

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：12601
研究種目：若手研究
研究期間：2020～2021
課題番号：20K15085
研究課題名(和文) 金属多核構造を精密に構築したポリオキシメタレートを用いたアルカン酸化触媒の開発

研究課題名(英文) Development of catalysts for alkane oxidation using polyoxometalates with precisely constructed metal multinuclear structures

研究代表者
矢部 智宏 (Yabe, Tomohiro)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：40803234
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：低級アルカンの酸素酸化反応として、メタンをターゲットとし酸素酸化反応を行った。メタノール・ホルムアルデヒドなどの反応生成物は基質より反応性が高く選択性のコントロールが難しい。そこで、金属導入ポリオキシメタレートを用いて精密に設計した活性点を有する均一な固体触媒を合成することで、メタン酸化反応においても高い選択率を示す活性点構造を合理的に設計できると考えた。本研究では、前駆体として鉄二核導入ポリオキシメタレートのテトラブチルアンモニウム塩をシリカに担持して873 Kで反応を行ったところ、二酸化炭素の生成を抑えてホルムアルデヒド・一酸化炭素を合わせて収率2.0%(選択率87%)を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の目標が実現されれば、多大なエネルギーやコストを消費する合成ガス製造プロセスを経由せず、含酸素化合物を含む有用な化学原料を合成できるようになる。また低温触媒プロセスは高温のそれと比べてプロセス全体の簡便・低コスト化につながり、これまで実現し得なかった新たな需要(オンサイト・オンデマンド合成)を生み出すことが期待される。学術的には、新規な担持金属導入POM触媒の設計や新規触媒系を提供する点で波及効果は大きい。近年、触媒インフォマティクスの発展により計算化学的手法で活性点構造を予想することが可能とってきているため、POMに組み込み固体触媒を創出するなどの発展も期待される。

研究成果の概要(英文)：Direct oxidative conversion of methane into useful C1 products, as an example of oxidation of lower alkanes using oxygen, remains challenging due to the low reactivity of methane and its facile overoxidation into carbon dioxide under high temperature conditions. Desired products such as methanol and formaldehyde are more reactive than methane, making it difficult to control selectivity. Therefore, we developed a new strategy that by synthesizing uniform heterogeneous catalysts with precisely designed metal active sites using metal-introduced polyoxometalates, we could rationally design an active site structure that exhibits high selectivity in the methane oxidation. In this study, we used a diiron-introduced polyoxometalate as a precursor to form thermally stable iron oxide subnanoclusters on SiO₂, which selectively converted methane into formaldehyde and carbon monoxide (methane conversion, 2.3%; selectivity, 87% at 873 K after 1 h), maintained its catalytic activity even after 24 h.

研究分野：触媒化学

キーワード：メタン ポリオキシメタレート 酸素酸化 ホルムアルデヒド 鉄導入ポリオキシメタレート 高分散担持触媒

1. 研究開始当初の背景

メタンやエタンは天然ガスに豊富に含まれており、シェールガス革命による供給増大や、クリーンな化石資源であり、その有効利用・高付加価値化が注目されている。そこで我々は、低級アルカンの化学的転換に注目している。しかしメタン等の低級アルカンについて、ホルムアルデヒドのような有用な含酸素化合物の分子状酸素を用いた直接合成プロセスは報告例がほとんどなく、活性点構造の解明とそれを基にしたビルドアップ型の高効率触媒開発はその社会的・学術的意義は非常に大きい。

これら低級アルカン選択酸化反応の難しさは、素反応の第一段階である C-H 結合の切断であり、従来の触媒プロセスにおいては高温高压条件という「力技」の手法で活性化させてきた。一方、酸化生成物は基質より反応性が高いケースが多く、このような過酷な条件では逐次酸化を抑制することが難しい。そこで、気相での逐次反応を極力抑えられる低温条件 (300 °C 以下) で適度な水素引き抜き能を有する活性酸素種(O⁻や O₂²⁻)を分子状酸素から作ることができる氧化物触媒の設計が解決策の一つである。ポリオキシメタレート(POM)触媒を用いた低級アルカン酸化反応はいくつか報告されているが、過酸化水素や一酸化二窒素のような高価な酸化剤を用いる場合や、高温(600 °C)反応のためそもそも POM 骨格が壊れているものが散見され、商業化を考える場合には分子状酸素を用いて不均一反応系で行うことが望ましい。また学術的にも、分子状酸素から活性酸素種を形成する活性点構造の学理の究明が必要である。そこで、均質な活性点構造を有する金属導入 POM 触媒を用いて分子状酸素による低級アルカンの選択酸化反応を行うことで新たな学理を提供するものと確信している。

