

令和元年6月20日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05880

研究課題名(和文)高表面積酸化モリブデンの表面改質によるコアシェル型モリブデン窒化物・炭化物の開発

研究課題名(英文)Preparation of molybdenum nitride and carbide with core-shell structure by the surface modification of molybdenum oxides with large surface areas

研究代表者

松田 剛 (Matsuda, Takeshi)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：10199804

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：三酸化モリブデンの水素還元条件を制御することで、380 m²/gの表面積を有する多孔性酸化モリブデンが得られた。還元時に存在する水蒸気の量が酸化モリブデンの表面積に影響を与えていた。酸化モリブデンの表面積は熱処理により低下したが、700 °Cでの熱処理でも100 m²/gの表面積を示し、高い熱安定性を有していることが示された。酸化モリブデンの表面は固体酸性を有しているためアンモニアを吸着し、これを昇温すると吸着アンモニアの一部が酸化モリブデンと反応して窒化物になること、モリブデン平均価数が大であるほど吸着アンモニアとの反応性が高いことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴金属は高機能性を示すために今後消費量が増大することが確実で、資源の枯渇が危惧されている。このため非貴金属系高機能触媒の開発・設計は重要な研究課題である。貴金属代替材料の開発では、材料の高表面積化と表面反応性の向上が重要である。本課題では、300m²/g以上の表面積を有し、その表面積を触媒として使用する条件でも維持する酸化モリブデンの開発に成功し、しかもその表面の反応性が高く容易にアンモニアと反応して窒化物になることを明らかにした。このことは、高表面積を維持したまま表面機能を制御可能であることを示しており、貴金属代替材料の開発に有効な指針を与える成果である。

研究成果の概要(英文)：Porous MoO_x with a surface area of 380 m²/g was obtained by H₂ reduction of MoO₃ under the controlled reduction conditions. The surface area of MoO_x was affected by the amounts of H₂O existing in the reduction process. Thermal treatment of MoO_x at high temperatures lowered the surface area, but MoO_x had a surface area of 100 m²/g after the treatment at 700 °C, indicating the high thermal stability. The acidic surface of MoO_x adsorbed NH₃, and the reaction between them proceeded at elevated temperature, resulting in the formation of molybdenum nitride. Adsorbed NH₃ reacted more effectively with the surface of MoO_x with the lower Mo valence.

研究分野：触媒化学

キーワード：酸化モリブデン 表面積 水素還元 多孔体 窒化物 炭化物

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

白金で代表される貴金属は、水素化分解、接触改質、骨格異性化など高品位クリーン燃料製造の触媒成分として重要な役割を果たしている。また、燃料電池の電極、自動車排気ガス浄化触媒など、触媒成分としての利用範囲は極めて広い。近年では、再生可能エネルギーの効率的な利用のために、再生可能エネルギーを利用して製造した水素を、水素を含有するエネルギーキャリアに転換し、これを輸送・貯蔵して、必要に応じて消費地でエネルギーキャリアを変換して電力を得るという一連のシステムが考えられている。このシステムのキーテクノロジーであるエネルギーキャリアの製造・変換工程で重要な役割を果たす触媒としても貴金属が期待されている。このように貴金属の触媒としての利用は今後も広がって行くと考えられるが、世界的な車社会の拡大や燃料電池の普及を考えると、貴金属消費量の増大が不可避で、資源の枯渇が危惧される。このため非貴金属系高機能触媒の開発・設計は重要な研究課題となっている。

Sinfelt や Boudart らにより遷移金属窒化物や炭化物が白金などの貴金属と類似な触媒作用を示すことが報告されて以来、種々の反応に対する遷移金属窒化物、炭化物の触媒性能が調べられている。これらの化合物では、活性点当たりで比較すると貴金属触媒よりも高活性を示す反応が報告されているが、表面積が小さいため触媒重量当たりの活性は貴金属よりも低く、高表面積を有する遷移金属窒化物及び炭化物の調製法を確立することが必要となっている。

