

# 研 究 報 告 書

## 「多電子レドックス触媒を用いた電場中での低温メタン直接転換」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016 年 10 月～2020 年 3 月

研 究 者: 小河 脩平

### 1. 研究のねらい

本研究では、メタンの直接転換による低級オレフィンの選択的合成をターゲットとする。高機能な多電子レドックス触媒と電場触媒反応のシナジーにより、300℃以下の低温で反応を進行させることで、(従来技術と比較して画期的な低温であるために)高温で進行する非選択的・逐次的な反応や触媒劣化の抑制が期待されるとともに、電場印加により電子状態を制御した活性種に由来する高い選択性と高い転化率ならびに永い触媒寿命の同時実現を狙う。また電場触媒反応の実作動条件でのキャラクタリゼーション(*in situ* またはオペランド測定)や計算化学的アプローチをあわせて行い、学理の解明を進め、それを基に高性能触媒を設計・創製することで、低温かつ少ない電力消費で高活性・高選択性・高安定性を達成しうる革新的な触媒反応システムの実現に繋げる。

メタンをはじめとする不活性低級アルカンの高選択的転換のためには、低温・酸素雰囲気、C-H 結合のみを選択的に活性化することが重要と考える。そのために本さがけ研究では、多電子レドックス触媒の構造制御による酸化還元能のチューニングに加え、電場印加により触媒の構造を緩和し、低温で格子酸素や表面酸素種を動かしてレドックスサイクルを回すことで、触媒表面上だけで C-H 結合解離反応のみを選択的に進行させることを目指す。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

以下の 2 つのテーマを軸に、学理解明と触媒設計・創製の PDCA サイクルを回すことで、より良い触媒プロセスへと導いた(図 1)。

#### A. 「低温電場中でのメタン酸化カップリングの学理解明」

研究開始当初、 $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$  構造を有する Ce-W-O 系触媒への電場印加により、従来 700℃以上の高温を必要としたメタン酸化カップリング( $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ )を、150℃の低温でも進行させられることがわかっていたが、低温化のメカニズムについては未解明であった。そこで活性試験に加え、電場中でのオペランド分光測定ならびに第一原理計算を用いた多面的な解析を行った。その結果、電場印加による格子歪みと Ce カチオンの酸化をきっかけとして、格子酸素が活性化され、触媒上に電子不足な活性酸素種( $\text{O}^-$ )が生成し、この活性酸素種の消費と再生を繰り返す酸化還元型の機構で反応が進行することを見出した。

#### B. 「低温電場中で高活性・高選択性・高安定性を実現しうる高性能触媒の創製」

反応機構をもとに多面的な解析を行い、触媒設計へとフィードバックすることで高性能触媒の創製に繋げた。Ce-W-O 系触媒において Ce の酸化還元反応が活性酸素種の形成に重要

であることに着想を得て、表面に Ce サイトを多く露出した  $\text{CePO}_4$  ナノロッド触媒を新たに創出し、これが常温（外部加熱なし）の電場中において、従来触媒の  $800^\circ\text{C}$  における性能に匹敵する高い活性を示すことを見出した。

また、活性酸素種自体を動かすことも試み、構造を歪ませたペロブスカイト触媒に電場を印加することで、低温（ $150^\circ\text{C}$ ）で表面近傍の格子酸素を動かし、この格子酸素を用いた酸化還元サイクルによってメタン酸化カップリングが高い活性で進行することを示した。

