

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：93903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06918

研究課題名(和文) 遷移金属化合物クラスターの気相反応を用いたメタン活性化に対する触媒活性点の探索

研究課題名(英文) Search for catalytic active sites for methane activation via gas-phase reactions of transition metal compound clusters

研究代表者

平林 慎一 (Hirabayashi, Shinichi)

株式会社コンボン研究所・研究部・研究員

研究者番号：60557750

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：様々な遷移金属化合物クラスターの気相反応研究を行い、メタン分子のC-H結合活性化について調べた。タングステンクラスターはメタンに対してほぼ不活性であるが、炭素、窒素、酸素を添加することでメタンの活性化能が劇的に向上することが明らかとなった。また、イリジウムおよび白金の酸化物クラスターでもメタンの活性化が進行し、脱水素反応がみられた。さらに白金の2量体と3量体ではメタン酸化反応が起きていることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メタンの活性化はその強固なC-H結合のために難しく、純金属および金属化合物(炭化物、窒化物、酸化物)クラスターによる報告例はほとんどなかった。本研究ではタングステン化合物や白金酸化物など高い反応性をもつクラスターが発見されており、クラスターの特異的な性質を示す重要な知見を得ることができた。また、触媒の活性中心のモデルと考えられる気相クラスターの反応性を明らかにすることは触媒作用の基礎原理を解明する上でも意義があり、得られたクラスターの特徴を基盤とした革新的な触媒の開発へとつながる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Gas-phase reaction studies of various transition metal compound clusters have been performed to investigate the activation of C-H bonds in methane. Whereas tungsten cluster cations are almost unreactive toward methane, the reactivity can be enhanced by the addition of carbon, nitrogen, and oxygen atoms. The activation of methane (i.e. methane dehydrogenation) is also observed in the reactions of iridium and platinum oxide cluster cations. Additionally, platinum dimer and trimer can give rise to the oxidation of methane.

研究分野：クラスター科学

キーワード：クラスター メタン活性 遷移金属 触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

メタンは天然ガスの主成分であるが、化学的に安定である上に輸送が難しいことから工業用原料として利用されていないのが実状である。常温においてメタン分子を活性化させ、より有用な炭化水素や液体に転換して有効利用することは、現代の触媒科学において最も挑戦的なテーマの一つとなっている。

気相に孤立した金属イオンやクラスターは触媒の活性点の孤立系モデルとみなすことができる。実際に、生体内酵素であるメタンモノオキシゲナーゼの活性中心に類似した鉄や銅の酸化物イオン (CuO^+ , FeO^+) では、メタンのメタノールへの直接転換が報告されている。しかし、純金属クラスターに関しては、これまでのところ、メタンを活性化できるのは白金やロジウムなどに限られている。

申請者は、これまでにサイズ・組成を厳密に規定した金属クラスターイオンと小分子との気相反応に関する研究に取り組み、その吸着能や反応性がサイズや電荷状態を変えることや異原子を導入することによって劇的に変化することを明らかにしてきた。金属化合物(酸化物、窒化物、炭化物など)のクラスターによるメタンの活性化についてはほとんど調べられておらず、これらのクラスターのサイズ・組成や電荷状態を制御することによって従来にない反応性を有するクラスターが発見される可能性を秘めている。

2. 研究の目的

メタンの活性化に対して有効な遷移金属化合物クラスターを明らかにし、新規触媒の設計に活用可能な活性点の候補種を決定することが本研究の目的である。様々な遷移金属化合物クラスターの気相反応研究を通して、メタン分子の C-H 結合活性化と酸化反応に対して従来にない触媒機能を発現する可能性について基礎的な観点から検討する。具体的には、生体内酵素であるメタンモノオキシゲナーゼの活性中心やこれまでの気相金属イオン・クラスターの結果を参考に、前周期遷移金属化合物や白金族金属酸化物のクラスターなどを対象として系統的に研究を行い、メタンの活性化に対して有効な化学種、クラスターサイズ・組成および電荷状態を明らかにする。得られた実験データをもとに、量子化学計算などの助けを得てクラスターの幾何構造、吸着状態、反応機構などを解明し、メタン活性化触媒の活性中心になり得るクラスターに関する基礎的な知見を得る。これにより、触媒の設計指針や触媒作用の基礎原理解明につながることを期待できる。

