



## グリーンイノベーションの基盤となる

### ナノ構造制御触媒の開発研究

引地 史郎\* 内藤 周弼\*\* 上田 渉\* 吉田 暁弘\*\*\* 中澤 順\*\*\*\*  
Shigeo T. Oyama\*\*\*\* 宮尾 敏広\*\*\*\*\* 赤間 弘\*\*\*\*\* 星野 真樹\*\*\*\*\*

## Development of Nano-structure Controlled Catalysts for Green Innovation

Shiro HIKICHI\* Shuichi NAITO\*\* Wataru UEDA\* Akihiro YOSHIDA\*\*\* Jun NAKAZAWA\*\*\*  
Shigeo T. Oyama\*\*\*\* Toshihiro MIYAO\*\*\*\*\* Hiroshi AKAMA\*\*\*\*\* Masaki HOSHINO\*\*\*\*\*

### 1. プロジェクト研究の概要

2014年4月より三か年の計画で開始した本プロジェクト研究<sup>1)</sup>では、バイオマス資源の有用化学物質への変換に有効な触媒<sup>2,6)</sup>や、酵素の活性点構造に想を得た環境調和型酸化プロセスに適用するための触媒<sup>7,10)</sup>の開発を進めている。具体的には、触媒活性点およびその周辺の構造をサブナノ～ナノスケールで精緻に設計・制御することで、金属元素が持つ触媒性能を極限まで引き出すことや、天然の高性能触媒である酵素と同様に、様々な機能を併せ持つ触媒デバイスの構築を可能とし、これによりエネルギー変換・再生可能エネルギー創出効率の向上やグリーン化学合成の達成に資する“革新的触媒技術”の確立を目指している。

“革新的触媒技術”に関する研究開発の推進が科学技術基本計画の中でも謳われていることから伺えるように、化学反応による物質変換(物質生産や環境汚染物質の無害化等)やエネルギー変換の効率向上に資する触媒の

高性能化は、将来にわたる持続的成長社会の発展を図る上で必須な、安定的なエネルギー供給体制の構築と低炭素社会の実現を目指したグリーンイノベーションを押し進める上で重要な研究課題である。エネルギー問題の解決には太陽光に代表される再生可能エネルギーや水素・バイオマス等の代替エネルギーを軸とする新たなエネルギー変換システムの開発が急務である。一方で既存のシステムにおける主要なエネルギー源である化石燃料資源のより一層の効率的活用を図る必要があるが、化石燃料資源は我々の生活を支える様々な有用化学物質の原材料でもある。従って化石燃料資源を有効活用する上で、炭化水素類の化学変換効率の向上を図りつつ、エネルギーの過剰消費や環境負荷物質排出を抑制した環境調和型物質変換プロセスを構築することは喫緊の課題である。

以下本稿では 2015 年度のものを中心としてこれまでの研究成果の概要を紹介する。

### 2. バイオマス資源の有効活用のための新規触媒の開発

クリーンエネルギーソースである水素を、化石燃料資源ではなくバイオマスから製造することを目的とした触媒研究が近年活発に展開されている<sup>2)</sup>。本研究では、 $\text{TiO}_2$  (= チタニア) を担体とする担持 Ru 触媒により、バイオオイルの主成分である酢酸と水の反応による水素と二酸化炭素への変換、すなわち酢酸の液相完全改質反応が進行することを発見している<sup>3)</sup>。このチタニア担持触媒では、粒子径がごく微小で、正電荷を帯びた  $\text{Ru}^{\delta+}$  種が活性点となっていることが明らかになった、そこで改質反応に有効な Ru 活性点の効率的な創出を目的として、

\*教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

\*\*客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

\*\*\*\*特別助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

\*\*\*\*\*教授 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

Professor, Dept. of Chemical System Engineering, School of

Engineering, The University of Tokyo

\*\*\*\*\*教授 山梨大学燃料電池研究センター

Professor, Fuel Cell Nanomaterials Center, University of

Yamanashi

\*\*\*\*\*主任研究員 日産自動車総合研究所

Senior Researcher, Nissan Research Center, Nissan Motor

Corporation

規定された3次元構造からなるイオン性担体であるY型ゼオライトを担体とするRu触媒を調製し、触媒活性点構造と反応特性の相関について検証した。Ru(III)錯体 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ より生じる陽イオン種と $\text{Na}^+$ とのイオン交換反応によりゼオライトにRu種を担持した。こうして調製した触媒のうち、Ru担持量が多いものでは、反応前に触媒を水素還元処理することで、基質である酢酸の転化率は上昇する一方でメタンの副生量も多かった。これに対し、還元処理を施すことなく反応に供した場合には、基質添加率は低下するもののメタンの副生量も低下し、水素生成反応に対する選択性が改善された。またRu担持量が少ない触媒は、反応前の水素還元処理の有無によらず水素生成反応に対し高い選択性を示した。これらの触媒についてX線光電子分光法によるRu種の電子状態を解析した結果、水素生成反応に活性な種は、正電荷を帯びたRu種であることが裏付けられ、ゼオライト担体とその $\text{SiO}_2$ 骨格にアルミニウムが導入されたことで、電荷補償のために $\text{Ru}^{\delta+}$ 種を安定に保持していることが明らかとなった<sup>(4,6)</sup>。

