

温室効果ガスの高効率変換に向けた新規クラスター触媒の開発

東京大学 生産技術研究所 講師 塚本 孝政

1. 緒言

二酸化炭素とメタンは地球温暖化問題における主要な温室効果ガスとして知られ、これらを効率的に削減・変換する技術の開発に向けた、好適な化学変換反応および触媒の探索が急務となっている（図1左）[1]。中でも、これらのガスを有用なエネルギー・化学原料である水素と一酸化炭素に変換するメタンの二酸化炭素改質反応（DRM）は、Green

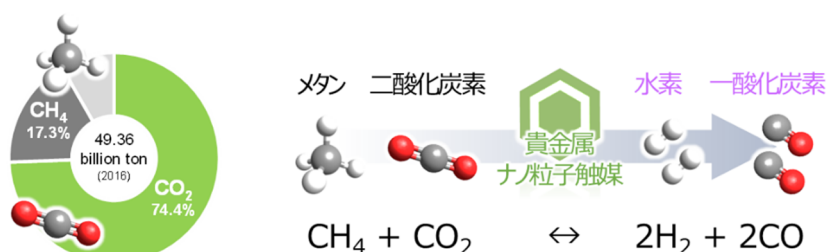


図1 主要な温室効果ガス（左）と
メタンドライリフォーミング反応（DRM）（右）

Sustainable Chemistry の理念に沿った理想的な変換反応として、近年大きな注目を集めている（図1右）[2-4]。しかしながら、本反応におけるメタンの活性化エネルギーは非常に大きく、従来の触媒では反応系駆動に余剰の熱を加える必要があり、多くの場合 700℃ 以上の高温条件を要することが大きな課題となっていた（図2）。この課題を克服するため、

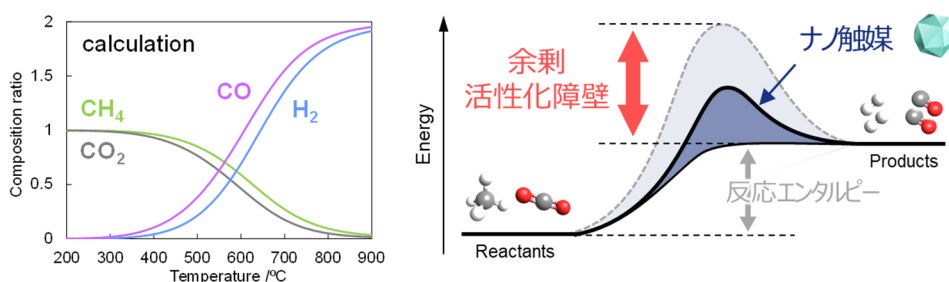


図2 DRM 反応における基質および生成物の熱力学的平衡曲線（左）と
DRM 反応における活性化障壁（右）

近年では特に白金等の貴金属ナノ粒子の利用やナノ粒子担体材料の最適化検討が盛んに行われ、当該反応の活性化障壁を低下させた事例が報告されている[5-8]。一方で、表面積や界面の効果を主とするナノ粒子触媒により得られる活性や耐久性には限界があることも明

らかになっており、当該反応のさらなる活性化障壁の低減には、従来の設計指針に代わる全く新しい触媒設計コンセプトが必要不可欠であると考えられる。

近年、研究者らは、ナノ粒子よりもさらに小さな 10~100 個の原子から成る直径 1 nm ほどの微粒子「クラスター物質」の研究を行っている。クラスター物質は、ナノ粒子には見られない特異的な性質を示すことが知られており、特に、その構成原子数に基づき、原子配列構造や物性が大きく変化することが予測されている（図 3 左）[9-11]。しかしなが

