

触媒技術の動向と展望 2024

— 目次 —

第一編 触媒研究の動向と展望

1. 時評			
	元・旭化成（株）	永原 肇	3
2. 会長寄稿			
カーボンニュートラルのための技術開発を目指して			
	2023 年度触媒学会会長・名古屋大学	薩摩 篤	5
3. 未来展望			
触媒研究の方法論を刷新し、高まる触媒技術要望に応える			
	神奈川大学	上田 渉	7
4. 分野別触媒研究の現状と将来動向			
[4-1] 触媒材料			
(a) 金属触媒			
ハイエントロピー合金ナノ粒子触媒			
	大阪大学	森 浩亮・橋本直樹・山下弘巳	22
(b) 酸化物触媒			
複合酸化物ナノ粒子の合成と触媒特性			
	東京工業大学	鎌田慶吾	32
(c) 錯体・有機合成触媒			
協働金属触媒による有機合成反応			
	京都大学	中尾佳亮	42
(d) その他			
MOF 材料の光触媒への応用展開			
	大阪公立大学	堀内 悠	52
[4-2] 触媒反応			
(a) 高分子分野			
分解・リサイクル可能なバイオベースポリエステル設計・合成・特性解析			
	東京都立大学	野村琴広	62
(b) 資源・エネルギー変換分野			
反応機構に立脚した CO ₂ 水素化用 Cu 系触媒の開発			
	北海道大学	多田昌平	73
(c) 環境触媒分野			
燃焼排ガスに含まれる窒素酸化物からのアンモニア合成触媒・触媒システムの開拓			
	東京大学	小倉 賢	83

(d) 光触媒分野			
可視光水分解用光触媒材料の開発動向	京都大学	阿部 竜・鈴木 肇	92
(e) 電極触媒分野			
カルコパイライトおよびケステライト化合物半導体薄膜を利用した光電気化学水分解	甲南大学	池田 茂	103
[4-3] 触媒解析			
(a) キャラクターゼーション分野			
In-situ 分光分析	大阪公立大学	山本宗昭・吉田朋子	113
(b) コンピュータ利用分野			
再生可能エネルギー由来水素の変換・貯蔵システムの効率化を目指した触媒反応プロセスの設計・制御	東京工業大学・産業技術総合研究所	松本秀行	123
[4-4] 先端技術			
(1) プラズマを利用した触媒技術	東京工業大学	野崎智洋	133
(2) 電子線ホログラフィーによる担持金属ナノ粒子触媒の電荷量計測	九州大学	麻生亮太郎・村上恭和	148
	(株) 日立製作所	谷垣俊明	
5. 2023 年の科学技術政策動向および触媒関連国家プロジェクトの状況	産業技術総合研究所	花岡隆昌	159

第二編 工業触媒の技術と動向

1. 国内の触媒工業の概況について	(一社) 触媒工業協会	伊藤宏行	171
2. エンジニアリング会社から見た最近のプラントビジネスとプロセスの動向	千代田化工建設 (株)	前田恭吾	182
3. 触媒が関わる主要プロジェクトの動向		年鑑出版委員会	189
4. 工業触媒注目技術			
[4-1] 新規メタクリル酸メチル製造用触媒およびプロセスの開発 ー新エチレン法(Alpha 法)ー	三菱ケミカル (株)	二宮 航	196
[4-2] 燃料電池自動車用高効率電極触媒の開発	(株) キャタラー	永田貴寛	206
5. 2023 年の海外の触媒技術動向	早稲田大学 アイシーラボ	関根 泰 室井高城	216

6. 2023 年の国内の触媒関連技術動向

三井化学（株） 市川真一郎 248

第三編 国際会議の記録

1. 国際会議の記録 309

2. 海外開催国際会議から

[1] 15th European Congress on Catalysis (EuropaCat2023) 参加報告

東京都立大学 野本賢俊 310

北海道大学 下田光祐

[2] 243rd ECS Meeting

東京大学 西本武史 313

第四編 触媒学会活動記録

1. 2023 年度表彰受賞者および業績一覧 317

2. 2023 年度触媒討論会の記録 319

3. 第 131 回触媒討論会注目発表

[3-1] Crystalline Zr_3SO_9 Oxides with Superior Acid Catalytic Property to the Conventional Sulfated Zirconia

