

平成 30 年 5 月 10 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14046

研究課題名(和文) NO直接分解触媒との活性点構造の類似性に着目したメタン酸化カップリング触媒の開発

研究課題名(英文) Development of highly active catalysts for oxidative coupling of methane focusing on similarity with active sites of NO decomposition catalyst

研究代表者

羽田 政明 (Haneda, Masaaki)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70344140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：種々の方法により調製したY2O3触媒のNO直接分活性はメタン転化率とよく相関したが、C2(エタン/エチレン)収率との相関性は得られなかった。これは結晶構造やBET比表面積以外の目に見えない表面特性の違いによるものと推定された。そこで、NO直接分解に効果的なBa添加Y2O3触媒について詳細な検討を行ったところ、NO分解活性とC2収率に良好な相関性が得られ、両反応の活性点構造の類似性が明らかになった。触媒キャラクタリゼーションより、Ba<sup>2+</sup>イオンがY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>格子中のY<sup>3+</sup>と置換することにより電子供給サイトが創成され、O<sub>2</sub>活性化能が向上することにより触媒特性が向上したものと推察された。

研究成果の概要(英文)：Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by different method showed the activity for oxidative coupling of methane (OCM) and NO decomposition reactions. However, no good correlation between the C<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) yield for the OCM reaction and the NO decomposition activity was observed. To gain the knowledge concerning the similarity of active sites for both reactions, detail experiments were performed for Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. It was noteworthy that the order of the C<sub>2</sub> yield for the OCM reaction over Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different Ba loading was in good agreement with that for the NO decomposition, suggesting the similarity of the active sites for the OCM reaction and NO decomposition. XRD, FT-IR spectroscopy following methanol adsorption and <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O isotopic exchange reaction revealed that the essential role of Ba species is to create the electron donor sites via a substitution of Ba<sup>2+</sup> ions with Y<sup>3+</sup> ions in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lattice and then to promote the O<sub>2</sub> activation.

研究分野：触媒化学

キーワード：メタン酸化カップリング反応 NO直接分解反応 サステイナブルケミストリー 触媒機能解析 触媒調製 触媒・化学プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

天然ガスの主成分であるメタンはエネルギー源や化学原料として有効活用されている重要な天然資源である。近年のシェールガスの開発により、将来的にメタンの資源量として100~150年間は枯渇の心配がないとされ、優良な天然資源として確立されてきている。メタンを化学原料とするプロセスの中で、メタン酸化カップリング反応はメタンから直接C2化合物を合成する反応であり、長鎖炭化水素の直接転換につながる技術として1980年代以降、盛んに研究がなされてきた。これまでに多くの優れた触媒が報告されており(例えば、J.H. Lunsford, *Angew.Chem.Int. Ed.Engl.* 34 (1995) 970; K. Takanabe, *J.Jpn. Petrol.Inst.*, 55 (2012) 1; U. Zavyalova et al., *ChemCatChem* 3 (2011) 1935)、塩基性酸化物であるアルカリ土類酸化物を主体とした触媒の有効性が報告されている。また遷移金属とハロゲンの共ドープや異種金属の複合化による強塩基点創成による活性向上なども検討されてきており、メタン転化率、C2選択率が高い触媒も見出されている。ただし、これまでの検討はメタン活性化に着目した触媒改良が主流であり、更なる性能改良のためには新たな視点からの検討が必要である。