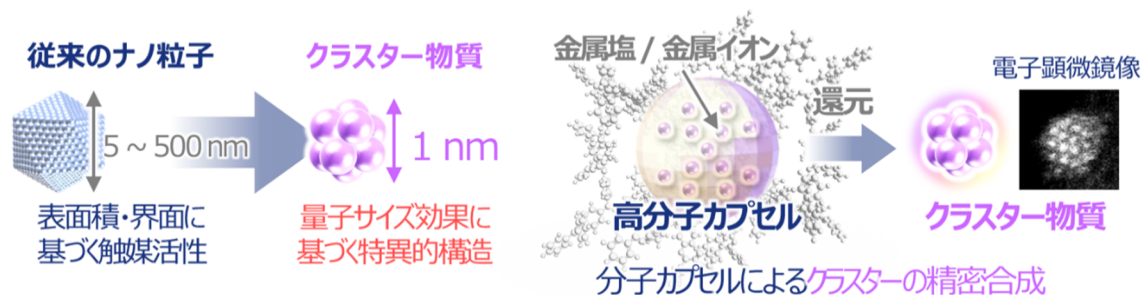


図 3 従来ナノ粒子とクラスター物質の比較（左）と、高分子カプセルを用いてクラスター物質の合成を行うアトムハイブリッド法（右）

ら、このような原子レベルの精度を要する粒子合成は極めて難しく、この合成難度の課題から、当該物質群を触媒に適用する応用的研究はこれまで限定的となっていた[12]。近年、研究者らは、高分子カプセルを用いる独自のクラスター合成技術「アトムハイブリッド法」の開発に成功し、所望の金属元素を望みの個数集めたクラスターを得る初の手法を提案した（図 3 右）[13-15]。同時に、当該手法で合成したクラスターが、特異的な酸化状態や酸化還元活性、炭化水素の酸化反応における高い触媒活性を持つことを発見した（図 4）[16-18]。これらの反応特性はいずれも従来のナノ粒子では観測されないものであったことから、クラスター物質を触媒として用いれば、従来のナノ粒子とは触媒活性の起源が大きく異なる、量子サイズ効果に由来した固有の構造や電子状態の設計を施すことが可能となり、新たな切り口での DRM 触媒の展開が期待できると考えた。

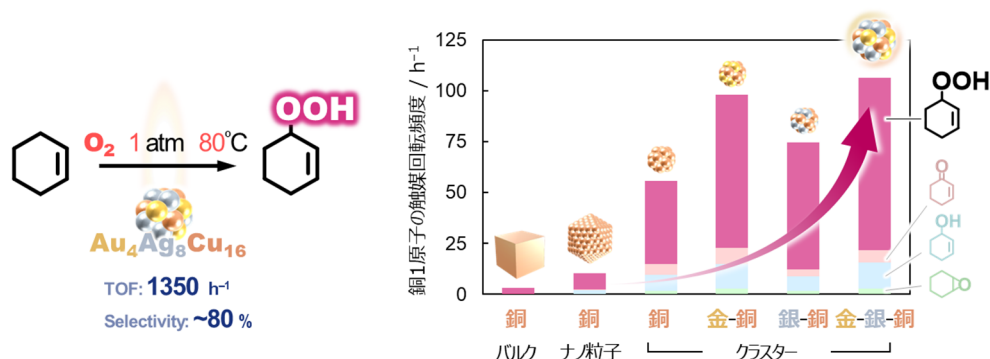


図 4 金-銀-銅合金クラスターを触媒とする炭化水素（シクロヘキセン）の酸化反応（左）と、バルク、ナノ粒子、クラスター間の触媒回転頻度の比較（右）

そこで、本研究では、従来のナノ粒子触媒に代わり、クラスター物質を触媒として用いる低温駆動型 DRM 反応の開発を目的とした。特に、クラスター物質を新たに触媒として取り入れることで、従来ナノ粒子触媒を凌駕する活性化障壁の低減を行い、これまでにない低温駆動 DRM 反応の初の実現を目指すとともに、クラスター物質の顕著な量子サイズ効果を基盤とする、既存の延長上にはない触媒設計の新コンセプトの確立を目的とした。

