現れたが、二重層領域 (0.3-0.7 V) および酸化物形成 (0.8 V 以上) に起因するピークは見られなかった。代わりに、酸化電流側の 0.35-0.7 V にかけて緩やかな電位上昇および、還元電流側の 0.5-0.6 V 付近に対応する還元電流が現れた。これは、酸化スズ/水酸化物の Sn(II)/Sn(IV) に対応する酸化還元対である。一方、高温還元した S-2 では 1st サイクルと 2nd サイクルが一致しており、Pt に特有の水素の吸脱着波は見られなかった。この試料は、CO の化学的吸着を完全に抑制しており、かつ水素酸化能を有さないことがわかる。したがって、金属間化合物の形成が関与していることが示された。各電極触媒固有の CO 被毒耐性を調べるために、回転電極を使用し対流ボルタモグラムを行った (Fig. 7)。還元温度にかかわらず、Pt/SnO₂ の CO 酸化開始電位は約 0.35 V であり、Pt-Ru/C における酸化開始電位より低電位側に位置しており、CO を酸化する能力が優れていることを明らかにした。S-3 および S-4 において、Pt の束縛エネルギーに金属状態からのケミカルシフトが観察されなかったことを考慮すると、還元処理により部分的に還元された酸化スズ (SnO_x) が Pt 近傍で形成され、その酸化還元対により吸着 CO の酸化が促進されたと考えられる。このように還元処理を施した Pt/SnO₂ 電極触媒が優れた CO 被毒耐性を示したことから、本触媒をアノードとする燃料電池を組み、Pt/C 電極触媒との比較を行った。得られた電流-電位曲線を Fig. 8 に示す。水素燃料供給下では電流掃引時の端子電圧はアノードに Pt/C を用いたほうが良い特性を示していることがわかる。これには電気化学的表面積が大きいことが寄与している。一方、100ppm CO-H₂ 混合ガスを供給した場合は、両アノードを用いたセルで CO 被毒による性能の低下が見られた。しかし、S-3 を用いたセルの性能低下量は Pt/C を用いた場合よりも低く、高い CO 被毒耐性を有していた。S-4 を用いた場合も同様の耐性を示した。高温還元した S-2 では全く異なる挙動が観察された (Fig. 9)。発電性能は S-3 を用いたセルよりも大幅に低かったが、CO の存在の有無にかかわらず同じ性能を示した。上述したように気相において CO が吸着しなかったこと、および CO ストリッピングボルタンメトリーの結果と対応する。このように本研究で得られた結果は、Pt と SnO₂ 間の強い化学的相互作用を示しており、吸着特性や反応特性が酸化-還元処理により大きく改変されることが明らかとなった。

酸化-還元処理の観点から本触媒系の活性を評価した研究例は無く、触媒設計をする上

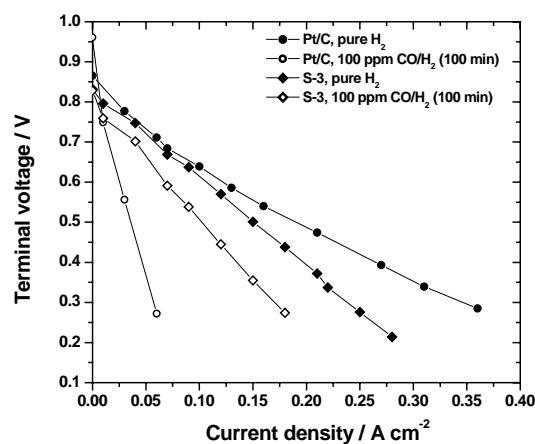


Fig. 8 Comparison of PEFC performance between Pt/SnO₂ (S-3) and Pt/C. Platinum loading was 1 mg/cm² for both electrodes. Anode: Pt/SnO₂ (S-3), cathode: Pt/C, and cell temperature: 75°C.

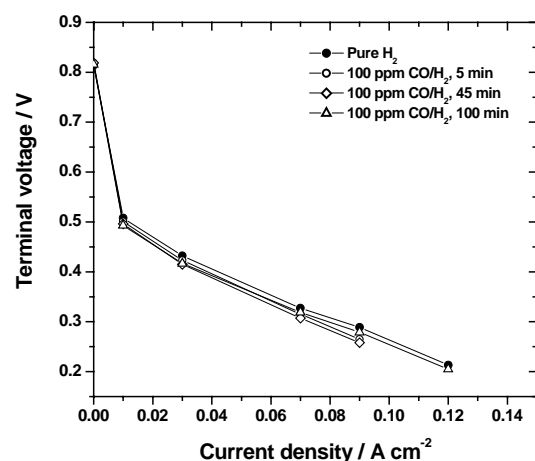


Fig. 9 Stability of PEFC performance employing Pt/SnO₂ electrode (S-2) during power generation with 100 ppm CO/H₂. Pt loading was 1 mg/cm² for both electrodes. Anode: Pt/SnO₂ (S-2), cathode: Pt/C, and cell temperature: 75°C.

で重要な指針を得たと考えている。特に応用が期待できる低温作動形燃料電池用の電極触媒では、Pt 粒子を SnO₂ 担体上に高分散させて適切な還元処理を加えれば、更なる被毒耐性の改善が可能であろう。

2) Pt/SnO₂ 触媒の微細構造観察

上述したように Pt/SnO₂ 触媒では、Pt と SnO₂ の間には強い相互作用が働いていることが示されている。そこで本触媒系 (Pt/SnO₂) に着目し、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 担体の界面近傍における微細構造の変化をナノレベルで観察した。

担体には 800°C で焼成した市販の酸化スズ粉末を用いた。この SnO₂ 粉末に Pt の担持量が 20wt.% または 1wt.% になるようにジニトロジアンミン白金硝酸溶液を混合した。その後、80°C のスチームバス上で含浸、乾燥し、空气中 400°C で焼成を行った。調製した Pt/SnO₂ 触媒に対して、Table 3 に示すような熱処理を行い、各試料を得た。各試料に対して、X 線回折測定 (XRD) や透過型電子顕微鏡観察 (TEM、FE-TEM)、電子エネルギー損失分光測定 (EELS)、X 線光電子分光測定 (XPS) を行い、各熱処理が Pt と SnO₂ の界面近傍の微細構造に与える影響を調べた。

各試料の XRD 測定結果を Fig. 10 に示す。Pt が 20wt.% という高担持量であるにもかかわらず、No. 1 では Pt の回折パターンが検出されなかった。No. 1 の TEM 観察結果 (Fig. 11(a)) から、含浸法で Pt 粒子を担持した後に、400°C で焼成した状態では、Pt 粒子は SnO₂ 担体上に高分散していることが分かる。粒径分布を調べた結果、この Pt ナノ粒子の平均粒子径は約 3 nm ほどであった。このように微小サイズであるために、XRD 測定で検出されなかったと考えられる。また、Fig. 11(b) に示した高分解能の TEM 像から、Pt 粒子は SnO₂ 担体表面に整合性良く結晶成長していることが分かった。さらに、Pt 粒子の濡れ性が良いことから、Pt と SnO₂ の間には強い相互作用が存在すると考えられる。

次に還元処理の効果について検討した。400°C での焼成後に 90°C、および 200°C の還元処理を施した 20wt.% Pt/SnO₂ 触媒 (順に No. 2、No. 3) では X 線回折測定で Pt

Table 3 Heat-treatment of each sample

Sample	Heat-treatment
No. 1	as-prepared
No. 2	Reduction ¹⁾ at 90°C, 2 h
No. 3	Reduction ¹⁾ at 200°C, 1 h
No. 4	Reduction ¹⁾ at 400°C, 0.5 h
No. 5	Reoxidation ²⁾ for 0.5 h after the heat-treatment of No. 4

¹⁾ Reducing atmosphere: 10% H₂/N₂.

