

光触媒反応と金属クラスター助触媒を利用した メタンからメタノールへの変換

東理大院理

○青木麻里花, 渡邊誠一郎, 藏重亘, 根岸雄一

Conversion of methane to methanol using photocatalytic reaction and metal-cluster cocatalyst

○Marika Aoki, Seiichiro Watanabe, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi
Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 Recently, conversion of methane, which exists abundantly in the suburbs of Japan, to methanol has attracted much attention since methanol is expected as one of the substitute for petroleum. In this work, we have aimed to make this reaction proceed by photocatalytic reaction and the use of ultrafine metal-cluster cocatalyst. As a result, we have succeeded in loading metal-cluster cocatalyst onto mesoporous WO_3 (m- WO_3) and mesoporous TiO_2 (m- TiO_2) which are expected as catalysts to progress this reaction. Photocatalytic activity test revealed that the loading of cobalt-cluster cocatalyst onto m- WO_3 and nickel or silver-cluster cocatalyst onto m- TiO_2 are effective methods to promote this reaction. In this manner, we revealed that appropriate cocatalysts are different depending on the photocatalyst.

【序】

日本近郊には多くのメタンハイドレートが埋蔵されており、メタンをこれまでよりも有効利用する方法の確立が大きな注目を集めている。こうしたメタンは、天然ガスとして利用することに加えて、石油の代替品として期待されるメタノールに変換して利用することも可能である。そうした中、温和な条件下でメタンをメタノールへと直接変換することが可能な、光触媒反応が注目を集めている。私たちはこれまでに、水分解光触媒に対して、微小金属ナノクラスター (~1 nm) を反応サイト(助触媒)として用いることが、光触媒反応を進行させる上で有効な手段であることを明らかにしてきた[1]。こうした技術・知見は、光触媒を用いたメタンからメタノールへの変換に対しても、適用可能であると期待される。本研究では、こうした反応に対して有効な光触媒として報告のあるメソポーラス酸化タングステン (m- WO_3) [2]と、安価で汎用性の高い光触媒として知られるメソポーラス酸化チタン (m- TiO_2) に対して、1 nm 程度の様々な金属種から成る微小金属クラスターを担持させることで、メタンをメタノールへと高効率で変換させることを目指した。

【実験方法】

本研究ではまず、m- WO_3 を調製するために、鋳型となるメソポーラスシリカ (KIT-6) を既報に従い合成した[2]。得られた KIT-6 と $\text{H}_3\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4$ をエタノール溶液中で加熱し、焼成処理によって KIT-6 の細孔内に光触媒を作製した。その後 HF によって鋳型であるシリカを溶解させ、m- WO_3 を得た。m- TiO_2 は既報に従い、 TiOSO_4 水溶液と $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$ を水熱処理する手法を用いて合成した[3]。このようにして得られた光触媒と、様々な金属クラスター ($\text{Ag}_{32}(\text{SG})_{19}$, Co:SG, Ni:SG) を水中で攪拌させることで、金属クラスターをメソポーラス光触媒上に吸着させた。最後に、500°C、常圧下で焼成することによってクラスター内の配位子を除去し、金属クラスター担持光触媒を得た ($\text{Ag}_{32}\text{-m-}\text{WO}_3$, Co-m- WO_3 , Ni-m- WO_3 、

Ag₃₂-m-TiO₂、Co-m-TiO₂、Ni-m-TiO₂)。メタンの変換反応は、流通系内部照射型反応管を用いて、55～60°Cの条件にて紫外光を照射することで進行させた。発生した気体については、ガスクロマトグラフィーにて分析した。

