

酸化マグネシウム触媒上における C₁ ケミストリー

——エネルギー及び環境問題の解決に向けて——

伊藤 朋恭*, 田代 敏彦**

要 約

現在、エネルギー問題と環境問題は、人類の未来にとって深刻な問題となっている。そんな中で、エネルギー問題の解決に向けて新しく生まれたのが、「C₁ ケミストリー」である。「C₁ ケミストリー」では、一酸化炭素やメタンを出発原料として石油成分を合成できる他、多彩な化学物質を合成することが可能である。また、一酸化炭素は大気汚染物質の1つであり、これが化学工業原料として利用価値を持つならば、環境問題の解決に向けての一助ともなるであろう。そして、それらから多様な物質を合成可能にしてくれるのが触媒である。その触媒の中で、酸化マグネシウムは先に挙げた一酸化炭素とメタンの両方の物質と相互作用が可能であり、有用な物質が生成可能であることが知られている。エネルギー、及び環境問題の解決において、酸化マグネシウムは大きな役割を果たすと思われる。

1. はじめに

現在我々は、人類全体として考えて行かねばならない問題をたくさん抱えている。そのなかでエネルギー問題及び環境問題は最近特に関心を集めている。この2つはいわゆる「原因」と「結果」の関係にあり、切り放して考えることはできない。現在我々はエネルギー源のほとんどを石油に依存している。しかし石油は化学工業原料としても重要な資源であり限りがあることを考えると、エネルギー源として単に燃やして消費してしまうには

あまりにも惜しいものである。しかも燃やすことによって発生する気体が地球温暖化や酸性雨等の問題を引き起こすとなると、エネルギー源としてこのまま使い続けることにも問題がある。代替エネルギーの研究は盛んに行なわれているが、どれをとっても石油依存の現体制から完全に脱却できるまでには至っていない。また、完全に脱却できるものが見つかったとしても、それに切り替えるためには相当の時間を要するものと思われる。そ

* 大妻女子大学 社会情報学部, 教授

** 東京都八王子工業高等学校定時制課程化学科, 教諭

の過渡期を乗り越えていくために、代替エネルギーの開発と並行して、石油と同等の化学工業原料を開発・確保することが必要である。石油は炭素化合物であるが、石油以外に可採埋蔵量の多い炭素資源には石炭と天然ガス（メタン）がある。これらのものからどうにかして石油と類似の化合物を合成できないだろうか？ 表題に掲げられた「C₁（シーワン）ケミストリー」とはこのような発想から生まれた新しい化学である。

「C₁ケミストリー」の基本となる物質は一酸化炭素と水素である。その一酸化炭素は、石炭やメタンを高温で水と反応させると得られる。図1¹⁾には一酸化炭素（及び水素）から得られる多様な化合物を示した。一酸化炭素は環境汚染物質のひとつになっているが、種々の発生源からの一酸化炭素を大気中に放出することなしに「C₁ケミストリー」の原料とすることができるならば大きなメ

リットとなるだろう。それではなぜ、一酸化炭素からこのような複雑な化合物が工業的な規模で合成可能なのであろうか。それを実現しているのが「触媒」である。触媒とは特定の化学反応が起こり易くなるように作用する物質のことであるが、名前を聞いただけでは身近には感じられないこの物質も、裏を返せば我々の生活のほとんどを支えていると言っても過言ではない。いわゆる「化学製品」と呼ばれているもののほとんどは触媒のお世話になっている。また、家庭用の石油ファンヒーターや自動車のマフラーにも触媒が組み込まれていて、排ガス中に含まれる窒素酸化物などの有害物質を無害な物質に変えている。触媒がなぜそのような作用を示すのかという問題は、究極的には反応分子と触媒との相互作用に行き着くことになるが、未だに不明な点も多く大変興味深い問題を含んでいる。そこで本稿では、我々がこれまで

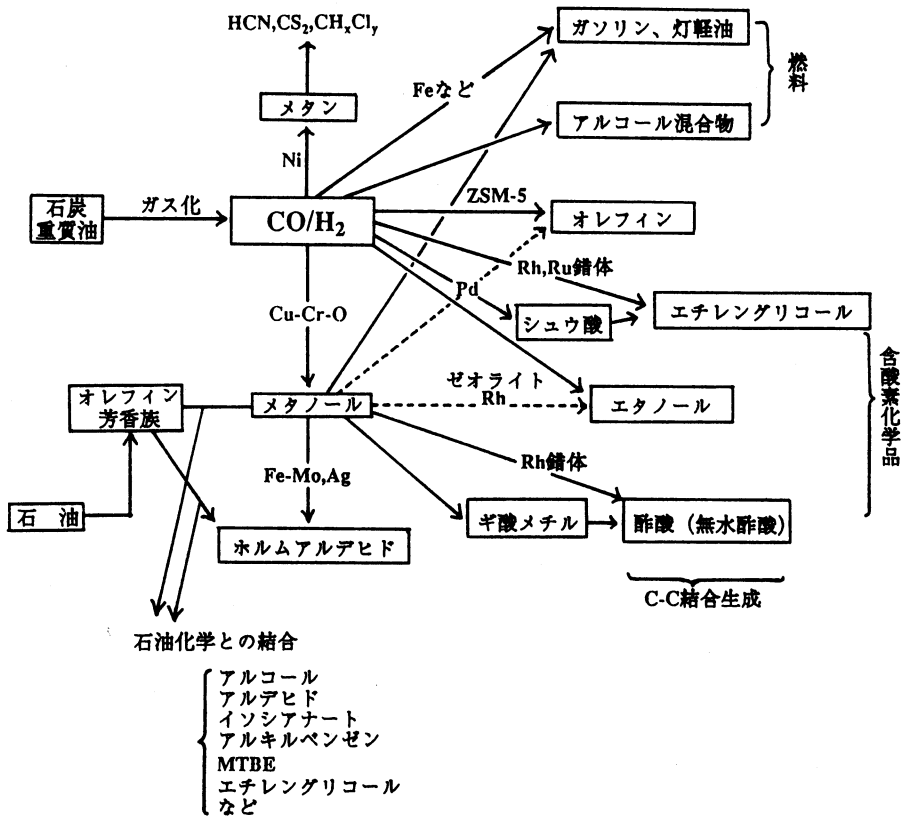


図1. C₁化学の体系と触媒

に得た酸化マグネシウム触媒での結果を中心に、「 C_1 ケミストリー」の出発物質である一酸化炭素と、天然ガスとして豊富に存在するメタンという2つの分子について、触媒表面と分子との相互作用という観点から考察する。この2つの物質に関する触媒作用は、環境問題及びエネルギー問題の解決に大きく関わってくる。なお、「 C_1 ケミストリー」の詳しい内容については成書¹⁾を参照されたい。

2. 触媒としての酸化マグネシウム

2.1 触媒と表面

触媒を大まかに2つに分類すると、均一系で使われる均一系触媒と不均一系で使われる不均一系触媒に分けることができる。不均一系触媒では、触媒自身と反応物質の相が異なっており、お互いが接する所はその界面ということになる。一般に不均一系触媒は固体であり、触媒反応は固体表面で起こっている。このことは、固体表面上で起こる触媒反応の反応速度が、その表面積に大きく依存するという事実からも明らかである。このような触媒反応を理解するには、まず固体表面の性質を知ることが重要となる。固体表面の性質を評価する立場として、表面の持つ性質をもととその固体自身が持っている性質に帰する場合と、表面に特有の性質に帰する場合がある。前者は遷移金属触媒でのd-バンド理論²⁾に代表され、後者は、固体表面は不均質であり、表面のごく限られた部分のみが触媒活性を示すというTaylorの活性中心説³⁾に基づく。それでは実際に、表面のどのような場所が触媒作用を示すのかを、酸化マグネシウムを例に解説する。

2.2 酸化マグネシウムの表面

酸化マグネシウムは典型的なイオン結晶であり、融点まで岩塩型構造という1つの結晶相しか持たず組成も一定であることから、表面に関して良い研究対象となっている。室温で空気中におかれた酸化マグネシウムは、吸着した水蒸気や二酸化炭素で表面が覆われており、触媒作用を全く示さな