2. 研究の目的

本提案研究では、「金属多核活性構造を精密に規定した金属導入 POM を用いた低級アルカン酸化反応触媒の開発」を目的とする。金属多核活性点を有する POM 触媒の合成・種々の選択酸化への応用・詳細な活性点構造の解明を行い、工業化に繋がる触媒プロセスの達成を目指す。

3. 研究の方法

(1) アルカン選択酸化反応に有効であると報告されている Fe, Co, Cu, Mo などの金属の多核導入 POM について、有機溶媒中で欠損型 POM(例えば Keggin 型 POM[γ -SiW₁₀O₃₆]⁸⁻など)に導入することで精密に合成する。合成した POM 触媒をメタンなどのアルカンの酸素を用いた選択酸化反応で評価し、活性の高い触媒を探索する。活性の高い触媒については X 線や分光的手法を用いて活性点構造を明らかにし、結果から選択酸化にさらに有効な POM 触媒を設計する。(2) メタン選択酸化に有効な POM 触媒については、活性点への基質のアクセスや耐炭素析出、耐熱性の向上を目的として高比表面積を有する SiO₂ や γ -Al₂O₃ に有機溶媒中で高分散に担持することによって更なる活性向上を目指す。

4. 研究成果

(1) 鉄二核導入ポリオキシメタレートの開発

まず始めに、酵素であるメタンモノオキシゲナーゼ(sMMO) の活性点と類似構造を持つ、鉄

二核構造を POM 中に導入することを目指した。有機溶媒中の量論反応によって正確に鉄二原子を導入するために、鑄型分子として二欠損 Keggin 型 POM である TBA-SiW10 (TBA₄H₄SiW₁₀O₃₆, TBA: テトラブチルアンモニウム)を選択した。

既報の銅二核構造と同様、鉄二核構造を SiW10 で挟み込み、安定化させた構造を目指した。そこでアセトン中で TBA-SiW10 と鉄(III)アセチルアセトナートを一当量で反応させたところ、徐々に薄黄色の沈殿 (TBA-Fe₂) が生じた。IR スペクトルは TBA-SiW10 と TBA-Fe₂ の間で Si-O、W-O の伸縮、変角振動に由来する領域 (600–1200 cm⁻¹) におおよその一致が見られており、SiW10 骨格を維持していることが示唆された(図 1)。次にこの沈殿をアセトニトリルに溶解させ、ESI-MS によって質量分析を行った(図 2)。最も大きなピークは [TBA₉H₄Fe₂O(SiW₁₀O₃₆)₂]⁺ (m/z = 7199) に帰属され、鉄二核構造が導入されたことを示唆している。さらに元素分析の結果、Si、Fe、W の元素比は 1:1:10 であり、ESI-MS スペクトルの結果を支持するとともに、この沈殿の純度が高いことを確認した (表 1)。

次に、TBA-Fe₂ の構造解析を試みた。反応溶液を 1 時間攪拌後に

ろ過すると、ろ液から無色透明の結晶を得た。まずこの結晶と前節で得た粗生成物の赤外吸収スペクトルの比較を行った。2つのスペクトルは一致したため、粗生成物の主成分は結晶と同一の化合物であると考えた。元素分析の結果と合わせて粗生成物の純度が高く、結晶よりも収率が良いことが分かった。次に、この TBA-Fe₂ の結晶について単結晶 X 線構造解析を行った。

図 3 に TBA-Fe₂ のアニオン構造を示す。TBA-Cu₂ と同様、TBA-Fe₂ は鉄二核構造を SiW10 骨格に挟み込んで安定化した構造を持つことが判明した。また Fe-Fe 間に架橋酸素を持つことが示唆された。

