

報道解禁日時

4月28日24時（日本時間）

令和3年4月27日

報道機関 各位

国立大学法人 電気通信大学

「触媒通念を超える新型アンモ酸化触媒の開発に成功」

—通念に縛られない元素選択と触媒開発指針を提供—

1 研究発表者：

岩澤 康裕（電気通信大学 燃料電池イノベーション研究センター センター長・特任教授
（兼）情報理工学研究科 基盤理工学専攻 特任教授）

共同研究者：電気通信大学 基盤理工学専攻・燃料電池イノベーション研究センター
アチャリヤ シャンカ、ゴーシュ シルピ、吉田 祐介、金子 拓真（特任助教）
東京大学准教授・電気通信大学客員准教授
佐々木 岳彦

2 発表雑誌（予定）：

アメリカ化学会 *ACS Catalysis*（インパクトファクター：12.35）

査読修正最終版論文を投稿済み

論文タイトル

“Unprecedented Catalysis of Cs⁺ Single Sites Confined in Y Zeolite Pores for Selective C_{sp3}-H Bond Ammoxidation: Transformation of Inactive Cs⁺ Ions with a Noble Gas Electronic Structure to Active Cs⁺ Single Sites”

3 研究経費：

科学研究費、基盤校費

4 研究の背景と概要

4-1 研究の背景

エネルギー・資源が乏しく自然災害多発の我が国にとって、持続的社會を保障する科学技術のたゆまぬ発展が必須であり、特に自動車などと並んで我が国の発展を先導する化学産業（化学プロセス）の競争力強化が必要であり Society5.0 の要でもある。人類社會に必要な物質・製品などを合成する化学プロセスを実現するための触媒の開発は恒常的に為されなければならないが、化学プロセスの大部分を担う固体触媒では、依然として踏襲的な非効率な触媒開発と過去の設計指針のもとに触媒探索が行われており、時

間もかかり、競争力の劣化に繋がっている。最近の AI を利用した触媒開発も過去のデータと通念の指針に囚われており実効性があがっていないのが現状といえる。そのため、固体触媒の開発は多くの意味で壁に当たっている。新奇な科学インプットが必要である。

触媒開発の通念として、酸化触媒作用に活性な触媒材料は適切な酸化還元性質を持ち、適度な強さの金属-酸素結合を持つ、V, Cr, Mo などの遷移金属の酸化物などが使われてきて、酸性・塩基性を示すゼオライトやアルカリ金属酸化物などは異性化反応、分解反応、アルドール反応など酸塩基触媒作用を進める触媒であり、互いに代替できない。それらの触媒作用のメカニズムも全く異なっている。すなわち、酸化還元性能を持たない酸塩基触媒はそれ自身が酸化還元触媒作用を効率的に進めることはできないと言われてきた。

しかし、エネルギー・資源に乏しい我が国においては特に、従来の通念に囚われた触媒材料開発に制限されてしまうことは得策ではないし世界を先導するイノベーションは生まれまいであろう。

4-2 研究の概要

反応的に不活性な希ガスであるキセノン (Xe) と同じ電子構造を持つセシウムイオン (Cs^+) は、それ自身はアンモ酸化反応を選択的に触媒することは全く無い不活性なものである。本研究では、工業的に活性な複合金属酸化物触媒の性能を凌駕するほどの優れたアンモ酸化触媒作用 (メチル基などの C-H 結合を C-N 結合に変換する) を示す、Y 型ゼオライトの細孔内に Cs^+ イオンを固定化した Cs^+ シングルサイト/Y 触媒の開発に成功した。

トルエン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) のような芳香族炭化水素のメチル基をニトリル基に変換する反応、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 3/2 \text{O}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + 3 \text{H}_2\text{O}$ 、で代表されるアンモ酸化反応は高性能ラバー、高分子、分子エレクトロニクス、医薬品、農薬などの合成に使われるニトリル化合物の合成に使われる重要な工業プロセスである。 Cs^+ シングルサイト/Y 触媒は、トルエンの転化率 94.6%、ベンズニトリル ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) 選択率 98.0% と非常に高い性能を示す。また、他の芳香族炭化水素類のアンモ酸化反応にも高い活性を示す。