い。しかし、この後真空中で排気しながら加熱していくと、吸着していた物質がしだいに脱離して裸の表面が露出し、触媒活性を示すようになる。この加熱排気処理を行なった温度は前処理温度と呼ばれ、その触媒の活性を示す重要な因子の1つである。

図2には、加熱排気によって表れる酸化マグネシウム実在表面の模式図を示した。理想的な結晶は別として、実際に使われる粉末結晶はこのような「でこぼこ」した表面を持っていると考えられる。この表面に存在するイオンと、内部(バルク)に存在するイオンとの違いを自分の回りに存在するイオンの数で分類することができる。酸化マグネシウムの場合、バルクに存在するイオンでは自分の回りに6つのイオンが存在し、これを6配位と呼ぶ。このように考えると平らな表面に存在するイオンは5配位となり、稜(edge)に存在するイオンは4配位、角(corner)に存在するイオンは3配位となる。今後このようなバルクのイオンより配位数の小さいイオンのことを配位不飽和イオンと呼ぶ。また5配位、4配位、3配位をそれぞれ5C、4C、3Cと記述し、これらを総括してLC (low coordination) とする。配位不飽和イオンの存在は、実験的には紫外・可視部拡散反射スペクトル³⁾ やフォトルミネッセンス⁴⁾ の測定によ

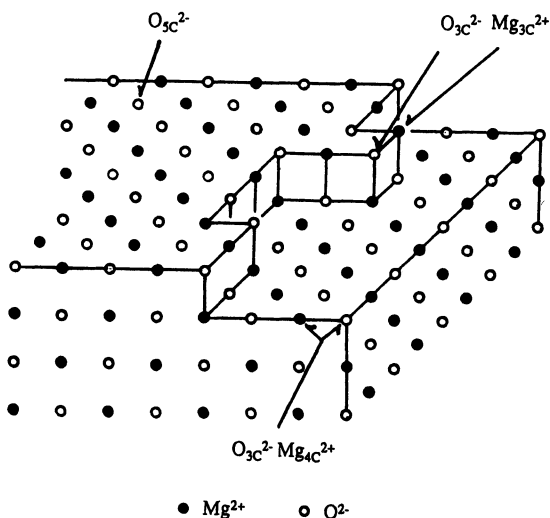


図2. 実在酸化マグネシウム (MgO) 表面の模式図

て確認されており、また表面に拡張したマーデルング法による計算^{5),6)}によっても裏付けられている。これら配位不飽和イオンは前処理温度がある程度高くないと表れないことから、触媒反応にはこれら配位不飽和イオンが関わっていることがうかがえる。次に、実際にこれら配位不飽和イオンがどのように触媒反応に関わってくるかについて述べる。

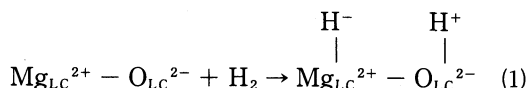
2.3 配位不飽和イオンと化学吸着

触媒反応は大まかに分けて、(1)反応物質の触媒表面への化学吸着、(2)触媒表面での反応物質どうしの接触、(3)新たな化学結合の生成、(4)生成物質の脱離というステップで進行する。どのステップも触媒反応を円滑に進行させるためには重要であるが、(1)の化学吸着のステップが第1の鍵を握っている。

酸化マグネシウム (MgO) は塩基性触媒として、その塩基性が以前から注目されていた。Cordischi ら⁷⁾ は、ニトロベンゼンが MgO 表面から一電子供与を受けてアニオンラジカルとして吸着することに着目し、このアニオンラジカルが生成可能な電子供与サイトは表面の配位不飽和な酸素イオン (O_{LC}^{2-}) であると結論した。ニトロベンゼン以外にピリジン、p-ベンゾキノン、ベンゾフェノン、ナフタレンなどがアニオンラジカルを生成することが報告されている⁸⁾。

MgO の持つ塩基性は水素との親和性 (ブレンステッド塩基性) にも見られ、水素の関与する反応に高活性を示すことも知られている。Boudart ら⁹⁾ は液体窒素温度 (-196°C) において水素 (H_2) - 重水素 (D_2) 交換反応が進行することを見いだした。このことは、 -196°C においても MgO 上で結合の切断が起こることを示している。しかし、この当時はまだ配位不飽和という考え方は認識されておらず、水素分子の結合の切断を含むこの反応は、前処理によって生じる表面の特殊な欠陥によって説明されていた。しかし表面での配位不飽和イオンの存在が明らかになり^{3),4)}、Coluccia ら¹⁰⁾ は水素吸着でのフォトルミネッセンス及び赤外吸収スペクトルの測定から、隣接し

た一对の配位不飽和なマグネシウムイオンと酸素イオン上で水素が不均等に解離して H^- および H^+ として吸着することを見いだした。



なお、吸着によって H^- イオンが生成することは、水素を吸着させた後に酸素 (O_2) を吸着させると、 H^- イオンからの電子移動によって O_2^- イオンが生成することからもうかがえる^{11),12)}。また Ito ら⁶⁾ は昇温脱離 (TPD) スペクトルの測定により、配位不飽和イオンと水素吸着の関係を詳細に検討した。図3には、酸化マグネシウムの前処理温度を変化させたときの水素の TPD スペクトルの変化を示した。W₂ から W₈ まで7つの脱離ピークが観測された。これらのピークを吸着速度等の挙動の違いから、W₂ と W₃、W₄ と W₅、W₆ から W₈ の3つのグループに分けることができる。Ito らはこれら吸着種に対応する吸着サイトの配位数を、紫外・可視部拡散反射スペクトル、TPD スペクトル、及び拡張ヒュッケル法によるモデル計算等から総合的に判断し、表1のような対応付けを行なった。なお、最近、沢辺ら¹³⁾ はクラスターモデルを用いた ab initio 計算による検討から、Ito らとは異なり水素分子が不均等解離吸着するサイトは $\text{Mg}_{3C}^{2+} - \text{O}_{3C}^{2-}$ と $\text{Mg}_{3C}^{2+} - \text{O}_{4C}^{2-}$ であり、 $\text{Mg}_{4C}^{2+} - \text{O}_{3C}^{2-}$ は安定な吸着を示さないという結果を得た。いずれにしても水素吸着に関する以上の結果は、MgO 表面の持つ性質が O_{LC}^{2-} による塩基性だけでは説明できず、それまでは注目されなかった Mg_{LC}^{2+} のもつ酸性にも注目すべきであることを示している。つまり、 Mg_{LC}^{2+} のもつ酸

表1. 水素吸着種とその吸着活性点の配位数

水素吸着数	配位数	
	Mg_{LC}^{2+}	O_{LC}^{2-}
W ₂ , W ₃	3	4
W ₄ , W ₅	4	3
W ₆ ~W ₈	3	3

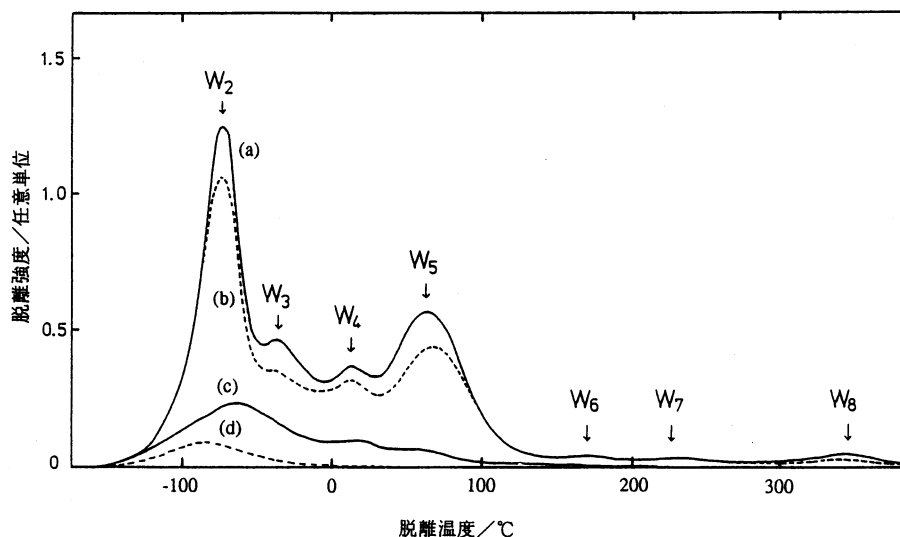


図3. MgOの前処理温度を変化させた時の水素TPDスペクトルの変化
前処理温度: (a) 850°C, (b) 700°C, (c) 550°C, (d) 400°C

