

令和 3 年 5 月 18 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18982

研究課題名（和文）多元プラズマ触媒反応装置によるメタン直接変換技術の開発

研究課題名（英文）Development of methane conversion using plasma jet catalytic reactor

研究代表者

山添 誠司（Yamazoe, Seiji）

東京都立大学・理学研究科・教授

研究者番号：40510243

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、プラズマジェットを用いたメタンからの化合物合成のための新しい触媒反応システムの開発を行った。量子化学計算を駆使することで金クラスターがメチルラジカルカップリング反応に高い活性・選択性を示すことが予想された。実際、プラズマジェット反応装置を開発し、担持金クラスター触媒を用いて反応を行ったところ、メタンからエタンが室温で高選択的に生成することを見出した。本研究により、非平衡プラズマジェットが低温でのメタン変換反応に有効であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発する、多元プラズマジェットによるメタン分子等の個別ラジカル化と、触媒によるラジカル反応の制御技術は、原理的には如何なる分子でもカップリング反応させることが可能で、メタンを用いた有機化合物のメチル化反応等の多彩な反応へ展開が期待できる。今後、日本にとってメタンハイドレートからとれるメタンはこれまで輸入に頼っていた石油資源に代わる、新しい炭化水素源となることが予想されるが、本研究成果はメタン変換技術の一端を担うと確信している。

研究成果の概要（英文）：In this project, new catalytic system for methane conversion using plasma jet have been developed. DFT calculations revealed that the gold clusters are active for the methyl radical coupling reaction. The metal oxide supported gold cluster catalysts were synthesized using ligand-protected gold clusters. So, plasma jet catalytic reactor was newly designed and developed. Methane conversion to ethane proceeded using this plasma jet catalytic reactor over supported gold catalysts with high ethane selectivity. In this project, plasma jet catalytic reactor system is proven to be effective for methane conversion at low temperature.

研究分野：触媒化学

キーワード：プラズマジェット メタン 金クラスター 金属酸化物クラスター 担持金属触媒 ラジカルカップリング ラジカル

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

天然ガス等に含まれるメタンは石油に代わる新しい資源として注目されている。特に日本にも埋蔵されていることが確認されているメタンハイドレードの有効利用法の開発は日本の将来のためにも必要不可欠である。天然ガスやメタンハイドレードからはメタンが生成するが、そのメタンの工業利用は合成ガスを経由した方法が主であり、メタンからの有用な化成品の直接合成プロセスは確立されていない。また、一般的に触媒によるメタンの C-H 結合活性化には高温条件が必要なため、熱力学的な選択性の制約や触媒表面への炭素析出による失活が問題となっている。そこで、低温でメタンから目的の化成品を合成可能な革新的触媒反応プロセスの開発が望まれる。

低温でメタンや水分子等からラジカル種を生成する方法の一つとして非平衡大気圧プラズマがある。非平衡プラズマでは交流電圧の印加により熱平衡に達するのを防ぎ、投じたエネルギーのほぼ全てはプラズマ生成の原動力である電子の運動エネルギーに変換する。また、プラズマ発生に用いるガスやラジカル種の連鎖反応を制御することで、加熱による触媒反応と同等のエネルギーでプラズマを用いたメタン変換反応が進行することが報告されており、エネルギー的にも遜色ない。これまでに非平衡大気圧プラズマを用いた低温でのメタン転換反応は数多く報告されている。Nozaki らは単にプラズマを利用するだけでなく、マイクロリアクターを使って活性の向上に成功している。Sekine らは非平衡放電プラズマと触媒と併用することでメタンカップリング反応やリフォーミング反応が高効率に進行することを報告している。しかし、これまでの非平衡大気圧プラズマ反応系では以下の問題があり、新しい反応プロセスの開発が望まれる。

1. 反応中における電極の腐食 (プラズマ発生のための電極が反応系内にある場合)
2. 制御できないラジカル反応による選択性の低下 (プラズマ中で反応を行う場合)
3. ガス組成の変化に伴う反応場の誘電率の変化による不均質な放電状態の可能性
4. 反応プロセスの大型化