²⁾ Reoxidation was carried out in air at 400°C.

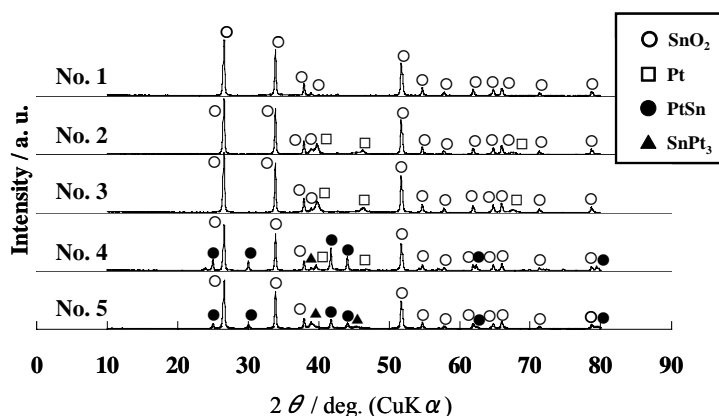


Fig. 10 XRD patterns of 20wt.% Pt/SnO₂ (No. 1~5).

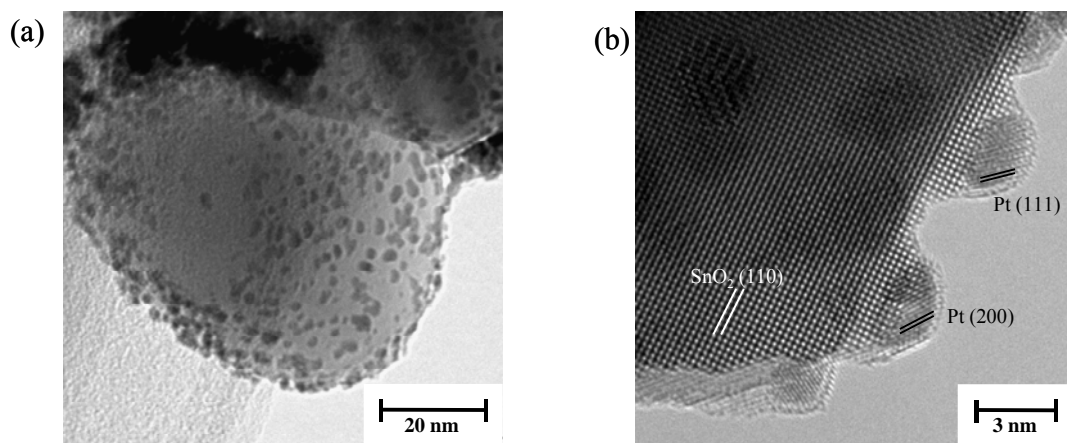


Fig. 11 TEM images of 20wt.% Pt/SnO₂ treated with oxidation at 400°C in air (No. 1).

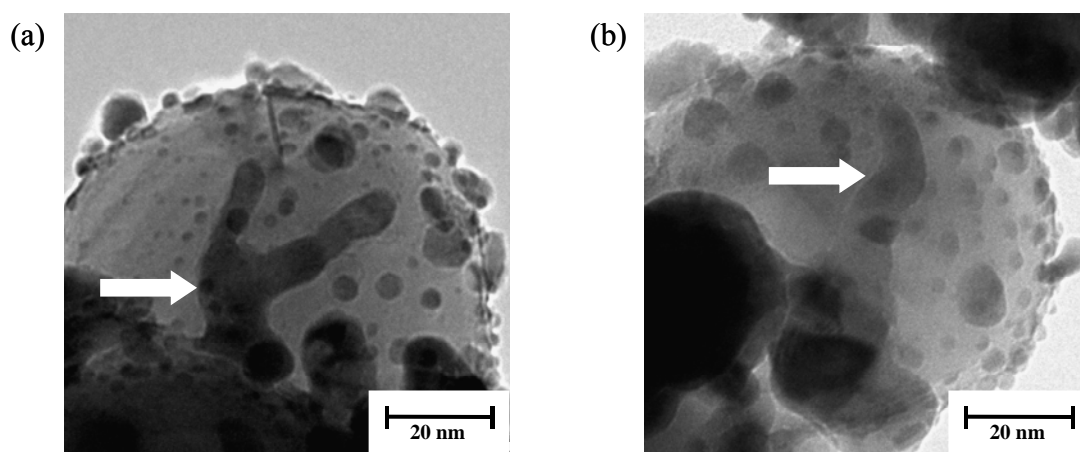


Fig. 12 TEM images of 20wt.% Pt/SnO₂; (a) after reduction at 90°C (No. 2) and (b) after reduction at 200°C (No. 3).

相が検出された(Fig. 10)。これらの試料では、Pt粒子が凝集し、粒径が大きくなったためにPt相が検出されるようになったと考えられる。これらの処理条件で起こるPt粒子の凝集過程は、TEM観察によって確認された(Fig. 12 (a) and (b))。図中に矢印で示したように、複数のPtナノ粒子がつながったような形態が観察されており、粒子の粗大化過程に対応していると考えられる。

一方、焼成後に400°Cで還元したPt/SnO₂触媒(No. 4)では、X線回折測定において金属間化合物PtSnとSnPt₃が検出されたが、Pt相は検出されなかった(Fig. 10)。TEM観察の結果、SnO₂担体上にはcore-shell構造をした粒子が多数存在し、粒径分布は5-20 nmに広く分布していることが分かった(Fig. 13(a))。このcore-shell構造をさらに高分解能のTEMで観察した結果、shell部分はアモルファスであったが、core部分は結晶性が高く、金属間化合物の格子像が観察された(Fig. 13(b))。また、EELS測定を行った結果、shell部分にはcore部分よりもSn成分が多く存在していることが明らかとなった。さらに、400°Cでの還元処理をin situで行った1wt.% Pt/SnO₂触媒と、還元処理後に大気中に暴露した試料の2種類に対して、XPS測定による表面組成分析を行った結果、大気中に暴露させることでPtの表面組成が大きく減少した。以上の結果から、大気中に暴露されることにより、金属間化合物からSn成分が相分離し、core部分が金属間化合物、shell部分がSnO_xによって構成されるcore-shell構造が形成されることが考えられる。