性がH⁻の安定化に大きく寄与している。このことは、ベンゼンのような水素分子以外の含水素分子(XH)の吸着からも結論づけることができる。Garroneら¹⁴⁾は10種類のXH型分子について、不均等に解離吸着して生成するX⁻アニオンの生成のしやすさを、その分子の水溶液中でのpKaとの関係から検討した。なおX⁻の生成は、紫外・可視部拡散反射スペクトル、赤外吸収スペクトル、及び電子スピン共鳴スペクトルを併用することによって確認した。

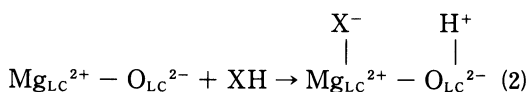


表2にその結果を示した。pKaの大きい分子ほど吸着しにくくなるが、メタン以外の分子は全てMgO上に不均等に解離吸着することが示され、O_{Lc}²⁻の塩基性と共にMg_{Lc}²⁺の酸性も重要であることが分かる。またStoneら¹⁵⁾は同様の測定を紫外・可視部拡散反射スペクトルによって行ない、吸着分子のpKaと吸着サイトの配位数との関係を検討した結果、表3のようにpKaの大きい分子ほど、言い換えれば生成したX⁻アニオンの安

表2. XH型分子の水溶液中でのpKaとMgO上への解離吸着のしやすさ

分子	X-H	pKa	解離吸着の確認方法		
			UV	IR	ESR(O ₂ ⁻)
メタン		40	—	×	×
ベンゼン		37	—	×	○
エチレン		36	×	○	○
アンモニア		36	○	○	○
トルエン		35	—	×	○
水素		—	○	○	○
プロペン		35	○	○	○
アセチレン		25	○	○	○
メタノール		16	—	○	×
水		16	○	○	×

定性が小さいほど、配位数の低いイオンが必要であることを示した。後に詳しく述べるが、最近Itoら¹⁶⁾によってメタンもMgO上に不均等に解離吸着することが明らかにされた。

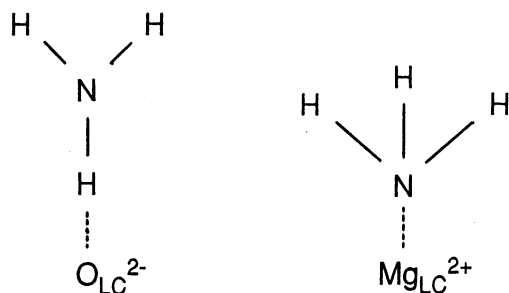
ここまではどちらかというともMgOの塩基性に注目し、酸性分子が吸着する場合について述べてきたが、Mg_{Lc}²⁺が純粹に酸点として振舞い、塩基性分子が吸着する場合も知られている。アンモニ

表3. 吸着分子の水溶液中でのpKaと吸着可能な活性点の配位数

X-H	Mg _{LC} ²⁺ -O _{LC} ²⁻			pKa
	5C	4C	3C	
水、メタノール	○	○	○	16
アセチレン	×	○	○	25
ブテン	×	○	○	
プロペン	×	○	○	35
アンモニア	×	×	○	36
水素	×	×	○	
トルエン	×	×	○	35
ベンゼン	×	×	○	37
メタン	×	×	×	40

アは全吸着量の10%弱が不均等に解離吸着するものの、ほとんどが表面の酸点と塩基点(それぞれMg_{LC}²⁺とO_{LC}²⁻)に図4のように分子状に吸着することが知られている¹⁷⁾。また、一酸化炭素も炭素原子側に小さいながらも電子密度を持っており、Knozinger¹⁸⁾によって弱い酸点を調べるプローブとして有効であると提案されているが、MgO表面では複雑な吸着挙動を示すことが知られている¹⁹⁾。これについては4.2で詳しく述べる。

このようにMgOの表面は、配位数の異なる酸点、塩基点という多くの種類の吸着サイトが存在しており、たくさんの興味深い現象が観察されている。そこで次では我々がこれまで得た結果を中心に、MgO上でのメタンと一酸化炭素の挙動

図4. MgO表面の酸点(Mg_{LC}²⁺)、塩基点(O_{LC}²⁻)上に吸着したアンモニア分子の吸着状態

について述べる。

3. メタンと酸化マグネシウム

3.1 我々の生活とメタン

現在、空き缶を中心に金属ではリサイクルが多く行なわれているが、プラスチックを中心とした石油製品については回収の難しさ、回収後の再利用の困難さも相まってリサイクルはほとんど行なわれていない。しかし燃料を中心とする石油の需要はこの先も減少は望めず、このままでは石油が尽きる日を手をこまねいて待つばかりである。地球には炭素を含む資源が石油以外にまだ多く存在している。それは天然ガス(メタン)と石炭である。現在の消費量がそのまま続くと考えた時の、石油、天然ガス及び石炭の可採年数はそれぞれおよそ46, 54, 312年²⁰⁾と見積もられており、今後の需要をしばらくは賅える勘定になる。しかしその天然ガスも現在は燃料としての用途がほとんどである。その天然ガスの主成分であるメタンは非常に安定な分子であり反応性が乏しいため、化学工業原料としてそのまま利用することができない。従って、メタンを水蒸気改質によりいったん一酸化炭素と水素に変換してから他の化合物に変換しているのが現状である。しかし、水蒸気改質というプロセスは多量の熱を与えなければならず、また目的の化合物を得るために多段階のステップを経なければならないなど不利な条件が多い。つまり、理想的にはできるだけ低い温度で、しかも、1段階で目的の化合物を得られることが望ましい。そして化合物としては、石油の代替となる化学工業原料としてのエチレンか、あるいはメタノールなどの含酸素化合物が望ましく、研究もそのように進められている。ここでは、メタンからエチレンなどの炭化水素を合成する触媒反応について、MgOで得られた結果を中心に述べる。

3.2 酸化マグネシウム上へのメタンの吸着

メタン(CH₄)は非常に反応性に乏しい安定な分子であるが、高温において金属表面へ解離吸着が起こることは以前から知られていた²¹⁾。また金属酸化物においては、Larsonら²²⁾は、アルミナ

(Al_2O_3) 上での CH_4 と表面水酸基との水素—重水素交換反応が室温においても容易に進行することを見出した。また Robertson ら²³⁾ は $\gamma-Al_2O_3$ 上で、イソブタンなどの炭化水素と重水素 (D_2) との交換反応が進行することを見出し、Utiyama ら²⁴⁾ も MgO を含むアルカリ土類酸化物上で CH_4 を中心に飽和炭化水素 (アルカン) と D_2 の交換反応を行ない、交換反応が $300^\circ C$ では容易に進行することを見出した。このように水素—重水素交換反応が進行することは、酸化物上で比較的低温 (Al_2O_3 では室温) においても CH_4 の C-H 結合の切断が起きていることを間接的に示しているが、表面に解離して吸着しているという証拠は得られておらず、また MgO 上では解離吸着は起こらないと考えられていた¹⁴⁾。ところが Ito らがこれに疑問を持ち、室温における MgO 上への CH_4 吸着について一連の検討を行なった¹⁶⁾。図 5 には、種々の前処理温度の MgO 上に CH_4 を吸着させたときの TPD スペクトルを示した。 $700^\circ C$ 以上で前処理された MgO 上で M_{1A} , M_{1B} , M_{1C} の 3 つの脱離ピークが現れ、 CH_4 が吸着することが示された。また、 CH_4 吸着に高温での前処理が必要なことから配位不飽和イオンの関与が強く示唆