## 2. 研究の目的

メタン酸化カップリング反応においては触媒の塩基点の有効性が報告されているが、同様に塩基点が有効に作用する触媒反応の存在も知られている。例えば、NO直接分解反応は触媒表面に存在する酸素空孔が活性点として作用すると考えられてきたが(Y. Teraoka et al., *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 94 (1998) 1887)、アルカリやアルカリ土類など酸素空孔がなく、塩基性を示す触媒が高いNO直接分解活性を示すことを我々は明らかにしている(科研費基盤(B)(22350068): M. Haneda et al., *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 84 (2011) 1383; *J.Mol. Catal.A*, 383-384 (2014) 70; *Bull. Chem.Soc.Jpn.*, 88 (2015) 117)。このように、反応の種類が異なるにも関わらず、類似した触媒が高い活性を示すことは経験的にはよく知られている。また古くはBoreskovがメタンとNOの活性化に効果的な触媒には類似性があることを報告している(*Disc.Faraday Soc.*, 41 (1966) 263)。つまり、触媒活性点の構造と反応分子の活性化の関連性が科学的に整理できれば、絨毯爆撃的な触媒探索ではなく、触媒作用の原理・原則に基づいた触媒設計・触媒開発につながることを示唆される。

そこで本研究では、NO直接分解反応に活性な触媒はメタン酸化カップリング反応にも活性を示すのではないかと、また触媒活性点の機能を明らかにすれば、更なる活性向上に繋がるのではないかと考え、異種反応との活性点構造の類似性に着目した新しい視点からのメタン酸化カップリング触媒の開発を検討した。

## 3. 研究の方法

本研究では、まずNO直接分解反応とメタン酸化カップリング反応に活性を示すことが知られているY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒について、複数の方法により物理化学的特性が異なる触媒を調製し、NO直接分解活性とメタン酸化カップリング活性との関連性を検討した。その結果、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単独では明瞭な相関性が見られなかったことから、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にBaを担持した触媒を調製し、詳細な検討を実施した。以下に研究の方法をまとめる。

## (1) 触媒調製

(1-1) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒A. 沈殿法 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P))

所定量の硝酸イットリウム水溶液に10%アンモニア水を滴下することにより生成した沈殿を濾過・洗浄・乾燥後、空气中、600°Cで5時間焼成してY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)を調製した。

B. 逆沈殿法 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(RP))

10%アンモニア水に所定量の硝酸イットリウム水溶液を滴下することにより生成した沈殿を濾過・洗浄・乾燥後、空气中、600°Cで5時間焼成してY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(RP)を調製した。

C. 均一沈殿法 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HP))

所定量の硝酸イットリウム水溶液に尿素水溶液を加え、90°Cで24時間攪拌することにより生成した沈殿を濾過・洗浄・乾燥後、空气中、600°Cで5時間焼成してY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HP)を調製した。

D. 水熱法 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HT))

所定量の硝酸イットリウムとオレイン酸カリウムの混合水溶液に10%アンモニア水を滴下することにより得られた溶液をテフロン容器に移し、200°Cで48時間オートクレーブ中で処理した。得られた沈殿を遠心分離器により捕集・洗浄し、80°Cで乾燥後、空气中、600°Cで5時間焼成してY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HT)を調製した。

(1-2) Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)触媒

上記、A.沈殿法により調製したY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)に所定量の硝酸バリウム水溶液を含浸・乾燥後、空气中、600°Cで5時間焼成することによりBa/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)を調製した。Ba担持量は0.5~15wt%とした。

## (2) 触媒キャラクターゼーション

調製した触媒について、XRDによる構造解析(Rigaku MiniFlex, CuKα, 30kV, 15mA)、およびBET法による比表面積測定を行った(BELSORP mini-II)。Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)表面のY<sup>3+</sup>イオンの配位状態を観察するため、メタノール吸着種のFT-IR測定を行った。ディスク状に成型(20mg・cm<sup>-2</sup>)したサンプルをIRセル内で前処理(600°Cでの酸化処理⇒真空排気処理)を行い、室温で0.67kPaのメタノール蒸気を吸着・排気した後にFT-IRスペクトルを測定した(JASCO FT/IR 4200, 4cm<sup>-1</sup>分解能)。