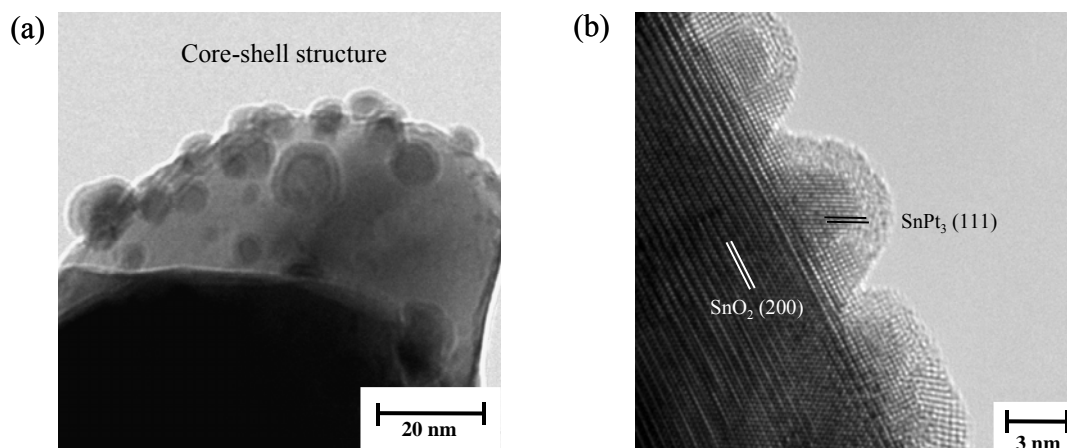


Fig. 13 TEM images of 20wt.% Pt/SnO₂ treated with reduction at 400°C in H₂/N₂ (No. 4).

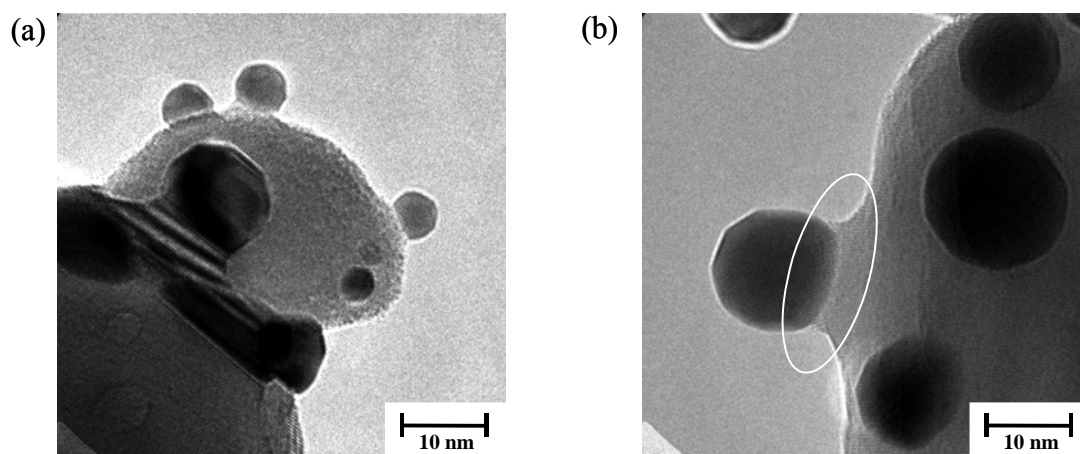


Fig. 14 TEM images of 20wt.% Pt/SnO₂ treated with reoxidation at 400°C for (a) 0.5 h (No. 5), and (b) 5 h.

また、再酸化処理がナノ構造に与える影響について評価した。No. 4 を再度 400°C で酸化処理をした 20wt.% Pt/SnO₂ 触媒(No. 5)では、No. 4 と同様の金属間化合物が検出された。しかし、検出された種々の金属間化合物の回折強度は異なっており、No. 4 の場合よりも SnPt₃ 相に由来するピークが強く現れた。再酸化によって金属間化合物 PtSn から SnPt₃ への相変化が起こると考えられる。この試料を TEM により観察した結果、No. 4 と同様の core-shell 構造を有する粒子も観察されたが、興味深いことに、shell 部分の無い粒子も観察された(Fig. 14(a))。この shell 部分が消失した粒子は、粒径が 5-20 nm と大きく、結晶面が現れた角張った形態をしていたが、どの結晶面が成長しているかは同定できていない。これまでに観察された Pt ナノ粒子や core-shell 構造を有する粒子は、担体との濡れ性が良い状態を示しており、SnO₂ 担体と強く相互作用していることを示唆していた。一方、shell 部分が取れた粒子が接合している SnO₂ 表面はせりあがった状態であった。このことから、再酸化処理によって Pt と SnO₂ の間の相互作用が大きく変化していると考えられる。さらに、400°C での再酸化処理の時間を増やし、5 h 処理した試料では、core-shell 構造を有する粒子は全く観察されず、shell 部分が存在しない粒子のみが観察された(Fig. 14(b))。

以上のような酸化、還元処理による Pt/SnO₂ 触媒の微細構造変化から、次のようなメカニズムが考えられる。SnO₂ 担体上に高分散した Pt ナノ粒子は、還元されることによって徐々

に凝集し、粒子が成長する。そして、400°Cでの還元によって金属間化合物が生成する。この金属間化合物が大気中に暴露するというような軽い酸化条件で処理されると、不安定な金属間化合物 PtSn から Sn が相分離して、core 部分に SnPt₃ が残り、部分的に酸化された SnO_x が shell 部分を形成することで、core-shell 構造が生成する。また、さらに強い酸化処理を施すと、金属間化合物と SnO₂ との相互作用が弱くなり、shell 部分を形成していた SnO_x が消失し、せりあがった SnO₂ 担体部分に金属間化合物粒子が存在するようになると思われる。

1wt.%の Pt/SnO₂ 触媒についても Table 3 の処理を施し、TEM 観察などの解析を行った。No. 1 の Pt ナノ粒子の平均粒子径は 1.9 nm であり、20wt.%の場合よりも小さかった。種々の処理を施した No. 2-5 の試料の Pt 平均粒子径は 20wt.%の場合よりも小さく、XRD 測定ではすべての試料において Pt 相や金属間化合物相は検出されなかった。FE-TEM 観察の結果、先に示した 20wt.% Pt/SnO₂ 触媒と同様の還元処理による Pt 粒子の凝集、再酸化処理による core-shell 構造の形成と shell 層の消失、金属間化合物粒子の再分散が観察された。以上のように、担持量が異なることによる平均粒子径の違いはあるが、酸化還元処理による挙動は担持量に依存しないことが明らかとなった。したがって、表面粒子相の同定は行えなかったが、1wt.% Pt/SnO₂ 触媒は 20wt.%の場合と同様の化合物を形成していると考えられる。VOC の酸化に対して、他の担体よりも高活性であったこと、すなわち担体効果を示したことは、上述のせりあがった SnO₂ 担体上の Pt 金属と SnO₂ との接合部分が VOC 酸化の活性点となっており、これが高活性を引き起こす原因であると考えている。