神奈川大学 TAO, Meilin・石川理史・上田 渉 323

産業技術総合研究所 池田拓史

北海道大学 安村駿作・JING, Yuan

鳥屋尾 隆・清水研一

北海道教育大学 松橋博美

[3-2] ゼオライト細孔内の Cs カチオンへのマイクロ波エネルギー集中に基づく選択的メタン燃焼反応

東京大学 岸本史直 324

[3-3] ハイエントロピー金属間化合物を用いた触媒設計の新展開
ーアセチレン部分水素化を例にー

大阪大学 古川森也 326

4. 触媒 Vol. 65 (2023) 総索引 328

5. 研究会アニュアルレポート

[1] ファインケミカルズ合成触媒研究会 332

[2] 有機金属研究会 334

[3] コンピュータの利用研究会 336

[4] 生体関連触媒研究会 338

[5] 界面分子変換研究会 340

[6] 高難度選択酸化反応研究会 342

[7] 水素の製造と利用のための触媒技術研究会 343

[8] 天然ガス転換触媒研究会 345

[9] 規則性多孔体研究会	346
[10] ナノ構造触媒研究会	348
[11] 燃料電池関連触媒研究会	349
[12] 光触媒研究会	351
[13] 環境触媒研究会	352
[14] 工業触媒研究会	353
[15] 有機資源循環触媒研究会	355
[16] 固体酸塩基点の作用と設計研究会	356
[17] 二酸化炭素変換触媒研究会	357
[18] 先端放射光活用研究会	359
[19] 元素循環に係る触媒技術のための超・研究会	360
6. 各支部活動記録	
[1] 北海道支部活動記録	361
[2] 東日本支部活動記録	363
[3] 西日本支部活動記録	365
7. 2023 年触媒学会活動カレンダー	368
 第五編 工業触媒リスト	 373
 執筆者氏名索引	 423
 編集後記	 425

触媒研究の方法論を刷新し、 高まる触媒技術要望に応える

神奈川大学化学生命学部 上田 渉

1. はじめに

触媒年鑑の未来展望は 2021 年に始まり、今回で 4 回目を迎える。永原氏を皮切りに、堂免氏、そして瀬戸山氏と続いている。それぞれ、環境と再生可能エネルギー、化学物質生産における触媒技術の社会実装の問題点、光触媒の弛まぬ発展と今後の発展に向けた指針提示、そして確実に世界展開が可能な段階的にしてかつ従来と異なる触媒プロセスを提示するなど、大所高所に立った論説がまとめられている。そしていずれの場合にも、触媒研究者とりわけ若手の研究者にメッセージを書いて締め括っている。永原氏は、今は維新であるとし、大胆にして柔軟な思考と行動を期待し¹⁾、堂免氏は世界を一変させるようなアイデアを期待し²⁾、そして瀬戸山氏は、従来の概念が刷り込まれ、またその遺伝子を取り込まれたような古い世代に代わり、新世代による新進の発想を期待している³⁾。まことにそのように思うし、期待したい。このような期待として若い世代に挑戦的な展開を求めるのはいつの時代でも見られることであるが、何かこれまでとは違っているように感じる。切迫感があるように思える。理由は何か？筆者の独断と偏見に少しばかりの筆者の研究から感じるところを交え、散文的にその理由に迫ってみる。

2. 地球規模現象に対応する科学技術はあるか

地球温暖化と言う難題が険しく高い山として人類の未来の行く手に立ちただかろうとしている。それは、これまでにない大きな規模の難題であることに間違いなく、また対策を 20 年、30 年以内にとられる時間スケールは地球時間から見ればあまりにも短く、すでに差し迫った段階にあるとの認識になっている。しかし、本当のところ、どういうことでそうなるのか分からない得体の知れない対象であると感じさせる現実もある。かつての環境問題は狭い地域から次第にボーダーレスに広がる対象になっていったが、今の地球温暖化の課題のスケールはとてつもなく大きく、紛れもなく地球そのものである。これほどまでに大きな対象に果たして現代科学は立ち向かうことはできるのであろうか。かつて科学の終焉が話題に登ったことがあったが⁴⁾、地球温暖化の課題はまさに科学が太刀打ちできないほどの対象であるのかも知れない。それを裏付ける事例がある。フロン排出がもたらしたオゾンホール形成である。環境への影響が強く懸念され、フロン類の排出が世界的に禁止された。最近の観測でオゾンホールの発生が抑制されているとの結果がでている⁵⁾。今後このことが確定されれば排出規制の効果が現れた結果として称賛されるであろう。しかし、よくよく考えると、人類が成したのは災いあるものを使わず、災いがないであろうものを代替にして使えるようにする技術を作っただけで、地球環境に対して何かの科学的技術を直接展開したわけではない。実際は地球自身の持つ複雑なダイナミズムが幾分か正に働いた結果であろう。このことはおそらく現在直面する地球温暖化問題への対策技術においてもフロ

