

令和3年2月25日

東京都千代田区四番町5番地3

科学技術振興機構 (JST)

Tel : 03-5214-8404 (広報課)

URL <https://www.jst.go.jp>

メタン転換固体触媒の性能を理論計算で予測 ～さまざまな材料探索が加速し脱炭素社会へ～

ポイント

- 天然ガスを有効利用する技術として有望な酸化的メタンカップリング反応 (OCM) は、反応機構が複雑で詳細は未解明だった。
- 第一原理計算と反応速度論を融合した手法とプログラムを開発し、酸化マグネシウム触媒の反応効率を理論計算で予測することに成功した。
- 開発した手法を用いて自動車排ガス浄化や二酸化炭素還元にも有効な触媒の探索にも適用でき、エネルギー問題解決や脱炭素社会の実現へ貢献が期待される。

JST 戦略的創造研究推進事業において、物質・材料研究機構 (NIMS) エネルギー・環境材料研究拠点の石川 敦之 主任研究員は、第一原理計算^{注1)}と反応速度論的計算技術を組み合わせることにより固体触媒の性能を理論的に評価するシミュレーション手法を開発しました。

従来は、単一もしくは限られた数の反応経路に対するシミュレーション研究が主で、実験的情報を使わずに触媒反応の効率を予測することは困難でした。

本研究では、量子力学に基づく第一原理計算と反応速度論シミュレーションを統合する手法を開発し、天然ガス利用において重要となる酸化的メタンカップリング反応 (OCM) に適用しました。その結果、反応速度論に関する実験結果を用いずに生成物であるエタンなどの収率を予測することに成功しました。また、温度や分圧による収率の変化も予測し、その結果は既存の実験結果を忠実に再現するものでした。

この研究成果により、実験データがない場合でもシミュレーションから触媒の性能を評価することが可能になるため、理論と計算が主導する触媒材料探索が加速されることが期待されます。

本研究成果は、2021年2月25日 (米国東部時間) に国際科学誌「ACS Catalysis」のオンライン版で公開されます。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

戦略的創造研究推進事業 個人型研究 (さきがけ)

研究領域 : 「革新的触媒の科学と創製」(研究総括 : 北川 宏 京都大学 大学院理学研究科 教授)

研究課題名 : 「第一原理計算と反応速度論を基礎とした汎用触媒活性手法の開発とメタン転換反応への応用」

研究者 : 石川 敦之 (物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 主任研究員)

研究実施場所 : 物質・材料研究機構

研究期間 : 平成29年10月～令和3年3月

＜研究の背景と経緯＞

天然ガスの有効利用は石油依存から脱却する重要な第一歩で、技術開発が急がれています。天然ガスの主成分メタン（ CH_4 ）ガスを、化成品の材料になり得るエタンやエチレンなどに転換する必要がありますが、メタンは安定な分子で反応性に乏しいため、反応を加速するための触媒が必須です。長年、高い収率でエタンなどを得る触媒プロセスが探索されてきました。

酸化メタンカップリング反応（OCM）はその有力な例と考えられています。OCMは600度以上の高温で進行し、またラジカル反応^{注2}が多く含まれるため気相反応と固体触媒の表面反応の双方が反応の進行に大きく関与します。こうした不均一系の複雑さから、OCMの反応機構の詳細は未解明でした。過去には第一原理計算による単一の反応過程（ CH_4 から CH_3 ラジカルの生成反応など）の研究が多く報告されています。しかし多くの化合物が存在する中で単一の反応式だけに注目する従来の理論研究では、生成物の選択性などの予測が不可能なため、触媒の性能評価には至っていませんでした。

＜研究の内容＞

触媒反応による原料メタンの消費量やエタンなど目的化合物の生成量を知るためには、化合物の増減を把握する必要がありますが、それには反応速度論的シミュレーションが有効です。シミュレーションには、多くの素反応を直接的に考慮する、微視的反応速度論と呼ばれる手法が広く用いられてきました。しかし、その実行には活性化エネルギーなどの反応速度論的情報が必要で、実験データが豊富な系でしか実行できませんでした。

本研究では、第一原理計算から反応速度論的情報を算出し、速度論的な実験結果を用いずに反応速度論的シミュレーションを実行する手法およびプログラムを開発しました。これにより、反応速度論に関する実験的情報がなくても、生成物の収率など触媒の性能を予測することができます（図1）。

本研究では、OCM触媒として広く用いられている酸化マグネシウム（ MgO ）を対象に、開発した計算手法を適用しました。合計で170の素反応を考察対象とし、これらの素反応の全てに第一原理計算を実行し、反応速度方程式を導き出しました。これらの膨大な計算を処理するため、第一原理計算の実行、データの収集、速度論方程式のコーディングを、プログラム言語Python（パイソン）で自動化しました。また、第一原理計算を並列処理し、短時間で計算が完了するよう実装しました。

反応シミュレーションの結果から、触媒反応の進行によって原料であるメタンと酸素（ O_2 ）が徐々に減少し、生成物であるエタン（ C_2H_6 ）、一酸化炭素（ CO ）、二酸化炭素（ CO_2 ）、水（ H_2O ）などが生成することが確認できました（図2）。目的化合物のエタンだけでなく同時にさまざまな副生成物が増える様子をシミュレーションできたのです。また、反応温度などの条件を変化させたシミュレーションも実行しました。

これらの結果は、既存の実験結果を忠実に再現するもので、実験をせずとも MgO 触媒の性能を予測できることを示しています。開発したシミュレーション手法により、触媒効率を左右する原料の転化率と生成物の選択率を予測することが実現しました。OCM反応のような気相反応と表面反応が複雑に関与する系へ理論シミュレーションを適用した世界初の成果で、触媒材料探索手法が大きく進展したといえます。

