

神奈川大学大学院 2022 年度 博士論文

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

提出日 2023 年 1 月 12 日

指導教授 本橋 輝樹 教授

工学研究科 応用化学専攻
機能性セラミックス研究室

202070184 ^{まつもと}松本 ^{ともひろ}知大

目次

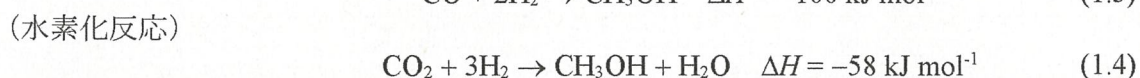
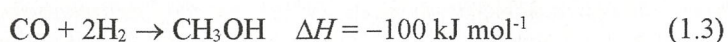
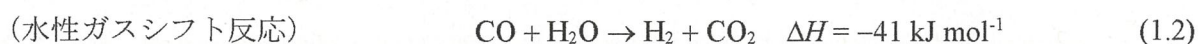
1. 緒言	1
1.1. メタン酸化カップリング反応	1
1.2. 過去の研究および本論文の展望	3
1.3. 結晶性複合金属酸化物	4
1.4. 高活性触媒 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$	4
1.5. メタン酸化カップリング反応のメカニズムと活性点	5
1.6. OCM における活性因子	6
1.7. 本研究の目的	7
2. 実験方法および試料合成	8
2.1. 試料合成	8
2.1.1. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の合成	8
2.1.2. 参照触媒の合成	9
2.2. 試料評価	11
2.2.1. 粉末 X 線回折測定 (XRD)	11
2.2.2. 中性子回折測定 (ND)	11
2.2.3. デジタルマイクロスコープおよび走査電子顕微鏡 (SEM) による試料の粒径と形態 観察	12
2.2.4. 比表面積測定	12
2.2.5. CO_2 昇温脱離法 (CO_2 -TPD)	13
2.2.6. O_2 昇温脱離法 (O_2 -TPD)	13
2.2.7. X 線光電子分光法 (XPS)	13
2.2.8. 密度汎関数理論 (DFT) に基づいた計算	13
2.2.9. 触媒評価装置を用いたメタン酸化カップリング反応に対する活性評価	15
3. 触媒のキャラクタリゼーションおよび活性評価	18
3.1. 各触媒のキャラクタリゼーション	18
3.2. 触媒活性	22
3.2.1. $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4 / \text{SiO}_2$	22
3.2.2. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$	24
3.2.3. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶	28
4. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ と参照触媒との活性比較	32

4.1. さまざまな複合金属酸化物との比較	32
4.2. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の複合効果と触媒活性	33
4.3. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の塩基性	34
4.4. Li-Ca-Si 系化合物の触媒活性と塩基性	36
4.5. XPS による Li-Ca-Si 系化合物の表面状態	39
5. OCM における反応メカニズムおよび活性因子の検討	42
5.1. Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn) の活性	42
5.2. Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn) の表面特性	45
5.3. Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn) における触媒活性に及ぼす比表面積の影響	48
5.4. 活性化因子と反応機構	49
6. 計算科学を利用した OCM 触媒の活性化因子の解明	42
6.1. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶	42
6.2. C-H 活性化エネルギー	42
6.3. メチルラジカルの吸着エネルギー	42
6.4. さまざまな触媒の活性と反応機構および活性因子	42
7. 高性能 OCM 触媒の材料設計	42
8. 結論	54
9. 参考文献	55
10. 発表論文リスト	59
11. 謝辞	60

1. 緒言

1.1. メタン酸化カップリング反応

現代では石油を主な炭素資源として化成品やエネルギーへ変換可能な原料を生産しているが、石油は埋蔵量が限られているため代替資源の必要性が問われている。代替資源として比較的埋蔵量の多い天然ガスが挙げられている^[1,2]。近年のフラッキング技術の進歩により、天然ガスの生産量が急増しており、天然ガスの主成分であるメタンを付加価値の高い製品に変換することが期待されている。しかし、メタンは化学的に安定な化合物であり部分酸化による他の物質への転換が困難であるため、都市ガスなど燃焼用としての用途が主になっている^[3]。また燃焼用以外の用途として、メタンの水蒸気改質反応と水性ガスシフト反応による合成ガスの精製が挙げられる。得られたCOおよびCO₂の水素化反応により化成品原料であるメタノールを製造することが可能だが、このプロセスは多段階の反応を必要とするので容易ではない^[4]。次式にメタンの水蒸気改質反応、水性ガスシフト反応およびCO・CO₂の水素化反応を示す。



上式^[5]より、メタンの水蒸気改質反応は吸熱反応であるため、メタノールを合成するには大きな熱が必要となる。したがって、多量にエネルギーを消費するこのプロセスは、あらゆる分野で省エネルギー化が要求されている現代において最善ではない。このように、メタンを利用するには問題点が多く、化学産業の原料として効率的に活用するには新しい発想に基づく極めて高度な技術の創出が必要である。

そこで多段階的な反応を必要としない、メタンからエチレンを直接合成するメタン酸化カップリ

ング反応 (oxidative coupling of methane; OCM) に焦点を当てた。エチレンは、非常に多くの化合物に転換可能であり、合成繊維や合成樹脂などの有用な化学原料となる (図 1.1^[6])。そのため、OCM が実用化されれば化学産業に大きく貢献することが期待される。

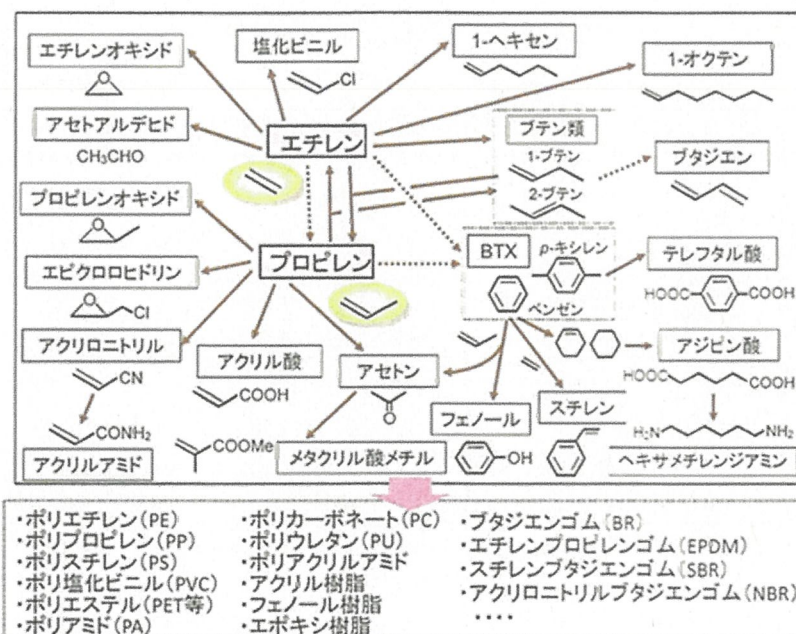
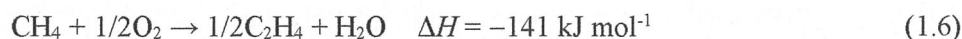


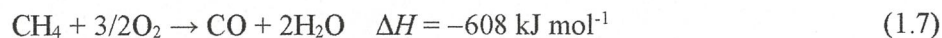
図1.1. エチレンの利用法^[6].

OCM の反応式を次式に示す。



OCM は直接的かつ発熱的なプロセスであり、いかなる熱力学的制約によっても制限されないため、天然炭素資源活用の際に最も有望な反応のひとつとなっており、1980年代から熱心に研究されてきた^[7]。多くの研究者が OCM について取り組み、これまでに 2300 件以上の出版物が公開されているが、経済的に実行可能なプロセスは実践されていない^[8-10]。その理由は、原料となる CH₄ の転化率、および目的生成物である C₂ 炭化水素 (C₂H₆, C₂H₄) の選択率が高く、なおかつ安定性に優れている触媒が未だに見出されていないためである^[11]。OCM には熱力学的に有利な阻害反応が存在し、この阻害反応を抑制することは非常に困難とされている^[12-14]。主な阻害反応は CH₄ の過剰酸

化反応であり、その反応式を次式に示す。



この CH_4 の過剰酸化による CO_x 生成の制御が OCM の目的生成物である C_2 炭化水素の選択率および収率 (C_2 選択率および C_2 収率) の向上に直結する。Kondratenko らのレビュー論文によると、過去の研究において CH_4 の過剰酸化を抑制し、 C_2 炭化水素の選択性を向上するべく多大な努力がなされたが、2010 年以降大きな進歩は達成されていない。そのため、 CH_4 転化率および C_2 化合物の選択率を大幅に向上させ、実用化させるには、未だに明らかにされていない部分が多い反応メカニズムおよび活性要因について新しい知見を得て本質的に理解する必要がある。

1.2. 過去の OCM 触媒の開発研究

Keller と Bhasin による OCM プロセスに関する最初の報告^[15]以来、多くの研究が C_2 化合物の収率を最大にする触媒の特定に焦点を当ててきた。過去の触媒データの統計分析により、塩基性を有するアルカリ金属およびアルカリ土類金属を含む酸化物が OCM に高活性を示すことが明らかになっており、 CH_4 転化率および C_2 選択率に影響を与えるいくつかの重要な要素が示唆されている^[13, 16-20]。例えば、塩基性酸化物を含む Li 置換 MgO (Li/MgO)^[21-25] およびマンガン酸化物・タングステン酸ナトリウム担持シリカ ($\text{Mn}-\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$)^[11, 26-32] は OCM に最も高活性を示す触媒であることが知られているが、これらの触媒は欠点を有する。 Li/MgO は比較的低温で高い CH_4 転化率を示し、 C_2 収率は 20% ほどに達するが、Li 気化に起因する失活の問題を抱えている。一方、 $\text{Mn}-\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ は、高温において高い C_2 選択率を示し、 C_2 収率は 25% ほどに達する。表 1.1 に $\text{Mn}-\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ の触媒性能の一例を示す^[33]。

表1.1. Mn-Na₂WO₄/SiO₂の触媒性能の一例^[33].

触媒	CH ₄ 転化率	C ₂ 選択率	C ₂ 収率
Mn-Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	33.0 %	71.0 %	23.4 %

Mn-Na₂WO₄/SiO₂は混合物触媒であり、歪んだWO₄構造やNa-O-Mn結合などが活性サイトとして作用している可能性が示唆されている^[11]。また、KianiらはNa配位WO₄サイトが活性中心として機能していることを実験的に報告している^[34-36]。しかし、Mn-Na₂WO₄/SiO₂の化学的・構造的な複雑さは、十分な活性と耐久性を備えた実用的なOCM触媒の開発に向けた触媒設計指針の確立を妨げている。そのため、現在OCM研究において、活性要因の解明が進んでおらず、実用化の目標値である30%を超える安定な触媒が見出されていない。したがって、この状況を打開するには今までにない観点からOCM反応を扱う必要がある。これまでのOCMにおける触媒開発研究では、結晶性に優れた単一相化合物に関する検討がほとんどされておらず、複雑な組成・微細組織をもつ混合物の触媒活性が主に調べられてきた^[3, 11]。

1.3. OCMの反応メカニズムと活性点

OCMの反応メカニズムについて理論・実験の両面から研究が進められている。LunsfordらやFengらによると、エタンまたはエタンの脱水素化により生成するエチレンは、メタンが触媒の表面酸素によって活性化されメチルラジカルを生成した後、二分子のメチルラジカルが気相中で衝突することによって生成する(図1.2)^[37-43]。

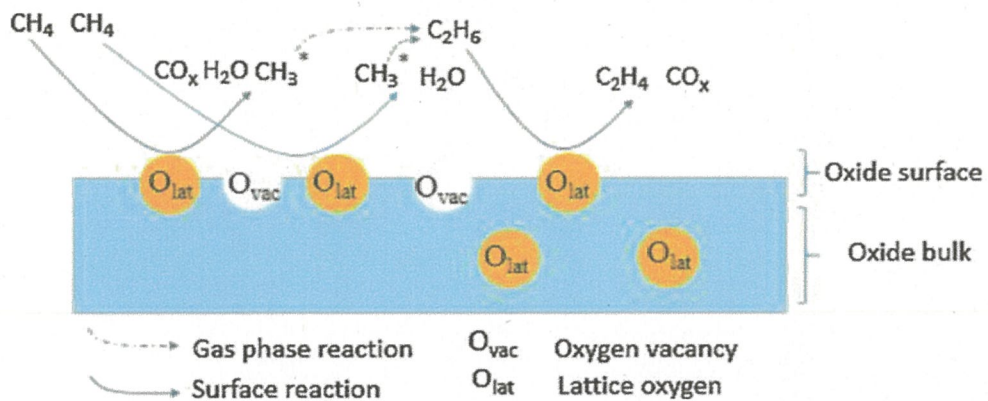


図1.2. OCMにおける反応メカニズム^[40].

また、最近の Luo らの研究では、シンクロトロン VUV 光イオン化質量分析計を用いた気相でのさまざまな反応中間体（メチルラジカル $\cdot\text{CH}_3$ の他、 $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OO}\cdot$, CH_3OOH および $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$ など）の直接観察に成功している^[44,45]。そのため、触媒によるメタンの活性化が OCM 活性を左右する主要な要因であると考えられ、いかにメタンの脱水素化反応を進行させるかが重要になる。しかし、OCM において CH_4 を活性化できる触媒は生成物である C_2H_4 や C_2H_6 も同様の速度で活性化するため、熱力学的に安定な CO および CO_2 （以後 CO_x ）を生成する。また、酸素欠損サイトへの気相酸素分子の吸着は表面活性酸素種を生じ、メタンの活性化を容易にするが CO_x の生成も促進する（図 1.3^[43]）。

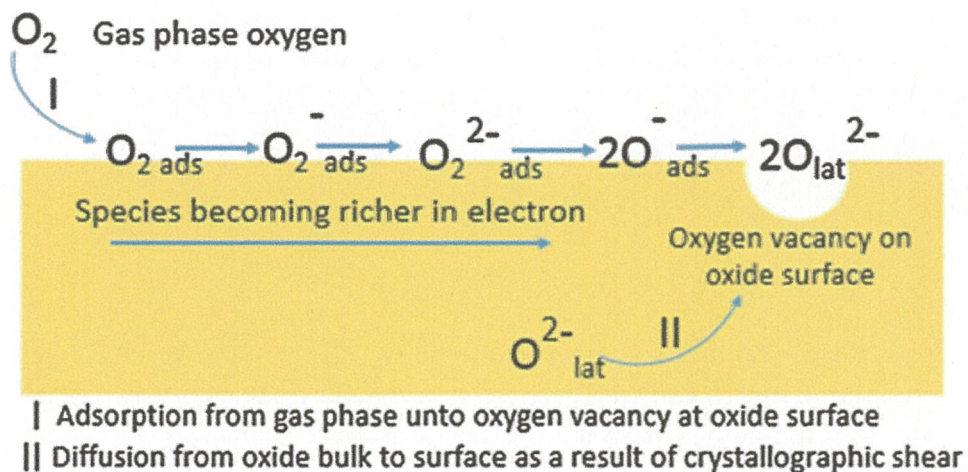


図1.3. 酸素空孔に対する気相分子酸素の吸着機構^[40].

過去の研究において表面酸素種として化学吸着酸素 (O_2^- , O_2^{2-})、解離吸着酸素 (O^-)、吸着酸素イオン (O^{2-})、および格子酸素 (O^{2-}) が存在すると報告されている^[43]。OCM 活性は求電子性の活性酸素種の量に相関することが多々報告されており、活性酸素種がメタンの活性化に重要であることが示唆されている^[46-50]。しかし、これらの酸素種の役割について具体的な見解は示されておらず、表面酸素における OCM の活性要因は明らかにされていない。

1.4. OCM における活性因子

触媒活性の向上には、実際に反応が起きる触媒表面における触媒サイクルをより深く理解するための基礎的な研究が必要不可欠である。Grasselli らは^[51]、部分酸化反応のための触媒設計について、金属-酸素結合の強さ、酸素空孔の濃度、酸素移動度が触媒性能を支配する最も重要な因子であると提案されている。そのため、近年では新しい酸化物触媒を合理的に設計するための反応記述子の開発や触媒性能を向上させるための工業用触媒の改良など、さまざまな試みが行われている。しかし、過去に研究されている多成分系金属酸化物は化学組成、構造、結晶相が複雑であるため、系統的な触媒評価ができず、高活性化に必要な因子を特定できていない。高活性触媒の開発に重要な活性要因の解明には、触媒の構造や特性を活性や選択性など工業的に重要な反応性能と結びつける必要があり、より優れた反応記述子が求められる。OCM も同様であり、OCM 活性と触媒の構造および特性を関連付けることが難しく、触媒設計のための記述子の発見が望まれる。

OCM の活性は、原料である CH_4 の転化率と目的生成物である C_2 炭化水素の選択性の二つによって評価する。そのため、最終目的となる実用化水準を満たした CH_4 転化率と C_2 選択率ともに優れた触媒の開発には、これら二つの決定因子を見つけることが重要である。上述したように、OCM においてメタンの C_2 炭化水素への変換プロセスは C-H 結合の切断が最初のステップであるため、 CH_4 転化率は触媒の C-H 結合切断能に依存する^[52-60]。しかし、もう一方の活性因子である C_2 選択率は

C-H 結合活性化能 (CH_4 転化率) と比例関係にはなく、多くの場合トレードオフである。メタンの C_2 炭化水素への変換は C-H 活性化の際に生成するメチルラジカルの気相カップリングによって起こる。したがって、 C_2 炭化水素の選択性は、 CH_3 ラジカルが触媒表面に吸着し、さらに酸化する能力に依存する。つまり、C-H 結合活性化能は CH_4 転化率、 CH_3 ラジカル吸着エネルギーは C_2 選択率の記述子になりうる。OCM の活性要因を明らかにするためには、さまざまな触媒の C-H 活性化およびメチルラジカルの吸着エネルギーを算出し、触媒活性との関連性を調べるのが有効であると考えられる。

1.5. 結晶性複合金属酸化物

触媒は、石油化学工業におけるファインケミカルを製造するための選択酸化、環境保護のための VOC (揮発性有機化合物) の全燃焼^[61]、エネルギー生産のための全燃焼^[61]、アルカンの酸化的脱水素^[62]、 NO_x の選択触媒還元^[63]、電気化学的水分解、 CO_2 還元^[64]、エネルギー貯蔵用の金属空気電池^[65]など多くの産業、環境、エネルギー用途で極めて重要な役割を担っている。金属酸化物触媒は、高価な貴金属触媒に代わる触媒として注目されている^[66]。しかし、金属酸化物触媒を用いた反応において、生成物の選択性を制御し、収率を向上させることが大きな課題であり、実用化水準を満たす高活性金属酸化物触媒の開発が求められている。そこで、複数の金属元素を同一の結晶内に含む酸化物、すなわち“結晶性複合金属酸化物”の機能性が活性向上を目的とした固体触媒の開発において有効であると着想した。結晶性複合金属酸化物は、結晶中で複数の元素を組み合わせることにより単純化合物には見られない複合効果がしばしば発現し、異なる化学結合の複合や特性の異なる反応活性点の共存が可能となる。さらに、複合金属酸化物では、元素の組み合わせによって結晶構造・電子状態などの複雑な特性を柔軟に設計できる。このように金属の複合効果による相乗効果は単独の金属種では起こりえない特異な電子状態をもたらす優れた機能性を発現させるため、本研究においても新しい設計指針に基づく OCM 触媒の開発が期待される。

1.6. 本研究の目的

1.2 で述べたように、OCM を取り扱った過去の研究では結晶性に優れた化合物についてほとんど検討されておらず、さまざまな化合物からなる混合物の触媒活性が主に調べられてきた^[3, 11]。そこで、触媒探索における新たな展開として、複数の金属元素を同一の結晶内に含む酸化物、すなわち“結晶性複合金属酸化物”において高活性の要因を明らかにすることが意義深いと考えた。本研究では「複数の反応活性点の相乗効果」と「特異な電子状態」を実現するため、2種類または3種類のカチオンを同一の結晶内に複合させ、OCM 触媒の高活性化を試みた。本研究では、主役となる $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ およびその関連化合物を含むさまざまな酸化物 (図 1.4) について比表面積測定や塩基性評価などさまざまなキャラクタリゼーションを行い、OCM における活性点、反応メカニズムおよび CH_4 転化率と C_2 選択率を向上するための結晶学的要因の解明を研究目的とした。

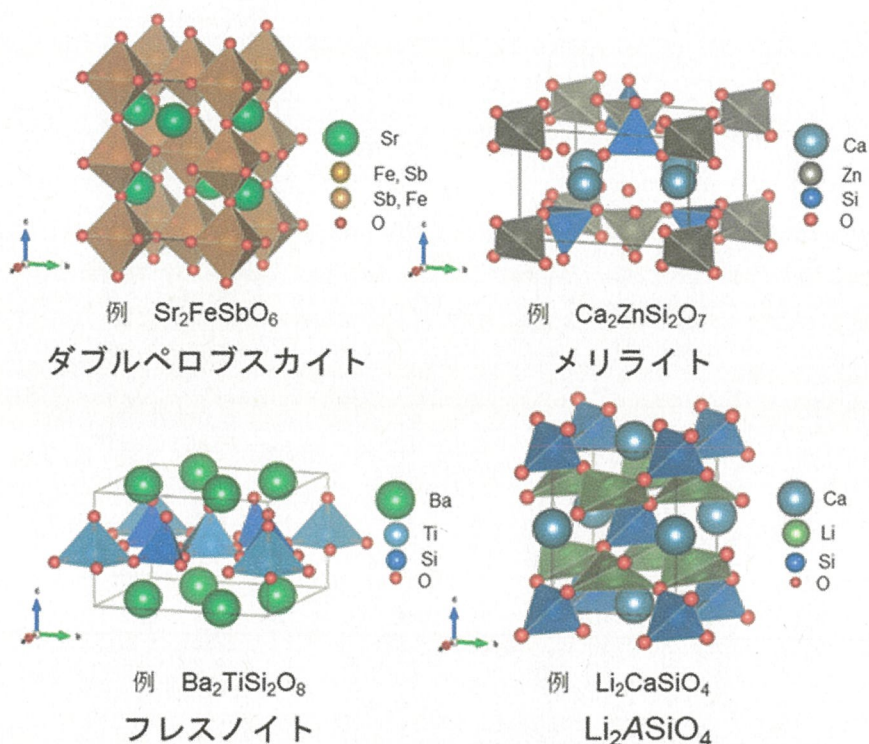


図1.4. 本研究で着目した結晶性複合金属酸化物.

1.7. 本論文の構成

本論文は次に挙げる章で構成されている。

第1章では、メタン酸化カップリング (OCM) 反応と過去の OCM 触媒開発研究を概説する。また、本研究で着目した結晶性複合金属酸化物の特徴と触媒開発における設計コンセプトを述べる。

第2章では、触媒として検討した結晶性複合金属酸化物の合成と各種キャラクタリゼーションの実験操作について説明する。

第3章では、複合金属ケイ酸塩の一種である $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ における高 OCM 触媒活性について述べる。また、本触媒が従来の高活性混合物触媒である $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ を超える OCM 触媒活性をもつことを示す。

第4章では、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ とさまざまな結晶性複合金属酸化物の OCM 触媒活性を比較し、本化合物の触媒活性の特徴を示す。実験データを踏まえて、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の高 OCM 触媒活性が結晶格子中における金属元素の複合効果に起因している可能性を議論する。

第5章では、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の関連化合物である 14 族元素の酸化物について多角的なキャラクタリゼーションを行い、OCM 触媒の活性因子とその反応メカニズムを議論する。

第6章では、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の OCM 活性についてより深い洞察を得るために、本化合物の安定表面構造に関する DFT 計算の結果を示す。さらに表面構造と触媒活性の因果関係を明らかにするために、

この表面の C-H 活性化能およびメチルラジカルの吸着力について DFT 計算に基づき考察する。これらの結果に基づき、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の活性要因、OCM 活性を向上させるための金属の役割および複合効果を議論する。

第 7 章では、本研究の触媒設計コンセプトに基づくさらなる OCM 触媒開発について述べる。Li シリケートおよびゲルマネート、複合アニオン化合物の一種である酸フッ化物の OCM 触媒活性と活性要因について議論する。

最後の 8 章では、本研究を総括し、当該分野における将来展望を述べる。

2. 試料合成および各種キャラクタリゼーションの実験操作

2.1. 試料合成

2.1.1. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の合成

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 多結晶

以下の原料試薬を用いてクエン酸ゲル化法により合成した。

- ・ Li_2CO_3 (99.99 %, 高純度化学研究所)
- ・ CaCO_3 (99.99 %, 高純度化学研究所)
- ・ オルトケイ酸テトラエチル (TEOS, 99.9 %, 高純度化学研究所)
- ・ プロピレングリコール (99.0 %, 富士フイルム和光純薬)
- ・ クエン酸 (99.0 %, 富士フイルム和光純薬)

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ は、液相法によって合成した。 Li_2CO_3 および CaCO_3 は硝酸、TEOS はプロピレングリコールおよび触媒として塩酸を加えることにより超純水中に溶解させた。それらの溶液を $\text{Li} : \text{Ca} : \text{Si} = 2.2 : 1 : 1$ の比で混合し、低温で加熱攪拌してゲルを得た。得られたゲルを、 450°C で大気中 1 時間仮焼し、前駆体を得た。さらに、その前駆体を 850°C で大気中 12 時間本焼成し、目的物を得た。

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶

以下の原料を用いてフラックス法により単結晶を育成した。

- ・ $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 多結晶
- ・ LiCl (99.0 %, 富士フイルム和光純薬)

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 多結晶試料と LiCl フラックスを 1 : 9 で混合し、大気中において毎時 $600\text{ }^\circ\text{C}$ の速度で $850\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温後、12 時間保持し、毎時 $5\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ の速度で室温まで徐冷した。その後、るつぼ内で固化したフラックスを温水で溶解除去し、生成した結晶を回収した。

2.1.2. 参照触媒の合成

$\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4 / \text{SiO}_2$

以下の原料試薬を用いて湿式含浸法により合成した。

- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9 %, 富士フィルム和光純薬)
- $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.0 % ~ 100.5 %, 富士フィルム和光純薬)
- SiO_2 (シリカゲル, 60 / 80 Mesh, ジーエルサイエンス)

シリカゲルに重量パーセント濃度が 2 wt% となるように $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を含浸させ、 $110\text{ }^\circ\text{C}$ で 3 ~ 4 時間乾燥させた。得られた Mn 含浸シリカゲルに重量パーセント濃度が 5 wt% となるように $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の水溶液をさらに含浸させ、 $110\text{ }^\circ\text{C}$ で 3 ~ 4 時間乾燥した。含浸処理したシリカゲルを $850\text{ }^\circ\text{C}$ で 6 時間焼成した。

$\text{Sr}_2\text{FeSbO}_6$, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, CaSiO_3 , Li_2SiO_3 , Li_2GeO_3 , Li_2SnO_3 , Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 , Li_8SnO_6 ,

$\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{13}$, $\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}$

各触媒を以下の原料試薬を用いて固相法により合成した。

- Li_2CO_3 (99.99 %, 高純度化学研究所)
- CaCO_3 (99.99 %, 高純度化学研究所)
- SrCO_3 (99.9 %, 富士フィルム和光純薬)
- BaCO_3 (99.9 %, 富士フィルム和光純薬)
- Fe_2O_3 (99.9 %, 高純度化学研究所)

- ZnO (99.999 %, 高純度化学研究所)
- TiO₂ (99.9 %, 高純度化学研究所)
- Sb₂O₃ (99.99 %, 高純度化学研究所)
- GeO₂ (99.99 %, 高純度化学研究所)
- SiO₂ (99.9 %, 高純度化学研究所)
- SnO₂ (99.9 %, 高純度化学研究所)

各生成物が 4.0~12 mmol になるように各原料を秤量し、乳鉢と乳棒で混合・粉砕した。上記の混合粉をアルミナ坩堝に移し、600~1000 °C でそれぞれ大気中 12 時間仮焼を行った。次に冷却した仮焼粉を粉砕し、過去の報告を参考にして以下の表 2.1 に示す条件で焼成を行った^[67-79]。

表2.1. 比較対照試料の本焼成条件.