酸化還元処理による 以上のような Pt 粒子や金属間化合物粒子のナノ構造の変化を自在に制御することにより、触媒活性や耐久性を向上させることができると期待される。

(2)研究成果の今後期待される効果

環境・エネルギー分野において応用・発展が見込まれる金属-酸化物系・複合酸化物系触媒に着目して、金属ナノデポジット微構造と触媒活性の相関について検討を重ねてきた。酸化反応に対して高い活性を示す触媒として、担体と担持貴金属間に強い相互作用を示す材料として Pt/SnO₂ 触媒を取り上げた。本触媒では還元処理による触媒活性の改変が容易に起こるため、新たな触媒調製法と位置づけられる。実際に表面積が非常に小さいにもかかわらず、優れた VOC 燃焼活性を示し、かつ燃料電池用電極としても優れた CO 被毒耐性を示した。これらを活用した今後の応用面での開発が期待される。さらに、酸化還元処理による微構造変化と触媒活性の相関を明らかにした。すなわち金属-酸化物間の相互作用を利用した可逆的な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の開発へ繋がる成果を得ており、金属酸化物担体に担持した金属触媒の様々な分野への応用が可能であると考えている。

4 研究参加者

(2) 研究参加者 (各研究グループごとに記載)

研究グループ名： 八嶋研究グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
八嶋 建明	宮崎大学産学 連携支援セン ター	特任客員 研究員	研究管理	H14.11 ~ H20.3	研究代表者
田畑 研二	宮崎大学工学	教授	触媒調製と特性 評価	H14.11 ~ 20.3	
野口 秀典	地球環境産業 技術研究機構	研究員	合成触媒特性評 価	H15.1 ~ H16.3	CREST 研究員
山本 直毅	同上	研究員	合成触媒特性評 価	H15.4 ~ H16.3	CREST 研究員
木下 真理	同上	研究チー ム事務		H15.1 ~ H16.3	CREST 事務員
佐々木寛子	奈良先端科学 技術大学院大 学	学生	合成触媒特性評 価	H15.6 ~ H16.3	地球環境産業 技術研究機構 の連携講座 学生
川越 尚美	宮崎大学	研究チー ム事務		H16.4 ~ H17.3	CREST 事務員
加藤 智一	同上	研究員	触媒調製と特性 評価	H17.4 ~ H18.3	CREST 研究員
久木原淳一	同上	学生	触媒調製と特性 評価	H17.4 ~ H18.3	
横山 文香	同上	研究チー ム事務		H18.4 ~ H20.3	CREST 事務員
永野乃莉子	同上	学生	触媒調製と特性 評価	H19.4 ~ H20.3	
矢野 光	同上	学生	触媒調製と特性 評価	H19.4 ~ H20.3	

研究グループ名： 垣内グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考	
垣内 喜代三	奈良先端科学 技術大学院大 学	教授	新奇なゲルマペリ サイクリンの合成 と物性	H14, 11 ~ H18, 3	CREST 研究員	
堤 健	同上	助手	同上	H14, 11 ~ H18, 3		
鈴鹿 俊雅	同上	研究員	同上	H15, 4 ~ H16, 3		
新井 雄高	同上	学生	同上	H15, 4 ~ H16, 3		
車田 貴紀	同上	研究生	同上	H15, 4 ~ H17, 3		
槌井 加奈芽	同上	研究員	同上	H17, 4 ~ H18, 3		CREST 研究員
伊勢田 文靖	同上	学生	同上	H17, 4 ~ H18, 3		

研究グループ名： 武田グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
武田 さくら	奈良先端科学 技術大学院大 学	助手	Ge 担持法の開発と 評価	H14, 11 ~ H17, 3	
東 直人	同上	学生	同上	H16, 4 ~ H17, 3	
本田 充紀	同上	学生	同上	H16, 4 ~ H17, 3	
橋本 美絵	同上	学生	薄膜触媒の合成と 評価	H14, 11 ~ H16, 3	
山谷 寛	同上	学生	同上	H14, 11 ~ H16, 3	

研究グループ名： 上田グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
上田 涉	北海道大学 触媒化学研究センター	教授	触媒調製方法および酸化反応条件の策定と評価	H17, 4～ H20, 3	
定金 正洋	同上	助手	触媒調製と物性評価	H17, 4～ H20, 3	
久保 純	同上	研究員	触媒反応の遂行と評価	H17, 4～ H18, 3	
倉西 崇夫	同上	学生	触媒調製、触媒分析、および触媒反応	H17, 4～ H18, 3	
古田土 克倫	同上	学生	触媒反応の遂行と評価	H18, 4～ H20, 3	
王 峰	同上	博士研究員	触媒反応の遂行と触媒物性評価	H18, 9, 15～ H20, 3	CREST 研究員

研究グループ名： 江口グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
江口 浩一	京都大学大学院工学研究科	教授	触媒調製法・評価法の検討	H15. 10 ～ H20. 3	
菊地 隆司	同上	助教授	触媒調製・物性評価および反応試験	H15. 10 ～ H20. 3	
松井 敏明	同上	助手	触媒物性評価および反応試験	H16, 4 ～ H20, 3	
岩佐 泰之	同上	学生	触媒調製および反応試験	H15, 10 ～ H17, 3	
真辺 俊介	同上	学生	触媒物性評価および反応試験	H15, 10 ～ H18, 3	
筒井 一喜	同上	学生	酸化物触媒における活性金属	H16, 8 ～ H17, 3	

			酸化物担体相互作用の研究			
二村 亮	同上	学生	電極触媒における活性金属-酸化物担体相互作用の研究	H16, 8 H17, 3	～	
藤井 皓平	同上	学生	触媒物性評価および反応試験	H17, 4 H19, 3	～	
藤原 克彦	同上	学生	電気化学的特性評価	H17, 4 H19, 3	～	
神内 直人	同上	学生	触媒物性評価および反応試験	H17, 4 H20, 3	～	
勝川 浩至	同上	学生	電気化学的特性評価	H19, 4 H20, 3	～	
高橋 優	同上	学生	触媒調製・物性評価および反応試験	H18, 4 H19, 3	～	CREST 研究員

5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間

6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国際誌 10 件) 【JST が Acknowledge されているもののみ】

1. K. Tabata, T. Kawabe, Y. Yamaguchi, E. Suzuki, T. Yashima, Selective Oxidation of Methane over Sn_{1-x}GexO₂, J. Catal. 231, 430-437 (2005).
2. J. Nayeem, S. Nishino Takeda, F. Matsui, K. Hattori, H. Daimon, Scanning Tunneling Microscopy Observation of Germapericycline on a Graphite Surface, Shinku 48, 304-308, March (2005).

