

# 研究領域「多様な天然炭素資源の活用に資する革新的触媒と創出技術」 事後評価（課題評価）結果

## 1. 研究領域の概要

本研究領域は、多様な天然炭素資源をバランスよく活用できる将来の産業基盤の確立に向けて、その根幹をなすメタンをはじめとするアルカンガス資源を従来にない形で有用な化成品・エネルギーに変換するための革新的な触媒の創出を推進します。

埋蔵量が豊富な天然ガス等に含まれるメタンをはじめとするアルカンガス資源からこれまでにない技術で化成品やエネルギーへの変換が容易にできるようになれば、現代社会が直面する石油依存という問題からの脱却や二酸化炭素排出低減も可能になります。しかし、メタンなどのアルカンガス資源を直接化成品などに変換するプロセスは難度が高く、メタンの改質によって生成する合成ガス(CO+H<sub>2</sub>)を経由するなどの間接的なプロセスを利用しているのが現状です。

この高難度な課題を克服することが本研究領域の主眼であり、高度な触媒技術を生み出す新しい取り組みを推進します。そのためには、近年進化しているデータ科学、計算科学、計測技術などと連携することによって、これまでに蓄積された触媒に関する経験知を非連続的に飛躍させることが重要です。

本研究領域では、特に難度が高いメタンを反応基質とする研究を基軸に据えます。エタンやプロパン等の低級アルカンを反応基質とする反応については、既知の手法に比較して圧倒的に高活性・高選択性を目指す革新的な触媒研究を対象とします。

将来的に、化学産業における天然ガス等の資源の新たな活用を切り開き、ひいては新たな産業基盤の確立につながる、本格的にして世界をリードできる触媒研究を推進します。

## 2. 事後評価の概要

### 2-1. 評価の目的、方法、評価項目及び基準

戦略的創造研究推進事業・CRESTにおける事後評価の目的、方法、評価項目及び基準に沿って実施した。

### 2-2. 評価対象研究代表者及び研究課題

#### 2017年度採択研究課題

- (1) 片田 直伸（鳥取大学大学院工学研究科 教授）  
メタンによる直接メチル化触媒技術の創出
- (2) 高橋 啓介（北海道大学理学研究院化学部門 教授）  
実験・計算・データ科学の統合によるメタン変換触媒の探索・発見と反応機構の解明・制御
- (3) 松村 晶（久留米工業高等専門学校 校長）  
原子分解能その場観察解析に基づく触媒機能の原理解明と革新的触媒創製
- (4) 山下 誠（名古屋大学大学院工学研究科 教授）  
超臨界メタンを基質兼媒質とした均一系・不均一系触媒プロセスの開発

#### 2016年度採択研究課題（1年追加支援課題）

- (1) 伊東 忍（大阪大学大学院工学研究科 教授）  
後周期遷移金属オキシラジカル錯体によるメタンの酸化反応

### 2-3. 事後評価会の実施時期

2022年11月23日(水曜日)

2023年3月 研究者からの研究報告書に基づき研究総括による事後評価(1年追加支援課題)

## 2-4. 評価者

### 研究総括

上田 渉	神奈川大学 工学部物質生命化学科 教授
領域アドバイザー	
伊原 賢	エネルギー・金属鉱物資源機構 担当調査役
魚住 泰広	自然科学研究機構分子科学研究所 教授
加藤 昌子	関西学院大学生命環境学部 教授
川合 眞紀	自然科学研究機構 機構長
北川 宏	京都大学大学院理学研究科 教授
小林 久芳	京都工芸繊維大学 名誉教授
佐藤 智司	千葉大学大学院工学研究院 教授
瀬戸山 亨	三菱ケミカル(株) エグゼクティブフェロー/サイエンス&イノベーションセンター瀬戸山研究所 所長
永原 肇	滋賀医科大学 客員教授
藤田 照典	三井化学(株) シニア・アドバイザー/中部大学 教授
三浦 弘	埼玉大学 名誉教授
渡辺 芳人	自然科学研究機構分子科学研究所 所長

### 外部評価者

該当無し

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： メタンによる直接メチル化触媒技術の創出
2. 研究代表者名及び主たる共同研究者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）