化合物	雰囲気	温度 (°C)	時間 (h)
Sr ₂ FeSbO ₆ ^[50]	大気	1400	12
Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇ ^[51]	大気	1200	12
Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ ^[52]	大気	1200	12
CaSiO ₃ ^[53]	大気	1200	12
Li ₂ SiO ₃ ^[54]	大気	850	12
Li ₂ GeO ₃ ^[55]	大気	850	12
Li ₂ SnO ₃ ^[56]	大気	850	12
Li ₄ SiO ₄ ^[57]	大気	850	12
Li ₄ GeO ₄ ^[58]	大気	850	12
Li ₈ SnO ₆ ^[59]	大気	850	12
Li ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇ ^[60]	除湿した空気	920	12
Li ₂ Ca ₄ Si ₄ O ₁₃ ^[61]	除湿した空気	950	12
Li ₂ Ca ₂ Si ₅ O ₁₃ ^[62]	除湿した空気	980	12

2.2. 試料評価

2.2.1. 粉末 X 線回折測定 (XRD)

生成物の相同定を行うため、粉末 X 線回折 (X-ray Diffraction; XRD, 試料水平型多目的 X 線回折装置 Ultima IV, リガク製, ゴニオ半径 185 mm, 半導体素子を用いた高速次元 X 線検出器 (D/teX Ultra2)) を行った。測定条件を以下に示す。

X 線源: Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.541836 \text{ \AA}$)

X 線出力: 40 kV, 40 mA

走査速度: 5° min^{-1}

ステップ幅: $0.02^\circ \text{ step}^{-1}$

走査軸: $2\theta/\theta$

走査範囲: $10^\circ - 90^\circ$

長手制限スリット: 10 mm

入射スリット: 1°

発散スリット: 1°

散乱スリット: 開放

受光スリット: 開放

得られた回折線に対して、ICSD の PDF データベースを基に生成物の相同定を行った。また、ミラー指数 ($h k l$) と格子面間隔 (d) を用いて格子定数計算プログラム CellCalc^[80]を使用した最小二乗法により生成相の格子定数を算出した。

2.2.2. 中性子回折測定 (ND)

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ について、中性子回折測定を実施した。測定には J-PARC の材料・生命科学実験施設 (MLF) のビームライン BL09 に設置された粉末中性子回折計 (SPICA) を利用した。測定条件を以下に示す。

測定試料: $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$

試料重量: 1.0 g

試料セル: 直径 5.8 mm バナジウムセル

測定温度: 室温 (25 °C)

中性子強度: 5.90×10^7 neutrons/sec/MW

d 範囲: 0.2 – 5.7 Å

検出器位置: 90°バンク (QA)

得られた回折線に対して、Z-Rietveld プログラム^[81]を使用したリートベルト解析を行った。

2.2.3. デジタルマイクロスコープおよび走査電子顕微鏡 (SEM) による試料の粒径と形態観察

デジタルマイクロスコープ VHX-7000 (キーエンス製) および走査電子顕微鏡 (SEM; SU-5000, 日立ハイテクノロジーズ製) を用いて結晶粒の観察を行った。デジタルマイクロスコープ観察の場合、合成した粉末試料をそのまま観察した。SEM 観察の場合、試料表面から発生する 2 次電子を検出し、試料の SEM 像を得た。試料観察には加速電圧 5 kV の電子線を用いた。観察の準備として、少量の試料をアセトン溶媒に加え、1 分ほど超音波分散させた後にシリコンウエハーに塗付し自然乾燥したものを用意した。

2.2.4. 比表面積測定

各触媒の比表面積を求めるため、比表面積 / 細孔分布測定装置 (BELSORP-mini 2, マイクロトラ

ック・ベル製)を用いて窒素吸着測定を行った。前処理として、試料を 200 °C で真空中 6 時間加熱を行った。得られた吸着等温線から以下の式 (2.1) に基づき BET 比表面積を求めた。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.1)$$

ここで、 P_0 は飽和蒸気圧、 V_m は気体分子が固体表面で単分子層を形成した時の吸着量、 C は吸着熱などに関するパラメータ > 0 を示す。また、式 (2.1) は $P/P_0 : 0.05 \sim 0.35$ の範囲でよく成立する。

2.2.5. CO₂ 昇温脱離法 (CO₂-TPD)

各触媒の表面塩基性を調べるために、触媒分析装置 (BELCAT-B, マイクロトラック・ベル製) を用いてヘリウム気流中で触媒 (100 mg) の CO₂ 昇温脱離測定を行った。測定開始前に試料を 800 °C に加熱し、1 時間保持して吸着ガスの除去を行った。次に、試料を 100 °C に降温し 30 分間 CO₂ (99.99 %) を流通し、表面を飽和させた。さらに、15 分間ヘリウムを流通し、物理的に吸着された CO₂ を除去した。これらの前処理をすべて行った後、触媒を 10 °C min⁻¹ の速度で 800 °C まで加熱し、触媒表面に吸着した CO₂ の脱離を TCD 検出器により測定した。

2.2.6. O₂ 昇温脱離法 (O₂-TPD)

緩く結合した表面酸素種、あるいは強く結合した表面酸素種を特定するために、触媒分析装置 (マイクロトラック BEL、BELCAT-B) を用いて、100 °C から 800 °C の間で O₂ 温度プログラム脱離 (O₂-TPD) を測定した。試料 (0.1 g) を 5 % O₂/He 混合ガスを流した状態で 800 °C まで加熱し、1 時間保持して吸着ガスを除去した後、100 °C まで冷却した。100 °C、30 分間超高純度 He でパージしてベースラインを平坦にした後、100 °C から 800 °C までの TPD 曲線を得た (昇温速度 : 10 °C min⁻¹)。

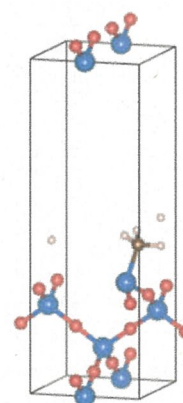
2.2.7. X 線光電子分光法 (XPS)

触媒表面の化学組成や表面酸素種の電子状態を調べるため、X 線光電子分光 (XPS) を実施した。測定には日本電子製 JPM-9010MC を用い、室温、超高真空下で 300 W および 15 kV で動作する Mg

$K\alpha$ の単色 X 線を照射して行った。スペクトルの結合エネルギーは、284.5 eV のグラファイトの C 1s ピークで校正した。また、エッチングをする際には、加速電圧およびエミッション電流をそれぞれ 400 V および 6.4 mA に設定し、アルゴンを 10 秒照射して行った。

2.2.8. 密度汎関数理論 (DFT) に基づいた計算

DFT 計算は、ウルトラソフト擬ポテンシャル^[82]を用いた平面波密度汎関数理論 (DFT) によって実行した。QUANTUM ESPRESSO コードと GGA-PBE 交換相関関数^[83]をすべての計算に使用した。残留力と応力が $0.03 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$ および 0.05 GPa 未満になるまで、原子位置と格子定数をそれぞれ最適化した。表面計算は、表面層と真空層から形成されるユニットセルを使用し、表面層を約 6 \AA 、真空層を 10 \AA に固定して行った (図 2.1)。 SiO_2 についてエネルギー収束テストを行った結果、正確に計算を行うにはカットオフエネルギー 70 Ry , k -point spacing: 0.06 \AA 以下で計算を行うことが必要であることがわかった。



例 SiO_2 (001) surface
表面層: 約 6 \AA
真空層: 10 \AA

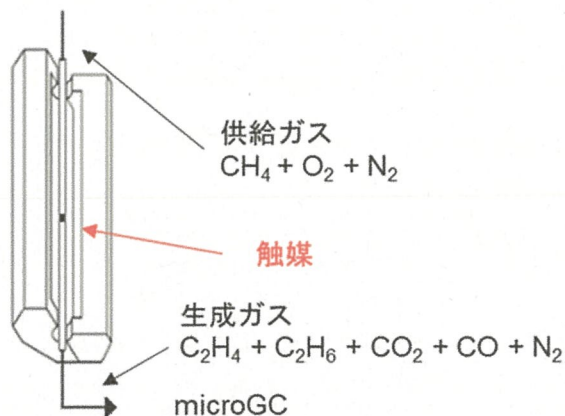
図2.1. 表面計算モデル.

2.2.9. 触媒評価装置を用いたメタン酸化カップリング反応に対する活性評価

各試料について、触媒評価装置 (SMP-MR3F, シマピコ製, 図 2.2) を用いて OCM に対する触媒活性性能を調べた。



流量 (mL min^{-1}) : $\text{CH}_4 / \text{O}_2 / \text{N}_2 = 1.0 / 0.25 / 8.75$



炉 : $600\text{ }^\circ\text{C} \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ ($50\text{ }^\circ\text{C}$ おきに測定)

図2.2. 触媒評価装置.

各触媒を外径 6 mmφの石英反応管に詰め、触媒評価装置にセットした。この反応管に CH_4 (1.0 mL min^{-1}), O_2 (0.25 mL min^{-1}) および N_2 (8.75 mL min^{-1}) の混合ガスを流しながら昇温させ、試料から発生したガスをモレキュラーシーブと PLOT Q をカラムとして使用したガスクロマトグラフ (Micro GC 3000, INFICON) により分析した。GC のガス濃度補正を行うために、市販の標準ガス (Standard Gas, ジーエルサイエンス) を分析し、 N_2 のシグナルとの相対強度から CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 および CO のガス積分比係数を算出した。分析温度範囲は $600\text{ }^\circ\text{C} \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ であり、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 間隔で測定を行った。反応温度は、アルミナ反応器の近傍に設置された熱電対によって制御され、触媒床に挿入された追加の熱電対を使用した予備テストでは、発熱性メタン酸化による温度上昇が比較的小さいことが示された (表 2.2)。

表2.2. 設定温度と触媒層の温度.

temperature ($^\circ\text{C}$)	Catalyst temperature ($^\circ\text{C}$)
600	600.6
650	652.0
700	703.8
750	755.4
800	805.6

また、C₂ 選択率を向上させるべくほとんどの触媒評価試験では化学量論比である O₂ / CH₄ = 0.5 で行わず、O₂ の流量を減らした O₂ / CH₄ = 0.25 で行った。以後、断りがない限りこのガス組成で触媒評価結果を示すこととする。

各合成試料の OCM に対する触媒活性の比較は、横軸を CH₄ 転化率、縦軸を C₂ 選択率とした図を用いて行った。触媒活性比較図を図 2.3 に示す。

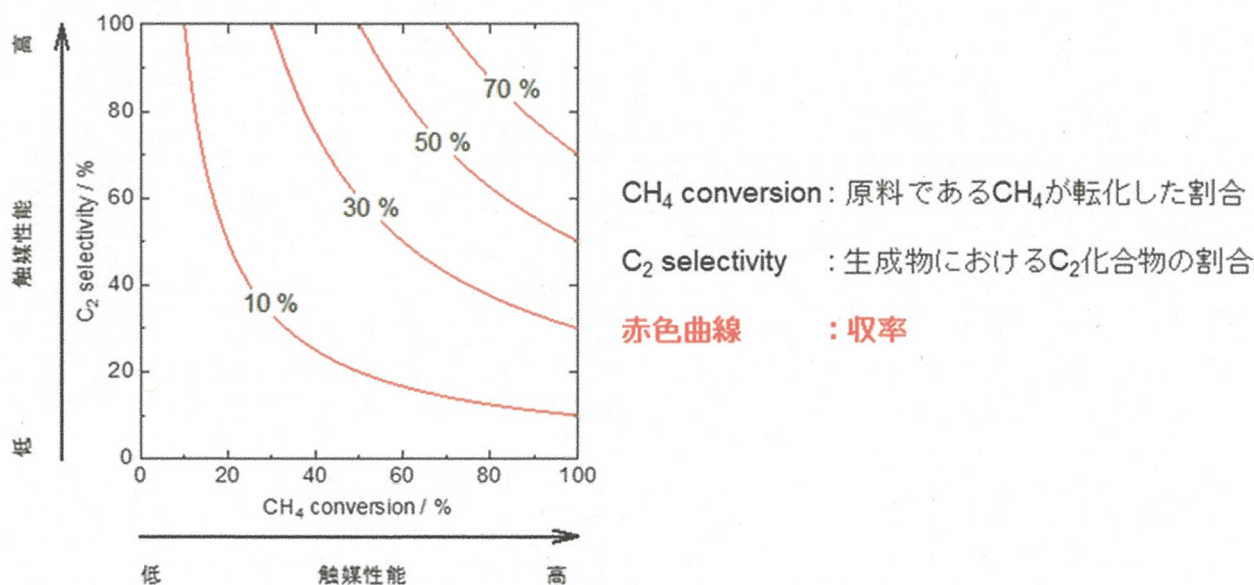


図2.3. 触媒活性比較図.

CH₄ 転化率 X_{CH_4} 、C₂ 選択率 S_{C_2} および C₂ 収率 Y_{C_2} は、次の式で計算した。

$$X_{CH_4} = \left(1 - \frac{\text{flow rate of CH}_4 \text{ unreacted}}{\text{flow rate of CH}_4 \text{ in feed}} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

$$Y_{C_2} = \left(\frac{\text{flow rate of C}_2 + \text{C}_3 \text{ produced}}{\text{flow rate of CH}_4 \text{ in feed}} \right) \times 100 \quad (2.4)$$

$$S_{C_2} = \frac{Y_{C_2}}{X_{CH_4}} \times 100 \quad (2.5)$$

C₃H₆ や C₃H₈ などの少量の高級炭化水素がしばしば検出され、これらの生成物は目的生成物として計算に含めた。また、ブランクテストの結果、800 °Cでもメタンの転化は無視できるものであった (表 2.3)。

表2.3. OCM反応におけるブランクテスト.

temperature (°C)	O ₂ / CH ₄ ratio	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)
				CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃		
800	0.25 / 1.0	0.2	0.8	0	38.9	0	61.1	0	0	61.1	0.1	99.8

赤色曲線は C₂ 生成物の収率 (= CH₄ 転化率 × C₂ 選択率) を表している。CH₄ 転化率は反応物である CH₄ が転化した割合、C₂ 選択率は生成物における C₂ 化合物の割合である。C₂ 選択率が高いほど目的反応が促進されていることを表しており、低いほど阻害反応である炭化水素の完全燃焼反応が促進されていることを示す。

3. 触媒のキャラクタリゼーションおよび活性評価

3.1. 各触媒のキャラクタリゼーション

Li₂CaSiO₄

図 3.1 に Li₂CaSiO₄ の XRD パターンを示す。

Li₂CaSiO₄ (PDF: 01-072-1729^[84], Sys. : tetragonal, S.G. : $I\bar{4}2m$ (121)) については、既報の構造モデルにしたがって試料の単位格子を仮定したところ、すべての回折線に指数を振ることができ、単一相の目的物が得られた。表 3.1 に示すように Li₂CaSiO₄ について格子定数は PDF の値とほぼ一致しているため、格子定数の観点からも目的物が得られたと言える。

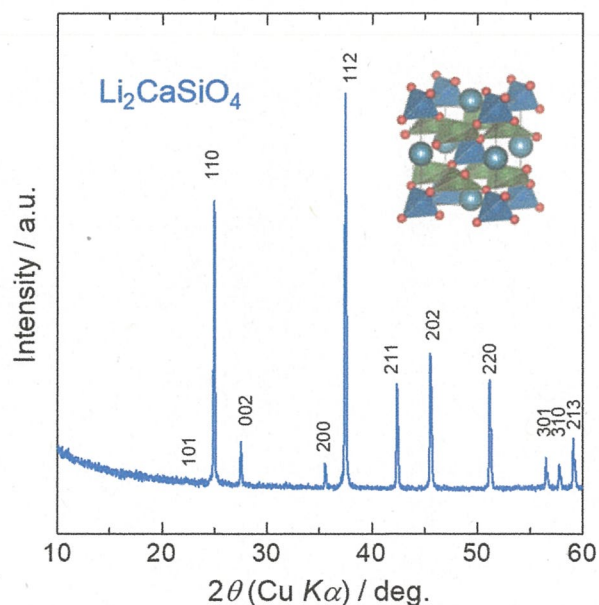


図3.1. Li₂CaSiO₄ のXRD結果.

表3.1. Li₂CaSiO₄の格子定数.

	crystal system	a / Å	c / Å
Li ₂ CaSiO ₄ PDF	Tetragonal	5.042(1) 5.047	6.487(2) 6.486

次に、ND 測定データについて、Gard らの以前の構造研究^[84]に従って正方晶 $I\bar{4}2m$ (121) モデルに基づいて構造精密化を試みた。すべてのサイトの占有率 (g) は 1.0 に固定した。精密化の結果を図 3.2、原子パラメータと精密化された構造の詳細を表 3.2 および表 3.3 に示す。

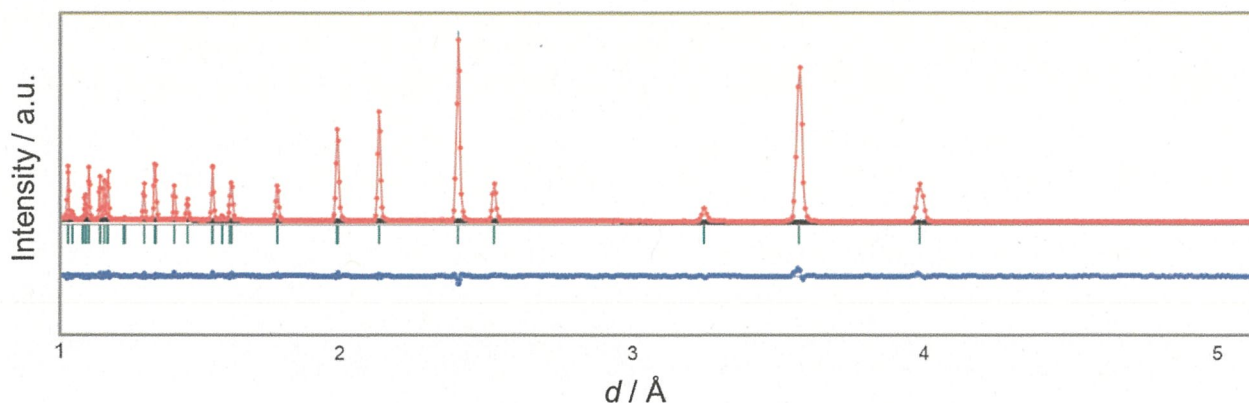


図3.2. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ における中性子回折のリートベルト解析.

表3.2. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ における原子パラメーター.

atom	site	g	x	y	z	$B / 10^{-2} \text{ nm}^2$
Li	4a	1.0	0	1/2	1/4	0.687(14)
Si	2a	1.0	0	0	0	0.103(9)
Ca	2b	1.0	0	0	1/2	0.154(8)
O	8i	1.0	0.18938(2)	0.18938(2)	0.14147(2)	0.233(4)

表3.3. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ における精密化された構造の詳細.

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$	
crystal system	tetragonal
space group	$\bar{4}2m$ (No. 121)
a / nm	0.504319(1)
c / nm	0.648298(1)
unit cell volume / nm^3	0.164886
Z	2
$d_{\text{Li-O}} / \text{nm}$	$0.19650(9) \times 4$
BVS for Li	+1.04
$d_{\text{Ca-O}} / \text{nm}$	$0.23977(9) \times 4$
BVS for Ca	$0.26883(11) \times 4$
BVS for Si	+1.82
$d_{\text{Si-O}} / \text{nm}$	$0.16326(10) \times 4$
BVS for Si	+3.91
R_{wp}	0.044
R_e	0.006
χ^2	5.775

信頼度因子 (R 値) は、比較的小さい値を示していた。また、今回の解析で精密化された構造の金属 - 酸素結合長は Li, Ca, Si および O のイオン半径から予想される値と一致しており、各金属の Bond Valence Sum (BVS) が形式電荷に近い値を示していた。さらに、単結晶 XRD により精密化された文献の値ともよく一致しており^[84]、本研究で精密化された構造が妥当であると判断した。

Mn-Na₂WO₄ / SiO₂

触媒評価環境の妥当性の確認および活性を判断する指標とするべく、既知の混合物系触媒である Mn-Na₂WO₄ / SiO₂ の合成を行った。合成後の生成物は黒色～褐色を呈していた。図 3.3 に Mn-Na₂WO₄ / SiO₂ の XRD パターンを示す。本試料の主相は α -クリストバライトであることを確認した。主相以外の含有相はトリジマイト、Na₂WO₄、Na₄WO₅、Na₂W₂O₇、Mn₂O₃ および MnWO₄ であった。

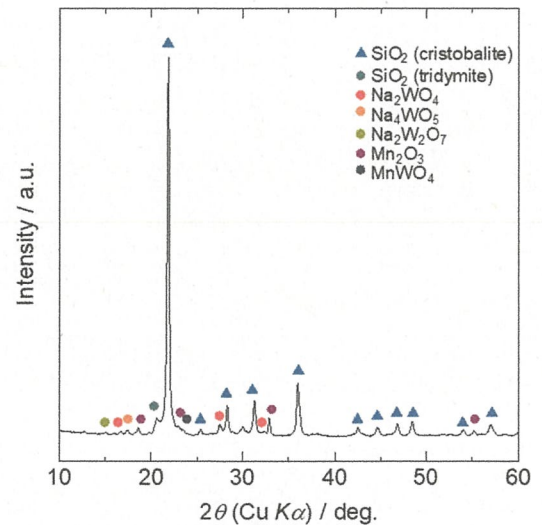


図3.3. Mn-Na₂WO₄ / SiO₂のXRD結果。
比表面積 (m² g⁻¹) : 0.2

Sr₂FeSbO₆, Ca₂ZnSi₂O₇, Ba₂TiSi₂O₈, CaSiO₃, Li₂SiO₃, Li₂GeO₃, Li₂SnO₃, Li₄SiO₄, Li₄GeO₄, Li₈SnO₆, Li₂Ca₂Si₂O₇, Li₂Ca₂Si₅O₁₃, Li₂Ca₄Si₄O₁₃

図 3.4 に Sr₂FeSbO₆, Ca₂ZnSi₂O₇, Ba₂TiSi₂O₈, CaSiO₃, Li₂SiO₃, Li₂GeO₃, Li₂SnO₃, Li₄SiO₄, Li₄GeO₄, Li₈SnO₆, Li₂Ca₂Si₂O₇, Li₂Ca₄Si₄O₁₃ および Li₂Ca₂Si₅O₁₃ の XRD パターンを示す。Sr₂FeSbO₆ (PDF: 01-078-5383^[67], Sys.: monoclinic, S.G.: $I2/m$ (12)), Ca₂ZnSi₂O₇ (PDF: 01-081-9708^[68], Sys.: tetragonal, S.G.: $P\bar{4}2_1m$ (113)), Ba₂TiSi₂O₈ (PDF: 01-084-0923^[69], Sys.: tetragonal, S.G.: $P4bm$ (100)), CaSiO₃ (PDF: 01-070-0388^[70], Sys.: monoclinic, S.G.: $P2_1/c$ (14)), Li₂SiO₃ (PDF: 01-074-2145^[71], Sys.: orthorhombic, S.G.: $Cmc2_1$ (36)), Li₂GeO₃ (PDF: 00-034-0659^[72], Sys.: orthorhombic, S.G.: C (0)), Li₂SnO₃ (PDF: 00-031-0761^[73], Sys.: monoclinic, S.G.: $C2/c$ (15)), Li₄SiO₄ (PDF: 01-086-0551^[74], Sys.: monoclinic, S.G.: $P2_1/m$ (11)), Li₄GeO₄

表3.4. 様々な化合物の格子定数.

	crystal system	a / Å	b / Å	c / Å	α / deg.	β / deg.	γ / deg.
$\text{Sr}_2\text{FeSbO}_6$ PDF	monoclinic	5.607(2) 5.618	5.594(3) 5.601	7.906(3) 7.909	/	90.026(36) 89.990	/
$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ PDF	tetragonal	7.818(1) 7.827	/	5.011(1) 5.016	/	/	/
$\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ PDF	tetragonal	8.526(1) 8.527	/	5.212(1) 5.210	/	/	/
CaSiO_3 PDF	monoclinic	6.832(1) 6.836	11.880(1) 11.870	19.641(2) 19.626	/	90.590(13) 90.680	/
Li_2SiO_3 PDF	orthorhombic	9.385(5) 9.3920	/	5.359(4) 5.3970	/	/	/
Li_2GeO_3 PDF	orthorhombic	5.482(8) 5.478	9.632(6) 9.620	4.826(7) 4.836	/	/	/
Li_2SnO_3 PDF	monoclinic	5.305(3) 5.301	9.187(5) 9.181	10.031(3) 10.027	/	/	/
Li_4SiO_4 PDF	monoclinic	11.537(1) 11.532	6.081(2) 6.075	16.688(5) 16.678	/	99.012(42) 99.040	/
Li_4GeO_4 PDF	orthorhombic	7.758(2) 7.766	7.355(1) 7.357	6.048(1) 6.049	/	/	/
Li_6SnO_6 PDF	trigonal	5.461(2) 5.461	/	15.279(1) 15.278	/	/	/
$\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ PDF	hexagonal	5.102(1) 5.096	/	41.289(3) 41.300	/	/	/
$\text{Li}_2\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{13}$ PDF	triclinic	10.454(1) 10.450	8.209(2) 8.231	7.168(4) 7.170	77.684(34) 77.710	90.085(25) 90.960	109.069(33) 109.250
$\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}$ PDF	triclinic	7.486(1) 7.495	7.752(1) 7.749	10.201(2) 10.191	83.260(18) 83.280	68.843(27) 68.870	75.913(26) 75.870

3.2. 触媒活性

3.2.1. Mn-Na₂WO₄ / SiO₂

図 3.5 および表 3.5 に Mn-Na₂WO₄ / SiO₂ の触媒活性評価結果を示す。800 °C, CH₄ : O₂ : N₂ = 1.0 : 0.25 : 8.75 の雰囲気における CH₄ 転化率および C₂ 選択率は、それぞれ 19.5 % および 74.6 % であった。緒言で述べた Mn-Na₂WO₄ / SiO₂ の OCM に対する触媒活性は CH₄ 転化率が約 20 % ~ 30 %、C₂ 化合物の選択率が約 70 % ~ 80 %、C₂ 収率が約 15 % ~ 25 % となっており、本研究で合成した Mn-Na₂WO₄ / SiO₂ は既報どおりの活性を示した。

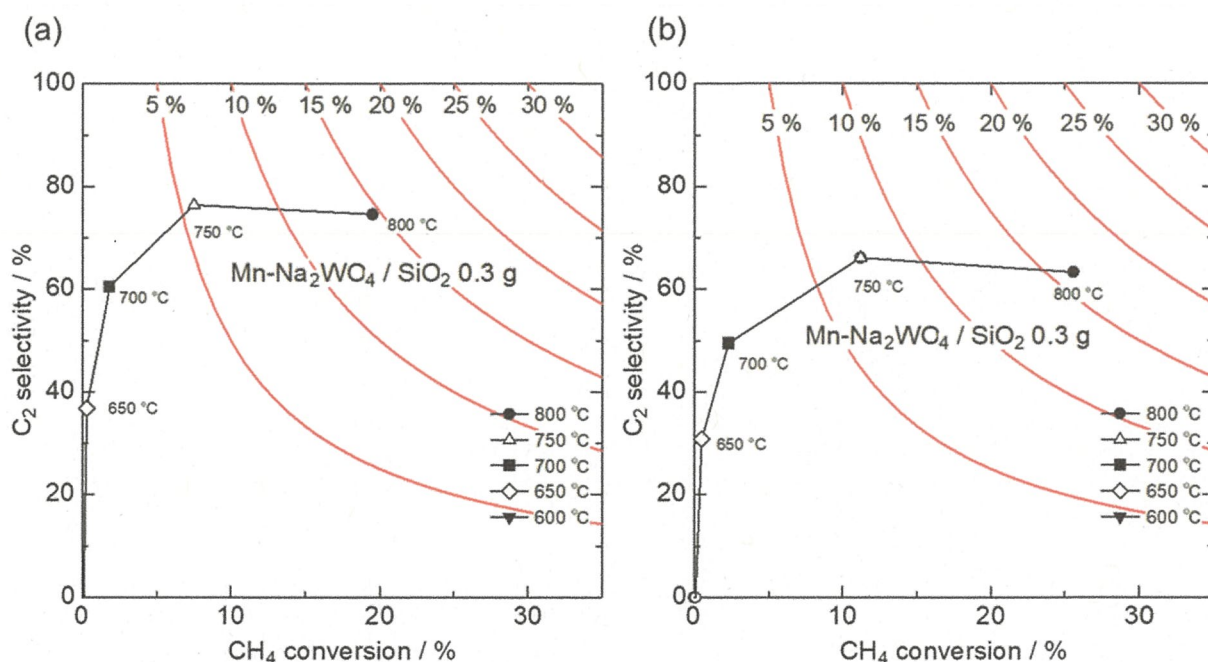


図3.5. Mn-Na₂WO₄/SiO₂の触媒活性.

(a) CH₄ : O₂ : N₂ = 1.0 : 0.25 : 8.75 (b) CH₄ : O₂ : N₂ = 1.0 : 0.5 : 8.5

表3.5. Mn-Na₂WO₄/SiO₂における触媒活性 (0.3 g).

(a) CH₄ : O₂ : N₂ = 1.0 : 0.25 : 8.75 (b) CH₄ : O₂ : N₂ = 1.0 : 0.5 : 8.5

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃		
600	0.1	0.7	0	100	0	0	0	0	0	0	99.9
650	0.3	1.8	0	63.2	0	36.8	0	0	36.8	0.1	99.7
700	1.8	6.4	1.2	38.3	5.6	54.9	0	0	60.5	1.1	100.0
750	7.5	29.5	1.7	21.9	7.4	69.0	0	0	76.4	5.8	99.9
800	19.5	73.3	3.2	22.2	25.4	46.3	1.1	1.8	74.6	14.8	100.1

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃		
600	0.1	0.5	0	100	0	0	0	0	0	0	100.0
650	0.5	2.4	0	69.2	0	30.8	0	0	30.8	0.2	99.8
700	2.3	7.1	2.1	48.4	2.6	46.9	0	0	49.5	1.1	100.1
750	11.2	26.2	4.8	29.1	10.7	54.3	0.2	0.9	66.1	7.4	100.3
800	25.6	61.2	7.1	29.6	28.2	32.1	1.4	1.6	63.3	16.2	99.7

3.2.2. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の触媒評価結果を図 3.6 および表 3.6 に示す。 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の OCM 活性について、参照触媒 $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4 / \text{SiO}_2$ と比較して評価を行った。800 °C, $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 4 : 1$ 条件下における CH_4 転化率および C_2 選択率は、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ ではそれぞれ 30.8 % および 71.8 %, $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4 / \text{SiO}_2$ ではそれぞれ 19.5 % および 74.6 % であった。また、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ は化学量論的な $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$ 条件下で、比較的高い C_2 選択率 (60 %) を示し、800 °C での C_2 収率は 26.3 % に達した。この値は、同一の反応条件下での $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4 / \text{SiO}_2$ の 16.2 % よりもはるかに高く、OCM に対して非常に高い活性を示すことがわかった。 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の特徴は、広い温度範囲での優れた C_2 選択性 (最大 80 % 程度) であり、これが優れた OCM 活性を実現する大きな要因になっている。

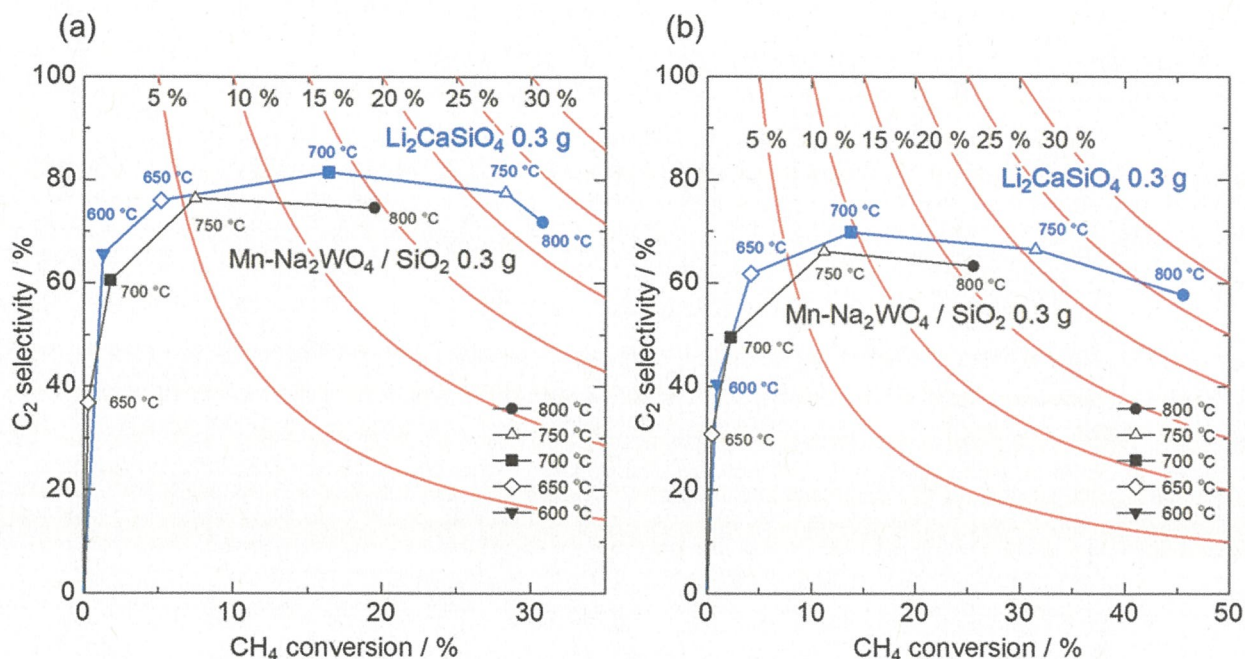


図3.6. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の触媒活性.

(a) $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 0.25 : 8.75$ (b) $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 0.5 : 8.5$

表3.6. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の触媒活性.