### (3) 触媒活性評価

#### (3-1) メタン酸化カップリング反応

所定量の触媒 (0.1g) を石英製反応管に充填し、前処理として He 流通下、650°C で 2 時間の処理を行った。その後、反応ガス (44.4% CH<sub>4</sub>/11.1% O<sub>2</sub>/He, 45cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>) に切り替え、650~750°C まで 50°C 間隔で昇温し、各温度において定常活性を測定した。生成物はガスクロマトグラフ (Shimadzu GC-2014ATTF、TCD×2、FID) で定量した。

#### (3-2) NO 直接分解反応

所定量の触媒 (0.1g) を石英製反応管に充填し、前処理として He 流通下、650°C で 2 時間の処理を行った。その後、反応ガス (1% NO/He, 50cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>) に切り替え、600~800°C まで 50°C 間隔で昇温し、各温度において定常活性を測定した。生成物はガスクロマトグラフ (Shimadzu GC-2014ATTF、TCD×2、FID) で定量した。

## 4. 研究成果

### (1) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒のメタン酸化カップリング活性

図 1 に種々の方法で調製した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の XRD パターンを示す。いずれの Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> においても立方晶 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に帰属できるピークのみが観察され、結晶構造の違いは見られなかった。しかし、図 1 から明らかなように、ピーク幅が調製方法により大きく異なっている。これは Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶子径が異なることを示す結果であり、表 1 にまとめたように水熱法で調製した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HT) が最も小さい結晶子から構成されていることがわかった。

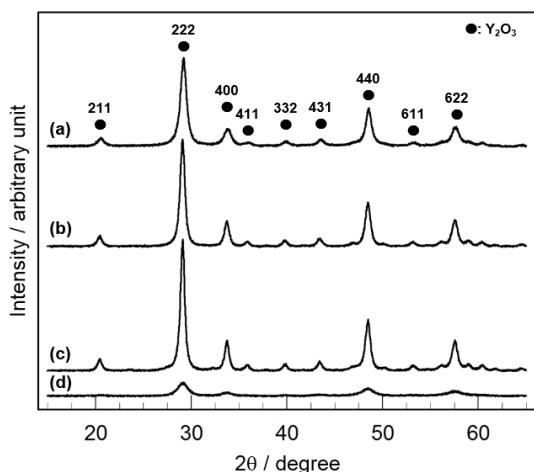


図 1 種々の方法で調製した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の XRD パターン : (a) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(b) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(RP)、(c) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HP)、(d) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HT)

表 1 には各 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の BET 比表面積もまとめるが、調製方法により大きく異なり、沈殿法で調製した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P) が最も高い BET 比表面積を示した。一般的に、粒子を構成する結晶子が小さいほど比表面積は大きくなることが知られている。しかし、表 1 から明らかなように、結晶子が最も小さい Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HT) の BET

比表面積は結晶子が大きい Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P) と比較して小さい。表 1 には結晶子径から球状粒子を仮定して算出した比表面積も示す。沈殿法および逆沈殿法で調製した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(RP) では BET 比表面積と比較的に近い値が得られたが、均一沈殿法や水熱法で調製した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HP)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HT) では結晶子径から算出した比表面積の方が実測の BET 比表面積よりも高くなった。これは Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HP)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HT) では粒子を構成する結晶子は小さいものの、粒子が凝集することで細孔構造が破壊されたためと推察される。

表 1 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の結晶子径と比表面積

	結晶子径 <sup>a</sup> (nm)	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	計算比表面積 <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	10.6	76.7	93.8
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (RP)	13.5	51.4	73.6
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (HP)	13.4	18.7	74.2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (HT)	6.04	61.6	164.6

<sup>a</sup> 図 1 の XRD パターンにおいて 2θ=29.5° の (222) 面に帰属されるピークから Scherrer の式より算出した値

<sup>b</sup> 結晶子径から球状粒子を仮定 (S=5/(ρ·d)、ρ: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の密度 (5.03g·cm<sup>-3</sup>)、d: 結晶子径) して算出した値より

