

戦略的創造研究推進事業 CREST
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」
研究課題「反応場分離を利用した
メタン資源化触媒の創成」

研究終了報告書

研究期間 2015年12月～2021年9月
(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年9月まで延長)

研究代表者：山中 一郎
(東京工業大学物質理工学院 教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本CREST研究に採択に先立ち、初歩的結果ではあるが研究代表者の山中が酸化剤を用いずにメタンのみを原料としてメタンのC-H結合を活性化してC-C結合を生成可能な新規触媒であるインジウム触媒とニッケル・リン触媒を発見していた。このメタン脱水素多量化反応に活性な新規触媒を起点とし、両触媒の触媒作用の解明と高活性触媒を開発すること、またメタンを転換する際に反応場分離の概念と応用が重要であるとの考えでグループ内の認識が一致し、CREST研究計画を策定した。インジウム触媒とニッケル・リン触媒の作用機構を解明すべく、(i)山中、荻原がメタン脱水素多量化反応の速度論的解析から取り組み、(ii)長谷川が計算化学の立場から未知の触媒作用の解明に取り組み、(iii)朝倉がXAFSオペランド計測から触媒の動的な作用機構解明に取り組み、(iv)高尾が触媒活性点のモデル錯体の合成とC-C形成過程の再現による機構解明に取り組み、(v)清水、小林、荻原、山中が反応場分離の概念を取り込んだ新規触媒の開発に取り組んだ。

以上の結果、(i)インジウム触媒が発見当初、反応温度は800℃であったが、200℃低い600℃でメタンからエタンと水素が等速度で生成し、メタンが選択的にエタンへ転換できることを山中グループが見出した。メタン転換活性を示す温度ではインジウムは金属液体として担体上に存在し、触媒作用を示す特性を有していること、金属液体表面上でメタン化解離吸着し、メチル種を生成し、メチル種同士のカップリングでエタンが生成する機構が山中グループによる速度論的解析および同位体実験から提案された。一方、長谷川グループによる計算化学により、インジウム金属液体が熱的に活性化された配位不飽和な化学種、具体的モデルとしてインジウム2核種モデルを提案した。この活性種がメタンのC-H結合を発熱的に開裂し、メチルインジウム種を発生させる。インジウム金属液体表面上をメチル種が移動し、他のメチル種とカップリングすることにより、エタンが生成する。メチル種と水素種がカップリングするとメタンが再生させるが、水素種はインジウム金属液体中へ溶解拡散して再結合確率が低下することを、長谷川グループが計算化学で解き明かしている。朝倉グループは、インジウム触媒の作動温度においてOperand-XAFS測定を検討し、600-900℃の高温にて測定可能な透過型セルを開発し、実際の作動温度でのインジウムの状態変化、周辺環境の変化の観測に成功した。インジウム金属が溶解し、反応温度の上昇によりインジウムの金属性高まり、触媒作用を示す過程をXAFSおよびMassで観測した。この観測結果は、反応速度論からのモデル、計算化学からのモデルをよく反映した測定結果であった。この研究から、熱的に活性化されたインジウム2核種の生成と、メタンから生成したメチル種と水素種の分離が重要であり、如何に水素種を気相に脱離させ取り除くか、言い換えれば反応場の分離が重要であることが明示された。

小林グループは、反応場の分離の概念に基づき、メタン部分酸化反応による選択的一酸化炭素と水素合成反応に活性なコバルト・微量ロジウム/モルデナイト触媒を開発した。コバルト成分がメタン部分酸化活性を示すためには金属状態を保つことが必須である。本触媒系では微量のロジウム上でメタンが部分酸化し、生成した水素がロジウム上から主触媒であるコバルト上にスピルオーバーすることにより、常にコバルトは金属状態が維持され、メタン部分酸化活性を発揮することを証明している。微量ロジウム触媒と主コバルト触媒が機能の分化、つまり金属状態を維持させる水素供給機能とメタンを選択的に一酸化炭素と水素に添加させる機能の役割分担している、反応場の分離と協奏が生み出した画期的触媒である。

清水グループは、反応場分離は関わらないが山中グループの開発したインジウム金属液体の特異的とも考えられる触媒作用に着目し、インジウムをシャバサイトにイオン交換した触媒が、エタンの脱水素反応に活性を示しエチレンを選択的に生成することを見出している。

荻原グループは、山中グループの開発したインジウム触媒によるメタン脱水素反応に着目し、メタンC-Hの部分活性化を視野に入れてC-H結合活性化能に長けた貴金属に着目した。高分散させた貴金属について広く評価を行い、白金・アルミナ触媒が良好なメタン脱水素多量化活性を示すことを見出し、新規触媒開発に成功した。

新型コロナウイルス感染症の影響を受け6ヶ月間研究期間を延長し、山中グループが見出したニッケル・リン触媒の触媒作用を詳細に検討し、メタンを選択的にエタンに変換する活性相が Ni₂P であることを突き止めた。また、山中グループは、反応場分離を積極的に推し進めた炭素拡散型膜触媒を開発した。メタンの炭素と水素に完全分解し、炭素は炭素拡散‘鉄薄膜中を拡散し、反対側へ湧き出すことを見出している。この湧き出し炭素を用いた反応を開発している。

(2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. インジウム金属液体触媒によるメタン活性化

概要: インジウム金属液体がメタンの C-H 結合を選択的に活性化してメチル種を生成し、メチルのカップリングにより選択的にエタンへ転換する特異的触媒作用があることを見出した。類似の触媒作用は低融点、高沸点の金属である、ガリウム、スズ、ビスマスでも観測された。インジウム金属液体は予想に反し、大きな塊(液滴)の方がメタンの選択的二量化に活性があり、固体触媒の常識とは異なる触媒作用を示すことを明らかにした。

