

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14539

研究課題名（和文）ポリオキソメタレートを経盤とした μ -オキソ構造の電子制御と選択酸化反応への応用研究課題名（英文）Control of electronic structure of μ -oxo based on polyoxometalates and its application to selective oxidation reactions

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） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、欠損型ポリオキソメタレートを鑄型として複数の μ -オキソ構造を有する金属多核活性点を設計し架橋酸素の反応性を制御することで、酸素によるメタン選択酸化を行った。1原子単位で構造を制御して狙った μ -オキソ構造を有する金属多核活性点を設計したポリオキソメタレート触媒を酸化物に高分散に担持することによって、非常に高分散なFe- μ -oxo構造が形成することを見出した。高分散なFe- μ -oxo構造においては、バルク酸化物の格子酸素を介して主に進むMars-van Krevelen機構ではなく、酸素を直接活性化するメカニズムであることが示唆され、架橋酸素の反応性の制御に関する一つの方策を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、1原子単位で構造を制御して狙った μ -オキソ構造を有する金属多核活性点を設計したポリオキソメタレート触媒を酸化物に高分散に担持することによって、非常に高分散なFe- μ -oxo構造の形成やメタン選択酸化における触媒特性を調べた。前駆体であるポリオキソメタレート中の鉄の核数が小さいほど目的の架橋酸素が効率よく形成することを見出し、メタン選択酸化活性が高い架橋酸素を豊富に有する触媒設計指針が得られた。メタン酸化は生成物の反応性が原料よりも高いために反応の制御が難しく工業化が難しい。本触媒系はこの問題を解決する一助になると考えられるため、社会的に意義深い成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：In this study, multiple μ -oxo structures were designed using lacunary polyoxometalates as molecular templates to create metal multinuclear active sites. By controlling the reactivity of the bridging oxygen, selective oxidation of methane by oxygen was achieved. Iron-containing polyoxometalate catalysts, specifically those with fewer nuclei, were designed to have the targeted μ -oxo structures by controlling at the atomic level and were highly dispersed on oxides. It was found that this method resulted in the formation of highly dispersed Fe- μ -oxo structures. In these highly dispersed Fe- μ -oxo structures, the reaction mechanism supposed to involve the direct activation of oxygen, rather than the Mars-van Krevelen mechanism, which primarily proceeds through lattice oxygen in bulk oxides. This strategy establishes one approach for controlling the reactivity of bridging oxygen.

研究分野：触媒化学

キーワード：メタン 選択酸化 ポリオキソメタレート サブナノクラスター 酸化鉄

1. 研究開始当初の背景

メタンは天然ガスに含まれており、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ることから、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、低級アルカンなどの難反応性低分子の化学的転換に注目している。しかしメタン等の難反応性低分子について、有用な含酸素化合物の直接合成プロセスは報告例がほとんどなく、安価な分子状酸素を用いる触媒プロセスに適用可能な活性点(金属- μ -オキソ構造)構築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。

メタン選択酸化の難しさは C-H 結合の活性化であり、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」の手法で反応させてきた。一方、このような過酷な条件下では触媒上にオキソラジカルなどの非常に反応性が高い活性点が高密度に発生し生成物の逐次酸化を抑制することが難しい。そこで、分子状酸素から反応性がマイルドな活性酸素種や μ -オキソラジカルを制御しながら作ることができる、 μ -オキソ構造を有する酸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)触媒を用いた酸化反応はいくつか報告されているが、過酸化水素や亜酸化窒素のような高価な酸化剤が必要であり、工業化の観点からも安価な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、活性酸素種や μ -オキソラジカルを精密に制御可能な活性点構造の学理の究明が必要である。そこで、反応性や活性点分布が高度に制御された μ -オキソ構造を有する金属置換 POM 触媒による選択酸化反応は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、「欠損型ポリオキシメタレートを鋳型として複数の μ -オキソ構造を有する金属多核活性点を精密に設計し、架橋酸素の反応性を制御することで、メタンの分子状酸素による選択酸化」を目的とする。架橋酸素の反応性を制御した μ -オキソ構造を有する金属置換ポリオキシメタレート触媒を精密に設計し、酸化物担体に担持することで基質のアクセスを改善し高効率な固体触媒としての機能を創出する。従来型のバルク酸化物触媒や金属担持触媒とは一線を画した、反応性や活性点分布が高度に制御された μ -オキソ構造を有する金属置換ポリオキシメタレート触媒による選択酸化反応を確立させ、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)メタン選択酸化(523–623 K での活性発現)に有効な POM 触媒の開発