優れた触媒作用を示す Cs^+ シングルサイト/Y 触媒の構造と電子状態は、DFT 理論計算、X 線吸収分光、電子顕微鏡、昇温脱離法、X 線回折、X 線蛍光分析などにより明らかにした。

特に、DFT 理論計算による検討から、 Cs^+ イオンが 3 つの Cs-O 結合を形成してゼオライト細孔表面に固定化されることにより、 Cs^+ イオンの HOMO (最高占有軌道) の性質が大きく変わり、HOMO と LUMO (最低非占有軌道) のエネルギー差が減少し、不活性であった Cs^+ イオンが酸化活性を持つ Cs^+ シングルサイト触媒に転換することを明らかにした。従来の触媒通念と常識では不活性とされていた Cs^+ イオンを適切なゼオライトの細孔内に固定化することにより、大きなサイズの Cs^+ イオンが反応プラットフォームを提供することで、アンモ酸化反応を著しく加速する新奇触媒現象が生まれ、従来のアンモ酸化触媒作用とは全く異なる反応メカニズムが生み出されることを見出した。

本研究は、通念や常識に縛られない発想による触媒設計開発の可能性を広げ、触媒科学技術に新たな展開を切り開いた。

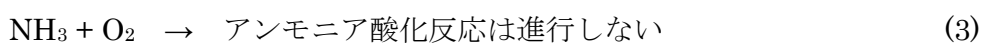
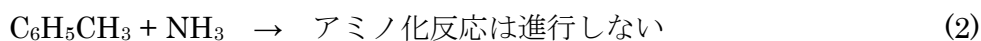
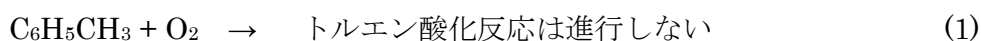
5 成果の内容

(1) 我々は、反応的に不活性な希ガスであるキセノン (Xe) ガスと同じ電子構造を持つセシウムイオン (Cs^+) が、それ自身は酸化反応やアンモ酸化反応などの選択的酸化反応を触媒することは全く無い不活性なものであるが、工業的に活性な従来の複合金属酸化物触媒の性能を凌駕するほど優れたアンモ酸化触媒作用を示す、 Cs^+ シングルサイト/Yゼオライト触媒の開発に成功した。科学的な発見に加えて、 Cs^+ イオンの固定化は、誰にでも容易にできるイオン交換法によりできることから工業的にも大きな利点がある。

(2) 従来の触媒通念と常識では不活性とされていたアルカリ金属イオンを適切なゼオライトの細孔内に固定化することにより、アンモ酸化反応を著しく加速する新奇触媒現象が生まれることを見出した。ZSM-5 やモルデナイトなど他のゼオライトを用いた触媒は活性が乏しい。

(3) Cs^+ シングルサイト/Y触媒は、トルエンなどのメチル(CH_3)基のC-H結合をC-N結合に変換するアンモ酸化反応(ニトリル合成反応)に高い活性を示す。トルエン($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)などの芳香族炭化水素のメチル基をニトリル基に変換するアンモ酸化反応(下記の式(4))は、高性能ラバー、高分子、分子エレクトロニクス、医薬品、農薬などの合成に使われるニトリル化合物を合成するための重要な工業プロセスである。

(4) Cs^+ シングルサイト/Y触媒は以下の特徴を持つことが分かった。従来の触媒では極めて珍しい現象である。すわなち、本触媒上ではトルエンの酸化(式(1))もアンモニアによるアミノ化(式(2))も反応しない。また、アンモニアと酸素も反応しない(式(3))。式(1) - (3)のように2成分で何も起こらないのに、式(4)のように3成分が存在するとトルエンから選択的にベンズニトリル($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$)が合成される。



(5) 成果1の表に記載したように、 Cs^+ シングルサイト/Y触媒は、トルエンの転化率94.6%、ベンズニトリル選択率98.0%と非常に高い性能を示す。また、式(3)が進まないことからアンモニアの過剰消費が抑制される特徴もあることを明らかにした。

(6) 成果1の表にあるようにYゼオライトと同じ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成比をもつシリカアル

