**様　式　C－19、F－19、Z－19　(共通)**

科研費
KAKENHI

# 科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 28 年　6 月　6 日現在

機関番号：10106
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2013～2015
課題番号：25410199

研究課題名（和文）遷移金属酸化物の水素誘起高表面積化と表面機能の制御

研究課題名（英文）Surface area enlargement of transition metal oxide by H2 reduction and its surface functions

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）　　4,000,000円

研究成果の概要（和文）：500℃で水素還元した白金担持三酸化モリブデンの表面積はモリブデン平均価数及び水素流速に依存し、平均価数が同一でも水素流速が小さいほど表面積が大となった。表面積と細孔容積の間には良い相関が見られた。水素流速が小さいほど、還元速度が小さく、金属の生成が抑制されて細孔が維持されることを明らかにした。
　水素還元した白金担持三酸化モリブデンの酸量を、アンモニアの昇温脱離と昇温脱離後の試料の昇温酸化を組み合わせて測定し、高表面積酸化モリブデンが代表的な固体酸であるゼオライトと同程度の酸量を有すること、ヘプタン異性化及びシクロプロパン異性化に活性な触媒であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The surface area of 0.01wt%Pt/MoO3 reduced at 500°C depended both on the average Mo valence and the flow rate of H2 in the reduction process. When compared with the surface area at a certain Mo valence, the larger surface area was obtained at the smaller H2 flow rate. A good relationship was seen between the surface area and the pore volume. At the smaller H2 flow rate, the reduction proceeded more slowly, and the formation of Mo metal was restricted, resulting in the porous structure being retained.
The concentration of acid sites on H2-reduced Pt/MoO3 was determined by NH3 temperature-programmed desorption (TPD) and temperature-programmed oxidation of the samples used for NH3-TPD. The acid concentration on MoOx with large surface area was found to be comparable to those on zeolite materials. MoOx was an active and selective catalyst for heptane and cyclopropane isomerization.

研究分野：触媒化学

キーワード：遷移金属酸化物　水素還元　表面積　多孔体　固体酸　異性化

## １．研究開始当初の背景

Pt で代表される貴金属は、その優れた特性のために液体燃料のアップグレーディング、自動車排気ガス浄化、有機化合物の水素化・脱水素による高付加価値ケミカルズの製造、燃料電池の電極など広範囲に触媒成分として使用されている。世界的な車社会の拡大や将来的な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の一つとなっている。

Sinfelt らおよび Boudart らにより $Mo_2C$ や WC が Pt 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、水素化、脱水素、異性化、水素化脱硫、水素化脱窒素などに対する遷移金属炭化物および窒化物の触媒機能が調べられている。$Mo_2C$ や WC では、活性点当たりで比較すると貴金属触媒よりも大きな反応速度を示す反応が報告されているが、これらの炭化物は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い。このため、高表面積遷移金属炭化物の調製法が検討され、$MoO_3$ や $WO_3$ の昇温炭化で $Mo_2C$ や WC を調製すると 150 $m^2$/g 程度の表面積となることが明らかとなっている。しかし、炭化物の生成には 800°C程度の高温が必要であるため、再生を考えると触媒としては取り扱い難い材料である。また、昇温炭化の条件を精密に制御しないと高表面積の炭化物が生成しない問題もあり、新しい貴金属代替触媒の開発が求められている。

## ２．研究の目的

遷移金属酸化物は種々の反応に貴金属と類似の触媒特性を示すことが知られているが、その活性は低い。この問題を解決するために表面積の増大、修飾による表面反応性の向上、担体との相互作用の高度利用が検討されている。界面活性剤を用いた水熱合成により高表面積の遷移金属酸化物が種々合成されているが、十分な触媒活性は得られていない。また、ペロブスカイト酸化物を担体として遷移金属の性能を向上させる研究が行われているが、その触媒性能は貴金属のレベルに達していない。

