

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成 14 年度採択研究代表者

八嶋 建明

(宮崎大学フロンティア科学実験総合センター 特任客員研究員)

「ナノ制御置換型金属酸化物触媒による選択酸化反応の制御と応用」

1. 研究実施の概要

1. 表面修飾した SnO₂ 触媒を用いるメタン選択酸素酸化によるメタノール合成

本研究は活性の高い金属酸化物触媒表面にナノサイズの大きさを持つ反応場を分散的に構築することにより、反応場への酸素の供給を制限することで逐次酸化を抑制し、メタン選択酸化反応でメタノール生成の選択性を向上させようとするものである。H18 年は調製法を工夫した結果、酸化スズ表面にほぼ均一に Ge 化合物であるゲルモキサンを担持することができた。また酸化スズの一部を Mn イオンで置換することにより、メタン酸化活性を向上させることができ、NO の供給を不要にすることに成功した。

2. 新規ゼオリティック Mo-V-O 複合酸化物の合成と触媒作用

本研究では新規な Mo₃VO_x 酸化物触媒の生成過程の基礎的検証、空孔構造物性、およびアルカンなどの液相酸化触媒機能を調べた。生成過程の研究では、分子性のポリ酸型ナノクラスターがまず生成し、それが水熱合成条件下で 2 次元平面クラスター集合へと変化し、さらに積層して 3 次元固体になることが明らかとなり、固体触媒デザインにおけるユニット合成の可能性を示すことができた。空孔構造物性の研究では、各種小分子の吸着によって 7 員環構造に基づくシリンダータイプのマイクロ細孔が明確となった。結晶性 Mo₃VO_x 酸化物触媒を用いた液相酸化では、水溶媒中でエタンは 160°C で触媒的に酸化され、エチレンや酢酸が生成した。また、様々なアルコールを液相空気酸化したところ、対応する含酸素化合物が生成することを見出した。

3. 金属ナノデポジット触媒の調製、状態解析および触媒活性評価

本研究では金属間化合物や複合酸化物に酸化・還元処理を施し、相分離によりナノサイズの金属-酸化物系触媒を作製すること、及び 2 相界面近傍における金属酸化物の相互作用や、特殊な微構造の生成過程を解明することにより、新規な触媒開発へ向けた設計指針を得ることを目的としている。また、金属と担体の間に強い相互作用を示す材料は、化学反応を促進するだけでなく、被毒種に対する耐性も備えている可能性があり、その機能を活用した触媒の設計を目指しており、これまでに触媒調製法・熱処理による触媒活性への影響や特異な微細構造の形成について報告している。現在、これらの発現機構や反応活性

への影響等について詳細な検討を継続して行っている。

2. 研究実施内容

1. 表面修飾した SnO₂ 触媒を用いるメタン選択酸素酸化によるメタノール合成

①ゲルモキサンを均一に担持した酸化スズ触媒の合成と触媒作用

前年度までにメタンからメタノールを選択的に合成できることは確認されたが、収率を改善することが必要であると認識された。従来の Ge/SnO₂ は図 1 (a) に示ようにゲルモキサンが不均一に担持されている。

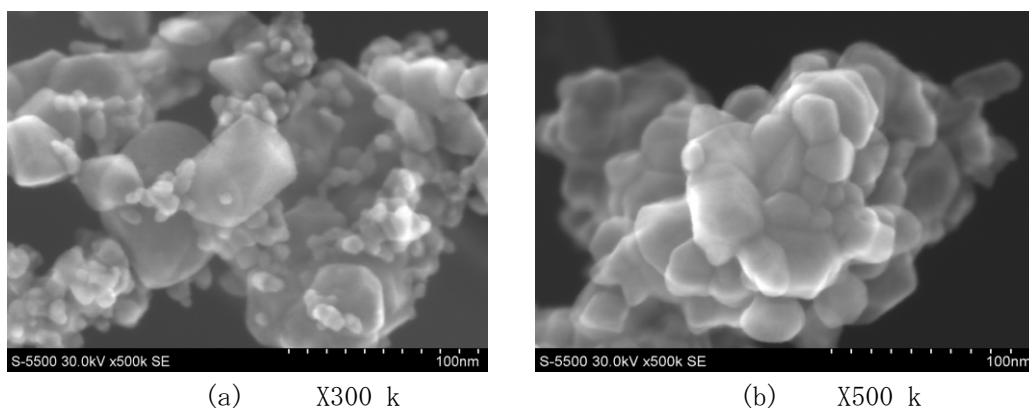


図 1 ゲルモキサン 1 ML (モノレイヤー) を担持した Ge/SnO₂ 触媒の SEM 像
(a) 市販 SnO₂ に担持した触媒 (b) ゼルゲル法で作製した SnO₂ に担持した触媒