ミナの表面上の Cs^+ はアンモ酸化反応が全く進行せず、 Cs^+ がゼオライト細孔内に束縛されることにより活性が発現することになる。トルエン転化率あるいはベンゾニトリル選択率に対するアルカリ金属イオン/Y 触媒とアルカリ土類金属イオン/Y 触媒のイオン半径の関係をみると、成果 2 の図に示すように、イオン半径が 0.14 nm より大きくなると急激に活性が増加し、特に Cs^+ (0.334 nm 直径) が高い活性と選択性を示す。一方、 Cs^+ が存在するゼオライト細孔のサイズと構造により触媒性能が著しく変わる。すなわち、 Cs^+ シングルサイト/Y 触媒の高性能は、 Cs^+ の大きなイオンサイズと Y ゼオライトの細孔構造によって生まれることが結論された。

(7) Cs^+ シングルサイト/Y 触媒はトルエン以外にも芳香族炭化水素のニトリル化にも高い触媒活性を示すことを見出した。

(8) 優れた触媒作用を示す Cs^+ シングルサイト/Y 触媒の構造と電子状態は、DFT 理論計算、放射光 X 線吸収分光、電子顕微鏡、昇温脱離法、X 線回折、X 線蛍光分析などにより明らかにした。

(9) 成果 3 に、DFT 理論計算によって得られた Y ゼオライト細孔内における Cs^+ イオンの配位構造を示す (図の A)。 Cs^+ イオンの電子構造は、3 つの Cs-O 結合を形成して細孔表面に担持されることにより、HOMO (最高占有軌道) の性質が大きく変わり、HOMO と LUMO (最低非占有軌道) のエネルギー差が 13.100 eV から 4.7115 eV へ減少し、不活性であった Cs^+ イオンが酸化活性を持つ Cs^+ シングルサイト/Y 触媒に転換する (成果 4)。また、成果 3 (図の B) に触媒反応の開始であるトルエン、酸素、アンモニアの 3 分子吸着状態を示す。3 分子が一つの金属イオンに吸着 (配位) するためにはイオンのサイズが大きすぎないと不可能であり、0.14 nm 以上のイオン半径が必要であり、0.167 nm のイオン半径を持つ大きな Cs^+ が一番高い触媒作用を示す。

(10) 実際にどのようにトルエンのアンモ酸化反応が進行するかを DFT 理論計算で明らかにした (成果 5)。大きな Cs^+ が 3 分子会合プラットフォームを提供することで触媒作用が可能となっている。成果 5 の触媒作用メカニズムで明らかのように、従来型の酸化還元触媒作用では活性点の酸化・還元とカップルして反応が進むのに対し、 Cs^+ の酸化還元は全く起こらず、また、従来型の酸塩基触媒作用に必要な酸性も塩基性も示さず、従来のどちらの反応機構とも異なる新しいメカニズムによりアンモ酸化触媒作用が高い選択性 (98%) で進行することを明らかにした。

(11) 本研究は、通念や常識に縛られない発想による触媒設計開発の可能性を広げ、触媒科学技術に新たな展開を切り開いた。

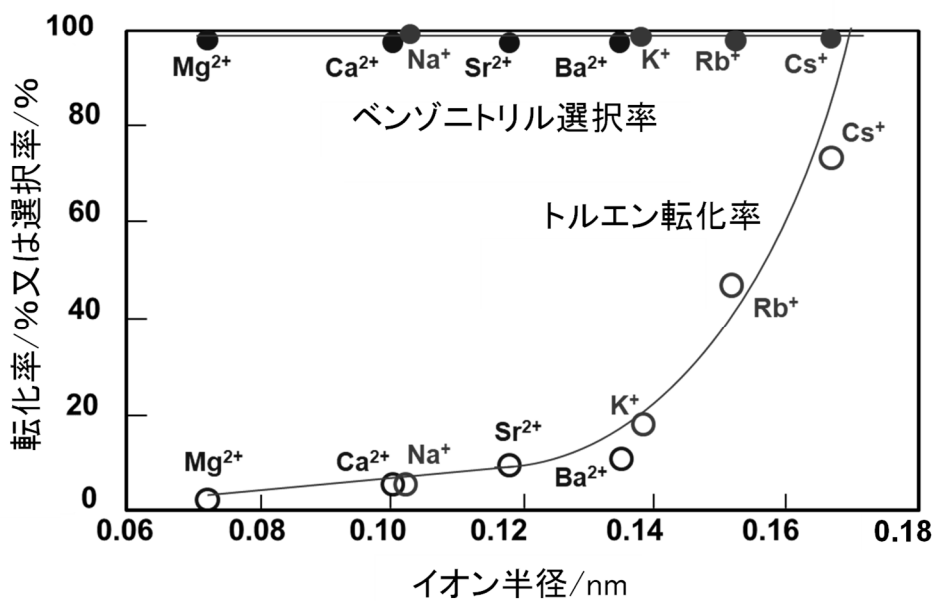
成果 1 種々の担持アルカリイオン触媒でのトルエンのアンモ酸化反応 (623 K) .