3. T. Nishimura, K. Hattori, K. Kataoka, Y. Shimamoto, H. Daimon, Adsorption and Reaction of Nitric Oxide on Si(111)-Au Surfaces, Surf. Rev. Lett. 13, 191-196, April & June (2006).
4. M. Honda, F. Matsui, H. Daimon, Chemisorption of L-cysteine on Au(111)/Si(111) and Si(111) sqrt3-sqrt3 - Au Surfaces, Surf. Rev. Lett, 13, 197-200, April (2006).
5. J. Nayeem, T. Kikuta, N. Nakatani, F. Matsui, S. Nishino Takeda, K. Hattori, H. Daimon Ferroelectric Phase Transition Character of Glycine Phosphite, Ferroelectrics, 332, 13-19, March (2006).
6. 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)
7. T. Okanishi, T. Matsui, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, Chemical interaction between Pt and SnO₂ and influence on adsorptive properties of carbon monoxide, Appl. Catal. A: Gen., 298, 181 (2006).
8. T. Matsui, K. Fujiwara, T. Okanishi, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Eguchi, Electrochemical oxidation of CO over tin oxide supported platinum catalysts, J. Power Sources, 155, 152 (2006).
9. T. Matsui, T. Okanishi, K. Fujiwara, K. Tsutsui, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Eguchi, Effect of reduction-oxidation treatment on the catalytic activity over tin oxide supported platinum catalysts, Science and Tech. of Adv. Mater, 7, 524 (2006).
10. N. Kamiuchi, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi, Nano-scope observation of strong chemical interaction between Pt and tin oxide, J. Phys. Chem. C. 111, 16470 (2007)
11. T. Mitsui, K. Tsutsui, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi, Catalytic abatement of acetaldehyde over oxide-supported precious metal catalysts, 78, 158 (2008).
12. T. Mitsui, K. Tsutsui, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi, Support effect on complete oxidation of volatile organic compounds over Ru catalysts, Appl. Catal. B: Env., in press.

(2)その他の著作物 (総説、書籍など)

(3)学会発表(国際学会及び主要な国内学会発表)【JST が Acknowledge されているもののみ】

① 招待講演 (国内会議 1 件、国際会議 7 件)

1. W. Ueda: Crystalline Mo-V-O Based Complex Metal Oxide Catalysts for Selective Oxidation of Alkanes, 5th International Symposium on Group Five Compounds, Jiminy Peak, USA, May 18-21, 2005 (Plenary lecture)
2. W. Ueda, D. Vitry, T. Katou, N. Watanabe: Genesis of Catalytic Activity of Crystalline Mo-V-O Based Complex Oxides for Selective Oxidation of Alkane, 19th North American Catalysis Society Meeting, Philadelphia, USA, May 22-27, 2005 (Key note lecture)
3. W. Ueda, T. Kato, N. Watanabe, T. Kuranishi: Crystalline Mo₃Vo_x. Its unique structural property and high catalytic performance in alkane selective oxidation, Fifth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Tokyo, Japan, July 23 - 28, 2006
4. W. Ueda: Advances in Catalytic Alkane Selective Oxidation Chemistry and Technology,

19th Malaysian Analytical Chemistry Symposium, 2nd Malaysian Conference On Catalysis, Melaka, Malaysia, August 21-24, 2006

5. W. Ueda; Nano-structuring of complex metal oxides for catalytic oxidation, The 11th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Seoul, Korea, May 21 – 23, 2007
6. W. Ueda, K. Kodato, F. Wang, T. Kato, N. Watanabe, T. Kuranishi, T. Fujisawa, M. Sadakane,; A New Materials Chemistry for Selective Oxidation Catalysts, Symposium on Advances in Selective Heterogeneous Oxidation Catalysis, Irsee, Germany, June 7 - 10, 2007
7. W. Ueda: Structural Design of Mo-V-O Based Complex Metal Oxide Catalysts Active for Alkane Selective Oxidation, III International Conference CATALYSIS: FUNDAMENTALS AND APPLICATION, Novosibirsk, Russia, July 4-8, 2007
8. 上田渉: 「クラスター格子構造複合酸化物触媒の構築と選択酸化反応」, 第98回触媒討論会, 富山, 9月26-29日 (2006)

② 口頭発表 (国内会議 22 件、国際会議 9 件)

1. 田畑研二、久木原淳一、八嶋建明: 「メタン選択酸化反応によるメタノール合成」 第98回触媒討論会, 富山, 9月26-29日 (2006)
2. K. Tabata: “Methanol Formation on Ge/SnO₂ in the Selective Oxidation of Methane”, 2nd International Symposium for Environmentally Harmonized Energy-Conversion, Miyazaki, September 14-15 (2006)
3. 田畑研二: 「高難度選択酸化への挑戦 メタンからメタノールへの直接合成を目指して」 石油学会九州地区講演会、福岡、3月19日(2007)
4. 服部賢, 西村剛, 片岡恵太, 嶋本裕介, 小林慶子, 大門寛 Si(111)-metal 表面へのNO吸着「日本物理学会第59回年次大会」(2004年3月27日-30日、九州大学箱崎キャンパス)
5. 鈴鹿俊雅、新井雄高、堤 健、垣内喜代三 (奈良先端科学技術大学院大学)、ゲルマ[4], [5], [6]ペリサイクリンの合成と結晶構造、日本化学会第84春季年会、西宮、平成16年3月26日～29日
6. 新井雄高、鈴鹿俊雅、堤健、垣内喜代三 (奈良先端科学技術大学院大学)、ゲルマペリサイクリンの包接能と物性、日本化学会第84春季年会、西宮、平成16年3月26日～29日
7. 堤 健、伊勢田文靖、永戸優子、細川さとみ、垣内喜代三 (奈良先端科学技術大学院大学)、ゲルマペリサイクリンの合成と性質、第18回基礎有機化学連合討論会、福岡、平成18年10月7日～9日
8. 倉西崇夫、加藤智一、上田 渉: 「斜方晶 MoVO 複合金属酸化物のイオン交換能と酸化触媒特性」、第96回触媒討論会、熊本 (2005)
9. 古田土克倫、倉西崇夫、渡邊宣史、定金正洋、上田渉: 「新規な斜方晶および三方晶 Mo₃VO_x 酸化物の構造的特性とアクロレイン酸化触媒能」, 第98回触媒討論会, 富山, 9月26-29日 (2006)

