

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
2015年度採択研究代表者

2019年度 実績報告書

吉澤 一成

九州大学先導物質化学研究所
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. 研究成果の概要

本研究は、計算化学を駆使したメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成を行うことを目的としている。本年度は金属含有ゼオライトに関する研究に進展があった。我々はこれまでに多様な金属、特に Fe、Co、Ni、Cu を含んだゼオライトについて密度汎関数理論を用いたメタン活性化能及び活性サイトの理論的予測を行ってきた(図1)^[1]。以下には気相反応において高い反応性と選択性を有している Ni を含有したゼオライト触媒の結果について示す。

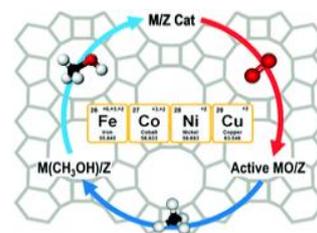


図 1. 金属含有ゼオライト触媒研究の概要

図 2 に二核ニッケルジ(μ -オキソ)種 ($[\text{Ni}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$) でのメタン水酸化反応のエネルギーダイアグラムを示す。活性種は $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ であることが示唆された。さらに、メタノールの脱着過程において、Fe、Co、Cu に比べてメタノールを効率的に系外に排出し、メタノールの過剰酸化を防ぐ機能を有していることが分かった。また、酸素を用いた活性種の生成反応のエネルギーダイアグラムを図 3 に示す。反応は発熱的でエネルギー的に優位に活性種が生成することが示唆される。これらの結果は *Catalysis Science & Technology* に発表し、2019 HOT Article に選ばれた^[1]。

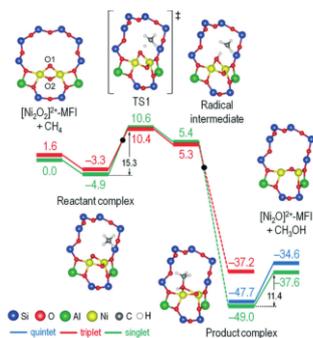


図 2. $[\text{Ni}_2\text{O}_2]^{2+}$ -MFI によるメタン水酸化反応のエネルギーダイアグラム。

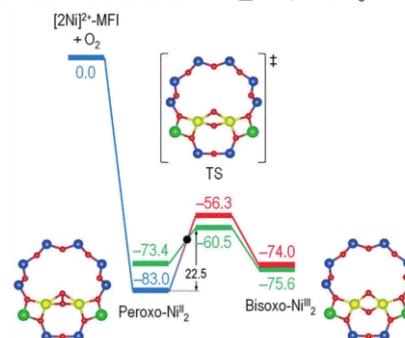


図 3. $[\text{Ni}_2\text{O}_2]^{2+}$ -MFI 活性種生成反応のエネルギーダイアグラム。

【代表的な原著論文】

1. Muhammad Haris Mahyuddin, Yoshito Shiota, and Kazunari Yoshizawa, “Methane Selective Oxidation to Methanol Catalyzed by Metal-Exchanged Zeolites: A Review of Active Sites and Their Reactivity”, *Catalysis Science & Technology*, vol. 9, pp.1744–1768, 2019

“2019 HOT Article 選出”

2. Muhammad Haris Mahyuddin, Seiya Tanaka, Yoshihito Shiota, and Kazunari Yoshizawa, “Room-Temperature Activation of Methane and Direct Formations of Acetic Acid and Methanol on Zn-ZSM-5 Zeolite”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 93, No.3, pp. 345–354, 2020. “BCSJ Award”

3. M. Miyanishi, T. Abe, Y. Hori, Y. Shiota, and K. Yoshizawa, “Role of Amino-Acid Residues for Dioxygen Activation in the Second Coordination Sphere of the Diccopper Site of pMMO”. *Inorganic Chemistry*, vol. 58, No. 18, pp. 12280–12288, 2019.

§ 2. 研究実施体制

(1)「吉澤」グループ

- ① 研究代表者: 吉澤 一成 (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)「蒲池」グループ

- ① 主たる共同研究者: 蒲池 高志 (福岡工業大学工学部生命環境化学科、准教授)
- ② 研究項目
 - ・メタン活性化を目指した反応解析とインフォマティクス