

メタン酸化カップリング反応における NiO 触媒への Li 添加効果に関する 理論的研究

(環境材料設計) 室田 真実

1. 緒言

今、豊富な天然ガス資源の工業的活用が注目されている。メタンは天然ガス中に豊富に存在するが、他の炭化水素と比較して反応性が低いことから、工業用原料として利用しにくい面があり、多くがそのまま燃料として利用されているのが実状である。そこで触媒などを用い、メタンを単に燃料として利用するのではなく、より有用な炭化水素に変えて有効利用する C1 化学が研究されてきた。メタン酸化カップリング (OCM) 反応は C1 化学において重要であり、メタンから、エタンやエチレンのような貴重な炭化水素を得るための直接的な方法として有効である。

OCM 反応に対しては、酸化金属触媒がよく研究されてきた。強いルイス塩基である酸素アニオンを有する酸化マグネシウムは、酸素付加や異性化反応において有効な触媒であり、Li を添加した MgO は、高温下でメチル基からエタンを生成するための OCM 反応において非常に有効な触媒であると考えられてきた。Li 添加によって $[Li^{+}-O^{-}]$ 活性サイトが生成するメカニズムが提案されているが詳細は明らかでなく、反応性、選択性など課題が多く残されている。

近年、NiO に Li を添加した $LiNiO_2$ を用いる OCM 反応の定常活性における C_2 選択率が 60% 以上に達することが報告された。また XPS などによる研究では、NiO に Li を添加することによって O の 2p 軌道と Ni の 3d 軌道との相互作用における共有結合性が減少するという表面の電子状態変化が示され、OCM 反応の選択性と電子状態との関連性が示唆された¹⁾。触媒開発における研究では試行錯誤的な改質が行われることが多く、元素の添加や置換による電子状態変化と触媒活性、選択性との関連性の解明は非常に重要である。本研究ではさらに量子化学的手法を用いることにより、触媒活性や選択性向上と電子状態変化との関連性について、その詳細を明らかにし、より有効な触媒の分子設計を行うことを目的としている。

2. 計算方法

相関交換項に B3LYP、基底関数として Li, O に対しては 6-31G(d)、Ni に対しては LANL2DZ を使用した。

触媒のバルクおよび表面のモデルとしてクラスターモデル (Figure 1) を用い、周りに point charge をおいて拡張し、Madelung potential を模倣した。point charge の数は 12976 個とした。

point charge はクラスターモデルを 1 unit として、x, y, z 軸方向に一回りずつ大きくしたモデルを使用した。このとき、クラスターモデルを point charge の箱の中心に埋め込んだ bulk model と、クラスターモデルを point charge の箱の最も表面の中央に埋め込んだ surface model を使用した。本実験で用いた NiO bulk model と NiO surface model とを Figure 2 に示す。

また表面のクラスターモデルとしては、Figure 3 に示す末端を Ni で閉じた NiO-cap クラスターモデルと Ni, Li で閉じた $LiNiO_2$ -cap を用いた。