これまでの研究で、表面積数 $m^2$/g の $MoO_3$ がモリブデン水素ブロンズ $H_xMoO_3$ を経由して水素還元すると、表面積が 200 $m^2$/g で、6-30 nm の細孔を有する多孔性酸化モリブデン $MoO_x$ が生成すること、この $MoO_x$ が代表的なアルカン異性化触媒である Pt 担持ゼオライトと同程度のアルカン異性化活性を示すことを明らかにしている。このことは、$MoO_3$ の還元が水素ブロンズを経由して進行すれば貴金属が存在しなくても活性となること、すなわち貴金属を使用しないアルカン異性化触媒（二元機能触媒）の設計ができることを示している。多孔性 $MoO_x$ の表面積やアルカン異性化活性が Mo 平均価数に依存し、Mo 平均価数 2.0 付近で最大になることを見出しているが、高表面積化の機構やアルカン異性化活性の発現機構はまだ明らかになっていない。貴金属に匹敵する機能を有する触媒材料を開発するためにはこれらの機構を解明し、更なる高表面積化と表面機能の制御を組み合わせる必要がある。そこで本課題では、高表面積化およびアルカン異性化活性に及ぼす水素還元条件の影響と、表面機能の一つである固体酸性と還元条件の関係を明らかにすることを目的として研究を実施した。

## ３．研究の方法

(1)モリブデン酸 $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ を空気流通下 400 °C 、3 時間焼成して得た $MoO_3$ に $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ 水溶液を用いて Pt が 0.01wt% となるように含浸担持した。120°Cで一昼夜乾燥後、400°Cで 3 時間焼成し、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 0.5 g を混合して反応管に充填した。これを所定の水素流速(5、15、30、60 mL/min)で還元温度まで 5°C/min で昇温し、所定の時間還元した。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、500°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) ヘプタン転化反応には、常圧固定床流通式反応装置を用いた。0.01wt%Pt/$MoO_3$ 0.1 g と石英砂 0.5 g を混合し、反応管に充填し、表面積測定と同様に水素還元した後、反応温度 250°C、$H_2$/ヘプタン=10（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) 細孔径分布測定には、Sorptomatic 1990（Carlo Erba 製）を用い、窒素吸着のデータを Horvath-Kawazoe 法で解析して細孔径分布を求めた。XRD 測定には X’pert PRO(PANalytica 製) (CuKα線) を用い、2θ=10～60°、電圧 45 kV、電流 40 mA の条件で行った。アンモニアの昇温脱離 $NH_3$-TPD)測定には、TPD-82(日本ベル製)を使用し、$NH_3$ 吸着は温度 100°C、飽和吸着圧

20 Torr で 20 分間行った。同温で 30 分間真空排気した後、He 気流中(50 mL/min) 10°C/min で 600°Cまで昇温し、脱離ガスの分析を行った。昇温酸化（TPO）にも TPD-82 を使用し、$NH_3$-TPD に使用した触媒を $O_2$+He（5 mL/min+45 mL/min）気流中 10°C/min で 700°Cまで昇温した。

４．研究成果

(1)Pt/$MoO_3$ 0.1 g を水素流速 15、30、60 mL/min、温度 500°Cの条件で水素還元して表面積を測定した。水素流速に関わらず表面積は増大したが、表面積の還元時間依存性は水素流速で変化した。水素流速 15 mL/min では、1 時間の還元で 300 m$^2$/g の表面積を示し、12 時間の還元で最大の表面積 340 m$^2$/となった。水素流速 30 mL/min でも同様の還元時間依存性であったが、2 時間の還元で 300 m$^2$/g と最大の表面積となった。これに対して、水素流速 60 mL/min では、還元時間とともに表面積は低下した。

これまでの研究で、水素還元した Pt/$MoO_3$ の表面積は Mo 平均価数に依存することを明らかにしている。そこで、水素還元した試料の Mo 平均価数を測定した。その結果を図１に示す。水素流速に関わりなく還元時間とともに Mo 平均価数は小さくなったが、同一還元時間で比較すると、還元１時間では、水素流速 15 mL/min で 2.9、水素流速 30 mL/min で 2.5、水素流速 60 mL/min で 2.2 と水素流速の増大とともに Mo 平均価数が小さくなった。また、この現象は還元時間が長い場合により顕著になり、還元時間 12 時間では水素流速 15 mL/min で 2.1、水素流速 30 mL/min で 1.5、水素流速 60 mL/min で 0.6 となった。このことから、Pt/$MoO_3$ の昇温水素還元では水素流速の増加とともに還元速度が大きくなることが明らかとなった。