Cs⁺シングルサイト/Y ゼオライト触媒は、アルカリイオン触媒で初めて選択アンモ酸化活性を示す触媒であり、温和な反応条件で従来の工業的な複合遷移金属酸化物触媒を凌駕するほどの優れたベンゾニトリル合成収率を示す。

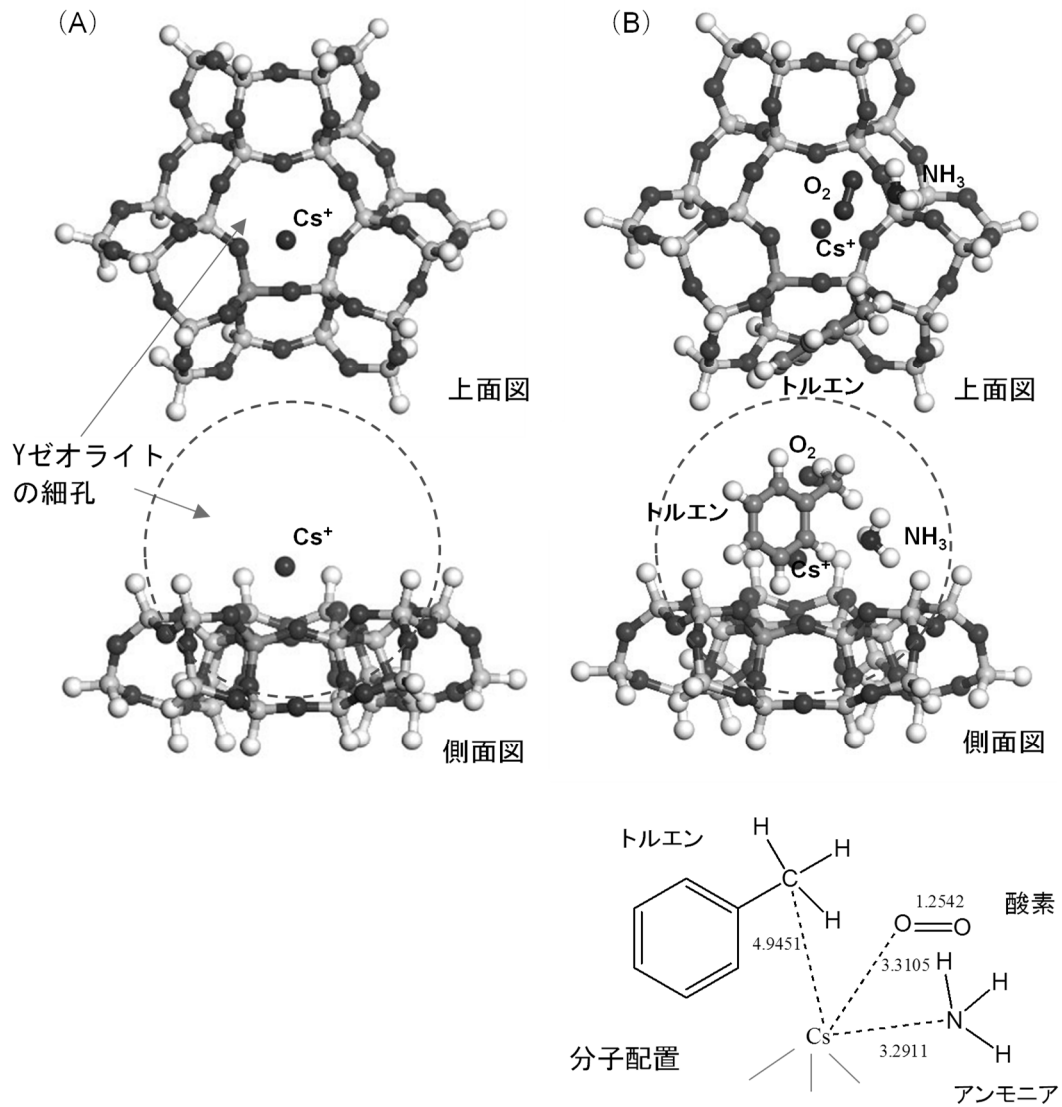
触媒 (0.2 g)	トルエン 転化率/%	ベンゾニトリル 選択率/%
Y ゼオライト	0	0
Na ⁺ (2 wt%)/Y	4.9	98.9
K ⁺ (2 wt%)/Y	17.6	98.5
Rb ⁺ (2 wt%)/Y	47.1	98.1
Cs ⁺ (2 wt%)/Y	77.1	98.5
Cs ⁺ (2wt%)/Y (0.4 g)	94.6	98.0
Cs ⁺ (2 wt%)/β ゼオライト	31.3	97.3
Cs ⁺ (2 wt%)/ZSM-5 ゼオライト	1.0	79.3
Cs ⁺ (2 wt%)/モルデナイト	1.0	86.1
Cs ⁺ (2 wt%)/ハイドロタルサイト	0.2	0
Cs ⁺ (2 wt%)/シリカアルミナ	0.03	0