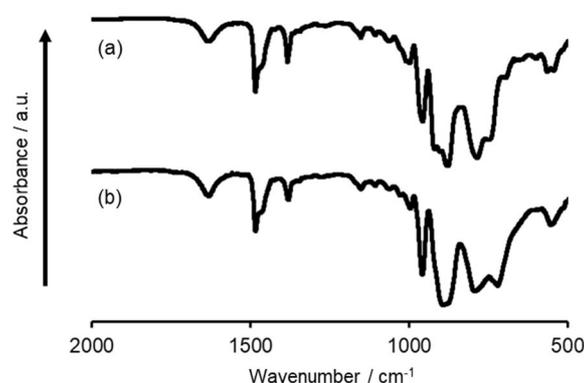


図1. (a) TBA-SiW10と(b) TBA-Fe₂のIRスペクトル

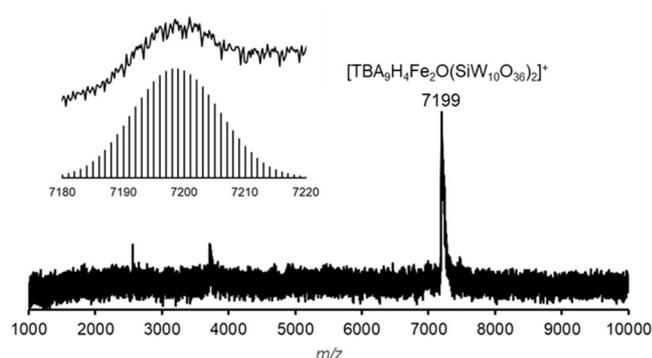


図2. TBA-Fe₂のESI-MSスペクトルと[TBA₉H₄Fe₂O(SiW₁₀O₃₆)₂]⁺ (m/z = 7199) のシミュレーションパターン

表1. TBA-Fe₂の元素分析

	wt%			molar ratio		
	Si	Fe	W	Si	Fe	W
Calc.*	0.850	1.691	55.650	1	1	10
Found	0.862	1.548	56.874	1	0.98	10.07
Calc. for TBA ₈ H ₄ Fe ₂ O(SiW ₁₀ O ₃₆) ₂						

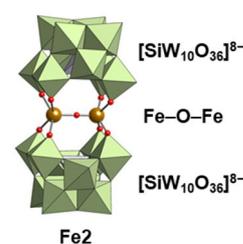


図3. TBA-Fe₂のアニオン構造

(2) TBA-Fe₂ を前駆体とした担持鉄酸化物サブナノクラスター触媒を用いたメタン選択酸化

(1)で調製した TBA-Fe₂ は結晶性が高く、比表面積も小さいため、300 °C 条件下のメタン酸化では非常に小さい転化率(0.1%以下)を示した。そこで TBA-Fe₂ を SiO₂ に担持することで有効表面積を増加し、さらに高温で反応することでメタン転化率を上げることを狙った。

担持触媒の調製法については、TBA-Fe₂ を incipient wetness 法にて SiO₂ に担持した。担体の SiO₂ は富士シリシア化学の CARIACT (グレード: Q-10, 粒径: 75–100 μm) を用いた。

上記調製した Fe₂/SiO₂ などの触媒について 600 °C, 0.1 MPa の条件下でメタン酸化活性評価を行った。反応開始 1 時間後における各触媒の CH₄ 転化率、生成物の選択率を表 3

表2. 種々の触媒における初期活性の比較

Entry	Catalyst	Fe [wt%]	Conv. [%]			Sel. [%]			C1 Yield [%]	TOF ^[d]
			CH ₄	HCHO	CO	CO ₂	HCHO + CO			
1	Fe ₂ /SiO ₂	0.16	2.3	41	46	13	2.0	373		
2	Fe ₂	1.6	0.56	31	35	34	0.4	8		
3	SiW10/SiO ₂	-	0.22	76	16	8	0.20	-		
4 ^[a]	Fe ₂ O ₃	70	5.9	n.d.	n.d.	100	-	-		
5 ^[b]	Fe(acac) ₃ /SiO ₂	0.16	3.5	36	37	27	2.6	-		
6 ^[b,c]	Fe(acac) ₃ /SiO ₂	1.6	2.1	11	38	51	0.5	-		
7	Fe(acac) ₃ -SiW10/SiO ₂	0.16	2.8	24	62	15	2.4	-		

Reaction conditions: catalyst (100 mg), CH₄:O₂:Ar = 2:1:7, 50 mL min⁻¹, 0.1 MPa, 600 °C, [a] 400 °C, [b] 100 mL min⁻¹, [c] catalyst (50 mg), [d] the unit is [mol_{HCHO+CO} mol_{POM}⁻¹ h⁻¹].