2. 研究の目的

本研究では、プラズマジェットを使ってメタンや水といった分子を個別に活性化し、触媒に供給する新しい多元プラズマ式触媒反応系を開発し、低温でも効率よく吸熱反応が進行する反応系を構築する。個別に生成させたラジカル種は触媒上で効率的にカップリング反応させることで高活性・高選択的に目的の化合物をメタンから直接合成する。プラズマジェットを並列に並べることで大型化への道も拓けるため、本反応系は全ての問題点を克服する革新的な触媒反応系となるだろう。

3. 研究の方法

・量子化学計算による触媒の設計

金属触媒上でのメチルラジカルカップリング反応を予測するため、Gaussian09 を用いて反応機構の予測を行った。簡単のため、金属触媒として金属原子を用いた。計算には B3LYP を用い、C、H 原子には基底関数 6-31G を、金属原子には LanI2DZ をそれぞれ用いて計算した。

・触媒の調製

プラズマ反応には固体担体上に金属粒子、金属クラスター、金属酸化物クラスターを担持した触媒を用いた。金属粒子を担持した触媒は含浸法により調製した。担体 (アルミナ、ニオブ、シリカ、チタニア等) を分散させた済溶液に金属前駆体を溶解させ、攪拌しながら溶媒を全て揮発させた。乾燥後、400 で水素還元することで担持金属触媒を調製した。担持金属クラスター触媒は配位子保護金属クラスターを金属酸化物担体上に担持し、焼成することで調製した。配位子保護金属クラスターは配位子としてトリフェニルホスフィンやチオラートをを用い、金属には金を用いた Au₉、Au₁₁、Au₂₅ クラスターやこれらに Pd 等をドーブしたクラスターを用いた。金属酸化物上に含浸担持後、所定の温度で焼成することで担持金属クラスター触媒を得た。また、金属クラスターの凝集を抑えるためにゾルゲル法を用いて金属酸化物で保護した金属クラスター触媒も合成した。また、金属酸化物クラスターを担持した触媒も用いた。テトラアルキルアンモニウムをカウンターカチオンに持つ金属酸化物クラスターを合成し、水溶液中で金属酸化物担体に担持することで調製した。

・触媒の評価

合成したクラスターや触媒は X 線回折、X 線吸収分光法、赤外吸収分光法、NMR、UV-Vis 分光法、ESI-MS、STEM により評価した。X 線吸収分光測定は兵庫県播磨にある大型放射光施設 SPring-8 で行った。

・プラズマ触媒反応

プラズマを用いた触媒反応は、低周波高電圧駆動型マイクロプラズマジェット (以後、プラズマジェットと呼ぶ) を用いて行った。このプラズマジェットは内径数ミリメートルのガラス管の外

側に接地電極と高電圧電極を数ミリ～数十ミリメートル離して設置し、数千ボルトの交流電圧（～10 kHz）を印加することでガラス管内にプラズマを発生させるものである。この装置の最大の特徴はプラズマ発生中の電極の腐食がなく、ガラス管内のガス流の方向に最大十センチメートルの均一なプラズマジェットが生成・照射できる点である。この装置を用いて反応ガス中のメタンや他の基質を活性化し、触媒反応を行った。反応は全て流通系で行い、He 中に反応ガスを導入後、プラズマ化した後、触媒（20 mg）層を通して行った。反応後のガスは TCD ガスクロマトグラフィーを用いて評価した。

4. 研究成果

・量子化学計算による触媒の設計

プラズマによって生成したメチルラジカルの反応性を予測するために金属原子を用いて量子化学計算を行った。Au のアニオン原子を用いて計算を行ったところ、Au⁻ は 2 つのメチルラジカルと発熱的に反応することがわかった。次に吸着した 2 つのメチル種が反応して表面エタン種を生成するが、その際に 3.6 eV の活性化障壁があることがわかった。最終的には発熱的にエタンが生成することが示された。一方、中性の Au 原子を用いたところ、2 つのメチルラジカルが発熱的に吸着した後、活性化障壁 1.9 eV で表面エタン種を生成し、エタンが発熱的に生成することが予想された（図 1）。これらの結果から、中性の金原子もしくは金クラスターを触媒として用いることができれば、メチルラジカルからエタンを選択的に生成できると予想された。