反応条件： トルエン/O₂/NH₃/He= 0.20/1.0/1.8/5.0 (mL min⁻¹)

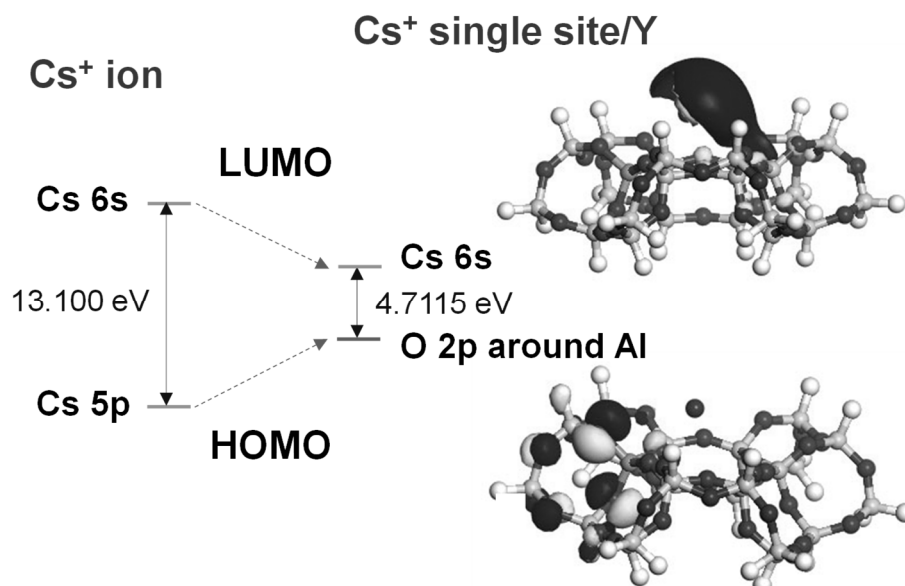
成果 2 トルエン転化率或いはベンゾニトリル選択率に対するアルカリ金属イオン/Y とアルカリ土類金属イオン/Y 触媒 (0.2 g) のイオン半径の関係. イオン半径が 0.15 nm より大きくなると急激に活性が増加し、特に Cs⁺が高い活性と選択性を示す.



成果3 DFT 理論計算による Cs⁺イオンの Y ゼオライト細孔内の担持位置 (A) とトルエン、酸素、アンモニアの 3 分子が Cs⁺上に吸着した状態 (触媒反応の開始) (B) を示す (ball-stick model 図と分子配置図) .