10. 藤澤拓己, 古田土克倫, 加藤智一, 渡邊宣史, 定金正洋, 上田渉: 「新規結晶性 Mo_3VO_x 酸化物の構造的物性とアルカン選択酸化触媒能」, 第 39 回酸化反応討論会, 茨城, 11 月 6-7 日 (2006)
11. 定金正洋, 渡邊宣史, 山縣桂子, 上田渉: 「ユニット法により合成した Mo-V 系結晶性複合金属酸化物の構造解析」, 鹿児島大会 第 36 回石油・石油化学討論会, 鹿児島, 11 月 30 日-12 月 1 日 (2006)
12. 藤澤拓己, 倉西崇夫, 定金正洋, 上田渉: 「結晶性 Mo-V-O 複合金属酸化物触媒を用いた水溶液中でのエタン酸化反応」, 北海道支部 2007 年冬季研究発表会, 札幌, 2 月 6 日-7 日 (2007)
13. W. Ueda, T. Kato, N. Watanabe, T. Kuranishi, K. Kodato, T. Fujisawa, M. Sadakane: Synthesis, structure and high catalytic oxidation performance of crystalline Mo_3VO_x catalysts, China-Japan Symposium on Selective Oxidation Catalysis, Xieamen, China, April 22 - 25, 2007
14. F. Wang, W. Ueda: Catalytic Aerobic Oxidation of Alcohols over Orthorhombic Mo_3VO_x Crystal, China-Japan Symposium on Selective Oxidation Catalysis, Xieamen, China, April 22 - 25, 2007
15. K. Kodato, T. Kuranishi, N. Watanabe, M. Sadakane, W. Ueda: Microporous structure analysis of crystalline Mo_3VO_x oxide catalysts, China-Japan Symposium on Selective Oxidation Catalysis, Xieamen, China, April 22 - 25, 2007
16. Ueda, T. Kato, N. Watanabe, T. Kuranishi, K. Kodato, T. Fujisawa, F. Wang, M. Sadakane: High Catalytic Oxidation Performance of Crystalline Mo_3VO_x Oxides with Orthorhombic and Trigonal Structures, EUROPACAT VIII, Turku, Finland, August 26 - 31, 2007
17. 2003.5.21., 石油学会第 52 回研究発表会 [Ni 含有ヘキサアルミネート型あるいはペロブスカイト型触媒によるメタンの部分酸化反応], 岩佐泰之, Saud Abdulaziz Al-Dress, 宇高俊匡, 竹口竜弥, 菊地隆司, 江口浩一
18. 2003.9.12., 電気化学秋季大会 [酸化物担持貴金属触媒による CO の電極酸化及び吸着特性] 岡西岳太, 竹口竜弥, 菊地隆司, 江口浩一
19. 2003.9.21., 第 92 回触媒討論会 [酸化物担持貴金属触媒による CO の電極酸化及び吸着特性] 岡西岳太, 竹口竜弥, 菊地隆司, 江口浩一
20. 2003.11.18., 第 33 回石油・石油化学討論会 [ヘキサアルミネート触媒による炭化水素部分酸化反応] 岩佐泰之, 山本啓文, 竹口竜弥, 菊地隆司, 江口浩一
21. 2003.11.18., 第 33 回石油・石油化学討論会 [酸化物担持貴金属触媒による CO の電極酸化および吸着特性] 菊地隆司, 岡西岳太, 竹口竜弥, 江口浩一
22. 2004. 3. 26 電気化学会第 71 回大会, [酸化物担持貴金属を用いた固体高分子形燃料電池電極の調製と発電特性] 岡西岳太, 竹口竜弥, 菊地隆司, 江口浩一
23. 2005.9.8 2005 年電気化学秋季大会 [酸化スズ担持白金触媒における電気化学的 CO 酸化] 藤原克彦, 松井敏明, 菊地隆司, 竹口竜弥, 江口浩一

24. 2005.9.22 第 96 回触媒討論会 [ヘキサアルミネート触媒による水素製造のためのプロパン改質反応] 藤井皓平, 岩佐泰之, 松井敏明, 菊地隆司, 江口浩一
25. 2006. 5.18 石油学会第 49 回年会 [ヘキサアルミネート触媒による部分酸化-改質反応における炭化水素の反応性] 藤井皓平, 松井敏明, 菊地隆司, 江口浩一
26. 2006. 9.29 第98回触媒討論会 [Pt/SnO₂触媒のPt/Sn接合界面におけるナノ構造の解析]神内直人・松井敏明・菊地隆司・江口浩一
27. 2007.3.29 電気化学第 74 回大会 [酸化スズ担持白金触媒のナノ構造と電気化学特性の相関] 神内直人, 藤原克彦, 岡西岳太, 松井敏明, 菊地隆司, 江口浩一
28. 2004.5.9~14 The Electrochemical Society 205th meeting, San Antonio, TX, U.S.A
Partial Oxidation and Steam Reforming of Hydrocarbon Fuels over Hexaaluminate-Type Oxides for Hydrogen Production, R. Kikuchi, Y. Iwasa, H. Yamamoto, K. Eguchi
29. 2004.6.27~7.2, 15th World Hydrogen Energy Conference, Yokohama, Japan
Partial Oxidation and Steam Reforming of CH₄ and C₃H₈ over Hexaaluminate-Type Oxides
R. Kikuchi, Y. Iwasa, T. Takeguchi, K. Eguchi
30. 2004.7.11~16 13th International Congress on Catalysis, Paris, France
Hydrogen Production from Hydrocarbon Fuels via Partial Oxidation and Steam Reforming over Hexaaluminate-Type Oxides, R. Kikuchi, Y. Iwasa, H. Yamamoto, T. Takeguchi, K. Eguchi
31. 2005.9.11~14 6th International Workshop on Catalytic Combustion, Ischia, Italy
Effect of Reduction Treatment on Methane Combustion over Supported Noble Metal
R. Kikuchi, K. Tsutsui, T. Matsui, K. Eguchi
32. 2007.9.17 第 100 回触媒討論会 [Pt/SnO₂ 界面における微構造の形成と触媒活性]、菊地隆司、神内直人、筒井一喜、三津井知宏、松井敏明、江口浩一
33. 2007.9.20 第 100 回触媒討論会 [Pt/SnO₂ 触媒における Pt 粒子の凝集・再分散過程の解析] 神内直人、松井敏明、菊地隆司、江口浩一
34. 2007.9.20 第 100 回触媒討論会 [貴金属触媒における担体効果と VOC 燃焼活性] 三津井知宏、筒井一喜、松井敏明、菊地隆司、江口浩一
35. 2007.7.22~23 第 47 回オーロラセミナー[Selective alcohol oxidation catalyzed by MoVO mixed metal oxide.] F. Wang, W. Ueda
36. 2007.7.22~23 第 47 回オーロラセミナー[結晶性 Mo₃VO_x 複合金属酸化物触媒を用いた水中エタン部分酸化反応]藤澤拓己, 倉西崇夫, 定金正洋, 上田渉
37. 2007.8.20~22 第 38 回触媒セミナー [複合金属酸化物の高次構造化による多機能触媒作用場の構築] 上田渉
38. 2007.9.17~20 第 100 回触媒討論会 [結晶性 Mo-V 複合金属酸化物触媒の生成機構解析] 定金正洋, 渡邊宣史, 遠藤敬介, 上田渉
39. 2007.9.17~20 第 100 回触媒討論会[斜方晶 Mo₃VO_x 酸化物のマイクロ孔の構造と吸着特性] 古田土克倫, 倉西崇夫, 渡邊宣史, 定金正洋, 上田渉

