

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
-----------------

山中 一郎

東京工業大学物質理工学院  
教授

反応場分離を利用したメタン資源化触媒の創成

## § 1. 研究成果の概要

In 金属液体触媒が 873 から 1173K の高温でメタンの脱水素多量化反応に活性を示し、エタン、エチレン、ベンゼン等の炭化水素が選択率良く生成すること見出し、In の触媒作用を解明すべく研究を推進してきた。

直接的に In 金属液体触媒の作用状態を観測すべく、研究当初より高温下 (1100K) においてメタンガス 100% を流しながら XAFS を測定するための開発を進めてきた。触媒以外では反応が起きないようにするためのセル開発は極めて困難である。

通常用いる金属セルは高温で反応がおき、反応追跡ができない。石英製のセルにすると破損する恐れがあり、メタン流通下高温では爆発の危険性をはらむ実験となるため、放射光のような共同利用施設での実験は不許可になる。試行錯誤を続けてきたが、当初の設計では容易にひずみが集中しセルが破損し、開発は難航を極めた。触媒科学研究所の技術部と改良と試行を繰り返し、破損することがなく測定可能なセルを作製できた(図 1)。このセルは 2 年間に渡って機能し、高温 XAFS 測定に用いられている。実際に In 触媒に対して Operando XAFS の測定を行い、In の顕著な状態変化があることが観測できた。担体、雰囲気、活性下過程で大きく構造変化することを見いだした。また、活性構造は In の液体金属状態であることが明らかになった。

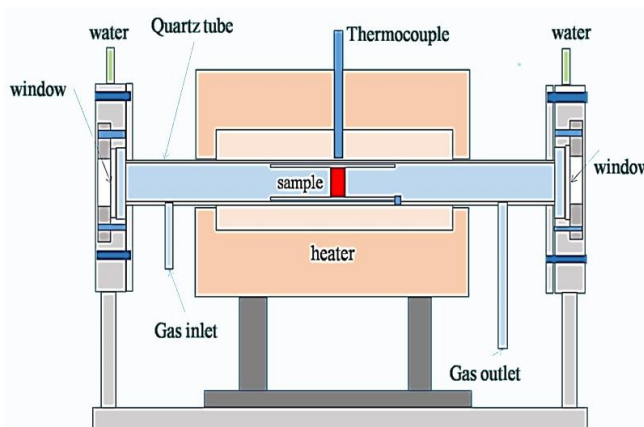


図 1. 反応用 XAFS セル. 1273 K 仕様.

### 【代表的な原著論文】

Al Rashid, M. H.; Dipu, A.; Nishikawa, Y.; Ogihara, H.; Inami, Y.; Obuchi, S.; Yamanaka, I.; Nagamatsu, S.; Kido, D.; Asakura, K., Active Phase Structure of the SiO<sub>2</sub>-supported Nickel Phosphide Catalysts for Non-oxidative Coupling of Methane (NOCM) Reactions. *e-J Surf. Sci. Nanotech.* 2020, 18, 24-27.

Ohtsuka, Y.; Nishikawa, Y.; Ogihara, H.; Yamanaka, I.; Ratanasak, M.; Nakayama, A.; Hasegawa, J., Theoretical Study on the C-H Activation of Methane by Liquid-Metal Indium: Catalytic Activity of Small Indium Clusters, *J. Phys. Chem. A*, 2019, 123, 8907-8912.

A. L. Dipu, S. Ohbuchi, Y. Nishikawa, S. Iguchi, H. Ogihara, I. Yamanaka, Direct Nonoxidative Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons over Silica-Supported Nickel Phosphide Catalyst, *ACS Catalysis*, vol. 10, 375-379, 2020.

## § 2. 研究実施体制

### 1) 「山中」グループ

① 研究代表者: 山中 一郎 (東京工業大学物質理工学院、教授)

② 研究項目

1. In/SiO<sub>2</sub> および NiP/SiO<sub>2</sub> メタン多量化触媒の開発とエチレンの高選択的合成。
2. In および NiP 触媒の高活性化。
3. 炭素拡散型金属膜の作製。
4. 反応場分離型触媒によるメタン多量化反応の開発。
5. 反応場分離型触媒のモデル活性点の合成と C-H 活性化の検証。

### (2) 「長谷川」グループ

① 主たる共同研究者: 長谷川 淳也 (北海道大学触媒科学研究所、教授)

② 研究項目

1. 計算化学による新規触媒物質のハイスループット・スクリーニングとインフォマティクス構築。
2. Operando XAFS による担持金属触媒のその場観察。
3. 清浄モデル表面での表面ダイナミクス解析: 理論と実触媒の橋渡し研究。
4. 理論化学計算による触媒反応機構解析。
5. モデル触媒の開発とメタン活性化機構の研究。

### (3) 「荻原」グループ

① 主たる共同研究者: 荻原 仁志 (埼玉大学大学院理工学研究科、准教授)

② 研究項目: 炭素水素化触媒の開発および機構解明。

1. 炭素水素化による炭化水素合成に活性な触媒の開発。
2. 炭素水素化反応における触媒作用の検討。