

# Li 添加 MgO 表面における Methane の吸着に関する研究

(材料設計) 永田 恭子

## 【序】

MgO は、メタン酸化カップリングに有効な触媒であり、リチウムを添加することによって、目的生成物であるエチレンの選択性が向上することが知られている。表面における活性酸素が非常に重要な役割を果たしていると考えられ、Li 添加触媒においては $[Li^+-O^-]$ も活性点になっていると考えられる。同反応については数多くの研究がなされているが、反応の活性点、反応メカニズム、Li 添加濃度と反応の選択性の依存性等、解明すべき点は数多く残されている。そこで、MgO 表面、LiMgO 表面におけるメタンの解離反応およびカップリング反応によるエチレンの生成について調べ、エチレン生成の選択性と Li 添加濃度との関係について研究した。

## 【方法】

分子軌道計算には Gaussian 98 を用い、UHF レベルで行なった。基底関数は Mg 原子に $(11s5p) / [4s1p]$ 、Li に $(9s) / [3s]$ 、C、O に $(9s6p) / [2s2p]$ 、H に $(4s) / [2s]$ を用いた<sup>1)</sup>。

酸化物表面のモデルとしては  $Mg_9O_9$  クラスタを用い、LiMg<sub>8</sub>O<sub>9</sub> モデルとして  $Mg_9O_9$  クラスタ表面の 1 つの Mg 原子を Li に置換したモデルを用いた。また、添加濃度と選択性との関連性について調べるために 2、3 つの Mg を Li に置換した表面モデルとして、 $Li_2Mg_7O_9$ 、 $Li_3Mg_6O_9$  モデルを用いた。表面の緩和現象を考慮するために吸着種、クラスタとともに構造最適化を行った。

## 【結論】

まず、解離反応について種々の反応経路を仮定し検討した。 $Mg_9O_9$  モデルにおいては、まず Mg 上で分子状吸着し、 $CH_3-Mg(l)$  吸着種と  $H-O(l)$  吸着種を生成するパスの活性化エネルギー (22.1kcal/mol) が最も小さく、生成物も最安定 (54.1kcal/mol) であった。

LiMg<sub>8</sub>O<sub>9</sub> モデルにおいては O 原子上で C-H 結合の解離がエネルギーバリアゼロで起こり、O-H(l) 吸着種とメタンラジカルが生成した。また、メタンラジカルは気相中にある

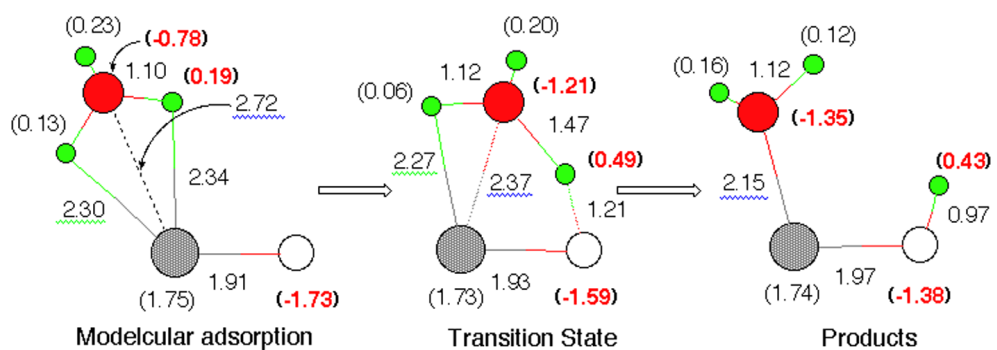


図 1、MgO 表面上における解離反応中のメタン分子の構造と電荷の変化。

(())内は電荷をあらわし、結合距離の単位は Å。)

よりも表面上の酸素原子上に吸着した方が 9.7kcal/mol 安定であった。また、解離反応は Li 原子に隣接する酸素原子よりも配位数のより少ない酸素原子上で起こりやすいこともわかった。LiMgO 表面にお