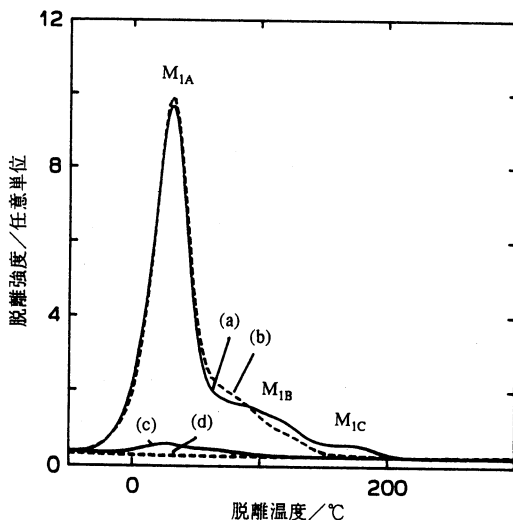


図 5. MgO の前処理温度を変化させた時のメタン TPD スペクトルの変化
前処理温度: (a) $850^\circ C$, (b) $700^\circ C$, (c) $550^\circ C$, (d) $400^\circ C$

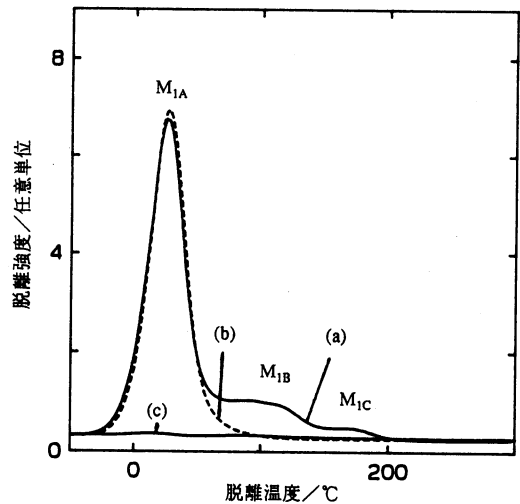


図 6: 水素を前吸着させたときのメタン TPD スペクトルの変化
(a) 水素前吸着無し
(b) $W_5 \sim W_8$ が前吸着した場合
(c) $W_5 \sim W_8$ が前吸着した場合

された。そこで、既に配位不飽和イオンと吸着との関連が明らかになっている H_2 吸着⁶⁾ を応用し、あらかじめ H_2 を前吸着させた MgO 表面に CH_4 を吸着させてその吸着量の変化を観察した。その結果を表したのが図 6 である。水素吸着種 $W_5 \sim W_8$ が前吸着していると CH_4 の吸着は全く起こらないが、 W_5 をはずすと M_{1A} が回復し、 $W_6 \sim W_8$ をはずすと全てが回復した。表 1 の結果と合わせて考えると、 H_2 吸着活性点の一部と CH_4 吸着活性点が共通であり、かつ、その活性点は $Mg_{4c}^{2+} - O_{3c}^{2-}$, $Mg_{3c}^{2+} - O_{3c}^{2-}$ という配位数を持つことがわかる。また、これが不均等解離吸着 ($CH_4 \rightarrow CH_3^- + H^+$) であることは、 CH_4 吸着後 O_2 を導入することによって O_2^- が生成する¹⁶⁾ ことによって確認している。Ito らはさらに紫外線照射下²⁵⁾、及び $200 \sim 500^\circ C$ ²⁶⁾ で CH_4 を吸着させることにより、室温での吸着では見られない吸着種が各々生成し、それらについても配位不飽和イオン上への不均等解離吸着であることを見出した。 $Mg_{3c}^{2+} - O_{3c}^{2-}$ 上への CH_4 の不均等解離吸着種が安定に存在することは、分子軌道法の

計算によっても示唆されている²⁷⁾。

このように、MgO 上では室温でも CH₄ の解離吸着、つまり C-H 結合の切断が起こっている。これが触媒反応に応用できればコストの節約、副反応の抑制などメリットは大きい。そこで次に実際の反応について考察するが、室温以下の低温での反応の話に入る前に、この数年話題になった高温での反応にまず触れることにする。

3.3 酸化マグネシウム上でのメタンの反応

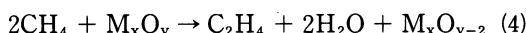
3.3.1 高温での反応

ここでは資源としてのメタンの項で述べた CH₄ から C₂H₄ (エチレン) を得る反応について、酸化物触媒上での実例を反応機構を含めて考察する。

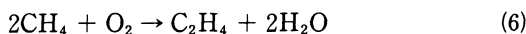
触媒を使わずに CH₄ から直接 C₂H₄ を得る反応は(3)式のように自由エネルギー ΔG の増加する反応であり、また吸熱反応でもあるので現実的な量で C₂H₄ を得ようとするに 1000℃ 程度の高温が必要となってしまう²⁸⁾。



そこで、エネルギー的に有利にするため、(1) ΔG の減少する反応を組み合わせると同時に進行し、(2) 反応の多段化によって反応条件を温和にすることが考えられる。例えば、以下のように酸化物 M_xO_y と酸素 (O₂) を使い、多段化する場合を考える¹⁾。



(4)式と(5)式の2つの反応を組み合わせると、(6)式の反応となり結果的に CH₄ と O₂ から C₂H₄ が生成したことになる。金属酸化物は O₂ によって再生されるので、ここでは触媒としての役割を果たしている。



(4)式の反応の ΔG の値を種々の金属酸化物について温度の関数としてプロットしたのが図7²⁸⁾である。ΔG < 0 であれば反応は自発的に進行可能で

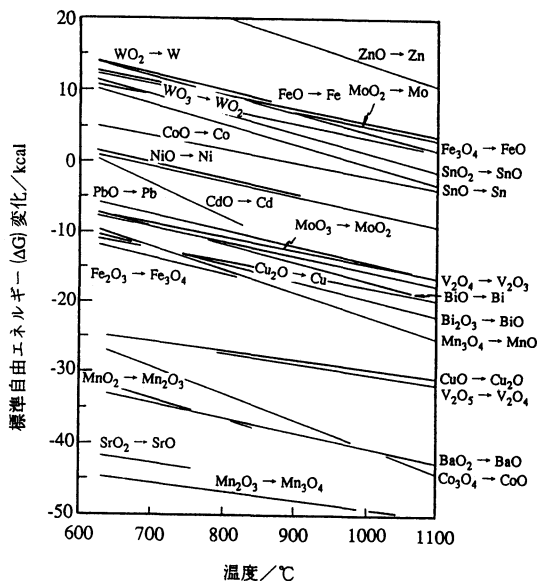


図7. メタンによる種々の酸化物還元反応(4)式の ΔG 変化と温度の関係

あり、従って多くの酸化物上でこの触媒反応が進行することがうかがえる。事実 Keller と Bhasin ら²⁸⁾ は、反応温度 800℃ においてマンガンの酸化物で最高 5% の C₂ 収率 (C₂ = エタン + エチレン) を得るなど、幾つかの金属酸化物が触媒活性を持つことを見出した。これをきっかけに(6)式で表わされるメタンの酸化カップリング反応に活性を持つ触媒の探索がものすごい勢いで行なわれ、いくつかの高活性を持つ触媒が合成された²⁹⁾⁻³³⁾。Otsuka ら^{30), 31)} は希土類元素の酸化物について触媒探索を行なった結果、反応温度 700℃ において、サマリウム(III)の酸化物 (Sm₂O₃) から高収率で C₂ 化合物が得られることを見出した。また、特に Ito ら²⁹⁾ は、安価であるがそれだけではほとんど活性を持たない MgO にリチウム(Li)をドーブした Li/MgO 触媒上 770℃ で、19.4% という高い C₂ 収率を得て注目を集めた。その後も触媒の探索は行なわれているが、金属酸化物においては、C₂ 収率はこの辺が頭打ちのように思われる。

