

平成 30 年 11 月 1 日

若手研究者海外挑戦プログラム報告書

独立行政法人 日本学術振興会 理事長 殿

受付番号 201880204

氏名 植田 格弥

(氏名は必ず自署すること)

若手研究者海外挑戦プログラムによる派遣を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。
なお、下記記載の内容については相違ありません。

記

1. 派遣先: 都市名 マサチューセッツ州・ケンブリッジ (国名 アメリカ合衆国)
2. 研究課題名 (和文) : 種々の結晶構造を有する鉄酸化物触媒の酸化還元挙動のその場観察
3. 派遣期間: 平成 30 年 6 月 28 日 ~ 平成 30 年 10 月 2 日 (92 日間)
4. 受入機関名・部局名: マサチューセッツ工科大学
5. 派遣先で従事した研究内容と研究状況 (1/2 ページ程度を目安に記入すること)

卑金属酸化物は炭化水素の部分酸化反応触媒として実際の化学プロセスに広く用いられている。炭化水素の部分酸化反応はアルデヒド・オレフィン等、有用な化成品を製造するために重要な反応であるが、完全酸化により生成するCO₂が熱力学的に非常に安定なため、酸化反応を途中で止めて部分酸化物を生成することは容易ではない。省資源・経済性向上のために部分酸化物の収率(活性×選択性)を向上させることは様々な化学プロセスにおける至上命題である。触媒性能を制御するパラメータである記述子を特定することは、近年急速に発達しているマテリアルズインフォマティクスにおいて、高性能な触媒を探索するためには欠かせない。活性の記述子の報告は多くなされているが(J. K. Norskov et al., Phys. Rev. B, 1999, 60, 6146-6156.; Y. Shao-horn et al., Energy Environ. Sci., 2017, 10, 2190-2200.)、選択性の記述子の報告例は非常に少なく、物理的な意味が解明された記述子の報告は皆無である。今回の派遣では、ペロブスカイト型構造を有する金属酸化物触媒のメタノールからホルムアルデヒドへの酸化反応の選択性を決める記述子を解明し、さらにその記述子の物理的要因の解明することを目的とした。

この反応は酸化還元反応であり、触媒の酸化還元性は非常に重要な因子となりうる。そこで、触媒の酸化還元性を決め得るバンド構造を密度汎関数計算・X線分光により求め、それらと各触媒の選択性がどのような相関があるかを調査した。その結果、ペロブスカイト構造のBサイトの金属のdバンド中心位置とフェルミ準位に最も近い空軌道のエネルギー差(Charge-transfer energy: CTエネルギー)が触媒反応の選択性と正の相関があることが明らかになった。さらに中間体であるホルムアルデヒドを用いた反応試験より、CTエネルギーが大きい触媒ほど、ホルムアルデヒドが二酸化炭素へ完全燃焼する活性化障壁が大きいことが分かった。つまり、各触媒のCTエネルギーはアルコールからアルデヒドとアルデヒドから二酸化炭素への反応の活性障壁の大小関係を決めると考えられる。

何故、CTエネルギーが触媒の反応性を決める因子となりうるのかその物理的要因を考察した。炭化水素の酸化反応は基本的に一段階目のC-H開裂が律速とされている。C-H開裂後には触媒上に開裂したHが触媒表面上に残り、触媒中の金属が還元されるため、金属が還元されやすいほどC-H開裂の活性障壁は低下することが分かっている。また、既報の報告により反応物である炭化水素のC-H結合エネルギーの大きさにより、C-H開裂活性化エネルギーの大きさへの触媒の性質の依存度が変わることが明らかになった(E. Iglesia et al., J. Catal., 2016, 120, 16741-16760.)。ホルムアルデヒドとメタノールではC-Hエネルギーが異なるため、それぞれのC-H活性障壁の大小関係は触媒の性質(還元されやすさ)に大きく依存し、選択率が変化すると考えられる。触媒の還元されやすさはCTエネルギーと相関があると考えられるため、CTエネルギーが選択率のパラメータになりうる。この仮説が実験的に正しいことを証明するためには、実際の反応中での金属の還元挙動をその場(in-situ)観察する必要がある。期間内にその場観察実験は行えなかったが、今後も留学先の研究者の方々と連携して、放射光施設でのその場観察X線光電子分光測定により、反応中の金属の酸化還元挙動を観察する予定である。