研究代表者

片田 直伸（鳥取大学大学院工学研究科 教授）

主たる共同研究者

脇原 徹（東京大学大学院工学系研究科 教授）

奥村 和（工学院大学先進工学部 教授）

尾澤 伸樹（東北大学未来科学技術共同研究センター 特任准教授）

### 3. 事後評価結果

○評点：

A 優れている
---------

○総合評価コメント：

本研究課題は、メタンを化学品合成プロセスにおける増炭剤として広く利用できる革新的ゼオライト触媒の開発を目的とし、具体的にはメタンによるベンゼンのメチル化をターゲット反応に設定し、高効率に進行させる構成元素配置制御型ゼオライト触媒を創製するものである。研究開始当初に見出されていた本反応に活性な Co 担持 MFI 型ゼオライトの触媒活性点と反応場を詳細解析し、ゼオライト内の開いた空間に突き出して存在する Co<sup>2+</sup>種が高い脱水素能を示し、同時に強い Lewis 酸性を示し、また狭いイオン交換サイトに発現するゼオライト骨格の電子受容性がこの酸性をさらに高めるため、高いメチル化選択性の触媒活性を示すと結論された。この活性点構造論を基に、新しく ZSM-11 (MEL) ゼオライトに担持した Co がより高い活性を示すことを見出している。このようにして得られたゼオライト触媒を用いて反応条件の詳細な検討を実施し、75%レベルのメタン基準反応選択性を達成し、反応条件の最適化を進めた。触媒活性安定化や反応速度の向上を達成したものの、平衡到達までのレベルには至らず、高度な構造に基づいてのみ成立する活性点発生がこの限界を産んでおり、活性点密度を上げるより進んだ触媒構造設計の重要性を認識させるに至った。

以上のように、メタンによるメチル化の詳細な反応機構の解析を進め、ゼオライト合成技術、解析技術、量子化学計算を駆使し、触媒活性点の微細構造の重要性、触媒表面の吸着種の挙動、遷移金属種の特徴が反応速度に及ぼす影響を明らかにし、より性能の高い触媒や効果的な触媒反応条件を見出したことは高く評価する。これらの研究成果から、メタン活性化に必要な触媒機能はゼオライトの結晶構造化学に依拠するところ大であることは明白であり、活性金属イオンが存在する空間構造の高次化や電子状態変化をもたらす新しいゼオライト科学の進展を促す契機となると判断する。

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 実験・計算・データ科学の統合によるメタン変換触媒の探索・発見と反応機構の解明・制御

2. 研究代表者名及び主たる共同研究者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）

研究代表者

高橋 啓介（北海道大学理学研究院化学部門 教授）

主たる共同研究者

宇野 毅明（情報・システム研究機構国立情報学研究所 教授）

大山 順也（熊本大学大学院先端科学研究部 准教授）

谷池 俊明（北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科 教授）

西村 俊（北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科 准教授）

3. 事後評価結果

○評点：

A+ 非常に優れている
-------------

○総合評価コメント：

本研究課題は、実験・計算・データ科学を統合した触媒インフォマティクスを推進し、旧然としたこれまでの触媒開発方法論から脱却し、従来の枠を超えた新しい方法で触媒開発結果を与える方法論の確立を目指している。論文に報告されたメタン酸化カップリング触媒の性能データと反応条件データをデータベース化し、データ科学的手法から評価に必要な要素を明確にし、実際に新しい触媒構成元素を提示した。同時に膨大なデータを自前で収集するハイスループット装置を組み上げ、過去30年で蓄積されたデータ数を一桁上回る12,000点ものデータを数日で取得することにも成功した。触媒インフォマティクスとして必要な実験条件が統制された形でデータ取得を早期に実施し、また同時に触媒記述子を設計するなどして、計算・データ科学からの触媒設計手法をより精緻なものにし、実際に有効な新しい触媒をいくつも見出すに至っている。また、オントロジーを導入して触媒ビッグデータ内の関係性をネットワークとして記述すること、あるいは触媒の新たな記述方法の提案、計測データのインフォマティクス化などの方法論を新たに開発し、これらによっても数々の新しい触媒を見出すに至っている。一方、外部活動についても実施し、収集したデータが可視化、機械学習、画像解析できる触媒プラットフォーム「CADS: Catalysts Acquisition by Data Science」の開発に成功し、Web上で公開している。国内外の大学、企業などで幅広く利用され、また企業との連携で社会実装も進んでいる。現在では世界初の触媒実験データセンターとしても機能している。

