

インジウムヒドリドの優れた脱水素触媒作用を発見

～高耐久性・高選択性を示す貴金属フリー触媒の開発に期待～

ポイント

- ・ 固体物質の表面に生成する新規なインジウムヒドリドの構造と脱水素触媒作用を解明。
- ・ インジウムを導入したゼオライト触媒は高選択性・耐久性を示す。
- ・ 典型金属・非貴金属元素を基盤とする貴金属フリー脱水素用触媒の開発に期待。

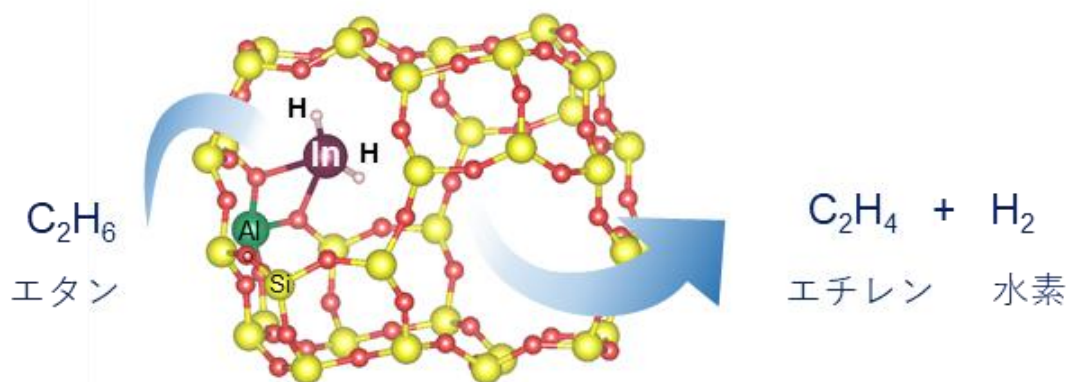
概要

北海道大学触媒科学研究所の前野 禅特任講師，刘 冲博士研究員，鳥屋尾隆助教，清水研一教授及び同大学大学院総合化学院修士課程の安村駿作氏，呉 暁鵬氏らの研究グループは，ゼオライト触媒表面に生成する新規活性種を発見し，その構造と優れた脱水素触媒作用の解明に成功しました。

研究グループは，典型金属元素*¹の一つであるインジウム*² (In) をゼオライトに導入し，水素雰囲気下にて 500°C以上の高温で処理すると，In ヒドリドが生成することを実験と理論の融合により発見しました。また，In ヒドリドが高選択的なエタン脱水素反応*³の触媒活性種*⁴として作用することで，In 導入ゼオライト触媒は 90 時間以上触媒活性の低下なく機能することがわかりました。本研究は，非貴金属元素を用いた脱水素用触媒の設計指針を提示するものであり，貴金属フリー触媒の開発が今後期待されます。

なお，本研究成果は，2020 年 2 月 18 日（火）公開の *Journal of the American Chemical Society* 誌にオンライン掲載されました。

また，本研究は科学技術振興機構 CREST「実験と理論・計算・データ科学を融合した材料開発の革新」研究領域のプロジェクト「触媒インフォマティクスの創成のための実験・理論・データ科学研究」(JST-CREST JPMJCR17J3) 及び「多様な天然炭素資源の活用にあ資する革新的触媒と創出技術」研究領域のプロジェクト「反応場分離を利用したメタン資源化触媒の創成」(JST-CREST JPMJCR15P4) の支援を受けて行われました。



発見したゼオライト内 In ヒドリドとその脱水素触媒作用

【背景】

表面金属ヒドリド^{*5}は、古くから固体触媒による水素化反応や脱水素反応の触媒活性種と考えられています。しかし、ヒドリド種自身の不安定性に加えて、固体物質は多様かつ複雑な構造を有しているため、その存在の証明は困難です。アルカンの非酸化的脱水素反応は、化学工業において有用なオレフィンを製造するプロセスの基盤技術となる変換反応で、貴金属である白金系及びその合金系触媒が主に研究されてきましたが、副反応である炭素析出による低選択性と触媒活性の低下が課題です。また、希少資源の枯渇に対する懸念から、貴金属を用いない触媒開発も望まれています。

