

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15297

研究課題名(和文)ゼオライト場を利用したメタン部分酸化反応中間体としての金属-オキシルの能動的創出

研究課題名(英文)Active creation of metal-oxyl species as the reaction intermediate in partial methane oxidation by applying the reaction field of zeolite

研究代表者

織田 晃(Oda, Akira)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：80762377

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)：Ga(III)とIn(III)の新奇オキシル化合物の創出、Cd(II)、Ga(III)とIn(III)の新奇オゾン化合物のキャラクタリゼーション、Zn(II)及びGa(III)オキシル化合物の反応性評価に成功した。他の金属に研究を展開する過程で、オキシル創出法の適用は限定的であることが明らかになり、当初予定していたほどのオキシル化合物の構造/電子状態/反応性のライブラリー構築はできなかった。しかし、その検討過程では、メタンからギ酸、酢酸、メタノールそれぞれへの選択酸化反応に対して世界最高活性を有する反応場設計に成功し、次のフェーズであるメタン選択酸化触媒設計学の開拓の新たな指針が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

様々な酸化反応において金属オキシルが重要中間体として提案されているオキシルの化学はその合成難によって欠落していた。本研究では、「ゼオライト局所構造：Alサイト」の利用によりオキシルを種々の金属イオン上に安定に創製できることを示した。オキシルの状態解析、反応性評価を達成でき、新奇物性、構造や電子状態が明らかになった。ゼオライトは優れた分子ふるい能や分子集約効果及び高い熱安定性を有するため触媒や吸着材として有用性が高い。そのゼオライト細孔内にオキシルを活性点として利用することで革新的メタン転換プロセスの創成が期待される。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in creating novel oxyl compounds of Ga(III) and In(III), characterizing novel ozonide compounds of Cd(II), Ga(III), and In(III), and evaluating the reactivity of Zn(II) and Ga(III) oxyl compounds. In the process of expanding our research to other metals, it became clear that the application of the oxyl creation method was limited, and we were not able to build a library on the structure/electronic state/reactivity of the oxyl compounds as much as we had originally planned. However, in the course of the study, we succeeded in designing a reaction field with the record activity for the selective oxidation of methane to formic acid, acetic acid, and methanol, respectively, and obtained new guidelines for the next phase of catalytic design studies for methane selective oxidation.

研究分野：無機化学、触媒

キーワード：ゼオライト オキシル 選択酸化触媒 in situ分光 量子化学計算

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

埋蔵量が豊富で安価なメタンを様々な化学原料・エネルギーとして利用でき、且つ輸送・貯蔵に適したメタノールへ高効率で転換する技術の開発が求められている。しかし、完全酸化を抑制しながらメタンの強固な C-H 結合を解離し、酸素原子を挿入するこのプロセスは極めて困難であり、今でも尚、夢の反応として称されている。このメタン部分酸化反応を唯一高効率で達成できるのはメタンモノオキシゲナーゼである。この酵素は、疎水性の反応場に内包した Fe や Cu を利用して原子状の活性酸素を創り出し、メタンの部分酸化を容易に引き起こす。近年の理論計算によって、この原子状の活性酸素種は酸素の異常原子価としてのオキシル( $O^{\bullet}$ )であるとされている。即ち、「オキシルの能動的創出を可能とする触媒材料の設計がメタン部分酸化触媒プロセス構築のカギとなる」。しかし、オキシルの重要性が理論的に提案されているのにも関わらず、オキシルの能動的創出と状態解析、利用は全く達成されていない。そのような中、申請者は金属-オキシルを創出する反応場をゼオライト触媒の細孔内に見出し、オキシルのモデル解析、更にはそのメタンに対する反応性の評価に成功した。即ち、オキシルの化学を開拓する端緒を開いた。

### 2. 研究の目的

先行研究の成果に基づき、ゼオライトがもつイオン交換サイトを「金属-オキシル創出場」として捉えた。この場を利用して種々の金属-オキシルの能動的創出、キャラクタリゼーション、反応性評価をそれぞれ達成する。得られた成果に基づき、メタン部分酸化反応触媒の活性点として機能しうる金属-オキシル種の創出法とモデルを提案する。