3. 研究の方法

クラスターの生成および反応実験には、イオンスパッタリング型クラスター源および2台の四重極質量分析計を組み込んだ「クラスター衝突反応実験装置」を用いる。クラスター源および冷却室付近への酸素・窒素ガスの導入や金属化合物ターゲットの使用などにより、遷移金属化合物クラスターを効率よく生成する方法・条件を確立する。反応実験では、メタン活性化に対する反応性のクラスターサイズ・組成や電荷に対する依存性を調べ、高い反応性や選択性を示すクラスターを特定する。高活性な金属化合物クラスターについては、衝突エネルギー依存性、希ガスをを用いた衝突誘起解離実験および量子化学計算を行い、反応機構および吸着種の構造を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 前周期遷移金属化合物クラスター

イオンスパッタリング法により前周期遷移金属であるニオブ、モリブデン、タンタル、およびタングステンのクラスター正イオンとその化合物(炭化物、窒化物、酸化物)を気相中で効率よく生成できることを確認した。メタン分子との衝突反応実験では、熱エネルギー近傍領域で次のようなメタンの脱水素反応が観測され、その反応性は金属種やクラスターサイズ・組成によって大きく変化することがわかった。



(M = 金属; X = C, N, O)

純金属クラスターの反応性はクラスターサイズの増加とともに急激に減少しており、金属の種類によらずクラスターになるとメタン脱水素反応が抑制されることを示している。一方で、タングステン化合物クラスターでは、多くの組成でメタンの脱水素が顕著に観測された。特にタングステン酸化物クラスター (W_nO_m^+) の反応性はタングステンクラスター (W_n^+) に比べて大きく(図1)、タングステンクラスターへの酸素導入がメタン活性化に有効であることがわかった。特定の組成をもつタングステン酸化物クラスターの反応性は、メタン脱水素反応に対して最も高活性な種の一つである白金クラスターとほぼ

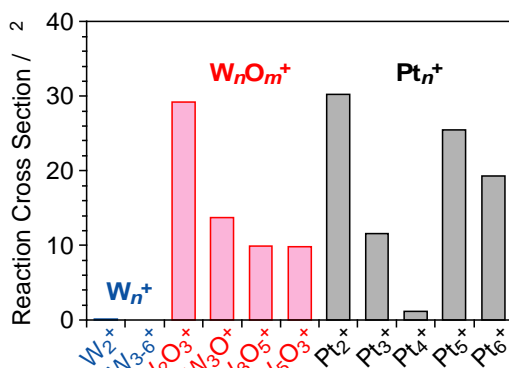


図1. W_n^+ 、 W_nO_m^+ 、 Pt_n^+ によるメタン脱水素に対する反応断面積。

同等であり、極めて高いことが明らかとなった(図1)。また、タングステン酸化物クラスターの負イオン ($W_nO_m^-$) ではメタンを活性化することができず、クラスターの電荷状態が反応性を決定する重要な要因の一つであることも示された。

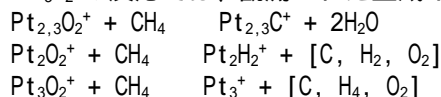
密度汎関数法を用いて W_3^+ および W_3O^+ 上でのメタン脱水素の反応経路を調べ、酸素導入による反応性の向上の解明を試みた。反応中間体、遷移状態および生成物のエネルギーがクラスターへの酸素導入により大きく低下し、脱水素反応が進行しやすくなっていることがわかった。また、導入した酸素原子は反応の間、メタンの分解により生成した CH_x 種や水素原子とは直接結合を形成しないことも明らかとなった。

これまでに2量体以上の金属化合物(炭化物、窒化物、酸化物)クラスターによるメタン活性化の報告例はほとんどなく、タングステン化合物クラスターは革新的な触媒活性点となる可能性を秘めている。

(2) 白金族金属酸化物クラスター

メタン酸化触媒の活性中心になり得るクラスターを基礎的な観点から検討するため、メタンの活性化に対して高い活性を示すことが知られている白金族金属(ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金)のクラスターについて反応性のサイズ効果を調べた。まず、白金族金属クラスター正イオンとメタンとの反応を調べた結果、特定のサイズでメタンの脱水素が起きていることが判明した(図2)。4d 金属であるルテニウム、ロジウムおよびパラジウムでは、2量体あるいは3量体でのみ反応が進行した。一方で、5d 金属であるイリジウムと白金の場合は、より大きなクラスターを含む多くのサイズで反応が効率よく起こることがわかった。これは、5d 軌道が4d 軌道よりも相対論効果によってより外側へ広がっているため、サイズが比較的大きくなっても CH_x 種がクラスターに強く結合し得ることに起因すると推測される。

