

研 究 報 告 書

「電場印加触媒反応系中の半導体・絶縁体界面でのメタンの活性化とそれに続く化学品原料の選択合成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016 年 10 月～2020 年 3 月

研 究 者: 稲垣 怜史

1. 研究のねらい

メタン転換には、低温で高活性なプロセス、総合的にエネルギー効率が高いプロセスが求められる。これまで非在来型プロセスとして、電気化学的手法、プラズマ利用、マイクロ波利用、光触媒反応などが提案されている。その中で本研究では投入する電気エネルギーが大幅に低減されている「電場印加触媒反応 (catalytic reaction in an electric field; CREF)」に注目している。メタンの酸化カップリング (OCM) によるエチレンの選択製造は化成品原料を得るのに適した反応である。CREF 系での OCM に La 酸化物系触媒を適用することで、150°C 程度の低外熱条件でエチレンを得られるとの報告がある。特に絶縁体である La_2O_3 に Sr をドーピングしていくと電気伝導率が向上し半導体性を帯びてくることで、反応系中での放電が起こらなくなり、CREF 系での OCM 活性が向上することが報告されている。この研究成果を踏まえると、CREF 系に適用できる触媒材料は半導体に限られている。一方、化成品原料としてはエチレンのみならず、プロピレンも重要である。エチレンからプロピレンを得る反応 (ETP 反応) はゼオライト触媒のブレンステッド酸点を活性点として 400°C 以上で進行しうる。そのため、OCM 反応を経て生じたエチレンをその場でプロピレンへの転換する触媒プロセスは今後の社会需要に対応するためにも重要なプロセスである。ただしゼオライトは典型的な絶縁体であるため、CREF 系に適用するのは難しい。

そこで本研究では、この固体酸触媒としてゼオライトを取り上げ、 TiO_2 ナノ粒子との複合化により、①半導体・絶縁体界面での活性酸素種の生成および続くメタンの活性化を実現し、②ゼオライトの固体酸触媒能によるエチレンからプロピレンへの高選択合成を組み合わせることで、メタンを原料とするワンパスでの化成品原料 (プロピレン) 合成の触媒反応系の構築をねらいとした。これらの反応を実現するには、絶縁体のゼオライトと半導体の TiO_2 粒子との core-shell 型触媒の構築が鍵となる。この設計には、高機能セラミックス合成で工業的に実用されている粉体プロセス装置の一つである「乾式微粒子分散複合化装置 (powder composer)」を活用し、ケミカル処理のみでは達成し得えない、core-shell 構造からなる複合化触媒粒子を調製する。

2. 研究成果

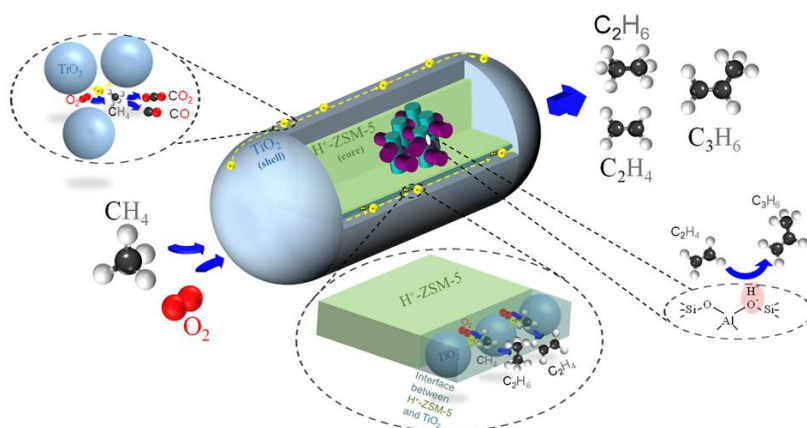
(1) 概要

電場印加触媒反応(CREF)系で OCM が起こり、続く ETP 反応が進行しうる触媒として、 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ ゼオライト複合化触媒を設計・構築し、メタンからプロピレンが得られることを実証した。