(a) $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 0.25 : 8.75$ (b) $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 0.5 : 8.5$

temperature (°C)	CH_4 conversion (%)	O_2 conversion (%)	selectivity (%)							$\text{C}_2 + \text{C}_3$ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	$\text{C}_2 + \text{C}_3$		
600	1.3	4.3	1.3	33.1	3.7	61.9	0	0	65.6	0.9	100.2
650	5.2	15.5	1.6	22.3	11.7	64.4	0	0	76.0	4.0	99.8
700	16.4	44.5	0.7	17.9	26.7	50.1	1.0	3.7	81.5	13.4	99.9
750	28.3	90.6	0.5	22.0	37.2	35.3	1.9	3.1	77.5	21.9	99.6
800	30.8	99.1	0.2	28.1	38.4	29.6	2.2	1.5	71.8	22.1	100.3

temperature (°C)	CH_4 conversion (%)	O_2 conversion (%)	selectivity (%)							$\text{C}_2 + \text{C}_3$ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	$\text{C}_2 + \text{C}_3$		
600	1.0	4.0	9.7	49.9	2.5	37.9	0	0	40.4	0.4	100.0
650	4.2	11.2	3.7	34.5	8.3	53.5	0	0	61.8	2.6	99.8
700	13.8	24.2	1.8	28.4	20.8	46.7	0.5	1.8	69.8	9.6	100.1
750	31.5	57.2	1.7	31.8	32.7	30.2	1.4	2.3	66.5	21.0	100.3
800	45.6	98.2	1.9	40.4	35.6	19.2	1.8	1.1	57.7	26.3	99.7

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ における OCM 活性の安定性を確認するため、触媒活性の経時変化を調べた。図 3.7, 図 3.8 および表 3.7 に 800 °C での触媒活性評価を長時間 (50 時間程度) 行った結果を示す。800 °C における CH_4 転化率および C_2 選択率は、反応開始直後ではそれぞれ 30.8 % および 71.8 %, 50 時間後では 29.7 % および 73.8 % であった。 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の OCM に対する高い C_2 選択率は一時的なものではなく、長時間維持されることが確認できた。また、触媒評価後も相分解や組成の変化などは見られず、結晶構造は変化していなかった。一方、既知の高活性触媒であり、同じ活性種を含む Li/MgO は反応開始直後では CH_4 転化率が 25 %, 30 時間後では 20 % と大幅に減少しており、 Li の損失も確認された^[22, 85]。したがって、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ は他触媒と比較して優れた活性と安定性を有していることがわかった。高 C_2 選択率を維持した理由として触媒評価後も構造に変化がなかったためだと考えられる。

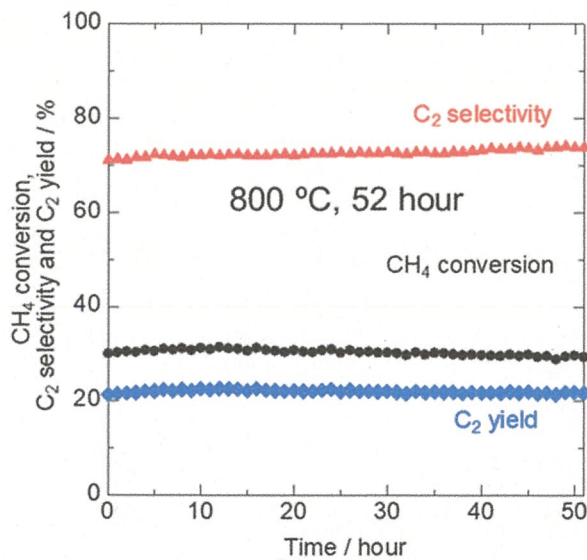


図3.7. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の800 °Cにおける触媒活性の経時変化.

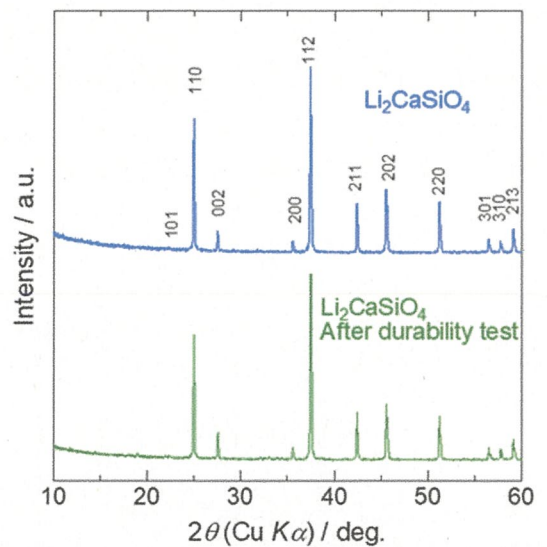


図3.8. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の耐久性評価後のXRD結果.

表3.7. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ における触媒評価前後のICP測定により決定した組成比.

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$	Li	Ca	Si
as-synthesized	2.03(1)	0.99(2)	1.00(1)
After durability test	2.02(2)	0.99(1)	1.00(1)

LiOH のようなXRDでは確認が困難な不純物、つまり表面偏析した化合物が活性点となっている可能性を排除するため、水洗後の $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の触媒活性を調べた。結果を図3.9および表3.8に示す。800 °Cにおける CH_4 転化率および C_2 選択率は、水洗前が30.8%および71.8%、水洗後が30.9%および71.5%であった。水洗後の $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の活性は実質的に変わらず、XRD図にも変化はなかった。このことは、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の触媒活性がバルクの性質に基づいたものであり LiOH などXRDで検出困難な不純物によるものでないことを強く示唆している。

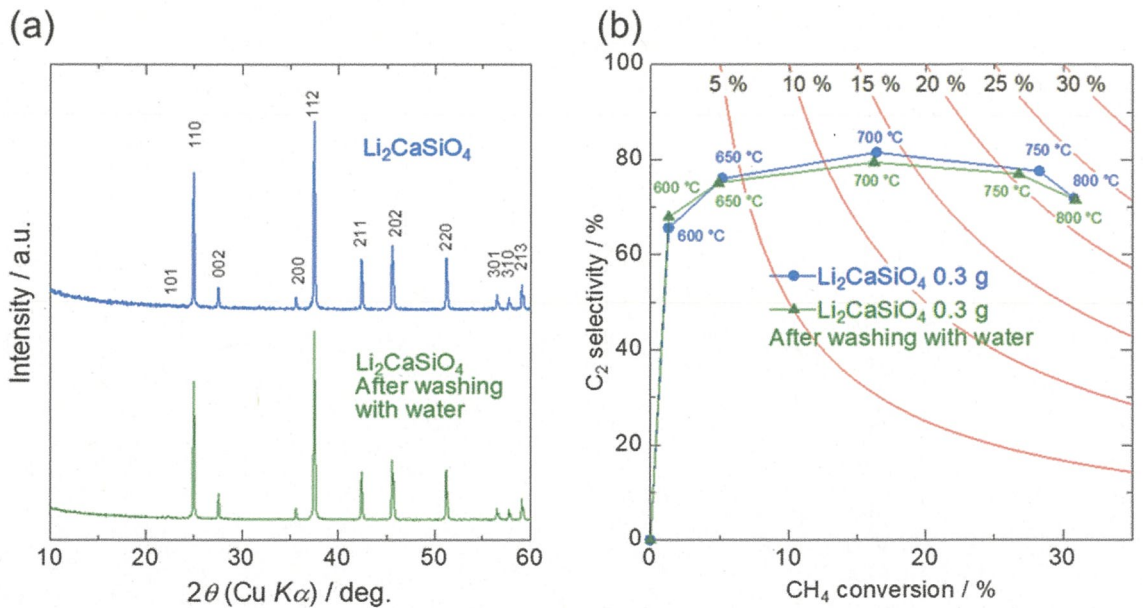


図3.9. 水洗後における $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の (a) XRDおよび (b) 触媒活性評価結果.

表3.8. 水洗後における $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の格子定数.

	Crystal system	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$
$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ PDF	tetragonal	5.042(1) 5.047	6.487(4) 6.486
After washing $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ PDF	tetragonal	5.042(1) 5.047	6.487(3) 6.486

O_2 / CH_4 比を変化させたときに OCM 活性がどのように変化するかを確認するため、 $\text{O}_2 / \text{CH}_4 = 0.5 / 1.0, 0.25 / 1.0, 0.15 / 1.0, 0.05 / 1.0$ および $0 / 1.0$ の条件について比較を行った。図 3.10 および表 3.9 に O_2 / CH_4 比変更時における触媒活性評価結果を示す。 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ について、 800°C における CH_4 転化率および C_2 選択率は O_2 / CH_4 比が $0.5 / 1.0$ のとき 45.6% および 57.7%、 O_2 / CH_4 比が $0.25 / 1.0$ のとき 30.8%

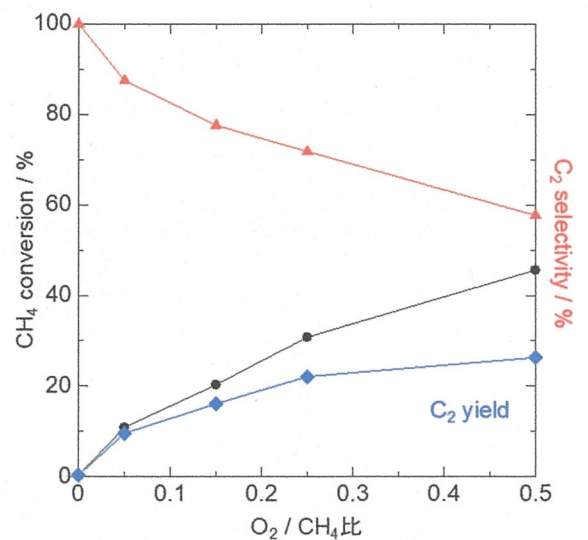


図3.10. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ における O_2 / CH_4 比変化時の触媒活性.

および 71.8 %、 O_2 / CH_4 比が 0.15 / 1.0 のとき 20.8 % および 77.6 %、 O_2 / CH_4 比が 0.05 / 1.0 のとき 10.9 % および 87.5 %、 O_2 / CH_4 比が 0 / 1.0 のとき 0.2 % および 100 % であった。 C_2 選択率は O_2 / CH_4 比が大きいほど減少することがわかった。この C_2 選択率の低下は、 O_2 流量が大きいほどメタンが活性化され、生成したメチルラジカルや目的生成物であるエタンおよびエチレンの触媒への再衝突や気相酸素とのラジカル連鎖反応が頻繁に起こることに起因すると考えられる。また、 O_2 / CH_4 比が小さいときに非常に高い C_2 選択率を示したことから、メタンからメチルラジカルへの活性化が適切に起こっており、副生成物は主に気相酸素とのラジカル連鎖反応によって生成されることが示唆された。

表3.9. Li_2CaSiO_4 における O_2 / CH_4 比変化時の触媒活性の詳細.

O_2 / CH_4 ratio	CH_4 conversion (%)	O_2 conversion (%)	selectivity (%)							$C_2 + C_3$ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	$C_2 + C_3$		
0 / 1.0	0.2	0	0	0	19.1	80.9	0	0	100	0.2	99.9
0.05 / 1.0	10.9	99.3	2.9	9.6	34.2	52.0	0.4	0.9	87.5	9.6	99.6
0.15 / 1.0	20.8	99.4	4.3	18.1	38.3	36.3	1.4	1.6	77.6	16.1	99.8
0.25 / 1.0	30.8	99.1	0.2	28.1	38.4	29.6	2.2	1.5	71.8	22.1	100.3
0.5 / 1.0	45.6	98.2	1.9	40.4	35.6	19.2	1.8	1.1	57.7	26.3	99.7

4. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ と参照触媒との活性比較

4.1. さまざまな複合金属酸化物との比較

構成元素による触媒活性への影響を明らかにするためにさまざまな元素を含む化合物について触媒活性評価を行った。結果を図 4.1 に示す。800 °C, $\text{CH}_4 / \text{O}_2 = 4 : 1$ 条件下における CH_4 転化率および C_2 選択率は、 $\text{Sr}_2\text{FeSbO}_6$ ではそれぞれ 14.3 % および 7.9 %, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ では 4.4 % および 49.8 %, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ では 4.2 % および 50.7 %, $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ では 30.8 % および 71.8 % であった。したがって、触媒活性は $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4 \gg \text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7, \text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 > \text{Sr}_2\text{FeSbO}_6$ の順で優れていることがわかった。一般

に、反応物が十分に活性化されていない場合、金属 - 酸素結合が弱い酸化物は酸化反応を促進する活性酸素種を与える傾向があることが認識されている [51, 86, 87]。このような特性は遷移金属を含む複合酸化物 $\text{Sr}_2\text{FeSbO}_6$ に適用でき、弱く結合している表面酸素が副生成物として CO_2 と CO を優先的に生成し、 C_2 収率が低くなると考えられる。一方、 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ および $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ の比較的高い C_2 選択率は、結合距離の短い共有結合性の Si-O 骨格構造が要因になっていることが考えられ、このような強固な金属 - 酸素結合は CH_4 の過剰酸化を効果的に抑制することができる。しかし、 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ と $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ は、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ よりもはるかに低い CH_4 転化率を示す。これは、 CH_4 転化率と C_2 選択率を支配する要因はそれぞれ異なり、 CH_4 の活性化を決定する別の要因が存在することを示している。

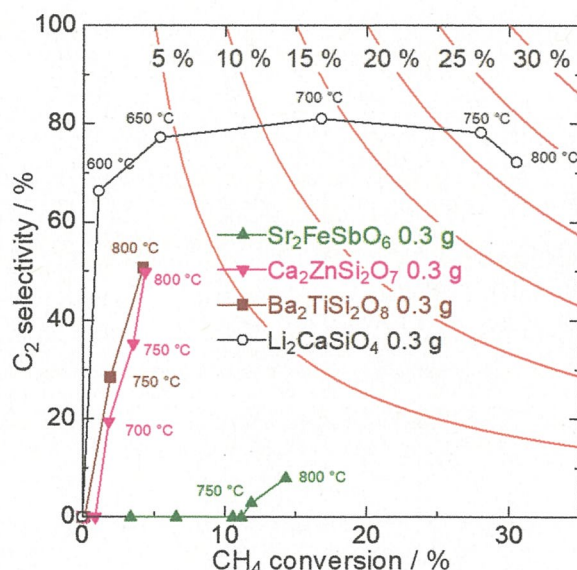


図4.1. さまざまな化合物の触媒活性評価結果.

酸化活性に対する化学結合状態の影響について、DFT 計算によってさらに検証した。図 4.2 に本研究で取り扱った酸化物の状態密度図を示し、バンドギャップ値を表 4.1 にまとめた。非常に低い C_2 選択率を示した Sr_2FeSbO_6 は小さなバンドギャップ (0.4 eV) をもつものに対し、高い C_2 選択率を示す $Ca_2ZnSi_2O_7$ 、 $Ba_2TiSi_2O_8$ および Li_2CaSiO_4 のバンドギャップ (3.9~5.4 eV) は比較的大きい。後者 3 つの化合物の大きなバンドギャップは、Si-O 結合の強い共有結合と、構成金属イオンの閉殻電子構造に起因している。そのため、これらの化合物では酸素から金属への電子移動が強く抑制されており、結晶格子内で酸素原子が強固に結合している。このように強く結合した酸素原子を含む酸化物は、メタンの酸素との反応を抑制し、 C_2 選択率を向上させる。

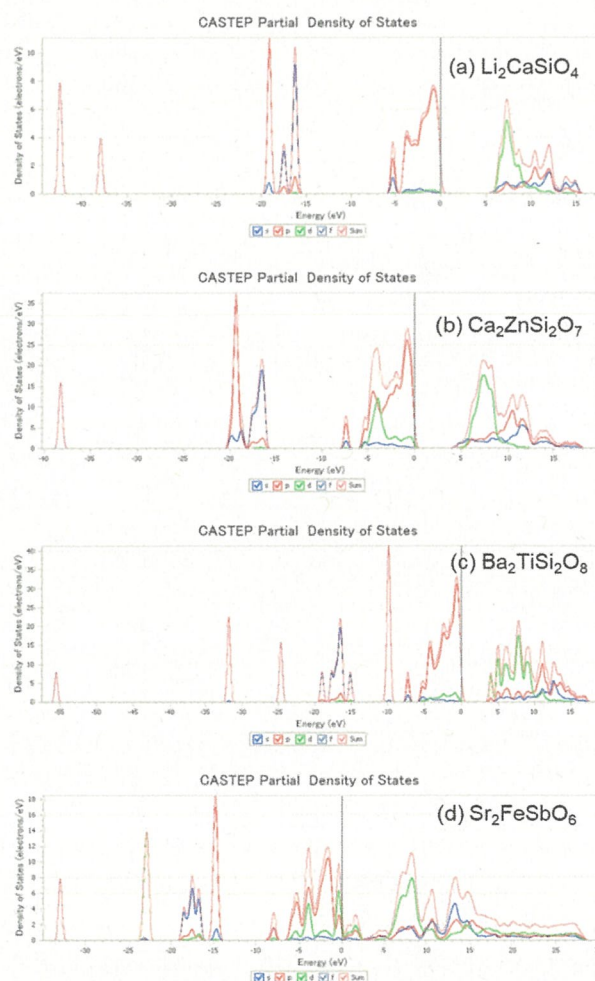


図4.2. さまざまな化合物の状態密度図.
(a) Li_2CaSiO_4 (b) $Ca_2ZnSi_2O_7$
(c) $Ba_2TiSi_2O_8$ (d) Sr_2FeSbO_6

表4.1. DFT計算により求めたバンドギャップ.

	Li_2CaSiO_4	$Ca_2ZnSi_2O_7$	$Ba_2TiSi_2O_8$	Sr_2FeSbO_6
Band gap (eV)	5.4	4.0	3.9	0.4

4.2. Li_2CaSiO_4 の複合効果と触媒活性

複数のカチオンの複合効果を理解するために、比較対照試料として $CaSiO_3$ および Li_2SiO_3 をそれぞれ合成し、それらの触媒評価を行った。図 4.3 に Li_2CaSiO_4 、 Li_2SiO_3 、 $CaSiO_3$ 、 $Li_2SiO_3 + CaSiO_3$ (質

量比 1 : 1 の混合物) および SiO_2 について活性比較した結果を示す。800 °C, $\text{CH}_4 / \text{O}_2 = 4 : 1$ 条件下における CH_4 転化率および C_2 選択率は、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ ではそれぞれ 30.8 % および 71.8 % であるのに対し、 Li_2SiO_3 では 3.4 % および 55.3 %, CaSiO_3 では 6.1 % および 25.0 %, SiO_2 では 13.5 % および 17.8 % であり、OCM に対する活性は、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4 \gg \text{Li}_2\text{SiO}_3$, $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{CaSiO}_3 > \text{CaSiO}_3$, SiO_2 であることがわかった。また、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 以外の触媒は CH_4 転化率および C_2 選択率ともに低いが、特に CH_4 転化率が低く、 CH_4 を活性化する能力が乏しいことが明らかとな

った。したがって、電気陽性のリチウムとカルシウムを含む触媒は必ずしも優れた OCM 活性を示すわけではなく、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の結晶学的特徴が重要な役割を果たす可能性があると結論付けた。

4.3. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の塩基性

過去の OCM の反応機構に関する研究において、 C_2 炭化水素の形成は主に触媒表面の酸素サイトでのメタンの水素引き抜きによって生成されるメチルラジカル・ CH_3 の気相カップリングを経由すると報告されている^[37-44]。メチルラジカルの生成速度は触媒の塩基性に強く相関する可能性が高いため、 CO_2 -TPD 分析は触媒性能に関する重要な情報を提供する可能性がある。そこで、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$, Li_2SiO_3 ,

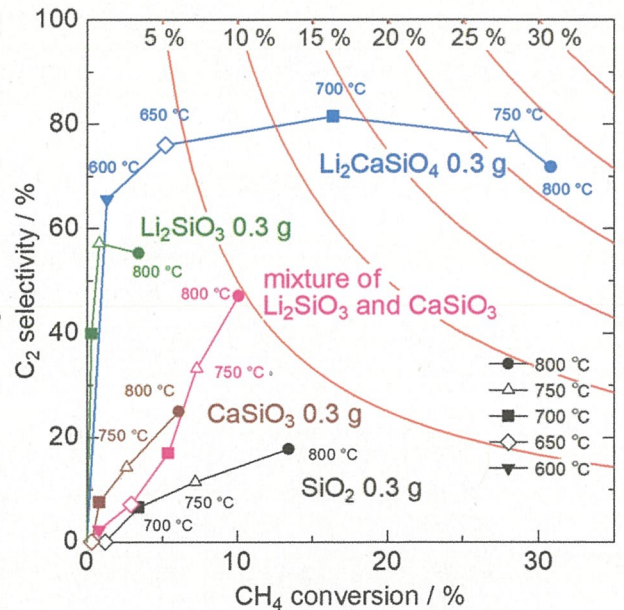


図4.3. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$, Li_2SiO_3 , CaSiO_3 および SiO_2 の触媒活性比較。

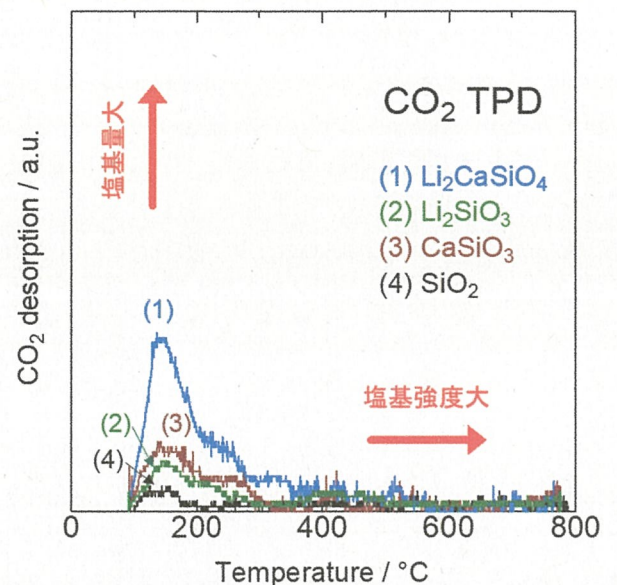


図4.4. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$, Li_2SiO_3 , CaSiO_3 および SiO_2 の CO_2 -TPD 測定結果。

CaSiO₃およびSiO₂についてCO₂-TPD分析による塩

基性評価を行った。結果を図4.4、見積もった塩基

量を表4.2に示す。Li₂CaSiO₄はLi₂SiO₃、CaSiO₃お

よびSiO₂よりもはるかに大きなCO₂脱着シグナル

を示しており、塩基性の強度はLi₂CaSiO₄ > Li₂SiO₃ > CaSiO₃ > SiO₂であった。特にCO₂-TPDデー

タから推定された塩基量(表4.2)の序列は、OCM活性(特にCH₄転化率)とよく相関している。

しかし、単純金属酸化物であるCaOは、Li₂CaSiO₄よりもはるかに強い塩基性を示すにもかかわらず、OCM不活性である(図4.5および表4.3)。

表4.2. Si系化合物の比表面積および塩基量.

Catalyst	BET surface area (m ² g ⁻¹)	Amount of basic sites (10 ⁻⁴ mmol g ⁻¹)	Density of basic sites (10 ⁻⁴ mmol m ⁻²)
Li ₂ CaSiO ₄	0.2	4.4	22.0
Li ₂ SiO ₃	0.3	0.9	3.0
CaSiO ₃	0.7	1.8	2.6
SiO ₂	3.0	0.2	0.1

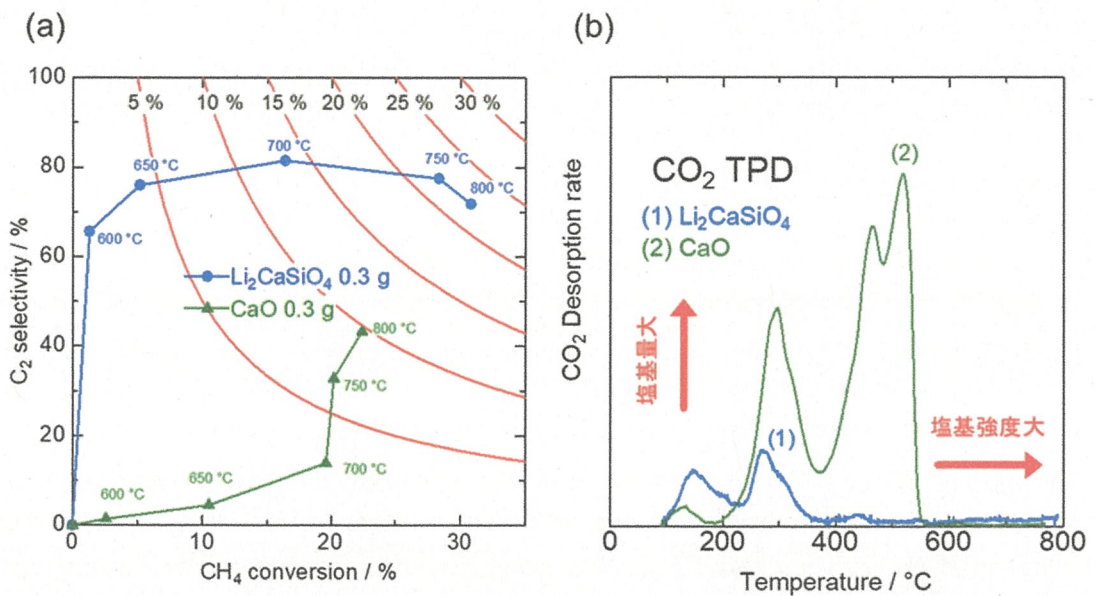


図4.5. CaOの (a) 触媒活性および (b) CO₂-TPD結果.

表4.3. CaOの比表面積、塩基量およびバンドギャップ.

Catalyst	BET surface area (m ² g ⁻¹)	Amount of basic sites (10 ⁻⁴ mmol g ⁻¹)	Band gap (eV)
Li ₂ CaSiO ₄	0.2	4.4	5.4
CaO	0.5	38.1	3.1

CaOの劣ったOCM活性、特に低いC₂選択率は、弱い金属-酸素結合に由来する酸素によるメタ

ン過剰酸化に起因すると考えられる。実際、CaO は $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ よりも小さいバンドギャップ（それぞれ 3.1 および 5.4 eV）をもつため、表面酸素が不安定になり非選択的なメタン酸化を引き起こす。したがって、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の優れた OCM 活性は、強く酸素を束縛する性質と強い塩基性を備えた格子酸素によるものであり、それぞれ C_2 選択率と CH_4 転化率の向上に寄与していると考えられる。

4.4. Li-Ca-Si 系化合物の触媒活性と塩基性

一般に、金属原子の配位環境など結晶構造が化合物の特性に影響する。 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ のような複合金属酸化物が有する二つの特性は単純な化合物には現れないため、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ は結晶格子内の複数のカチオンの組み合わせによってこの機能を実現すると考えられる。図 4.6 に $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の概略化した結晶構造を示す。図 4.6 (b) に示すように、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の構造にはすべての構成金属（2 つの Li、2 つの Ca、および 1 つの Si 原子）に隣接する単一の酸素サイトが含まれ、この酸素周りの金属配位が二つの異なる特性を発現する要因となっていることが示唆される。すなわち、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の優れた OCM 活性は、電気的陽性の Li/Ca イオンが隣接する酸素サイトで塩基性を効果的に高め^[97]、さらに強い共有 Si-O 結合が深いメタン酸化を防ぐことにより発現したのだと考えられる。

上記の仮説は、さまざまな組成および構造を有する Li-Ca-Si 系酸化物の触媒評価によって検証できる。3 つの参照化合物 $\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}$ および $\text{Li}_2\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{13}$ を合成し、触媒活性評価を行った。

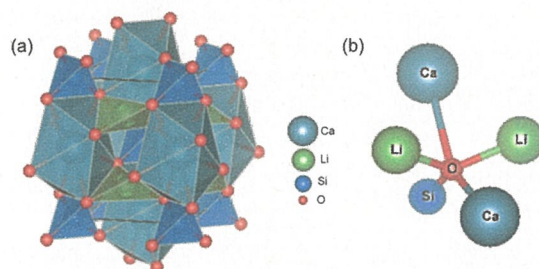


図4.6. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の結晶構造および格子酸素に結合する金属の模式図。
(a) $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の結晶構造 (b) 格子酸素に結合する金属

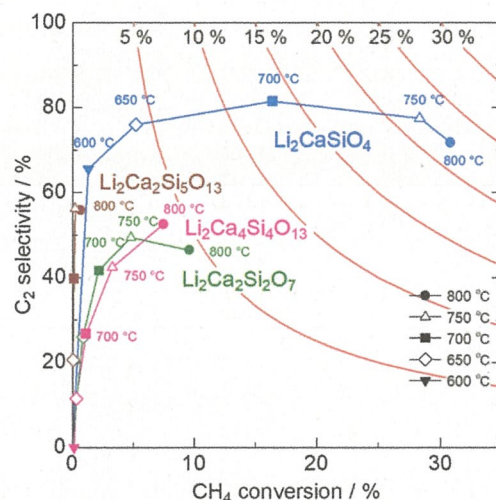


図4.7. Li-Ca-Si系化合物の触媒活性評価結果。

結果を図 4.7 に示す。800 °C, CH₄ / O₂ = 4 : 1 条件下における CH₄ 転化率および C₂ 選択率は、Li₂CaSiO₄ ではそれぞれ 30.8 % および 71.8 % であるのに対し Li₂Ca₂Si₂O₇ では 9.6 % および 46.5 %, Li₂Ca₂Si₅O₁₃ ではそれぞれ 0.7 % および 55.9 %, Li₂Ca₄Si₄O₁₃ ではそれぞれ 7.5 % および 52.6 % であり、これら 3 つの化合物の触媒活性、特に CH₄ 転化率は、化学組成および比表面積が非常に近いにもかかわらず、Li₂CaSiO₄ よりもはるかに低かった。したがって、活性要因は元素の組み合わせだけでは決まらず、構造が活性に大きく関与していることが示唆された。

前述した結果から、CH₄ の活性化速度は塩基性と相関することがわかっているため、Li₂CaSiO₄, Li₂Ca₂Si₂O₇, Li₂Ca₂Si₅O₁₃ および Li₂Ca₄Si₄O₁₃ について CO₂-TPD 分析による塩基性評価を行った。結果を図 4.8 および表 4.4 に示す。CO₂-TPD 測定によると、Li₂Ca₂Si₂O₇, Li₂Ca₂Si₅O₁₃ および Li₂Ca₄Si₄O₁₃ の塩基量は Li₂CaSiO₄ と比較して明らかに少なく、塩基量は Li₂CaSiO₄ >> Li₂Ca₂Si₂O₇, Li₂Ca₄Si₄O₁₃ > Li₂Ca₂Si₅O₁₃ の順で多かった。これより、OCM 活性は塩基量と相関していることがわかる。これら 3 つの化合物の低い塩基性は、それぞれの結晶学的特徴に関連すると考えられる。これらの化合物の構造を図 4.9 に、酸素サイトに配位する金属についてまと

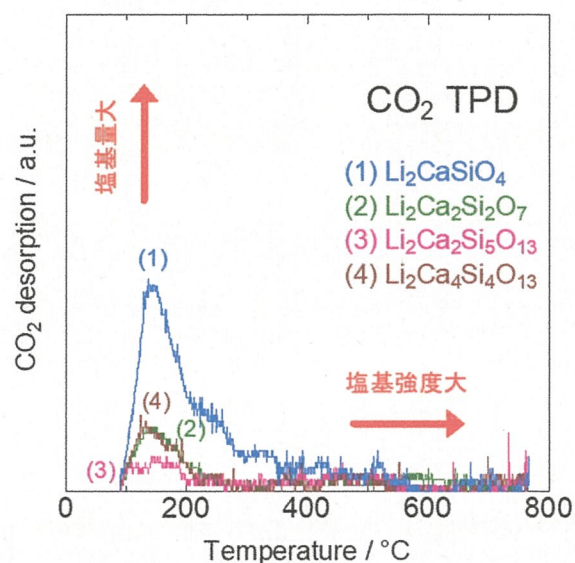


図4.8. Li-Ca-Si系化合物のCO₂-TPD.

表4.4. Li-Ca-Si系化合物における比表面積および塩基量.

