

Thu. Oct 27, 2022

Room-E

Oxidation

[1E01-1E03] Oxidation

Chair:Shoji Iguchi(Kyoto Univ.)

9:30 AM - 10:15 AM Room-E (12E Conf. room)

[1E01] Design and catalyst characterization of Ir oxide
monolayer and Ir composite oxide sub-nano
particle on rutile TiO_2

Okodai watanabe¹, oda akira¹, sawabe kyoichi¹,
satsuma atsushi¹ (1. Nagoya University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1E02] Surface-coating effects on catalyst properties
of crystalline Mo_3VO_x particles

Tomohiro Okakura¹, Kosuke Shimoda², Satoshi
Ishikawa¹, Wataru Ueda¹ (1. Department of Material
and Life Chemistry, Kanagawa University, 2. Institute
for Catalysis, Hokkaido University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1E03] Catalytic propane ammoxidation over crystalline
Mo-V oxides coated with metal oxides

Kosuke Shimoda¹, Tomohiro Okakura², Satoshi
Ishikawa², Takashi Toyao¹, Ken-ichi Shimizu¹, Wataru
Ueda² (1. Institute for Catalysis, Hokkaido
University, 2. Department of Material and Life
Chemistry, Kanagawa University)

10:00 AM - 10:15 AM

Oxidation

[1E01-1E03] Oxidation

Chair:Shoji Iguchi(Kyoto Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 9:30 AM - 10:15 AM Room-E (12E Conf. room)

[1E01] Design and catalyst characterization of Ir oxide monolayer and Ir composite oxide sub-nano particle on rutile TiO_2

Okodai watanabe¹, oda akira¹, sawabe kyoichi¹, satsuma atsushi¹ (1. Nagoya University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1E02] Surface-coating effects on catalyst properties of crystalline Mo_3VO_x particles

Tomohiro Okakura¹, Kosuke Shimoda², Satoshi Ishikawa¹, Wataru Ueda¹ (1. Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University, 2. Institute for Catalysis, Hokkaido University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1E03] Catalytic propane ammoxidation over crystalline Mo-V oxides coated with metal oxides

Kosuke Shimoda¹, Tomohiro Okakura², Satoshi Ishikawa², Takashi Toyao¹, Ken-ichi Shimizu¹, Wataru Ueda² (1. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 2. Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University)

10:00 AM - 10:15 AM

ルチル型 TiO₂ 上での Ir 酸化物原子層・Ir 複合酸化物 サブナノ粒子の設計と触媒特性評価

(名古屋大) ○渡邊航大・織田 晃・沢邊恭一・薩摩 篤

1. 緒言

数個から数十個の原子から成るサブナノ粒子は、ほぼすべての原子が表面に露出した幾何学構造、分子的な動的挙動、アモルファス構造を特徴とし、ナノ粒子や単原子とは異なるユニークな触媒性能を示す。¹⁾ サブナノサイズ化によってナノ粒子では混ざらない元素の組み合わせから成る合金や複合酸化物の形成も可能であり、新奇な触媒特性がしばしば見出されている。¹⁾

酸化イリジウムは低温 C-H 酸化、脱塩化水素、電気化学的酸素発生反応などに対して優れた触媒性能を示すことが近年注目を集めている。²⁻⁴⁾ そのサブナノサイズ化や異種元素との複合化により、酸化イリジウム触媒の開拓が期待されるが、しかし凝集を抑制しつつ、イリジウム複合酸化物サブナノ粒子を簡便に設計する手法は確立していないため、イリジウム複合酸化物サブナノ粒子の触媒特性が研究された例はほとんどない。

我々は高表面積担体上で酸化イリジウム原子層が自発的に形成する現象に着目した。Rutile 結晶構造を有する担体表面にイリジウム前駆体を含浸し、大気焼成するのみで、イリジウムが担体表面上で高分散し、酸化イリジウムの数原子層がエピタキシャル成長する。⁵⁾ 本研究では、異種金属前駆体共存下でこの酸化イリジウム原子分散現象を誘起し、種々のイリジウム複合酸化物サブナノ粒子触媒の簡易設計を目指した。

2. 実験

2.1. 触媒調製

ルチル型 TiO₂ に 5wt% の Ir(NO₃)₂ と 5wt% の Mⁿ⁺(NO₃)_n (Mⁿ⁺=Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺) を共含浸し、乾燥後、300℃で4時間大気焼成することで、r-TiO₂ 表面上で 3d 遷移金属とイリジウムからなる複合酸化物サブナノ粒子の合成を試みた (以後 IrMO_x/r-TiO₂ と示す)。比較のため、5wt% の Ir(NO₃)₂ のみを含浸した触媒も得た (以後、IrO_x/r-TiO₂ と示す)。