2. 研究の目的

モリブデン窒化物および炭化物は炭化水素の水素化、水素化分解などに白金と同様な触媒作用を示すため貴金属代替材料として注目されている。しかし、これらの物質では表面サイト当たりの触媒活性は大きい、表面積が小さいために従来の触媒と比べると触媒重量当たりの活性が低いという問題がある。申請者は MoO_3 を特定の条件で水素還元すると、表面積が $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度で平均細孔径 $0.6\sim 10 \text{ nm}$ のマイクロ多孔性 MoO_x が得られることを明らかにしている。この MoO_x を、構造を保持したまま表面を窒化あるいは炭化できれば、すなわちコアシェル型のモリブデン窒化物および炭化物が得られればこの問題を解決できるはずである。そこで本申請課題では、貴金属代替触媒の開発を目的として、マイクロポア構造を有する MoO_x の高表面積化過程と表面積を制御している因子を明らかにして、これら高表面積 MoO_x から窒化物を調製することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) モリブデン酸 $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を空気流通下 400°C で 3 時間焼成して MoO_3 を得た。この MoO_3 に $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 水溶液を用いて Pt を 0.01wt% 含浸担持し、 120°C で一昼夜乾燥後、 400°C で 3 時間焼成した。これを 30~60 メッシュに整粒して使用した。

(2) 0.01wt%Pt/ MoO_3 0.1 g と石英砂 0.2 g の混合物を反応管に充填し、これを所定の水素流速で還元温度まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、所定の時間還元した。水素還元した試料を水素気流中で室温まで冷却した後、30 分間真空排気し、液体窒素温度で窒素吸着量を測定した。その後、試料を真空中で昇温し、 540°C で酸素を導入して還元した試料の再酸化を行った。この時の酸素消費量から Mo 平均価数を求めた。また、還元した試料の重量を Mo 平均価数から算出して重量当たりの表面積を求めた。水素還元した Pt/ MoO_3 での窒素吸着は Langmuir 型であったので、表面積の計算には Langmuir の吸着等温式を用いた。

(3) Sorptomatic 1990 (Carlo Erba 製) を用いて窒素吸着測定を行い、その吸着データを Horvath-Kawazoe 法で解析して細孔径分布を求めた。X'pert PRO (PANalytica 製) (CuK α 線) を用いて XRD 測定を行い、結晶相の同定を行った。XRD 測定の条件は $2\theta=10\sim 60^\circ$ 、電圧 45 kV、電流

40 mA である。アンモニアの昇温脱離(NH₃-TPD)測定には TPD-82(日本ベル製)を用いた。水素還元後、NH₃吸着を温度 100°C、飽和吸着圧 20 Torr で 20 分間行い、同温で 30 分間真空排気した。その後、He 気流中(50 mL/min) 10°C/min で 600°Cまで昇温し、脱離ガスを質量分析計でモニターした。窒化物の生成を確認するために TPD-82 を用いて昇温酸化(TPO)を行った。NH₃-TPD に使用した触媒を O₂+He (5 mL/min+45 mL/min) 気流中 10°C/min で 700°Cまで昇温し、消費した O₂及び生成した N₂を質量分析計で定量的に分析した。

(4) 2-プロパノールの転化反応には、常圧固定床流通式反応装置を用いた。0.01wt%Pt/MoO₃ 0.1 g と石英砂 0.2g の混合物を反応管に充填して表面積測定と同様に水素還元した後、反応温度 150°C、He/2-プロパノール=4 (モル比) の条件で反応を行った。生成物の分析には TC-1 キャピラリーカラムを備えた FID 型ガスクロマトグラフを用いた。シクロプロパンの転化反応は、閉鎖循環型反応装置を用いて反応温度 125°Cで行った。水素還元後反応系内にシクロプロパン約 2.0 mmol と内部標準ガスとして Ar 約 0.8 mmol を導入して反応を行った。生成物の分析は Porapak Q カラムを備えた TCD 型ガスクロマトグラフを用いた。

4. 研究成果

(1) コアシェル型材料の表面積はコアとなる材料の表面積の影響を強く受けると考えられる。そこで、高表面積 MoO_x の生成に及ぼす水素還元条件の影響を検討した。Pt/MoO₃ を H₂ 流速 60 mL/min、温度 400°C~600°Cで所定の時間水素還元して表面積を測定した。水素還元温度 400°Cでは 1 時間の還元で 257 m²/g の表面積を示した。還元時間とともに表面積は緩やかに増大して 6 時間後には 270 m²/g と最大になった。これに対して、500°C及び 600°Cで水素還元した場合には還元時間と共に表面積が低下した。表面積の還元時間依存性が還元温度で変化するのは還元生成物の Mo 平均価数が異なるためと考えられる。そこで、Mo 平均価数で表面積を整理したところ、図 1 に示したように表面積は還元温度によらず Mo 平均価数に依存することが示された。しかし、H₂ 流速 5 mL/min での還元では Mo 平均価数 2.0 付近での表面積は 500°C以下で 380 m²/g、600°Cで 300m²/g と還元温度で異なる Mo 平均価数依存性となった。細孔分布測定でこれらの高表面積 MoO_x が 0.6~10 nm の細孔を有していることが示された。そこで、細孔容積と表面積の関係を検討したところ、還元条件によらず表面積と細孔容積の間にはよい相関関係があることが示された。このことより、水素還元で細孔が生成して表面積が増大していると結論した。