ゼルゲル法で作製した酸化スズ表面に担持すると図 1 (b) に示すようにほぼ均一に担持されているように思える。選択酸化反応の結果は、メタノール生成速度は約 1.8 倍、CO 生成速度も約 2 倍となった。

②酸化スズ触媒のメタン酸化活性改善

酸化スズの一部を Mn イオンで置換するとメタン酸化活性が改善されることを見出した。これまで酸化活性を向上するため NO を 0.5% 添加していたが、Mn で置換した酸化スズ触媒は、酸素の脱離が容易となり NO を入れた場合よりも、むしろ活性が高くなることを見出した。

2. 新規ゼオリティック Mo-V-O 複合酸化物の合成と触媒作用

①Mo₃VO_x 酸化物の結晶構造と構造形成

水熱合成直前の溶液の pH によって最終構造体は異なり、これまでに斜方晶 (pH=3.3) と三方晶 (pH=2.2) の 2 種類の結晶が得られた (図 2)。構造の形成過程を Raman スペクトルと UV-vis スペクトル分析により調べた。この結果から水熱合成前からすでに構成元素である Mo と V は最終の固体で見られる構造ユニットからなる分子性のポリ酸型ナノクラスターを形成し、それが水熱合成条件下で 2 次元平面クラスター集合へと変化し、さらに積層して 3 次元固体になったものと考えられ、固体触媒デザインにおけるユニット合成の可能性を示すことができた。

②Mo₃VO_x 酸化物の構造特性

Mo₃VO_x 酸化物の 7 員環は開口径 4~3.3 Å を有し、内口径が約 5 Å である空孔構造となっている。空气中で焼成した斜方晶 Mo₃VO_x 酸化物への窒素の吸着等温線を測定したところ、低い相対圧 (5×10^{-6}) で急な窒素吸着の立ち上がりがあり、それ以降の相対圧では吸着はほとんど見られない。これより細孔分布を求めたところ、ゼオライト様の均一細孔 (0.51 nm) を有していることがわかった。Mo から成る 3 次元酸化物結晶ではじめてのゼオライト様物質と思われる。

③Mo₃VO_x 酸化物の酸化触媒活性

エタン気相酸化では低温でエチレンが選択性よく生成し、酢酸まで酸化も可能であった。これをさらに発展させ、水溶媒中で加圧下 (空気 : 0.5 MPa、エタン : 3.0 MPa) のもとエタン酸化を行ったところ、160°C で触媒的に反応は進行し、エチレンや酢酸が生成し、酢酸の生成に水が有効に作用することが分かった。

3. 金属ナノデポジット触媒の調製、状態解析および触媒活性評価

本研究では、酸化スズ担持白金触媒 (Pt/SnO₂) に着目し、種々の酸化還元処理を施すことによって引き起こされる、Pt 粒子と SnO₂ 担体の界面近傍における微細構造の変化を明らかにすることを目的とした。