2.2. CO 酸化反応試験

各触媒を O₂ フロー下、300℃で1h 焼成した。50℃で反応ガス (0.5% CO, 20% O₂, Ar balance, 計 50 mL/min) に曝し、出口ガスを濃度から CO 酸化速度を求めた。

3. 結果および考察

Fig.1A に IrO_x/r-TiO₂ の HAADF-STEM 像を示す。IrO₂ 単原子層が観測された。担体の格子縞に沿って Ir 原子が配列していることから、エピタキシャル成長層として帰属できる。Fig.1B には Ir₅M₅O_x/r-TiO₂ の HAADF-STEM 像を示した (スペースの都合上、M=Co のみ示した)。サブナノサイズのクラスターが主に観測された。注目すべきはこれらクラスター

上で原子サイズのコントラストが確認されている点である。これは Ir 原子が高分散した状態で 3d 金属酸化物とサブナノ粒子を形成したことを示している。XAFS, XPS によっても複合化を支持する構造/電子状態の平均情報が得られた。

Fig.2 に IrMO_x/r-TiO₂ の 50℃における全金属量に対する CO 酸化活性の TOF を示した。TOF は非金属の種類に依存し、M=Co において最大の活性を示した。IrO_x/r-TiO₂ や CoO_x/r-TiO₂ の 50℃における CO 酸化活性は無視できるほど小さいことに加え、アナターゼ型担体を用いた IrCoO_x/a-TiO₂ と比較しても IrCoO_x/r-TiO₂ は明らかに高活性である。これはエピタキシャル成長を利用したサブナノサイズの複合化が実現したことで酸化活性が向上したことを示唆している。

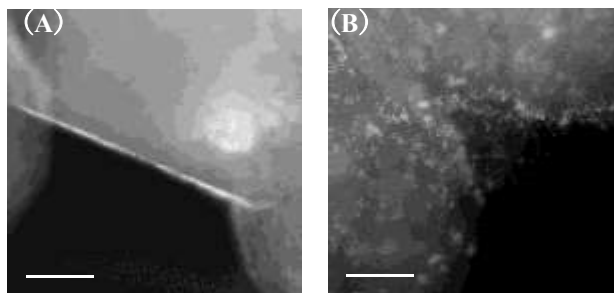


Fig.1 HAADF-STEM 観察像: (A) IrO_x/r-TiO₂; (B) IrCo₅O_x/r-TiO₂.

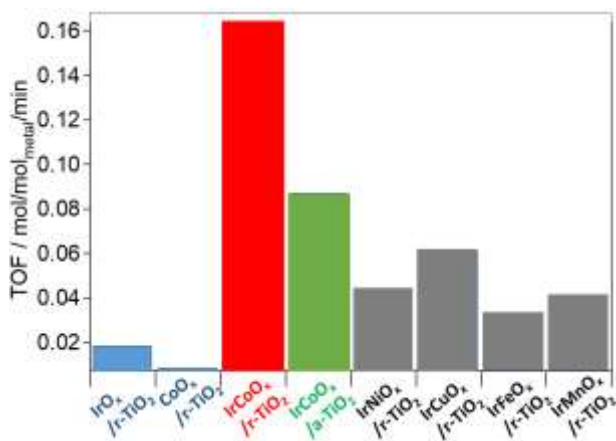


Fig.2 IrMO_x/r-TiO₂ 及び IrO_x/r-TiO₂, CoO_x/r-TiO₂ の 50℃における CO 酸化速度。

- 1) K. Yamamoto et al., *Chem. Rev.* **120**, 1397 (2020).
- 2) Z. Liang et al., *Science* **356**, 299 (2017).
- 3) L. C. Seitz et al., *Science* **353**, 1011 (2016).
- 4) M. Ledendecker et al., *Nano Res.* **12**, 2275 (2019).
- 5) M. Moser et al., *ACS Catal.*, **3**, 2813 (2013).