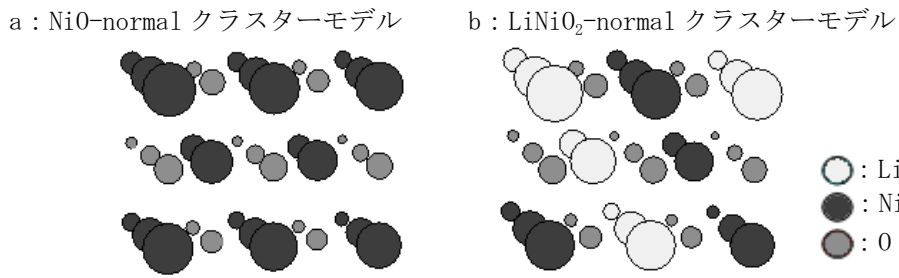


Figure 1. bulk と surface における電子状態変化を計算するために用いたクラスタモデル

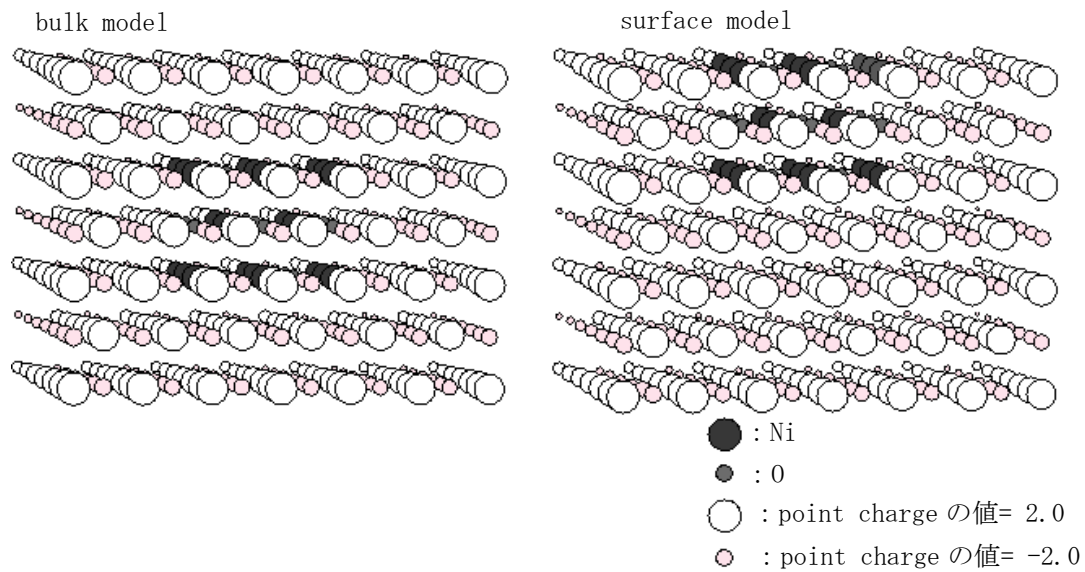


Figure 2. 本実験で使用した bulk model と surface model.

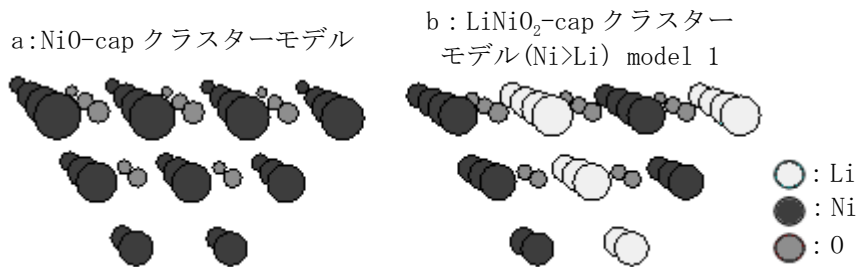


Figure 3. クラスタモデルの末端を Ni, Li で閉じた cap クラスタモデル

3. 結果と考察

3-1. 表面を切り出した場合の NiO に対する Li 添加による電子状態変化

表面を切り出すことによる電子状態変化、および Li 添加効果についての計算を行った。このとき、LiNiO₂の表面モデルを用いた計算では収束が得られなかった。収束しなかった原因として、クラスタのエッジ部分に酸素原子が存在することで、酸素原子の孤立電子対と point charge との間に相互作用が働いたためであると考えられる。この問題を解決するため、Figure 3 に示すクラスタのエッジ部分に酸素原子が位置しないモデルを仮定した。クラスタの末端部を Ni で閉じた NiO-cap、Ni, Li で閉じた LiNiO₂-cap を使用する。なお、LiNiO₂-cap においては、クラスタ内での原子数について Ni>Li と Ni<Li とが考えられるが、Ni<Li としたモデルでは計

算が収束しなかった。よって、 $\text{LiNiO}_2\text{-cap}$ のモデルとしては $\text{Ni}\gt\text{Li}$ を用いる。また、以下は $\text{LiNiO}_2\text{-cap}$ と省略して呼ぶ。

