

「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 ナノ反応場を利用した高選択環境触媒の合成と評価

本研究は金属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、メタン選択酸化反応でメタノール生成の選択性を向上させようとするものである。酸化活性の高い酸化スズ表面上の酸素移動を抑制し、選択性を向上させるためにゲルマニウムイオンで囲まれたナノサイズ反応場の構築を試みてきた。アルコキシゲルマンを用いたゲルモキサン担持酸化スズ触媒は $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-NO}$ 反応系でメタノール選択率 100%を与えた。今後はメタンの低温活性向上を図り、メタノール収率の改善を目指す。

② 構造制御された環状ゲルマニウム化合物の合成とこれにより囲まれたナノ反応場の構築

さまざまな置換基を持つ環状ゲルマニウム化合物（ゲルマペリサイクリン）を合成後、酸化スズに担持し触媒とした。これらのゲルモキサン担持触媒の一部はメタン選択酸化反応において低温部でわずかなメタノールと CO を生成した。

③ イオン交換可能なマイクロ孔を持つ Mo-V 複合酸化物の構築と軽アルカンの水中酸素酸化、気相酸化

Pt, Pd 等をマイクロ細孔に導入した Mo-V-O 複合酸化物触媒を構築し、メタン、エタン、プロパンを水中ないし気相で選択酸化し、含酸素化合物を選択的に合成することを目的とする。これまでにマイクロ細孔を有する 2 種類の結晶性 Mo-V-O 複合酸化物を合成した。この複合酸化物に Pd を導入した触媒はエタンから酢酸を生成した。今後、貴金属導入方法を検討すると共に他の反応系についても検討する。

④ 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

金属-酸化物系・複合酸化物系触媒に着目し、金属間化合物や複合酸化物の酸化・還元処理により生成した 2 相の界面近傍における金属と金属酸化物の相互作用や、特殊な微構造の生成過程を解明し、新規ナノサイズの金属-酸化物系触媒の構築を目指す。これまでに種々の材料を用いて、触媒調製法・熱処理による触媒活性への影響や特異な微細構造の形成について報告している。

2. 研究実施内容

① ナノ反応場を利用した高選択環境触媒の合成と評価

アルコキシゲルマンを担持した酸化スズ触媒の合成

酸化活性の高い酸化スズ表面上で、メタンの酸化反応を行うと 693 K から CO_2 が選択的に生成する。メタンの完全酸化を抑え、中間生成物であるメタノールを選択的に得るために、酸化スズ表面の酸素拡散をゲルマニウムイオンで抑えることを試みている。酸化スズ表面に均一な分布を持ったゲルモキサン化合物を構築するためにエタノール溶媒に溶かしたアルコキシゲルマンを担持し、触媒とした。焼成は空气中、973 K 24 時間行った。TEM 観察によると酸化スズの上にゲルマニウムがのっていることが観察された。

ゲルモキサン担持酸化スズ触媒のメタン選択酸化反応

CH_4 : 55.6%, O_2 : 27.7%, NO : 0.5%, He : 16.2% で構成された反応ガスを用いて流通法でメタン選択酸化反応を行った。ゲルモキサンを担持した触媒では、メタン酸化活性が 573 K から確認された。メタン酸化による生成物は 593 K まではメタノールのみであった。このときのメタン転化率は 0.4% 程度であった。その後 CO_2 の生成が増大してメタノール選択率は急減し、693 K 以降は CO の選択率が増え、 CO_2 の選択率は徐々に減少した。

前記と同じ反応条件で、573 K、8 時間の連続実験を行った。メタノール選択率 100% はその間維持された。メタン転化率は反応初期の 0.4% 程度から 1.2% まで徐々に増大した。現在この理由を検討している。

また、 NO の添加無しで実験を行ったところ、メタンの転化は 613 K から確認された。この温度は、 NO 0.5% 添加時に比べると 40 K 高かった。特に顕著なのは生成物が全て CO_2 であったことである。 NO 0.5% 添加時は 613 K で CO_2 、メタノール選択率が共に 50% であったことを考慮するとメタノール生成に NO が関与していることが示唆される。