還元温度や H₂ 流速で表面積の Mo 平均価数依存性が変化する原因の一つとして、還元で生成する H₂O の影響が考えられる。そこで、H₂O を飽和させた H₂ を用いて 600°Cで還元を行った。図 2 に示し

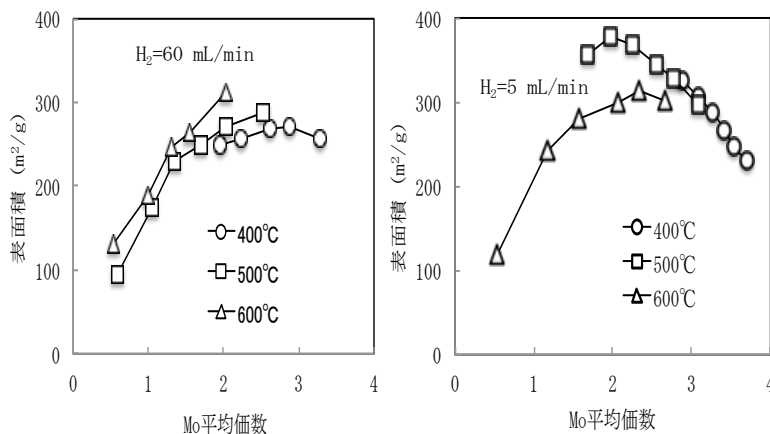


図 1. Mo 平均価数と表面積の関係

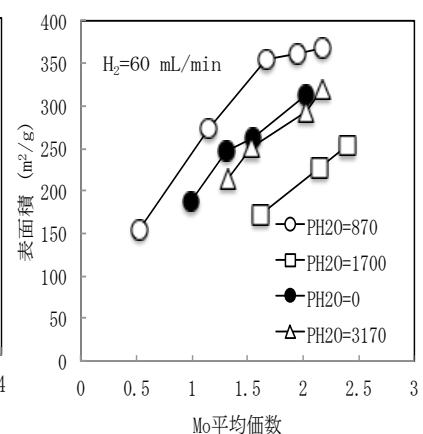


図 2. 表面積に及ぼす水蒸気の影響

たように、 H_2O 分圧が 870 Pa の条件では、 H_2O が共存しない場合に比べてより高表面積の MoO_x が生成し、その表面積は H_2 流速 5mL/min、500°C 以下で還元した場合とほぼ同一であった。しかし、 H_2O 分圧を 1700 Pa、3170 Pa と増加させると表面積は減少した。また、 H_2 流速 5mL/min、600°C の還元で H_2O を共存させても表面積は増大しなかった。 H_2 流速の低下及び H_2O 分圧の増加で還元速度が著しく小さくなり、低 Mo 平均価数の MoO_x を得るためには長時間の還元が必要であった。このため、高温で低 H_2 流速、高 H_2O 分圧の条件では MoO_x の粒子成長が進行して表面積が小さくなっている可能性がある。そこで、高表面積 MoO_x の耐熱性を検討した。600°C、 H_2O 分圧 870 Pa の条件で還元した Mo 平均価数 2.0 の MoO_x の表面積は 370 m^2/g であったが、これを He 気流中 600°C で処理すると、2 時間処理では 320 m^2/g に、12 時間処理では 265 m^2/g となった。以上のことより、 H_2 流速 5mL/min で 500°C 以下の還元温度で高表面積の MoO_x が生成するのは還元で生成した H_2O が影響していること、 H_2O を共存させると、 H_2 流速が大の高温還元でも高表面積の MoO_x が得られるが、長時間の高温還元では表面積が低下することが明らかとなった。高表面積 MoO_x は XRD 的には MoO と Mo 金属の混合物であったが、表面積が大きな酸化モリブデンが生成する還元条件では Mo 金属の生成が抑制されており、 MoO が高表面積を示していることが示唆された。