Catalyst	BET surface area (m ² g ⁻¹)	Amount of basic sites (10 ⁻⁴ mmol g ⁻¹)	Density of basic sites (10 ⁻⁴ mmol m ⁻²)
Li ₂ CaSiO ₄	0.2	4.4	22.0
Li ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	0.2	1.0	5.0
Li ₂ Ca ₄ Si ₄ O ₁₃	0.2	1.0	5.0
Li ₂ Ca ₂ Si ₅ O ₁₃	0.2	0.5	2.5

めた結果を表 4.5 に示す。表 4.5 から明らかなように、すべての比較対照化合物には複数の非等価酸素サイトが含まれており、そのうちのいくつかのサイトは Li や Ca と結合していない。このような Li-O / Ca-O 結合をもたない酸素サイトでは塩基性が弱くなり、メチルラジカル形成能力が低下する。そのため、CH₄ 転化率が下がり、比較対照化合物の OCM 活性が低くなったのだと考えられる。対照的に Li₂CaSiO₄ の場合、酸素サイトはすべて等価であり、隣接する Li / Ca および Si にそ

れぞれ由来する強い塩基性と格子安定性の二重効果によって、すべての酸素サイトが OCM に対して効果的に機能したため、高い CH₄ 転化率および C₂ 選択率を兼ね備えた優れた OCM 活性が発現したのだと考えられる。

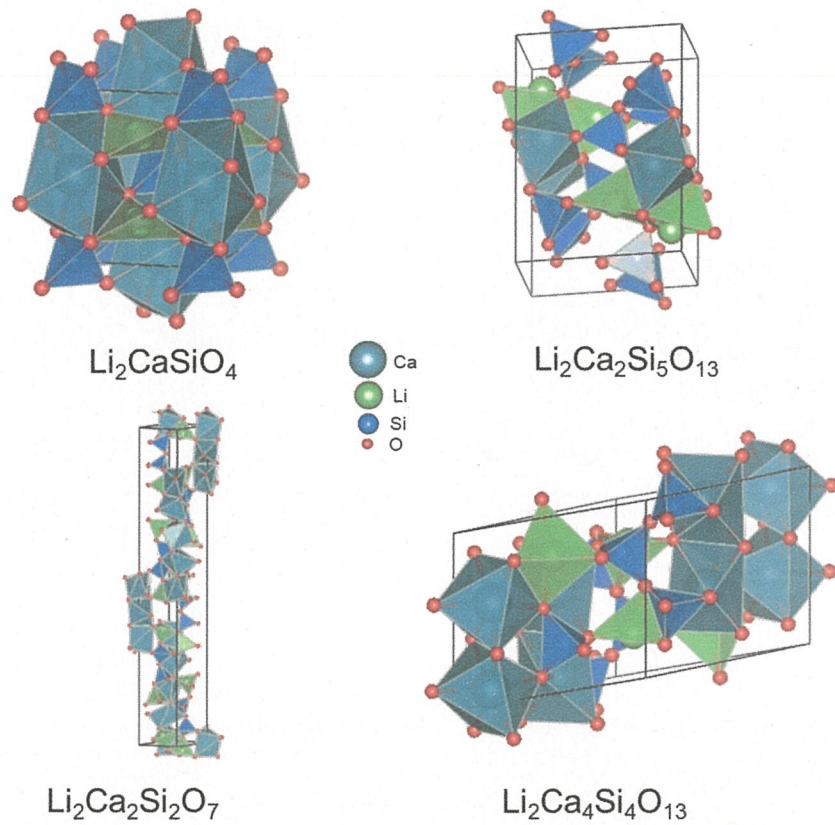


図4.9. Li-Ca-Si系化合物の結晶構造.

表4.5. Li-Ca-Si系化合物の格子酸素における金属配位環境.

	$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$	$\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{Li}_2\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{13}$	$\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}$
Number of O sites	1	4	13	13
Amount of basic sites	4.4	1.0	1.0	0.5
Types of elements bonded to each O site	Li, Ca, Si O1	Li, Ca, Si O1, O2, O3	Li, Ca, Si O2, O3, O4, O6, O10, O13	Li, Ca, Si O3, O4, O7, O8
			Li, Si O1, O8	Li, Si O5, O12
		Ca, Si O4	Ca, Si O7, O9, O11, O12	Ca, Si O1, O11
			Si O5	Si O2, O6, O9, O10, O13

4.5. XPS による Li-Ca-Si 系化合物の表面状態

Li-Ca-Si 系酸化物の触媒活性に対する上述の考察は、結晶表面の原子配列がバルク構造と密接に関連している場合に有効である。Li-Ca-Si 系酸化物触媒が高温反応中に顕著な熱安定性を示す実験的事実を考慮すると、これらの触媒はこの条件を満たしていると考えられる。本研究では、触媒表面に対する評価が必要だと考え、触媒表面の化学組成比を XPS により調べた。表 4.6 に示すように、XPS による触媒表面の分析組成はバルク組成と比較的近く、バルクの性質を触媒活性に結びつけることができる。また、エッチング後および触媒評価後の $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の表面組成比が合成直後の $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ とほとんど変化が見られず、非常に優れた安定性を有することが明らかとなった(表 4.7)。

表4.6. Li-Ca-Si系化合物におけるXPSによる触媒表面組成比.

catalyst	Li (%)	Ca (%)	Si (%)	O (%)
$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$	20	6	12	62
$\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	15	7	17	61
$\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}$	10	5	23	62
$\text{Li}_2\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{13}$	7	10	18	65

表4.7. エッチング後および触媒評価後における $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の触媒表面組成比.

catalyst	Li (%)	Ca (%)	Si (%)	O (%)
as-synthesized	20	6	12	62
Ar-etched	19	7	12	62
after durability test	18	6	11	65

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶についても XPS による触媒表面の分析を行った。触媒表面の組成をまとめた結果を表 4.8 に示す。 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶では、多結晶試料とは表面組成が大きく異なっており、Li がほとんど存在せず、Si が最も多かった。そのため、この表面組成が塩基性の低下を引き起こし、やや

低い CH₄ 転化率の一因になっている可能性がある。

表4.8. Li₂CaSiO₄単結晶におけるXPSによる触媒表面組成比.

catalyst	Li (%)	Ca (%)	Si (%)	O (%)
Li ₂ CaSiO ₄	20	6	12	62
Li ₂ CaSiO ₄ single crystal	0	10	18	72

5. OCM における反応メカニズムおよび活性化因子の検討

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ において、塩基性を誘起する陽性金属元素および過剰酸化の抑制に寄与する Si が $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の活性に重要な役割を担っていることが示唆された。そこで本章では、14 族元素に着目し、Si, Ge, Sn と強塩基性 Li を含んだ関連化合物 Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn) について基礎特性を調べ、金属-酸素結合の強さが C_2 選択性に及ぼす影響を検討した。さらに、これらの知見に基づき、考えられる活性化因子と反応機構について議論する。

5.1. Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn) の活性

同じ組成比である 3 種の化合物 Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn) について、触媒活性評価を行った (図 5.1)。

Li_2SiO_3 および Li_2GeO_3 の C_2 選択率および C_2 収率は、 800°C でそれぞれ 52.0 % および 50.3 %、

12.3 % および 11.7 % であり、ほとんど触媒活性の違いがないのに対し、 Li_2SnO_3 はそれぞれ 36.6 % および 7.1% であり OCM 活性が低かった。 Li_2SnO_3 は、

特に C_2 選択率が低く、原子番号の大きい Sn が C_2 選択率を下げた要因になっていると考えられる。金属 - 酸素結合が弱い酸化物は酸化反応を促進する

活性酸素を与える [51, 86, 87]。したがって、 Li_2SnO_3 は Sn-O 結合によって弱く結合している表面酸素が CO_2 と CO を副生成物として優先的に生成するために低い C_2 選択率を示すと考えられる [49, 88]。また、 Li_2SiO_3 および Li_2GeO_3 の比較的高い C_2 選択率は、Si および Ge による強い金属 - 酸素結合が表面酸素をほどよく不活性化させ、過剰酸化を抑制したことに起因している。

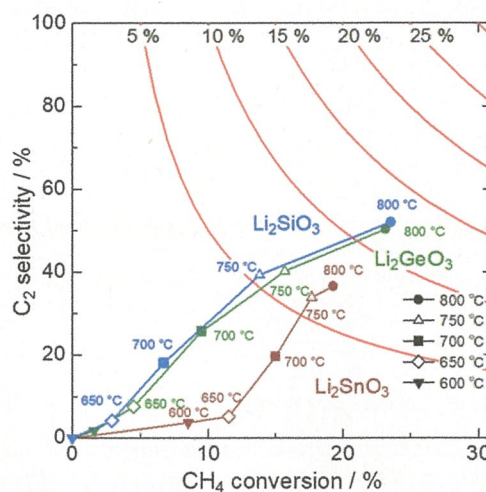


図5.1. Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn) のOCM触媒活性. BET表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$): Li_2SiO_3 : 1.1, Li_2GeO_3 : 0.9, Li_2SnO_3 : 1.2.

後述するように、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ では比表面積の減少により高活性を示す^[49]。そこで、 Li_2MO_3 について、比表面積の小さな試料の合成を試みた。(図 5.2)。

図 5.3 に見られるように、小さな表面積をもつ試料では CH_4 転化率が低下するため OCM 性能が劣るが、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ では表面積の減少にかかわらず高い CH_4 転化率が維持されるのと対照的である。また、 Li_2SnO_3 の C_2 選択性は、Si や Ge の触媒よりも小さいことがわかる。このことから、Li と Si を含んでも必ずしも高活性な OCM 触媒にならないこ

とが明らかになり、構成金属の組み合わせが重要であることが示唆された。

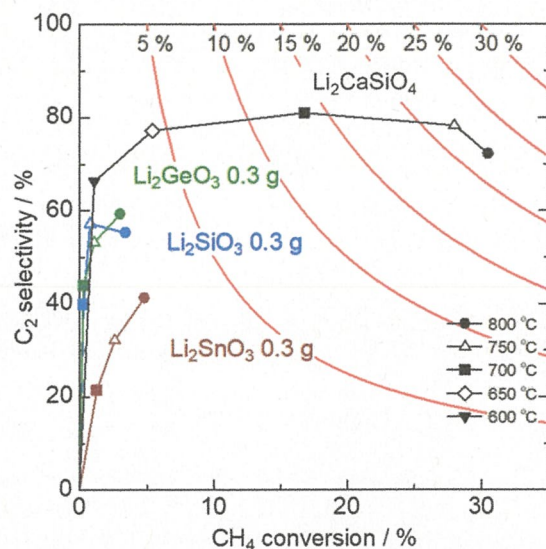


図5.3 Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn) の OCM触媒活性. BET表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$): Li_2SiO_3 : 0.3, Li_2GeO_3 : 0.2, Li_2SnO_3 : 0.3, $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$: 0.2.

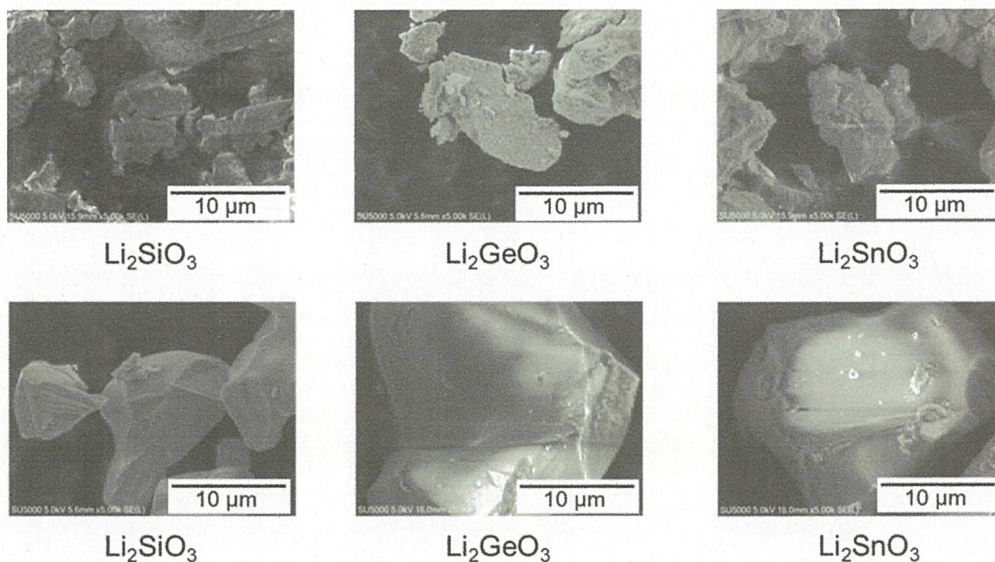


図5.2. Li_2MO_3 触媒 (M = Si, Ge, Sn) のSEM画像.
BET表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$): (a) Li_2SiO_3 : 1.1, (b) Li_2GeO_3 : 0.9, (c) Li_2SnO_3 : 1.2, (d) Li_2SiO_3 : 0.3, (e) Li_2GeO_3 : 0.2, (f) Li_2SnO_3 : 0.3.

5.2. Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn) の表面特性

M-O 結合強度が OCM 触媒活性の重要な因子の一つであることから、触媒表面を調べるために参照試料 SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 の O 1s XPS スペクトルを測定した。図 5.4 に示すように、O 1s スペクトルについてピーク成分の分離を行ったところ、複数のピーク成分によりスペクトルを再現することができた。これまでの研究で、触媒表面にはさまざまな種類の酸素種が存在することが示されている [43, 47, 49, 50, 88-94]。これらの酸素種は XPS で低エネルギーピークと高エネルギーピークとして識別可能である (表 5.1)。 SiO_2 と GeO_2 では、低エネルギーのピークは複数の金属原子を架橋する格子酸素 (M-O-M) であり、高エネルギーのピークは金属原子を架橋しない酸素で、主に水酸基 (M-OH) と推定されている [50, 88-94]。 SnO_2 では、3 つのピークが観測され、最も高いエネルギーのピークは吸着水分子に起因すると考えられる [91, 92]。3 つの酸化物すべてにおいて、高エネルギーピークの相対強度はエッチングによって減少し、弱く結合した表面酸素種がエッチングプロセスによって優先的に除去されると仮定すると一致する。 SiO_2 と GeO_2 の O 1s スペクトルは互いに似ているが、 SnO_2 は大きく異なっていた。この特徴は、Sn 系触媒が Si 系や Ge 系触媒に比べて OCM 性能が劣る傾向があることと関係していると考えられる。

表5.1. SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 のXPS O 1sスペクトルにおけるピーク強度.

	H_2O [%]	OH [%]	O^2 [%]
SiO_2		88.5	11.5
SiO_2 (Ar-etched)		79.6	20.4
GeO_2		75.9	24.1
GeO_2 (Ar-etched)		70.2	29.8
SnO_2	10.2	57.8	32.0
SnO_2 (Ar-etched)		16.9	83.1

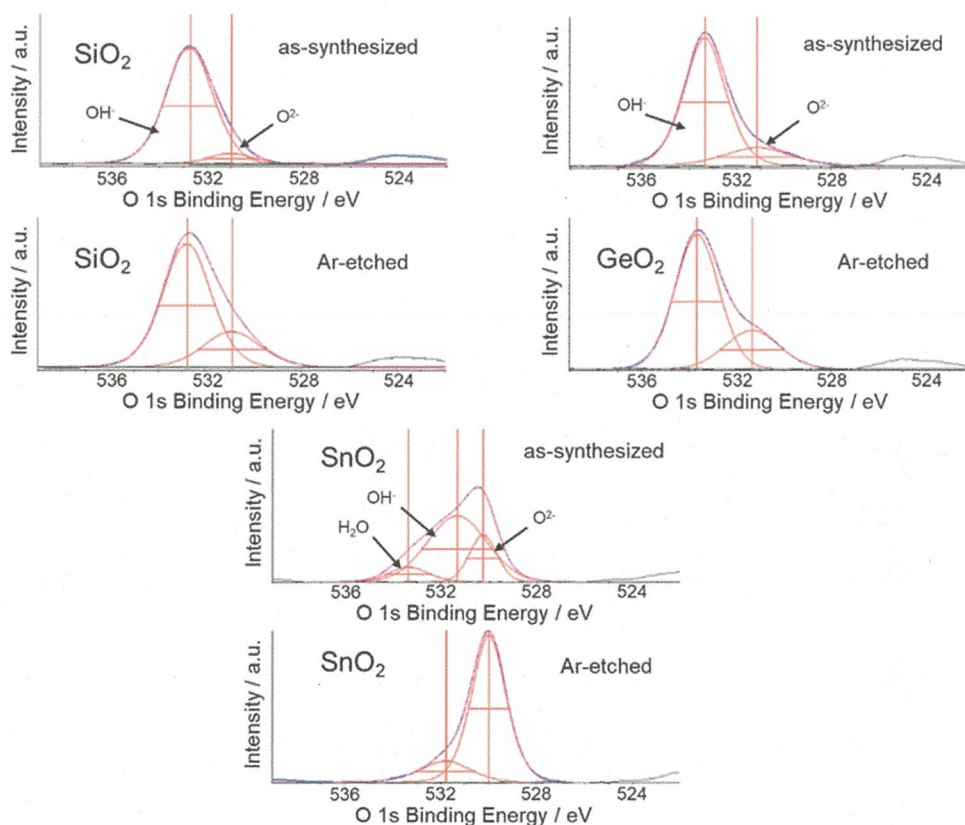


図5.4. SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 のXPS O 1sスペクトル.

XPS 分析では、 SiO_2 や GeO_2 の方が SnO_2 よりも M-OH 割合が大きいことがわかった。この傾向は、両者の化学結合の性質が異なることに起因していると考えられる。バンドギャップ幅は DFT 計算により SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 でそれぞれ 5.4, 3.4, 0.7eV と見積もられた。バンドギャップを超えた電子励起には、価電子帯/伝導帯の電子数の減少/増加が関与する。価電子帯/伝導帯は結合/反結合の性質をもつため、価電子が伝導帯に励起されると、金属原子と酸素原子の結合強度が弱くなる。したがって、結合力はバンドギャップ幅に依存し、 SiO_2 や GeO_2 では SnO_2 よりも酸素原子が強く結合していることがわかる。M-OH は M-O-M よりも安定性が低いことを考慮すると、 SnO_2 では反応性の高い M-OH 種は大量に存在することが困難である。 SnO_2 のこの特性は、 SiO_2 や GeO_2 において M-OH のピーク強度が大きく、エッチングによってほとんど変化しない事実とは対照的である。この XPS の結果は上記の議論を支持し、より強い金属-酸素結合がメタンの過剰酸化を抑制する、すなわち OCM 触媒活性を高める支配的な要因であることを示唆している。また、XPS の結果はあくま

で触媒表面の化学的性質を表すものであり、触媒反応に直接関係するものではないことに注意は必要である。したがって、OCM 反応中にメタン分子を酸化する実際の化学種を特定するためには、In-situ および Operando 分析が不可欠である。

Li_2MO_3 触媒 (M = Si, Ge, Sn) に対して昇温 O_2 脱離分析 (O_2 -TPD) を行い、触媒活性の違いについて議論した。図 5.5 に示すように、すべての触媒は $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上で大きな脱離ピークを示した。 O_2 脱離の開始温度は、 Li_2SnO_3 ($200\text{ }^\circ\text{C}$) < Li_2GeO_3 ($450\text{ }^\circ\text{C}$) < Li_2SiO_3 ($600\text{ }^\circ\text{C}$) の順に高くなった。この結果は、 SnO_2 , GeO_2 , SiO_2 のバンドギャップ幅の系統的な傾向と一致し、Sn 系酸化物の酸素は Ge 系や Si 系酸化物よりも緩く結合していることを示している。このことから、 Li_2SnO_3 では結合の弱い酸素種がメタンの過剰酸化を引き起こし、 C_2 選択性を低下させると結論づけた。

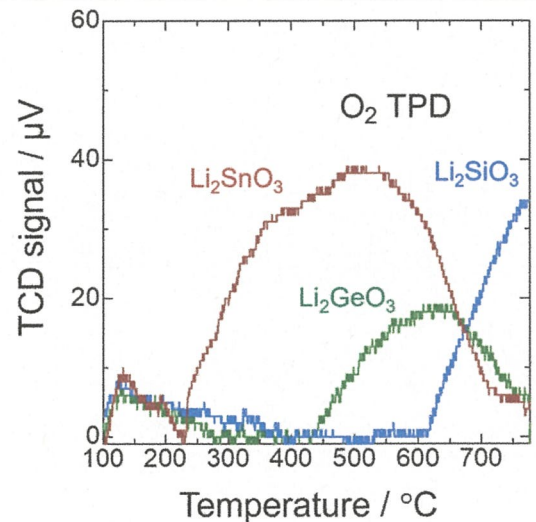


図5.5. Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn) の O_2 -TPD.

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ については、触媒表面の電子状態を調べるために $\text{O } 1s$ XPS スペクトルも測定した(図 5.6、表 5.2)。 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の $\text{O } 1s$ スペクトルは $E_b = 529.9\text{ eV}$, 532.1 eV , 533.8 eV に位置する3つの成分で分解されることが確認できた。 529.9 eV と 533.8 eV のピークは、金属原子に結合した酸素種に由来すると考えられる。 532.1 eV のピークは化学吸着した二酸化炭素に由来する炭酸塩に起因する(炭酸塩に由来

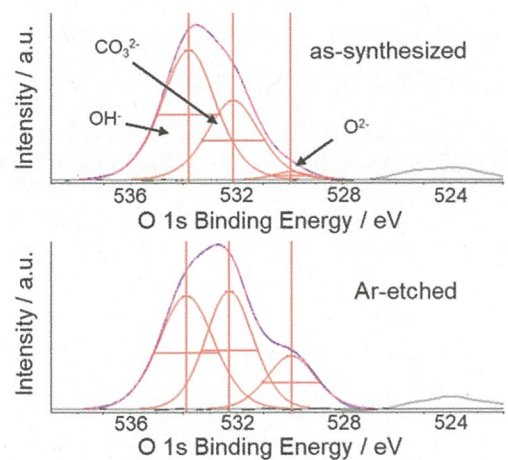


図5.6. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の XPS $\text{O } 1s$ スペクトル.

するピークは C 1s 領域の 288 eV ~ 290 eV に存在する) [46-48, 49, 50, 88, 89, 93-96]。金属原子に結合した 2 つの酸素種は、同様に格子酸素と水酸基に割り当てられ、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ では後者が支配的であることがわかった。この結果は、この化合物がメタンの過剰酸化を抑制するほど金属-酸素結合力が強いことを示している。また、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ は 50 時間の耐久試験後も 56 ~ 57 eV 付近に Li 1s ピークを示し (図 5.7、表 5.3)、最表面に Li 原子が安定に存在していることが示唆された。この特徴は、表面の再構成を防ぐ強固な Si-O 共有結合骨格構造に由来すると考えられ、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の高い触媒耐久性につながっている。

表5.2. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ のXPS O 1sスペクトルにおけるピーク強度.

	OH ⁻ [%]	CO ₃ ²⁻ [%]	O ²⁻ [%]
$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$	61.0	36.5	2.5
$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ (Ar-etched)	43.2	38.9	17.9

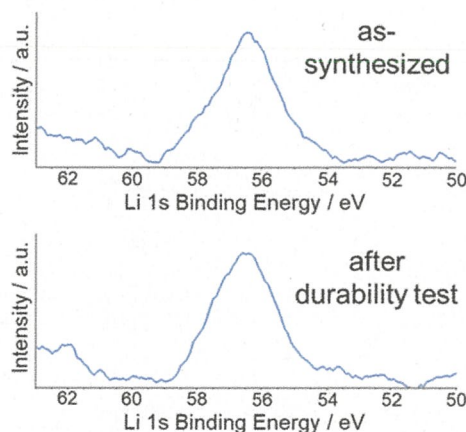


図5.7. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ における触媒評価前後の Li 1sのXPSスペクトル.

表5.3. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の表面組成比.

	Li (at %)	Ca (at %)	Si (at %)	O (at %)
as-synthesized	20	6	12	62
Ar-etched	19	7	12	62
after durability test	18	6	11	65

5.3. Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn) における触媒活性に及ぼす比表面積の影響

Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn) では、比表面積の大きさが触媒活性に大きく影響することがわかった。表面積が小さい Li_2MO_3 触媒は塩基性が弱いためメタンをほとんど触媒しないが、表面積が大きくなるにつれて CH_4 転化率が大幅に上昇することがわかった。この活性の増加は、表面積の増加だけに起因するにはあまりに劇的であり、異なる酸素種が関与していることが示唆される。比表面積の

違いによって物理吸着酸素分子の数が増減し、触媒表面の酸素種の構成に影響を及ぼしている可能性がある。次に、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の OCM 活性を、比表面積に着目して Li_2SiO_3 および SiO_2 と比較した。

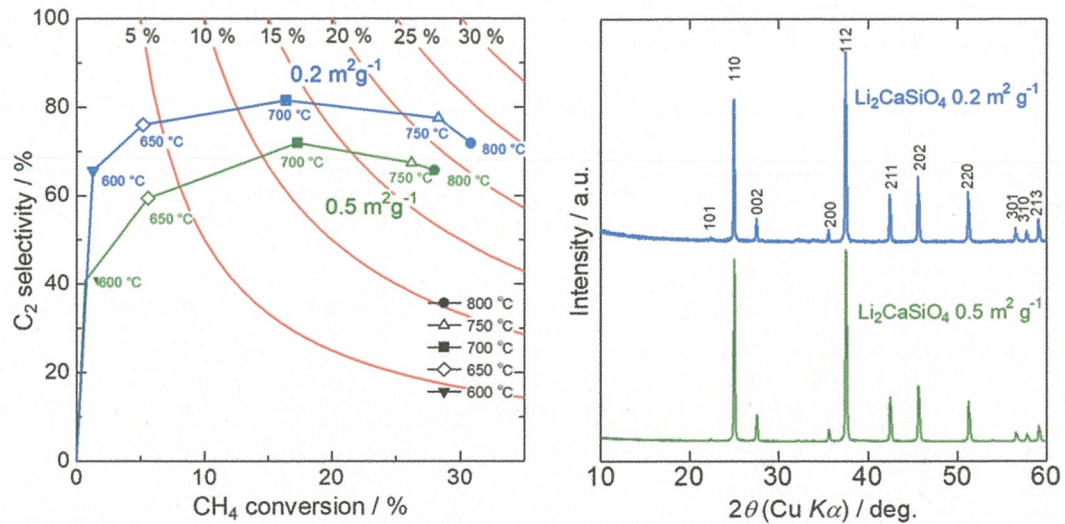


図5.8.比表面積の異なる $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の (a) 触媒活性および (b) XRD結果。

図 5.8 に示すように、表面積の大きい $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 触媒は、表面積の小さい触媒よりも C_2 選択性が低いことがわかる。表面積の大きな $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 触媒では、表面の粗さと欠陥密度の増加により酸素分子の吸着が促進され、完全酸化が進行し、 C_2 選択率が低下する^[97]。一方、表面積の小さな触媒では強結合酸素種が支配的であり、メタンの酸化は効果的に抑制される。 Li_2SiO_3 と SiO_2 についても同様の傾向が見られる (図 5.9)。しかし、表面積が小さくなると、 Li_2SiO_3 や SiO_2 では塩基性サイトの量が少なくなるため、それに伴って CH_4 転化率が極めて低くなる (図 5.10、表 5.4)。表面積が大きく塩基性の弱い

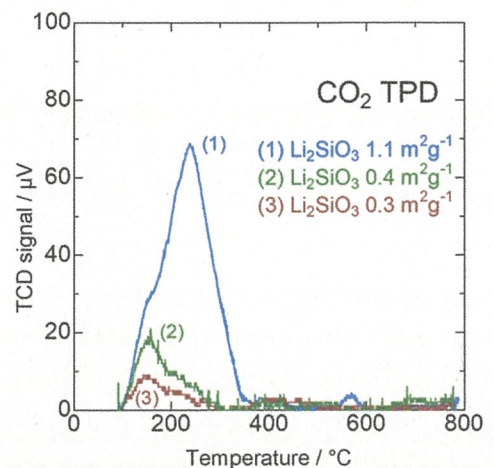


図5.10. Li_2SiO_3 における比表面積の違いによる塩基性の変化。

表5.4. Li_2SiO_3 の比表面積および塩基量。

Catalyst	BET surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Amount of basic sites ($10^{-4} \text{mmol g}^{-1}$)	Density of basic sites ($10^{-4} \text{mmol m}^{-2}$)
Li_2SiO_3	1.1	8.9	8.1
Li_2SiO_3	0.4	1.8	4.5
Li_2SiO_3	0.3	0.9	3

SiO₂が高いCH₄転化率を示す事実は、表面に吸着した酸素分子の反応性が高く、メタンを過剰酸化させ易いことを意味している。

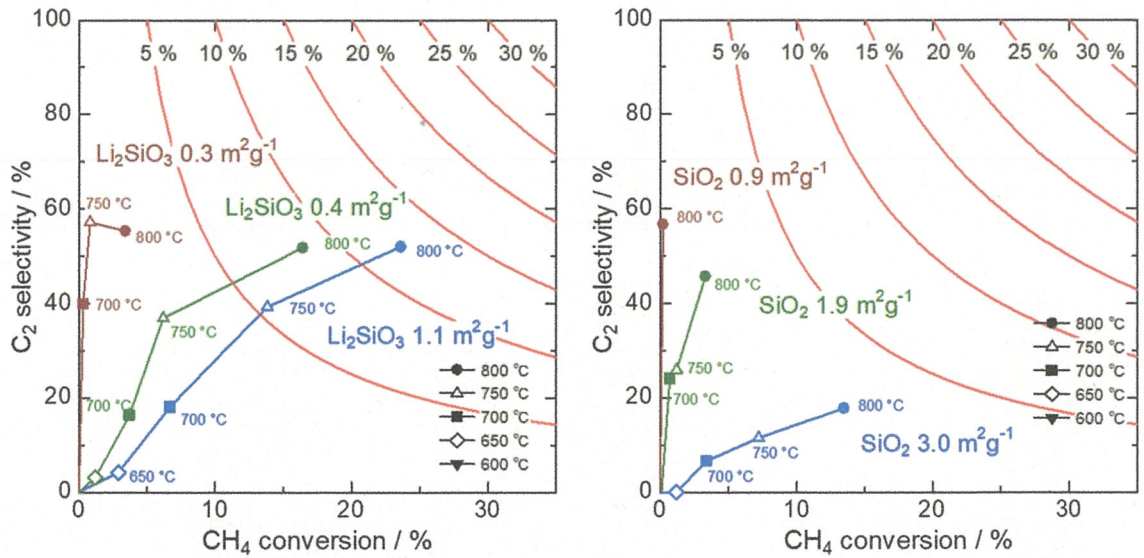


図5.9. Li₂SiO₃, SiO₂における比表面積の違いによる触媒活性の変化.

次に、触媒量を変化させた場合の OCM 活性試験を実施した。

表5.5. Li₂SiO₃の比表面積および塩基量.