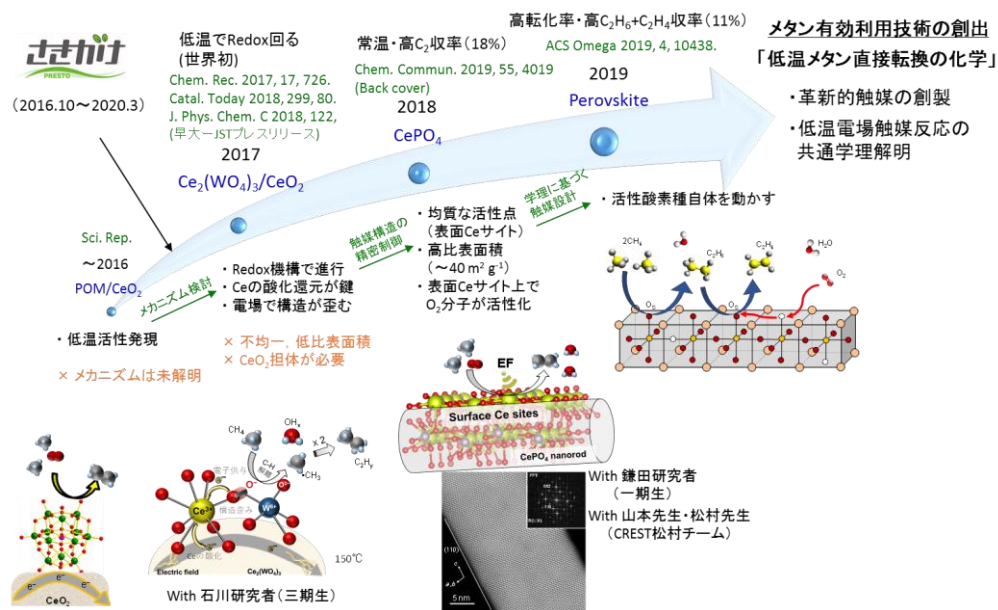


図 1. 研究成果の概要.

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「低温電場中でのメタン酸化カップリングの学理解明」

研究開始当初、 $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$  構造を有する Ce-W-O 系触媒に数ワット程度の微弱な電場を印加することで、 $150^\circ\text{C}$  の低温環境下でメタン酸化カップリング反応を進められることがわかっており、この低温電場中でのメタン酸化カップリングの作用機構解明を目指した。

低温電場中での活性発現には Ce のような価数変動可能なランタノイドカチオンが必要であること、格子酸素を介した酸化還元型の機構で反応が進むこと、エタンからエチレンへの逐次的な脱水素も同じ活性酸素種上で進行することなどを活性試験により明らかにした。また、電場を印加しながらのオペランドラマン分光分析により、電場中の触媒の格子歪みを定量的に評価し、電場印加によって  $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$  の構造が歪む (W-O 結合が緩む) ことで、格子酸素が活性化状態になることを示した。さらに、SPRING-8 での放射光分析や第一原理計算を用いた多面的な解析により、電場印加により Ce カチオンが酸化され、それに伴って格子歪みと電子移動が起こり、電子不足な活性酸素種 ( $\text{O}^-$ ) が生成することが示された。

以上の結果をあわせて考察し、図 2 に示すような酸化還元型の機構で反応が進むことを明らかにした。メタン酸化カップリングが  $150^\circ\text{C}$  という低温で酸化還元サイクルの駆動によって進行するという現象はこれまでに報告がなく、世界で初めて発見した [原著論文 3-5]。