(2) Mo 窒化物や炭化物は高温で生成することが報告されており、高表面積のコアシェル型の窒化物や炭化物を調製するためにはコアとなる材料が高温でも高表面積を維持することが求められる。そこで、高表面積 MoO_x の熱安定性を検討した。 H_2 流速 15 mL/min、500°C、0.5 時間の還元では Mo 平均価数 3.0 で表面積が 290 m^2/g の MoO_x が得られた。12 時間及び 24 時間の還元ではそれぞれ価数は 2.0、1.5、表面積は 320、270 m^2/g となった。これらの MoO_x を He 気流中 500–800°C で 1 時間熱処理し、表面積を測定した。図 3 に示したように、Mo 価数 3.0 の MoO_x の表面積は 600°C での熱処理で 200 m^2/g に低下し、800°C での熱処理後は 25 m^2/g となった。これに対して、価数 2.0 と 1.5 では 600°C で熱処理しても表面積はほとんど変化せず、価数 3.0 の MoO_x よりも高い熱安定性を示した。700°C 以上での熱処理では Mo 価数によらず表面積は低下したが、700°C での熱処理でも 100 m^2/g 程度の表面積で、これらの MoO_x は高い熱安定性を有していることが示された。 MoO_x の表面特性に及ぼす熱処理の影響を検討するために 2-プロパノール脱水反応を行った。Mo 平均価数及び熱処理の有無に関わらず MoO_x は安定した脱水活性を示し、プロピレンが選択的に生成した。Mo 価数 3.0 の MoO_x では熱処理温度の上昇とともに脱水活性が低下した。これに対して、価数 2.0 と 1.5 の MoO_x では 600°C での熱処理でも高活性を維持し、700°C 以上の熱処理で活性が低下した。以上のことより、 MoO_x の表面は固体酸性を有しており、その固体酸性は熱処理の影響を強く受けること、固体酸性の熱処理温度依存性は表面積の依存性と同様であることが示された。

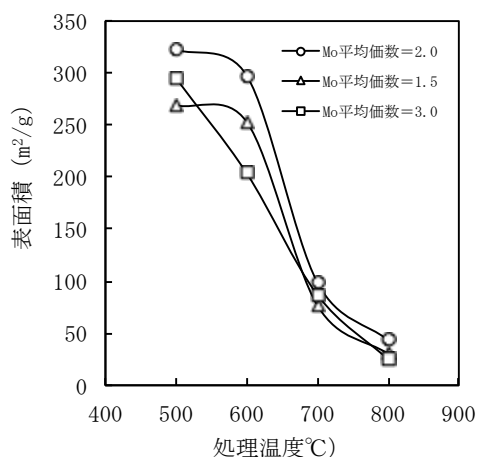


図 3. MoO_x の表面積に及ぼす熱処理の影響

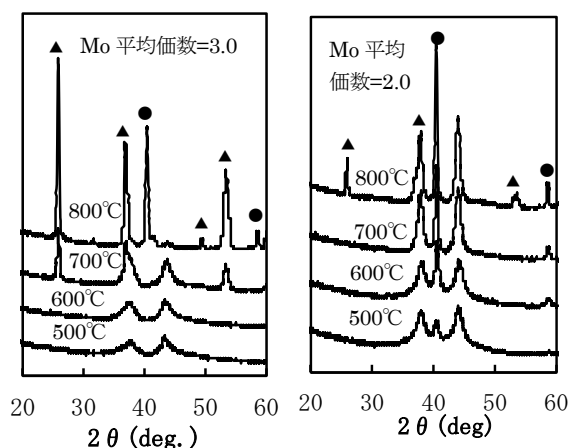


図 4. MoO_x の結晶相に及ぼす熱処理の影響
▲ : MoO_2 、● : Mo 金属

表 1 水素還元したPt/MoO₃の物性とNH₃-TPDでの窒素取り込み量

還元条件	Mo平均価数	表面積 (m ² /g)	H/Mo (モル比)	NH ₃ 吸着量 (mmol/g)	TPOでのN ₂ 生成量 (mmol/g)
300℃、2時間	3.9	145	0.42	0.73	0.15
350℃、2時間	3.7	209	0.28	0.73	0.19
400℃、2時間	3.1	265	0.19	0.78	0.23
500℃、1時間	2.2	281	0.13	0.70	0.23
500℃、3時間	1.6	265	0.07	0.57	0.20
500℃、6時間	1.2	208	0.03	0.41	0.16

図4に熱処理したMoO_xのXRDパターンを示す。平均価数3.0では、回折ピークが2θ=38°と44°にみられ、これらはMoOに起因するピークである。600℃で熱処理してもXRDパターンに変化はみられなかったが、700℃で熱処理するとMoO₂相が生成し、800℃ではMoO₂とMo金属の混合相となった。平均価数2.0のMoO_xはMoOとMo金属の混合物であった。これを熱処理すると、700℃まではこれらの相の回折ピーク強度が増大した。800℃での熱処理でMoO₂が生成し、3相の混合物となった。平均価数1.5のMoO_xでも平均価数2.0の場合と同様の変化がみられた。以上のことより、熱処理によりMoO₂及びMo金属が生成するために表面積及び固体酸性が低下すると結論した。