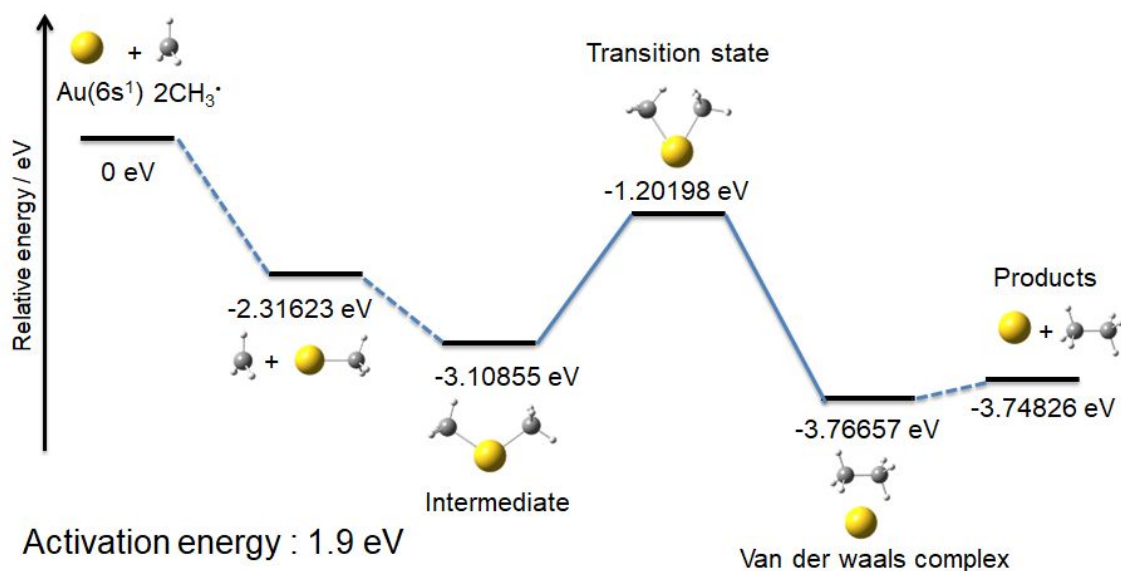


図 1 量子化学計算で得られた金原子上でのメチルラジカルのカップリング反応

・触媒の調製

担持金属クラスター触媒の合成に必要な配位子保護金属クラスターは既報に従って調製した。ここでは例として Au₉(PPh₃)₈ の調製方法を示す。HAuCl₄ からトリフェニルホスフィン（PPh₃）を使って Au(PPh₃)Cl を合成した後、Au(PPh₃)NO₃ にアニオン交換した。この前駆体をメタノール中で NaBH₄ を用いて還元した後、洗浄することでホスフィン保護金クラスター（Au₉）を調製した。クラスターの合成は ESI-MS, NMR, 質量分析により確認した。同様に Au₁₁ クラスターを合成した。Au₂₅ クラスターはチオラート（SR）を配位子にして合成（Au₂₅SR₁₈）した。担持金属クラスター触媒は 2 通りの方法で合成した。1 つ目は含浸法である。クラスターを溶解させた溶液に担体を分散させた後、エバポレータで溶媒を除去、担持した。これを真空中もしくは空気中で焼成することで担持金属クラスター触媒を得た。もう一つの方法はゾルゲル法である。配位子の末端に OH 基を導入した配位子保護金属クラスターを合成した後、金属アルコキシドを用いてゾルゲル法により金属酸化物で周囲を覆った配位子保護金属クラスターを合成した。その後、所定の温度で焼成することで金属酸化物に担持（保護）した金クラスターを合成した。また、対照実験として金属酸化物クラスターを担持した触媒の合成も行った。既報に従って金属酸化物クラスターのテトラアルキルアンモニウム塩を合成した後、含浸法によって金属酸化物担体に担持した。調製した触媒は XRD, FT-IR, UV-Vis スペクトルにより構造や光学特性を評価した。また、担持金属種や金属酸化物種は X 線吸収分光法によりその構造や電子状態を評価した。担持金属クラスターの凝集状態の有無や金属酸化物クラスターの構造が担持前後で変化していないことを確認した。