2. 実験、結果、および考察

2.1. クラスター触媒の理論設計

初めに、DRM 反応におけるメタンの活性化に最適なクラスター触媒の設計を行った。本研究では、特にクラスターの高い対称構造を利用することで、メタンの C-H 結合の活性化を目指した。そこで、新たに正四面体型の対称構造を持つクラスターで、10 族を中心とした遷移元素である金属 M から成るものを触媒の候補として選定した。続いて、このような高対称クラスターの予測を簡便に行うため、研究者が構築した独自の理論「クラスター周期表」を参照することで、当該構造を持つクラスターを得る上で、卑金属 M を何原子集積すれば良いか、大まかな指針を得た (図 5)。さらに、得られたクラスター触媒の候補について、密度汎関数理論 (DFT) を用いる精密な量子化学計算を適用することで、当該四面体型クラスターの原子数および原子配列構造の詳細な予測を行った。



図 5 四面体型クラスターの予測を行う「クラスター物質の周期表」理論 (左) と、設計した四面体型クラスターのモデル構造 (右)
(精密な量子化学計算では四面体型クラスターは若干歪んだ構造をとる)

2.2. クラスター触媒の精密合成

続いて、上記で得られた設計指針を基に、近年研究者が開発した、高分子カプセルを用いる独自のクラスター合成法「アトムハイブリッド法」を用いてクラスター触媒の合成を行った。初めに、液相において多数のルイス塩基性ユニットを内部に有する高分子カプセルを用い、これにクラスターの前駆体となる金属 M のルイス酸性塩を量論的に反応させ

ることで、カプセル内部に金属 **M** を特定の原子数集積させる検討を行った。金属塩の種類や溶媒、温度等の反応条件の最適化により、最終的に金属 **M** を原子レベルで精密に集積する手法の開発に成功した。さらに、当該金属集積体に対して、還元剤を添加することでクラスター触媒を合成し、これをただちにカーボン担体およびシリカ担体へ担持・固定化することで安定化させた (図 6 上)。このサンプルについて、原子分解能を持つ走査型透過電子顕微鏡を用いて観察したところ、当該クラスター触媒が、設計どおりの原子数から構成され、かつ予測した四面体型の構造を有することを明らかとした (図 6 下)。また、エネルギー分散 X 線による元素分析により、当該クラスター触媒が金属 **M** から構成されていることを確認したほか、同時に X 線光電子分光、X 線吸収微細構造等の手法からも、四面体型の構造を示唆するデータを得た。

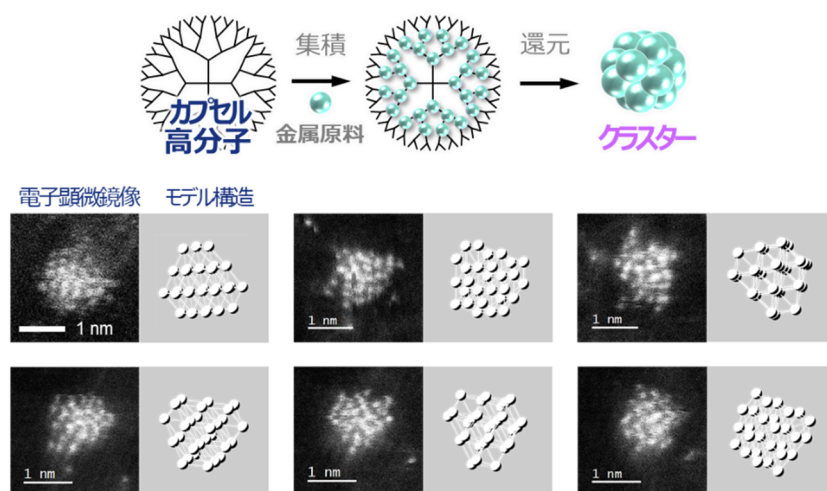


図 6 アトムハイブリッド法によるクラスター触媒の合成スキーム (上)、
合成したクラスターの原子分解能走査透過電子顕微鏡像 (下)