ルテニウム、ロジウムおよびパラジウムの酸化物クラスター正イオンの場合、ほとんどの組成がメタンに対して不活性であった。一方、イリジウムと白金の酸化物クラスターでは、メタンの活性化が起こり、多くのクラスター組成でメタンの脱水素反応が観測された。さらに、 $Pt_2O_2^+$ と $Pt_3O_2^+$ の反応では、観測された生成イオンから以下のような反応が起きていると推測される。



中性種としてはC-O結合やO-H結合をもつ分子が生成・脱離することが示唆される。 CO , CO_2 , H_2 , H_2O などに加えて、より複雑な分子であるホルムアルデヒド($HCHO$)やギ酸($HCOOH$)の生成の可能性もあり、今後理論計算などを用いて調べる予定である。

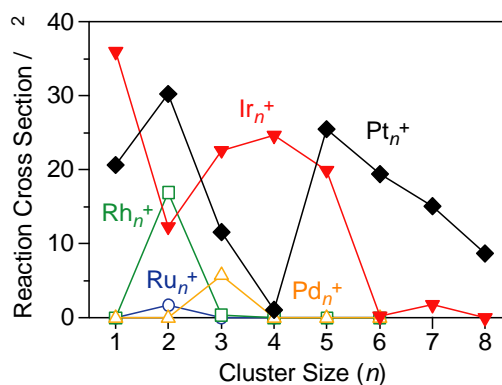


図2. 白金族金属クラスター M_n^+ ($M = Ru, Rh, Pd, Ir, Pt$) によるメタン脱水素に対する反応断面積。

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 Hirabayashi Shinichi, Ichihashi Masahiko | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Activation of Methane by Tungsten Carbide and Nitride Cluster Cations | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c00749 | 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 Hirabayashi Shinichi, Ichihashi Masahiko | 4. 巻 123 |
| 2. 論文標題 Dehydrogenation of Methane by Partially Oxidized Tungsten Cluster Cations: High Reactivity Comparable to That of Platinum Cluster Cations | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A | 6. 最初と最後の頁 6840 ~ 6847 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b04606 | 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8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 市橋正彦、平林慎一 |
| 2. 発表標題 タングステン酸化物クラスター上でのメタンの活性化 |
| 3. 学会等名 第124回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 平林慎一、市橋正彦 |
| 2. 発表標題 白金族金属酸化物クラスター正イオンとメタンとの反応 |
| 3. 学会等名 第13回分子科学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ichihashi Masahiko, Shinichi Hirabayashi |
| 2. 発表標題 Methane activation on tungsten compound clusters, WnXm+ |
| 3. 学会等名 The 10th International Conference of ACCMS (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 平林慎一、市橋正彦 |
| 2. 発表標題 部分的に酸化されたタングステンクラスター正イオンによるメタンの活性化 |
| 3. 学会等名 ナノ学会第17回大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 平林慎一、市橋正彦 |
| 2. 発表標題 炭素、窒素、酸素添加によるタングステンクラスターイオンのメタン活性化能の向上 |
| 3. 学会等名 第12回分子科学討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 平林慎一、市橋正彦 |
| 2. 発表標題 前周期遷移金属クラスターイオンとメタンとの反応：窒素および炭素原子導入の効果 |
| 3. 学会等名 ナノ学会第16回大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Masahiko Ichihashi, Shinichi Hirabayashi |
| 2. 発表標題 Activation of methane on metal clusters |
| 3. 学会等名 The 12th General Meeting of ACCMS-V0 (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 平林慎一、市橋正彦 |
| 2. 発表標題 タンタルおよびタングステン窒化物クラスター正イオンによるメタンの活性化 |
| 3. 学会等名 第11回分子科学討論会 |
| 4. 発表年 2017年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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 |
|-------|-----------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 市橋 正彦 (Ichihashi Masahiko) | | |