### 3. 研究の方法

「電荷制約能と優れた熱安定性を有するゼオライト局所構造: Al サイト」の利用により、酸素の異常原子価としてのオキシルを種々の金属イオン上に安定に創製する (図 1)。ゼオライトは規則正しい細孔構造を有し、その構造は  $TO_4$  ( $T = Si^{4+}, Al^{3+}$ ) が酸素原子を架橋して連なり構成される。 $SiO_4$  は電荷的に中性であるが、 $AlO_4$  は -1 の負電荷を有するため、Al サイト上にはカウンターカチオン ( $H^+$  など) が存在する。これらは他のカチオンに交換できる。このカチオン内包サブナノ空間は、873 K 程度の温度領域でも安定である。故に、孤立したカウンターカチオンもそのような高温領域で安定に活性点として振る舞える。申請者は、この「Al サイト上で成り立つ原子レベルの電荷補償」を利用して、亜鉛-オキシルのカチオン、 $[Zn^{II}-O^{\bullet}]^+$ 、をゼオライト細孔内に安定に創出し、それが室温でメ

タンをメタノールへ高選択的に酸化する過程を世界で初めて実験と計算で捉えた。先行研究の成果に基づき、古くから知られるゼオライトの Al サイト、俗に言うイオン交換サイトを「金属-オキシル創出場」として捉えなおし、それを利用してオキシルの化学の開拓に挑戦することにした。