6. 研究成果発表等の見通し及び今後の研究計画の方向性 (1/2 ページ程度を目安に記入すること)

上述の通り、期間終了後も留学先の研究者が普段から使用している放射光施設にて、その場観察実験を行う予定である。私は直接実験には参加できないが、実験条件の指示、実験結果の解析を担当する。反応雰囲気下でのX線分光測定により金属の価数が変化する挙動を観察し、CTエネルギーと金属の酸化還元性の間に相関があるかを確かめる。すでに記したように、触媒の選択性の記述子の報告例はわずかしがなく、いずれもその物理的要因は分かっていない。選択性が一つのパラメータで記述でき、さらにその要因も解明されれば、学術的に非常に大きなインパクトである。目的が達成され次第、国際学術論文・学会発表を行う予定である。

また、上の記述子の普遍性を確かめるために、他の結晶構造(スピネル型、ルチル型)においても記述子の特定を行う。結晶構造によりバンド構造が変化するため、触媒の反応性にも大きな影響を与えられられる。今までに報告されている選択性の記述子は同じ結晶構造で適用されるものであり、全金属酸化物に普遍的な記述子が見つければよりインパクトの大きな成果となる。バンド構造の計算等は私が担当し、向こうの研究者に触媒調製・反応試験等の実験をお願いする。

7. 本プログラムに採用されたことで得られたこと (1/2 ページ程度を目安に記入すること)

研究室には自分の専門(触媒化学)に関連する分野の研究者が多く在籍していた(計算化学・無機材料合成・電気化学等)。異なる分野のスペシャリスト同士が共同で研究テーマについて話し合う姿が多く見られた。また、講演や学会のために他機関の研究者が頻りに研究室を訪問していたが、その度に共同研究に関するディスカッションを行っていた。常に異なる専門の研究者と協力して新たなテーマを創出しようという姿勢は自分も見習うべきところであり、また、同時にスペシャリティの重要性も実感した。自分も研究を進める上で疎い部分(密度汎関数計算の細かい条件等)に関してはその分野に詳しい学生に助言をもらうなどその恩恵を受けていた。ゼミでも各分野のスペシャリストの最新の研究結果を聴講することができ、普段触れることのない分野の研究の最新の情勢を知ることができた。また、ゼミでは研究発表以外にもより良い論文執筆の書き方・プレゼンテーションの仕方のためのポイントを学生が紹介するなど、研究のアウトプットに焦点をあてた勉強会も開かれていた。自分はこうした類のセミナーは初めてであり、研究生を送っていく上で、有益な知見を得ることができた。

言語面での障壁は渡航前の予想通り大きく、多人数の会話になると中に割って入って、自分の意見を述べるのが難しかった。特に研究室での会話となると、バックグラウンドの違いも加わって、会話自体についていけないことが多々あった。そのため、最初はあまり多くの人と打ち解けることができなかった。そこで、私は休日に遠出をして、外出先で起きたエピソードを皆に向かって話すようにしていた。自分発信の会話となるため、意見を述べる機会は多くなり、自然と皆と打ち解けていくことができた。こうした日常会話および研究における英会話(プレゼンテーションでの質疑応答、実験装置の会社の人とのやりとり)を通して英語でのスピーキング能力に関しては飛躍的に向上したと感じた。

留学先のマサチューセッツ工科大学(MIT)には世界中のあらゆる国の学生が所属しており、計約30か国の人々と会話をする機会があった。食べ物、気候、政治、結婚等に関する話題で盛り上がり、アメリカにしながら世界中の人々の考え方・価値観を聴くことができた。また、日本に興味を持った外国人の方も多く、英語で日本の文化を説明する機会も多かった。他国と比して、日本の優れたところ、奇妙なところは何かを改めて認識することができた。日本から外に出ることで、初めて日本のことを客観的に見つめ直す良い機会となった。