【研究手法】

本研究では、ゼオライトを用いて新たな表面金属ヒドリドの探索を行いました。ゼオライトはケイ素とアルミニウムの結晶性酸化物で、規則的な細孔の中に規定されたイオン交換サイトを有します。

研究グループは、規定されたイオン交換サイトを利用すれば、構造が明確な表面金属ヒドリドが生成すると考え、高い熱安定性を有する小細孔ゼオライトの一つであるCHA型ゼオライト^{*6}を用いて本研究を行いました。また、従来の分光法や触媒反応解析などの実験だけでは、表面金属ヒドリドの詳細な構造や触媒作用の解明は困難なため、同じ研究グループに所属する実験科学者と理論科学者が密に連携し、本研究に取り組みました。

【研究成果】

研究グループは、典型金属元素であるインジウム(In)を導入したCHA型ゼオライト触媒(In-CHA)を水素雰囲気下にて500°C以上の高温で処理すると、Inヒドリドが生成することを赤外分光法^{*7}により明らかにしました。本実験と理論計算の比較から、イオン交換サイト上に $[\text{InH}_2]^+$ イオンが生成していることがわかりました(図1)。また、ゼオライトの細孔によりInヒドリドが互いに隔離されることで、ヒドリド種が高温でも安定に存在できるという知見も得られました。

発見した表面Inヒドリドの触媒作用を調べるために、エタン脱水素によるエチレン生成反応を検討しました。その結果、In-CHA触媒の反応初期のエチレン選択性は96%と高く、少なくとも90時間エチレン生成速度を保持し、優れた脱水素触媒能を示しました(図2(左))。一方、同条件にて白金系合金触媒を用いると、反応初期のエチレン選択性は80%と低い上、反応時間の延長に伴いエチレン生成速度は低下しました。反応初期の触媒を調べると、白金系合金触媒では、炭素析出とそれに伴う触媒の黒色化が観察されましたが、In-CHA触媒ではほとんど見られませんでした(図2(右))。このように、In-CHA触媒は白金系合金触媒よりも高い選択性・耐久性をもつことがわかりました。

さらに、一般的な金属イオン上でのエタン結合活性化と表面金属ヒドリド上での活性化を比較するために、 In^+ イオン及び $[\text{InH}_2]^+$ イオン上での脱水素反応の遷移状態計算^{*8}を行いました。その結果、 $[\text{InH}_2]^+$ イオンの方が高いエタン活性化能をもち、また、エタンのC-H結合開裂の活性化エネルギー^{*9}の計算値が実験から得られる値と一致したことから、表面Inヒドリドが触媒活性種であることが裏付けられました。また、実験と理論計算から、炭素析出を引き起こす不要な酸点がIn-CHA触媒中にほとんど存在していないことが示され、高選択性・高耐久性の発現要因も明らかにしました。このように、実験と理論の密な連携により、ゼオライト内の新たなInヒドリドの構造と優れた脱水素触媒作用の解明に成功しました。

【今後への期待】

本研究成果から、生成物分離の簡略化と触媒再生工程の不要化が望めるエタン脱水素反応プロセスの開発が期待されます。また、非貴金属元素に位置づけられる典型金属元素の触媒作用は、遷移金属元素と比べて未開拓な領域です。本研究により、「表面金属ヒドリド上で炭化水素の C-H 結合を活性化する」という触媒設計指針を得ることができました。一方で、初期の触媒活性は白金系合金触媒には未だ及びません。今後、得られた設計指針とさらなる実験・理論計算・データ科学の連携・融合により、脱水素反応に有効な貴金属フリー触媒の開発を推進します。

論文情報

論文名 Isolated Indium Hydrides in CHA Zeolites: Speciation and Catalysis for Nonoxidative Dehydrogenation of Ethane (CHA ゼオライト固定化インジウムヒドリド: 構造解明と非酸化エタン脱水素反応における触媒作用)
著者名 前野 禅¹, 安村駿作², 呉 暁鵬², 黄 梦雯², 刘 冲¹, 鳥屋尾隆^{1,3}, 清水研一^{1,3}
(¹北海道大学触媒科学研究所, ²北海道大学大学院総合化学院, ³京都大学触媒・電池元素戦略ユニット)
雑誌名 *Journal of the American Chemical Society* (米国化学会誌)
DOI 10.1021/jacs.9b13865
公表日 2020年2月18日(火)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学触媒科学研究所 教授 清水研一(しみずけんいち)