POM 触媒の骨格構造、カウンターカチオンや反応前処理による活性点近傍の電子状態の変化が選択酸化反応に対する触媒特性にどの程度影響するか明らかにする。また、X 線や分光学的手法による触媒のキャラクタリゼーション (反応雰囲気中) を通じてこれら物性の変化を詳細に明らかにし、触媒設計指針の構築・高性能触媒の設計に繋げる。

(2) 上記で見出した POM 触媒の高比表面積化、高機能化による触媒機能の向上

異種金属置換による複合的な活性点の設計や POM を酸化物担体に担持すること、無機リンカー(K, Ba, Cs など)との複合化によるポーラス構造の構築によって高比表面積化や高機能化を検討する。また、様々な反応条件 (温度や原料ガス分圧など)を変えた試験を行い、本触媒系の μ -オキソ構造におけるメタン酸化の反応機構 (酸素の活性化機構)を明らかにする。

4. 研究成果

以前、鉄導入ポリオキシメタレート(POM)を前駆体として SiO₂ に担持した触媒(Fe₂/SiO₂)が 600 °Cのメタン酸化条件下で熱安定な酸化鉄サブナノクラスターを形成することを見出した (*Appl. Catal. B* 2022, 314, 121420)。またこの熱安定性は生成した酸化鉄サブナノクラスターが欠損型 POM 由来の酸化タンゲステン中に分散することで達成されることを示した。Fe₂/SiO₂ はメタン転化率 2.3%において CO₂ 選択率は 13%という低い値であったが、ホルムアルデヒドと CO は同程度の選択率で生成していた。さらに μ-オキソ構造を制御しホルムアルデヒドから CO への逐次酸化を抑制するために必要な触媒設計の指針を検討した(図 1)。まず鉄以外の金属や様々な鉄と異種金属で μ-オキソ構造を形成する POM 前駆体や担体を用いて、メタン酸化活性の比較を行った。さらにホルムアルデヒドの熱分解・酸化試験によって、600 °Cでは気相でホルムアルデヒドが CO および水素へと分解しており、SiO₂ がその分解を抑制することを明らかにした。また *in situ* DRIFT 試験によってその HCHO 分解抑制メカニズムを明らかにした (*Catal. Sci. Technol.* 2023, 13, 4744–4752)。