に示す。Fe₂/SiO₂ は CH₄ 転化率 2.3% において、HCHO 及び CO、CO₂ への選択率はそれぞれ 41% 及び 46%、13% であった (Entry 1)。次に、非担持の Fe₂ では Fe₂/SiO₂ と比較して CH₄ 転化率が大幅に低下した (Entry 2)。反応後の Fe₂ の XRD を測定した結果、WO₃ に由来するピークが現れ、Fe₂ が分解・凝集することで触媒活性が低下したことが示唆される。すなわち Fe₂ が SiO₂ 上に高分散担持されることで初めて高い CH₄ 酸化活性が得られることを見出した。

次に、Fe が導入されていない SiW10/SiO₂ において、CH₄ 転化率は Fe₂/SiO₂ と比較して大幅に低下した (Entry 3)。一方、バルクの Fe₂O₃ を用いた場合にはより低温の 400 °C で 5.9% という高い CH₄ 転化率を示したが、生成物は CO₂ のみであった (Entry 4)。さらに、Fe₂/SiO₂ と Fe 含有量が同じになるように調製した Fe(acac)₃/SiO₂ や、Fe(acac)₃ と TBA-SiW10 を同時に担持した Fe(acac)₃-SiW10/SiO₂ においても、Fe₂/SiO₂ と同様高い C1 収率 (CO と HCHO を合わせた収率) を示した (Entry 5, 6)。しかし Fe(acac)₃ の担持量を 10 倍にした場合には、同程度の CH₄ 転化率においても CO₂ 選択率が 51% と大きく増加した (Entry 7)。これは担持量の増加に伴い FeO_x が凝集し、バルクの Fe₂O₃ に近い触媒活性を示したことが示唆される。従って、SiO₂ 上に高分散に担持された FeO_x 種が CH₄ から HCHO, CO への選択酸化の活性点であることを明らかにした。

次に、Fe₂/SiO₂, Fe(acac)₃/SiO₂, Fe(acac)₃-SiW10/SiO₂ の 3 つの触媒について 24 時間の耐久試験を行った。図 4 に各触媒の CH₄ 転化率及び C1 選択率の時間変化を示す。Fe₂/SiO₂ では 24 時間後も初期活性をほとんど維持し、1 時間及び 24 時間後における C1 収率は 2.0% → 1.8% (Fe₂/SiO₂) であった。一方で、Fe(acac)₃/SiO₂ では 24 時間の間に CH₄ 転化率が徐々に減少した。1 時間及び 24 時間後の C1 収率の変化はそれぞれ 2.6% → 1.3% (Fe(acac)₃/SiO₂)、2.4% → 1.2% (Fe(acac)₃-SiW10/SiO₂) であり、C1 収率は 24 時間で半分まで低下した。これらの結果は Fe₂ を用いることで Fe 活性点の耐久性が向上し、予め Fe が導入された POM を前駆体とすることで初めて WO_x による保護効果が機能することを示している。