TiO_2 単独では CREF 系で OCM はまったく進行せず、わずかな生成物は CO と CO_2 である。しかし ZSM-5 ゼオライトと複合化することで初めて OCM 活性を発現し、エタン・エチレンが生成した。ここで ZSM-5 ゼオライトは、ETP 反応に最も優れた固体酸触媒の1つであるために本系に適用した。ZSM-5 はその骨格に Al を含むので、架橋性水酸基、 $[\equiv\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}\equiv]$ がブレンステッド酸点として寄与する。一方、同一の骨格構造をもつが Al を全く含まない silicalite-1 では、ETP 反応が進行しない。すなわち、OCM で生じたエチレンを ZSM-5 のブレンステッド酸点上でプロピレンへと転換することが可能である。

$\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ ゼオライト複合化触媒を用いた CREF 系での OCM では、メタンの転化率の増加とともに触媒層の温度の上昇が認められた。この温度上昇は発熱反応である OCM の進行に伴うものであり、 150°C から 400°C まで温度が上昇した。 400°C は ZSM-5 で ETP 反応(この反応は吸熱反応である)を進行させ得るのに十分な温度であり、この複合化触媒で OCM と ETP が逐次的に進行しうることを実証した。

OCM 反応に注目すると、 TiO_2 単独ではほとんどその活性を示さないが、 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 複合化触媒では OCM 活性を示す。また $\text{TiO}_2/\text{silicalite-1}$ 複合体、 $\text{TiO}_2/\text{アモルファスシリカ}$ 複合体でも同様の OCM 活性を示すことを確かめている。これらのことから TiO_2 とシリカの界面近傍で OCM が進行するものと推測される。なお O_2 非共存下ではメタンがまったく活性化されないことも確かめている。そこで $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 同位体交換試験を行ったところ、電場印加条件下では $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 中の TiO_2 の格子酸素(^{16}O)と $^{18}\text{O}_2$ ガスとの間で交換反応が起こり、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ が生成することを突き止めた。 TiO_2 表面を移動する電子がゼオライトとの界面近傍で O_2 を活性化し、そこで生じた活性酸素種がメタンから H を引き抜き、メチルラジカルどうしのカップリングが進行してエタンが生じる反応パスを提案するに至った。



(2) 詳細

研究テーマ A「TiO₂/ゼオライト複合化粒子の調製」

まず、ゼオライトと複合化するシェルとなる半導体粒子の選定を行った。これは電場印加触媒反応(CREF)系での OCM 活性試験を行い評価した。候補として ZrO₂, TiO₂, CeO₂, WO₃, SnO₂(序列は電気伝導率の低い順)を選定した。OCM 活性試験の結果を表 1 に示す。ここではメタンの転化率が最も低い TiO₂ を選ぶこととした。なお ZrO₂ では電気伝導率が低すぎるため、8 mA の電流を通じた際にも放電現象がおこり続けた。一方、TiO₂ およびその他の酸化物では安定した電流値・電圧値で反応を実施できた。

表 1 各酸化物での CREF 系での OCM 活性試験

Catalyst	Weight of catalyst (mg)	Input current (mA)	Voltage (kV)	Temp.* (°C)	Conversion (%)			Selectivity (C-%)			
					CH ₄	O ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
ZrO ₂	100	8.0	0.7	501	40.0	96.6	32.3	58.2	2.7	6.0	0.8
TiO₂	100	8.0	0.4	307	1.7	2.6	86.0	8.8	4.3	0.9	<0.1
CeO ₂	100	7.2	0.3	284	6.8	7.0	9.2	87.4	1.5	1.5	0.5
WO ₃	150	8.0	0.3	275	4.0	4.3	62.2	4.4	4.9	6.9	21.6
SnO ₂	100	8.0	0.4	313	2.4	6.6	3.3	88.9	5.3	2.6	<0.1

Furnace temperature, 150 °C; CH₄:O₂:Ar = 25:15:60 cm³ (SATP) min⁻¹.