2.3. クラスター触媒の性能評価

最後に、シリカに担持した金属 **M** から成るクラスター触媒の DRM 反応における活性の評価を行った反応試験は、主に常圧流通式の触媒反応装置を用いて行い、二酸化炭素ガスとメタンガスを流通させた状態での昇温反応を試験した。また、オンライン質量分析により、反応中における二酸化炭素とメタンの消費量および水素と一酸化炭素の生成量を定量した。その結果、当該四面体型クラスターは、従来の金属 **M** から成るナノ粒子触媒と比較して、極めて高い活性を持つことが明らかとなった。特に、四面体型クラスターにおいては、各温度における基質の変換効率のプロットを作成したところ、DRM 反応の理論熱力学的平衡曲線に完全に一致し、クラスター触媒によって基質の活性化障壁が極端に低下したことが示された (図 7 左)。また、基質を過剰に流通させる条件下において Arrhenius プロットを作成し、見かけの活性化エネルギーを算出したところ、四面体型クラスターで

は 1 kcal/mol を下回る値を示した ($E_a(\text{CH}_4) = 0.55 \text{ kcal/mol}$ 、 $E_a(\text{CO}_2) = 0.88 \text{ kcal/mol}$)。この値は、既存の金属 M のナノ粒子触媒における見かけの活性化エネルギーの 1/10～1/100 に相当するものであった (50 nm ナノ粒子/ SiO_2 の例: $E_a(\text{CH}_4) = 113.3 \text{ kcal/mol}$ 、 $E_a(\text{CO}_2) = 168.4 \text{ kcal/mol}$; 10 nm ナノ粒子 / MgAl_2O_4 の例: $E_a(\text{CH}_4) = 6.31 \text{ kcal/mol}$ 、 $E_a(\text{CO}_2) = 9.66 \text{ kcal/mol}$) [4,19,20]。

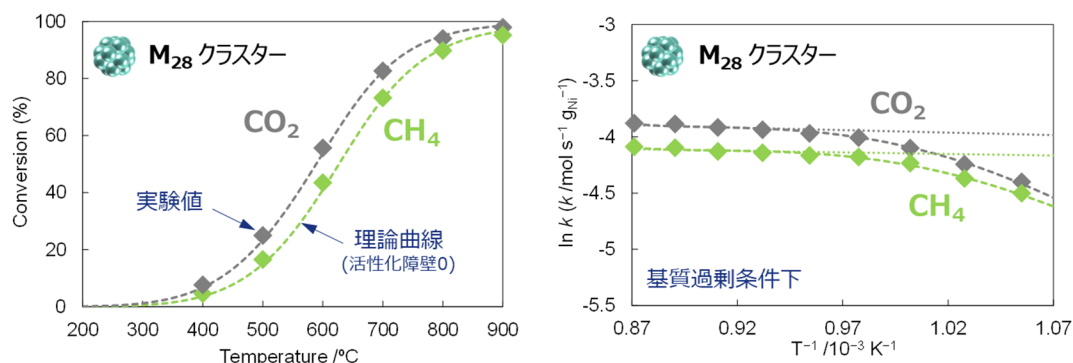


図 7 四面体型クラスター M_{28} の各温度における基質変換効率および DRM 反応の理論熱力学的平衡曲線 (左) と、基質過剰条件下における Arrhenius プロット (右)

一方で、四面体型構造を有していない、他の原子数のクラスターを触媒として用い、同様に Arrhenius プロットに基づく見かけの活性化エネルギーを算出したところ、四面体型のクラスターと比較していずれも活性化障壁が増大し、活性が低下することが見出された (図 7 右)。また、各触媒の構成原子数および触媒のサイズに対して反応開始温度の値をプロットしたところ、反応開始温度は四面体型のクラスターが最も低く、このクラスターの値を頂点とするボルケーノ型プロットとなることが示された (図 8)。これらの結果から、四面体型クラスターに固有の対称的な表面原子配列構造が、メタンの効率的活性化に大きく寄与していることが要因と考えられた。実際に、当該四面体型構造は、従来理論的に予測されている、メタンの活性化に有効なバルク金属の表面原子配列に極めて類似した表面原子配列を有していることから、本考察の妥当性が示唆されている[21]。