前述した表面積の還元時間依存性を Mo 平均価数で整理した結果を図２に示す。水素流速 15 及び 30 mL/min では Mo 平均価数が 2.5～2.0 で表面積が最大となったが、水素流速 60 mL/min では Mo 平均価数の低下とともに表面積が減少した。同一の Mo 平均価数で表面

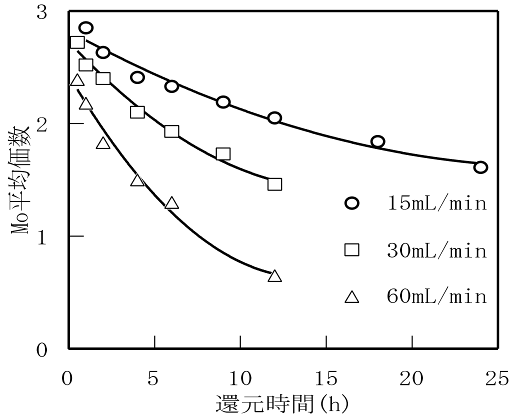


図１．500°Cでの還元時間と表面積の関係

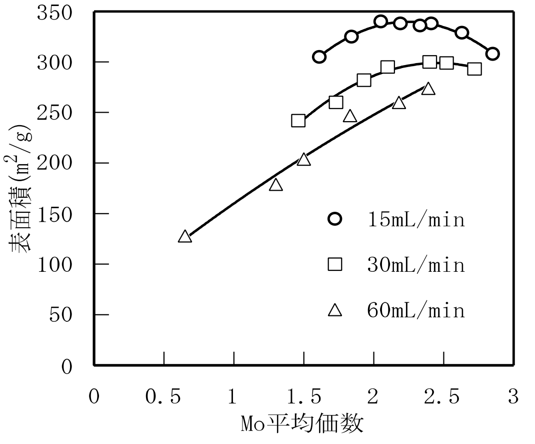


図２．Mo 平均価数と表面積の関係

積を比較すると、水素流速が小さいほど表面積が大となった。Oyama らは、モリブデン窒化物や炭化物を昇温反応で調製する場合、反応ガス組成や昇温速度だけでなく、反応ガス流速も重要なパラメーターであることを報告し、流速が大きいほど高表面積の窒化物や炭化物が生成することを示している。彼らは、反応ガス流速が大であると反応で生成した水が試料から直ぐさま除去され、水熱的なシンタリングが抑制されるために高表面積になるとしている。しかし、図２に示したように Pt/$MoO_3$ を水素還元した試料では水素流速の減少とともに表面積が大となり、モリブデン窒化物や炭化物とは逆の結果を示した。図１に示したように、水素流速とともに還元速度が小さくなることから、$MoO_3$ がゆっくり還元するとより高表面積化すると推測した。

XRD 測定を行ったところ、水素流速 15 mL/min の場合、１時間還元した試料 (Mo 平均化数 2.9)では 2θ = 38.1°と 44.3°に回折ピークがみられた。モリブデンオキシカーバイド $MoO_xC_y$ 及び MoO が 2θ = 38.1°と 44.3°に回折ピークを与えることが報告されていることから、この回折ピークはモリブデン酸化物 $MoO_x$ あるいはモリブデンオキシハイドライド $MoO_xH_y$ に起因すると考えられる。9 時間還元すると(Mo 平均化数 2.2)、試料は Mo 金属と $MoO_x$ の混合物となった。水素流速 30 及び 60 mL/min でも同様な結晶構造の変化がみられたが、水素流速 30 mL/min では 2 時間、水素流速 60 mL/min では 0.5 時間の水素還元で金属の生成が確認できた。このことは Mo 金属の生成が水素流速の影響を受けている可能性を示唆している。そこで、異なる水素流速で還元した Mo 平均価数 2.2 の試料の XRD 測定を行った。この平均価数では全ての試料が Mo 金属と $MoO_x$ の混合物であったが、水素流速が 15 から 60 mL/min と増加するに従い Mo 金属の回折ピークの強度が大となり、水素流速が小さいと Mo 金属の生成が抑制されることが示された。以上のことより、水素流速が小さいほど表面積が大となるのは Mo 金属の割合が小さいためと推測した。