以上のように、触媒作用は複雑現象でありながらも、本チームは触媒インフォマティクスが本来的に持つ不確実性をもろともせず果敢に挑戦しており、またさらに進化すべく、触媒を設計する方法論や種々のインフォマティクスも取り入れながら活動を活発に実施し、多くの成果を上げたことは高く評価する。これらの研究で触媒インフォマティクスという革新領域に成功裡に踏み込めたことになり、時機を得た研究であった。現在、触媒特有の記述子に展開しつつあり、メタンからメタノールへの触媒インフォマティクス展開も展開中であり、今後を注目したい。

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 原子分解能その場観察解析に基づく触媒機能の原理解明と革新的触媒創製

2. 研究代表者名及び主たる共同研究者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）

研究代表者

松村 晶（久留米工業高等専門学校 校長）

主たる共同研究者

吉岡 聡（九州大学大学院工学研究院 助教）

中西 寛（明石工業高等専門学校専攻科 教授）

瓜田 幸幾（長崎大学大学院工学研究科 准教授）

3. 事後評価結果

○評点：

A 優れている
---------

○総合評価コメント：

本研究課題は、世界最高水準の分解能をもつ原子分解能電子顕微鏡を用いて、大気圧下の実触媒反応環境での固体触媒の構造・電子状態のダイナミックな変化をリアルタイムで分析できるシステムを構築し、これから得られる情報をもとに革新的触媒創出を導くことを目的としている。隔膜型の試料ホルダーとガス供給システムや反応気体分析の装置を電子顕微鏡室に配備し終え、このシステム下での原子分解能を確認し、さらに改良型を装備するなどして、目的に応じた構造・電子状態のダイナミック解析が実施可能なシステムを整えた。メタンのドライリフォーミングを分析対象としてリアルタイム分析を支援するナノ触媒合成・触媒活性評価のグループ、計測放射光分光分析、理論計算のグループの体制を敷き、連携的に研究を行った。

メタン転換触媒であるNi金属は低温下でもその結晶構造が触媒反応下で動的に構造転移を起こすことを見出し、この現象を理論解析して、エネルギー的に安定な六方晶の炭素固溶体NiC<sub>x</sub>が形成され、その後Ni表面にグラファイトが生成することを明らかにした。また、易還元性の金属酸化物担体は担持Ni金属周りで還元が触媒作用下で誘発されることをその場観察で見出し、異なる原子価の元素の空間分布を可視化するなど触媒現象にまわりつく局所情報を与える価値の高い成果を挙げた。一方、規整されたナノサイズ触媒の合成を進め、その場観測をより効果的にする取り組みや、CRESTの他のチームやさきがけのチームの分析支援を行い、様々な成果を産んだ。

以上のように、固体触媒機能を触媒反応ダイナミックの中でより局所的な構造や電子状態変化を得て理解できるようにできたことは高く評価する。ただし、これまでに得られた貴重な情報から革新的触媒導出につながるまでには至らなかった。研究は加速化している上、本研究で構築したシステムは文科省マテリアル先端リサーチインフラ事業によって国内外の研究者に広く利用開放される予定であり、今後の進展に道筋をつけたと言える。

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 超臨界メタンを基質兼媒質とした均一系・不均一系触媒プロセスの開発

2. 研究代表者名及び主たる共同研究者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）

研究代表者

山下 誠（名古屋大学大学院工学研究科 教授）

主たる共同研究者

山口 和也（東京大学大学院工学系研究科 教授）

菅原 武（大阪大学大学院基礎工学研究科 助教）

3. 事後評価結果

○評点：

B やや劣っている
-----------

○総合評価コメント：

本研究課題は、メタンが超臨界状態にあつて、反応基質でもあり溶媒でもある特殊場を形成し、そこで均一系ないしは不均一系触媒を存在させて反応を行い、メタンの化学変換を図るものである。超臨界メタンの条件は、基質の高濃度化による反応速度増加、生成物分散による反応の高選択性化が効果的に図れるようになるため、従来プロセスでは達成できなかった低温運転、高選択性のメタン転化プロセス（メタンから C2 以上のアルカンを合成、メタンからメタノールの合成）の達成が可能となることが狙いである。