[4-1-a] 触媒材料 金属触媒

ハイエントロピー合金ナノ粒子触媒

大阪大学大学院工学研究科 森 浩亮・橋本直樹・山下弘巳

1. はじめに

ハイエントロピー合金 (High Entropy Alloy; HEA) とは、金属材料科学の分野で 2004 年に提唱された新材料である^{1,2)}。5 種類以上の金属元素をほぼ等原子組成比で含み、かつ単相の固溶体を形成する材料のことを指す (図 1)。主要構成元素と添加元素からなる従来の合金とは異なり、HEA は主役となる元素をもたないのが特徴である。当初は個々の金属の特徴を打ち消しあってしまい優れた性能の

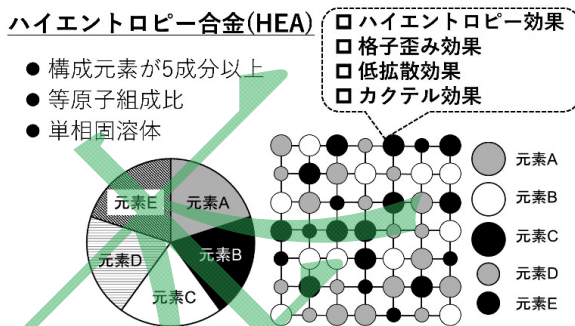


図 1. HEA の概念図

合金には成りえないと懐疑的な意見もあった。しかしながら熱力学的な観点からみると、多成分系合金の自由エネルギー($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)において、相分離や化合物形成をもたらすエンタルピー項(ΔH)に比べて構成元素の配置 (混合) エントロピー項(ΔS)の寄与が大きくなり不規則固溶体が安定化されるという特徴があり学術的な注目を集めた。HEA では 4 つの核心的効果(core effect)の発現が知られている³⁾。

1. ハイエントロピー効果: 高い配置, 混合のエントロピーに由来する固溶体相安定化効果
2. 格子歪み効果: 様々な原子半径をもつ元素の固溶による格子のひずみ
3. 低拡散効果: 格子のひずみなどに起因する拡散原子のトラップ効果
4. カクテル効果: 多元素の相互作用による, 単純な元素の足し合わせを上回る物性

実際従来の合金では見られない高い比強度, 破壊靱性, 高延性, 高温強度, 耐食性といった特異な合金効果が発現することが報告されており, 幅広い分野で注目されている魅力的な金属材料である。特に予測不能な物性を意味するカクテル効果の発現やその学理の構築は HEA 研究の醍醐味と言って過言でない。現時点で研究対象の主流となっているのは構造用材料や生体材料への応用を志向したバルク金属材料としての応用である。HEA はナノ触媒材料としても非常に魅力的であるが, その検討例は少ない^{4,5)}。その要因としては, 5 種類以上の還元電位の異なる金属前駆体を, 同時に還元してナノ粒子化することが難しいためである。本稿では, 我々が確立した水素スピルオーバー