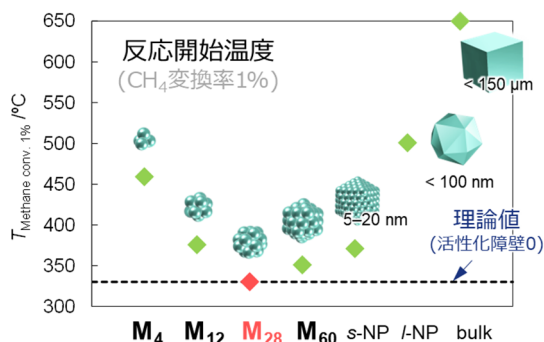


図 8 DRM 反応の反応開始温度における触媒の構成原子数およびサイズの依存性

また、本クラスター触媒を用いて DRM 反応を 10 時間試験したところ、従来触媒において報告される、粒子の凝集や被毒による反応活性の低下がほとんど確認されなかった。具体的には、電子顕微鏡観察の結果、700℃以上の反応ではクラスター触媒の若干の凝集が観測されるが、600℃以下であればクラスター触媒はシンタリングを起こさず、粒子サイズが維持されることが明らかとなった（図 9）。また、被毒の原因となる、反応中に触媒表面に析出する炭素量について、反応後の触媒の熱重量分析により定量したところ、ナノ粒子触媒では触媒重量に対して 10%を超える炭素が検出された一方で、クラスター触媒では炭素が検出されなかった。これは、活性化障壁の低下による低温反応の実現による粒子の安定化や、粒子の特異な表面構造に由来すると考えられた。

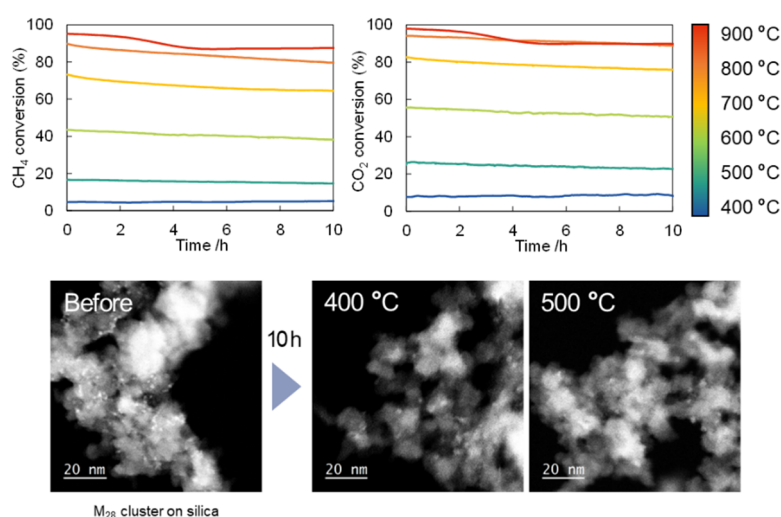


図 9 四面体型クラスター触媒の長時間 DRM 反応におけるメタンと二酸化炭素の変換率の変動（上）と、反応後の走査透過電子顕微鏡像（下）

このように、クラスター物質およびその特異的表面原子配列構造を用いる新たな触媒設計により、低温駆動型 DRM 触媒の開発に成功した。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団 2024 年度技術研究助成の支援を受けて実施されました。関係各位に心より感謝いたします。

参考文献

- [1] H. Ritchie, M. Roser, "Our World in Data (online)" (2020).
- [2] F. Fischer, H. Tropsch, "H. T. Conversion of methane into hydrogen and carbon monoxide" Brennstoff-Chem. 1928, 9, 39–46 (1928).
- [3] V. V. Nedolivko, G. O. Zasypalov, A. V. Vutolkina, P. A. Gushchin, V. A. Vinokurov,