触媒による違いもあるが、上記反応に対してはいくつかの反応機構が提案されている。大塚ら³⁴⁾ は種々の金属酸化物上で CH₄ と O₂ の分圧を変

化させて速度論的検討を行なった結果、メタン転化の速度式がすべて同形となることを見出した。また大塚らはこの反応に高温が必要な理由を振動励起された CH₄ の生成のためと考え³⁴⁾、反応に関わる活性酸素種を速度論的検討から分子状酸素とした³⁵⁾。分子状酸素としては O₂, O₂⁻, O₂²⁻ などが考えられるが、彼らは触媒として過酸化ナトリウム (Na₂O₂) を使った実験から、この反応に関与する活性酸素種は O₂²⁻ とした³⁶⁾。Ito ら³⁷⁾ は Li/MgO 触媒上でのこの反応の主生成物がエタン (C₂H₆) であることから、この反応は CH₄ からの H 引抜きによる CH₃ ラジカルの生成によって開始されると考えた。すでに Driscoll ら³⁸⁾ によって、500°C に加熱されたこの Li/MgO 上に CH₄ を通すと CH₃ ラジカルが生成すること、Abraham ら³⁹⁾ によって Li/MgO 結晶を O₂ 存在下 1000°C で加熱すると、結晶中に O⁻ イオンが生成すること、Liu ら⁴⁰⁾ によって O⁻ による CH₄ からの H 引抜きによって CH₃ ラジカルが生成することなどが見出されていたので、Ito ら³⁷⁾ は反応条件下にある Li/MgO を -196°C に急冷後電子スピン共鳴スペクトルの測定を試みた。その結果、反応条件下の触媒には明らかに O⁻ イオンが生成していることが確認され、この反応の活性酸素種は O⁻ であるとした。また、この反応に高温が必要な理由を気相酸素による O⁻ 中心の再生のためであるとした。また、Anpo ら⁴¹⁾ は Li/MgO 触媒においてメタンの酸化カップリング反応と配位不飽和イオンとの関係をフォトルミネッセンスの測定によって検討した結果、Li をドープすることによって新たに生成する配位不飽和イオンが反応に関与するという興味深い結果を得ている。

天然ガス (メタン) の有効利用という立場から考えると、メタンから一段の反応でエチレン及びエタンが合成できるルートが開発された意義は大きい。この反応は高温でのみ進行可能であるが、次には触媒反応ではないが室温あるいはそれ以下の温度で CH₄ が反応する興味深い例を紹介する。

3.3.2 低温での反応

我々は既に 700°C で前処理された MgO 上には

CH₄ が室温あるいはそれ以下の温度で不均等 (CH₄ → CH₃⁻ + H⁺) に解離吸着することを紹介し、配位不飽和イオンが C-H 結合切断の活性点となり得ることを示した¹⁶⁾。上に述べた高温でのメタンの酸化カップリング反応においては CH₃ ラジカルが中間体になっていると考えられるため、低温での不均等解離吸着 (CH₃⁻ アニオンの生成) がメタンの酸化カップリング反応に直接結び付くとは考えにくい。しかし、Choudhary ら⁴²⁾ は希土類酸化物の酸塩基性とメタンの酸化カップリング反応の関係を検討した結果、CH₃ ラジカルが、いったん CH₄ の不均等解離吸着によって生成した CH₃⁻ から生成する可能性を示唆しており、低温でのメタンの酸化カップリング反応の可能性を秘めているといえる。

Ito ら⁴³⁾ はまず 850°C で前処理を行なった MgO 表面に CH₄ を吸着させ、その後 O₂ を導入することによって吸着した CH₄ の酸化反応を試みた。その結果、気相には生成物は認められなかったが、MgO 表面では CH₃⁻ と O₂ が反応してメトキシドイオン (OCH₃⁻) が生成することがわかった。このイオンは昇温する過程で CO と H₂ に分解するか、あるいは吸着している酸素によってさらに酸化されてギ酸イオン (HCOO⁻) となる。Tashiro ら⁴⁴⁾ は室温において、実際の反応と同じ CH₄ と O₂ の混合気体による反応を試みた。850°C で前処理した MgO 上ではほぼ⁴³⁾ と同じ結果を得たが、400°C で前処理を行なった場合、つまり表面の配位不飽和イオンがまだ吸着した H₂O などによってふさがれている場合は、CH₄ 吸着を含め生成物は全く認められなかった。このことは、低温での反応が CH₄ の C-H 結合を切断できる活性点なしには進まないことを意味している。低温において CH₄ の C-H 結合を切断可能な活性点としては、配位不飽和な表面酸素イオンの他に、O⁻⁴⁵⁾, O₃⁻⁴⁶⁾ がある。そしてこれら活性酸素種が MgO 上で O₂ 存在下紫外線照射することにより生成すること⁴⁷⁾ から、同じ CH₄ + O₂ の反応を紫外線照射下でも行なったところ、OCH₃⁻ の他に室温でも大量の HCOO⁻ が生成することがわかった⁴⁴⁾。この反応性は MgO の前処理温度に関わらずほぼ一定で

あり、C-H結合切断の活性種は O^- と考えられる。図8には、紫外線照射下での反応機構を示した。

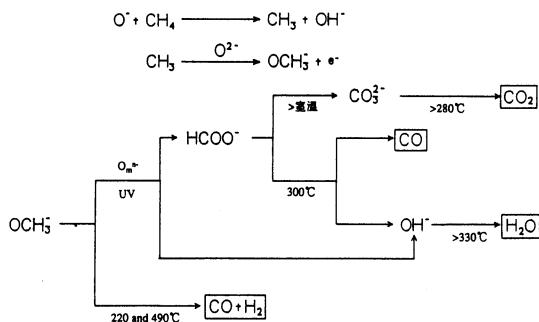


図8. 紫外線照射下での吸着メタンと酸素の反応機構

上に挙げた活性酸素種のうち最も反応性が高い O^- は、 MgO で N_2O 存在下紫外線を照射することによっても容易に作り出すことができることから⁴⁸⁾、 N_2O によるメタンの酸化反応についても多くの研究がなされている。Yunら⁴⁹⁾は N_2O と種々の炭化水素との混合気体を $500^\circ C$ で前処理した MgO 上に導入し、室温で紫外線を照射後 MgO の温度を上げていくことによって脱離してくる生成物を分析したところ、 CH_4 からは C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 （プロパン）の脱離が見られた。Tashiroら⁵⁰⁾は MgO の前処理温度に関係なくこの反応が進行し、 O_2 との反応の際にも見られた OCH_3^- や $HCOO^-$ の他に、昇温によって $C_2 \sim C_7$ のアルケンが脱離してくるを見出した。この結果からTashiroらは N_2O を酸化剤とした場合は表面配位不飽和イオンの存在よりも、活性酸素種の生成が重要な過程であるとした。なおOguraら⁵¹⁾は触媒を使わない系で CH_4 と水蒸気の混合気体を $50 \sim 90^\circ C$ に加熱し、紫外線を照射することによってメタノール、ギ酸などの含酸素化合物が生成するという興味深い結果を得ている。無触媒系の例としてはこれ以外にもOshimaら⁵²⁾による、エキシマレーザーを使った報告がある。

このように低温においても、高温での酸化カップリング反応とは一風変わった反応が MgO 触媒上で進行可能であり、 C_n 化合物や含酸素有機化合

物の生成が認められている。現在燃料としての利用しかされていない CH_4 の有効利用という観点から、今後ますます発展していく分野であることは間違いない。

4. 一酸化炭素と酸化マグネシウム

4.1 我々の生活と一酸化炭素

一酸化炭素というと我々はすぐに不完全燃焼を思い出す。一酸化炭素は酸素不足の環境で炭素化合物を燃焼させると発生し、人間の血液中のヘモグロビンと強固に結合してその機能を阻害することが知られている。しかも一酸化炭素自身無色無臭のためその発生を感知することができず、一酸化炭素中毒には細心の注意を払う必要がある。従って、工場等で一酸化炭素を排出する恐れがある場合はできるだけ排出しないよう、何らかの手段を講じている。自動車を例にとると、排気ガスはそのままだと一酸化炭素、未燃焼のガソリン成分、窒素酸化物(NO_x)という有害物質を含んでいるため、白金-パラジウム-ロジウム系触媒⁵³⁾を通して無害な物質に変えてから排出するようになっている。

