

# 博士学位論文審査要旨

氏名	松本 知大
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博甲第 298 号
学位授与の日付	2023 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文の題目	メタン酸化カップリング反応のための新規結晶性触媒の設計
論文審査委員	主査 神奈川大学 教授 本橋 輝樹 副査 神奈川大学 教授 上田 渉 副査 神奈川大学 教授 引地 史郎 副査 神奈川大学 教授 金 仁華 副査 神奈川大学 教授 岩倉 いずみ

## 【論文内容の要旨】

本博士論文では、さまざまな結晶性複合金属酸化物を合成し、メタン酸化カップリング (OCM) に対して高活性を示す触媒を探索した。また、合成した触媒について結晶構造、電子特性および表面特性についてのさまざまなキャラクターゼーションを行い、OCM 触媒活性への影響を調べた。本論文は 8 章構成をとり、第 1 章は総説、第 2 章は実験手順、第 3-7 章は各論、第 8 章は全体総括となっている。以下、第 3-7 章の内容について簡潔に記す。

第 3 章では、新規触媒材料の開発を目的としてさまざまな元素を組み合わせて結晶性複合金属酸化物を合成し、X 線粉末回折による生成物の同定を行った。その結果、さまざまな結晶構造を有する複合金属酸化物の高純度試料の作製に成功した。合成した化合物の中で、四元化合物である  $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$  が非常に高い OCM 触媒活性をもつことを発見した。 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$  の OCM 活性は、もっとも高活性を示す触媒として知られている  $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  と同等以上であることがわかった。さらに、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$  が非常に優れた安定性とバルクの性質に基づいた触媒活性を有することを明らかにした。

第 4 章では、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$  の高 OCM 活性の要因を調べるために、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$  とその関連化合物の触媒活性を比較した。酸化活性の高い 3d 遷移金属を含む酸化物は OCM における副反応を促進し、低活性を示すことが明らかになった。一方、結晶安定化に優れた Si を含む酸化物では共通して副反応が抑制され、比較的高活性が得られることがわかった。また、その Si を含む酸化物の中でも同一結晶中にアルカリ金属やアルカリ土類金属などの電氣的陽性な元素を複合した触媒の反応性が著しく高いことが確認された。 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$  の顕著な OCM 活性は、結晶格子内の複数の陽イオンの組み合わせに起因すると示唆された。

第 5 章では、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$  関連化合物について、さまざまなキャラクターゼーションを行い、電子特性および表面特性などの比較に基づき 4 章で示唆された活性要因について詳しく検討した。高活性の要因となっている Si と同族である 14 族元素を含む酸化物  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  および  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  について触媒活性比較を行った結果、 $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  のみが低活性を示すことがわかった。X 線光電子分光

法分析や O<sub>2</sub> 昇温脱離分析の結果から、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> および Li<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub> と比較して Li<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> では表面酸素の結合力が弱く、この酸素が副反応を促進する要因になっていることが示唆された。以上の結果から、OCM における目的化合物の選択率に触媒における金属-酸素結合力の強さが影響していることが明らかになった。

第 6 章では、高活性 OCM 触媒 Li<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> の単結晶育成を行い、優勢な結晶面を特定し、その表面における分子の吸着や活性化過程を DFT 計算によりシミュレーションし、具体的な活性要因の解明を図った。その結果、Li<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> 結晶格子中の Li および Ca が C-H 活性化（メチルラジカル生成）に寄与し、また Si が高いメチルラジカル吸着能を有することにより CO<sub>x</sub> 生成を抑制している可能性が示唆された。また、OCM における反応性と選択性はトレードオフの関係であることが計算結果から示唆された。したがって、これら二つの活性要因は単純な金属酸化物で両立することが困難であるため、Li<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> では性質の異なる金属元素の複合効果によって高い CH<sub>4</sub> 転化率と C<sub>2</sub> 選択率が同時に実現し、優れた OCM 触媒を得ることができると結論付けた。

第 7 章では、第 3 章から第 6 章までに得られた OCM に関する知見に基づき、新規触媒の開発を行った。強い金属酸素結合をもつ Si および Ge、塩基性を誘起するアルカリ金属を多く含有した Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> および Li<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub> について合成および評価を行った。その結果、Li<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> と同程度の OCM 触媒活性を見出した。いずれの化合物も Li<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> と類似した結晶学的特徴を有しており、高い C-H 活性とメタン過剰酸化抑制を併せもつ酸素サイトの存在が優れた OCM 触媒活性の起源である可能性が示唆された。また、従来研究では注目されていなかった酸フッ化物についても評価を行った。酸フッ化物 Li<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>F は本論文における触媒の中で目的化合物の選択率がもっとも高く、OCM 触媒として有望であることがわかった。したがって、酸化物へのフッ化物置換によるアニオン複合化は、CO<sub>x</sub> の生成を抑制し、活性を向上させる可能性があることを明らかにした。

## 【論文審査の結果の要旨】

本論文では、炭素資源の有効活用に資する「メタン酸化カップリング反応 (OCM)」の活性要因について、結晶構造、電子特性および表面特性の観点から議論した。さまざまな結晶性複合金属酸化物の合成および触媒評価を行った結果、OCM に高活性を示す新規触媒 Li<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> を発見すると同時に OCM 触媒のための新たな材料設計指針を確立した。また、本論文で得られた活性要因に基づき、以下の高 OCM 活性触媒の開発にも成功した：1) Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、2) Li<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub>、3) 酸フッ化物 Li<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>F。本研究で着目した単一相の結晶性複合金属酸化物では活性サイトが単純かつ明確であることから、活性要因や反応メカニズムの特定が容易であり、本論文の知見は OCM に高活性を示す材料を探索するための触媒設計コンセプトにつながる。本論文は、従来の性能優先となりがちな混合物系触媒による研究とは一線を画する研究アプローチを提案しており、当該分野を先導する非常に有意義な知見を数多く含んでいる。従って、博士（工学）の学位論文として十分価値あるものと認める。