40. 2007.9.17~20 第 100 回触媒討論会[結晶性 Mo₃Vox 複合金属酸化物触媒を用いた水中エタン部分酸化反応] 藤澤拓己, 倉西崇夫, 定金正洋, 上田渉
41. 2007.9.17~20 第 100 回触媒討論会[選択酸化物用複合酸化物触媒での新調製化学の可能性]上田渉
42. 2007.9.17~20 第 100 回触媒討論会[Catalytic aerobic oxidation of alcohols over orthorhombic Mo₃Vox crystal] WANG Feng, 上田渉

③ ポスター発表 (国内会議 12 件、国際会議 17 件)

1. 椎原慶介、加藤智一、田畑研二、八嶋建明:「ルチル型 Sn-Mn 酸化物の Mn 含有率の変化に伴う活性酸素種の変化」、第 99 回触媒討論会、2007. 3. 29.
2. J. Kukihara, T. Katou, K. Tutumi, K. Tabata, T. Yashima: “Methanol synthesis in a sub-nanometer reaction zone over Ge/SnO₂” TOCAT5 (Fifth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology), Tokyo, 2006.7.28
3. J. Nayeem, S. Takeda, F. Matsui, K. Hattori, H. Daimon
STM observation of a new molecule germapericyclyne on graphite surface
第 45 回真空に関する連合講演会(2004 年 10 月 27-29 日、大阪大学)
4. 本田充紀^A, 松井文彦^{A, B}, 升永法史^A, 西村剛^A, 武田さくら^{A, B}, 服部賢^{A, B}, 大門寛
金表面上におけるアミノ酸真空蒸着膜の吸着状態
2004 年秋:「日本物理学会 2004 年秋季大会」(2004 年 9 月 12 日-15 日高知大、青森大)
5. M. Honda, F. Matsui, H. Daimon
Chemisorption of Amino Acid on Au(111)/Si(111) and Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au Surfaces
ICMAT2005, 9th IUMRS-ICAM, VASSCAA-3 (July. 3-8, 2005, Singapore)
6. 堤 健・新井雄高・鈴鹿俊雅・垣内喜代三(奈良先端科学技術大学院大学)、「ゲルマペリサイクリンの合成と物性」、第 17 回基礎有機化学連合討論会、仙台、平成 16 年 9 月 23 日~25 日
7. Ken Tsutsumi, Fumiya Iseda, Kaname Tsuchii, Kiyomi Kakiuchi (Nara Institute of Science and Technology), Synthesis and characterization of germapericyclynes, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005), Hawaii USA, 2005.12.18.
8. Satomi Hosokawa, Ken Tsutsumi, Tsumoru Morimoto and Kiyomi Kakiuchi (Nara Institute of Science and Technology), Synthesis and Crystal Structures of Germa[n]pericyclynes, International Symposium on Nanoscience and Photoscience, Ikoma Japan, 2007. 7. 21.
9. Ken Tsutsumi, Satomi Hosokawa, Tsumoru Morimoto, Kiyomi Kakiuchi (Nara Institute of Science and Technology), Synthesis and Characterization of Germa[n]pericyclynes, 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Awaji Japan, 2007. 7. 22-27.
10. Ken Tsutsumi, Satomi Hosokawa, Tsumoru Morimoto, Kiyomi Kakiuchi (Nara Institute of Science and Technology), Synthesis and Characterization of Germa[n]pericyclynes, The Fourth International Symposium on Integrated Synthesis, Hikone Japan, 2007. 9. 23-24.

11. J.Kubo, N.Watanabe, W.Ueda, Reactivity of lattice oxygen of Mo-V-Te-Nb-O catalyst in the ammoxidation of propane, *5th World Congress Oxidation Catalysis*, Sapporo, Japan (2005).
 12. 古田土克倫, 倉西崇夫, 渡邊宣史, 定金正洋, 上田渉: 「結晶性 Mo₃VO_x 酸化物触媒のミクロ細孔構造特性」, 日本化学会第 87 春季年会, 大阪, 3 月 25 日-28 日 (2007)
 13. 2004.9.28 第 94 回触媒討論会 [Ni, Ru-ヘキサアルミネート触媒の調製法と部分酸化反応活性] 岩佐泰之, 松井敏明, 菊地隆司, 竹口竜弥, 江口浩一
 14. 2005.3.31 第 95 回触媒討論会 [メタン燃焼における金属酸化物担持貴金属触媒の担体効果に関する研究] 筒井一喜, 松井敏明, 菊地隆司, 江口浩一
 15. 2005.5.16 石油学会第 48 回年会 [ヘキサアルミネート触媒による炭化水素からの水素製造] 藤井皓平, 岩佐泰之, 松井敏明, 菊地隆司, 江口浩一
 16. 2006.3.19 第 97 回触媒討論会 [Pt/Sn 接合界面における化合物の生成過程の解析] 神内 直人, 松井 敏明, 菊地 隆司, 江口 浩一
 17. 2006. 5.18 石油学会第 49 回年会 [置換型ヘキサアルミネート触媒における活性種のメタン改質反応への影響] 藤井皓平, 松井敏明, 菊地隆司, 江口浩一
 18. 2007.3.29 第 99 回触媒討論会 [酸化還元処理による Pt/SnO₂ のナノ構造変化の解析] 神内直人, 松井敏明, 菊地隆司, 江口浩一
 19. 2007.3.29 第 99 回触媒討論会 [種々の金属酸化物担持貴金属触媒による VOC 燃焼活性] 三津井知宏, 筒井一喜, 松井敏明, 菊地隆司, 江口浩一
 20. 2005.9.11~14 6th International Workshop on Catalytic Combustion, Ischia, Italy
Catalytic Reforming of Hydrocarbon Fuels over Hexaaluminate-Type Oxides for Hydrogen Production, Ryuji Kikuchi, Kohei Fujii, Yasuyuki Iwasa, Toshiaki Matsui, and Koichi Eguchi
 21. 2005.9.25~30, 5th World Congress on Oxidation Catalysts, Sapporo, Japan
Effect of Preparation Method on the Catalytic Activity for Partial Oxidation of Methane over Hexaaluminate-Type Oxides, R. Kikuchi, Y. Iwasa, K. Fujii, T. Matsui, K. Eguchi
 22. 2006.7.28 Fifth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology
Chemical Interaction between Pt and SnO₂ and Influence on Adsorptive Properties of Carbon Monoxide, T. Matsui, T. Okanishi, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi
 28. 2006.8.4 Osaka, International Symposium on design of advanced materials using nano space (ISDAM-2006) Catalytic abatement of volatile organic compounds over oxide-supported metal catalysts, T. Mitsui, K. Tsutsui, T. Matsui, R. Kikuchi, and K. Eguchi
 29. 2006.8.4 Osaka, International Symposium on design of advanced materials using nano space (ISDAM-2006) Nano-scale study of strong chemical interaction between Pt and SnO₂
N. Kamiuchi, T. Matsui, R. Kikuchi, and K. Eguchi
 30. 2007.9.17~20 第 100 回触媒討論会[A highly effective molybdenum oxides-catalyzed benzylation of aromatics with benzyl alcohol] WANG Feng, 上田渉
- (4)特許出願
- ①国内出願 (4 件)