【結果・考察】

Fig. 1(a)に作製した m-WO₃ の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を、Fig. 1(b)に m-TiO₂ の TEM 写真をそれぞれ示す。TEM 写真には同様の形状、大きさの細孔が数多く観察された。このことは作製した光触媒が、確かにメソポーラス構造を有していることを示している。Fig. 2(a)には一例として、500°C 焼成後の Co-m-WO₃ の TEM 写真を、Fig. 2(b)には 500°C 焼成後の Ni-m-TiO₂ の TEM 写真をそれぞれ示す。TEM 写真には、前駆体に用いたクラスターと同程度の粒径の粒子が、狭い分布で観測された。このことは本焼成条件にて、前駆体に用いた金属クラスターがほぼ凝集することなく、メソポーラス光触媒上に担持されていることを示している。このようにして作製した光触媒のメタノール生成量を Fig. 3 に示す。m-WO₃ においては、Co-m-WO₃ が特に高い活性を示すことが分かった (Fig. 3(a))。これとは対照的に m-TiO₂ においては、Ni-m-TiO₂、Ag₃₂-m-TiO₂ が高い活性を示した (Fig. 3(b))。このことは、本実験で用いた金属クラスター助触媒は、メタンからメタノールへの変換反応を進行させる上で有効な助触媒ではあるものの (Fig. 3(a)(b))、用いる光触媒によって効果的な助触媒が異なることを示している。本反応は、メタンが光照射により生じたホールによって酸化されることで進行する[4]。本研究結果は、m-WO₃ 上に担持された Co クラスター、および m-TiO₂ 上に担持された Ni、Ag クラスターが、ホールの消費を促進させる助触媒として働く可能性を示唆している。このように微小金属クラスター助触媒は、水分解光触媒反応[1]だけではなく、本光触媒反応に対しても利用できることが明らかとなり、さらに本反応における助触媒と光触媒の相関関係が明らかとなった。

【参考文献】

- [1] Y. Negishi, A. Kudo, *et al.*, *Nanoscale*, **5**, 7188 (2013). [2] K. Villa, *et al.* *Appl. Catal. B Environ.*, **30-36**, 187 (2016). [3] H. Shibata, *et al.* *Chem. Mater.*, **2256-2260**, 18 (2006). [4] C. E. Taylor and R. P. Noceti, *Catal. Today*, **259-267**, 55 (2000).

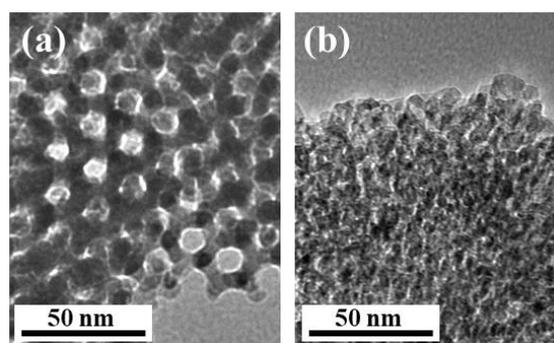


Fig. 1. TEM images of (a)m-WO₃, (b)m-TiO₂.

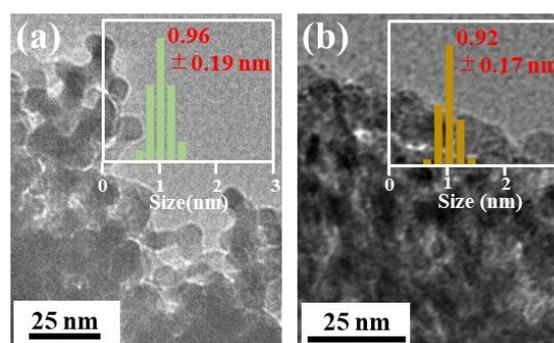


Fig. 2. TEM images of (a)Co-m-WO₃, (b)Ni-m-TiO₂.

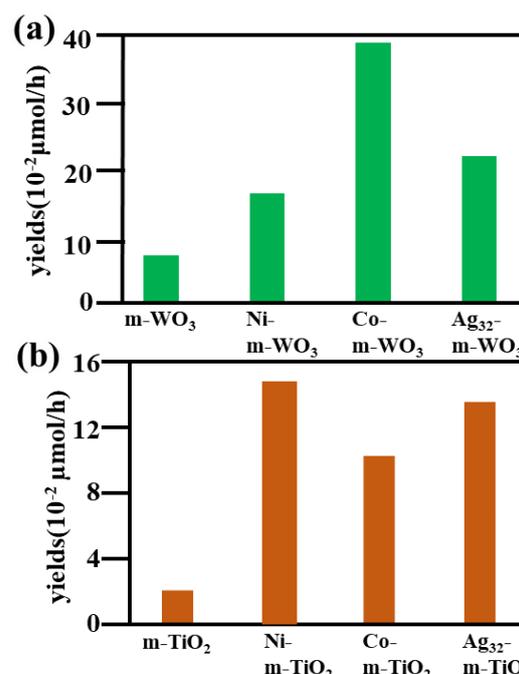


Fig. 3. Methanol yields of (a)m-WO₃, (b)m-TiO₂.