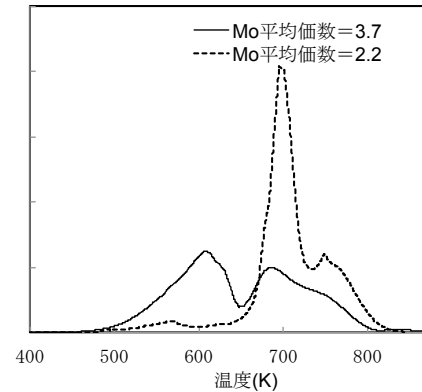


図 5. NH₃-TPD に使用した MoO_x の昇温酸化での N₂ 生成スペクトル

(3) 高表面積 MoO_x の表面は固体酸性であるため塩基である NH₃ を吸着する。この吸着が強ければ高温まで NH₃ が表面に保持され、これが MoO_x と反応して Mo 窒化物が生成すると考えられる。また、MoO_x 表面の反応性が大であれば低温でも窒化物が生成すると考えられる。そこで、水素流速 60 mL/min の条件で Mo 平均価数の異なる MoO_x を調製し、MoO_x 表面と吸着 NH₃ と反応について検討した。調製した Pt/MoO_x の物性を表 1 に示す。300℃、2 時間の水素還元では Mo 平均価数 3.9 の MoO_x が得られ、その表面積は 145 m²/g であった。表面積は Mo 価数の減少とともに増大し、Mo 価数 2.2 で 281 m²/g と最大になった。水素還元で得られた MoO_x を昇温すると H₂ 及び H₂O が生成し、これらの MoO_x は水素を含有していることが示された。H₂ 及び H₂O の生成量から求めた H/Mo モル比は、Mo 価数 3.9 では 0.42 であったが、Mo 価数 1.2 では 0.03 と、Mo 価数の低下とともに減少した。

100℃で NH₃ を吸着させ、これを 10℃/min で昇温 (NH₃-TPD) したところ、NH₃、H₂、H₂O の生成が確認できた。この時の H₂ と H₂O の生成量は MoO_x に含まれている水素量から考えられる生成量よりも大であった。また、NH₃-TPD では N₂ の生成はみられなかった。このことは MoO_x と吸着 NH₃ が反応して Mo 窒化物が生成していることを示唆している。そこで、NH₃-TPD で使用した MoO_x の昇温酸化実験を行なった。図 5 に示したように、300℃と 400℃付近に N₂ 生成のピークがみられ、MoO_x と吸着 NH₃ が反応して Mo 窒化物が生成していることが示された。表 1 に示したように、昇温酸化での N₂ の生成量は Mo 価数 3.0~2.0 で最大で、この N₂ 量から計算すると窒化物は全 Mo の約 3% となった。NH₃ 吸着量は Mo 平均価数で変化した。そこで、NH₃ 吸着量を基準にして窒化物の生成を比較したところ、Mo 平均価数 3.9 では吸着 NH₃ の 40% が窒化物となり価数の低下とともにこの割合が増大し、平均価数 1.2 では吸着 NH₃ の 70% が窒化物になった。以上のことより、Mo 平均価数小さいほど窒化物になりやすいと結論した。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計6件)

- ①松田剛、山田洋文、平井慈人、大野智也、多孔質酸化モリブデンの熱安定性に及ぼすモリブデン価数の影響、第123回触媒討論会、2019年
- ②松田剛、山田洋文、平井慈人、大野智也、 MoO_3 の高温水素還元による多孔質酸化モリブデンの生成とその熱安定性、第122回触媒討論会、2018年
- ③Takeshi Matsuda、Hirofumi Yamada、Shigeto Hirai、Tomoya Ohno、Acidity and catalytic properties of porous molybdenum oxyhydride obtained by H_2 reduction of MoO_3 、Tokyo Conference on advanced catalytic science and technology、2018年
- ④松田剛、山田洋文、平井慈人、大野智也、高表面積酸化モリブデンの固体酸性とシクロプロパン異性化活性、第121回触媒討論会、2018年
- ⑤松田剛、山田洋文、平井慈人、大野智也、高表面積酸化モリブデンの生成に及ぼす水素還元条件の影響、第119回触媒討論会、2017年
- ⑥川田雅文、平井慈人、大野智也、松田剛、高表面積酸化モリブデンの触媒特性に及ぼす熱処理の影響、第118回触媒討論会、2016年