

「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」
平成 27 年度採択研究代表者

H28 年度 実績報告書

吉澤 一成

九州大学先導物質科学研究所
教授

計算化学が先導するメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成

§ 1. 研究実施体制

(1)「吉澤」チーム(グループ)

① 研究代表者: 吉澤 一成 (国立大学法人九州大学 先導物質化学研究所 教授)

② 研究項目

- ・計算化学が先導するメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成

§ 2. 研究実施の概要

本研究では、計算化学を駆使してメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成を行う。これまでに実験研究から金属種や細孔サイズの反応性への関連は指摘されてきたがその理由は深く解明されていなかった。そこで、本年度は金属ゼオライト触媒に着目し、単核金属種¹⁾の違いによるメタン活性化能を理論的に調べ、ついで細孔サイズによる影響について、考察した。理論計算にはバルクとしての性質を理解するために周期的境界条件を設定し、密度汎関数理論を用いて量子化学計算を実行した(図1)。とくに、メタンのような無極性物質を取り扱うために分散力補正を行い、メタンと活性点近傍の相互作用を詳細に調査した。

金属種¹⁾の比較から、メタンとの反応性は Co, Ni, Fe, Cu の順に大きくなり、メタノール収率は Fe, Co, Ni, Cu の順となることが明らかとなった(表 1)。さらにゼオライト骨格は C-H 結合開裂を促進し、メタノール生成比を向上させることが分かった。

また、細孔サイズの考察から、細孔径が小さいほど構造の歪みが大きく、架橋酸素の結合角が減少することが分かった。この構造的歪みとメタン C—H 結合解離の活性化エネルギーは相関し、実験結果をうまく説明することができた(図2)。本理論研究からの分子論アプローチは、遷移状態の構造と分子軌道の寄与からゼオライト触媒によるメタン活性化能を明らかにした。

表1. 金属種による活性化エネルギー比較

(kcal/mol)	FeO ⁺ -ZSM-5	CoO ⁺ -ZSM-5	NiO ⁺ -ZSM-5	CuO ⁺ -ZSM-5
ΔE_{TS1}	12.9	17.3	15.8	6.4
ΔE_{TS2}	37.3	33.5	19.0	10.2
ΔE_{Me-OH}	30.3	35.3	32.8	36.9

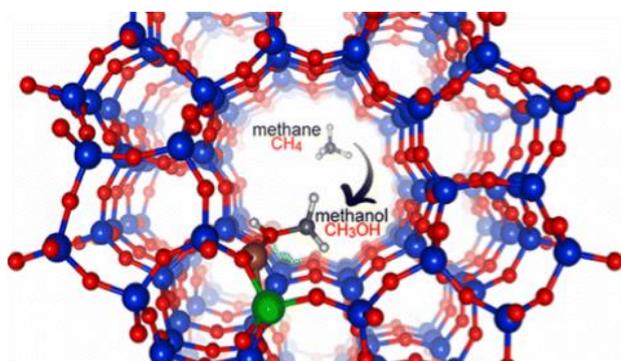


図1. ゼオライトの計算モデル

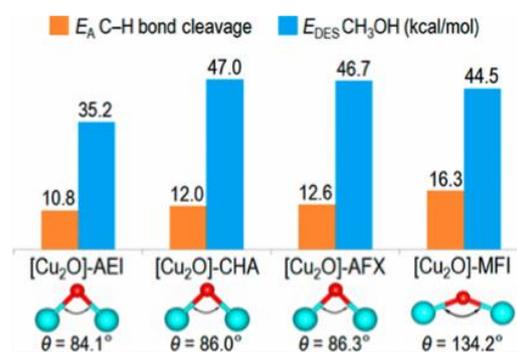


図2. 細孔サイズによる活性化エネルギー比較

代表的な原著論文

1) M. H. Mahyuddin, A. Staykov, Y. Shiota, and K. Yoshizawa, "Direct Conversion of Methane to Methanol by Metal-Exchanged ZSM-5 Zeolite (Metal = Fe, Co, Ni, and Cu)", *ACS Catalysis*, vol. 6, No. 12, pp. 8321-8331, 2016.