固体材料の表面積の大小は粒子径及び細

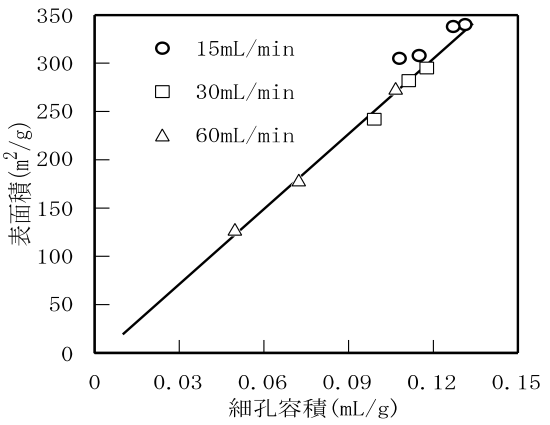


**図3．細孔容積と表面積の関係**

孔の有無に依存する。水素還元した Pt/$MoO_3$ での窒素吸着は BET の吸着等温式よりも Langmuir の吸着等温式に一致し、水素還元した Pt/$MoO_3$ がミクロ細孔を有していることを示唆している。そこで、窒素吸着のデータを Horvath-Kawazoe 法で解析して細孔径分布を求めた。Mo 平均価数 2.9～0.6 の試料では、平均価数及び還元時の水素流速によらず 0.6～10 nm の細孔を有する多孔体であったが、細孔容積は平均価数や水素流速で変化した。そこで、細孔容積と表面積の関係を調べたところ、図３に示したように、水素流速に関わりなく良い相関関係がみられた。以上のことから、水素流速が小さいと還元が進行しても Mo 金属の生成が抑制されて細孔が維持されるために高表面積を示すと結論した。

(2) 500°Cで 12 時間水素還元した Pt/$MoO_3$ を触媒に用いてヘプタン転化反応を行った。水素流速 15 mL/min で水素還元した場合にはヘプタン転化率は約 40%であったが、水素流速の増加とともに活性が減少し、水素流速 60 mL/min ではほとんど活性を示さなかった。前述したように還元時間が同一でも水素流速で Mo 平均価数が変化することから、Mo 平均価数の相違が触媒活性に影響していると考えられる。そこで、還元時間を変化させて触媒活性を測定した。水素流速 60 mL/min で還元した場合には、還元時間とともに転化率は減少したが、水素流 30 及び 15 mL/min では 4 及び 9 時間の還元で最大の転化率を示した。また、水素流速が小さいほど最大転化率は大となった。

水素流速及び還元時間によらず全ての触媒で異性化と分解の両反応が進行し、還元条件による生成物分布の変化はほとんどみられなかった。水素還元した Pt/$MoO_3$ では異性化反応が極めて選択的に進行し、転化率 40%程度までは約 98%の異性化選択性を示した。転化率の上昇とともに異性化選択率は低下したが、転化率 80%でも 90%の異性化選択率を示した。これは従来の触媒ではみられない特徴である。