まずは表面を切り出すことによる電子状態変化を調べるために、 NiO についての bulk model と surface model との電子状態を比較した。両者の Ni-3d 軌道を比較すると、bulk model では HOMO から 6.61 kcal/mol 下方に存在していたのに対し、surface model では 22.86 kcal/mol であった。また、 $0\text{-}2p$ 軌道に注目すると、bulk モデルでは HOMO から 21.71 kcal/mol 下方に存在していたのに対し、surface モデルでは 14.02 kcal/mol であった。よって、バルクから表面を切り出すことにより Ni-3d 軌道は 16.25 kcal/mol 下がり、 $0\text{-}2p$ 軌道は 7.69 kcal/mol 上がったことが分かり、表面の格子酸素の活性の向上が期待される。

次に Li 添加クラスターによる触媒表面の電子状態変化を調べるために、モデルの末端を Ni 、 Li で閉じたモデルを用いて計算した NiO-cap 、 $\text{LiNiO}_2\text{-cap}$ についての状態密度図 (DOS) を求め Figure 4 に示す。DOS より、 NiO に Li を添加することにより全体の電子状態が変化し、 Ni-3d 軌道のエネルギーレベルが 0.04 [a. u.]=25.1 [kcal/mol] 下がることが分かった。

OCM 反応の律速段階であるメタンからの水素引き抜き反応においては表面の酸素原子の $2p$ 電子が重要であるとされていることから、表面上に存在する $0\text{-}2p$ 軌道のみを表した局所状態密度 (LDOS) を求め、DOS と LDOS との積分値を求め、比を得た。このことにより、フェルミレベル付近のバンドに占める表面上に存在する $0\text{-}2p$ 軌道の割合を見積もることができる。結果は、 NiO においては 0.018、 LiNiO_2 においては 0.028 となった。よって、 NiO に Li を添加することにより、表面上に存在する $0\text{-}2p$ 軌道は全軌道に対して 0.01 増加した。

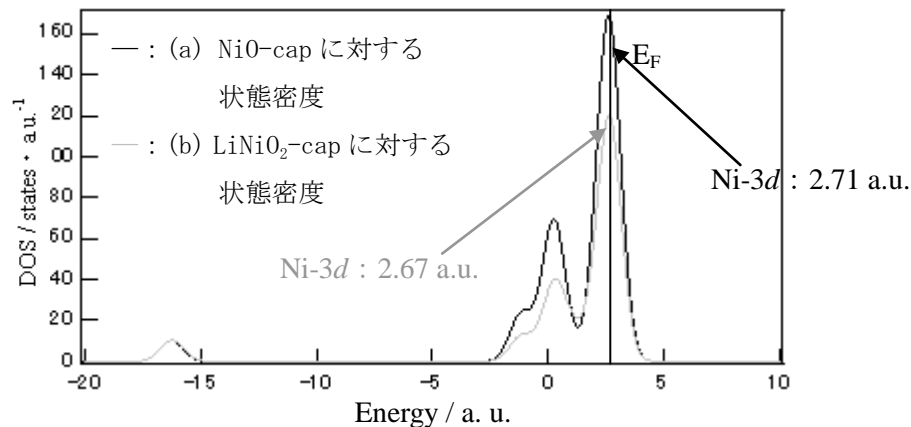


Figure 4. 表面を切り出したときの NiO 、 LiNiO_2 の状態密度図

以上のことより、 NiO に Li を添加することにより、OCM 反応に関与すると考えられている表面上に存在する $0\text{-}2p$ 軌道が増加することが分かった。さらに、DOS において Ni-3d 軌道のエネルギーレベルが下がっていることから、反応に関わるフェルミレベル前後における $0\text{-}2p$ 軌道と Ni-3d 軌道との相互作用が減少し、OCM 反応に作用する $0\text{-}2p$ の割合が増加したと示唆される。その結果、律速段階である格子酸素によるメタンからの水素引き抜き反応を促進し、かつエタンからの H の水素引き抜き反応によるエチレン生成を助けることから、メタン酸化カップリング反応における選択性が増加すると期待される。

3-2. Li 添加による触媒活性、および選択性との関係

つぎに、Li を添加することにより NiO に対するメタン吸着効果がどのように変化するのかを調べる。金属酸化物表面におけるメタン吸着はまず物理吸着し、続いて C-H 結合が切れると考えられる²⁾ことから、まず、結合の解離を考えない物理吸着について調べた。