*Catalyst bed temperature measured using a thermocouple.

次に、絶縁体のゼオライトと半導体の TiO₂ 粒子との core-shell 型触媒の調製方法を検討した。ゼオライトには、固体酸触媒として ethylene-to-propylene (ETP) 反応の活性が非常に高い ZSM-5 ゼオライトを選定した。TiO₂ ナノ粒子は市販品(シグマ・アルドリッチ, 粒径 50~100 nm)を用いた。Core-shell 構造体を得るために、「乾式微粒子分散複合化装置 (powder composer)」を用いることとした。この装置は、高機能セラミックス合成で工業的に実用されている粉体プロセス装置の一つである。その機構は、容器内のブレードが数千 pm で高速に回転する際に、ブレードと壁面の隙間(1 mm)に入り込んだ大粒子と小粒子がブレードからのせん断力によって大粒子の表面に小粒子が接合していき、コーティングが実現しうるものである。

Powder composer を用いて調製した TiO₂/ZSM-5 試料の断面 SEM/EDS 像を図 1 に示す。この粒子は TiO₂ と ZSM-5 の重量比が 1:1 の試料である。二次電子像(SEI)では、コントラストの濃い部分が粒子の中心部にあり、コントラストの薄い部分が粒子の外側を覆っている様子が見られる。ZSM-5 ゼオライトはアルミノシリケートであるので、コントラストの濃い部分には Si, コントラストの薄い部分には Ti が存在していることが示唆されている。この視野の EDS マッピング像を見比べると、粒子の中心に Si が、粒子の外層に Ti が偏在していることが確認できた。

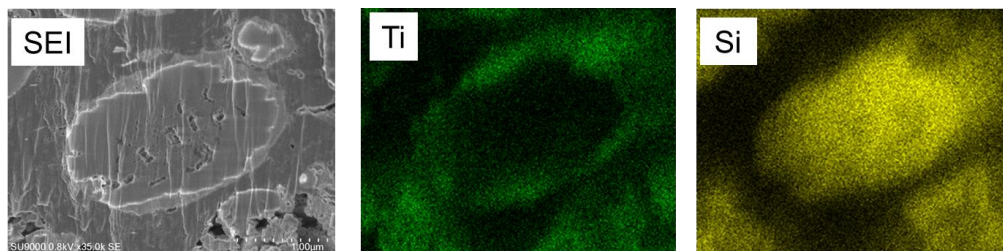


図 1. TiO₂/ZSM-5(1:1) の二次電子像と EDS マッピング像(Ti および Si)。

この試料調製で TiO₂ 量を段階的に減らしていったところ、TiO₂:ZSM-5 = 0.4:1.0(重量比)では TiO₂ で覆われた ZSM-5 粒子を得ることができたが、TiO₂:ZSM-5 = 0.2:1.0(重量比)となると、ZSM-5 粒子の表面が露出している箇所があり、すなわち TiO₂ で覆い切れていないことがわかった。TiO₂ ナノ粒子のモノレイヤーで ZSM-5 粒子を覆うための必要量は、TiO₂/ZSM-5 = 0.1 程度であるため、この powder composer を用いた調製ではモノレイヤーでの被覆という精密制御は難しく、TiO₂ ナノ粒子のマルチレイヤーでの被覆となる。

調製した TiO₂/ZSM-5 の X 線回折では、TiO₂, ZSM-5 いずれでも結晶性が損なわれていなかった。また窒素吸脱着等温線の測定を行い、ZSM-5 ゼオライトの結晶構造に由来するミクロ孔容積を調べると 0.15 cm³ (g-zeolite)⁻¹ となり、ZSM-5 そのもののミクロ孔容積とほとんど変わらないこと、また窒素分子が通り抜けられる空隙が TiO₂ 層に多数、存在していることが明らかとなった。

