

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  
2016 年度採択研究代表者

2020 年度 年次報告書
------------------

村松 淳司

東北大学多元物質科学研究所  
教授

メタンから低級オレフィンへの直接転換を可能にする  
金属超微粒子を担持した複合酸化物触媒材料の創製

## § 1. 研究成果の概要

メカノケミカル法で調製した Ce 導入 MFI 型ゼオライトに Pd を担持した触媒が 100-400 度でも C2 生成活性を示し、この温度が H<sub>2</sub>-TPR における Ce の還元温度とよく一致することを明らかにした。各種解析から、Ce-MFI 中には含浸法では構築できない高分散 Ce 種が存在し、これが Pd と相互作用して低温 C<sub>2</sub> 生成活性を発現することが示唆された。また、第一原理計算の結果から、Pd(101)と比較して Ce-MFI 上の PdO はより高いメタン転換活性を示すことが示唆された。

また、イオン交換により Ni を CHA 型ゼオライトに導入した場合に、含浸法により Ni を担持した場合と比較して高い C<sub>2</sub> 生成能を示すことを明らかにした。DFT 計算から、単核 Ni カチオン種が有効であること、CH<sub>3</sub> から C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> が生成する過程が律速段階であることを明らかにした。

類似の酸素共存下条件でも、ゾルゲル法により調製したリン酸塩触媒、ガルバニック法で調製した担持 Pd<sub>m</sub>Ru<sub>n</sub>O<sub>x</sub> 触媒では、ホルムアルデヒドが選択率良く得られた。いずれの触媒の場合でも、触媒表面がメタンを直接活性化することが示唆されている。

格子酸素の反応性制御が重要であることから、Pt を担持した{001}面露出ナノ CeO<sub>2</sub>を開発した。C<sub>2</sub> 化合物の生成速度の向上とともに、他の反応に比べて小さい活性化エネルギーを示すことが確認されており、本材料の有効性が示唆されている。

さらに、NO を酸化剤としたメタン転換反応において、担持 Pt 触媒が低温で HCN を生成することを明らかにした。最も低温でメタンおよび NO の両者を活性化できるのはアルミナであり、425 ° C で高いシアン化水素生成速度を示した。また、開発した触媒の構造ならびに機構解析を行うために、種々のキャラクタリゼーションならびに in situ 分析を実施中である。

## § 2. 研究実施体制

### (1) 反応グループ1 (村松グループ)

- ① 研究代表者:村松 淳司 (東北大学多元物質科学研究所 教授)
- ② 研究項目
  - ・メタンを低級オレフィンへ直接転換可能な多孔質金属酸化物触媒の創製

### (2) 反応グループ2 (朝見グループ)

- ① 主たる共同研究者:朝見 賢二 (北九州市立大学国際環境工学部 教授)
- ② 研究項目
  - ・露出面制御ナノ触媒上でのメタン転化特性の解析

### (3) 反応グループ3 (横井グループ)

- ① 主たる共同研究者:横井 俊之 (東京工業大学科学技術創成研究院 准教授)
- ② 研究項目
  - ・金属含有ゼオライト触媒によるメタンからの低級オレフィン合成

(4)反応グループ4 (鎌田グループ)

- ① 主たる共同研究者:鎌田 慶吾 (東京工業大学 科学技術創成研究院 准教授)
- ② 研究項目
  - ・金属リン酸塩触媒によるメタンの直接酸化

(5)材料グループ (阿尻グループ)

- ① 主たる共同研究者:阿尻 雅文 (東北大学材料科学高等研究所 教授)
- ② 研究項目
  - ・超臨界水熱合成による露出面制御ナノ触媒開発

(6)触媒設計及び評価グループ (蟹江グループ)

- ① 主たる共同研究者:蟹江 澄志 (東北大学多元物質科学研究所 教授)
- ② 研究項目
  - ・計算化学、構造解析に基づく触媒設計及び評価

(7)システム評価グループ (堤グループ)

- ① 主たる共同研究者:堤 敦司 (東京大学教養学部附属教養教育高度化機構 特任教授)
- ② 研究項目
  - ・エクセルギー解析に基づく触媒プロセス、操作条件の提案