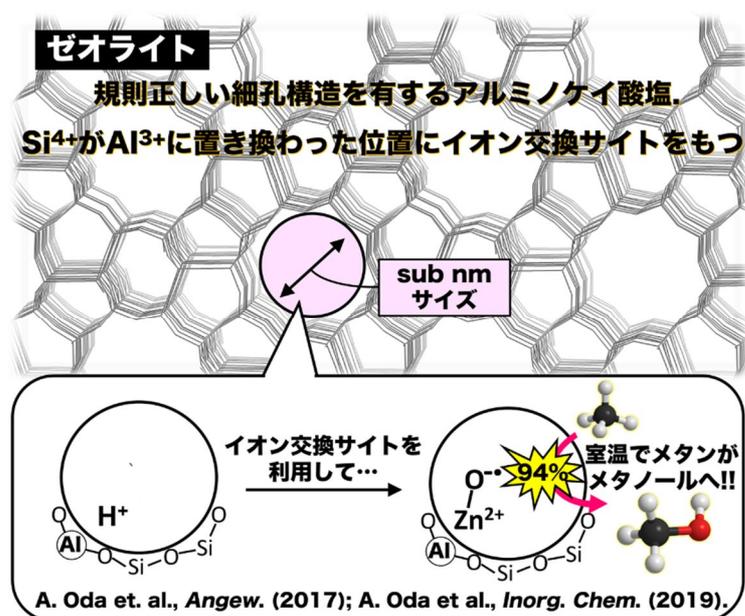


図 1. ゼオライト細孔内のイオン交換サイトを利用した金属オキシルサイトの創出と利用のイメージ。

#### 4. 研究成果

##### 1. Ga<sup>III</sup>-oxyl の単離 (A. Oda et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 2020).

ゼオライト細孔内に存在する二価イオン交換サイトを用いて Ga(III)にオキシルが配位した Ga(III)-oxyl の単離に世界で初めて成功した。更に、その状態及び反応性の解析に成功した。ゼオライトの 2 価のイオン交換性サイトに結合した単一の Ga<sup>III</sup> イオンがオキシルを安定化する能力を持つことを示した。振動電子スペクトルから Ga<sup>III</sup>-oxyl 結合機構に関する直接的な情報を得た。実験データを再現できる DFT 計算により、オキシルと Ga イオンの相互作用は 1 つの Ga-O 結合のみであることが明らかになった。この結合は非常に分極していることを特徴としていた。ゼオライトのイオン交換サイトは Ga の有効電荷を(+3)に近づけるために重要な役割を果たしており、それによって高い分極性をもった Ga<sup>III</sup>-O-結合が安定化される。反応性、分光学的特性、結合性の類似性が Ga<sup>III</sup>-oxyl 結合と Zn<sup>II</sup>-oxyl 結合の間に見出されたが、それらを安定化するサイトは全く異なっていた。前者は 2 価のイオン交換性サイトで生成し、後者は 1 価のイオン交換性サイトで生成する。ここで明らかになった等電子的な金属-オキシル結合は、電荷制御された格子酸素を用いて金属-オキシル結合の分極を調整することが金属-オキシル結合を拘束するための有用な方法であることを示唆した。

## 2. オキシル前駆体の構造解析 (A. Oda et al., *J. Phys. Chem. C* (2021)).

オキシルを能動的に創出するためにはオキシル形成メカニズムの理解が不可欠である。先行研究でオキシル創出過程ではオキシル前駆体としてのオゾニドを経由することを提案している。そのオゾニドの構造を  $^{17}\text{O}$  ESR と高精度量子化学計算 DFT、ab initio molecular dynamics simulation (AIMD) で解析し、固体表面上の金属-オゾニド動態の可視化に成功した。先行研究で提案していた  $C_{2v}$  対称性を有する平面四角形局所構造を室温でさえも安定に有することを明らかにした。これらにより、先行研究で提案したオゾニドからオキシルへの転換プロセスが更に支持された。

## 3. Zn(II)オキシル上で起る極低温反応 (A. Oda et al., *Inorg. Chem. Front.* (2021)).

固体表面上のオキシル化合物の反応性は未知である。先行研究で安定に創出した Zn(II)-oxyl の CO 酸化活性を評価した。驚くべきことに、150 K 近傍でさえも oxyl が CO に転移され、異常原子価としての Zn(I) サイトが形成することを見出した。イオン交換サイトと Zn(I) サイトとの作用を ESR により検出することに成功し、イオン交換サイトの重要性も実証された。分光データによって支持された量子化学計算モデルを用いた反応機構探査によって、 $5 \text{ kJ mol}^{-1}$  以下の活性化障壁で CO 酸化が進行することが示された。これらの結果は実験と計算の両観点から固体表面上のオキシルの反応性評価に成功した稀有な例である。

## 4. Cd(II)及び In(III)オゾニドの単離 (A. Oda et al., *J. Phys. Chem. C* (2022); A. Oda et al., in preparation).

Zn や Ga だけでなく、4 周期金属への研究展開も可能であった。即ち、ゼオライト細孔内の Cd または In 原子上でそれらオゾニド化合物の創出に成功し、それらの状態解析、反応性評価に成功した。しかしながら、昨年度扱っていた 3 周期金属 (Zn、Ga) とは異なり、Cd および In 上のオゾニドはオキシルに安定に変換されず、分解してしまうことが明らかになった。しかし、過渡的ではあるが、In(III)-oxyl の検出には成功し、その構造-電子状態に関する知見を得ることに成功した。

## 5. 自動車排ガス浄化における重要中間体、Cu(II)O<sub>2</sub>Cu(II)アンミン錯体の発見 (A. Oda et al., *ACS Catal.* (2020); A. Oda et al., in preparation).

Cu(II/III)-oxyl の創出を狙った研究の過程で、生物酵素活性中心として知られる Cu(II)O<sub>2</sub>Cu(II)アンミンサイトの単離にも成功した。このサイトは自動車排ガス

浄化触媒 (NH<sub>3</sub>-SCR) の反応中間体として理論で提案されていたが、実験的に検出された例がなく、構造や電子状態だけでなく、その反応への寄与が不明瞭であった。本研究では in situ UV-Vis 分光と量子化学計算の併用により、上記課題が解決された。当初予定していなかった研究展開であったが、Cu(II)O<sub>2</sub>Cu(II) アンミンサイトはオキシルあるいは類似酸素ラジカルを創出する可能性を秘めた化学種であるため、このサイトの反応性を現在も究明している。