バッチ式高圧反応システムでの触媒反応検討では、各種の新規に設計したピンサー配位子の錯体触媒によるメタンの活性化とメタン脱水素多量化反応、ヒドロキシイミド誘導体やその MOF 体を触媒とするメタンやアルカンの酸化反応、錯体触媒によるメタンのポリル化反応を広範に検討し、メタン超臨界条件の触媒反応への効果を明確化することに努めた。一方、フロー式高圧反応システムでの触媒反応検討では、新たな高圧反応装置を構築し、Cu や Fe の元素を含む多数のポリオキソメタレート種を前駆体とする担持型触媒をさまざまに調製し、メタン酸化によるメタノール合成を展開した。前者では超臨界状態の一定の効果は認めたが、明快な特徴として明示するまでには至らなかった。後者では、メタノール生成にかなり強い正の効果認め、低温でのメタン選択酸化が可能になるなど、発展の可能性が高い成果があった。

以上のことが超臨界効果に基づくものかどうかなど、残された課題は多いが、一定の成果を上げたとして評価する。

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 後周期遷移金属オキシラジカル錯体によるメタンの酸化反応
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）

研究代表者

伊東 忍（大阪大学大学院工学研究科 教授）

主たる共同研究者

小島 隆彦（筑波大学数理物質系 教授）

引地 史郎（神奈川大学工学部物質生命化学科 教授）

藤井 浩（奈良女子大学大学院自然科学系 教授）

小寺 政人（同志社大学大学院理工学研究科 教授）

### 3. 事後評価結果

○評点（2021年度事後評価時）：

A 優れている
---------

○総合評価コメント：

（以下、2021年度課題事後評価時のコメント）

本研究課題は、生物無機化学と酸化反応を主対象とした金属錯体触媒化学に長年携わってきた国内第一線の研究者が、酸素錯体合成、酸素活性化の化学、選択的酸化触媒の開発などに関するこれまでの研究基盤のもと、メタンの酸素酸化によるメタノール合成を、生物のメタンモノオキシゲナーゼの化学を規範に、その機能を超えた人工の錯体触媒を高度に設計して実現することを目的にしている。チーム共通の研究基本戦略は、後周期遷移金属オキシラジカル種を発生させる錯体設計と発生酸素種によるメタンヒドロキシル化の検証、そして酸素分子によるメタン選択酸化触媒システム構築へと発展させるものである。この戦略のもと、銅、ニッケル、コバルト、鉄、ルテニウムの遷移金属でオキシラジカル錯体の合成、発生に、様々な過酸やプロトン共役電子移動を介して成功している。さらにこれらの遷移金属オキシラジカル種によりメタンを含む各種アルカンのヒドロキシル化の進行を検証するとともに、C-H結合解離エネルギーと反応速度定数との線形関係を導き、遷移金属オキシラジカル錯体による触媒的メタン選択酸化を実現するための学術基盤を築いた。高難度なメタン酸化に対する金属錯体触媒のもつポテンシャルを明確にした点で高く評価できる。これを起点にし、次にはメタノール合成を可能にするメタン選択酸化触媒システムを構築する取り組みがなされ、酸素分子が使用できる触媒システム、そしてC-H結合解離エネルギー制約を補う錯体機能、すなわちメタン捕捉機能、生成物排出機能などを付与した金属錯体のシステム開発が進められた。それらは、錯体外圏での物質や光などの外部エネルギーの関与による酸素分子からの遷移金属オキシラジカル種形成であり、金属錯体の多核化、疎水性を付与する配位子導入、固体表面場と錯体協働場の構築などである。いずれにおいても、基礎科学的な意味で重要な正の効果を生み出すことができた。しかしながら社会実装に結びつく要素技術を明確に提示するところまでには至らなかった。この技術実現のための継続的な研究が強く望まれる。

（2023年3月追記）

メタン酸化によるメタノール合成に関して顕著な進展が見られ、金属錯体触媒に導入された疎水性場でのメタン分子の補足と効率的メタン活性化、生成メタノールの排出機能が明確となり、また金属錯体触媒の多核化や錯体触媒固定化法の展開が進んだ。ここでの触媒革新はメタン反応のみならず多くの有機物の酸化反応触媒の構築にも貢献することが示された。