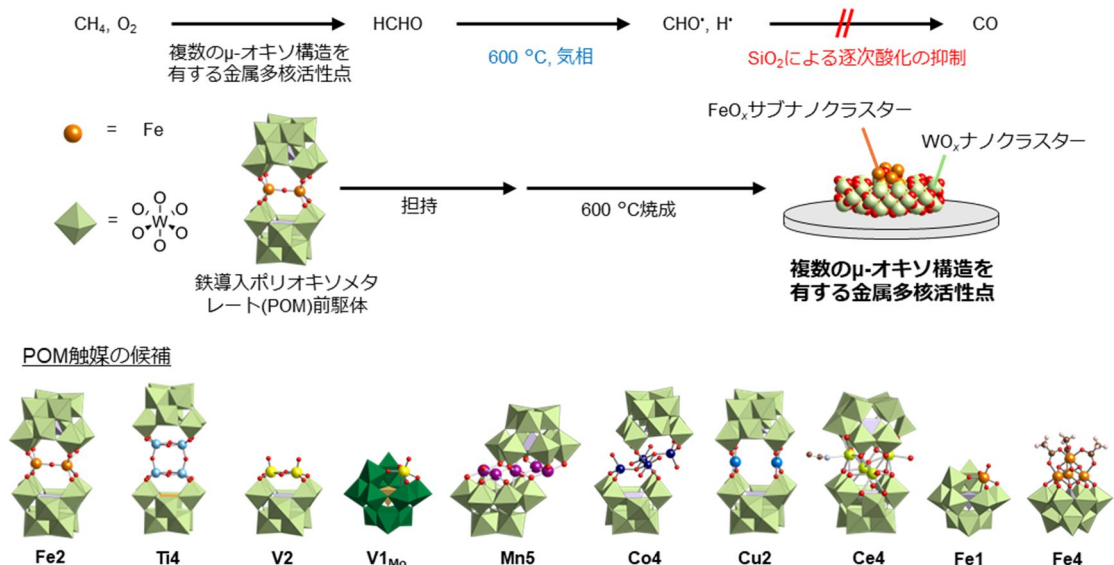


図1. ポリオキシメタレート触媒を用いた複数のμ-オキソ構造を有する金属多核活性点の設計とメタン酸化への応用

初めに様々な POM の TBA 塩を SiO₂ 上に担持、焼成した触媒を用いて、600 °C・常圧におけるメタン酸化活性を比較した(表 1, entries 1–8)。Ti₄, V₂, V₁Mo, Cu₂, Ce₄ を前駆体とした触媒では Fe₂/SiO₂ と比較してメタン転化率が低かった(表 1, entries 1–6)。バナジウム、モリブデン、銅の酸化物を活性点としたホルムアルデヒド合成触媒は多数報告されているが、POM の TBA 塩を前駆体とした担持触媒では Fe₂ の方が高い活性を示した。特に Ce₄/SiO₂ ではホルムアルデヒドはほとんど生成せず、CO₂ への完全酸化が主として進行した(表 1, entry 8)。一方で Fe₂/SiO₂, Mn₅/SiO₂, Co₄/SiO₂ は比較的高いメタン転化率を示したが、Mn₅/SiO₂ と Co₄/SiO₂ では Fe₂/SiO₂ と比較して CO と CO₂ への逐次酸化がより進行した(図 1, entries 1, 7, 8)。鉄の場合は粒子サイズの小さいクラスターや単原子サイトではメタンからホルムアルデヒドへの転換が効率的に進行することが報告されているが、コバルトやマンガンではナノクラスターであってもバルク酸化物に近い強い酸化力を持つことが示唆された。以上の結果から様々な 3d 金属およびセリウムを導入した POM を前駆体とした担持触媒の中では Fe₂/SiO₂ が最も高いホルムアルデヒド収率を示すことを明らかにした。

表1. 種々のポリオキシメタレートを前駆体に用いた触媒によるメタン酸化活性

Entry	Catalyst	Conv. [%]		Sel. [%]		Yield [%]
		CH ₄	HCHO	CO	CO ₂	HCHO
1	Fe2/SiO₂	1.4	41	45	14	0.57
2	Ti4/SiO₂	0.40	82	5	13	0.33
3	SiV2/SiO₂	0.44	55	27	18	0.24
4	V1_{Mo}/SiO₂	0.52	63	22	15	0.33
5	Mn5/SiO₂	0.97	25	45	30	0.24
6	Co4/SiO₂	1.4	22	52	26	0.30
7	Cu2/SiO₂	0.69	47	27	26	0.33
8	Ce4/SiO₂	0.56	n.d.	66	34	-

Reaction conditions: supported 10wt% POM catalyst (100 mg), CH₄:O₂:Ar = 2:1:7, 50 mL·min⁻¹, 1 atm, 600 °C.

次に核数や構造の異なる鉄導入 POM や異種金属と μ-オキソ構造を形成する前駆体を担持した触媒のメタン酸化活性を 600 °C・常圧の反応条件で比較した(表 2, entries 1–8)。鉄導入数の異なる POM 前駆体から調製した担持触媒の中では Fe1/SiO₂ と Fe2/SiO₂ はそれぞれ 0.73%, 0.57% という高い HCHO 収率を示した(表 2, entries 1, 2)。一方で Fe4/SiO₂ ではメタン転化率は 3% という比較的高い値であったが、ホルムアルデヒド選択率は 11% という低い値であり HCHO 収率も 0.33% であった(表 2, entry 3)。鉄担持量(wt%) を Fe4/SiO₂ と揃えた 35Fe2/SiO₂ では CO₂ 選択率は Fe4/SiO₂ よりも低い値を示した(表 2, entry 4)。また鉄の含有量を揃えた条件で鉄と異種金属(亜鉛、ニッケル、コバルト)の μ-オキソ構造を形成する前駆体を用いた場合、ホルムアルデヒドの収率は Fe2 と比較して減少した(表 2, entry 5–7)。よって Fe-μ-オキソ構造が最もホルムアルデヒド生成に有効な活性点であることが示唆される。さらに Fe2 のアニオン構造の熱安定性を高めるためにセシウムにカチオン交換した Cs-Fe2/SiO₂ を調製し、同条件でメタン酸化活性を評価した。Cs-Fe2/SiO₂ は Fe2/SiO₂ と比較して低い転化率(0.67%) を示した(表 2, entries 1, 8)。有機カチオンである TBA の塩を前駆体に用いることで基質がアクセスしやすいことが示唆される。