## 6. その他：系の拡張 (A. Oda et al., *Catal. Sci. Technol.* (2022); *Catal. Sci. Technol.* (2022); *J. Phys. Chem. C* (2022)).

イオン交換が難しいがメタンに対して高い活性を有するとされる金属種に研究を展開した。申請者独自のアプローチ、あるいは近年進化がめざましい新規ゼオライト合成手法を取り入れて設計難を克服し、Rh や Ag、Fe などの活性金属を用いたオキシルの創出に関する研究の基礎基盤の整備を一挙に開始した。その過程でメタン選択酸化に対して世界最高活性を有する Fe、Rh 単原子イオン交換ゼオライト触媒の設計に成功し、反応性の高い活性酸素種(オキシル)を創出できうる材料の基礎情報が得られた。また、凝集がしやすく、イオン交換状態を創出できにくい Ag の系についても、Ag 単原子が高濃度にゼオライト細孔内に配置された Ag ゼオライトの設計に成功した。更に、Xe を原子プローブに用いた in situ 分光により Ag 単原子サイトのモデルの構築に成功した。しかしながら、これら金属イオンのオキシル化合物の創出を狙ったが、これまでに行ってきたオキシル創出アプローチが通用しないことが明らかになった。Zn(II)や Ga(III)、In(III)といった特定の d<sup>10</sup> 金属イオンにのみ有効であり、他の開殻電子配置を有する 3d ~ 5d 遷移金属に研究を展開できなかった。

研究期間全体を通して、Ga(III)と In(III)の新奇オキシル化合物の創出、Cd(II)、Ga(III)と In(III)の新奇オゾン化合物のキャラクタリゼーション、Zn(II)-oxyl をはじめとするオキシル化合物の反応性評価に成功し、世界に類のない研究性を世界に発信できた。他の金属に研究を展開する過程で、オキシル創出法の適用は限定的であることが明らかになり、当初予定していたほどのオキシル化合物の構造/電子状態/反応性に関するライブラリー構築はできなかった。一方、メタンからギ酸、酢酸、メタノールそれぞれへの選択酸化反応に対して世界最高活性を更新する反応場設計に成功し、次のフェーズであるメタン選択酸化触媒設計学の開拓の新たな指針が得られた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8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 T. Nagata, A. Oda, Y. Yamamoto, R. Ichihashi, K. Sawabe, A. Satsuma	4. 巻 12
2. 論文標題 High Pt-Mass Activity of PtIV1/ -MnO <sub>2</sub> Surface for Low-Temperature Oxidation of CO under O <sub>2</sub> -Rich Conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catal. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 2749-2754
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CY00677D	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 -
1. 著者名 A. Oda, H. Kouzai, K. Sawabe, A. Satsuma, T. Ohkubo, K. Gotoh, Y. Kuroda	4. 巻 126
2. 論文標題 Orbital Trap of Xenon: Driving Force Distinguishing Between Xe and Kr Found at Single Ag(I) Site in MFI Zeolite at Room Temperature	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 8312-8326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c01515	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 -
1. 著者名 A. Oda, K. Sawabe, T. Ohkubo, Y. Kuroda.	4. 巻 126
2. 論文標題 Identification of a Stable Ozonide Ion Bound to a Single Cadmium Site within the Zeolite Cavity.	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 261-272
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c09277	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 -
1. 著者名 A. Oda, K. Aono, N. Murata, K. Murata, M. Yasumoto, N. Tsunoji, K. Sawabe, A. Satsuma.	4. 巻 12
2. 論文標題 Rational Design of ZSM-5 Zeolite Containing High Concentration Single Fe Site Capable of Partial Oxidation of Methane with High Turnover Frequency	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catal. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 542-550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CY01987B	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 -