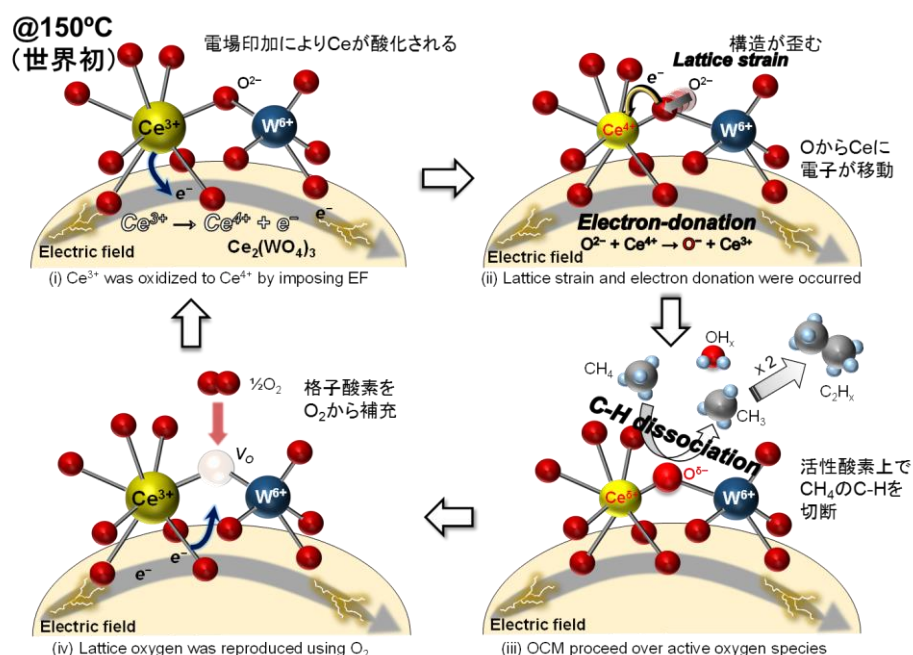


図 2. Ce-W-O 系触媒を用いた低温電場中でのメタン酸化カップリングの反応機構: 電場印加による格子歪みと Ce カチオンの酸化をきっかけとして, 格子酸素が活性化され, 触媒上に電子不足な活性酸素種 ( $O^-$ ) が生成し, この活性酸素種の消費と再生を繰り返す酸化還元型の機構で反応が進行した.

#### 研究テーマ B 「低温電場中で高活性・高選択性・高安定性を実現しうる高性能触媒の創製」

Ce-W-O 系触媒において Ce の酸化還元反応が活性酸素種の形成に重要であることに着想を得て, 種々の Ce 系触媒を調製し低温電場中での活性を評価した。その結果, 水熱合成法により調製した  $CePO_4$  ナノロッド触媒を用い, 電場触媒反応を適用することで, メタン酸化カップリングを常温 (外部加熱なし) でも進められることを見出した。図 3 に示すように, 他の Ce 系触媒とは異なり,  $CePO_4$  触媒は常温・電場中でのメタン酸化カップリングにおいて, 高い  $C_2$  収率 (18%) を安定して示した。この  $CePO_4$  触媒の常温・電場中での活性は, 既報の高性能触媒の 800°C における性能に匹敵した。電場印加により,  $CePO_4$  触媒の表面 Ce サイト上で活性酸素種が形成され, この活性酸素種の消費と再生を繰り返すことで反応が進行していることを示した。種々のキャラクタリゼーションにより,  $CePO_4$  触媒は, c 軸方向に成長し (110) 面を主に露出したナノロッド形状を有し (図 4), 高い結晶性・比表面積 ( $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), 均質な表面 Ce サイト ( $96 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ ) を有することがわかった。さらに, ステップ面である (110) 面における表面 Ce サイトは, Ce 周りの空間が広く空いており,  $O_2$  分子の活性化に適していると考えた。このように, 活性点である表面 Ce サイトが多く露出しているために高い活性が得られたと結論付けた [原著論文 2]。

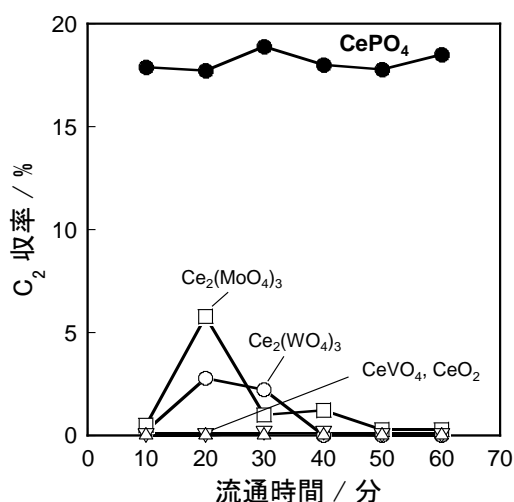


図 3. Ce 系触媒を用いた常温・電場中でのメタン酸化カップリング活性.