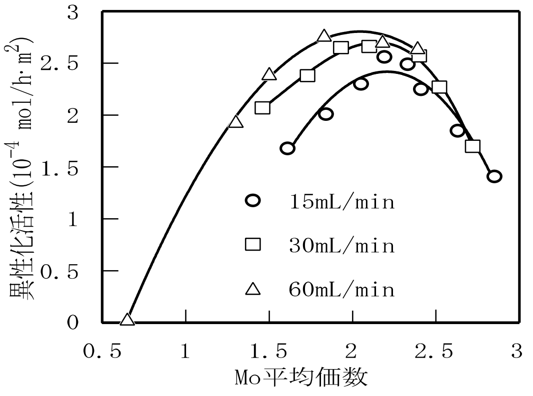


**図４．Mo 平均価数と異性化活性の関係**

前述したように、水素還元した Pt/$MoO_3$ の表面積は水素流速で変化する。そこで、前述した反応結果を、表面積当たりの異性化活性に変換して、Mo 平均価数との関係を調べた。図４に示したように、Mo 平均価数 2.2 までは触媒活性は水素流速に関わりなく、Mo 平均価数で整理できた。このことは、Mo 平均価数 2.2 以上では水素流速による触媒活性の相違は表面積によるものであることを示している。これに対して Mo 平均価数 2.2 以下では、同一 Mo 平均価数で比較すると、水素流速が大きいほど触媒活性が大となった。Mo 平均価数 2.2 以下では、水素流速によらず Mo 金属と $MoO_x$ の混合物であるが、水素流速が 15 から 60 mL/min と増加するに従い Mo 金属の回折ピークの強度が大となる。このことから、水素流速が大きいと表面積は低下するが、金属の割合が大となるために表面積当たりの異性化活性が大きくなると推測した。

(3)アルカン骨格異性化反応には固体酸性と水素化・脱水素能の二つの機能を有する２元機能触媒が有効であることが知られている。そこで、水素還元した Pt/$MoO_3$ の固体酸触媒としての機能を検討した。0.01wt%Pt/$MoO_3$ を水素流速 60 mL/min、温度 300～500°Cで所定の時間還元して Mo 平均価数 3.9、3.7、3.1、2.2、1.6、1.2 の触媒を調製した。水素還元後触媒を He 気流中で昇温分解したところ、$H_2$ と $H_2O$ の生成がみられ、水素還元した Pt/$MoO_3$ は水素を含有していることがわかった。この $H_2$ と $H_2O$ の生成量から、Mo 平均価数 3.9 では H/Mo=0.42 (モル比)で、Mo 平均価数の低下とともに H/Mo 比が低下し、Mo 平均価数 1.2 では H/Mo=0.03 となった。XRD 測定では、Mo 平均価数 3.1 までは $MoO_xH_y$ 相の回折ピークのみがみられ、それ以下の Mo 平均価数では $MoO_xH_y$ 相と Mo 金属の混合物であった。

水素還元した Pt/$MoO_3$ を用いてシクロプロパン (CP) 異性化反応を行った。平均価数 3.9 の触媒は CP 異性化に活性を示したが、その活性は低かった。Mo 平均価数が 3.7 になると活性は著しく向上したが、それ以下の平均価数では異性化活性は価数とともに低下した。