TEL 011-706-9164 FAX 011-706-9164 メール kshimizu@cat.hokudai.ac.jp

URL <https://www.cat.hokudai.ac.jp/shimizu/>

配信元

北海道大学総務企画部広報課(〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール kouhou@jimuhokudai.ac.jp

【参考図】

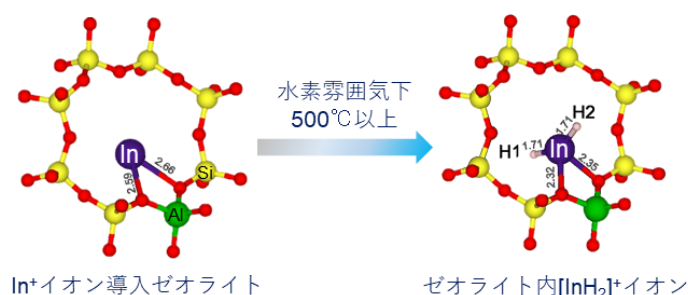


図1. In 導入ゼオライト内での In ヒドリドの生成

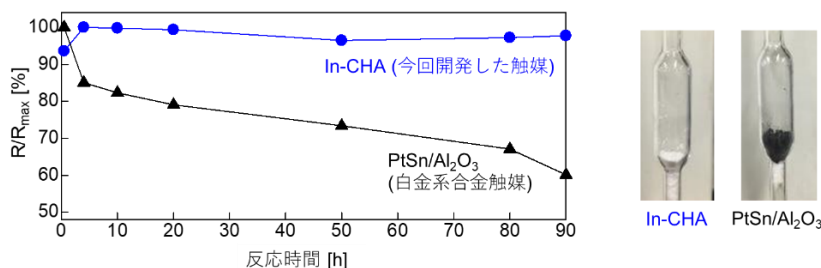


図2. 長時間反応におけるエチレン生成速度(左)と反応初期の炭素析出(右)の比較

【用語解説】

- *1 典型金属元素 … 周期表の 1 族, 2 族及び 12-18 族に属する金属元素であり, 3-11 族に属する遷移金属元素とは異なる科学的性質を有する。触媒化学の分野では, 貴金属を含む遷移金属元素を用いた研究開発が中心であり, 典型金属元素の触媒作用は未開拓領域である。
- *2 インジウム … 周期表の 13 族に属する金属元素。ITO や IGZO など液晶ディスプレイで主に利用されている。同族元素のアルミニウムやガリウムと比較しても, 触媒への応用例は少ない。
- *3 脱水素反応 … 物質から水素を脱離させる化学反応。ポリマー原料となる低級オレフィン合成や有機ハイドライドからの水素放出など, 重要な化学プロセスの基盤となる物質変換反応である。
- *4 触媒活性種 … 触媒反応において物質の活性化の中心となる重要な種。活性種を明らかにすることで, 触媒機能の理解や触媒設計指針の導出につながる。
- *5 表面金属ヒドリド … 固体触媒表面の金属上に生成する水素種。水素が関わる固体触媒反応の活性種として 40 年以上前から注目され続けているが, その存在を示すことが困難であり, 触媒分野での重要な研究領域の一つである。
- *6 CHA 型ゼオライト … 高い水熱安定性を特徴とする小細孔ゼオライトの一種。例えば, 銅を導入した CHA 型ゼオライトは自動車排ガス浄化触媒システムで応用されている。
- *7 赤外分光法 … 対象物質に赤外線を照射し, 様々な結合の振動に由来する吸収とその波数を調べる方法。固体触媒の構造解析では, 表面吸着種の観測に有効な手法である。理論計算から吸収の波数を予測できるので, 実験と理論の融合による構造解析が可能である。
- *8 遷移状態計算 … 化学反応において反応前後の経路上でエネルギー的に極大を示す状態 (遷移状態) の構造と反応前からのエネルギー差 (活性化エネルギー) を推定する計算。触媒反応においては, 活性種の構造やその触媒作用を原子レベルで理解できる。
- *9 活性化エネルギー … 反応前の状態から遷移状態までのエネルギー差のこと。遷移状態計算だけでなく, 触媒反応解析から実験的に求めることもでき, 実験と理論から得られた両方の値を比較することで触媒活性種や反応機構を議論できる。