図 2(A)~(C) には各 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒について評価したメタン酸化カップリング反応の結果をまとめる。メタン転化率 (図 2(A))、C<sub>2</sub> 選択率 (図 2(B))、C<sub>2</sub> 収率 (図 2(C)) とも反応温度とともに直線的に向上する傾向が見られ、従来の報告と一致して、高温ほどメタン酸化カップリング反応が進行することがわかった。また Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の活性は調製方法により異なり、沈殿法で調製した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P) が最も高いメタン転化率を示し、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P) > Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HT) ≈ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(RP) > Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HP) の順序で低下した。これ

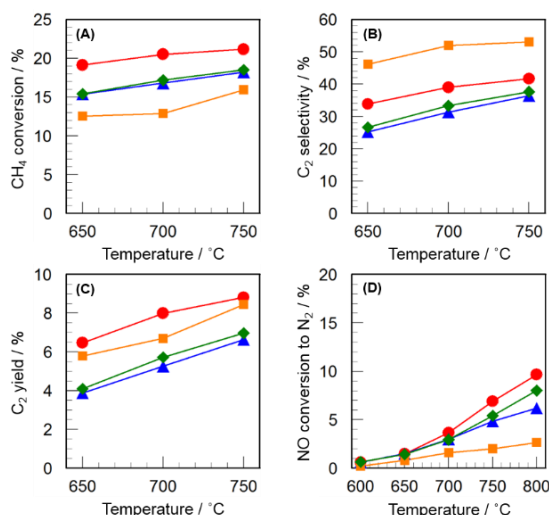


図 2 種々の方法で調製した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒のメタン酸化カップリング活性と NO 直接分解活性: (A) メタン転化率、(B) C<sub>2</sub> 選択率、(C) C<sub>2</sub> 収率、(D) N<sub>2</sub> 転化率: (●) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(▲) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(RP)、(■) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HP)、(◆) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HT)

は BET 比表面積とよく一致しており、メタンの活性化には比表面積が重要なファクターであると考えられる。一方、メタン酸化カップリング反応で重要な指標である C2 選択率および C2 収率は BET 比表面積とは一致しておらず、活性支配因子は BET 比表面積ではないことを示唆している。

図 2(D)には NO 直接分解反応の結果を示すが、大変興味深いことに、その活性序列はメタン転化率と非常によく一致した。Boreskov の報告と一致し、メタンと NO の活性化には類似性があると考えられる。しかし、NO 直接分解活性と C2 選択率、C2 収率には良好な相関性が認められなかった。結晶構造や BET 比表面積以外の目に見えない表面特性が、活性化されたメタンからのエタン/エチレン生成プロセスに寄与しているものと推察される。

## (2) Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)触媒のメタン酸化カップリング活性

結晶構造が同じ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>においても C2 収率を支配する要因を明らかにできなかったことから、沈殿法で調製した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)への Ba 添加効果を検討した。Ba 添加により NO 直接分解活性が向上することは我々が既に報告しており、またメタン酸化カップリング活性の向上も報告されている (M.P. Kaminsky et al., *J.Catal.*, (1992) 16)。

表 2 Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)触媒の比表面積と結晶子径

	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	結晶子径 (nm)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	76.7	10.6
Ba(0.5)/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	77.4	11.1
Ba(1)/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	57.7	12.8
Ba(5)/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	59.3	15.7
Ba(10)/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	31.3	22.6
Ba(15)/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	22.8	25.0