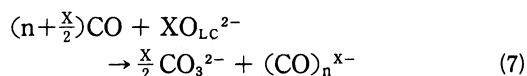
このように、我々の生活にとって一酸化炭素はないほうが良い物質という印象をもってしまいがちであるが、すでに図1で示したように一酸化炭素は C_1 ケミストリーの中心物質であり、それから合成される多種多様な化学物質を考えると、「毒」ではなく「資源」という認識を持ってもよいのではないだろうか。一酸化炭素自身は、3.1で述べた炭素資源のなかで最も可採年数の多い石炭を酸素と水蒸気中で高温で反応させれば得ることができる。そして、一酸化炭素という単純な分子から、図1のような多彩な化合物の合成を可能にしている触媒の果たしている役割を解明することは大変興味深く、また新しい触媒開発への糸口にもなり得る。特に自動車や工場などから排出される一酸化炭素を原料として、何らかの有効な物質が得られるようになれば、環境問題の解決にも大きく貢献可能であろう。これまで一酸化炭素の関与する反応は主に金属触媒を用いて行なわれ

ており、多くの興味深い結果が得られているが、ここでは MgO 上に一酸化炭素を吸着させた際に見られる複雑な挙動と反応性について述べ、将来への発展の可能性を探る。

4.2 酸化マグネシウム上への一酸化炭素の吸着

MgO 上への一酸化炭素 (CO) 吸着は、赤外吸収スペクトルを中心とした研究が多くなされている。Smart ら⁵⁴⁾ は、十分に加熱排気されていない MgO と、された MgO にそれぞれ室温で CO を導入し赤外吸収スペクトルを測定したところ、前者では CO₂ を吸着させた場合とよく似た吸収が得られ、後者では CO のみではほとんど吸収が得られず、そこに O₂ を導入することによって前者と同様のスペクトルが得られることを報告した。この後 Zecchina ら⁵⁵⁾ は十分に加熱排気された MgO に CO を吸着させ、紫外・可視部拡散反射スペクトルを測定したところ、21500cm⁻¹ 付近と 34000cm⁻¹ 付近に吸収が現れることを認め、これらの波数から前者を CO の 2 量体 (CO)₂²⁻ とし、後者については図 9 に示したように環状の 6 量体 (CO)₆^{x-} を予想した。彼らは同様の検討を赤外吸収スペクトルでも行ない⁵⁶⁾、Smart らとは異なり、大変複雑な吸収スペクトルを与えることを見出した。彼らはこれらの吸収帯を 5 つの吸着種に分類し、(1) : Mg²⁺ 上への単分子吸着種、(2) : ケテ

ン基を持った CO 2 量体、(3) : (CO)_n^{x-}、ただし、n>2, X=2か4, (4) : 共鳴二重結合を持った CO 2 量体、(5) : 吸着 CO₂ とした。また、彼らはこれら吸着種の生成過程についても考察を行ない、酸化吸着種(5)と還元吸着種(2)~(4)が並行して、しかも決まった割合で生成することから、(7)式のように酸化と還元がペアで起こっているとした。



Morris ら⁵⁷⁾ も生成する還元吸着種の主体を (CO)₆²⁻ としている。Zecchina らはこの後も各吸着種の生成過程の解明を中心に様々な条件下で測定を行ない検討した結果^{58), 59)}、図10に示したように、まず Mg²⁺ 上に吸着した CO が隣りの配位不飽和な O²⁻ の求核攻撃を受けて CO₂²⁻ となり、これにさらに CO が付加して 3 量体となるとした。また、3 量体に CO が付加することによって還元吸着種 (CO)_n^{x-} が生成すると考えられることから、環状と考えられていた還元吸着種を鎖状とした。また同位体を用いた研究から、CO の O と MgO 表面の O の間で同位体交換反応が -196℃ でも容易に進行することが見出された^{58), 60)}。CO の C-O 結合は化学結合のなかでも最も強いものであり、その切断が -196℃ でも進行することは興味深い。我々も昇温脱離法と赤外分光法を用いて MgO 上への CO の吸着を検討しているが、今まで言われているより多くの吸着種が存在することが確認されている⁶¹⁾。

このようにこの系は大変複雑であるが、CO の多量体、特に共鳴構造を持った多量体が、-196℃ でも生成するという事実は非常に興味深く、MgO 触媒の特異性を示すものと言えよう。

4.3 酸化マグネシウム上での一酸化炭素の反応

前節で CO は MgO 上で面白い構造を持つ特異的状态で吸着することを述べたが、まだ MgO 上での CO の関与する反応に関する研究例は少ない。ここでは H₂ との反応及び一酸化窒素 (NO) との反応について述べる。

Garrone ら⁶²⁾ は室温において、あらかじめ吸着

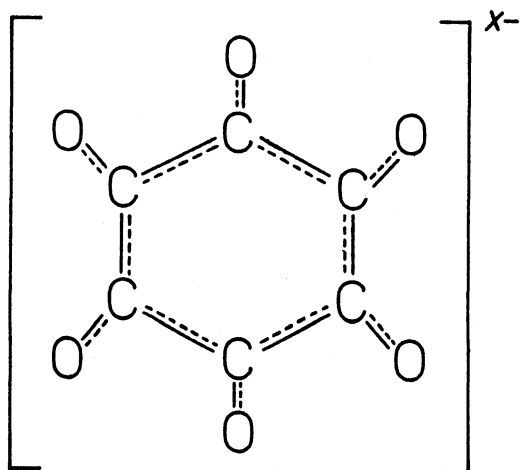


図 9. CO 環状吸着種 (CO)₆^{x-} の構造

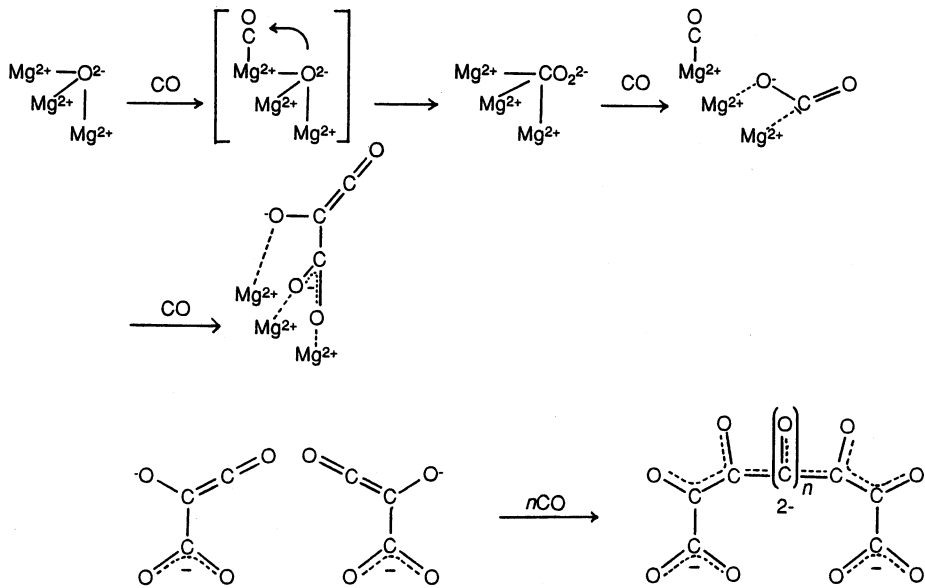
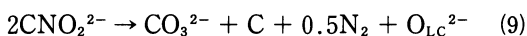
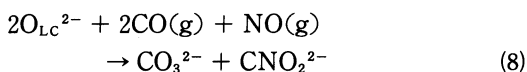


図10. MgO 上での CO 吸着種の生成過程

していた CO と H₂ との反応を紫外・可視部拡散反射スペクトルで調べたところ、6 量体還元吸着種 ((CO)₆²⁻) からモノアニオン (H(CO)₆⁻) を生成することを見出した。また Wang ら^{63), 64)} は 200~300℃ で吸着 CO と H₂ との反応を試み、赤外吸収スペクトルと昇温脱離スペクトルの結果よりホルミル基 (HCO) の生成 (実際は表面の酸素イオンを取り込んでギ酸イオンの形になっている) を見出した。

NO との反応では、Garrone ら⁶⁵⁾ は MgO 上に CO と NO の混合気体を導入し、表面に生成した物質を赤外吸収スペクトル及び電子スピン共鳴スペクトルで調べることにより、CO₃²⁻、NO₂⁻、CNO₂²⁻、N₂O の生成することを見出した。CNO₂²⁻ の存在は、CO と NO とから C-N 結合が生成可能なことを示している。また、彼らはこれらの物質の生成に関して以下のような機構を提出した。