[4-2-a] 触媒反応 高分子分野

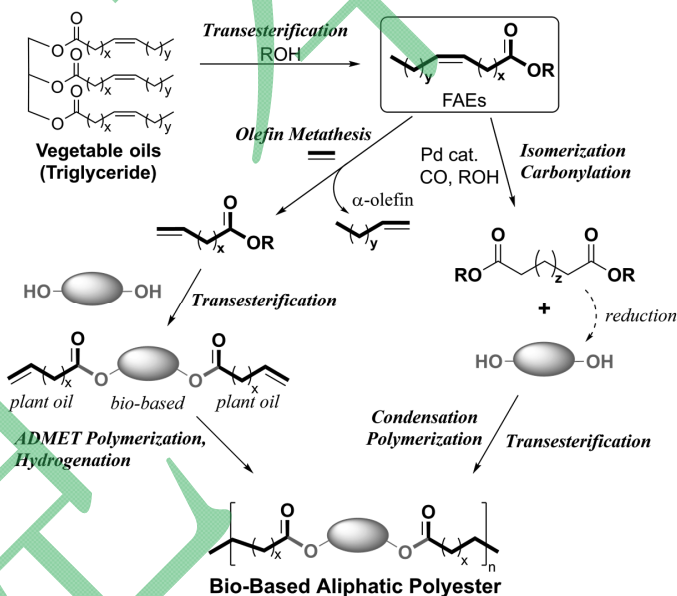
分解・リサイクル可能なバイオベースポリエステル の設計・合成・特性解析

東京都立大学 大学院理学研究科 野村琴広

1. はじめに

非可食の植物資源を原料とする高分子機能材料の開発は、化石資源由来の材料における現代社会の懸案を解決する重要課題と認識されている。特に植物油由来の長鎖アルキル鎖を有するバイオベースポリエステル¹⁻⁷⁾は、ポリオレフィン代替の分解・リサイクル可能な材料として注目を集めているが、その合成や高機能材料への報告例は依然として限定的である。また、ポリマーからモノマーへのケミカルリサイクルは、資源循環型社会・サーキュラーエコノミーの観点からの重要課題であるが⁸⁻¹⁰⁾、その実現には高効率で分解・物質変換を可能にする高性能触媒が必要不可欠である。

不飽和長鎖脂肪酸エステルからこの種のポリエステルの合成には、(i) 異性化カルボニル化¹¹⁻¹⁵⁾ (または酵素触媒) による末端ジカルボン酸エステルの合成とつづく還元・水素化で得られるジオールとの重縮合^{11,16-19)}, (ii) オレフィンメタセシスによる末端オレフィンの合成²⁰⁻²³⁾ とトランスエステル化による α,ω -ジエンモノマーの合成、つづく非環式ジエンメタセシス (ADMET) 重合と水素化、及び (iii) 開環重合による方法がある。(iii)の開環重合では長鎖アルキル鎖を有するポリエステルの合成は一般的に困難故に、図1に示す重縮合またはメタセシス重合による合成ルートが有望と考えられる。

図1. バイオベースポリエステルの主要な合成法⁷⁾

異性化カルボニル化はPd触媒の存在下で実施可能で(図2)、広範な不飽和脂肪酸エステルで適用可能であるものの、現状触媒では触媒活性が懸念で、さらにジカルボン酸からジオールの合成のための水素化触媒の開発も必要である(論文では LiAlH_4 による還元)。さらに、重縮合故に使用できるモノマーの適用範囲を考慮すると、総合的には(プロセス開発は必須であるが)メタセシス重合が有利と考えられる。

[4-3-a] 触媒解析 キャラクターゼーション分野

In-situ 分光分析

大阪公立大学人工光合成研究センター 山本宗昭・吉田朋子

1. はじめに

固体光触媒の開発は、これまで半導体光触媒のバンド構造や光照射により生成する電子と正孔の分離効率等、主に材料バルクとしての特徴や電気化学的性質を重視して進められてきた。これに対して筆者らは、材料バルクだけでなく反応が進行する固体光触媒表面の構造・化学状態や、触媒反応・劣化メカニズムについて、各種 in-situ 分光分析を複合的に行うことで解明し、光触媒表面構造を合理的に設計したり反応条件を最適化するという独自の方法論を確立してきた。本稿では、その一部を紹介する。

2. 銀担持酸化ガリウム ($\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$) 光触媒の二酸化炭素還元反応メカニズム

水を電子源とした二酸化炭素の光還元反応は、人工光合成の一つとして最近注目を集めている。この反応においては水の還元と二酸化炭素の還元が競合して起きってしまうため、選択的に二酸化炭素を還元するための助触媒の担持が重要となる。これに関して 2011 年に、Kudo らの研究グループが、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{CaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ などの半導体光触媒に様々な金属助触媒を担持し比較した結果、二酸化炭素還元には Ag が最も有効な助触媒であると結論している¹⁾。その後、Ag 助触媒を担持した半導体光触媒による二酸化炭素還元に関する報告²⁻⁹⁾は多数されているが、Ag 助触媒が反応活性点であるのか、またなぜ Ag 助触媒を担持した場合に特異的に二酸化炭素還元能が発現するのかという本反応の根本については統一的な見解が得られていない。筆者らは、半導体光触媒の一つである Ga_2O_3 に Ag 助触媒を担持した $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 光触媒を対象に、in-situ FT-IR 測定により二酸化炭素還元反応メカニズムの解明を目指した。