表 2 には Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)触媒の BET 比表面積をまとめる。表から明らかなように、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)への Ba 担持により、BET 比表面積は単調に低下することがわかった。図 3(A)には調製した Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)触媒の XRD パターンを示す。立方晶 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に帰属できるピークに加え、Ba 担持量が 5wt% 以上では BaCO<sub>3</sub> に帰属されるピークが観察された。Ba 担持量が低い領域では XRD による検出限界と考えられることから、Ba 種は担持量に関係なく BaCO<sub>3</sub> として分散担持されているようである。表 2 には Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(222) に帰属されるピークについて Scherrer 式により算出した結晶子径もまとめる。BET 比表面積と一致して、Ba 担持量とともに結晶子径の増大が見られた。このことより、Ba 種が Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の細孔を閉塞しているのではなく、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の凝集が Ba によって起こっているものと推察される。

図 3(B)には、2θ=28.0~30.5°の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(222)に帰属されるピーク域を拡大した結果を示す。図から明らかなように Ba を少量 (0.5wt%) 添

加することにより XRD ピークの低角度側へのシフトが見られた。また Ba 担持量が 5wt% 以上では更なるピークシフトは観察されなかった。Y<sup>3+</sup>のイオン半径が 0.09nm、Ba<sup>2+</sup>のイオン半径が 0.135nm であることを考えると、Ba 添加により観察されたピークシフトは、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 格子中の Y<sup>3+</sup>イオンの一部が Ba<sup>2+</sup>によって置換されていることを示唆する結果である。

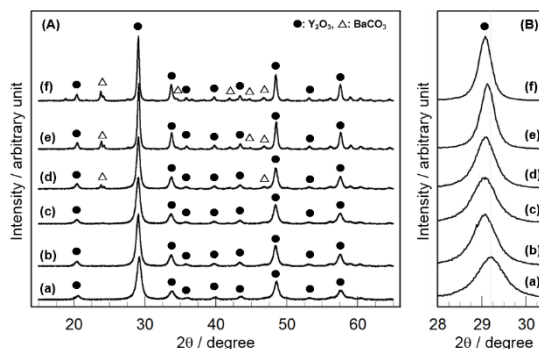


図 3 Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)触媒の XRD パターン : (a) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(b) Ba(0.5)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(c) Ba(1)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(d) Ba(5)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(e) Ba(10)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(f) Ba(15)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)

図 4(D)には Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)触媒の NO 直接分解反応の結果を示す。既報と一致し、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>への Ba 添加により NO 直接分解活性が向上し、5~10wt%の Ba 担持率で最も高い活性が達成された。NO 直接分解反応の活性序列は、図 4(A)に示したメタン酸化カップリング反応におけるメタン転化率ともよく一致しており、上述した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単独触媒の場合と同様に、Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒においてもメタンと NO の活性化の類似性が認められた。さらに特筆すべき点として

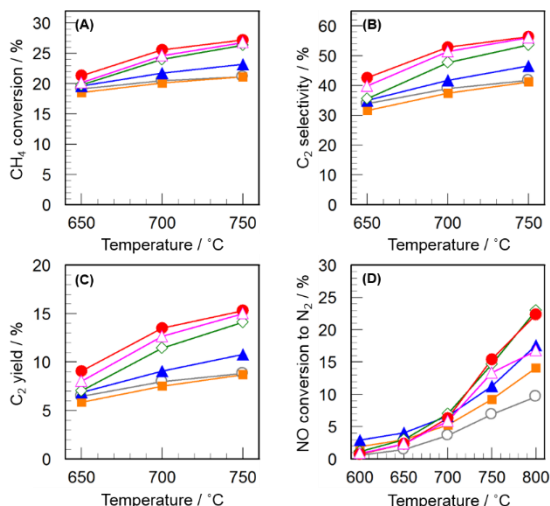


図 4 Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)触媒のメタン酸化カップリング活性と NO 直接分解活性 : (A) メタン転化率、(B) C2 選択率、(C) C2 収率、(D) N<sub>2</sub> 転化率 : (○) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(■) Ba(0.5)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(▲) Ba(1)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(◇) Ba(5)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(●) Ba(10)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(△) Ba(15)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)