(8)式と(9)式は CO と NO が反応して CO₂ と N₂ になることを示しており、環境汚染物質である CO と NO が一挙に無害化できる可能性を示している。これからの発展が望まれる分野と言えよう。

5. ま と め

今後ともエネルギー問題や環境問題の解決に向けて、新しい触媒の開発は不可欠である。以前では触媒の開発はいわゆる“try and error”によって行なわれていたのが、現在ではそれらの触媒上で起こる反応機構が解明され、そしてそれらの知識が蓄積されることによって新しい触媒を「設計」することが可能になりつつある。これからの多様なニーズに応じていくためにも、触媒表面と反応物質の相互作用に関する基礎データを蓄積していくことが重要であると思われる。

文 献

- 1) 触媒学会編, 1984, 「C₁ ケミストリー」, 講談社

サイエンティフィック

- 2) 斯波, 慶伊, 尾崎共著, 1976, 「触媒化学概論」, 共立出版
- 3) Zecchina, A., Lofthouse, M. G., and Stone, F. S., 1975, "Reflectance spectra of surface states in magnesium oxide and calcium oxide", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.71, pp.1476-1490; Garrone, E., Zecchina, A., and Stone, F. S., 1980, "An experimental and theoretical evaluation of surface states in MgO and other alkaline earth oxides", *Phil. Mag. B*, Vol.42, pp.683-703.
- 4) Coluccia, S., Deane, A. M., and Tench, A. J., 1978, "Photoluminescent spectra of surface states in alkaline earth oxides", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.74, pp.2913-2922; Coluccia, S. and Tench, A. J., 1979, "Surface structure and surface states in magnesium oxide powders", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.75, pp.1769-1778.
- 5) Levine, J. D. and Mark, P., 1966, "Theory and observation of intrinsic surface states ion in ionic crystals", *Phys. Rev.*, Vol.144, pp.751-763.
- 6) Ito, T., Kuramoto, M., Yoshioka, M., and Tokuda, T., 1983, "Active sites for hydrogen adsorption on magnesium oxide", *J. Phys. Chem.*, Vol.87, pp.4411-4416.
- 7) Cordischi, D., Indovina, V., and Cimino, A., 1974, "Electron donor sites on the surface of magnesium oxide powder studied by electron spin resonance spectroscopy", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.70, pp.2189-2199.
- 8) Morris, R. M. and Klabunde, K. J., 1983, "Formation of paramagnetic adsorbed molecules on thermally activated magnesium and calcium oxides. Characteristics of the active surface sites", *Inorg. Chem.*, Vol.22, pp.682-687.
- 9) Boudart, M., Delbouille, A., Derouane, E. G., Indovina, V., and Walters, A. B., 1972, "Activation of hydrogen at 78K on paramagnetic centers of magnesium oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.20, pp.6622-6630.
- 10) Coluccia, S. and Tench, A. J., 1980, "Spectroscopic studies of hydrogen adsorption on highly dispersed MgO", *Proc. 7th Int. Congr. Catal. (Tokyo)*, ed. Tanabe, K. et al., Kodansha, pp.1154.
- 11) Ito, T., Yoshioka, M., and Tokuda, T., 1983, "O₂⁻ formation on magnesium oxide powders containing preadsorbed hydrogen", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.79, pp.2277-2287; Indovina, V. and Cordischi, D., 1973, "Hydrogen as a promoter for (O₂⁻)s formation upon oxygen adsorption by themally activated MgO", *Chem. Phys. Lett.*, Vol.43, pp.485-488.
- 12) Coluccia, S., Boccuzzi, F. B., Ghiotti, G., and Morterra, C., 1982, "Infrared study of hydrogen adsorption on MgO, CaO and SrO", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.78, pp.2111-2119.
- 13) 沢辺, 古賀, 諸熊, 岩澤, 1990, "MgO 表面上での水素吸着及び不均化反応に関する ab initio MO 計算による研究", 触媒, Vol.32, pp.127-130.
- 14) Garrone, E. and Stone, F. S., 1984, "The behaviour of MgO as a Bronsted base in chemisorption and surface processes", *Proc. 8th Int. Congr. Catalysis (Berlin)*, Vol.3, ed. Dechema, Verlag Chemie, pp.441-452.
- 15) Stone, F. S., Garrone, E., and Zecchina, A., 1985, "Surface properties of alkaline earth oxides as studied by uv-visible diffuse reflectance spectroscopy", *Mat. Chem. Phys.*, Vol.13, pp. 331-346.
- 16) Ito, T., Tashiro, T., Watanabe, T., Toi, K., and Ikemoto, I., 1987, "Activation of methane on the MgO surface at low temperatures", *Chem. Lett.*, pp.1723-1726.
- 17) Coluccia, S., Lavagnino, S., and Marchese, L., 1987, "Adsorption and dissociation of ammonia on the hydroxylated surface of magnesium oxide powders", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.83, pp.477-486.
- 18) Knozinger, H., 1988, "Probing acid sites by carbon monoxide", *Acid-base catalysis*, ed. Tanabe, K. et al., Kodansha, pp.147-167.
- 19) Babaeva, M. A., Bystrov, D. S., Kovalgin, A. Yu., and Tsyganenko, A. A., 1990, "CO interaction with the surface of thermally activated

- CaO and MgO", *J. Cat.*, Vol.123, pp.396-416.
- 20) 矢野恒太記念会編, 1991, 「世界国勢図会」, 国勢社, pp.211-222.
- 21) Winter, H. F., 1975, "The activated, dissociative chemisorption of methane on tungsten", *J. Chem. Phys.*, Vol.62, pp.2454-2460.
- 22) Larson, J. G. and Hall, W. K., 1965, "Studies of the hydrogen held by solids. VII. The exchange of the hydroxyl groups of alumina and silica-alumina catalysts with deuterated methane", *J. Phys. Chem.*, Vol.69, pp.3080-3089.
- 23) Robertson, P. J., Scurrrell, M. S., and Kemball, C., 1975, "Exchange of alkanes with deuterium over γ -alumina", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.71, pp.903-912.
- 24) Utiyama, M., Hattori, H., and Tanabe, K., 1978, "Exchange reaction of methane with deuterium over solid base catalysts", *J. Cat.*, Vol.53, pp.237-242.
- 25) Ito, T., Tashiro, T., Watanabe, T., Kawasaki, M., Toi, K., and Kobayashi, H., 1990, "Adsorption of methane on magnesium oxide surfaces under ultraviolet irradiation", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Vol.86, pp.4071-4075.
- 26) Ito, T., Watanabe, T., Tashiro, T., Kawasaki, M., Toi, K., and Kobayashi, H., 1988, "Room-temperature activation and oxidation of methane over magnesium oxides", *Acid-base catalysis*, ed. Tanabe, K. et al., Kodansha, pp.483-490.
- 27) Ito, T., Tashiro, T., Kawasaki, M., Watanabe, T., Toi, K., and Kobayashi, H., 1991, "Adsorption of methane on magnesium oxide studied by temperature-programmed desorption and ab initio molecular orbital methods", *J. Phys. Chem.*, Vol.95, pp.4476-4483.
- 28) Keller, G. E. and Bhasin, M. M., 1982, "Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane", *J. Cat.*, Vol.73, pp.9-19.
- 29) Ito, T. and Lunsford, J. H., 1985, "Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide", *Nature (London)*, Vol.314, pp.721-722.
- 30) Otsuka, K., Jinno, K., and Morikawa, A., 1985, "The catalysts active and selective in oxidative coupling of methane", *Chem. Lett.*, pp.499-500.
- 31) Otsuka, K., Jinno, K., and Morikawa, A., 1986, "Active and selective catalysts for the synthesis of C_2H_4 and C_2H_6 via oxidative coupling of methane", *J. Cat.*, Vol.100, pp.353-359.
- 32) Imai, H. and Tagawa, T., 1986, "Oxidative coupling of methane over $LaAlO_3$ ", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp.52-53.
- 33) Emesh, I. T. Ali and Amenomiya, Y., 1986, "Oxidative coupling of methane over the oxides of Group IIIA, IVA, and VA metals", *J. Phys. Chem.*, Vol.90, pp.4785-4789.
- 34) 大塚, 1988, "CH₄の活性化と部分酸化", *触媒*, Vol.30, pp.248-254.
- 35) Otsuka, K. and Hatano, M., 1987, "The catalysts for the synthesis of formaldehyde by partial oxidation of methane", *J. Cat.*, Vol.108, pp.252-255.
- 36) Otsuka, K., Said, A. A., Jinno, K., and Komatsu, T., 1987, "Peroxide anions as possible active species in oxidative coupling of methane", *Chem. Lett.*, pp.77-80.
- 37) Ito, T., Wang, J.-X., Lin, C.-H., and Lunsford, J. H., 1985, "Oxidative dimerization of methane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.107, pp.5062-5068.
- 38) Driscoll, D. J., Martir, W., Wang, J.-X., and Lunsford, J. H., 1985, "Formation of gas-phase methyl radicals over MgO", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.107, pp.58-63.
- 39) Abraham, M. M., Chen, Y., Boatner, L. A., and Reynolds, R. W., 1976, "Stable $[Li]^0$ defects in MgO single crystals", *Phys. Rev. Lett.*, Vol.37, pp.849-852.
- 40) Liu, H.-F., Liu, R.-S., Liew, K. Y., Johnson, R. E., and Lunsford, J. H., 1984, "Partial oxidation of methane by nitrous oxide over molybdenum on silica", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.106, pp.4117-4121.
- 41) Anpo, M., Sunamoto, M., Doi, T., and Matsura, I., 1988, "Oxidative coupling of methane over ultrafine crystalline MgO doped with