・プラズマジェット反応装置

図2に示す、プラズマジェット反応容器を開発した。この反応容器はガラス管の外側に交流電位を印加するための電極があり、交流電位印加によりガラス管内にプラズマジェットを生成する装置である。プラズマを生成しやすい He をキャリアーに用いることでプラズマ化が可能となる。5%のメタン存在下でプラズマを生成するには 10 kV の交流電位が必要であることがわかった。また、一度、プラズマが生成すれば、電位を小さくしても連続的にプラズマが生成することを確認した。このことから、一度、He がプラズマ化し、電子が生成すれば、その後は交流電位によってプラズマ化を連鎖的に引き起こせることがわかった。このことは電力消費を抑えることができることを意味している。

・プラズマ触媒反応

5%メタン(He 希釈)を 30 mL/min で流通させ、10 kV, 9 kHz の交流電位を印加することでプラズマを発生させ、プラズマジェットの先端を触媒層(20 mg)に接触させた。触媒としては上述のように種々の触媒を合成して、反応に用いたが、顕著に反応が進行した系について記載する。まず、触媒が無い条件(プラズマジェットのみ)で反応を行ったところ、メタン転化率は 11%であり、エタン選択率は 92%であった。プラズマジェットが無い場合は反応が進行しなかったため、プラズマジェットのみでもメタンからエタンが高選択的に室温で生成することがわかった。次に、金属を担持していないシリカのみで反応を行ったところ、メタン転化率は 28%に向上した。エタンへの選択性 92%であった。エタンはプラズマによって生成したメチルラジカル同士のカップリング反応により合成させると考えられる。気相中でラジカル同士が反応するよりも、固体表面の方がカップリング反応が進行しやすいことが示された。次にシリカ表面に金クラスターを担持した触媒を用いて反応を行ったところ、メタン転化率は 27%であり、活性に変化はなかった。しかし、エタン選択率は 96%にまで向上した。このことは、固体表面に担持した金クラスター上で選択的にメチル種のカップリング反応が進行したことを示唆している。

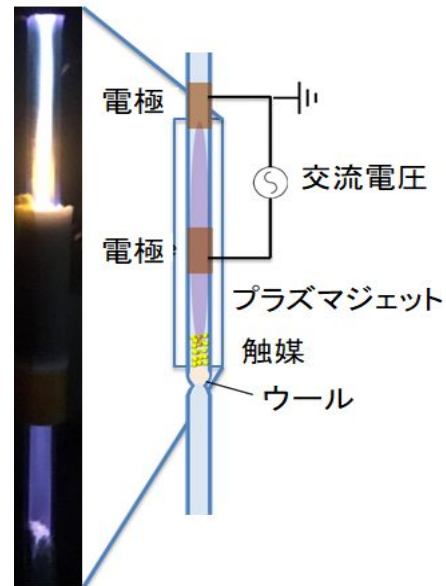


図2 プラズマジェット反応容器

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Matsuyama Tomoki, Hirayama Jun, Fujiki Yu, Kikkawa Soichi, Kurashige Wataru, Asakura Hiroyuki, Kawamura Naomi, Negishi Yuichi, Nakatani Naoki, Hatada Keisuke, Ota Fukiko, Yamazoe Seiji	4. 巻 125
2. 論文標題 Effect of Ligand on the Electronic State of Gold in Ligand-Protected Gold Clusters Elucidated by X-ray Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3143 ~ 3149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c09369	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hayashi Shun, Yamazoe Seiji, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 124
2. 論文標題 Base Catalytic Activity of [Nb10028]6?: Effect of Counteranions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10975 ~ 10980
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c01488	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 菅沼伸哉, 堀江玲, 江守宗次郎, 三浦大樹, 佃達哉, 山添誠司, 宍戸哲也
2. 発表標題 放電プラズマ-触媒ハイブリッドシステムによる 穏和な条件下でのメタン直接転換
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 澁澤一輝, 平山純, 根岸雄一, 佃達哉, 山添誠司
2. 発表標題 担持Au ₂₅ クラスター触媒の水素化反応における担体効果
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松山知樹, 平山純, Sakiat Hossain, 藏重亘, 朝倉博行, 河村直己, 根岸雄一, 中谷直輝, 畑田圭介, 太田路子, 山添誠司
2. 発表標題 HERFD-XASによる配位子保護金クラスターの電子状態解明
3. 学会等名 第23回XAFS討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京都立大学大学院理学研究科化学専攻 無機化学研究室 http://www.comp.tmu.ac.jp/yamazoelab/

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------