Catalyst	BET surface area (m ² g ⁻¹)		
	#1	#2	#3
Li ₂ SiO ₃	1.11	1.07	1.16
Li ₂ CaSiO ₄	0.23	0.29	0.24

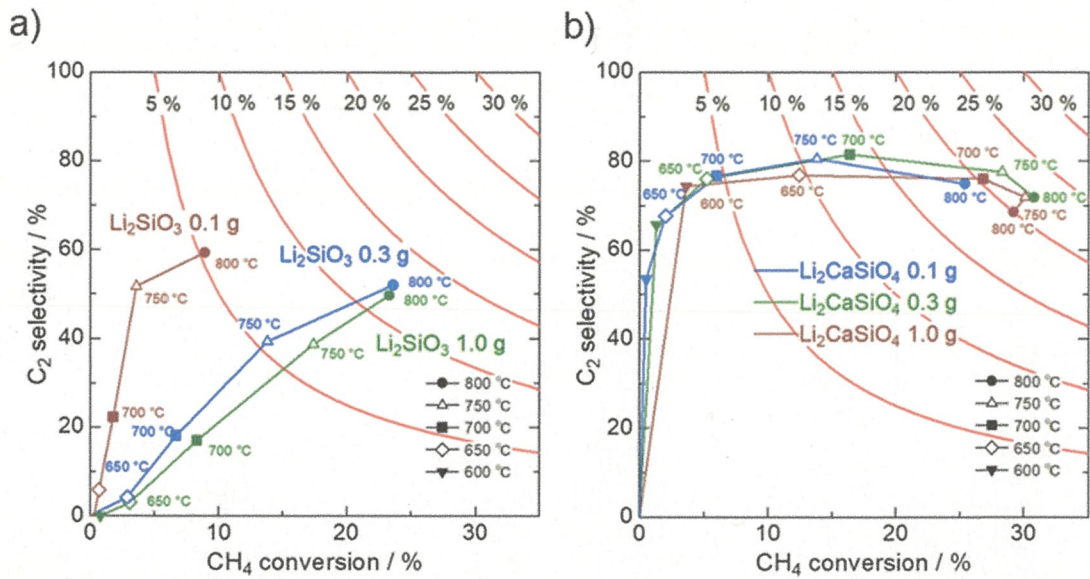


図5.11. 触媒量変化時の Li_2SiO_3 および $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の触媒活性。
 (a) Li_2SiO_3 $1.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (b) $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ $0.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

各サンプルについて3回測定した比表面積は、 Li_2SiO_3 が $1.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ が $0.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった (表 5.5)。 Li_2SiO_3 では、触媒量が 0.1 g から 0.3 g に増加するとともに CH_4 転化率が向上していることがわかった (図 5.11)。 Li_2SiO_3 の活性が質量に強く依存するのは、触媒表面が多くの酸素分子の物理吸着を可能にするためである。一方、0.3 g と 1.0 g の触媒量では活性が同程度であったことから、これらの条件では供給された酸素 (反応物) がほとんど消費されたことがわかる。触媒質量と流量の比 (W/F) に関係なく、 C_2 選択性は温度の上昇に伴って向上する (図 5.12)。この挙動は、高温になると表面の吸着酸素分子が脱離するためと解釈される。750 °C以下では、多くの酸素分子が触媒表面に吸着してメタンの完全酸化が優勢となり、触媒量を最適化しても OCM 反応が促進されない。

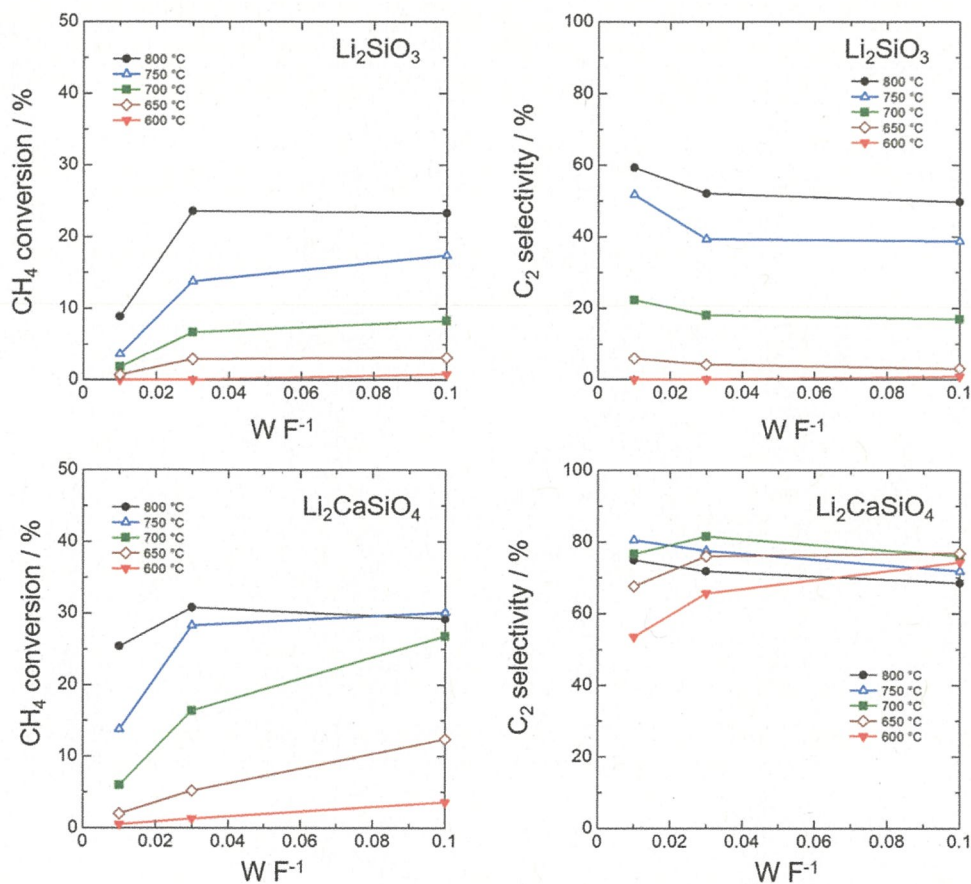


図5.12. Li_2SiO_3 および $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ のOCM触媒活性に及ぼす触媒重量 (W) と反応物流量 (F) の影響. CH_4 転換率と C_2 選択率を W/F に対してプロットしたもの (単位: g min mL^{-1})

一方、表面積の小さな $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ は、触媒量によらず優れた性能を発揮する。むしろ、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の低温活性は、触媒量が増えるにつれて向上する。700 °Cにおける 1.0 g の触媒の C_2 収率は、800 °C における 0.1 g の触媒の収率と同程度である (表 5.6)。1.0 g 触媒の触媒活性については、供給ガス流量が 10 mL min^{-1} から 50 mL min^{-1} に増加すると、 CH_4 および O_2 転化率がわずかに低下するが、OCM 性能には大きな影響がない (表 5.7)。このことから、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 触媒の小さな比表面積が酸素分子の物理吸着を効果的に抑制し、メタンの直接酸素化を防ぎながら触媒量の増加に伴う反応温度の低下を可能にしていることが示唆された。

表5.6. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の触媒活性の詳細.

0.1 g of $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)	mass balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃			
800	25.4	89.1	0.2	24.9	35.9	36.4	1.6	1.0	74.9	19.0	100.8	100.7
800	26.1	90.4	0.3	25.9	35.1	35.9	1.9	0.9	73.8	19.3	99.7	98.6
800	26.0	89.8	0.2	25.7	35.7	35.8	1.7	0.9	74.1	19.3	101.1	101.7

0.3 g of $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)	mass balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃			
800	30.8	99.1	0.2	28.1	38.4	29.6	2.2	1.5	71.8	22.1	100.3	101.5
800	31.0	99.3	0.3	28.7	39.0	28.4	2.5	1.1	71.0	22.0	99.6	97.7
800	30.4	98.6	0.2	26.5	38.0	31.3	2.1	1.9	73.3	22.3	100.3	101.5

1.0 g of $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)	mass balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃			
700	26.8	90.2	0.1	23.9	35.3	37.4	1.3	2.0	76.0	20.4	99.5	100.3
700	26.4	89.4	0.1	22.7	34.9	38.4	1.5	2.4	77.2	20.4	100.6	101.2
700	27.1	89.9	0.2	24.1	35.5	36.8	1.6	1.8	75.7	20.5	100.3	100.8

表5.7. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ (1.0 g) における異なるGHSVで測定した触媒活性試験の詳細結果. 統計的な精度を高めるため、各条件で3回測定

CH₄ : O₂ : N₂ = 1.0 : 0.25 : 8.75

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)	mass balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃			
700	26.8	90.2	0.1	23.9	35.3	37.4	1.3	2.0	76.0	20.4	99.5	100.3
700	26.4	89.4	0.1	22.7	34.9	38.4	1.5	2.4	77.2	20.4	100.6	101.2
700	27.1	89.9	0.2	24.1	35.5	36.8	1.6	1.8	75.7	20.5	100.3	100.8

CH₄ : O₂ : N₂ = 5.0 : 1.25 : 43.75

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)	mass balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃			
700	21.2	70.7	0.2	20.7	29.5	46.8	0.8	2.0	79.1	16.8	99.6	99.1
700	20.9	69.8	0.2	21.0	30.1	46.0	0.8	1.9	78.8	16.5	99.1	99.3
700	21.3	70.3	0.1	21.4	30.0	45.8	0.9	1.8	78.5	16.7	99.7	99.4

5.4. 活性化因子と反応機構

C₂ 選択率を向上させるには、触媒表面の酸素種を強固に結合させてメタンの直接酸素化を防ぐ必要があることが明らかになった。さらに、CH₄ 転化を促進するために C-H 結合の活性化が必要であり、これには高い塩基性が重要である [16-18, 20, 49, 98]。XPS で観測された水酸基 M-OH は、電子密度が低く塩基性が弱いため、直接 CH₄ を活性することは困難だと考えられる。本研究では、同じ元素の組み合わせを持つ 4 つの酸化物の CH₄ 転化能力に大きな差があることを明らかにした (図 4.7)。XPS 分析の結果、これらの酸化物の O 1s スペクトルは類似しており、M-OH 成分が優勢であることが分かった (図 5.13)。この結果は、水酸基が C-H 結合の活性化に寄与していないとする見解を支持する。

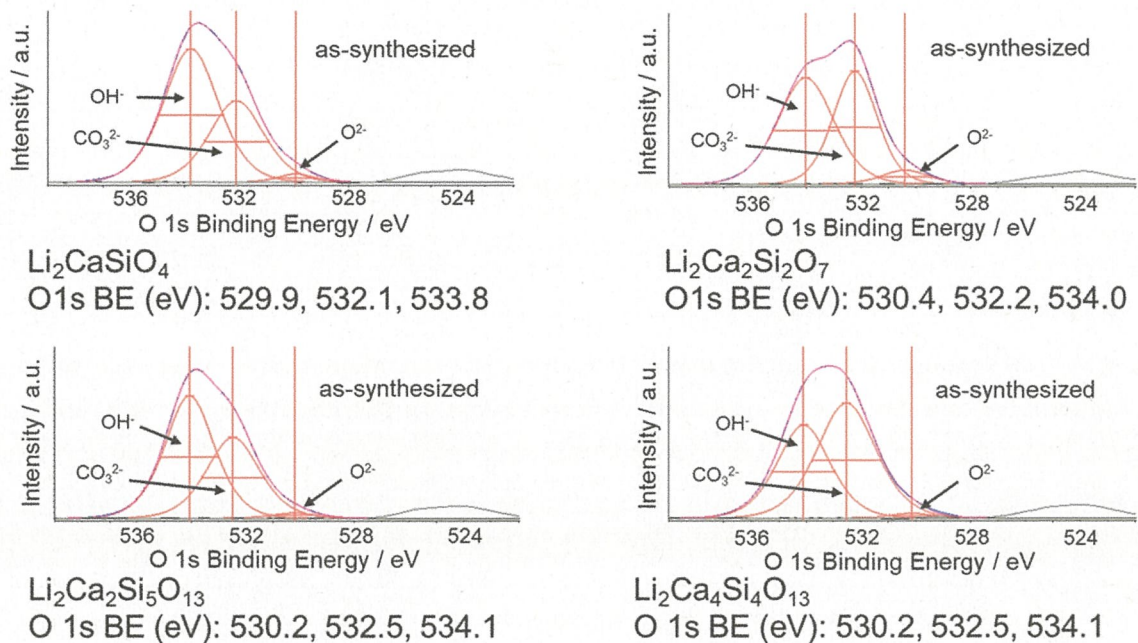


図5.13. Li₂CaSiO₄, Li₂Ca₂Si₂O₇, Li₂Ca₂Si₅O₁₃, Li₂Ca₄Si₄O₁₃の XPS O1s スペクトル.

このように、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ は酸化還元金属種を含まないにもかかわらず、メタンの部分酸化を効率的に触媒することがわかった。OCM の触媒機構として、Aika らは、触媒表面でのメチルラジカルが発生後、気相でのラジカルカップリングが起こると報告している [97, 99, 100]。800 °Cにおいて、さまざまな CH_4/O_2 比および $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 触媒あり／なしの条件で OCM 活性試験を行った (図 5.14, 5.15)。酸素が存在しない無触媒状態でも OCM 反応が進行し、エタンと水素が生成する (図 5.14 (a))。また、酸素の存在下でも水素が検出される (図 5.14 (b), (c), 図 5.15)。この実験事実は、メタンから水素原子を引き抜いてメチルラジカルが生成されることを示唆している。生成したメチルラジカルは気相中で結合し、エタン分子を形成する。 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 触媒を用いた嫌気性条件下では、 C_2 炭化水素の生成量が無触媒の反応に比べて多い (図 5.16)。さらに、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ は、相分解することなく (図 5.17, 5.18)、800 °Cで30時間以上安定した OCM 触媒活性を示す (図 5.19, 5.20)。これらの特徴は、格子酸素がメタン脱水素反応の活性点として働いていることを示している。表面酸素はメタンから水素を受け取って水分子を生成し、その後、気体酸素が酸素欠乏部位を埋めて触媒サイクルが循環する。この機構論的見解は、過去の研究でも報告されている [9-20, 97, 99-101]。

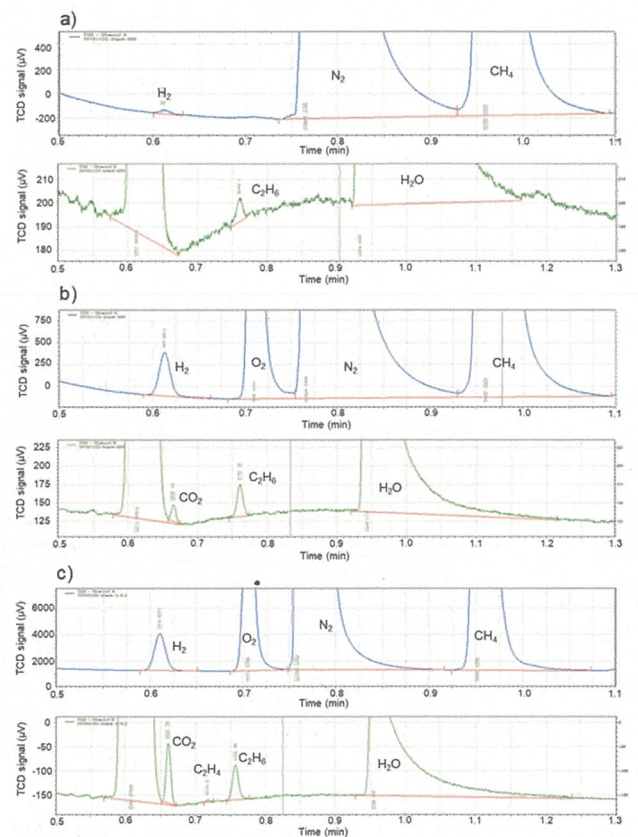


図5.14. 無触媒条件下での生データ(800 °C)
 (a) $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 0 : 9.0$
 (b) $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 0.25 : 8.75$
 (c) $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 0.5 : 8.5$

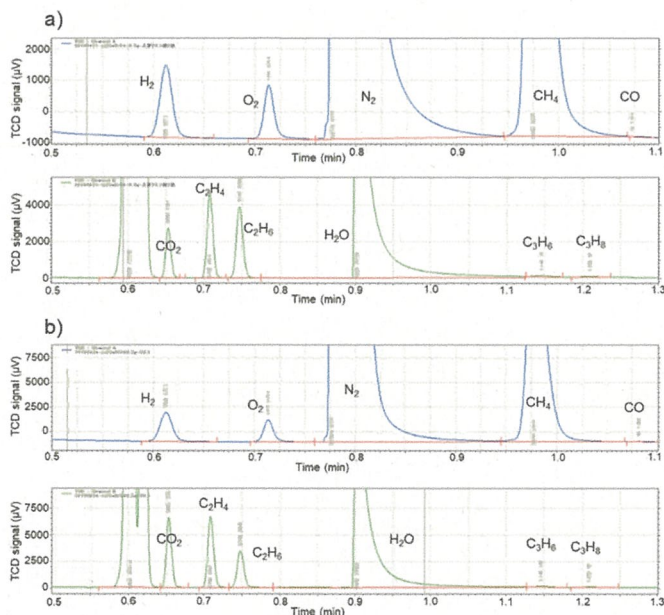


図5.15. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ における触媒評価の生データ (800 °C). $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 0.25 : 8.75$

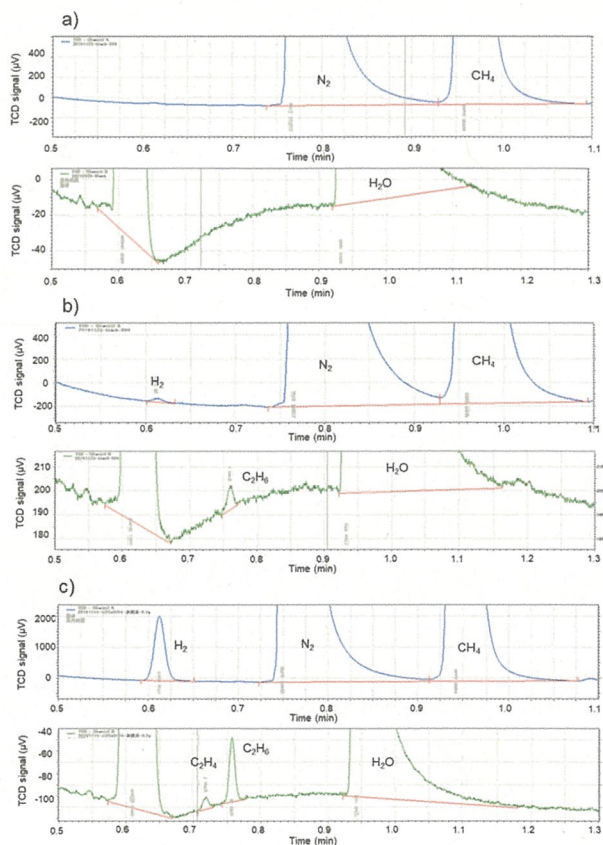


図5.16. 嫌気性条件下 ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 0 : 9.0$)での触媒評価の生データ. (a) 室温での無触媒条件 (b) 800 °Cでの無触媒条件 (c) 800 °Cでの $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 触媒条件

6. 計算科学を利用した OCM 触媒の活性化因子の解明

触媒において、反応が関与するのは触媒表面のみであるため、より深い洞察を得るためには表面の原子配列を明らかにし、反応物とどのような相互作用をもつのかを調べる必要がある。高活性 OCM 触媒 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ について、単結晶の育成を行い、特定の結晶面を露出させ、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、具体的に活性要因を検討する。また、得られた知見および DFT 計算を駆使して $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 触媒につづく第 2 世代触媒による実用触媒の開発を行った。

6.1. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 固有の OCM 活性を明らかにするために、単結晶を育成し触媒活性評価を行った。育成した $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶の光学顕微鏡像を図 6.1、単結晶の触媒活性評価結果の詳細を図 6.2 および表 6.1 に示す。フラックスとして LiCl を用い、毎時 300°C の降温速度条件下で育成した結晶はサブミリメートルサイズの八面体および切頂八面体形状を有していた。窒素ガスの吸着/脱着等温線の正確な測

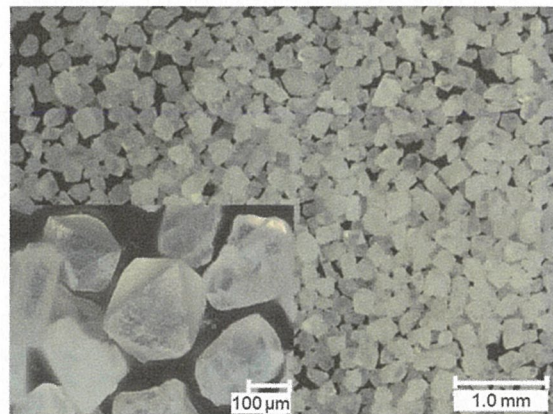


図6.1. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶の光学顕微鏡像（降温 300°C / hour）。

定に必要な量の結晶を準備することができなかつたため、結晶の比表面積は光学顕微鏡画像から $0.014\text{m}^2\text{g}^{-1}$ と推定した。比表面積が非常に小さいため、 CH_4 転化率は $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 多結晶試料よりも大幅に低くなったが、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶は 88% の高い C_2 選択率を示した。触媒量を 0.3 g から 2.0 g へ増やすと C_2 収率が 6.6 % から 18.2 % に増加し、多結晶試料と比較的近い活性を示した。この結果は、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ における OCM 活性が LiOH や Li_2CO_3 などの検出できない不純物に起因する可能性を排除でき、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の触媒活性がバルクの性質に基づいた本質的なものであることを裏付けている。

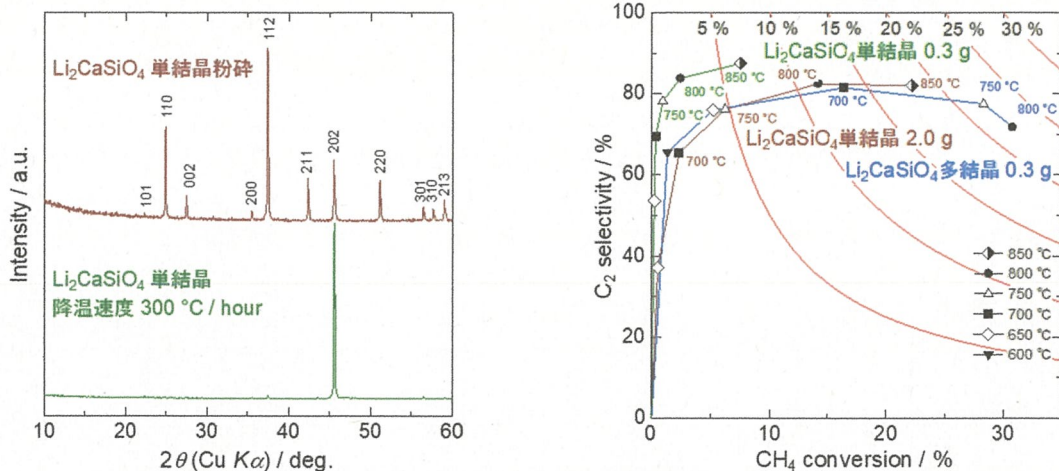


図6.2. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶のXRDおよび触媒活性結果.

表6.1. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶における触媒活性. (a) 0.3 g (b) 2.0 g

(a)

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃		
650	0.2	0.5	0	46.4	0	53.6	0	0	53.6	0.1	100.4
700	0.3	0.8	0	30.4	4.4	65.2	0	0	69.6	0.2	100.3
750	0.9	2.2	0	21.8	9.3	68.9	0	0	78.2	0.7	99.8
800	2.4	6.9	0	16.2	19.7	64.1	0	0	83.8	2.0	99.7
850	7.5	18.7	0	11.9	44.9	40.9	0	2.3	88.1	6.6	99.8

(b)

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃		
650	0.5	4.3	0	62.8	0	37.2	0	0	37.2	0.2	99.7
700	2.3	10.1	0	34.6	10.9	54.5	0	0	65.4	1.5	100.2
750	6.2	18.1	0	23.8	27.1	47.2	1.0	0.9	76.2	4.7	100.1
800	14.2	38.9	0	17.5	51.6	28.0	1.8	1.1	82.5	11.7	99.9
850	22.2	77.4	2.3	15.7	65.5	13.2	2.9	0.4	82.0	18.2	99.6

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶の育成をさまざまな条件で行い、粒径の異なる単結晶を作製した。降温速度 5°C h^{-1} 条件下ではミリメートルサイズの $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の単結晶が得られた (図 6.3)。降温速度 300°C h^{-1} 条件下で多く見られた切頂八面体型結晶について、結晶面の内角の形状を詳しく調べた (図 6.4 (a))。面は二等辺三角形になっており、角度はそれぞれ 63.1° , 58.5° および 58.5° であった。正方晶構造を

もつ $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ において、八面体は 101 面で形成されることが判明した。そこで、101 面を含む切頂八面体を VESTA^[67] によって作製し、育成した単結晶の形状を再現した (図 6.4 (b))。図 6.4 (b) に示した切頂八面体の面の内角 a), b) および c) は、それぞれ 63.11° , 58.45° および 58.45° となっており、育成した単結晶の幾何学形状と一致した。また、八面体および切頂八面体がほとんどであった毎時 300°C の降温速度条件下では、XRD 図で 101 面に由来する回折ピークが非常に強く出ており、101 面が優先的に成長していることがわかった

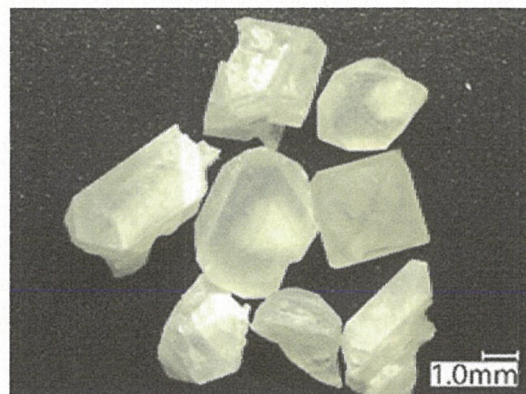


図6.3. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶の光学顕微鏡像。(降温 $5^\circ\text{C} / \text{hour}$)

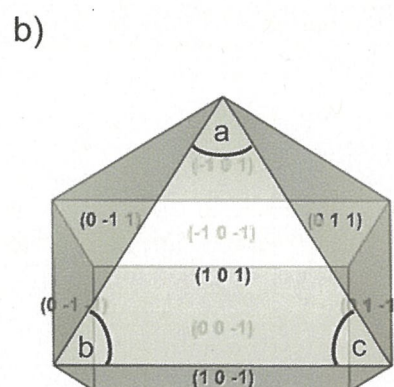
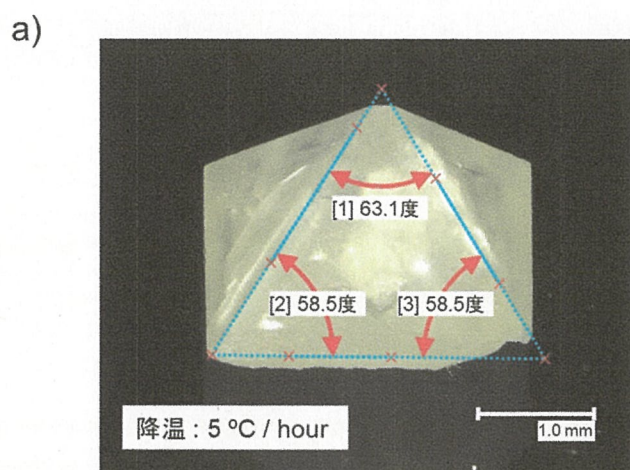


図6.4. 切頂八面体形状 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶における面の内角。(降温 $5^\circ\text{C} / \text{hour}$)

次に、降温速度 600°C h^{-1} 条件下で単結晶育成を行った。この条件下では、八面体および切頂八面体形状の結晶が多く見られた (図 6.5)。結晶粒径は数十 μm であり、101 面、110 面および 001 面が特に多く見られた (図 6.6)。これらの粒径の異なる単結晶について触媒活性評価を行った。図 6.7 に示すよう

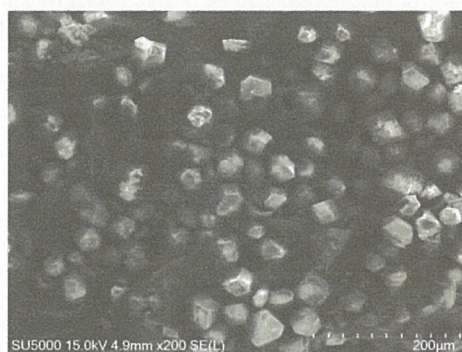


図6.5. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶のSEM像。(降温 $600^\circ\text{C} / \text{hour}$)

に、2.0 g, 850 °C, CH₄/O₂=4 : 1 条件下における CH₄ 転化率および C₂ 選択率は、降温速度 600 °C h⁻¹ 条件下ではそれぞれ 23.1 % および 82.5 %, 降温速度 300 °C h⁻¹ 条件下ではそれぞれ 22.0 % および 82.0 % であった。降温速度 600 °C h⁻¹ 条件下の単結晶は、降温速度 300 °C h⁻¹ 条件下と比較して小粒径（高比表面積）であるにもかかわらず触媒活性は変化せず、C₂ 収率が大きく向上することはなかった。このように Li₂CaSiO₄ 単結晶の CH₄ 転化率が Li₂CaSiO₄ 多結晶よりも低い理由として、比表面積だけでなく、他に重要な決定要因がある可能性が考えられる。

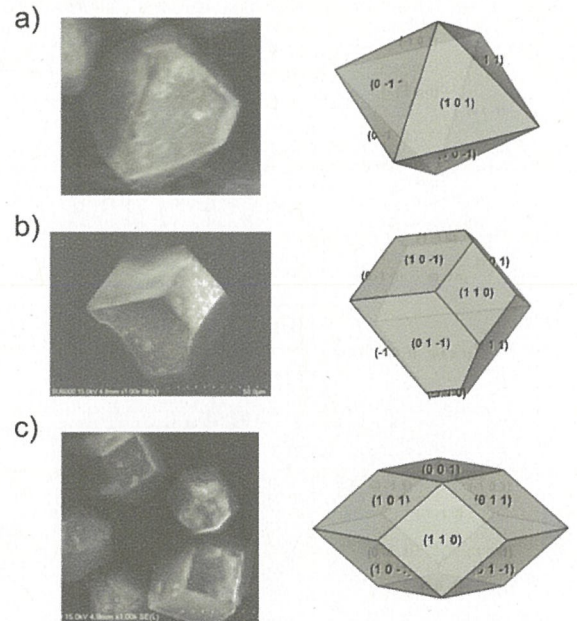


図6.6. 八面体および切頂八面体単結晶のSEM像。(降温600 °C / hour)

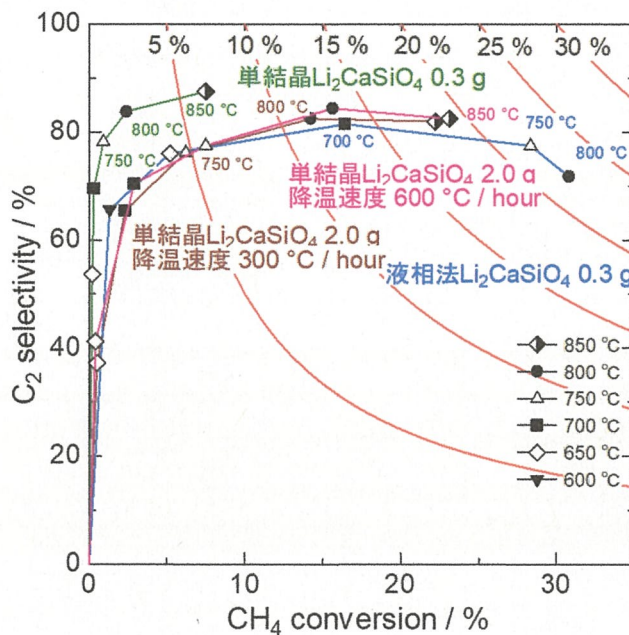


図6.7. Li₂CaSiO₄単結晶の触媒活性評価。(降温600 °C / hourおよび300 °C / hour)

6.2. C-H 活性化エネルギー

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ は、高い CH_4 転化率と C_2 選択率を同時に満たす特徴をもつ。ここでは、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の高活性の要因を調べるために CH_4 転化率の指標となる C-H 結合活性化能を DFT 計算により算出した (図 6.8)。具体的には、過去の研究のアプローチに従い、メタン活性化障壁を触媒表面に水素が吸着した系と気相メチルラジカルを形成する反応エネルギーとして近似できる (=疑似活性化エネルギー) と仮定し、以下のように数式化した^[102, 103]。

$$\Delta E_{\text{act}} = E_{\text{H}^*} + E_{\cdot\text{CH}_3} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{CH}_4})$$

E_{H^*} は水素を吸着した表面スラブのエネルギー、 E_{surface} はむき出しの触媒表面のエネルギー、 $E_{\cdot\text{CH}_3}$ と E_{CH_4} は孤立した $\cdot\text{CH}_3$ と CH_4 のエネルギーである。

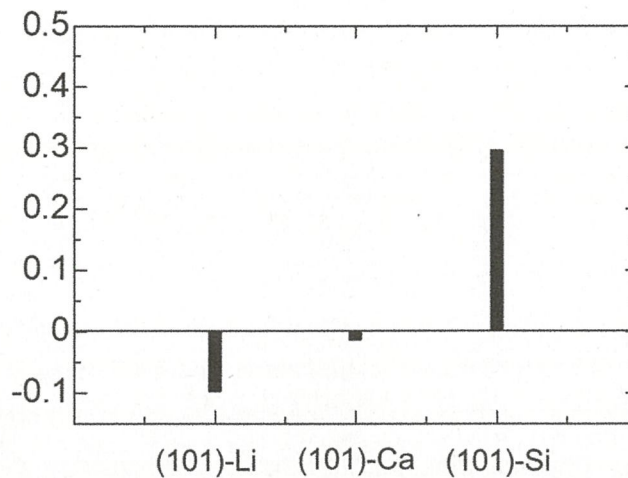


図6.8. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ における近似活性化障壁.