- Li", *Chem. Lett.*, pp.701-704.
- 42) Choudhary, V. R. and Rane, V. H., 1991, "Acidity/basicity of rare-earth oxides and their catalytic activity in oxidative coupling of methane to C₂-hydrocarbons", *J. Cat.*, Vol.130, pp. 411-422.
- 43) Ito, T., Watanabe, T., Tashiro, T., and Toi, K., 1989, "Reaction of preadsorbed methane with oxygen over magnesium oxide at low temperatures", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.85, pp.2381-2395.
- 44) Tashiro, T., Watanabe, T., Kawasaki, M., Toi, K., and Ito, T., to be submitted.
- 45) Aika, K. and Lunsford, J. H., 1977, "Surface reactions of oxygen ions. 1. Dehydrogenation of alkanes by O⁻ on MgO", *J. Phys. Chem.*, Vol. 81, pp.1393-1398.
- 46) Takita, Y. and Lunsford, J. H., 1979, "Surface reactions of oxygen ions. 3. Oxidation of alkanes by O₃⁻ on MgO", *J. Phys. Chem.*, Vol. 83, pp.683-688.
- 47) Ito, T., Kato, M., Toi, K., Shirakawa, T., Ikemoto, I., and Tokuda, T., 1985, "Oxygen species adsorbed on ultraviolet-irradiated magnesium oxide", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.81, pp.2835-2844.
- 48) Tench, A. J., Lawson, T., and Kibblewhite, J. F. J., 1972, "Oxygen species adsorbed on oxides. Part 1. Formation and reactivity of (O⁻)s on MgO", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.68, pp.1169-1180.
- 49) Yun, C., Anpo, M., Mizokoshi, Y., and Kubokawa, Y., 1980, "Oxidation of alkanes and alkenes by N₂O over UV irradiated MgO", *Chem. Lett.*, pp.799-802.
- 50) Tashiro, T., Ito, T., and Toi, K., 1990, "Reaction of methane with nitrous oxide over magnesium oxide at low temperatures", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Vol.86, pp. 1139-1146.
- 51) Ogura, K. and Kataoka, M., 1988, "Photochemical conversion of methane", *J. Mol. Cat.*, Vol.43, pp.371-379.
- 52) Oshima, Y., Saito, M., Koda, S., and Tominaga, H., 1988, "Partial oxidation of methane by laser-initiated chain reaction", *Chem. Lett.*, pp.203-206.
- 53) 大原, 小野, 1982, "自動車排ガスをきれいにする触媒", 化学総説34 触媒設計, 日本化学会編, 学会出版センター, pp.204-219.
- 54) Smart, R. St. C., Slager, T. L., Little, L. H., and Greenler, R. G., 1973, "Carbon monoxide adsorption on magnesium oxide", *J. Phys. Chem.*, Vol.77, pp.1019-1023.
- 55) Zecchina, A. and Stone, F. S., 1978, "Reflectance spectra of carbon monoxide adsorbed on alkaline earth oxides", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.74, pp.2278-2292.
- 56) Guglielminotti, E., Coluccia, S., Garrone, E., Cerruti, L., and Zecchina, A., 1979, "Infrared study of CO adsorption on magnesium oxide", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.75, pp. 96-108.
- 57) Morris, R. M. and Klabunde, K. J., 1983, "Formation of paramagnetic adsorbed molecules on thermally activated magnesium and calcium oxides. Further studies of carbon monoxide.", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.105, pp.2633-2639.
- 58) Garrone, E., Zecchina, A., and Stone, F. S., 1988, "CO adsorption on MgO and CaO. Spectroscopic investigation of stages prior to cyclic anion cluster formation", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.84, pp.2843-2854.
- 59) Zecchina, A., Coluccia, S., Spoto, G., Scarano, D., and Marchese, L., 1990, "Revisiting MgO-CO surface chemistry: An IR investigation", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Vol.86, pp. 703-709.
- 60) Huzimura, R., Yanagisawa, Y., Matsumura, K., and Yamabe, S., 1990, "Oxygen-isotope exchange between CO adsorbate and MgO surfaces", *Phys. Rev. B*, Vol.41, pp.3786-3793.
- 61) 未発表データ
- 62) Garrone, E. and Stone, F. S., 1987, "Ultraviolet-visible reflectance studies of hydrogen adsorption and CO-H₂ interaction at MgO and CaO surfaces", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.83, pp.1237-1251.
- 63) Wang, G.-W., Hattori, H., Itoh, H., and Tanabe, K., 1982, "The formation of adsorbed

- formaldehyde by the reaction of adsorbed carbon monoxide with hydrogen on magnesium oxide", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 1256-1257.
- 64) Wang, G.-W. and Hattori, H., 1984, "Reaction of adsorbed carbon monoxide with hydrogen on magnesium oxide", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.80, pp.1039-1047.
- 65) Garrone, E., Guglielminotti, E., Zecchina, A., and Giamello, E., 1984, "Formation of CNO_2^{2-} paramagnetic species by the interaction of CO and NO on the surface of MgO", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Vol.80, pp.2723-2735.

C₁ Chemistry over Magnesium Oxide Catalyst for a Solution to the Energy and Environmental Problems

TOMOYASU ITO* and TOSHIHIKO TASHIRO**

*School of Social Information Studies, Otsuma Women's University

**Chemistry Department, Tokyo Metropolitan Hachioji Technical High School

Abstract

"C₁ chemistry" is known to be one of the best way for the solution of energy problem. In C₁ chemistry either carbon monoxide (CO) or methane (CH₄) is used as a raw material. CH₄ is abundant as a main component of natural gas, and CO can be synthesized from CH₄ or coal. CO is also evolved in a large amount as an undesirable product from automobiles and many industries and causes air pollution. It is, therefore, significant for the solution of environmental problem that we can become to use these undesirably evolved CO as a raw material in C₁ chemistry. These C₁ chemistries need catalysts which can moderately activate CH₄ and CO. An magnesium oxide (MgO) catalyst has attracted many attentions because both CH₄ and CO can interact with low-coordination surface ions of MgO and give valuable products: ethylene and ethane from CH₄ and several polymeric species from CO. MgO has a possibility of playing an important role in solving both energy and environmental problems.

Key Words (キーワード)

Catalyst(触媒), Adsorption(吸着), Magnesium Oxide(酸化マグネシウム), Methane(メタン), Carbon Monoxide(一酸化炭素), Energy(エネルギー), Environment(環境)