2. 金属液体によるメタン活性化モデルを計算化学で予測

概要: インジウム金属液体がメタンの活性化に有効である事実から、その触媒作用機構について計算化学的に検討をおこなった。インジウム金属液体は反応温度の上昇とともに運動が激しくなり、熱的に活性化された配位不飽和なインジウム種が発生し、メタンを活性化しうることを提唱した。この極限モデルとしてインジウム単核から4核種までメタンとの相互作用について計算した結果、インジウム2核種のみメタンの C-H 結合を発熱的に切断しうることを提唱した。

3. 1173K の高温における in-situ EXAFS 測定法の開発

概要: インジウム触媒は1173 Kの高温で最大活性を示すが、このような高温において触媒の構造解析に威力を発揮する XAFS 測定が可能なセルは開発されていなかった。試行錯誤の結果、インジウム触媒が活性化する 873 K から 1173 K まで測定可能な熱ストレスを吸収できる in-situ XAFS セルの開発に成功した。このセルで実際にシリカ担持インジウム触媒をメタン流通下で観測し、インジウムの金属状態が維持された液体状態であることを観測できた。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. インジウム金属液体触媒によるメタン脱水素多量化反応

概要: シリカ担持インジウム触媒がインジウム金属液滴としてメタンの C-H 結合を活性化し、エタンを選択的に生成し、エタンからエチレンやベンゼン等の有用炭化水素に転換することを見出した。最高活性は 1173 K と高温のため気相で逐次的に脱水素されてカーボン析出も進行するが、本触媒系は定常活性を示し、有用炭化水素と水素の製造が可能であることを実現している。反応温度を873Kまで低下させた条件では、エタンと水素が両論的に生成し、選択率100%でメタンが転換されることを実証した。

2. モルデナイト担持コバルト・微量ロジウム触媒による選択的メタン部分酸化

概要: メタンの部分酸化による一酸化炭素と水素の高速選択合成に活性なモルデナイト担持コバルト・微量ロジウム触媒を開発した。本触媒は $SV = 1,200,000 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ の空時時間に対しても転化率 90%以上の高転化率を示す超活性触媒である。主触媒はコバルト金属であり、微量ロジウムはコバルトを金属状態に維持する水素種を供給する協奏的作用で機能する。コバルト微粒子の金属状態の維持が重要であり、触媒作用の分化、言い換えれば反応場分離と協奏により実現されている。このような仕掛けは他の触媒反応への応用も期待できる。

3. 炭素拡散型反応場分離触媒の開発

概要:これまで Pd 金属膜に代表されるように水素透過を利用した膜触媒の可能性が報告されている。本研究で炭素原子の拡散現象を用いた炭素透過型膜触媒の開発を行った。膜片側でメタンを完全分解して水素分子と炭素に変換し、炭素は鉄金属膜中を拡散して反対側に湧き出した。この湧き出し炭素を利用した化学転換反応の開発を行った。

<代表的な論文>

1. Direct Nonoxidative Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons over Silica-Supported Nickel Phosphide Catalyst, *ACS Catalysis*, 2020, 10, 375.

概要:メタンの炭素と水素への完全分解に活性な Ni に P を添加した NiP/SiO₂ 触媒が、メタン脱水素多量化反応に活性を示し、エチレンやベンゼンなどの炭化水素が生成した。活性相には Ni₂P であることを突き止めた。Ni₂P はメタンを選択的にエタンに変化する触媒作用を有していた。他の炭化水素はエタンから気相反応で生成している事を明らかにした。

2. Catalytic Activity of Small Indium Clusters, *Journal Physical Chemistry A*, 2019, 123 (41) 8907.

概要:メタンの脱水素転換反応に活性な In 金属液体触媒における C-H 活性化の機構を、密度汎関数理論計算により明らかにした。メタン C-H 開裂は低配位の In 原子では吸熱性が大幅に低下した。表面上のモデルとして In クラスタで活性化エネルギーを計算した場合、メタンの C-H σ^* 軌道は、In 5p σ 軌道との相互作用によりエネルギーが低下し、In₂ モデルでは C-H 結合開裂で最も低い活性化エネルギーと発熱性を示した。

3. Trace mono-atomically dispersed rhodium on zeolite-supported cobalt catalyst for the efficient methane oxidation, *Communications Chemistry*, 2018, 1 (41), 7.

概要:温和な条件下でのメタンを合成ガスへ変換する反応は、化学産業で効率的に利用するために重要な反応である。ゼオライト担持 3wt%コバルトはメタン酸化活性を示さないが、0.005wt%のごく少量の Rh を共担持すると劇的に促進され、650°C で CO の選択率 91%、メタン転化率 86%、で定常的に H₂/CO=2 の合成ガスを生成した。金属 Rh 原子からの水素のスピルオーバーが原因であることを突き止めた。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

「山中」グループ

研究代表者: 山中 一郎 (東京工業大学 物質理工学院, 教授)

研究項目

- In/SiO₂ および NiP/SiO₂ メタン多量化触媒の開発とエチレンの高選択的合成。
- In および NiP 触媒の高活性化。
- 炭素拡散型金属膜の作製。
- 反応場分離型触媒によるメタン多量化反応の開発。
- 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。

「長谷川」グループ

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)

研究項目

- 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
- Operando XAFS による担持金属触媒のその場観察。
- 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。
- 理論化学計算による触媒反応機構解析。
- モデル触媒の開発とメタン活性化機構の研究。

「荻原」グループ (研究機関別)

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)

研究項目

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

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

- 高温における in-situ XAFS の測定について国内研究グループとの連携を図っている。