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶の露出表面である 101 面についてシミュレーションを行った。また、どのサイトが活性に寄与しているのかを調べるために、Li 表面、Ca 表面、Si 表面の 3 パターンについて C-H 活性化障壁を算出した。Li 表面および Ca 表面の活性化障壁が非常に小さい一方、Si 表面では、大きい活性化障壁を示していた。これにより、Si 表面ではほとんど CH_4 を活性化しないのに対し、

Li 表面および Ca 表面では容易に活性化することが示唆された。一般的に、電氣的陽性な Li および Ca が OCM に活性である一方、電氣的中性である Si が不活性であることが知られている。Li₂CaSiO₄ 表面に H が吸着した構造を図 6.9 に示す。水素吸着時の安定な 101 面において、Li および Ca 表面では酸素原子が、Si 表面では Si 原子が最表面となった。これは、イオン性の高い Li-O および Ca-O の電荷の偏りが大きく、水素吸着時に水素と金属イオンの間に斥力が働くためと考えられる。以上のことから、Li および Ca 原子が CH₄ 転化を促進する一方で、Si 原子はほとんど寄与しないことがわかった。

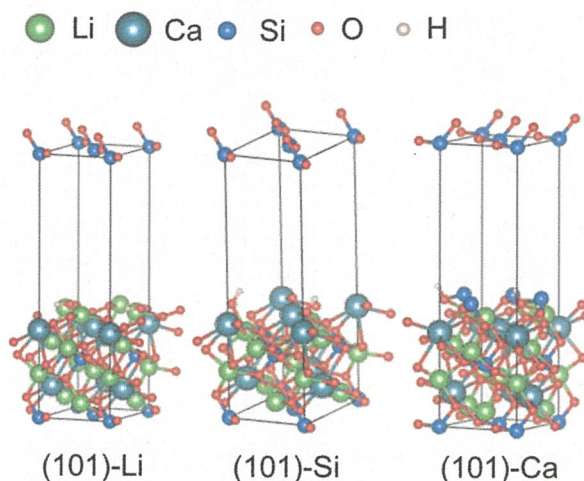


図6.9. Li₂CaSiO₄表面における水素吸着構造。

OCM に対する Li₂CaSiO₄ の各種構成金属の役割を明らかにするため、構成元素 Si, Ca, Li の単純酸化物である SiO₂, CaO, Li₂O について、さまざまな表面における C-H 活性化障壁を比較して触媒活性との関係性をより具体的に調べた。表 6.2 に示すようにそれぞれの化合物で活性化障壁が大きく異なり、SiO₂ の活性化障壁が比較的大きいことがわかった。一方、Li₂O, CaO には非常に小さな活性化障壁をもつ面方位が存在しており、金属の種類によって C-H 活性化能が異なることがわかった。また、単純酸化物と Li₂CaSiO₄ の C-H 活性化障壁が同様の金属表面において近い値を示したことから、C-H 活性化能は主に金属種に支配されていることが示唆された。

表6.2. SiO₂, CaO, Li₂Oの近似活性化障壁値.

catalyst	cut off energy (Ry)	k-point mesh	ΔE_{ads} (Ry)
SiO ₂ (111)	70	4 × 4 × 1	0.282
SiO ₂ (101)-O	70	4 × 4 × 1	0.266
SiO ₂ (112)-O	70	4 × 4 × 1	0.127
SiO ₂ (001)	70	4 × 4 × 1	0.426
CaO (111)	70	6 × 6 × 1	0.159
CaO (111)-O	70	6 × 6 × 1	-0.004
CaO (101)	70	5 × 5 × 1	0.266
CaO (001)	70	6 × 6 × 1	0.343
CaO (311)-O	70	4 × 4 × 1	0.017
CaO (331)-O	70	4 × 4 × 1	0.010
斜方晶Li ₂ O (001)	70	6 × 6 × 1	0.296
斜方晶Li ₂ O (001)-2	70	6 × 6 × 1	0.311
斜方晶Li ₂ O (001)-O	70	6 × 6 × 1	-0.011
斜方晶Li ₂ O (100)	70	6 × 6 × 1	0.163
立方晶Li ₂ O (001)	70	6 × 6 × 1	0.203
立方晶Li ₂ O (001)-O	70	6 × 6 × 1	-0.037
立方晶Li ₂ O (101)	70	6 × 6 × 1	0.314
立方晶Li ₂ O (111)-O	70	6 × 6 × 1	-0.049

SiO₂ (101)-O → 最表面に酸素が存在する場合に記載

次に SiO₂ の C-H 活性化障壁についてより詳しく検討した。図 6.10 (a) にそれぞれの結晶面における活性化障壁を示す。活性化障壁は最表面付近の原子配置に依存し、最表面が酸素原子の場合はエネルギー値が小さく、金属原子の場合は大きい傾向があることがわかった (図 6.10 (b))。

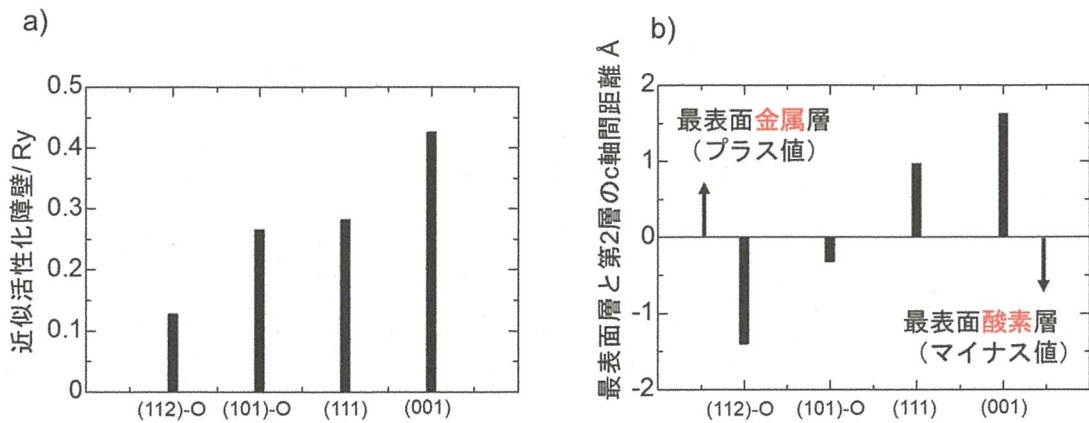


図6.10. SiO₂における (a) 近似活性化障壁および (b) 表面2層のc軸間距離.

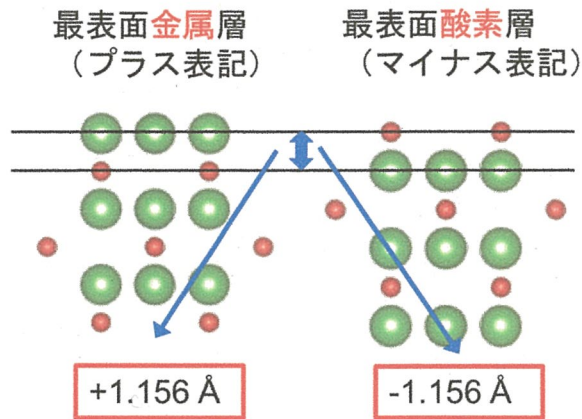


図6.11. 最表面層と第2層のc軸間距離の表記.

また、最表面が金属か酸素かによって正負を区別している (図 6.11)。SiO₂ の活性化障壁はほとんどの面で大きな値を示したが、酸素が最表面に第2層から離れて存在するとき比較的障壁が小さくなることがわかった。障壁が小さい (112)-O 表面 (図 6.12) では表面酸素原子が金属原子によって架橋されておらず、一つの金属との結合による不安定化が水素の引き抜きを容易にしたと考察した。したがって、(112)-O 表面の露出は現実的ではなく、OCM 反

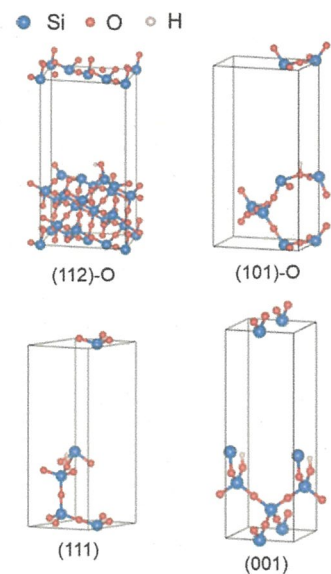


図6.12. SiO₂表面における水素吸着構造.

応に関与しないことが示唆された。OCM に関与する可能性のある表面はいずれも大きい活性化障壁を有しており、Si はメタン活性化に直接的に関与することはない、触媒を不活性化させると考えられる。実際、表 6.3 より 800 °C での酸化ケイ素の CH₄ 転化率は 0.7 % と OCM 触媒活性は非常に低く、上記の考察と一致している。

表6.3. (a) Li₂O, (b) CaO, (c) SiO₂, (d) Fe₂O₃の触媒活性.

(Li₂Oは700 °C以上で触媒が炭酸塩化して融解するため高温で測定不能)

a)

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃		
550	0.1	0.4	0	100	0	0	0	0	0	0	100.2
600	1.0	3.2	0	81.6	0.9	17.5	0	0	18.4	0.2	99.8
650	8.1	39.2	0	81.4	2.5	16.1	0	0	18.6	1.5	99.5

b)

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃		
500	0.2	0.8	0	100	0	0	0	0	0	0	99.9
550	1.0	3.8	0	100	0	0	0	0	0	0	99.5
600	2.6	10.3	16.3	82.3	0	1.4	0	0	1.4	0.03	99.6
650	10.5	42.2	11.4	84.1	0.5	3.9	0	0	4.5	0.5	99.8
700	19.6	90.3	7.6	78.5	3.9	10.0	0	0	13.9	2.7	99.1
750	20.8	96.4	7.9	57.0	14.2	20.4	0	0.5	35.1	7.3	98.9
800	23.1	97.9	7.2	46.5	25.5	19.4	1.0	0.4	46.3	10.7	99.6

c)

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃		
750	0.2	0.3	43.3	0	56.7	0	0	0	56.7	0.1	100.1
800	0.7	1.1	15.8	9.2	10.1	64.9	0	0	75.0	0.5	99.7

d)

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃		
400	0.5	2.2	0	100	0	0	0	0	0	0	99.2
450	2.2	10.3	0	100	0	0	0	0	0	0	99.5
500	7.4	41.2	0	100	0	0	0	0	0	0	99.8
600	11.9	68.2	0	100	0	0	0	0	0	0	99.8
700	13.5	95.6	3.6	95.9	0	0.5	0	0	0.5	0.1	99.9
800	13.9	98.1	5.6	92.4	0.3	1.7	0	0	2.0	0.3	98.9

CaO の C-H 活性化障壁についても同様に検討した。図 6.13 にそれぞれの結晶面に対する活性化障壁を示す。CaO では最表面の元素によって活性化障壁が著しく変化していた。最表面が Ca 原子の場合に障壁が大きく、酸素原子の場合には非常に小さかった。Ca 原子が最表面に存在する (001), (101), (111) 面では (図 6.14)、酸素原子への水素原子吸着時に Ca イオンと水素との間に斥力が働くため、不安定化して障壁が大きくなったと考えられる。これらの面の露出は現実的ではなく、酸素原子が最表面である (111)-O, (311)-O, (331)-O 表面が OCM 反応に関与する可能性が高い。また、(111)-O, (311)-O, (331)-O 表面における障壁は著しく小さく、C-H 結合の水素引き抜きは容易に起こることが示唆された。触媒活性評価において CaO が高い CH₄ 転化率を示す実験事実 (表 6.3) を御苦慮すると、この計算結果は妥当である。

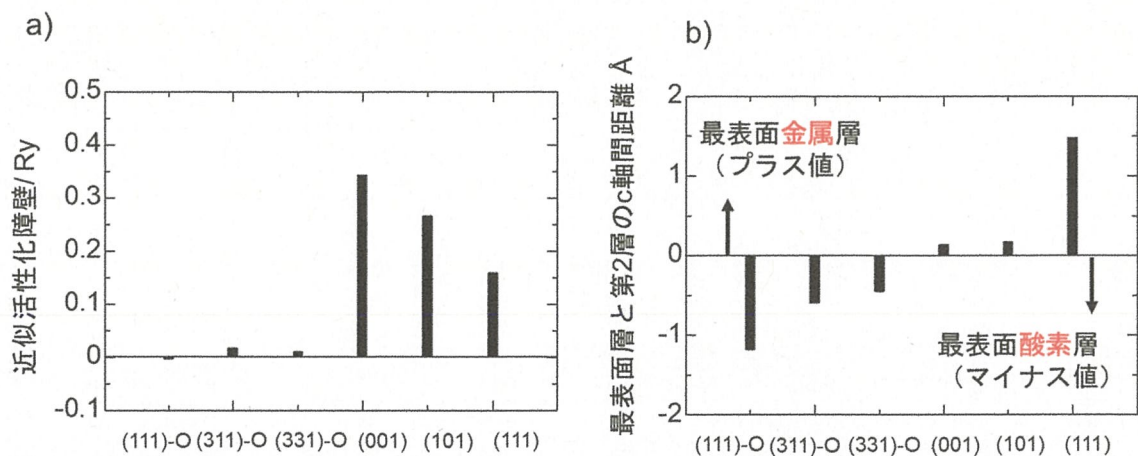


図6.13. CaOにおける (a) 近似活性化障壁および (b) 表面2層のc軸間距離.

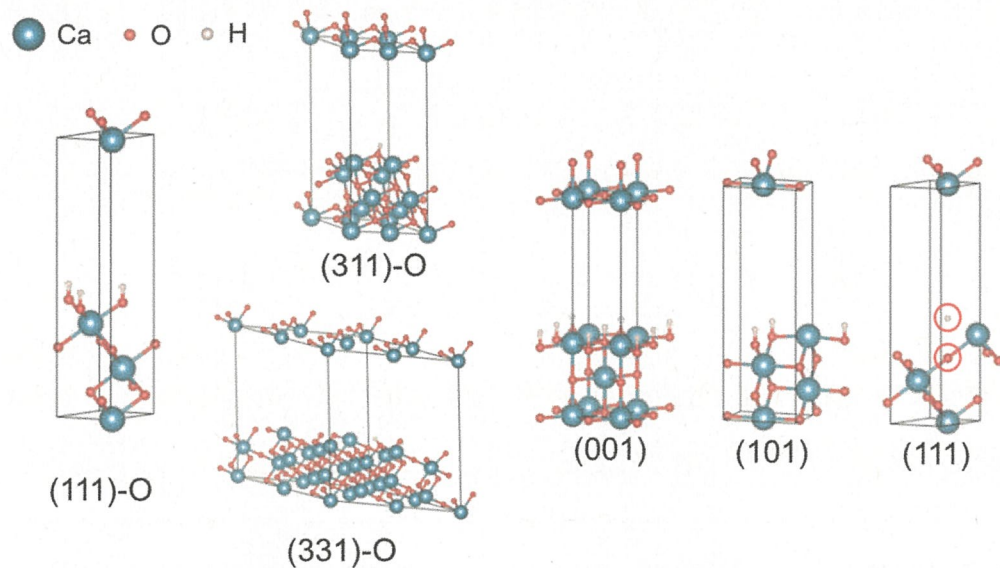


図6.14. CaO表面における水素吸着構造.

Li_2O について、図 6.15 にそれぞれの結晶面に対する活性化障壁を示す。 Li_2O でも CaO と同様に最表面の元素によって活性化障壁が著しく変化した。Li 原子が最表面に存在する場合 (図 6.16)、水素原子吸着時に Li イオンと水素との間に斥力が働き不安定化する。したがって、これらの面の露出は現実的ではなく、酸素原子が最表面となる立方晶 (001)-O, (111)-O, 斜方晶 (001)-O 表面が OCM 反応に参与する可能性が高い。また、立方晶 (001)-O, (111)-O, 斜方晶(001)-O 表面における障

壁は小さな負の値を示した。この負の活性化障壁値は Li_2O で存在することがエネルギー的に不安定であることを示しており、標準状態において水素を吸着した状態の方が安定であることを表している。

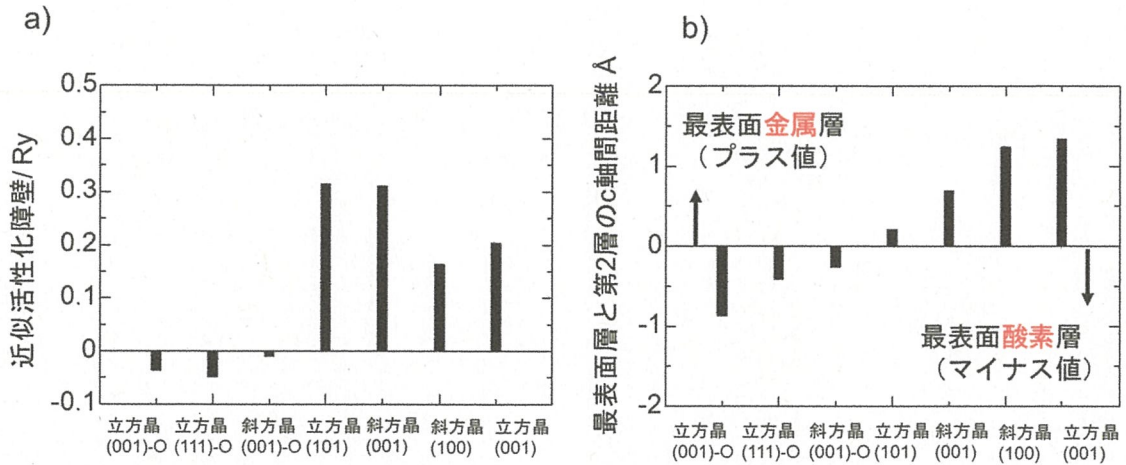


図6.15. Li_2O における (a) 近似活性化障壁および (b) 表面2層のc軸間距離.

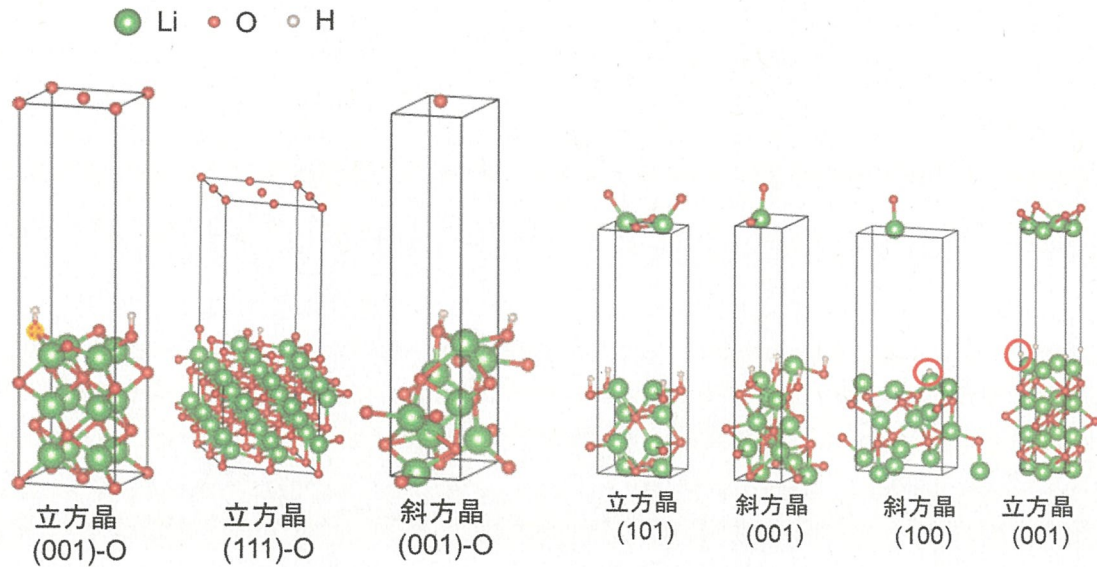


図6.16. Li_2O 表面における水素吸着構造.

6.3. メチルラジカルの吸着エネルギー

続いて、メチルラジカル $\text{CH}_3\cdot$ の吸着エネルギーについて調べた。OCM 反応により生成する C_2 炭化水素は、C-H 活性化で生成したメチルラジカルの気相カップリングで生成すると考えられている。気相のラジカルカップリングと競合して、メチルラジカルは触媒表面にも吸着する。その際に、触媒表面の酸素原子にも吸着し、過剰な酸化を引き起こして C_2 選択率を下げる可能性があることが過去の研究で示唆されている。そこで、さまざまな触媒表面への $\cdot\text{CH}_3$ 吸着エネルギーを比較した。 $\cdot\text{CH}_3$ 吸着エネルギーは次の式によって算出した^[102, 103]。

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\cdot\text{CH}_3^*} - (E_{\text{surface}} + E_{\cdot\text{CH}_3})$$

$E_{\cdot\text{CH}_3^*}$ は $\cdot\text{CH}_3$ を吸着した表面スラブのエネルギー、 E_{surface} はむき出しの触媒表面のエネルギー、 $E_{\cdot\text{CH}_3}$ は孤立した $\cdot\text{CH}_3$ のエネルギーである。

$\text{CH}_3\cdot$ 吸脱着過程の計算は、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶の露出表面である (101) 面の Li 表面、Ca 表面、Si 表面について行った (図 6.18 および図 6.19)。メチルラジカル吸着に関しても露出原子種の違いにより吸着エネルギーが大きく変化しており、Li および Si 表面における $\text{CH}_3\cdot$ の吸着力が強かった。この二つの結晶面は、メチルラジカルの気相への放出速度を低下させ、酸素とのラジカル連鎖反応による CO_x の生成を抑制すると考えられる。したがって、メチルラジカルを強く吸着する面による CO_x への転化抑制が $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の高 C_2 選択率の要因になっていることが示唆された。

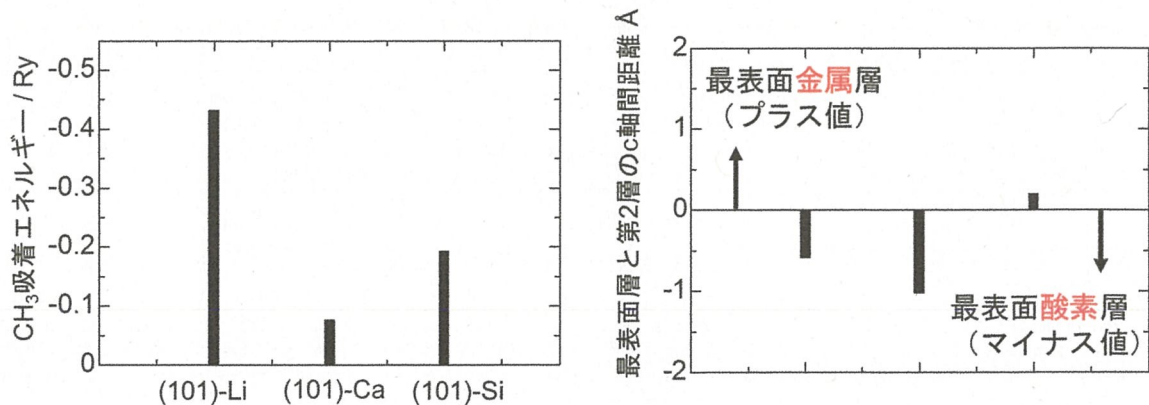


図6.18. Li₂CaSiO₄における (a) CH₃吸着エネルギーおよび (b) 表面2層のc軸間距離.

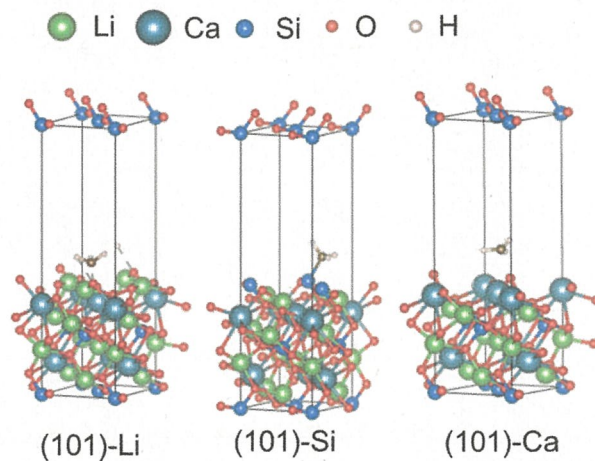


図6.19. Li₂CaSiO₄表面における水素吸着構造.

CH₃・の吸脱着過程における金属の特性による影響を検証するため、Li₂O, CaO, SiO₂を参照化合物として取り上げ、それぞれの吸着エネルギーを算出した (表 6.4)。各化合物で吸着エネルギーが大きく異なり、SiO₂が強いCH₃・吸着を示すことがわかった。一方、Li₂O, CaOでは表面による吸着エネルギー値の変動が非常に大きかった。したがって、Li₂CaSiO₄と同様にSiO₂におけるSi表面もCO_xの抑制に寄与する可能性が示唆された。

表6.4. SiO₂, CaO, Li₂OのCH₃化学吸着エネルギー.

catalyst	cut off energy (Ry)	k-point mesh	ΔE_{ads} (Ry)
SiO ₂ (111)	70	4 × 4 × 1	-0.380
SiO ₂ (101)-O	70	4 × 4 × 1	-0.353
SiO ₂ (001)	70	4 × 4 × 1	-0.094
SiO ₂ (112)-O	60	4 × 4 × 1	-0.481
CaO (111)	70	6 × 6 × 1	-0.111
CaO (111)-O	70	6 × 6 × 1	-0.085
CaO (101)	70	5 × 5 × 1	-0.038
CaO (001)	70	6 × 6 × 1	-0.006
CaO (311)-O	70	4 × 4 × 1	-0.214
CaO (331)-O	70	4 × 4 × 1	-0.100
斜方晶Li ₂ O (001)	70	6 × 6 × 1	-0.013
斜方晶Li ₂ O (001)-O	70	6 × 6 × 1	-0.272
斜方晶Li ₂ O (100)	70	6 × 6 × 1	-0.215
立方晶Li ₂ O (001)	70	6 × 6 × 1	-0.210
立方晶Li ₂ O (101)	70	6 × 6 × 1	-0.011
立方晶Li ₂ O (001)-O	70	6 × 6 × 1	-0.509
立方晶Li ₂ O (111)-O	70	6 × 6 × 1	-0.164

Li₂O についてさまざまな面における CH₃・の吸着エネルギーを算出したところ (図 6.20)、最表面が Li 原子の場合に吸着力が著しく弱くなる傾向が見られた。この CH₃・吸着は Li と直接結合 (Li-CH₃・) することにより生じている (図 6.21)。また、触媒中の酸素原子と CH₃・の水素が引き合うように吸着しており、酸素と水素の間に相互作用が働くことがわかった。この挙動は、Li から酸素へ電子供与された結果、酸素の電子密度が増加することと関連している。一方、Si-C の結合は O-H の間で相互作用が働くために弱くなっており、吸着力は微弱である。また、比較的吸着エネルギーが小さかった酸素表面、立方晶 (001)-O, (111)-O, 斜方晶 (001)-O では、CH₃・が O との直接結合 (O-CH₃・) を形成して強く吸着する。この酸素と CH₃・の結合は、より安定な炭酸塩の形成を誘起すると考えられるため、Li 表面は C₂ 炭化水素の生成に不利であることが示唆された。

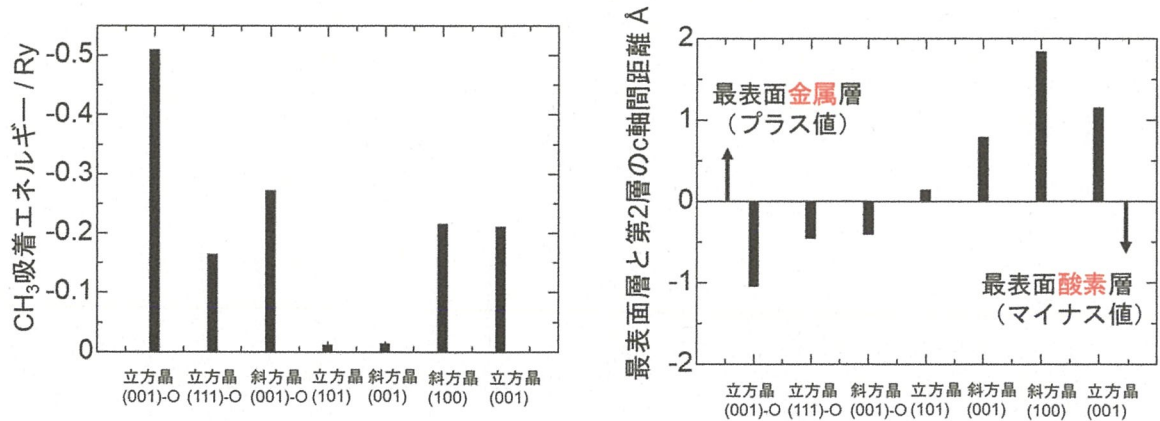


図6.20. Li₂Oにおける (a) CH₃吸着エネルギーおよび (b) 表面2層のc軸間距離.

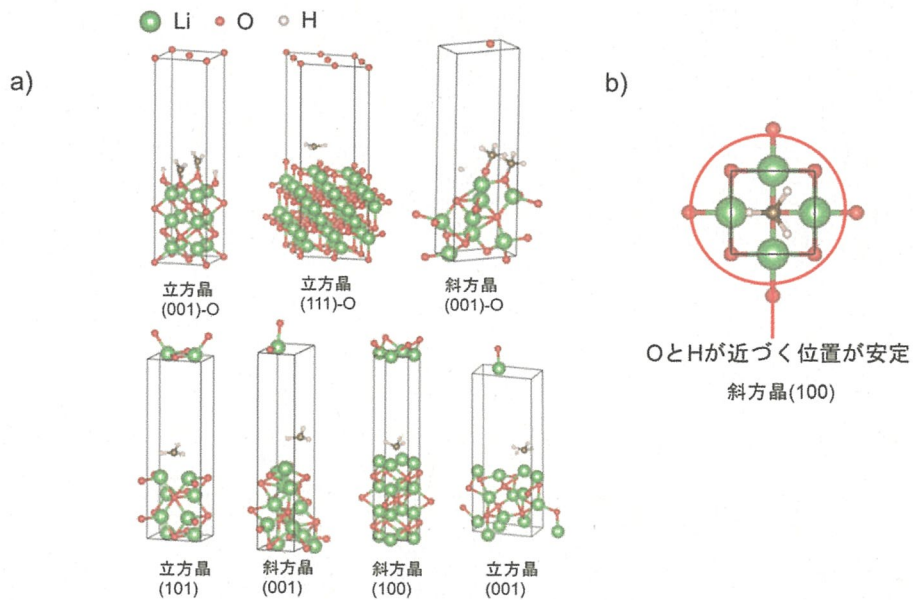


図6.21. Li₂O表面における (a) CH₃吸着構造および (b) 斜方晶(100)のc軸から見た構造.