図 1 に、Ag を 0.1 wt% 担持した $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 光触媒上の吸着分子の FT-IR スペクトルを示す。二酸化炭素導入前の FT-IR スペクトルを差し引くことで、二酸化炭素の吸着により変化した FT-IR スペクトル、すなわち吸着分子の FT-IR スペクトルを得ている。図 1(a) は二酸化炭素雰囲気下での吸着分子の FT-IR スペクトルである。1635, 1420 cm^{-1} 付近にそれぞれ monodentate bicarbonate の CO_3 非対称伸縮振動 $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$ 、 CO_3 対称伸縮振動 $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3)$ に帰属される吸収¹⁰⁻¹²⁾と、1590, 1320 cm^{-1} 付近にそれぞれ bidentate carbonate

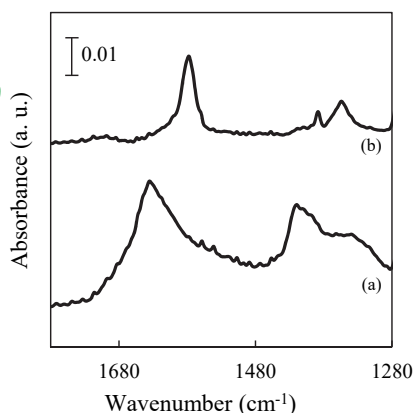


図 1. 0.1 wt% $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 光触媒上吸着分子の FT-IR スペクトル。
(a) 二酸化炭素雰囲気下、
(b) 紫外光照射後

[4-4-1] 先端技術

プラズマを利用した触媒技術

東京工業大学工学院機械系 野崎智洋

1. はじめに

化学反応プロセスの大部分が熱エネルギーの大量消費のうえに成り立っている．とりわけ、燃焼を伴う熱エネルギーを利用する化学反応は、革新的な省エネルギー、省資源、環境負荷低減を実現するうえで改善すべきプロセスと認識されている．一方、物質変換に伴う物理・化学操作の実行にはエネルギーの投入が不可欠であり、低炭素エネルギー源として必然的に再生可能エネルギーの利用が求められる．わが国では、「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」に基づき、様々な産業分野で既存熱プロセスの電化が推進されており、電気化学、光化学、生化学のほか¹⁾、電場²⁾、マイクロ波³⁻⁵⁾、通電加熱（伝熱促進技術）^{6,7)}などを利用した物質変換技術が検討されている．物理プロセスを高度に制御して触媒機能・分子ふるい機能を集積したデバイスの開発や、新概念に基づいた分子転換を指向する研究も活性化している．一方、エネルギー効率や生産性など改善すべき課題が残されており、水の電気分解やCO₂共電解⁸⁾など一部を除き基礎研究にとどまっているのが現状である．

近年、非平衡性が高い反応場を大容量でつくるプラズマと、触媒科学を融合した「プラズマ触媒研究」が既存の熱触媒技術の課題を解決しうる新しい低炭素技術として注目を集めている⁹⁻¹³⁾．電気エネルギーを用いて分子を活性化するため、熱依存型の従来システムから脱却した新たな低温化学反応システムの創出が期待できる．プラズマの形成には電力を必要とするため、再生可能エネルギーの利用推進と相まって、プラズマ触媒に関連する技術は、電気化学、光化学に次ぐ新しいプロセス電化技術として¹⁴⁾、応用先導で研究が加速している．同時に、プラズマ触媒反応の科学的理解に立脚した反応制御や、新しい触媒材料開発を指向した基礎研究の重要性が今まで以上に認識されるようになった．

2. 触媒とプラズマの複合反応

ガス温度は常温のまま電子温度だけが数万度に達するようなプラズマを非平衡プラズマと称する．これに対し、ガス温度と電子温度が共に等しく数万度に達するプラズマを熱プラズマと呼び、廃棄物処理¹⁵⁾やCH₄直接分解（ターコイズ水素）¹⁶⁾などに応用されている．熱プラズマは単独で利用することが多く、触媒と併用することはほとんどない．本稿では、プラズマと触媒の複合反応に焦点をあて、前半では非平衡プラズマ（以下、単にプラズマと称する）の特徴について概説する．

圧力を数 Pa 程度に減圧すれば容易に非平衡プラズマを形成できるが、大量の物質を処理するうえでコストや生産性の点で問題がある．近年は比較的圧力が高い環境（5–100 kPa）で電子温度だけを数万度にできる大気圧非平衡プラズマが、エネルギー・