は、Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では NO 直接分解活性と C2 選択率・C2 収率との間に良好な相関性が得られたことである (図 5)。XRD 測定より、Ba 種の化学状態は担持量によらず同じであること (BaCO<sub>3</sub>)、また Ba の一部が Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に固溶していることが明らかになったことから、Ba-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面が活性点として関与しているものと推察される。

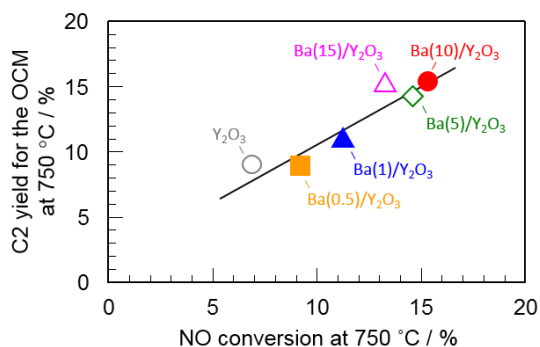


図 5 Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)触媒のメタン酸化カップリング活性と NO 直接分解活性との相関性

活性点構造に関する知見として Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の表面状態を観察するため吸着メタノール種の IR 測定を行った。図 6 には室温で吸着させたメタノール蒸気を真空排気した後に測定した IR スペクトルを示す。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)では 1082 cm<sup>-1</sup> のピークに加え、1106cm<sup>-1</sup> と 1050cm<sup>-1</sup> にショルダーピークが観察された。酸化物表面にメタノール蒸気を暴露すると、メトキシ (CH<sub>3</sub>O) 種として吸着することが知られている。研究例が多く、かつ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と結晶構造が類似している CeO<sub>2</sub> の報告 (例えば、A. Badri et al., *J.Chem.Soc., Farady Trans.*, 93 (1997) 1159) を参考にすると、1106、1082、1050cm<sup>-1</sup> のピークはそれぞれ Y<sup>3+</sup> サイトに linear 状に吸着した CH<sub>3</sub>O 種、酸素空孔と隣接した Y<sup>3+</sup> サイトに bridge 状に吸着した CH<sub>3</sub>O 種、Y<sup>3+</sup> サイトに bridge 状に吸着した CH<sub>3</sub>O 種に帰属することができる。図 6 から明らかなように、Ba の添加により linear 状に吸着した CH<sub>3</sub>O 種による 1106cm<sup>-1</sup> のピークが消失し、また僅かではあるが 1082cm<sup>-1</sup> ピークの低波数側へのシフトが観察された。XRD の結果を考慮すると、Ba の一部が Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に固溶することにより電子供与性を有するサイトが生成したものと推察される。

メタン酸化カップリング反応における重要なステップの一つは酸素種の活性化である。活性化された酸素種がメタンを活性化することでメチルラジカル (CH<sub>3</sub>·) 種が生成し、これが 2 量化することでエタン/エチレンが生成する。Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面における電子供与サイトの生成は酸素を効果的に活性化できることが期待される。そこで Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の酸素活性化能を評価するため <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O 同位体交換反応を実施した。代表例として、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P) と Ba(10)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P) について測定した <sup>16</sup>O<sub>2</sub>、<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O、