調製した TiO₂/ZSM-5 を電場印加せずに、400℃での ETP 反応を実施した。ZSM-5 のみでの反応結果(エチレン転化率 80%)と比べると、エチレンの転化率は 40%とやや劣るものの、複合化触媒でも ETP 反応が十分進行し、プロピレンは 15%の収率で得られた。すなわち、複合化処理を経ても ZSM-5 ゼオライトの固体酸性質は損なわれていないことがわかった。

研究テーマ B「TiO₂/ゼオライト複合化触媒による電場印加触媒反応系での OCM 反応」

TiO₂ と ZSM-5 を 1:1 の重量比で調製した TiO₂/ZSM-5 複合化粒子を用いて CREF 系での OCM を実施した。この粒子でも放電が起こらずに安定した電場を形成することができた。一方、TiO₂/ZSM-5 = 0.2 と TiO₂ を減らした試料では放電が連続的に起こり、安定した電場を形成できなかった。すなわち、ZSM-5 を TiO₂ ナノ粒子のマルチレイヤーで覆うことが本系には必須であることが確かめられた。表 2 に反応結果を示す。電流値 8 mA で、メタン転化率 18.4%となり、選択率は CO = 64.2%, CO₂ = 3.4 %と部分酸化および完全酸化の生成物を抑制でき、エタン = 8.5%, エチレン = 15.7%, アセチレン = 6.5%に加えて、プロピレン = 1.7%の生成が確認できた。収率換算ではプロピレン 0.32%とわずかではあるものの、プロピレンの生成を確認できたことは革新的であると言える。なお CREF 系ではなく外部加熱のみにより反応系では、450℃ではメタンの転化率 0.1%とほとんど反応は進行せず、生成物は CO(90.3%), CO₂(9.7%)であった。また 900℃まで温度を上げるとメタンの転化率 16.9%まで向上するものの、依然として CO, CO₂ が主生成物であった。このことからこの複合化触媒は CREF 系で OCM を進行させる機能を発現することが明らかとなった。

表 2 TiO₂/ZSM-5(1:1)での電場印加の有無の比較

Reaction conditions	Preset Temp. (°C)	Input current (mA)	Temp.* (°C)	Conversion (%)	Selectivity (C-%)							Yield (C-%)
					CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
Without EF	450	-	463	0.1	90.3	9.7	0	0	0	0	0	0
	600	-	612	0.2	93.0	7.0	0	0	0	0	0	0
	750	-	758	2.4	91.0	7.7	1.1	0.2	0	0	0	0
	900	-	901	16.9	84.9	11.0	1.5	2.5	0	0	0	0
With EF	150	6.0	417	11.3	58.4	2.7	13.6	15.1	7.8	2.5	0.28	
	150	8.0	432	18.4	64.2	3.4	8.5	15.7	6.5	1.7	0.32	

Weight of catalyst, 100 mg; CH₄:O₂:Ar = 25:15:60 cm³ (SATP) min⁻¹.

*Catalyst bed temperature measured using a thermocouple.

研究テーマ C「TiO₂/ゼオライト複合化触媒での活性酸素種の検討」

TiO₂/ZSM-5 複合化触媒上に生じていると考えられる活性酸素種の性状を調べるために、O₂、CH₄の逐次供給による反応を実施した。6 mA の定電流を流したまま、最初に O₂+Ar を所定時間供給し、その後、素早く Ar のみの供給に切り替えた後、30 秒以内に CH₄+Ar の供給に切り替えてから、30 秒おきに生成物をサンプリングして反応結果を得た。その結果、60 秒後ではメタン転化率 7.6% が得られ、その後 5.7%, 4.1%, 0.3% と低下していくことがわかった。すなわち、電場印加している限り、活性化された酸素種が TiO₂/ZSM-5 表面に留まっており、これによって CH₄ が活性化されると考えられる。ただし、O₂ 供給後に電流を 0 にしてから再び電場をかけて CH₄ を供給した場合にはまったく反応が進行しなかったことから、電場印加を継続することが活性酸素種を留めておくことに寄与していると考えられる。