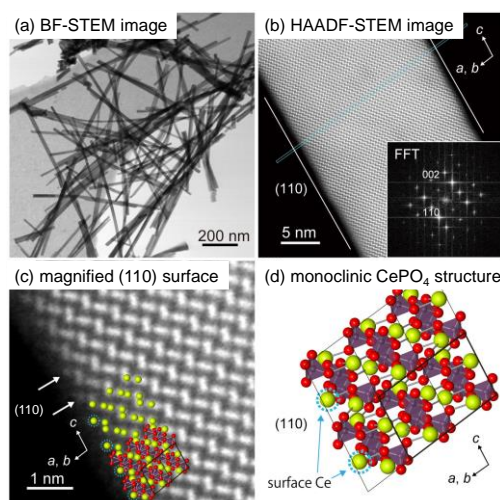


図 4. CePO<sub>4</sub> ナノロッド触媒の電子顕微鏡観察結果.

低温電場中でのメタン酸化カップリングは酸化還元型の機構で進むため、さらなる活性の向上を志向し、高い酸化還元能を有するペロブスカイト酸化物触媒を中心に探索を行ったところ、アルカリ土類金属をドーピングした La-M-Al-O 系ペロブスカイト酸化物(特に La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>AlO<sub>3-δ</sub>)が高い活性を示すことを見出した。ペロブスカイト触媒は Ce 系触媒に比べて、アセチレンがほとんど生成せず、エタン+エチレン収率が高かった。La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>AlO<sub>3-δ</sub> 触媒は電場を印加しない場合には 600℃以上で C<sub>2</sub>炭化水素が生成したのに対し、電場を印加することで 150℃でも C<sub>2</sub>炭化水素が生成した。これまでに La-M-Al-O 系ペロブスカイト酸化物は 600℃以上の高温において格子酸素を介して酸化反応を促進することが分かっているため、電場印加によって格子酸素を介した酸化還元サイクルの駆動をアシストすることで、低温でも高い活性が得られたと考えた。同位体酸素を用いた同位体酸素交換反応試験により、電場印加により低温でも触媒表面近傍の格子酸素の交換が起こることがわかり、電場印加により低温でも格子酸素を介した酸化還元サイクルを駆動できるために高い活性が発現したと結論付けた〔原著論文 1〕。

### 3. 今後の展開

多電子レドックス触媒と電場触媒反応のシナジーにより、150℃以下という画期的な低温でメタン酸化カップリングを酸化還元型の機構で駆動することに世界で初めて成功した。一方、C<sub>2</sub>生成物の収率は 20%程度にとどまっており、実用化の目安となる収率 30%を実現するためには選択性のさらなる向上が必要である。そのためには産学との共同研究を進め、学理に基づく触媒開発や反応条件の最適化に加え、反応器の検討などの化学工学的なアプローチを行うなど、さらなる検討が必要である。

さらなる C<sub>2</sub> 選択性の向上には、副反応も含めた反応機構の理解が重要である。そこで、電場触媒反応条件下におけるオペランド測定を進めることで、活性酸素種や反応中間体の直接観測を行い、計算化学により補うことで副反応抑制のための指針を得る。これらの検討は、さ



きがけ研究を通して構築したネットワークを活用した共同研究により進める。

また本研究のコンセプトを、メタン酸化カップリングだけでなく様々な触媒反応系へと展開し、多様な炭素資源からの化学品製造を実現するとともに、電場触媒反応の共通学理の解明・確立を進めることで新しい分野を切り拓いていきたい。

#### 4. 自己評価

①**研究目的の達成状況**：研究開始当初に掲げていたメタン酸化カップリングの低温駆動とその学理解明に成功しており、当初の目標は達成された。一方、活性酸素種の直接観測には至っておらず、共同研究により先端計測手法を取り入れるなど、さらなる検討が必要である。

②**研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)**：当初より研究補助員や学生を入れた研究体制を計画しており、研究費の執行も含め、概ね計画通りに進められた。

③**研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果**：本成果は酸化還元型で進行するさまざまな触媒反応に応用展開が可能であり、低温駆動ゆえに高い選択性や安定性、エネルギー効率が期待できる。また、本触媒プロセスは大幅な低温化が実現できるために高温の熱源や大規模な熱交換器が不要であるとともに、従来の流通型の触媒反応器に電極を挿入して外部から電場を印加するだけで実施でき、その消費電力も小さいため、設備導入コストや運転コストを抑えた実用化可能なプロセスとなりえる。一方で、特許化や企業との共同研究には繋がっていないため、今後は企業との積極的な連携により実用化に資する研究開発を行うことも必要である。