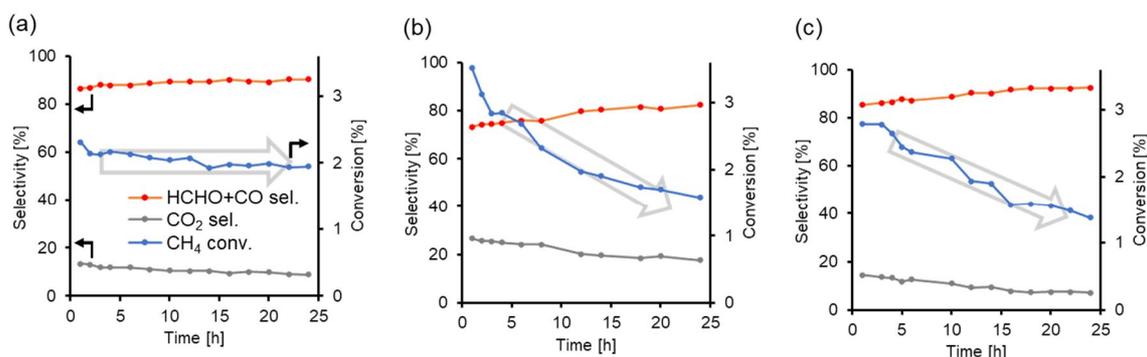


図4. 24時間耐久試験の触媒活性評価 (a) Fe₂/SiO₂, (b) Fe(acac)₃/SiO₂, (c) Fe(acac)₃-SiW10/SiO₂

反応後の Fe_2/SiO_2 を XAFS および STEM によって分析した。初めに W L_3 端の EXAFS から、 Fe_2/SiO_2 は 600°C の反応系中で SiW_{10} 骨格が分解しタングステン酸化物を形成していることが判明した (図 5a)。さらに、HAADF-STEM 像からこの酸化物種は平均径 3 nm の WO_x クラスタであることが明らかとなった (図 5b)。また、EDS マッピングから FeO_x 種は WO_x クラスタ上に分散していることが判明した (図 5c)。次に、 Fe_2/SiO_2 に形成した FeO_x 種の詳細な構造を明らかにするため、Fe K 端の XAFS を用いて分析した (図 5d,e)。反応後の Fe_2/SiO_2 の FeO_x 種としては「 Fe_2 の 2 核構造」「鉄酸化物」「鉄とタングステンの複合酸化物」が考えられる。初めに XANES および EXAFS スペクトルの形状が前駆体の Fe_2 から大きく変化しており、元の構造は維持していないことが判明した (図 5d)。さらに、反応後の Fe_2/SiO_2 では XANES スペクトルのプレエッジピーク強度が前駆体の Fe_2 より増大していた。 Fe_2WO_6 や $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ などの複合酸化物では Fe が八面体配位構造をとりプレエッジピーク強度は減少するため、 Fe_2 は鉄酸化物とタングステン酸化物にそれぞれ分解したことが示唆される。さらに、反応後の Fe_2/SiO_2 の EXAFS スペクトルのフーリエ変換では、Fe-Fe 由来のピークが見られないことから FeO_x 種はサブナノサイズのクラスタであることが判明した。以上より、 Fe_2/SiO_2 では 600°C で前駆体の Fe_2 が分解し、活性点である FeO_x サブナノクラスタが WO_x クラスタ上に分散した構造をとることで高い CH_4 酸化活性と触媒寿命を示すと結論付けた (図 6)。