続いて TiO₂ 表面での O₂ の活性化の様子を調べるために、¹⁸O₂ 同位体を用いた実験を行った(図 2)。TiO₂/ZSM-5 を用いた系では、150℃で触媒層に ¹⁶O₂ を流通しておき、次に ¹⁸O₂ の流通に切り替えた。電場を印加していない場合には ¹⁶O¹⁸O の生成は確認できなかった。一方、ここに電場を印加すると(6 mA)、¹⁶O¹⁸O が生成し、電場を印加している間は継続的に生成した。電場を切ると ¹⁶O¹⁸O は生じなくなった。続いて ¹⁶O₂ の流通に切り替えて再び電場を印加すると、¹⁶O¹⁸O の生成が確認できた。これらのことから、電場印加下に ¹⁸O₂ と TiO₂ の格子内の ¹⁶O との交換が起こること、また ¹⁸O₂ 流通時には TiO₂ の酸素空孔に ¹⁸O として取り込まれる可能性があること、が示唆された。この現象は電場を印加せずに 800℃で触媒層を加熱した際にも起こった。TiO₂ 表面での酸素の活性化のメカニズムは、電場印加でも高温加熱でも同一である可能性が示唆された。

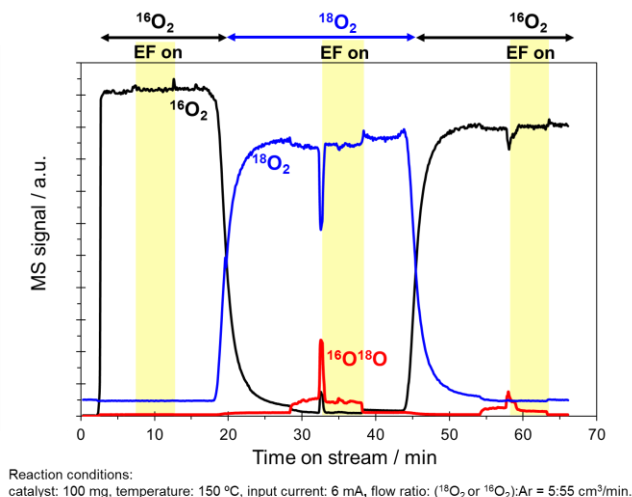


図 2. TiO₂/ZSM-5 での電場印加時の ¹⁸O₂/¹⁶O₂ 交換試験。

3. 今後の展開

本研究では TiO₂/ZSM-5 複合化触媒での界面近傍での電子による酸素の活性化が重要な役割を担うことが明らかとなった。今後の研究として、高比表面積化した TiO₂ に Si をドーピングすることによって、TiO₂ 粒子表面に微視的な TiO₂ と SiO₂ との界面を形成し、電子による酸素活性化サイトの構築を進め、活性点の実証を進めていく。

4. 自己評価

研究着手から研究目的は、低温で OCM と ETP を経てメタンからプロピレンを得る触媒反応系を実現することであり、本研究で調製した TiO₂/ZSM-5 ゼオライトのコア-シェル型複合化触媒を電場印加触媒反応系に適用することでメタンからプロピレンを得られることを実証した。