④**その他**：領域会議において様々な分野の研究者・アドバイザーと意見交換し、関係を構築できたことはさきがけ研究の推進のみならず今後の研究者人生において非常に大きい。特に、鎌田研究者、稲垣研究者、石川研究者、CREST 松村チームとの領域内共同研究により、さきがけ研究が大きく進展し共著論文の掲載や学理解明に資する成果が得られた。またさきがけ研究を機に依頼講演や総説・論文の依頼が増えるとともに、プレスリリースをきっかけに企業からの共同研究の問い合わせがあるなど、研究者としての飛躍や産学の研究者との新たな交流にも繋がった。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 論文(原著論文)発表

1. Ayaka Sato, **Shuhei Ogo\***, Yuna Takeno, Kent Takise, Jeong Gil Seo, Yasushi Sekine, “Electric field and mobile oxygen promote low-temperature oxidative coupling of methane over  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  perovskite catalysts”  
**ACS Omega**, 2019, 4, 10438–10443.

2. Ayaka Sato, Shuhei Ogo\*, Keigo Kamata\*, Yuna Takeno, Tomohiro Yabe, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Michikazu Hara, Yasushi Sekine,  
 “Ambient-temperature Oxidative Coupling of Methane in an Electric Field by a Cerium Phosphate Nanorod Catalyst”  
*Chemical Communications*, 2019, 55, 4019–4022. (Outside back cover)
3. Shuhei Ogo\*, Hideaki Nakatsubo, Kousei Iwasaki, Ayaka Sato, Kota Murakami, Tomohiro Yabe, Atsushi Ishikawa, Hiromi Nakai, Yasushi Sekine  
 “Electron-hopping brings lattice strain and high catalytic activity in the low temperature oxidative coupling of methane in an electric field”  
*Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122, 2089–2096.  
 早大-JST 共同プレスリリース, EurekAlert, 化学工業日報(2018/1/25 掲載)等で紹介
4. Shuhei Ogo\*, Kousei Iwasaki, Kei Sugiura, Ayaka Sato, Tomohiro Yabe, Yasushi Sekine,  
 “Catalytic oxidative conversion of methane and ethane over polyoxometalate-derived catalysts in electric field at low temperature”  
*Catalysis Today*, 2018, 299, 80–85.
5. Shuhei Ogo, Yasushi Sekine\*,  
 “Catalytic reaction assisted by plasma or electric field”  
*The Chemical Record*, 2017, 17, 726–738. (Cover picture)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件 (公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 受賞: 小河 脩平 『触媒学会 奨励賞 (2019 年度)』 2020 年 3 月  
 「電場を利用したメタン酸化カップリングのための触媒開発」
2. 受賞: 小河 脩平 『石油学会 奨励賞 (2018 年度)』 2019 年 5 月  
 「天然ガス・バイオマスからの水素・低級オレフィン生成のための低温触媒反応場の研究」
3. プレスリリース: 『早稲田大学-JST 共同プレスリリース』 2018 年 1 月 23 日  
 「世界初、低温下メタン酸化カップリング反応メカニズム解明—天然ガスからエチレン合成、低コストに—」  
 URL:  
 早稲田大学プレスリリース (<https://www.waseda.jp/top/news/56709>)  
 JST プレスリリース (<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20180122-2/index.html>)

4. 依頼講演: ○Shuhei Ogo

“Low-temperature Catalytic Oxidative Coupling of Methane by Electron Hopping in an Electric Field”

*RSC Symposium: Frontiers of catalysis and photocatalysis for energy chemistry*, Tokyo, 23 January (2019)

5. 依頼講演: ○小河脩平

「レドックス酸化物触媒を用いた低温電場中でのメタン酸化カップリング」

日本化学会第 99 春季年会, 中長期テーマシンポジウム(革新的触媒の創製:炭素—水素結合の活性化), 2S2-04, 大阪, 2019 年 3 月 16-19 日