1. 著者名 Akira Oda, Jun Kumagai, Kyoichi Sawabe, Takahiro Ohkubo, Yasushige Kuroda, and Atsushi Satsuma	4. 巻 125
2. 論文標題 170 ESR Evidence for Zeolite Matrix Isolation of a Square Planar ZnO <sub>3</sub> Ring Radical with C <sub>2v</sub> Symmetry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 5136-5145
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c01042	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 -

1. 著者名 Akira Oda, Jun Kumagai, Takahiro Ohkubo, Yasushige Kuroda.	4. 巻 8
2. 論文標題 A low-temperature oxyl transfer to carbon monoxide from the ZnII-oxyl site in a zeolite catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorg. Chem. Front.	6. 最初と最後の頁 5136-5145
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0qi01112f	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 -

1. 著者名 Akira Oda, Tomoyasu Tanaka, Kyoichi Sawabe, Atsushi Satsuma	4. 巻 11
2. 論文標題 How to Constrain Metal-Oxyl Bonds on a Solid Surface? Lesson from Isovalent Zn(II)-Oxyl and Ga(III)-Oxyl Bonds Isolated in Zeolite Matrix	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 9426-9431
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c02980	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 -

1. 著者名 Akira Oda, Hitomi Shionoya, Yuusuke Hotta, Takahiko Takewaki, Kyoichi Sawabe, Atsushi Satsuma	4. 巻 10
2. 論文標題 Spectroscopic Evidence of Efficient Generation of Dicopper Intermediate in Selective Catalytic Reduction of NO over Cu-Ion-Exchanged Zeolites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 12333-12339
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c03425	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10件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 織田晃・堀江瑞希・沢邊恭一・薩摩篤
2. 発表標題 Rhゼオライト上でのメタン選択酸化反応における 活性点ダイナミクスの重要性
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小川敬太郎・織田晃・沢邊恭一・薩摩篤
2. 発表標題 Cu-AEIゼオライト上で起る低温NH <sub>3</sub> -SCR機構の分光イメージング
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akira Oda, Hiroe Kozai, Kyoichi Sawabe, Atsushi Satsuma, Takahiro Ohkubo, Yasushige Kuroda
2. 発表標題 Dynamics, Geometry, and Electronic State of Single Ag(I) Site in MFI Zeolite Efficient for Xe Adsorption/Separation
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 織田晃・香西裕恵・沢邊恭一・薩摩篤・大久保貴広・黒田泰重
2. 発表標題 室温、低圧下でXe固定を可能とする原子状Ag+イオン: 実験と理論によるAgMFIのサイト動態とXe吸着能との相関解明
3. 学会等名 第37回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小川敬太郎・織田晃・沢邊恭一・薩摩篤
2. 発表標題 Cuゼオライト細孔内でNH <sub>3</sub> -SCR反応中に生じる活性点-基質ダイナミクスの分光学的イメージング解析
3. 学会等名 第37回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村田 直哉、堀江 瑞希、織田 晃、薩摩 篤
2. 発表標題 Rh担持ゼオライトを用いたメタン部分酸化反応 第二金属の添加によるメタノール選択率の制御
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀江 瑞希、村田 直哉、織田 晃、薩摩 篤
2. 発表標題 RhCl <sub>3</sub> 溶融塩を用いたイオン交換法によって得られたRh-MFI上でのメタンから酢酸への選択酸化
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 織田晃・堀江瑞希・村田直哉・ 沢邊恭一・薩摩篤
2. 発表標題 Rh含有ゼオライトを用いたメタンからC <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> 化合物への選択的部分酸化
3. 学会等名 石油学会 第63回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永田 武史・織田 晃・薩摩 篤
2. 発表標題 -MnO <sub>2</sub> 担持Pt触媒上での低温CO酸化
3. 学会等名 函館大会（第51回石油・石油化学討論会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 壺橋 里紗、織田 晃、山本 悠太、薩摩 篤
2. 発表標題 Mn固溶TiO <sub>2</sub> 担体を用いたRuO <sub>2</sub> エピタキシャル層の酸化活性制御
3. 学会等名 函館大会（第51回石油・石油化学討論会）
4. 発表年 2021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
---------	---------