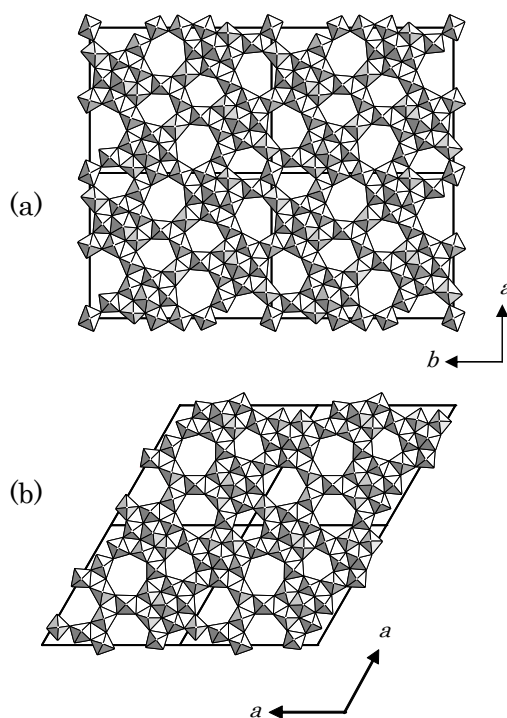


図 2 斜方晶 (a) と三方晶 (b) Mo₃VO_x の構造

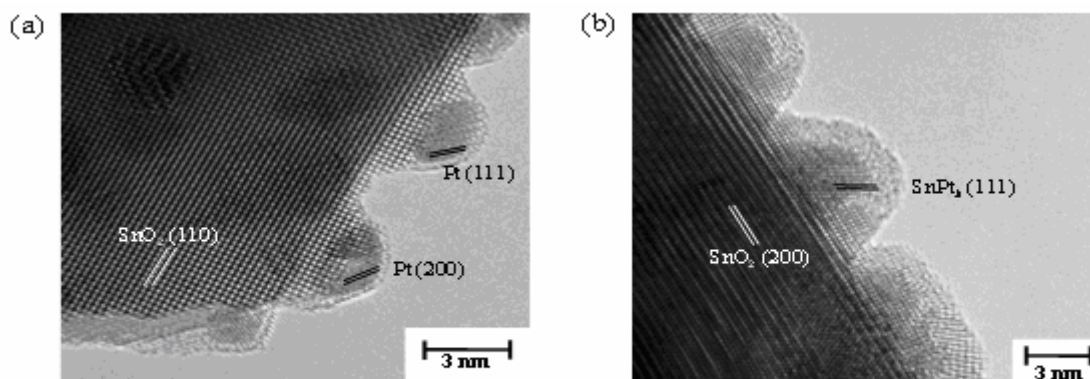


図 3 TEM images of 20wt.% Pt/SnO₂ ; (a) as-prepared and (b) reduced at 400°C in 10% H₂/N₂.

酸化、還元処理による Pt/SnO₂ 触媒の微細構造変化から、次のようなメカニズムが考えられる。SnO₂ 担体上に高分散した Pt ナノ粒子は、還元されることによって徐々に凝集し、粒子が成長する。そして、400°C での還元によって金属間化合物が生成する。この金属間化合物が大気中に暴露するというような軽い酸化条件で処理されると、不安定な金属間化合物 PtSn から Sn が相分離して、core 部分に SnPt₃ が残り、部分的に酸化された SnO_x が shell 部分を形成することで、core-shell 構造が生成する(図 3)。また、さらに強い酸化処理を施すと、金属間化合物と SnO₂ との相互作用が弱くなり、shell 部分を形成していた SnO_x が消失し、せりあがった SnO₂ 担体部分に金属間化合物粒子が存在するようになると思われる。

3. 研究実施体制

(1)「八嶋」グループ

①研究者名

八嶋 建明(宮崎大学 特任客員研究員)

②研究項目

- ・ ナノ反応場を利用した高選択環境触媒の合成と評価

(2)「上田」グループ

①研究者名

上田 渉(北海道大学 教授)

②研究項目

- ・ イオン交換可能なマイクロ孔を持つ Mo-V 複合酸化物の構築と軽アルカンの選択酸化

(3)「江口」グループ

①研究者名

江口 浩一(京都大学 教授)

②研究項目

- ・ 金属ナノデポジット微構造の生成機構と環境触媒への応用

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- Nobufumi Watanabe, Wataru Ueda: “Comparative Study on the Catalytic Performance of Single-Phase Mo-V-O-Based Metal Oxide Catalysts in Propane Ammoxidation to Acrylonitrile”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 607-614 (2006)
- M. Sadakane, N. Watanabe, T. Katou, Y. Nodasaka, W. Ueda: “Crystalline Mo₃VO_x mixed-metal-oxide catalyst with trigonal symmetry”, *Angewandte Chemie, International Edition.*, **46**, 1493-1496(2007)

- T. Matsui, T. Okanishi, K. Fujiwara, K. Tsutsui, R. Kikuchi, T. Takeguchi, and K. Eguchi, "Effect of reduction-oxidation treatment on the catalytic activity over tin oxide supported platinum catalysts", *Science and technology of advanced materials*, **7**, 524-530 (2006).