この成果に至るまでの研究の実施体制はさがけ研究者自身に加えて、博士課程後期学生 1 名、博士課程前期学生 2 名(通算)、研究補佐員 1 名で進めてきた。博士課程後期学生にはさがけ研究者と密に連携した研究を進めてもらうことで、学生自身の成果ともなる投稿論文を出すことができ、教育的な効果も挙げている。また博士課程前期学生の 1 名にはメチルラジカルの振る舞いを探求する研究を進めてもらい、もう 1 名には新たな触媒材料としてメソポーラスシリカアチタニアの調製から着手してもらうことで、第2の触媒材料の開拓も進められている。研究費執行状況は良好であり、当初の計画通り、大型装置(EDS 搭載 SEM および高精度ガス吸着測定装置)を導入し、触媒試料の形態・組成分析を行い、また様々なガス吸着測定を行うことで触媒材料の多孔質構造を明らかにする検討を進めている。また研究開始時には予定していなかったメチルラジカルの検討に際しては加速予算を活用して専用の試料セルを製作して活用することで低温でのメチルラジカルの振る舞いを分光学的に調べている。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果については、既存の熱による触媒反応系とは異なる新たな触媒反応系として、電子を活用する触媒反応系を提案し実証していることは今後の触媒反応のあり方を変える成果であり、科学技術の進展への波及効果は高い。また本研究で得られた OCM と ETP の反応成績は社会実装にはほど遠いものであるが、メタンをエネルギー源としてではなく化学品原料として活用するために、部分酸化(CO, H₂ 製造)ではない別ルートとして低温での OCM 反応を実証したことで、社会への波及効果も高いと考えている。また触媒調製において、これまでのケミカル合成によらず、日本が世界の中で先導している高機能セラミックス合成で工業的に実用されている粉体プロセス装置を適用することで、新たな触媒調製法の提案・実証したことも、日本の産業界のパラダイムシフトに貢献しうる成果である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Q. Han, A. Tanaka, M. Matsumoto, A. Endo, Y. Kubota, S. Inagaki, RSC Adv, 2019, 9, 34793-34803, DOI: 10.1039/c9ra06927e
2. N. Nakazawa, Y. Yoshida, S. Inagaki, Y. Kubota, Micropor. Mesopor. Mater., 280, 66-74 (2019). DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.01.004
3. S. Inagaki, S. Park, H. Yamazaki, J.N. Kondo, Y. Kubota, Micropor. Mesopor. Mater., 272, 16-23 (2018). DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.06.001
4. N. Nakazawa, T. Ikeda, N. Hiyoshi, Y. Yoshida, Q. Han, S. Inagaki, Y. Kubota, J. Am. Chem. Soc., 139 (23), 7989-7997 (2017) DOI: 10.1021/jacs.7b03308

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.

発明者: 稲垣怜史, 窪田好浩, 韓喬, 田中敦大

発明の名称: メタンの酸化カップリング反応に用いられる触媒及びその製造方法, 並びにメタンの酸化カップリング反応方法及び酸化カップリング反応装置

出 願 人: 横浜国立大学
出 願 日: 2017/7/25
出 願 番 号: 特願 2017-143693

(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)

【主要な学会発表】

「電場印加条件下 OCM 活性を示す $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 複合触媒上での O_2 種の挙動」, 韓 喬, 森元駿介, 窪田好浩, 稲垣怜史, 第 124 回触媒討論会, 3J09; 2019 年 9 月 20 日, 長崎

「メソポーラス構造の $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ コンポジット触媒を用いる電場印加条件下でのメタンの酸化カップリング」, 森元駿介, 韓 喬, 窪田好浩, 稲垣怜史, 第 124 回触媒討論会, 3J10; 2019 年 9 月 20 日, 長崎

「Oxidative coupling of methane over $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ composite catalyst with the assistance of electric field」, Q. Han, S. Morimoto, A. Tanaka, Y. Kubota, S. Inagaki, EuropaCat 2019, B.1.153; 2019 年 8 月 21 日, Aachen, Germany

【学生優秀講演賞】「コアシェル構造を有する $\text{TiO}_2/\text{zeolite}$ による電場印加条件下でのメタン転換」, 韓 喬, 田中敦大, 窪田好浩, 稲垣怜史, 第 122 回触媒討論会, 3H11; 2018 年 9 月 28 日, 函館

「ZSM-5 ゼオライトの細孔内に捕捉されたメチルラジカルの挙動」, 田中敦大, 韓 喬, 窪田好浩, 稲垣怜史, 第 122 回触媒討論会, 3H12; 2018 年 9 月 28 日, 函館