CaO についても CH₃・吸着エネルギーと安定構造を調べたところ (図 6.23、図 6.24)、Li₂O と同様に最表面が Ca 原子の場合に吸着力が著しく弱くなる傾向があり、また露出表面層の違いによる CH₃ 吸着位置の変化も類似していた。この類似性は Li と Ca の強い電氣的陽性に由来していると考えられ、Ca 表面においても酸素への CH₃ の強い吸着は炭酸塩形成を誘起するため、C₂ 選択率の低下を引き起こす可能性が高い。

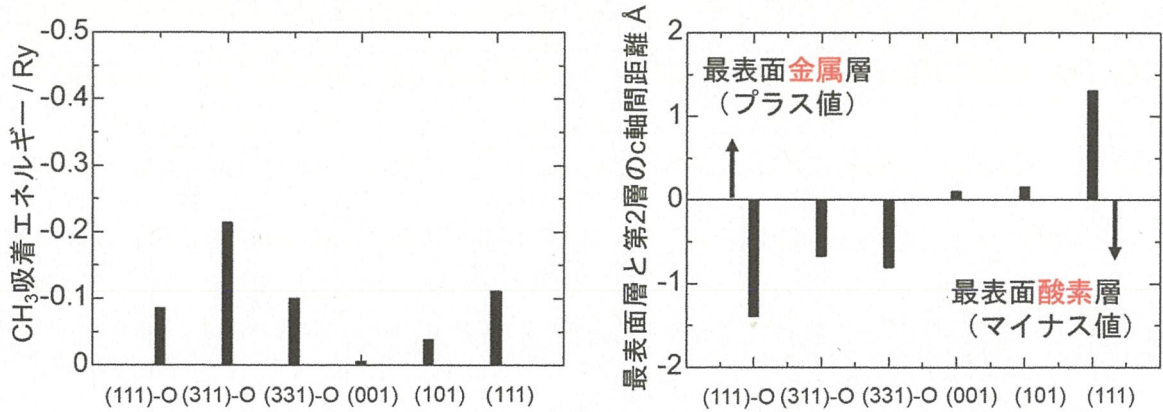


図6.23. CaOにおける (a) CH₃吸着エネルギーおよび (b) 表面2層のc軸間距離.

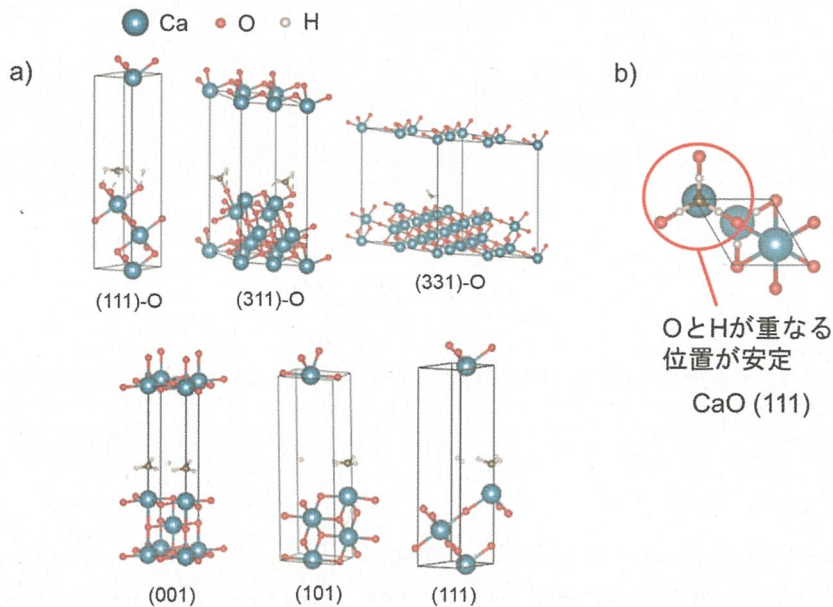


図6.24. CaO表面における (a) CH₃吸着構造および (b) CaO (111)のc軸から見た構造.

一方、SiO₂ではLi₂O, CaOとは異なるCH₃・吸着特性が明らかになった。図6.25に示すように、SiO₂における吸着エネルギーはほとんどの面で大きな値を示し、最表面が酸素原子のとき特に吸着力が強くなる傾向が見られた。SiO₂表面へのCH₃・吸着はすべてSiとの直接結合(Si-CH₃・)により生じている(図6.26)。また、触媒中の酸素とCH₃・の水素が離れるように吸着しており、酸素と水素の間に相互作用が働かないことがわかった。これは、Siによる酸素への電子供与があまり起こらず、酸素の電子密度が低いことを表している。一方、Si-Cの結合はO-Hの間で相互作用が働かな

いために強固となり、どの表面状態においても吸着力が強かった。以上のことから、Si 表面は $\text{CH}_3 \cdot$ の反応性を下げ、副生成物である CO_x 生成が抑制される可能性を立証することができた。

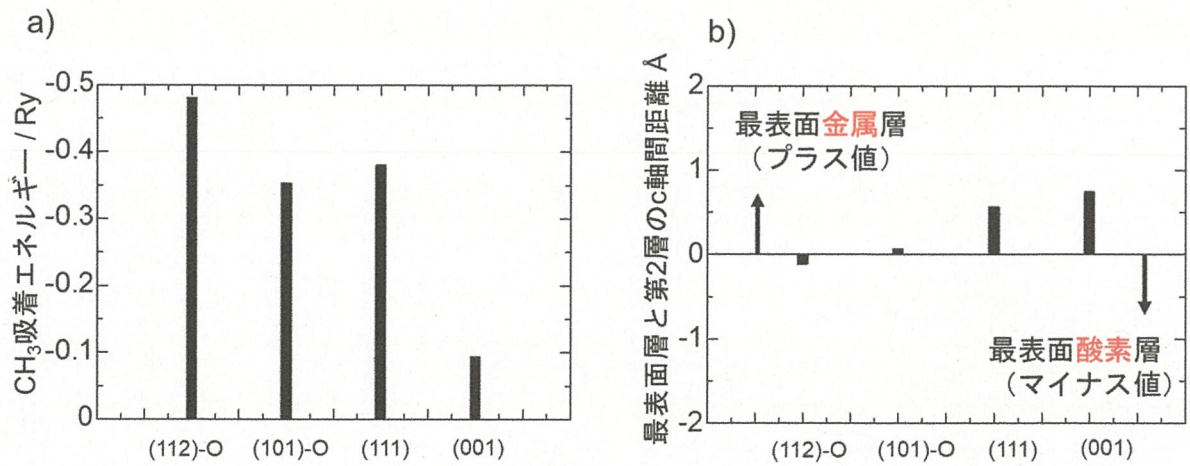


図6.25. SiO₂における (a) CH₃吸着エネルギーおよび (b) 表面2層のc軸間距離.

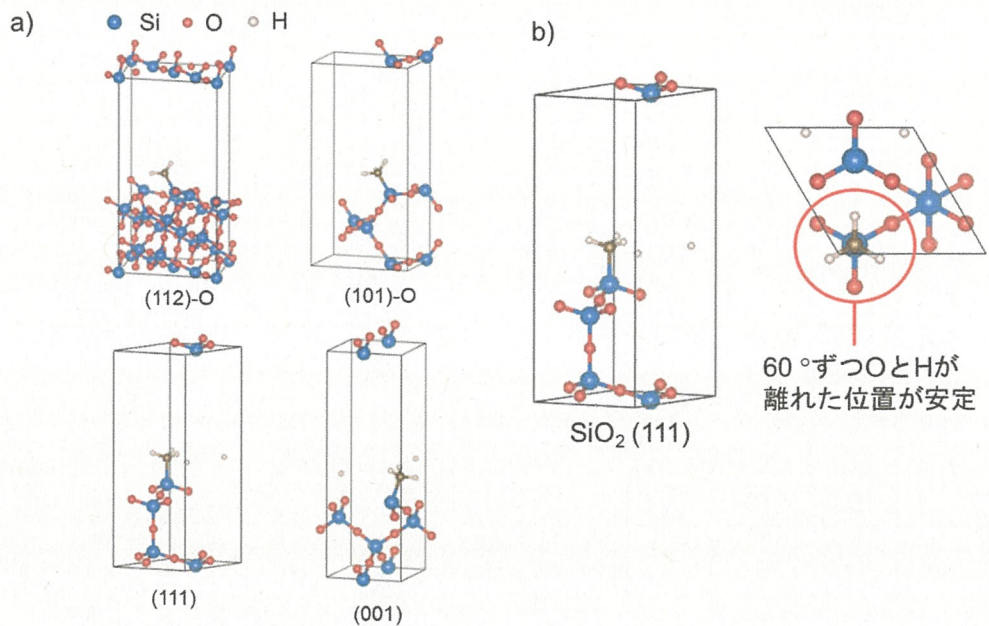


図6.26. SiO₂表面における (a) CH₃吸着構造および (b) SiO₂ (111)のc軸から見た構造.

DFT 計算の結果から、メタンの活性化能およびメチルラジカルの吸着能が表面露出する原子種に強く依存し、Li および Ca 原子表面が CH₄ の活性化、Si 原子表面が CO_x 生成の抑制に寄与していることが示唆された。それぞれの表面は、反応性または選択性のどちらかに有効であり、単純酸化物で二つの活性因子に対して優位性を有することは困難である。つまり、単純酸化物ではメタン転化率または C₂ 選択率どちらかが低く、低 OCM 活性になりやすい。Li₂CaSiO₄ には、CH₄ 転化率、C₂ 選択率に有効である元素がそれぞれ含まれており、これらの元素の複合化が高 OCM 活性につながっていると考えられる。

6.4. さまざまな触媒の活性と反応機構および活性因子

上記 DFT 計算結果の妥当性を調べるため、単純酸化物 Li₂O, CaO, SiO₂ の触媒活性を評価し、比較した。また、OCM 反応をほとんど起こさない完全酸化触媒である遷移金属酸化物の触媒活性も比較対象に用いた。Li₂O, CaO, SiO₂, Fe₂O₃, Mn₂O₃ について、O₂ / CH₄ 比変化時の CH₄ 転化率および C₂ 選択率を図 6.27 に示す。SiO₂ が 5 つの化合物の中で著しく CH₄ 転化率が低かったのに対し、他の 4 つの化合物は比較的高い値を示した。これは、SiO₂ が C-H 活性化能力をほとんどもたないとする DFT 計算結果と合致する。一方で、CaO および Li₂O は C-H 活性化能に優れている反面、C₂ 選択率は SiO₂ に比べて低かった。Li₂O と CaO の低 C₂ 選択率は、メチルラジカル吸着の計算で示唆されたように炭酸塩形成を誘起しやすいためだと考えられる。このトレードオフの関係は、DFT 計算結果と一致している。遷移金属を含む酸化物は特に低い C₂ 選択率を示し、生成物はほとんど CO_x であった。

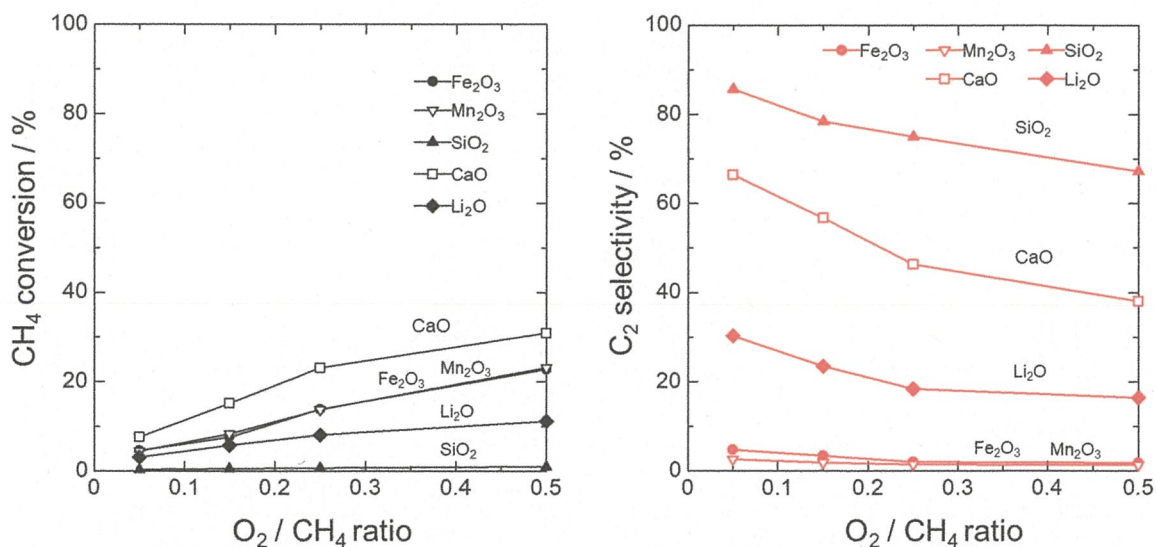


図6.27. Li₂CaSiO₄における (a) CH₃吸着エネルギーおよび (b) 表面2層のc軸間距離.

C₂炭化水素を生成する OCM の反応機構でのみ進行する場合、C₂ 選択率は O₂/CH₄ 比が 0 のとき 100%に近い値を示すと考えられる。それぞれの触媒の反応機構の違いを調べるために O₂/CH₄ 比を小さくしたときの C₂ 選択率を比較した。その結果、O₂/CH₄ 比が最も小さい 0.05 の時、SiO₂ の C₂ 選択率は 86%であるのに対し Li₂O は 30%、CaO は 66%であった。SiO₂ は非常に高い値を示しており、OCM 反応を進行させていることがわかる。一方、Li₂O や CaO の C₂ 選択率は、SiO₂ と完全酸化触媒の遷移金属酸化物の間であり、OCM 反応以外の酸化反応機構が存在することが示唆された。Li₂O や CaO は炭酸塩を形成するような反応機構が存在することで、潜在的な CO_x が一定量存在し、その分 SiO₂ よりも C₂ 選択率が低くなったのだと考えられる。

Li₂CaSiO₄ の高 OCM 活性は、CH₄ 転化率および C₂ 選択率を向上させる元素が複合されていることに起因していることがわかった。しかし、Li-Ca-Si を含む酸化物が必ずしも高活性になるわけではなく、Li₂Ca₂Si₂O₇、Li₂Ca₂Si₅O₁₃ および Li₂Ca₄Si₄O₁₃ が低活性になることが過去の研究でわかっている。高活性要因を明らかにするため、酸化反応の起点となる触媒の表面酸素の特性をそれぞれの触媒で比較した。はじめに単純酸化物 Fe₂O₃、CaO、Li₂O、SiO₂ について O₂-TPD を測定することで、表面酸素への金属の影響を調べた (図 6.28)。その結果、酸素の脱離温度の順序が Fe₂O₃ < CaO

< Li_2O < SiO_2 であり、この順序で酸素結合力が強いことがわかった。触媒と表面酸素の結合力の弱さが酸化活性と相関することが過去の研究で報告されている[36-38]。そのため、酸化活性は $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{Li}_2\text{O} > \text{SiO}_2$ であることが考えられる。実際、この順序でメタンを低温で酸化できることが明らかになっており、 Fe_2O_3 では 400°C 、 CaO では 500°C 、 Li_2O では 550°C 、 SiO_2 では 750°C でメタンを酸化する。

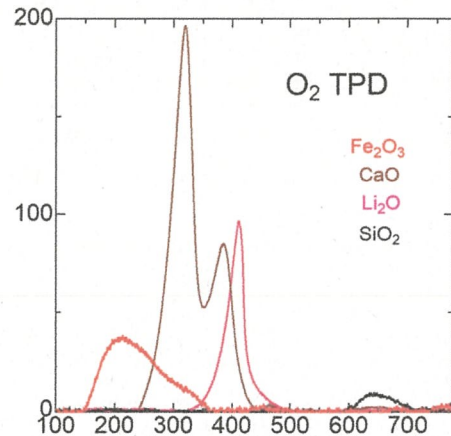


図6.28. Fe_2O_3 , CaO , Li_2O , SiO_2 における O_2 -TPD.

この酸化活性温度はどの酸化物においても酸素の脱離温度の約 100°C 高い値を示していた。この酸化活性温度のずれはOCM反応が酸素気流中で行っていることによる条件の違いの影響だと考えられる。これらの結果は表面の酸素が活性に密接にかかわっていることを示唆している。OCM反応は基本的に 600°C 以上で起こることが報告されている。そのため、酸素の脱離温度が 600°C 以下の酸化物は C_2 選択率が低くなっており、低温で脱離する結合力が弱い酸素ほど CO_x が生成しやすくなっていた。一方、酸素脱離温度は 600°C 以上である SiO_2 はほとんど CO_x を生成しなかった。以上の結果から、触媒上で弱く結合している酸素は CO_x の生成に利用されることがわかり、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の高 C_2 選択率は酸素との結合力が強いSiによる効果であることが示唆された。

次に、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}$ および $\text{Li}_2\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{13}$ について、 O_2 -TPDの測定を行った(図6.29)。 O_2 TPDによる酸素脱離温度はどの化合物も $550\sim 750^\circ\text{C}$ であり、脱離量は非常に少なかった。これらの化合物は表面酸素と金属が強く結合されていることがわかった。この表面酸素の特性は SiO_2 のものと同じであり、Siを含有させることで酸素が触媒に強く束縛されたのだと考えられる。これらの化合物の C_2 選択率はどれも比較的高く、触媒における酸素と金属の強い結合が CO_x の生成を防ぎ、高い C_2 選択率を実現していることが示唆された。さらに、これらの化合物について CO_2 -TPDによる塩基性の比較を行った。 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ の脱離ピークは、 SiO_2 よりも CaO や

Li_2O に近い挙動を示しており、一定量の塩基性を示した。一方、他の Li-Ca-Si 化合物は、脱離ピークが非常に小さく [24]、 SiO_2 のように塩基性がほとんどなかった。Li-Ca-Si 系化合物の中で $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ のみ高活性だったのは、 CH_4 を転化させる塩基性と Si による強く結合された表面酸素を併せ持っているためだと示唆された。

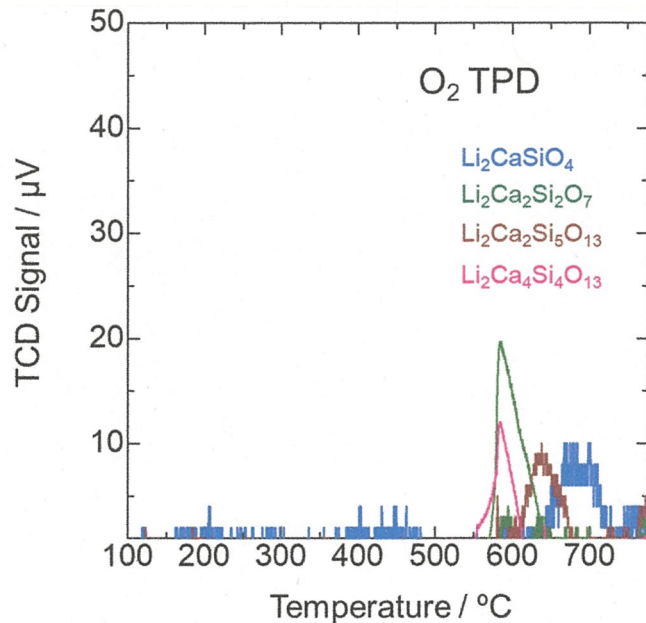


図6.29. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}$ および $\text{Li}_2\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{13}$ における O_2 -TPD.

DFT 計算および実験の結果から、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ における Li および Ca が CH_4 転化率を向上させ、これらの陽性元素による触媒の炭酸塩化を Si が抑制し、反応中間体であるメチルラジカルを強く吸着させることで高い C_2 選択率を実現していることが示唆された。また、OCM 活性は元素の組み合わせだけで決まらないため、組成や構造の精密な制御が高活性化に重要であることがわかった。

7. 高性能 OCM 触媒の材料設計

7.1. Li_4SiO_4 および Li_4GeO_4

上記の各種キャラクタリゼーションにおける結果の考察に基づき、高性能 OCM 触媒には二つの活性化要因が必要であることが示唆された。すなわち、メタンの C-H 結合を活性化するために強塩基を誘起するための電気陽性元素、および表面酸素種による過剰酸化を抑制するために強い金属 - 酸素結合で強固な骨格を形成する元素、である。本章では、アルカリ金属含有率の高いシリケートとゲルマネート、 Li_4SiO_4 と Li_4GeO_4 (図 7.1 および 7.2) も OCM 触媒として有望であることを報告する。

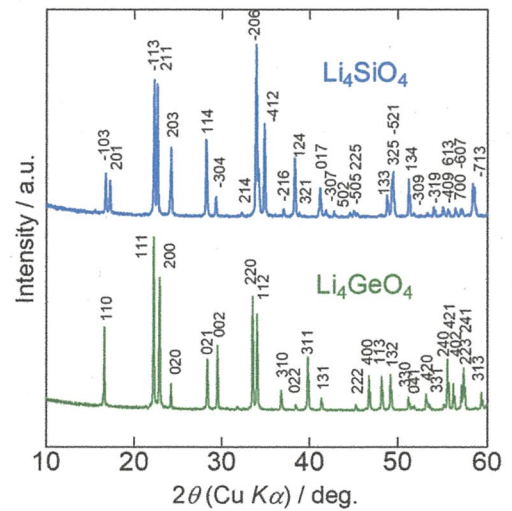


図7.1. Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 のXRD.

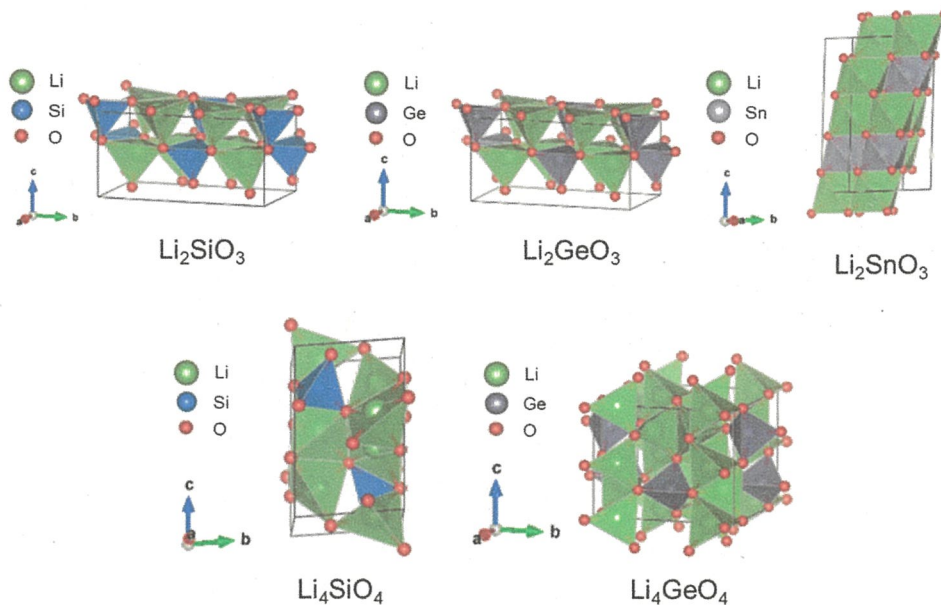


図7.2 Li_2MO_3 ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 の結晶構造.

それらの OCM 活性を $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 触媒と比較すると、**図 7.3、表 7.1** に示すように Li_4SiO_4 と Li_4GeO_4 はともに $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ と同等の顕著な OCM 活性を示す。化学量論的 $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$ 条件下、 800°C での C_2 収率はそれぞれ 26.2 % と 24.7 % に達する。**図 7.4** から明らかなように、 Li_4SiO_4 と Li_4GeO_4 では Li_2MO_3 よりもはるかに高い CH_4 消費速度が得られ、Li 過剰のシリケート/ゲルマネートが CH_4 分子を効果的に活性化できることを示している。 C_2 炭化水素の生成速度も同様に速く、 C_2 選択性に優れている。さらに Li_4SiO_4 は、 800°C で 30 時間にわたる耐久性試験において相分解することなく安定した OCM 性能を示す (**図 7.5、7.6**)。

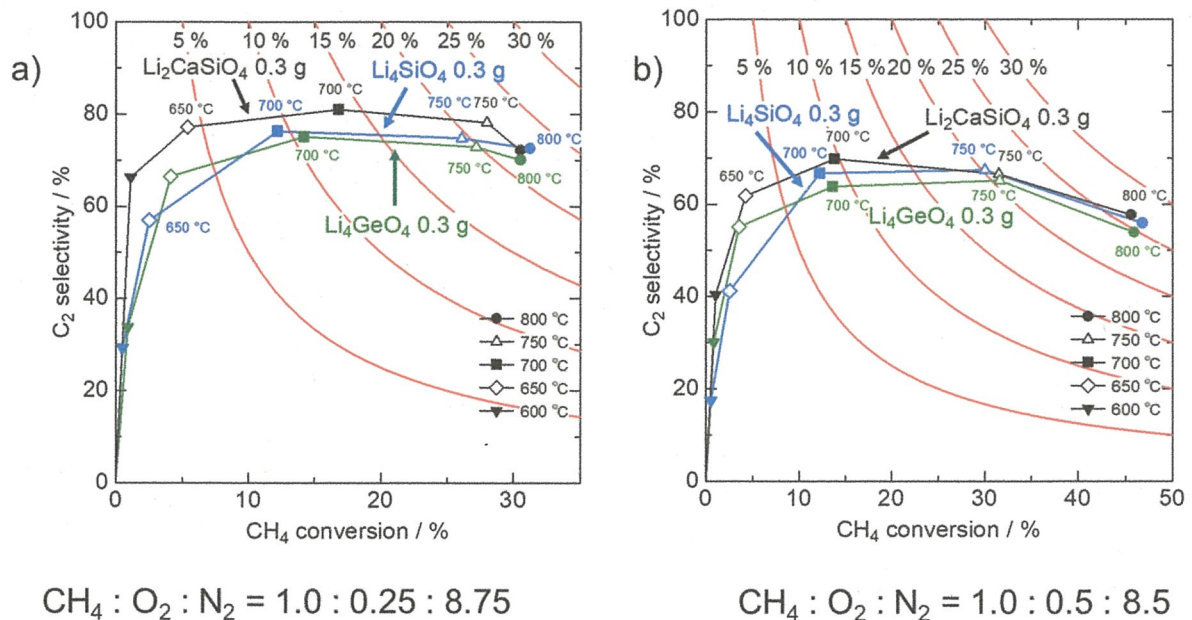


図 7.3. Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 の触媒活性。
比表面積 (m^2g^{-1}) Li_4SiO_4 : 0.3, Li_4GeO_4 : 0.2

表7.1. 触媒活性の詳細.

(a) (b) $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ (c) (d) Li_4SiO_4 (e) (f) Li_4GeO_4

(a) $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 0.25 : 8.75$

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃		
600	1.3	4.3	1.3	33.1	3.7	61.9	0	0	65.6	0.9	100.2
650	5.2	15.5	1.6	22.3	11.7	64.4	0	0	76.0	4.0	99.8
700	16.4	44.5	0.7	17.9	26.7	50.1	1.0	3.7	81.5	13.4	99.9
750	28.3	90.6	0.5	22.0	37.2	35.3	1.9	3.1	77.5	21.9	99.6
800	30.8	99.1	0.2	28.1	38.4	29.6	2.2	1.5	71.8	22.1	100.3

(b) $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 0.5 : 8.5$

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃		
600	1.0	4.0	9.7	49.9	2.5	37.9	0	0	40.4	0.4	100.0
650	4.2	11.2	3.7	34.5	8.3	53.5	0	0	61.8	2.6	99.8
700	13.8	24.2	1.8	28.4	20.8	46.7	0.5	1.8	69.8	9.6	100.1
750	31.5	57.2	1.7	31.8	32.7	30.2	1.4	2.3	66.5	21.0	100.3
800	45.6	98.2	1.9	40.4	35.6	19.2	1.8	1.1	57.7	26.3	99.7

(c) $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 0.25 : 8.75$

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃		
600	0.5	3.4	0	70.7	0	29.3	0	0	29.3	0.1	101.0
650	2.5	10.5	0	43.0	4.9	52.2	0	0	57.0	0.4	100.6
700	12.2	32.6	0.7	23.0	21.2	52.1	0.7	2.3	76.3	9.3	100.3
750	26.1	88.2	2.9	22.3	36.3	34.1	1.9	2.5	74.8	19.5	99.6
800	31.2	98.5	4.5	22.9	43.6	24.9	2.6	1.5	72.6	22.7	99.8

(d) $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 0.5 : 8.5$

temperature (°C)	CH ₄ conversion (%)	O ₂ conversion (%)	selectivity (%)							C ₂ + C ₃ yield (%)	carbon balance (%)
			CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ + C ₃		
600	0.5	4.3	0	82.5	0	17.5	0	0	17.5	0.1	100.0
650	2.5	10.7	0	58.8	3.5	37.7	0	0	41.2	1.0	99.8
700	12.2	23.5	0.8	32.5	18.3	46.5	0.4	1.5	66.7	8.1	100.1
750	30.0	54.3	4.3	28.3	35.5	28.4	1.6	1.9	67.4	20.2	100.3
800	46.8	99.0	11.4	32.7	39.8	13.4	2.0	0.7	55.9	26.2	99.7

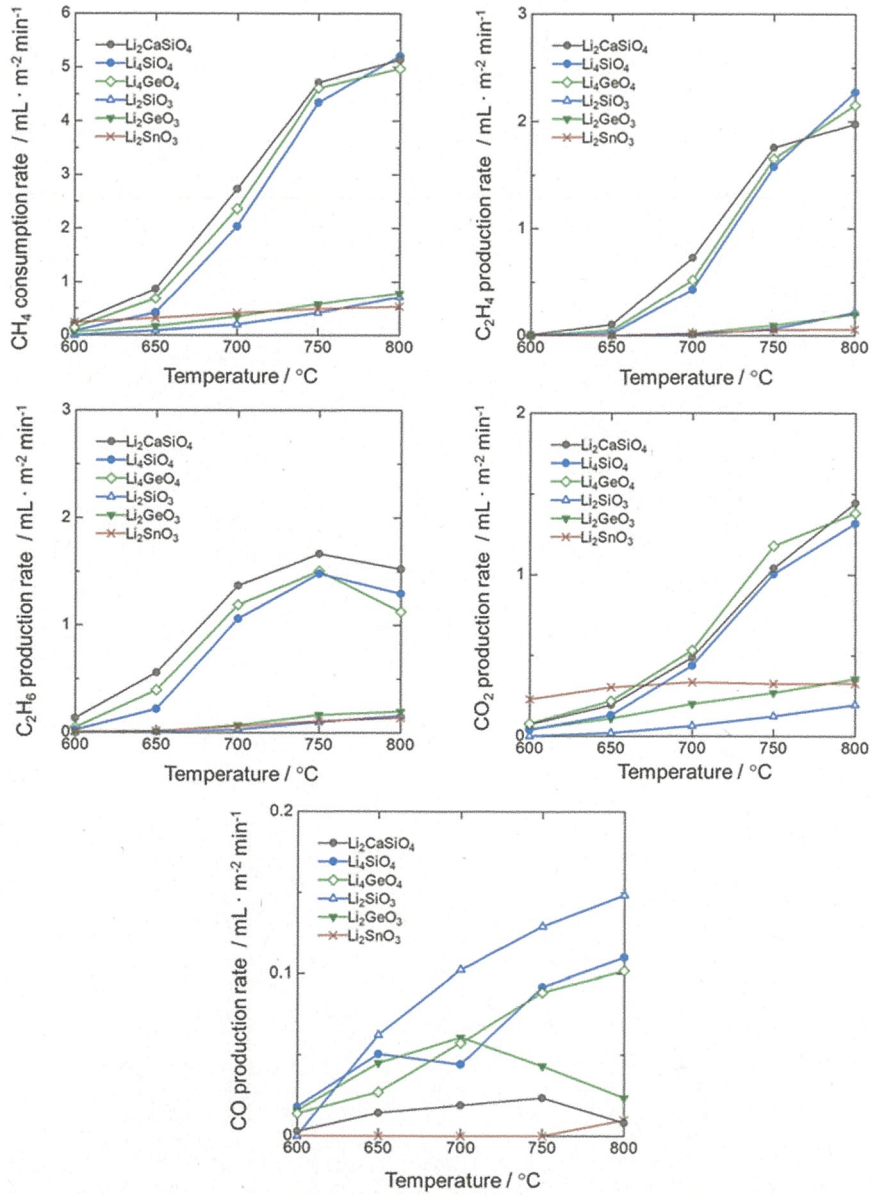


図7.4. 各触媒の面積あたりの活性.