表2. 種々のFe-POMを前駆体に用いた触媒によるメタン酸化活性

Entry	Catalyst	Fe [wt%]	Conv. [%]		Sel. [%]		Yield [%]
			CH ₄	HCHO	CO	CO ₂	HCHO
1	Fe1/SiO₂	0.16	1.4	54	33	13	0.73
2	Fe2/SiO₂	0.17	1.4	41	45	14	0.57
3	Fe4/SiO₂	0.63	3.0	11	62	28	0.33
4 ^[a]	Fe2/SiO₂	0.62	1.9	29	58	13	0.55
5	Fe2Zn2/SiO₂	0.16	1.1	45	40	15	0.49
6	Fe2Ni2/SiO₂	0.16	0.60	41	43	16	0.24
7	Fe2Co2/SiO₂	0.16	0.98	50	39	11	0.49
8	Cs-Fe2/SiO₂	0.18	0.67	73	20	7	0.49

Reaction conditions: supported 10wt% POM catalyst (100 mg), CH₄:O₂:Ar = 2:1:7, 50 mL·min⁻¹, 1 atm, 600 °C. [a] 35wt%.

次にホルムアルデヒドの熱分解・酸化試験を行った。まず Ar で希釈した HCHO を 600 °C に加熱した反応炉に流通し、生成物の組成を定量した(図 2)。まずブランク条件では 85% のホルムアルデヒドが分解し CO および水素が生成した。次に SiO₂ を用いて反応した場合は触媒ブランクと比較してホルムアルデヒドの熱分解が抑制された。一方で Al₂O₃ を用いて反応した場合は触媒ブランク条件と比較して熱分解が促進された。次に 10% O₂/Ar 雰囲気下ではブランク条件でホルムアルデヒドは完全に酸化された。一方で SiO₂ を用いて反応した場合ブランク条件と比較して HCHO の酸化は抑制された。また Fe2/SiO₂ を用いて反応した場合も触媒ブランク条件と比較して HCHO の酸化が抑制された。以上からメタン酸化では SiO₂ の HCHO 酸化抑制効果によって高い HCHO 収率を達成したことが明らかとなった。

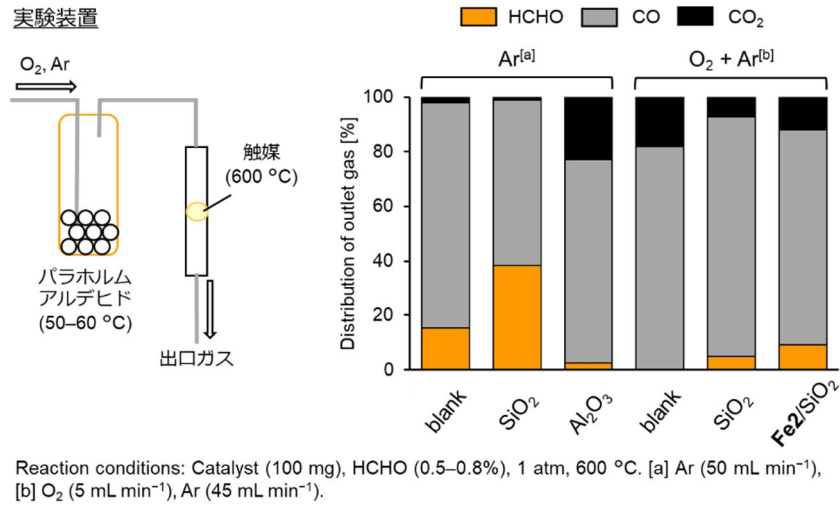
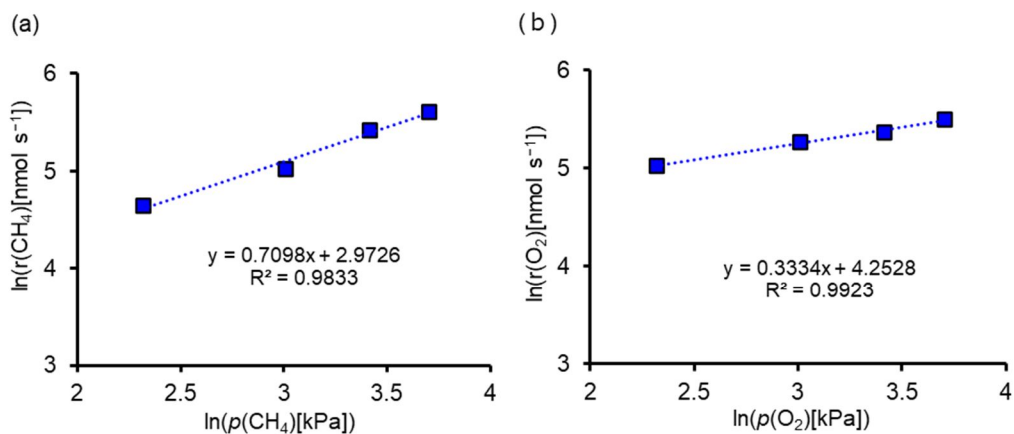