図５に $NH_3$-TPD での $NH_3$ の脱離プロファイ

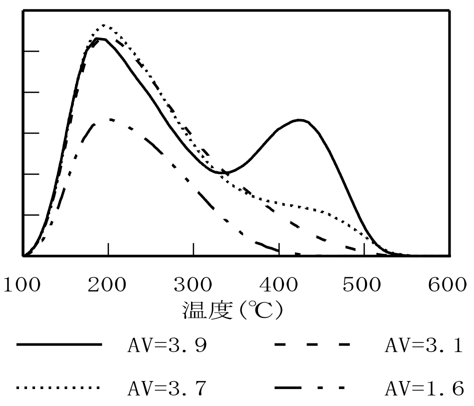


**図5．平均価数(AV)の異なる触媒のアンモニア昇温脱離スペクトル**

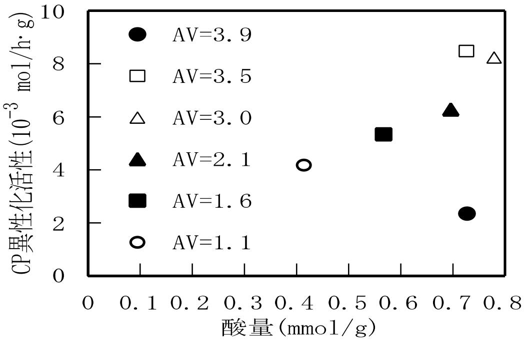


**図6．酸量とCP異性化活性の関係**

ルを示す。Mo平均価数3.9の触媒では200℃と425℃に$NH_3$の脱離ピークがみられ、$NH_3$の脱離量は0.43 mmol/gであった。Mo平均価数3.7では低温域での脱離ピークに変化はなかったが、高温域の脱離ピークが減少し、平均価数3.1ではこの脱離ピークは消失した。平均価数2.2以下では価数の低下とともに低温域の脱離ピークが減少した。$NH_3$-TPD測定の結果から$MoO_3$の還元が進行すると酸量及び酸強度が低下することが示されるが、この結果はCP異性化での活性序列とは一致しない。

水素還元したPt/$MoO_3$の$NH_3$-TPDでは$NH_3$の脱離だけでなく、$H_2$と$H_2O$の生成もみられた。水素還元したPt/$MoO_3$は水素を含有しているため、$NH_3$吸着の有無での$H_2$と$H_2O$の生成量の相違を調べたところ、$NH_3$-TPDでの生成量の方が大であった。これはTPD中に吸着$NH_3$による$MoO_x$の還元や吸着$NH_3$の分解が進行している可能性を示している。しかし、$NH_3$-TPDでの$N_2$生成量は$H_2$と$H_2O$の生成量に比べて著しく小さく、Mo窒化物が生成していると考えられる。そこで、$NH_3$-TPD測定した試料を昇温酸化(TPO)したところ、200～600℃の温度域で窒素の生成がみられ、Mo窒化物が生成していることが確認できた。Mo平均価数3.9の触媒では0.15 mmol/gの$N_2$が生成した。Mo平均価数の減少とともに$N_2$生成量が増大し、平均価数3.1～2.1で0.23 mmol/gと最大となった。$NH_3$脱離量と$N_2$生成量から酸量を求めたところ、平均価数3.1で0.78 mmol/gと最大となった。この酸量は$SiO_2/Al_2O_3$=40のゼオライトの酸量に相当し、一成分の酸化物としてはこれまで報告例のない極めて大きな酸量を有していることが示された。この酸量とCP異性化活性の関係を検討したところ、図6に示したように、平均価数3.9以外の触媒では良い相関関係がみられた。このことは、水素還元した$MoO_3$が固体酸触媒として機能することを示している。以上のことより、水素還元した$MoO_3$の$NH_3$-TPDでは、吸着した$NH_3$と$MoO_x$が反応してMo窒化物が生成するために酸量を評価するためにはTPOも行わなければならないこと、また、窒化物生成のために$NH_3$-TPDでの酸強度評価ができないことが示された。

## ５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計１件）


① H. Sakagami, T. Ohno, H. Itoh, Z. Li, N. Takahashi, T. Matsuda
Physical and catalytic properties of Pt/$MoO_3$ reduced at different $H_2$ flow rates, Appl. Catal. A Gen., 査読有, 470, 2013, pp.8-14
DOI:10.1016/j.apcata.2013.10.020


〔学会発表〕（計３件）


① T. Matsuda, K.Kawawada, T. Ohno
Physical and catalytic properties of porous MoOx obtained by $H_2$ reduction of Pt/$MoO_3$, International symposium on zeolite and microporous crystals, 2015/6/29, Sapporo Convention Center, Sapporo.

② T. Matsuda, K.Kawawada, T. Ohno
Formation of porous MoOx by $H_2$ reduction of Pt/$MoO_3$ under the controlled conditions, 7th Tokyo conference on advanced catalytic science and technology, 2014/6/2, Kyoto Terrsa, Kyoto.

③ T. Matsuda, Z. Li, T. Ohno
$H_2$ reduction of Pt/$MoO_3$ to porous $MoO_x$ and its catalytic properties for heptane isomerization, International symposium on relation between homogeneous and heterogeneous catalysis, 2013/8/7, Hokkaido University, Sapporo.


## ６．研究組織


(1)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

(2)研究分担者
大野　智也（OHNO, Tomoya）
北見工業大学・工学部・准教授
研究者番号：90397365