＜今後の展開＞

開発した手法によるシミュレーション結果を解析すれば、反応の進行に重要な中間体などを特定することも可能です。これらの知見から、特定の間接体の生成を抑える触媒や反応条件の提案などができると期待できます。これらの理論主導的なアプローチは、試行錯誤がベースであった従来の触媒材料探索を補うものとして重要です。計算機シミュレーションを積極的に利用することで実験を簡略化でき、触媒開発のデジタル化が進みます。

本手法は汎用性が高く、メタン転換触媒だけでなく自動車排ガス浄化、二酸化炭素還元、水素生成などさまざまな触媒系への適用が可能です。触媒材料探索の新技术として、脱炭素社会の実現を加速するものと期待されます。

＜参考図＞

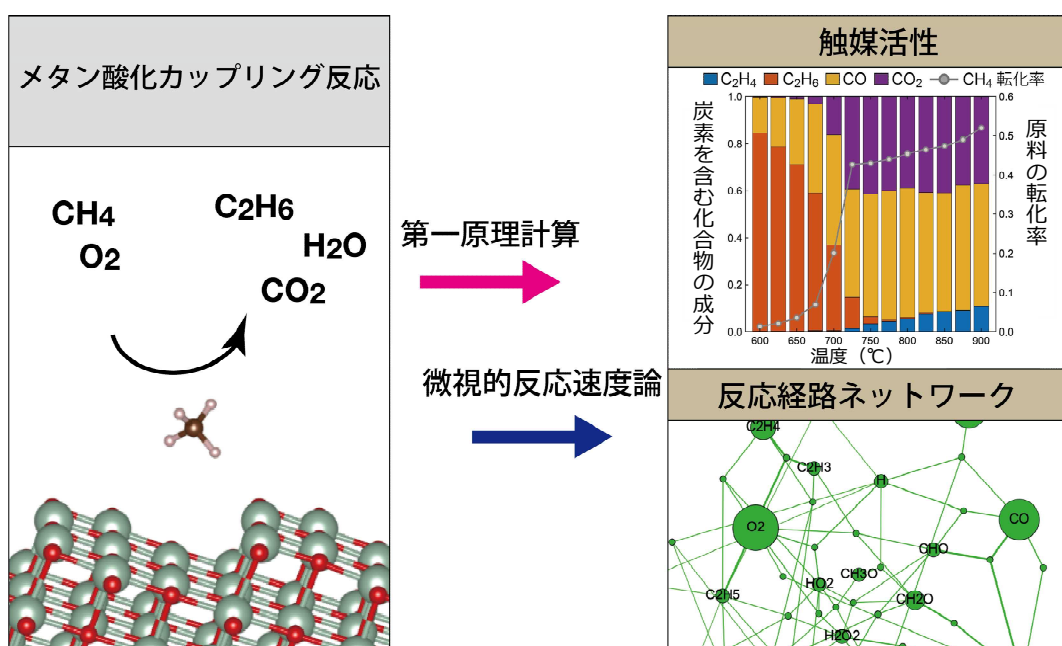


図1 第一原理計算と微視的反應速度論を統合したシミュレーションの概念図

固体触媒表面上で分子種が反応した場合の構造やエネルギー変化を第一原理計算から算出し、その結果を反應速度論に反映させて反應速度方程式を解くことで、どの化合物がどれだけ生成するかを予測する。さらに、それらの化合物がどのような反應経路で生成したかを可視化できる。

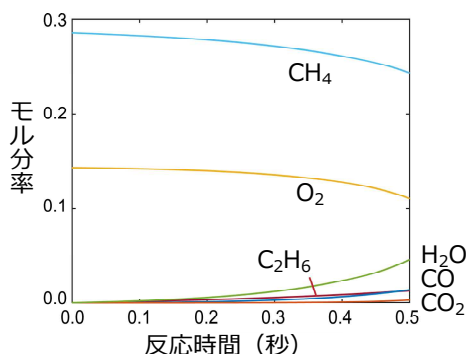


図2 反應時間による原料と生成物のモル分率変化（反應温度700度の場合）

反應の進行に伴い、原料であるメタン（ CH_4 ）と酸素（ O_2 ）が減少し、エタン（ C_2H_6 ）や二酸化炭素（ CO_2 ）などの生成物の割合が増加していることが分かる。

<用語解説>

注1) 第一原理計算

分子、固体表面の原子・分子系を対象として、経験的パラメーターを利用せずに量子力学的基礎方程式を解くための計算手法。

注2) ラジカル反応

対をなさない電子を持ち反応性が高いラジカル（遊離基）が関与する化学反応。特に炭素化合物から生じたラジカルは酸素と極めて反応しやすいため、反応経路は複雑になることが多い。

<論文タイトル>

“A First-Principle Microkinetics for Homogeneous-Heterogeneous Reaction: Application to Oxidative Coupling of Methane Catalyzed by Magnesium Oxide”

（均一-不均一触媒反応の第一原理微視的反應速度論：酸化マグネシウムによる酸化的メタンカップリング反応への応用）

DOI : 10.1021/acscatal.0c04104

<お問い合わせ先>

<研究に関すること>

石川 敦之（イシカワ アツシ）

物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 界面計算科学グループ 主任研究員

〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1

Tel:029-860-4610 Fax:029-852-7449

E-mail : ISHIKAWA.Atsushi[at]nims.go.jp

<JSTの事業に関すること>

嶋林 ゆう子（シマバヤシ ユウコ）

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町

Tel : 03-3512-3526 Fax : 03-3222-2066

E-mail : presto[at]jst.go.jp