

平成 21 年 4 月 17 日現在

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2006-2010

課題番号：18106013

研究課題名（和文）高効率選択酸化および燃料電池酸化触媒の開発とリアルタイム構造情報に関する研究

研究課題名（英文）Study on developments of highly efficient selective oxidation and fuel cell oxidation catalysts and real-time structure information

研究代表者

岩澤 康裕（IWASAWA YASUHIRO）

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：40018015

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒資源化学プロセス

キーワード：触媒機能解析、選択酸化、燃料電池触媒、構造解析、XAFS、時間分解

1. 研究計画の概要

本研究は、本申請者らが開発に成功した時々刻々の構造・元素情報を提供することができる時間分解 X 線吸収微細構造（XAFS）測定システムを利用して、活性構造・状態変化と触媒機能とのリアルタイム応答を解析することによって得られる動的構造情報を触媒調製にフィードバックして、併せて新規触媒調製法を開拓することにより、選択酸化、燃料電池用 H₂ 存在下での CO 選択酸化、及び燃料電池酸素極酸化反応のための実用レベル酸化触媒の開発を推進することを最終目的とする。本研究で取り上げた選択酸化及び燃料電池酸化触媒系は活性構造の解明と失活因子の究明が最重要課題となっており、またこれらはいずれもエネルギー及び環境問題に関連し社会的に解決が望まれている重要課題である

2. 研究の進捗状況

燃料電池電極反応や電池燃料となる水素精製のための選択酸化反応、有用選択酸化反応に対する新規高性能触媒を開発した。一方で、時々刻々の構造・元素情報を提供することのできる時間分解表面構造解析手法の開発・改良を行い、選択酸化触媒反応・電極反応中における触媒活性構造の動きをリアルタイムで捉えることに成功した。

燃料電池触媒を被毒する製造水素ガス中の一酸化炭素の選択除去反応である PROX 反応に 100 以下の低温で高活性・高選択性を示す初めての非貴金属系触媒の開発に成功した。水熱合成法で調製した酸化セリウム担持銅ナノクラスター触媒が、水や二酸化炭素の存在下でも過剰水素中の一酸化炭素を選

択的に酸化することを見出し、その触媒活性構造を提案した。

燃料電池セル内での電極反応と電極触媒の働きを解明し、実用化に際し解決が必要な重要課題となっている Pt 触媒の溶出による電池性能劣化の要因を明らかにするために、燃料電池起電時の実用燃料電池カソード及びアノード触媒の構造変化を、in-situ 時間分解 XAFS 法により、世界で初めて捉えることに成功した。電気化学的反応、Pt 触媒表面の結合形成、Pt 触媒の帯電過程の反応速度に著しい差があることを見出し、8 つの素過程の全ての速度定数を決定した。燃料電池セル内で発生する異常電圧が白金触媒の溶出を加速させる要因であることを明らかにした。

分子状酸素によりベンゼンを直接フェノールに転換する選択酸化触媒反応は世界の 10 の高難度触媒反応の一つであるが、新型レニウムクラスター触媒を発見し、各種分光法、解析法、密度汎関数理論計算により、フェノール合成触媒作用のメカニズムを明らかにした。開発してレニウムクラスター触媒は過去 40 年間誰も成功しなかった 5% 転化率かつ 50% 選択性の壁を超える初めての触媒である。

3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

高難度選択酸化触媒である分子状酸素によるベンゼンの酸化による直接フェノール合成用の新型触媒、及び水素過剰下で CO を選択的に酸化する非貴金属触媒を見出し、実用レベルの性能の高さにまで開発することに成功した。また、燃料電池発電下のカソード触媒の時々刻々の観察に初めて成功した。

一方、世界最速で最高精度を持つ時間分解 XAFS システムを開発することで新たな触媒構造速度論の研究分野を開拓した。これらは当初の予想以上の成果である。

4. 今後の研究の推進方策

今後は初期計画のうち最も困難な研究課題であるベンゼンを分子状酸素により酸化して一段で直接フェノールを生成する高活性高選択性触媒の開発と触媒機構の解明、及び我が国の喫緊の課題である燃料電池触媒の開発のために解決が求められている失活機構の解明に注力する予定である。さらに、これまで余り精力を割かなかつた固定化錯体触媒による選択酸化と不斉酸化触媒設計を行う。また、酸素吸蔵放出機能の新現象を見出した $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 固溶体を利用して、炭素析出が問題となるメタンのリフォーミング触媒開発も行う。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 38 件)

M. Tada, Y. Akatsuka, Y. Yang, T. Sasaki, M. Kinoshita, K. Motokura, and Y. Iwasawa, "Photoinduced Reversible Structural Transformation and Selective Oxidation Catalysis of Unsaturated Ruthenium Complexes Supported on SiO_2 ", *Angew. Chem. Int. Ed.* (査読有), 47 (2008) 9252-9255.

T. Yamamoto, A. Suzuki, Y. Nagai, T. Tanabe, F. Dong, Y. Inada, M. Nomura, M. Tada, and Y. Iwasawa, "Origin and Dynamics of Oxygen Storage/Release in a Pt/Ordered $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Catalyst Studied by Time-Resolved XAFS Analysis", *Angew. Chem. Int. Ed.* (査読有), 46 (2007) 9253-9256.

M. Tada, S. Murata, T. Asaoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura, and Y. Iwasawa, "In Situ Time-Resolved Dynamic Surface Events on the Pt/C Cathode in a Fuel Cell under Operando Conditions", *Angew. Chem. Int. Ed.* (査読有), 46 (2007) 4310-4315.

[学会発表](計 115 件)

Y. Iwasawa, "Key issues and characterization of benzene-to-phenol and propene-to-acrolein oxidation catalyses by Re/zeolites", ACS Division of Petroleum Chemistry, 235th ACS National Meeting, New Orleans, April 8, 2008

[図書](計 4 件)

M. Tada and Y. Iwasawa, Wiley-VCH, "Supported Catalysts from Chemical Vapor

Deposition and Related Techniques" in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis-Second, Completely Revised and Enlarged Edition.*, 2008, Vol. 1, pp.539-555.

[産業財産権]

出願状況(計 2 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/yiwsweb/INDEX.htm>