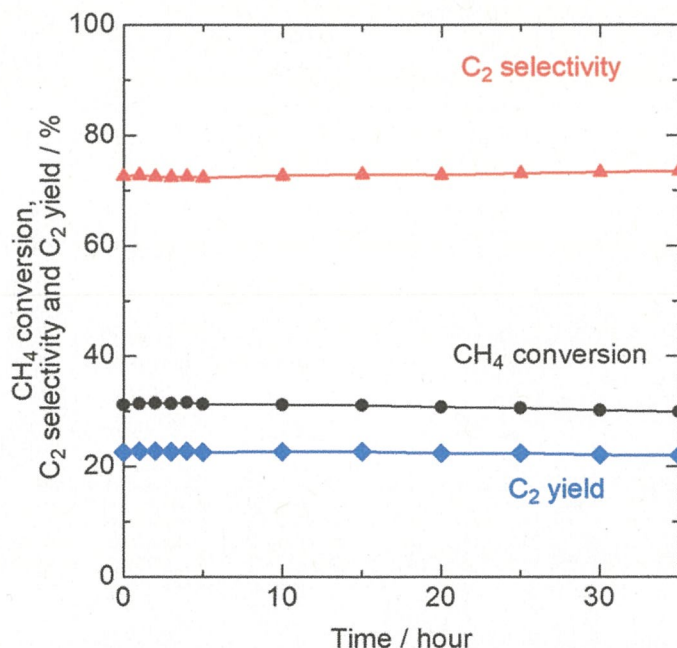


図7.5. Li_4SiO_4 の800 °Cでの耐久性試験.

興味深いことに、 Li_4SiO_4 と Li_4GeO_4 は、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ と結晶学的に類似している。図7.7の局所結晶構造図から明らかなように、これらの酸化物のすべての酸素部位は、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ における格子酸素と同様に、1つのSi/Ge原子と複数のLi原子に結合している^[51]。各格子酸素に隣接するLi原子が強い塩基性を誘起してメタンの活性化を促し、Si-OおよびGe-O結合はメタンの過剰酸化を抑えることにより高い CH_4 転化率と C_2 選択率を同時に満たす^[22, 24]。この構造的な観点から、 Li_2SiO_3 と Li_2GeO_3 の比較的低いOCM活性も説明することができる。これらの酸化物は、2つのSi/Ge原子に結合した酸素部位(Si-O-SiまたはGe-O-Ge結合；表7.2)を含み、それに応じて酸素部位の塩基性が低下し、結果として CH_4 転化率が低下したと推測される。 Li_2MO_3 および MO_2 (M = SiおよびGe)は、表面積が十分に大きい場合に高 CH_4 転化率を示す可能性があるが、表面積の増大は物理吸着酸素分子によるメタンの完全酸化を必然的に誘発するため、高 CH_4 転化率と高 C_2 選択性の両立は困難である。以上の結果は、酸素サイト周りの局所環境がOCM活性に重要な役割を果たすことを示唆しており、精密な結晶構造設計が触媒性能向上の鍵であることを示している。

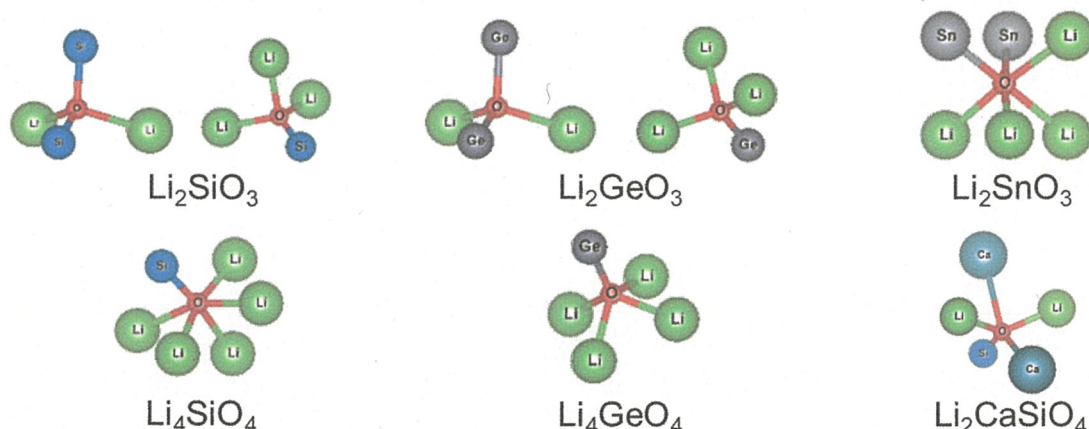


図7.7. Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn), Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 の格子酸素に結合する金属.
(複数の酸素サイトの中から代表的なものを抽出)

表7.2. Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn), Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 の格子酸素に対する金属の配位状態.

	Li_2SiO_3	Li_2GeO_3	Li_2SnO_3	Li_4SiO_4	Li_4GeO_4	$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$
Number of O sites	12	12	12	8	16	1
Atoms bonded to each O site	Li, Si O1 ~ O12	Li, Ge O1 ~ O12	Li, Sn O1 ~ O12	Li, Si O1 ~ O8	Li, Ge O1 ~ O16	Li, Ca, Si O1
Li-O-Li	○	○	○	○	○	○
Li-O-M	○	○	○	○	○	○
M-O-M	○	○	○	×	×	×

4.5 節の $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ に関する議論でも述べたように、この見解は結晶表面の原子配列がバルク構造と密接に関係している場合にのみ有効である。 Li_4MO_4 系と Li_2MO_3 系で OCM 活性が大きく異なる事実を踏まえると、Li 系シリケート/ゲルマネート触媒がこの条件を満たしていると考えている。実際、X線光電子分光法による化学分析では、これらの系の表面原子比がほぼ同じであることから、触媒活性は表面の Li 濃度ではほとんど説明できないことがわかる (表 7.3)。

表7.3. XPSで測定した Li_2MO_3 (M = Si, Ge, Sn) , Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 試料の表面組成比.

	Li (at %)	Si (at %)	Ge (at %)	Sn (at %)	O (at %)
Li_2SiO_3	36	19			45
Li_2GeO_3	38		18		44
Li_2SnO_3	35			12	53
Li_4SiO_4	43	7			50
Li_4GeO_4	40		6		54

7.1. 酸フッ化物

本論文では、主に複数の金属元素（カチオン）を複合することで、「複数の反応活性点の相乗効果」と「特異な電子状態」を生み出し、高活性化を試みてきた。その結果、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ に加え、 Li_4SiO_4 および Li_4GeO_4 など、既知の高活性触媒と比較して同等以上の高 OCM 活性を有する触媒を発見することに成功した。しかし、実用化目標値である 30%を超えることはできておらず、実用触媒を開発するためには、これまでにはない材料設計が必要とされる。そこで、金属酸化物のカチオンを複合させることで、触媒の高活性化を可能にしたように、酸化物のアニオンを複合させることは、新しい機能性を生み、実用化水準を満たす革新的な触媒の創生につながる可能性が高いと考えた。複合アニオンとしては、酸化物を元に酸素サイトの一部を他の元素で置換した化合物、例えば酸フッ化物や酸窒化物が OCM 触媒に利用できると着目した。今回は、複合アニオンの中でも最も安定性の高い酸フッ化物の合成および触媒評価を行った。酸フッ化物としては、本研究で発見した高活性触媒 Li_4SiO_4 に LiF を混合し、焼成することで生成される $\text{Li}_5\text{SiO}_4\text{F}$ に着目した。

$\text{Li}_5\text{SiO}_4\text{F}$

$\text{Li}_5\text{SiO}_4\text{F}$ の触媒活性を評価した (図 7.8)。 $\text{Li}_5\text{SiO}_4\text{F}$ は、融点が低く、 800°C 以上の OCM 反応下で分解が起こるため 750°C まで OCM 反応を行った。アニオンの複合効果を調べるために、参照触媒として同じ金属種を含む酸化物 Li_4SiO_4 を用いて活性の比較を行った。 750°C における CH_4 転化率、 C_2 選択率および C_2 収率は、 $\text{Li}_5\text{SiO}_4\text{F}$ ではそれぞれ 21.0% 、 83.5% および 17.5% 、 Li_4SiO_4 ではそれぞれ 26.1% 、 74.8% および 19.5% であった。 $\text{Li}_5\text{SiO}_4\text{F}$ は、 Li_4SiO_4 と比較して CH_4 転化率が少し低かったが、 C_2 選択率についてはどの温度帯においても大幅に高かった。

$\text{Li}_5\text{SiO}_4\text{F}$ の C_2 選択率は、本研究で合成した触媒の中で最も高く、OCM 触媒として有望であることがわかった。したがって、アニオンの複合化は、 CO_x の生成を抑制し、活性を向上させる可能性があることと示唆された。

$\text{Li}_4\text{NbO}_4\text{F}$

$\text{Li}_5\text{SiO}_4\text{F}$ は、融点が低く、高い温度での測定が困難であるため、 C_2 収率が比較的低い。そこで、 $\text{Li}_5\text{SiO}_4\text{F}$ に組成が近く、融点の高い $\text{Li}_4\text{NbO}_4\text{F}$ を合成して触媒活性評価を行った (図 7.9)。アニオンの複合効果を調べるために、参照触媒として同じ金属種を含む酸化物 Li_3NbO_4 を用いて活性の比較を行った。 800°C における CH_4 転化率、 C_2 選択率および

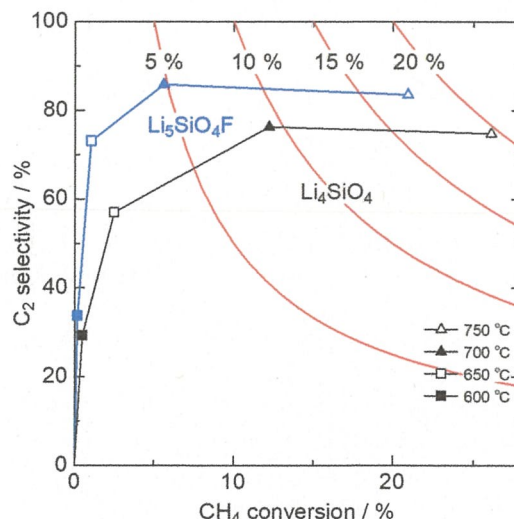


図7.8. $\text{Li}_5\text{SiO}_4\text{F}$ の触媒活性.

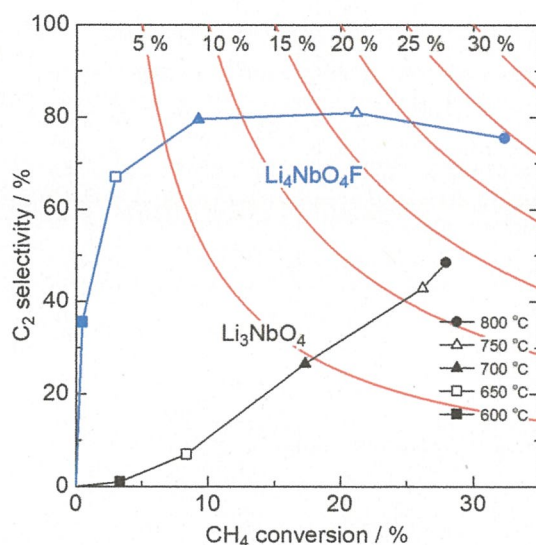


図7.9. $\text{Li}_4\text{NbO}_4\text{F}$ の触媒活性.

び C_2 収率は、 Li_4NbO_4F ではそれぞれ 32.3 %、75.5 %および 24.4 %、 Li_3NbO_4 ではそれぞれ 27.9 %、48.5 %および 13.6 %であった。 Li_4NbO_4F の C_2 収率は $CH_4:O_2=4:1$ 条件下において最高値であり、非常に優秀な OCM 触媒であることが明らかになった。また、 Li_4NbO_4F は、 Li_3NbO_4 と比較して CH_4 転化率が少し低かったが、 C_2 選択率についてはどの温度帯においても大幅に高かった。この傾向は、 Li_5SiO_4F と同様であり、金属酸化物触媒へのフッ素の複合は CO_x の生成を抑制し、 C_2 選択率を向上させる可能性が高い。以上のことから、酸フッ化物は、OCM 触媒として有望であることが示唆された。

8. 結論および当該研究における将来展望

結晶性複合金属酸化物において、メタン酸化カップリング (OCM) に対して触媒反応の高活性化要因を明らかにし、新規触媒材料の開発を目的とした。さまざまな元素の組み合わせを検討した結果、複合金属シリケートの一種である $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ が高い CH_4 転化率と C_2 選択率を両立する優れた OCM 触媒であることを発見した。そこで、本化合物について各種キャラクタリゼーションを実施し、OCM 活性を向上させるための結晶学的要因の解明を研究目的とした。

単一相の結晶性 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ が優れた OCM 触媒であることを示した。750 °C, CH_4/O_2 比 = 1.0/0.25 条件下での C_2 選択率および C_2 収率は 77.5 % および 21.9 % に達し、既知の高活性触媒である $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4 / \text{SiO}_2$ 以上の OCM 活性を示すことがわかった。また、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 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。

14 族元素を含むいくつかの酸化物における系統的な特性評価を通して、OCM の触媒活性因子と反応機構についての知見を得た。 Li_2SiO_3 と Li_2GeO_3 は、スズを含む Li_2SnO_3 よりもはるかに高い C_2 炭化水素の選択性を示した。シリケートとゲルマネートは強い金属 - 酸素結合を有するため、触媒表面でのメタンの過剰酸化を効果的に抑制し高い C_2 選択率が得られると考えられる。また、高い OCM 触媒活性を得るにはメタン活性化促進のための強い塩基性が必要であることが判明し、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ では電気的陽性の Li と Ca が高い塩基性に寄与していることがわかった。

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 表面におけるメタン分子の C-H 活性能およびメチルラジカルの吸着能について DFT 計算を実施し、OCM 触媒活性要因について考察した。その結果、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 結晶格子中の Li および Ca が C-H 活性化に寄与し、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_x 生成を抑制している可能性が示唆された。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、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ では性質の異なる金属元素の複合効果によって高い CH_4 転化率と C_2 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。

$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ におけるOCM触媒活性発現に関して、結晶学的要因の重要性が示唆された。本化合物では結晶格子中の酸素サイトはすべて等価であり、いずれもLi, Ca, Siに隣接している。この局所構造により、Li / Caに由来する強い塩基性とSiに由来する強固な骨格構造がそれぞれC-H活性能向上とメタン過剰酸化抑制に寄与し、高い CH_4 転化率と C_2 選択率を両立する優れたOCM触媒活性が発現したと考えられる。この触媒設計指針に基づき、高Li含有量のシリケート Li_4SiO_4 およびゲルマネート Li_4GeO_4 において $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ と同程度のOCM触媒活性を見出した。いずれの化合物も $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ と類似した結晶学的特徴を有しており、高いC-H活性能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。

最後に、当該研究分野の将来展望について述べる。以下に挙げる未解決課題が指摘され、さらなる研究が求められる。一つ目の課題は、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 単結晶における露出表面の制御であり、これは特定の活性面を露出させることで $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 触媒を最適化し、OCM活性の向上が期待される。二つ目は、触媒におけるカチオンサイトの最適化であり、複合させる金属を未踏の物質探索領域に広げ、これまで以上の高活性触媒を探索する。三つ目は、触媒におけるアニオンサイトの最適化であり、本研究で発見した高活性触媒について、アニオンの複合化を行い、新しい機能性の発現とそれに伴った活性向上を図る。

9. 参考文献

- [1] J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, *63*, 165–174.
- [2] 阿久津 大, 埼玉工業大学工学部紀要 **2016**, *26*, 19–24.
- [3] E. V. Kondratenko, T. Peppel, D. Seeburg, V. A. Kondratenko, N. Kalevaru, A. Martin, S. Wohlrab, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 366–381.
- [4] 深井 正和, 石油学会誌 **1997**, *40*, 65–70.
- [5] 江口 浩一, 触媒化学, 丸善出版, **2011**
- [6] 藤田 照典, 21 世紀に求められる触媒技術–化学品の安定供給のために **2016**.
- [7] Z. Gholipour, A. Malekzadeh, R. Hatami, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, *J. Nat. Gas Chem.* **2010**, *19*, 35–42
- [8] A. M. Maitra, *Appl. Catal., A* **1993**, *104*, 11–59.
- [9] Z. Zhang, X. E. Verykios, M. Baerns, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **1994**, *36*, 507–556.
- [10] M. C. Alvarez-Galvan, N. Mota, M. Ojeda, S. Rojas, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, *Catal. Today* **2011**, *171*, 15–23.
- [11] S. Arndt, T. Otremba, U. Simon, M. Yildiz, H. Schubert, R. Schomäcker, *Appl. Catal., A* **2012**, *425*, 53–61.
- [12] N. H. Othman, Zhentao Wu, K. Li, *J. Membr. Sci.* **2015**, *488*, 182–193.
- [13] U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlögl, M. Baerns, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1935–1947.
- [14] B. L. Farrell, V. O. Igenegbai, S. Linic, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4340–4346.
- [15] G. E. Keller, M. M. Bhasin, *J. Catal.* **1982**, *73*, 9–19.
- [16] L. Peng, J. Xu, X. Fang, W. Liu, X. Xu, L. Liu, Z. Li, H. Peng, R. Zheng, X. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *17*, 1787–1799.
- [17] T. W. Elkins, S. J. Roberts, H. E. Hagelin-Weaver, *Appl. Catal., A* **2016**, *528*, 175–190.
- [18] A. A. Davydov, M. L. Shepotko, A. A. Budneva, *Catal. Today* **1995**, *24*, 225–230.
- [19] Z. Wang, G. Zou, X. Luo, H. Liu, R. Gao, L. Chou, X. Wang, *J. Nat. Gas Chem.* **2012**, *21*, 49–55.

- [20] V. R. Choudhary, V. H. Rane, *J. Catal.* **1991**, *130*, 411–422.
- [21] T. Ito, J. H. Lunsford, *Nature* **1985**, *314*, 721–722.
- [22] T. Ito, J. Wang, C. H. Lin, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5062–5068.
- [23] J. S. Lee, S. T. Oyama, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **1988**, *30(2)*, 249–280.
- [24] L. Luo, Y. Jin, H. Pan, X. Zheng, L. Wu, R. You, W. Huang, *J. Catal.* **2017**, *346*, 57–61.
- [25] K. Kwapien, J. Paier, J. Sauer, M. Geske, U. Zavyalova, R. Horn, P. Schwach, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 8774–8778; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8919–8923.
- [26] K. Takanahe, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10131–10145.
- [27] X. P. Fang, S. B. Li, J. Z. Lin, Y. L. Chu, *J. Mol. Catal. (China)* **1992**, *6*, 427–433.
- [28] X. P. Fang, S. B. Li, J. Z. Lin, J. F. Gu, D. X. Yan, *J. Mol. Catal. (China)* **1992**, *6*, 255–262.
- [29] J. Y. Lee, W. Jeon, J. W. Choi, Y. W. Suh, J. M. Ha, D. J. Suh, Y. K. Park, *Fuel* **2013**, *106*, 851–857.
- [30] J.S. Ahari, M. T. Sadeghi, S. Zarrinpashne, *J. Nat. Gas Chem.* **2011**, *20*, 204–213.
- [31] R. Ghose, H. T. Hwang, A. Varma, *Appl. Catal., A* **2014**, *472*, 39–46.
- [32] S. Pak, P. Qiu, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1998**, *179*, 222–230.
- [33] D.V. Ivanov *et al.*, *Applied Catalysis A: General* **2014**, *485*, 10–19.
- [34] D. Kiani, S. Sourav, J. Baltrusaitis and I. E. Wachs, *ACS Catal.*, **2019**, *9(7)*, 5912–5928.
- [35] D. Kiani, S. Sourav, W. Taifan, M. Calatayud, F. Tielens, I. E. Wachs, J. Baltrusaitis, *ACS Catal.*, **2020**, *10(8)*, 4580–4592.
- [36] D. Kiani, S. Sourav, I. E. Wachs and J. Baltrusaitis, *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, *10*, 3334–3345.
- [37] D. J. Driscoll, W. Martir, J. Wang, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 58–63.
- [38] D. J. Driscoll, K. D. Campbell, J. H. Lunsford, *Adv. Catal.* **1987**, *35*, 139–186.
- [39] K. D. Campbell, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5792–5796.
- [40] Y. Tong, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2896–2898.

- [41] Y. Feng, J. Niiranen, D. Cutman, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6558–6563.
- [42] Y. Feng, J. Niiranen, D. Cutman, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6564–6568.
- [43] Y. Gambo A. Jalila, S. Triwahyono, A. Abdulrasheed, *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *59*, 218–229.
- [44] L. Luo, X. Tang, W. Wang, Y. Wang, S. Sun, F. Qi, W. Huang, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1625–1631.
- [45] L. Luo, R. You, Y. Liu, J. Yang, Y. Zhu, W. Wen, Y. Pan, F. Qi, W. Huang, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2514–2520.
- [46] J. Xu, Y. Zhang, X. Xu, X. Fang, R. Xi, Y. Liu, R. Zheng, X. Wang, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4030–4045.
- [47] V. J. Ferreira, P. Tavares, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 10535–10541.
- [48] J. Xu, Y. Zhang, Y. Liu, X. Fang, X. Xu, W. Liu, R. Zheng, X. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2*, 183–194.
- [49] J. Xu, L. Peng, X. Fang, Z. Fu, W. Liu, X. Xu, H. Peng, R. Zheng, X. Wang, *Appl. Catal., A* **2018**, *552*, 117–128.
- [50] L. Peng, J. Xu, X. Fang, W. Liu, X. Xu, L. Liu, Z. Li, H. Peng, R. Zheng, X. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *17*, 1787–1799.
- [51] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 79–88.
- [52] L. Luo, X. Tang, W. Wang, Y. Wang, S. Sun, F. Qi, W. Huang, *Sci. Rep.*, **2013**, *3*, 1625.
- [53] L. Luo, R. You, Y. Liu, J. Yang, Y. Zhu, W. Wen, Y. Pan, F. Qi, W. Huang, *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 2514.
- [54] D. J. Driscoll, W. Martir, J. Wang, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 58.
- [55] D. J. Driscoll, K. D. Campbell, J. H. Lunsford, *Adv. Catal.*, **1987**, *35*, 139.
- [56] K. D. Campbell, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 5792.
- [57] Y. Tong, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 2896.
- [58] Y. Feng, J. Niiranen, D. Cutman, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 6558.
- [59] Y. Feng, J. Niiranen, D. Cutman, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 6564.
- [60] Y. Gambo A. Jalila, S. Triwahyono, A. Abdulrasheed, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2018**, *59*, 218.
- [61] D. Duprez, F. Cavani, *World Scientific*, **2014**, 1–1035.

- [62] S. Valange, J. C. Védrine, *Catalysts* **2018**, *8*, 483.
- [63] F. Gao, X. Tang, H. Yi, S. Zhao, C. Li, J. Li, Y. Shi, X. Meng, *Catalysts* **2017**, *7*, 199.
- [64] C. Costentin, M. Robert, J. M. Savéant, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 2423-2436.
- [65] Z. L. Wang, D. Xu, J. J. Xu, X.B. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 7746-7786.
- [66] E. W. McFarland, H. Metiu, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6, 4391-4427.
- [67] A. Faik, J.M. Igartua, E. Iturbe-Zabalo, G.J. Cuello, *J. Mol. Struct.* **2010**, *963*, 145-152.
- [68] M. Ardit, G. Cruciani, M. Dondi, *Phys. Chem. Miner.* **2012**, *39*, 713-723.
- [69] S. A. Markgraf, A. Halliyal, A. S. Bhalla, R. E. Newnham, C. T. Prewitt, *Ferroelectrics* **1985**, *62*, 17-26.
- [70] Y. V. Seryotkin, E. V. Sokol, S. N. Kokh, *Lithos* **2012**, *134*, 75-90.
- [71] B. A. MaKsimov, Y. A. Kharitonov, V. V. Ilyukhin, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1968**, *178*, 1309-1312.
- [72] A. R. West, A. J. Blake, *J. mater. Sci.* **1976**, *11*, 801-808.
- [73] N. B. Stand, *Monogr.* **1979**, *45*, 2516-2521.
- [74] B. H. W. S. de Jong, D. Ellerbroek, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Sci.* **1994**, *50*, 511-518.
- [75] R. Hofmann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *555*, 118-128.
- [76] R. Hoppe, R. M. Braun, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *433*, 181-188.
- [77] A.R. West, *J. Ceram. Soc.* **1978**, *61*, 152-155.
- [78] M.E.V. Castrejon, A. Dago, U. Caldino, R.J. Pomes, *Solid State Chemistry*, **1994**, *112*, 438-440.
- [79] M.E.V. Castrejon, A. Dago, U. Caldino, R.J. Pomes, *Solid State Chemistry*, **1995**, *114*, 512-515.
- [80] 三浦裕行, 日本結晶学会誌 **2003**, *45*, 145-147.
- [81] R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori, T. Kamiyama, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **2009**, *600*, 94-96.
- [82] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.

- [83] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, . *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *77*, 3865-3868.
- [84] J. A. Gard, A. R. West, *J. Solid State Chem.* **1973**, *7*, 422–427.
- [85] S. Arndt, U. Simon, S. Heitz, A. Berthold, B. Beck, O. Gorke, J. D. Epping, T. Otremba, Y. Aksu, E. Irran, G. Laugel, M. Driess, H. Schubert, R. Schomacker, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 1266–1285.
- [86] H. Chang, E. Bjørgum, O. Mihai, J. Yang, H. L. Lein, T. Grande, S. Raaen, Y. Zhu, A. Holmen, D. Chen, *ACS Catal.* **2020**, *10(6)*, 3707.
- [87] Y. Moro-oka, Y. Morikawa, A. Ozaki, *J. Catal.*, **1967**, *7*, 23.
- [88] P. Huang, Y. Zhao, J. Zhang, Y. Zhu Y. Sun, *Nanoscale*, **2013**, *5*, 10844.
- [89] Y. Hou, W. Han, W. Xia, H. Wan, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 1663.
- [90] Adeleh Hashemi, Ali Bahari, *Appl. Phys. A*, **2017**, *123*, 535.
- [91] H. Jadhav, S. Suryawanshi M.A. More, S. Sinha, *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *419*, 764.
- [92] G. Gaggiotti, A. Galdikas, S. Kačiulis, G. Mattogno, A. Setkus, *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 4467.
- [93] G. M. Bancroft, H. W. Nesbitt, R. Ho, D. M. Shaw, J. S. Tse, M. C. Biesinger, *Phys. Rev. B*, **2009**, *80*, 075405-1.
- [94] K. Prabhakaran, T. Ogino, *Surf. Sci.*, **1995**, *325*, 263.
- [95] C. S. Gopinath, S. G. Hegde, A. V. Ramaswamy, S. M. Mahapatra, *Mater. Res. Bull.*, **2002**, *37*, 1323.
- [96] X.D.Peng, D.A.Richards, P.C.Stair, *J. Catal.*, **1990**, *121*, 99.
- [97] E. Iwamatsu., K. Aika, *J. Catal.*, **1989**, *117*, 416.
- [98] K. Tanaka, A. Ozaki, *J. Catal.* **1967**, *8*, 1–7.
- [99] K. Aika, N. Fujimoto, M. Kobayashi, E. Iwamatsu, *J. Catal.*, **1991**, *127*, 1.
- [100] E. Iwamatsu, T. Moriyama, N. Takasaki, K. Aika, *J. Catal.*, **1988**, *113*, 25.
- [101] V. I. Lomonosov and M. Yu. Sinev, *Kinet. Catal.*, **2016**, *57*, 647.
- [102] G. Kumar, S. L. J. Lau, M. D. Krcha, M. J. Janik, *ACS Catal.* **2016**, *6(3)*, 1812–1821.
- [103] H. Chang, E. Bjørgum, O. Mihai, J. Yang, H.L. Lein, *ACS Catal.* **2020**, *10(6)*, 3707–3719.

10. 発表論文リスト

- 1) Tomohiro Matsumoto, Miwa Saito, Satoshi Ishikawa, Kotaro Fujii, Masatomo Yashima, Wataru Ueda, Teruki Motohashi, High Catalytic Activity of Crystalline Lithium Calcium Silicate for Oxidative Coupling of Methane Originated from Crystallographic Joint Effects of Multiple Cations, *ChemCatChem* **2019**, *12*, 1968-1972.
- 2) 松本知大, 本橋輝樹, 元素の複合効果を駆使した金属酸化物触媒のメタン酸化カップリング反応活性, *ペトロテック* **2020**, *43*, 530-534.
- 3) Tomohiro Matsumoto, Satoshi Ishikawa, Miwa Saito, Wataru Ueda, and Teruki Motohashi, Studies on Activation Factors for Oxidative Coupling of Methane over Lithium-based Silicate/Germanate Catalysts, *Catalysis Science & Technology* **2022**, *12*, 75-83. **Selected as Back Cover**
- 4) 松本知大, 本橋輝樹, 1.3.2. 結晶性シリケート触媒によるメタン酸化カップリング, *メタンと二酸化炭素～その触媒的・化学変換技術の現状と展望*, シーエムシー・リサーチ, **2023** in press.

11. 謝辞

本研究を進めるにあたり、本橋 輝樹 教授、齋藤 美和 教務技術職員には研究方針、実験手法や結果に対する考察など、さまざまな考え方のご指導をいただきました。また、本博士論文の審査をして頂きました上田 渉 教授、引地 史郎 教授、金 仁華 教授、岩倉 いずみ 教授に心から御礼申し上げます。

中性子回折測定を行うにあたり東京工業大学 八島 正知 教授、藤井 孝太郎 助教、DFT 計算を行うにあたり北陸先端科学技術大学院大学 前園 涼 教授および本郷 研太 准教授には多大なご助力を頂きました、深く感謝申し上げます。また、株式会社シマピコ 大島 一典 博士、触媒物質化学研究室 石川 理史 助教には触媒評価装置の使用手法や研究についての考えなどさまざまなノウハウを教えていただきました。さらに、研究室の先輩・同輩には日常生活の面で大変お世話になりました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

2023 年 1 月 12 日