(8)宍戸グループ

- ① 主たる共同研究者:宍戸 哲也 (東京都立大学大学院都市環境科学研究科 教授)
- ② 研究項目
  - ・新規メタン酸化反応用触媒の合成

(9)黎グループ

- ① 主たる共同研究者:黎 暁紅 (北九州市立大学国際環境工学部 教授)
- ② 研究項目
  - ・新規メタン選択酸化反応用触媒の調製および性能評価

(10)阪東グループ

- ① 主たる共同研究者:阪東 恭子 (産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 主任研究員)
- ② 研究項目
  - ・新規メタン酸化反応用触媒の精密構造解析

(11)高垣グループ

- ① 主たる共同研究者:高垣 敦 (九州大学大学院工学研究院 准教授)

② 研究項目

・新規メタン選択酸化反応用触媒の合成・性能評価

【代表的な原著論文情報】

- 1) “Precise control of density and strength of acid sites of MFI-type zeolite nanoparticles via simultaneous isomorphous substitution by Al and Fe” Mizuho Yabushita, Hiroki Kobayashi, Atsushi Neya, Masafumi Nakaya, Sachiko Maki, Masaki Matsubara, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, *CrystEngComm*, 22, 7556–7564, 2020.
- 2) “Mechanochemical Approach to Preparation of MFI Zeolites Substituted Isomorphously by Both Al and Fe as Durable Catalysts for the Dimethyl Ether to Olefin Reaction” Mizuho Yabushita, Hiroki Kobayashi, Ryota Osuga, Masafumi Nakaya, Masaki Matsubara, Sachiko Maki, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 2079–2088, 2021.
- 3) “Zeolite-supported ultra-small nickel as catalyst for selective oxidation of methane to syngas”, Shuhei Yasuga, Ryota Osuga, Yusuke Kunitake, Kazuya Kato, Atsushi Fukuoka, Hirokazu Kobayashi, Min Gao, Jun-ya Hasegawa, Ryo Manabe, Hisashi Shima, Susumu Tsutsuminai, Toshiyuki Yokoi, *Communications Chemistry*, 3, 129, 2021.
- 4) “Highly Cr-substituted CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized using a non-equilibrium supercritical hydrothermal process: high oxygen storage capacity material designed for low-temperature bitumen upgrading process” Yuanzheng Zhu, Gimyeong Seong, Takio Noguchi, Akira Yoko, Takaaki Tomai, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri, *ACS Applied Energy Materials*, 3 (5), 4305–4319, 2020.
- 5) “Atomistic Origin of High-Concentration Ce<sup>3+</sup> in {100}-Faceted Cr-Doped CeO<sub>2</sub> Nanocrystals” Xiaodong Hao, Akira Yoko, Kazutoshi Inoue, Yang Xu, Mitsuhiro Saito, Chunlin Chen, Gimyeong Seong, Takaaki Tomai, Seiichi Takami, Alexander L. Shluger, Bingshe Xu, Tadafumi Adschiri, Yuichi Ikuhara, *Acta Materialia*, 203, 116473, 2021.
- 6) “Isotopic <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O Substitution Study on the Direct Partial Oxidation of CH<sub>4</sub> to Dimethyl Ether over a Pt/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Using NO/O<sub>2</sub> as an Oxidant” I. Tyrone Ghampson, Sean-Thomas B. Lundin, Tetsuya Shishido, S. Ted Oyama, *Catalysis Science & Technology*, 11, 2708–2712 (2021).
- 7) “The Direct Molecular Oxygen Partial Oxidation of CH<sub>4</sub> to Dimethyl Ether without Methanol Formation over a Pt/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Using an NO/NO<sub>2</sub> Oxygen Atom Shuttle” Vibin Vargheese, Junichi Murakami, Kyoko K. Bando, I. Tyrone Ghampson, Gwang-Nam Yun, Yasukazu Kobayashi, S. Ted Oyama, *Journal of Catalysis*, 389, 352–365 (2020).