② 構造制御された環状ゲルマニウム化合物の合成とこれにより囲まれたナノ反応場の構築

酸化スズ表面に環状ゲルマニウム、ケイ素を固定するために、n-ヒドロキシゲルモキサンおよびシロキサン ($n = 3, 4$) の合成を試みた。 NaOH を用いることで環状のゲルモキサン、シロキサンを合成することができた。これらを、酸処理することで酸化スズ表面と化学的に結合可能な OH 基を持たせることができた。生成条件の違いにより、二量体、ケージ状など構造の異なる化合物が生成することを NMR, TOF-MASS などで確認した。

③ イオン交換可能なマイクロ孔を持つ Mo-V 複合酸化物の構築と軽アルカンの水中酸素

酸化、気相酸化

水熱法により、モリブデン酸アンモニウムと硫酸バナジルを原料に、斜方晶と三方晶の 2 種の新規結晶性 Mo-V-O 化合物を合成した。これらは、5 員環状クラスターが構造形成ユニットとなり、縮合により 6 員環と 7 員環ユニットが形成された全体構造を有し、ゼオライトと同程度の径とシリンダータイプの均一細孔を有していることを明らかにした。斜方晶 Mo_3VO_x 触媒を用いて、メタン及びエタンの部分酸化を行った。453 K でもメタンの転化が

確認され、高いメタン酸化反応活性を持つことが示された。メタノールやホルムアルデヒドは確認されなかったが、主生成物がCOであり、メタンはメタノール、ホルムアルデヒド経由でCOまで酸化されていると予想している。エタン酸化では低温でエチレンが選択性よく生成し、Pdが存在すると酢酸まで酸化されることを見出した。

④ 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

SnO₂担持Pt触媒の電気化学的特性

固体高分子型燃料電池（PEFC）では、燃料の水素に微量含まれる一酸化炭素により電極触媒が吸着被毒を受ける。我々は、Pt/SnO₂が一酸化炭素に対して極めて高い耐性を有する電極触媒になる可能性を見出した。SnO₂に白金を担持したPt/SnO₂に還元処理を施すことにより、Pt表面を酸化物皮膜が覆った構造が得られ、COを吸着しない特異な化学的性質を示した。また、水素酸化活性は極めて低かった。CO酸化開始電位の測定として、あらかじめCOをPt/SnO₂に電着させた後、回転電極を使用し対流ボルタモグラムをおこなった。還元温度に依存せず、Pt/SnO₂のCO酸化開始電位は還元温度に依存せず約0.35 Vであり、CO被毒耐性の高い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酸化能がより優れていることを明らかにした。

SnO₂担持Pt触媒における揮発性有機化合物(VOC)燃焼活性

本研究では、シックハウス症候群や化学物質過敏症および光化学オキシダントの原因物質である揮発性有機化合物（VOC）の、担持貴金属触媒による除去を検討した。触媒燃焼法による除去は、希薄燃料でも完全燃焼させることができ、窒素酸化物や未燃炭化水素の排出も少ないという特長がある。アセトアルデヒド燃焼実験ではSnO₂に担持したPt触媒がもっとも低い温度から酸化がおき、アセトアルデヒドを完全酸化できるという好結果を得た。昇温還元測定の結果、対照に用いたPt/ZrO₂やPt/CeO₂ではPt0の還元に相当するピークがあらわれたが、Pt/SnO₂ではみられなかった。またXPS測定により、Pt/SnO₂上のPtは酸化の度合いが強く、Ptが特異な高酸化状態で存在していることが示唆された。

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：ナノ反応場を利用した高選択環境触媒の合成と評価

「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、教授）

②研究項目：環状ゲルマニウム、シリカ化合物の合成

「上田」グループ

①研究分担グループ長：上田 渉（北海道大学、教授）

②研究項目：イオン交換可能なマイクロ孔を持つ Mo-V 複合酸化物の構築と軽アルカンの
選択酸化

「江口」グループ

①研究分担グループ長：江口 浩一（京都大学、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（原著論文）発表

- 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** (2006) 181-187

（2） 特許出願

H17 年度出願件数：0 件（CREST 研究期間累積件数：1 件）