メタン吸着に対する計算において、反応経路の計算は自由度が大きく計算コストが非常にかかる。そこで、まず point charge なしの一回り小さなクラスターを用い、多様な反応経路について検討した。なお、メタン分子については構造を固定して計算を行った。結果を Figure 5、Figure 6 に示す。メタンの吸着については様々なサイトに対してバイデンテイト型、ユニデンテイト型を仮定し計算を行った。

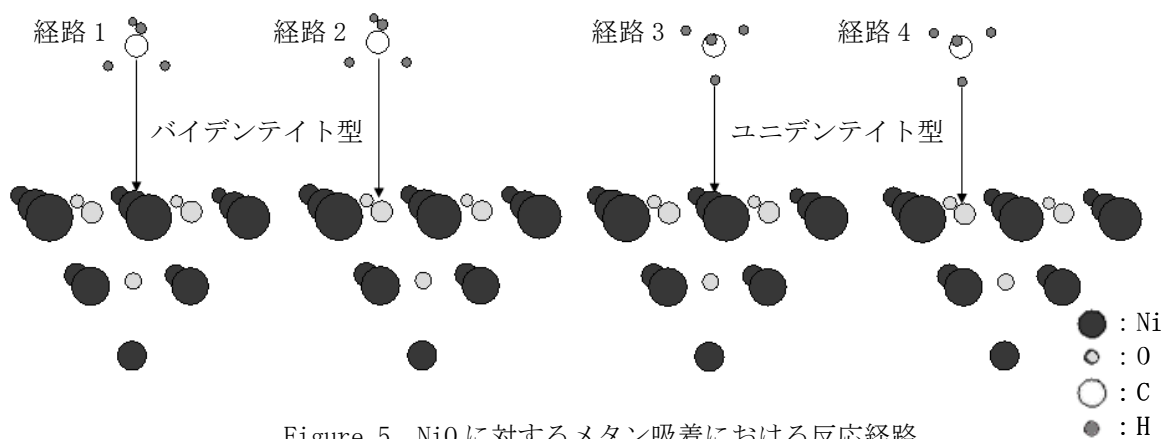


Figure 5. NiO に対するメタン吸着における反応経路

NiO において、NiO 中の Ni へのメタン分子の吸着におけるエネルギー変化は Figure 5 のようになった。Ni 原子上に対してメタン分子がバイデンテイト型およびユニデンテイト型両方で吸着安定化が見られ、それぞれ 4.6、0.9 kcal/mol の安定化であった。

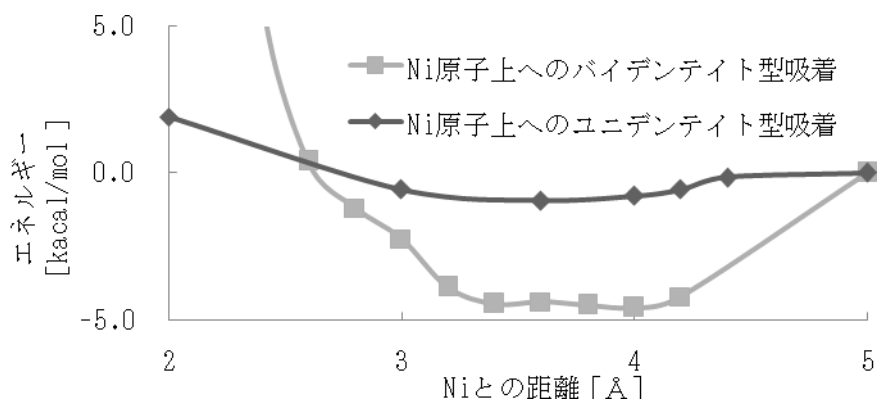


Figure 5. NiO 中の Ni へのメタン分子の吸着におけるエネルギー変化

LiNiO₂ において、LiNiO₂ 中の Ni、O に対してメタン分子をバイデンテイト型に近づけた場合には、吸着安定化は見られなかった。ユニデンテイト型については現在計算中である。

4. 参考文献

1. 宮崎隆文 et al., Li-Ni 系複合酸化物の薄膜化とメタン酸化カップリング反応
2. Isik Onal; Selim Senkan; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 4028-4032