### 3. 環境調和型酸化反応触媒の開発

本研究では、化石燃料資源中の炭化水素類を高効率で含酸素化学物質に変換することを目指している。そのため、最も安定な飽和炭化水素であるメタンを空気中の酸素により酸化してメタノールへと変換するメタン水酸化酵素に代表される、金属含有酸化酵素の触媒活性点とそれを取り巻く環境から、活性発現に必要なエッセンスを抽出し、それらを触媒設計に反映させていくことで、酵素と同様な活性を有しながらそれよりも安定性に勝る人工的な触媒素子、すなわち“人工酵素”の構築を検討している。

2014年度の研究で、Fe錯体種の配位環境を整備することで、酸素分子活性化能が発現することを明らかにした<sup>(7)</sup>。そこで2015年度は、中心金属を取り巻く配位子場が金属の酸素分子活性化能に及ぼす影響を明確にするべく、Feと同様に酸素分子付加体形成能を持ちながら、その安定性がFe錯体種よりも優れているCoを中心金属に用いて、支持配位子上に立体構造や電子的特性が異なる置換基を導入した錯体を合成し、酸素付加体の生成速度および安定性を比較した。酸素結合部位近傍の空間を確保し、かつ中心金属上の電子密度を増加させることで、生成速度、安定性ともに増大することが明らかになった<sup>(8)</sup>。

またこれまでの固定化錯体触媒の研究で確立してきた無機酸化物担体の化学修飾法<sup>(9)</sup>を活用して、複数の触媒活性点を同一担体上に構築した触媒デバイスの構築を開

始した。具体的には、酸素分子の還元的活性化を担うAu原子からなる微粒子(=Auナノ粒子)と、そこで発生した過酸化物を活性化して炭化水素への酸素添加を触媒するTi(IV)種を複合化した触媒を設計した。この触媒の担体であるメソ多孔性シリカゲルは、そのSi原子の一部がTi(IV)に置換され、さらにその細孔内壁が有機チオール(=SH)基で修飾されている。有機チオール基は、Auナノ粒子の前駆体であるAuイオン種を保持するだけでなく、かつその固定密度に応じて化学還元処理により生じるAuナノ粒子のサイズや電子状態を制御するという機能を担っている。開発した触媒のうち、チオール修飾量が0.5 mmol/g程度と少ないものは、Auナノ粒子の直径が2~5 nmであり、アルコールの酸素酸化に活性を示したが、これよりもチオール修飾量を増加させるとAuナノ粒子のサイズは減少するものの、触媒活性も低下してしまうことが判明した。またアルコールの酸化に伴って過酸化水素が生成していることが確認され、この過酸化水素がTi(IV)サイトで活性化されることで期待通りアルケンへの酸素添加反応が進行することが確認された<sup>(10)</sup>。

### 4. 結言

以上の通り、サブナノ~ナノスケールでの構造制御に基づく触媒開発が進行中である。今後も活性点の構造と触媒特性の相関解明と、触媒活性の向上を目指した研究を推進していく。

### 参考文献

- (1) 引地 史郎, 内藤 周次, 上田 渉, 吉田 暁弘, 中澤 順, S. T. Oyama, 宮尾 敏弘, 赤間 弘, 星野 真樹, 神奈川大学工学研究所報 **38** (2015) 76.
- (2) T. Nozawa, A. Yoshida, S. Hikichi, S. Naito, *Int. J. Hyd. Energy*, **40** (2015) 4129.
- (3) T. Nozawa, Y. Mizukoshi, A. Yoshida, S. Naito, *Appl. Catal. B: Environ.*, **146** (2014) 221.
- (4) 野澤 寿章, 吉田 暁弘, 中澤 順, 引地 史郎, 内藤 周次, 第116回触媒討論会, 3H16 (2015年9月).
- (5) S. Naito, T. Nozawa, S. Hikichi, アメリカ電気化学会第229回年会, Z03-2135 (招待講演) (2016年5月).
- (6) T. Nozawa, Y. Mizukoshi, A. Yoshida, S. Hikichi, S. Naito, *Int. J. Hyd. Energy*, (2016) doi:10.1016/j.ijhydene.2016.10.028.
- (7) F. Oddon, Y. Chiba, J. Nakazawa, T. Ohta, T. Ogura, S. Hikichi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015) 7336.
- (8) 西浦 利紀, 千葉 洋輔, 中澤 順, 引地 史郎, 日本化学会第96年春季年会, 1E2-01 (2016年3月).
- (9) T. Tsuruta, T. Yamazaki, K. Watanabe, Y. Chiba, A. Yoshida, S. Naito, J. Nakazawa, S. Hikichi, *Chem. Lett.*, **44** (2015) 144.
- (10) 野澤 寿章, 羽毛田 知輝, 中澤 順, 引地 史郎, 第118回触媒討論会, 3D22 (2016年9月).