- L. A. Kulikov, S. V. Egazar'yants, E. A. Karakhanov, A. L. Maksimov, A. P. Glotov, "Nickel Catalysts for Dry Reforming of Methane: A Review" *Russ. J. Appl. Chem.* 2020, *93*, 765–787 (2020).
- [4] B. Abdullah, N. A. A. Ghani, D.-V. N. Vo, "Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts" *J. Clean. Prod.* 2017, *162*, 170–185 (2017).
- [5] T. Kobayashi, T. Furuya, H. Fujitsuka, T. Tago, "Synthesis of Birdcage-type zeolite encapsulating ultrafine Pt nanoparticles and its application in dry reforming of methane" *Chem. Eng. J.*, *377*, 120203 (2019).
- [6] M. Garcia-Dieguez, I. S. Pieta, M. C. Herrera, M. A. Larrubia, I. Malpartida, L. J. Alemany, "Transient study of the dry reforming of methane over Pt supported on different γ -Al₂O₃" *Catal. Today*, *149*, 380–387 (2010).
- [7] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima, "Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts" *Int. J. Hydrog. Energy*, *31*, 555–561 (2006).
- [8] Z. Qin, J. Chen, X. Xie, X. Luo, T. Su, H. Ji, "CO₂ reforming of CH₄ to syngas over nickel-based catalysts" *Environ. Chem. Lett.* 2020, *18*, 997–1017.
- [9] N. Haruta, T. Tsukamoto, A. Kuzume, T. Kambe, K. Yamamoto, "Nanomaterials Design for Super-Degenerate Electronic State Beyond the Limit of Geometrical Symmetry", *Nature Commun.* *9*, 3758 (2018).
- [10] T. Tsukamoto, N. Haruta, T. Kambe, A. Kuzume, K. Yamamoto, "Periodicity of Molecular Clusters Based on Symmetry-Adapted Orbital Model", *Nature Commun.* *10*, 3727 (2019).
- [11] T. Tsukamoto, T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto, "Modern Cluster Design Based on Experiment and Theory", *Nature Rev. Chem.*, *5*, 338–347 (2021).
- [12] T. Tsukamoto, "Recent Advances in Atomic Cluster Synthesis: A Perspective from Chemical Elements", *Nanoscale*, *16*, 10533–10550 (2024).
- [13] T. Tsukamoto, T. Kambe, A. Nakao, T. Imaoka, K. Yamamoto, "Atom-Hybridization for Synthesis of Polymetallic Clusters", *Nature Commun.* *9*, 3873 (2018).
- [14] T. Tsukamoto, T. Imaoka, K. Yamamoto, "Unique Functions and Applications of Rigid Dendrimers Featuring Radial Aromatic Chains" *Acc. Chem. Res.*, *54*, 4486–4497 (2021).
- [15] T. Tsukamoto, K. Tomozawa, T. Moriai, N. Yoshida, T. Kambe, K. Yamamoto, "Highly Accurate Synthesis of Quasi-sub-nanoparticles by Dendron-assembled Supramolecular Templates" *Angew. Chem. Int. Ed.*, *61*, e202114353 (2022).
- [16] M. Huda, K. Minamisawa, T. Tsukamoto, M. Tanabe, K. Yamamoto, "Aerobic

- Toluene Oxidation Catalyzed by Subnano Metal Particles" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58, 1002–1006 (2019).
- [17] T. Tsukamoto, A. Kuzume, M. Nagasaka, T. Kambe, K. Yamamoto, "Quantum Materials Exploration by Sequential Screening Technique of Heteroatomicity", *J. Am. Chem. Soc.*, 142, 19078–19084 (2020).
- [18] T. Moriai, T. Tsukamoto, M. Tanabe, T. Kambe, K. Yamamoto, "Selective Hydroperoxygation of Olefin Realized by Coinage Multimetallic 1-nanometer Catalyst", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, 23051–23055 (2020).
- [19] D. Pakhare, J. Spivey, "A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts" *Chem. Soc. Rev.*, 43, 7813–7837 (2014) .
- [20] L. Yao, J. Shi, H. Xu, W. Shen, C. Hu, " Low-temperature CO_2 reforming of methane on Zr-promoted Ni/SiO₂ catalyst" *Fuel Process. Technol.*, 144, 1–7 (2016).
- [21] R. L. Arevalo, S. M. Aspera, M. C. S. Escaña, H. Nakanishi, H. Kasai, " Tuning methane decomposition on stepped Ni surface: The role of subsurface atoms in catalyst design" *Sci. Rep.*, 7, 13963 (2017).