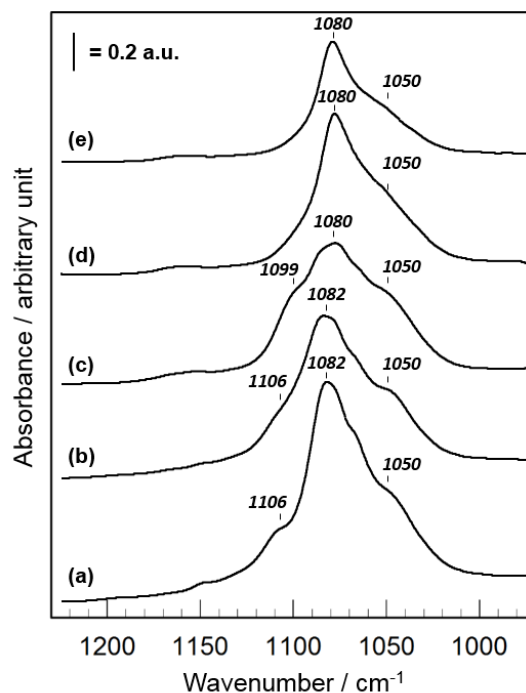


図 6 Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)触媒上に吸着したメトキシ (CH<sub>3</sub>O) 種の IR スペクトル: (a) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(b) Ba(0.5)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(c) Ba(1)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(d) Ba(5)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(e) Ba(10)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)、(f) Ba(15)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)

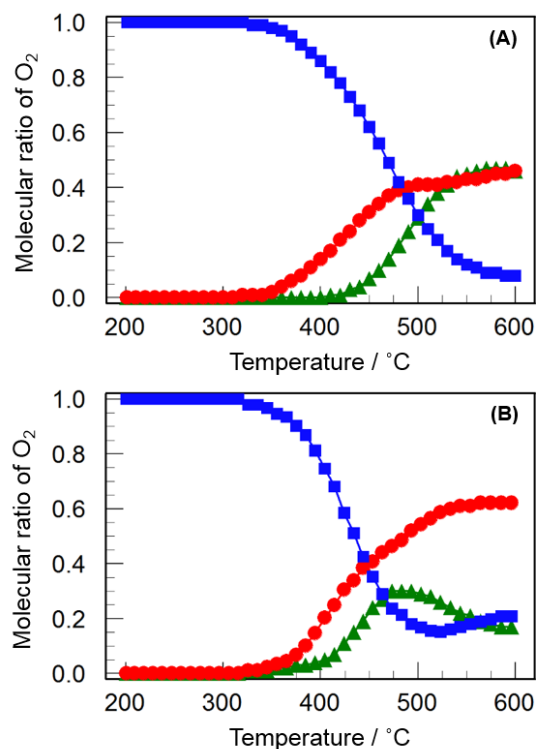


図 7 (A) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (P)、(B) Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(P)触媒上での <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O 同位体交換反応における <sup>16</sup>O<sub>2</sub> (▲)、<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O (●)、<sup>18</sup>O<sub>2</sub> (■) の温度プロファイル

$^{18}\text{O}_2$  の温度プロファイルを図 7 に示す。いずれの触媒においても、 $350^\circ\text{C}$  以上の温度域で  $^{18}\text{O}_2$  の減少と  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  の生成が同時に見られた。 $400^\circ\text{C}$  以上になると  $^{16}\text{O}_2$  が生成した。このような挙動は価数変化をとらない酸化物でよく見られる現象であり、”simple hetero-exchange mechanism” ( $^{18}\text{O}_2(\text{g}) + ^{16}\text{O}(\text{s}) \rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O}(\text{g}) + ^{18}\text{O}(\text{s})$ ) で説明される。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  への Ba 添加による酸素活性化メカニズムへの影響は小さいようである。しかし、図 7 から明らかのように  $\text{Ba}(10)/\text{Y}_2\text{O}_3(\text{P})$  では  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と比較して低温で  $^{16}\text{O}_2$  の生成が見られたことから、Ba 中の酸素種も活性化に寄与することが考えられる。

そこで Ba 担持量の異なる  $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3(\text{P})$  触媒について測定した  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  と  $^{18}\text{O}_2$  の温度プロファイルを図 8 に示す。図から明らかのように、Ba 担持量が高くなるとともに  $^{18}\text{O}_2$  の減少と  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  の生成が生じる温度域が低温側にシフトした。これは Ba により酸素活性化能が向上したことを示唆する結果である。また Ba 担持量が 15wt% 以上では酸素活性化能の更なる向上は見られず、10wt% 程度が最適な Ba 担持量であると考えられる。このような Ba 担持量依存性は、メタン酸化カップリング活性と非常によく一致している。したがって、メタン酸化カップリング反応における Ba の役割は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  と固溶することにより酸素供給サイトを創成し、酸素の活性化能を向上させることにあることが明らかとなった。