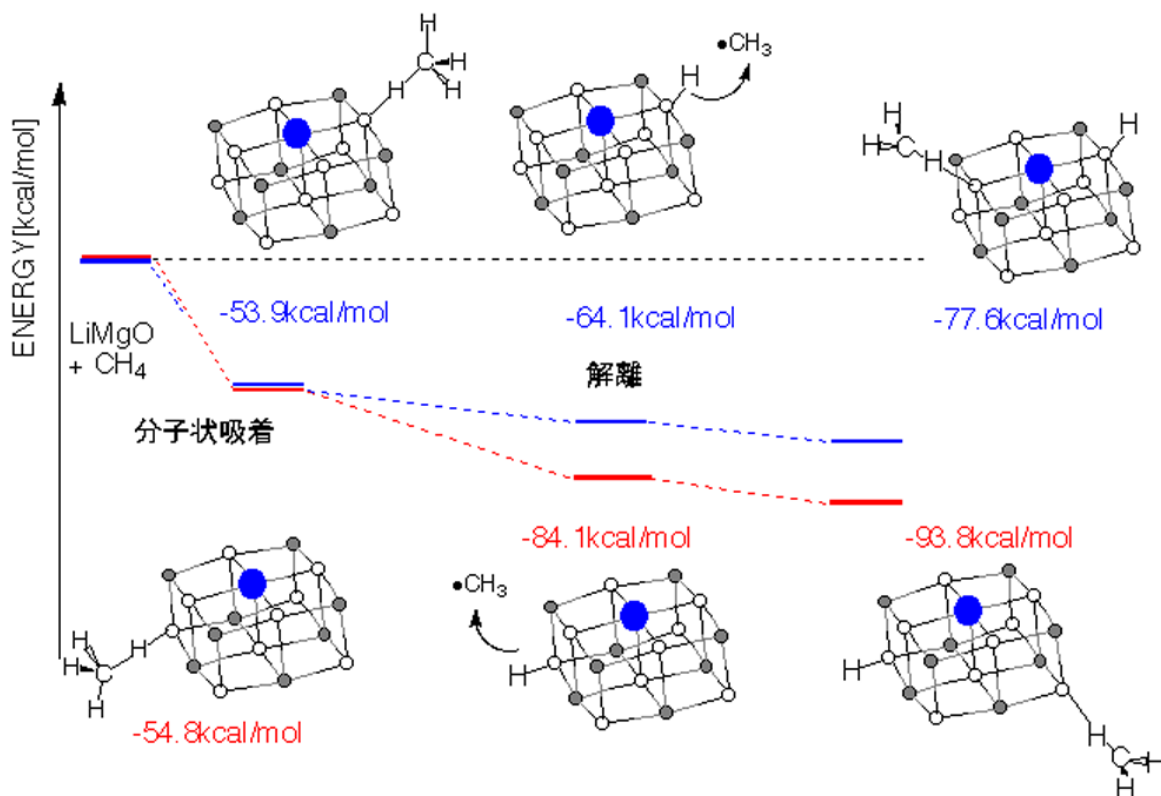
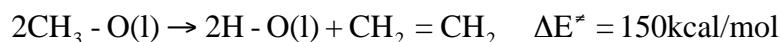


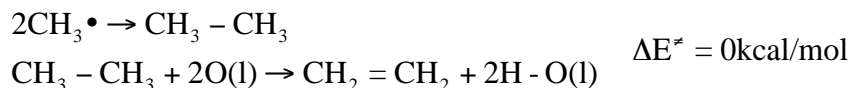
図 2、LiMgO 表面におけるメタンの解離反応

ける C-H 結合の解離において、活性化された $[Li^+-O^-]$ サイトが直接働くのではなく、全体のスピン状態が重要であると考えられる。

次に、LiMgO 表面におけるカップリング反応について調べた。2分子のメタンが表面で解離し、生成したメチルラジカルが表面の酸素原子上に吸着、続いて C-C 結合の生成と C-H 結合の解離が同時におこりエチレンが生成する機構を仮定した。結果、エネルギーバリアは約 150kcal/mol となった。



一方、2分子のメタンラジカルが C-C 結合を形成し、エタンを生成する場合、エネルギーバリアはゼロで反応は進む。



したがって、表面上で C-C 結合の生成と C-H 結合の解離が同時におこってエチレンが生成するのではなく、一旦、C-C 結合をつくってエタンを生成。その後再び表面に吸着し、C-H 結合が解離してエチレンが生成するという2段階の反応が起こっていると考えられる。反応の選択性の低さはこの機構によるものであると考えられる。

現在、エチレン生成の選択性と Li 添加濃度の関係について調べるため、 $Li_2Mg_7O_9$ 、 $Li_3Mg_6O_9$  モデル解離反応およびカップリング反応について検討中である。

<sup>1</sup>Huzinaga, S.; Andzelm, J.; Klobukowski, M.; Radzio-Andzelm, E.; Sakai, Y.; Tatewaki, H. In *Gaussian Basis Set for Molecular Calculations*; Elsevier: Newyork, 1984