1. 「環状アセチレン化合物およびその合成方法」、垣内喜代三、堤 健、鈴鹿俊雅、新井雄高、独立行政法人科学技術振興機構、平成 16 年 9 月 10 日、特願 2004-2464399
2. ケトン化合物またはアルデヒド化合物の製造方法、上田渉、王峰、科学技術振興機構、北海道大学、平成19年4月20日、特願 2007-112415
3. 酸化モリブデン触媒を用いた芳香族炭化水素のベンジル化、上田渉、王峰、科学技術振興機構、北海道大学、平成19年9月14日、特願 2007-240243
4. 選択的酸化触媒、田畑研二、八嶋建明、国立大学法人宮崎大学、平成 19 年 11 月 28 日、特願 2007-308103

②海外出願 (0 件)

(5)受賞等

①受賞

第 17 回基礎有機化学連合討論会研究発表賞 (2004 年 9 月 23-25 日)

②新聞報道

③その他

7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

該当なし

8 研究成果の展開

(1)他の研究事業への展開

該当無し

(2)実用化に向けた展開

該当無し

9 他チーム、他領域との活動とその効果

(1)領域内の活動とその効果

寺岡チームとのディスカッションは研究の進展に有効であった。同様に奥原・水野チームの酸化反応の研究や辰巳、黒田チームの材料合成の研究と強く関連することも多くあり、研究の推進に大いに役立った。

(2)領域横断的活動とその効果

木島チームとのナノサイズ化合物合成についての方法論についてのディスカッションは研究の進展に大いに役立った。

10 研究成果の今後の貢献について

(1)科学技術の進歩が期待される成果

①活性の高い金属酸化物表面に活性の低い酸化物を用いて調製したナノサイズ反応場を持つ触媒による新しい化成品の合成法

②合成したゲルマペリサイクリンは、高周期 14 族元素としてのゲルマニウムの特性、アセチレンユニットを含む特徴的な環構造などに由来する電位状態、光化学的物性に興味もたれる。環状ゲルモキサン合成法の検討から、ゲルモキサン化学における

る新展開が期待できる。

- ③ Ge原子を Si(111)表面に吸着させ、Ge 原子が三角形に規則的に配列している様子を STM で観察することができた。この三角形を構成する原子個数の違いによって表面電子状態が異なることを光電子分光測定より見出した。これは表面電子の相関効果によるものと考えられ、強相関表面電子系及びその触媒反応という新しい研究分野の開拓につながると期待される。
- ④ 複合金属ポリ酸ナノクラスターの種類に依存した 3次元構造体酸化物形成法により、新たな多孔構造体の合成が期待される。すなわち新規金属酸素八面体モレキュラーシーブ類の合成から新触媒機能の発見が期待される。
- ⑤ Pt/SnO₂ 触媒では還元処理による触媒活性の改変が容易に起こるため、新たな触媒調製法と位置づけられる。金属-酸化物間の相互作用を利用した可逆的な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の開発が期待される。

(2)社会・経済の発展が期待される成果

我々のチームの研究は触媒構造をナノサイズで緻密に制御することで新たな反応場を構築しようとしたものである。その結果、新たな化成品の合成法、これまでにない高活性、高選択性を狙ったものである。今後の展開により、社会・経済の発展を促す成果につながることが期待される。

11 結び

本研究チームは、高難度選択酸化反応であるメタンの酸素酸化によるメタノール合成を課題とした。当初の構想では酸素活性化能の高い酸化スズをベースに、周囲から過剰に酸素が流入しないよう酸素を活性化する能力の低いゲルマニウムで囲ったナノスケールの反応場を構築し、反応に関与する酸素の数を制限することによって、完全酸化までの進行を阻止し酸化反応の中間生成物を得ようと考えた。規則性のあるナノスケール反応場の構築に苦労はしたが、選択的にメタノールを得るという結果を得た。途中参加の上田グループは、多孔質結晶性モリブデン・バナジウム複合酸化物を合成し、エタン酸素酸化で、エチレンと酢酸の合成に成功した。この触媒は、カチオン交換能もあることから、今後白金のカチオンを担持することで、選択性および活性のさらなる向上も期待される。

江口グループは、金属と担体酸化物との強い相互作用を利用して、協奏的に酸化触媒の活性向上と、その原因の究明を進めた。酸化スズ担体へ白金を担持した触媒では、酸化および還元処理により、担体と金属が金属間化合物を作り、その上を担体の酸化スズが覆ったり、金属間化合物が分解すると再び高分散した白金触媒が得られるなど興味深い事実を明らかにすることに成功した。また、この触媒は、典型的な白金触媒であるアルミナ担持白金触媒よりも VOC の酸化除去に高い活性を示し、また長寿命であることを見出した。

このように我々のチームは具体的なさまざまな反応にナノスケールの反応場の制御がどのように影響を与えるかについて精緻な研究を行ってきた。触媒反応はこれまでもナノサイズを研究対象としてきているが、ナノスケールでの構造制御をより包括的に研究し、酸素酸化固体触媒の選択性および活性の向上について幅広く展開ができたのも CREST の予算規模でこそ可能になったものと感謝している。それぞれのチームはまさに成果が出かけた段階であり、今後、より大きな花を咲かせることを期待している。

12. 自己評価

田畑・八嶋グループは、当初の研究構想通りナノスケールの反応場を利用してメタンの酸素による選択酸化反応において、100%近い選択率でメタノールを得ることはできたが、反応温度の低いところでのみ可能であり、収率は非常に小さいものに過ぎなかった。しかし、触媒表面上にナノスケールの反応場を構築することにより酸化反応の選択性を制御するという手法の有効性を示せたのではないかと考えている。途中参加の上田グループは、

新規多孔質結晶性モリブデン・バナジウム複合酸化物という興味ある物質の作製に成功し、エタン酸素酸化でエチレンと酢酸の合成を可能にした。この物質はゼオライト様の細孔を持ち、その細孔を構築している酸素が活性酸素であることや、カチオン交換能を有することで、3次元的な反応場の構築も可能ではないかと思われ、今後幅広い展開が予想できる。江口グループは、酸化および還元処理による担体と金属の間の相互作用を研究し、それらの協奏効果により高性能の揮発性有機化合物燃焼触媒の調製に成功した。

今の段階で一つの分野を構築したというわけにはいかないが、ナノスケールでの反応場の制御の有効性については示せたのではないかと考えている。

反省点としては領域内の他のチームとの交流をもっと活発にすることで、我々の研究自体の活性化がより図られたのではないかとと思われる。