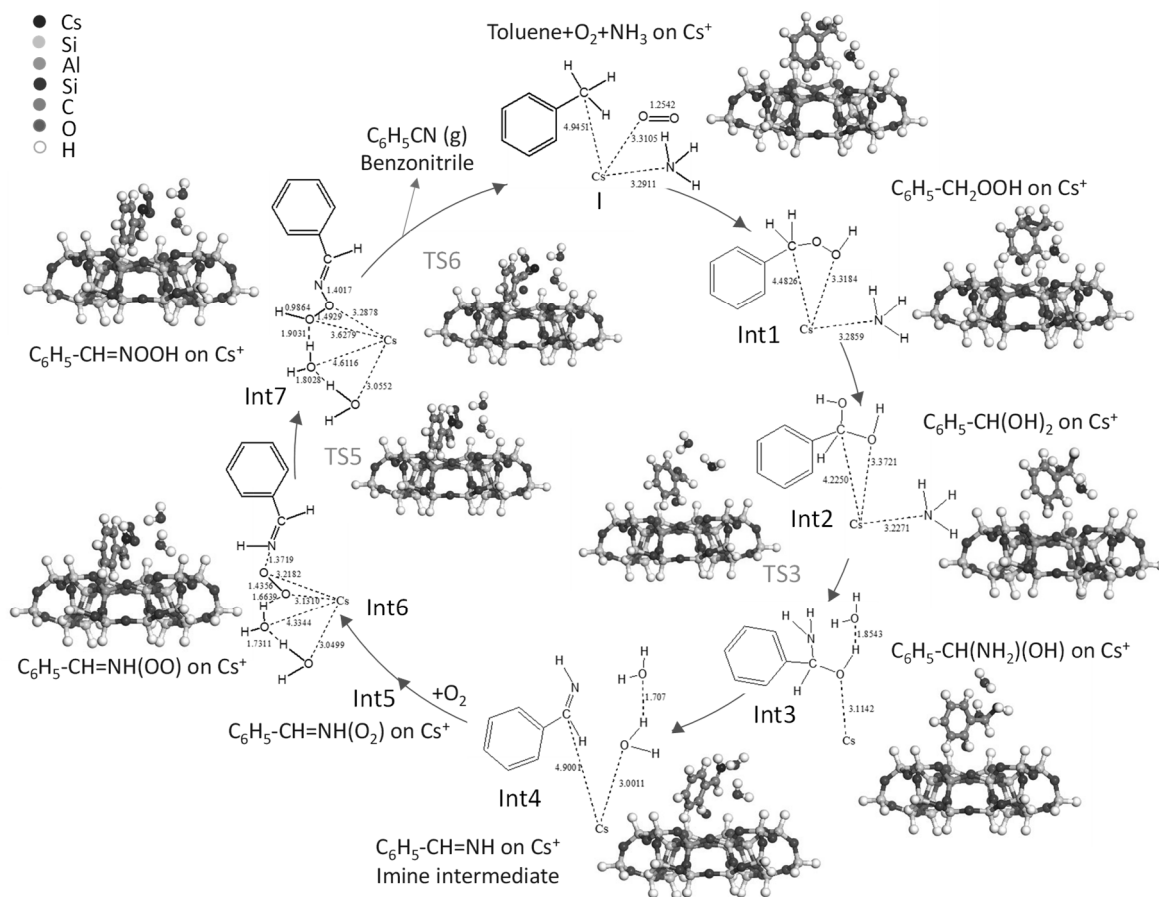
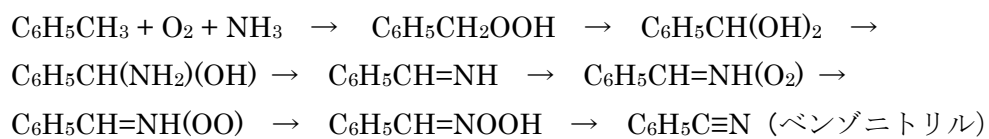


成果 4 DFT 理論計算による Cs⁺イオンと Cs⁺シングルサイト/Y 触媒の最高占有軌道 (HOMO) と最低非占有軌道 (LUMO) およびモデル構造図 (Ball-stick model 図) を示す.



成果 5 DFT 理論計算による Cs⁺シングルサイト/Y 触媒によるトルエンのアンモ酸化触媒メカニズム. I: 最初の 3 分子吸着状態. Int: 反応中間体. TS: 遷移状態.

下図に示されるように触媒反応ステップは次のように進む。



6 本リリースに関するお問い合わせ先

<研究に関すること>

国立大学法人電気通信大学 燃料電池イノベーション研究センター長・特任教授 岩澤康裕

TEL: 042-443-5921 MAIL: iwasawa@pc.uec.ac.jp

<報道に関すること>

国立大学法人電気通信大学 総務企画課広報係

TEL: 042-443-5019 FAX: 042-443-5887 MAIL: kouhou-k@office.uec.ac.jp