

機能材料工学専攻	学籍番号	015507
申請者氏名	TRAN MAI HUONG	

指導教員氏名	角田範義 水嶋生智
--------	--------------

論文要旨(博士)

論文題目	Synthesis, Structure and Catalytic Properties of Molybdenum Oxides and Molybdenum Heteropolyacid Catalysts. (モリブデン酸化物とモリブデンヘテロポリ酸触媒の合成、構造、および触媒特性)
------	--

(要旨 1,200字程度)

Keggin 構造を有するヘテロポリ酸(HPA)は強い酸性を示す物質である。そのため、比較的低温での液相、気相反応に触媒活性であり、多くの反応に適用されている。しかし、比表面積($1.5\text{m}^2/\text{g}$)が小さいため、この機能を有効に発現するためには、高表面積の担体上に分散された HPA 触媒の調製が重要である。そこで、HPAs を凝集させることなく分散させる担体としてゼオライトに注目した。対象としたゼオライト US-Y は、直径約 1.3nm の「スーパーケージ」を有し、それが直径 0.74nm のキャビティと連結した構造をしている。対象とする HPAs の分子サイズを球と仮定するとおよそ 1.0nm であるから、1分子の HPAs をスーパーケージ内に固定することが可能である。本研究では、Mo-HPA として、ケイモリブデン酸 (SMA) あるいはリンモリブデン酸 (PMA) を US-Y のスーパーケージ内で合成することを試みた。酸化モリブデンと硝酸あるいはリン酸存在下での熱水合成を行ったところ、Mo-HPA の固定が認められた。水熱合成後の触媒を粉末 X 線回折(XRD)、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)、およびフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)でキャラクタライズした結果、スーパーケージ内に SMA あるいは PMA が存在していることが明らかとなった。スーパーケージに固定した Mo-HPA の触媒特性は、最近注目されているメタン部分酸化反応によるホルムアルデヒド (HCHO) 生成活性で評価した。現在、ホルムアルデヒド製造は、メタンから莫大なエネルギーをかけ、さらに複数ステップを経ていることから、メタンからの直接合成が望まれている。その収率は $2.0\text{ kgHCHO}(\text{kgcat}^{-1}\text{h}^{-1})$ を越えることはなく、今回の直接合成反応での収率 $1.48\text{kgHCHO}(\text{kgcat}^{-1}\text{h}^{-1})$ はかなりの活性を与えており、高分散化が有効であることを示していた。

シリカ担持 SMA 触媒を用い、メタン部分酸化反応に高活性な条件下でエタン酸化反応を試みた。反応は、無触媒反応(熱反応)が共存する条件で行い、触媒の作用を調べた。

これらの反応では、SMA が約 623K で酸化モリブデンへ分解し、2つのモリブデン酸化物相($\alpha\text{-MoO}_3$ と $\beta\text{-MoO}_3$)ができることを XRD とラマン分光法によって確認した。この $\beta\text{-MoO}_3$ は準安定相のため単相の分離が難しく、その触媒特性が不明であったが、最近報告された Mizushima らによる簡便な単相合成法を担持触媒の調製に利用してその触媒特性を調べた。高分散が有効であることから、高表面積を持つ MCM-41 を担体として $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液のイオン交換により作製したモリブデン酸溶液を浸透させて調製した結果、硝酸を加えると $\beta\text{-MoO}_3$ が、硝酸を加えないと SMA が生成することを初めて見出した。さらに、これら Mo 種は MCM-41 担体のシリカ源と反応して SMA が生成することで安定化していることも見出し、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を陽イオン交換したモリブデン酸溶液は SMA か $\beta\text{-MoO}_3$ を活性種とするシリカ担持触媒を触媒設計する上で魅力的な前駆体であることを明らかにした。同様にメタン部分酸化反応による触媒特性の評価では、SMA/MCM-41 触媒を使用した場合、HCHO 収率は 4.4%、選択性が 40%、メタン転化率は 11%であった。それに対し $\beta\text{-MoO}_3$ /MCM-41 触媒は、低メタン転化率(2%以下)であったが、80%という高いホルムアルデヒド選択性を示した。本反応は①メタンからメタノール、②メタノールからホルムアルデヒドの2つの反応から成ると考えられており、 $\beta\text{-MoO}_3$ は①の反応に活性が低い②には効果的であると考えられた。一方、SMA は酸化能力が強いため①の反応には有効であるが、その酸化能力が CO まで及ぼすことから②の反応には不向きであると考えられ、SMA と $\beta\text{-MoO}_3$ を効果的に分散した触媒の調製が重要であることが活性種を制御した触媒を調製した本研究で初めて明らかとなった。