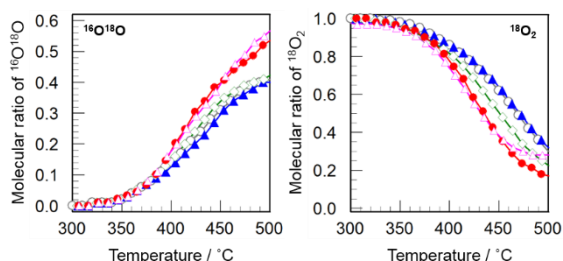


図 8  $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3(\text{P})$  触媒上での  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  同位体交換反応における  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  と  $^{18}\text{O}_2$  の温度プロファイル：(○)  $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{P})$ 、(■)  $\text{Ba}(0.5)/\text{Y}_2\text{O}_3(\text{P})$ 、(▲)  $\text{Ba}(1)/\text{Y}_2\text{O}_3(\text{P})$ 、(◇)  $\text{Ba}(5)/\text{Y}_2\text{O}_3(\text{P})$ 、(●)  $\text{Ba}(10)/\text{Y}_2\text{O}_3(\text{P})$ 、(△)  $\text{Ba}(15)/\text{Y}_2\text{O}_3(\text{P})$

以上、本研究を実施することにより以下のことを明らかにすることができた。

- ①  $\text{Y}_2\text{O}_3$  触媒において NO 直接分解活性とメタン転化率には良好な相関性が見られ、NO とメタンの活性化においては活性点構造の類似性が明らかとなった。しかし、C2 収率との相関性は得られなかった。
- ②  $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$  触媒では、NO 直接分解活性と C2 収率の間に良好な相関性が見られた。本研究のコンセプトであるメタン酸化カップリング反応と NO 直接分解反応の活性点構造の類似性を明らかにすることができた。
- ③  $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$  触媒上でのメタン酸化カップリ

ング反応における Ba の役割は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  と固溶することにより酸素供給サイトを創成し、酸素の活性化能を向上させることにあることを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 羽田政明、田中真実、土井泰幸、Nicolas Bion, Oxidative coupling of methane over Ba-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  catalyst – Similarity with active site for direct decomposition of NO、Molecular Catalysis、to be submitted.

[学会発表] (計 5 件)

- ① 田中真実、土井泰幸、羽田政明、メタン酸化カップリング反応における酸化イットリウム触媒へのバリウムの添加効果、第 118 回触媒討論会、2016 年 9 月 22 日 (岩手大学)
- ② 田中真実、桂川侑也、土井泰幸、羽田政明、活性点構造の類似性に着目した NO 直接分解触媒のメタン酸化カップリング反応への展開、第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2016 年 11 月 5 日 (豊橋技術科学大学)
- ③ 桂川侑也、田中真実、羽田政明、メタン酸化カップリング反応における酸化イットリウム触媒への酸化セリウムの添加効果、第 22 回 JPIJS ポスターセッション、2017 年 5 月 22 日 (東京)
- ④ 桂川侑也、羽田政明、セリウム-イットリウム複合酸化物の酸素種の反応性とメタン酸化カップリング活性、日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム、2017 年 9 月 20 日 (神戸大学)
- ⑤ 桂川侑也、羽田政明、酸化セリウムをナノ分散した酸化イットリウム上でのメタン酸化カップリング、第 56 回セラミックス基礎科学討論会、2018 年 1 月 12 日 (つくば)

[その他]

ホームページ等

<http://www.crl.nitech.ac.jp/env/reserach.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

羽田 政明 (HANEDA, Masaaki)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：70344140