図2. 種々の担体や触媒のホルムアルデヒド熱分解・酸化活性

最後に、鉄導入ポリオキシメタレート(POM)を前駆体として SiO₂ に担持した触媒 (Fe₂/SiO₂)に存在する μ-オキシ構造におけるメタン酸化の反応メカニズムを検討した。そこで原料ガス分圧変化試験を行い、反応次数を算出したところ、メタンに 0.7 次、酸素に 0.3 次であった(図 3)。Mars-van Krevelen 機構でメタン酸化が進行すると知られているリン酸鉄触媒(*Catal. Sci. Technol.* 2021, 11, 6987–6998)や酸化バナジウム触媒(*Appl. Catal. A* 2019, 577, 44–51)では酸素の反応次数がほとんど 0 であることから、本触媒系における Fe-μ-オキシ構造では、Mars-van Krevelen 機構でメタン酸化が進行したのではなく、酸素が直接活性化されたことが示唆される。以上により、SiO₂ 上に高分散に存在する Fe-μ-オキシ構造によってメタン選択酸化が高度に制御されていると結論付けた。また、反応性や活性点分布が高度に制御された μ-オキシ構造を有する鉄導入ポリオキシメタレートを前駆体に用いた担持触媒は、メタン酸化のような高難度選択酸化の選択性制御に対する解決策の一つであることを本研究によって見出した。



Reaction conditions: supported 10wt% catalyst (100 mg), 50 mL · min⁻¹, 1 atm, 600 °C.

図3. Fe₂/SiO₂触媒における分圧変化試験, (a) CH₄分圧, (b) O₂分圧

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Suzuki Takaaki, Yabe Tomohiro, Wachi Keiju, Yonesato Kentaro, Suzuki Kosuke, Yamaguchi Kazuya	4. 巻 9
2. 論文標題 Creation of Highly Dispersed Supported Polyoxometalate Cesium Salts via Cation Exchange from Alkylammonium Salts on Supports	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 e202200428
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.202200428	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 Wachi Keiju, Yabe Tomohiro, Suzuki Takaaki, Yonesato Kentaro, Suzuki Kosuke, Yamaguchi Kazuya	4. 巻 13
2. 論文標題 Role of polyoxometalate precursors and supports in the selective oxidation of methane into formaldehyde using supported metal oxide subnanocluster catalysts	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 4744 ~ 4752
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CY00750B	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5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

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 高難度気相酸化反応を指向した担持ポリオキソメタレートセシウム塩触媒の開発
3. 学会等名 第64回年会（第70回The Japan Petroleum Institute研究発表会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomohiro Yabe, Keiju Wachi, Takaaki Suzuki, Kentaro Yonesato, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Selective oxidation of methane catalyzed by supported iron oxide subnanoclusters prepared from a diiron-introduced polyoxometalate precursor
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takaaki Suzuki, Tomohiro Yabe, Keiju Wachi, Kentaro Yonesato, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Development of thermally stable highly dispersed supported polyoxometalate cesium salts
3. 学会等名 長野大会 (第52回石油・石油化学討論会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木崇哲、矢部智宏、和知慶樹、米里健太郎、鈴木康介、山口和也
2. 発表標題 熱安定性を有する高分散担持ポリオキソメタレートセシウム塩の開発
3. 学会等名 第131回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takaaki Suzuki, Tomohiro Yabe, Keiju Wachi, Kentaro Yonesato, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Creation of Highly Dispersed Supported Polyoxometalate Cesium Salts
3. 学会等名 The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2023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
---------	---------