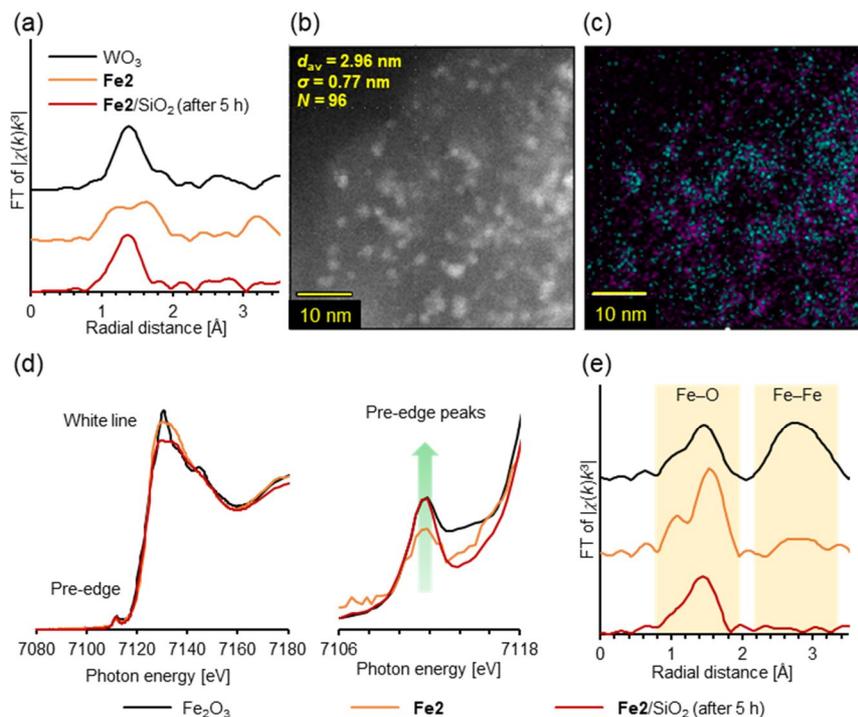


図5. Fe_2/SiO_2 のキャラクターゼーション; (a) W L_3 端の EXAFS スペクトルのフーリエ変換, (b) 24時間反応後の Fe_2/SiO_2 の HAADF-STEM 像, (c) 24時間反応後の Fe_2/SiO_2 の STEM-EDS 元素マッピング (Fe: cyan, W: magenta), (d) Fe K 端 XANES スペクトルとプレエッジピーク領域の拡大図, (e) Fe K 端 EXAFS スペクトルのフーリエ変換

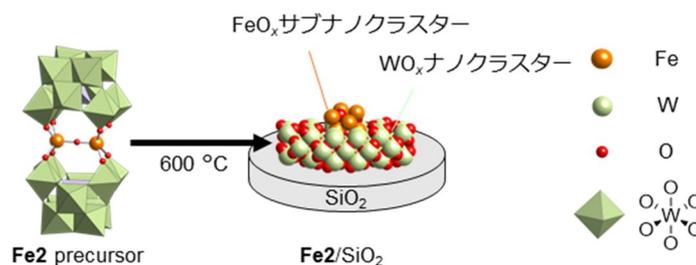


図6. Fe_2 を前駆体とした熱安定な FeO_x サブナノクラスタの形成

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wachi Keiju, Yabe Tomohiro, Suzuki Takaaki, Yonesato Kentaro, Suzuki Kosuke, Yamaguchi Kazuya	4. 巻 in press
2. 論文標題 Selective oxidation of methane into formaldehyde and carbon monoxide catalyzed by supported thermally stable iron oxide subnanoclusters prepared from a diiron-introduced polyoxometalate precursor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apcatb.2022.121420	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 和知 慶樹, 矢部 智宏, 鈴木 康介, 山口 和也
2. 発表標題 鉄置換ポリオキシメタレート触媒を用いたメタンの選択的酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 崇哲, 矢部 智宏, 鈴木 康介, 山口 和也
2. 発表標題 高選択的酸化反応を指向したポリオキシメタレート分子固体触媒の開発
3. 学会等名 日本化学会第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 矢部 智宏, 和知 慶樹, 鈴木 康介, 山口 和也
2. 発表標題 メタンからのメタノール直接合成を指向したFe置換ポリオキソタングステート触媒の開発
3. 学会等名 石油学会第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Keiju Wachi, Tomohiro Yabe, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Selective Oxidation of Methane with a Catalyst Prepared from an Iron-containing Polyoxometalate
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Keiju Wachi, Tomohiro Yabe, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Design of multinuclear iron-substituted polyoxometalate catalysts for selective oxidation of methane
3. 学会等名 Pacifichem 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和知慶樹, 矢部智宏, 鈴木康介, 山口和也
2. 発表標題 多核鉄導入ポリオキソメタレート触媒を用いたメタンからホルムアルデヒドへの選択的酸化反応
3. 学会等名 触媒学会第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Keiju Wachi, Tomohiro Yabe, Takaaki Suzuki, Kentaro Yonesato, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Selective Oxidation of Methane over Iron Oxide Subnanocluster Supported Catalysts Using a Diiron-introduced Polyoxometalate as a Precursor
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木 崇哲、矢部 智宏、和知 慶樹、鈴木 康介、山口 和也
2. 発表標題 担持ポリオキシメタレートアルキルアンモニウム塩のセシウム塩へのカチオン交換法の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢部智宏, 和知慶樹, 鈴木崇哲, 米里健太郎, 鈴木康介, 山口和也
2. 発表標題 鉄二核導入ポリオキシメタレートを前駆体とした担持酸化鉄サブナノクラスター触媒によるメタン選択酸化反応
3. 学会等名 触媒学会第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------