結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物粒子の触媒物性に対する 表面被覆効果

(神奈川大*・北海道大**) ○岡倉 知宏*・下田 光祐**・石川 理史*・上田 渉*

1. 緒言

プロパンを用いたアンモ酸化によるアクリロニトリル (AN) 製造には斜方晶構造の Mo-V-Te(Sb)-Nb 複合酸化物触媒 (MoVTe(Sb)NbO) が用いられている。各構成元素の役割を考慮した合理的な触媒設計により、さらに高い触媒活性を実現できると思われるが、近年では AN 収率向上につながる成果は報告されていない。 MoVTe(Sb)NbO は構成金属元素で構成されるアモルファスを熱処理することで形成する。熱処理による構造形成プロセスは制御が難しく、そのため現在でも構成金属元素の物質状態はクリアに解明されていない。構成金属元素の役割解明が望まれる。

本研究では結晶性 Mo_3VO_x (MoVO) が 5 員環ユニットや 6, 7 員環組織などから構成され、 MoVTe(Sb)NbO と同じ骨格構造を有していることに着目した。明確な骨格構造を有する MoVO に Te や Sb, および Nb, Ta を後処理で導入し、これらの物質状態の解明を試みた。

2. 実験

触媒調製 : MoVO は既報に従い合成した¹⁾。 MoVO への金属元素導入は①ポスト水熱処理 (POST-M) および②物理混合 (PG-M) により行った。

① 各種金属 (M) 酸化物が分散した溶液に MoVO を加え、得られた懸濁液をオートクレーブに入れ、 175°C で 20 h, 1 rpm の条件で水熱処理を行い、Post-M (M = Nb, Ta, Sb, Te) を得た。

② ①と同量の各種金属酸化物、及び MoVO を加え乳棒と乳鉢を用い 10 分間混合し、PG-M (M = Nb, Ta, Sb, Te) を得た。

POST-M および PG-M は N_2 気流下 (50 mL / min), $10^\circ\text{C} / \text{min}$ で所定温度まで昇温後、同温度で 2 h 熱処理を行った。熱処理後の試料は、試料名-NT 温度 ($^\circ\text{C}$) と表記する。

3. 結果と考察

MoVO について、 500°C 以下の熱処理では構造は維持されたが、 550°C から $\alpha\text{-MoO}_3$ の生成が観測され始め、 600°C では MoVO 構造が消失し、 $\alpha\text{-MoO}_3$, $\text{Mo}_{0.97}\text{V}_{0.95}\text{O}_5$ が生成した。 MoVO-NT550 の HAADF-STEM 分析より、棒状結晶端から結晶構造変化が進行することが判った。一方、POST-(Nb or Ta) および PG-(Nb or Ta) では 600°C の熱処理においても MoVO 構造を保持していた。 $\text{Mo}_{0.97}\text{V}_{0.95}\text{O}_5$ はわずかに生成したものの、 $\alpha\text{-MoO}_3$ の生成は抑制された。POST-(Te or Sb) および PG-(Te or Sb) でも、 600°C 熱処理後も MoVO 構造は維持されていた。 $\text{Mo}_{0.97}\text{V}_{0.95}\text{O}_5$ の生成は抑制され、 $\alpha\text{-MoO}_3$ はわずかに生成した (Figure 1)。

同時に導入した PG-TeNb では 600°C の熱処理による不純物相の形成は観測されなかった。

これらについて HAADF-STEM および EDX 元素分析を行った。

POST-Nb-NT600 では MoVO 結晶端に Nb が存在

していることが観測された。POST-Ta-NT600 の場合、 MoVO 結晶表面を Ta の 5 員環ユニットが被覆する様子が観測された (Figure 2 (a))。同様の現象は W を用いた際も見られた。これらはいずれも 5 員環ユニットを形成できる元素であることから、Nb, Ta, W は熱処理により 5 員環ユニットを形成し、 MoVO 結晶端を均一に被覆すると結論した。POST-Te-NT600 では MoVO の 6, 7 員環に新たなコントラストが観測された (Figure 2(b))。また Sb でも Te と同様の熱処理後の生成物が観測されたため、Te と Sb は後処理で MoVO 構造内に導入出来ることが判明した。この変化は XRD 結果からも支持された。

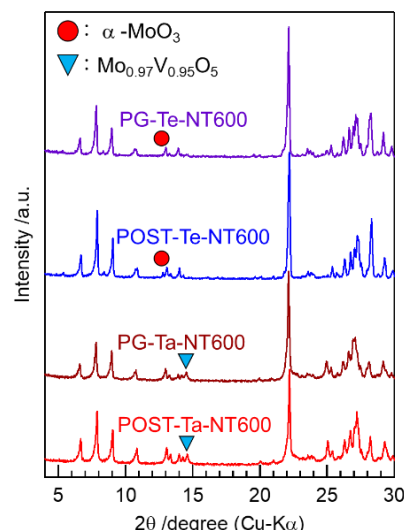


Figure 1. POST-M-NT600, PG-M-NT600 (M=Ta, Te) の XRD パターン

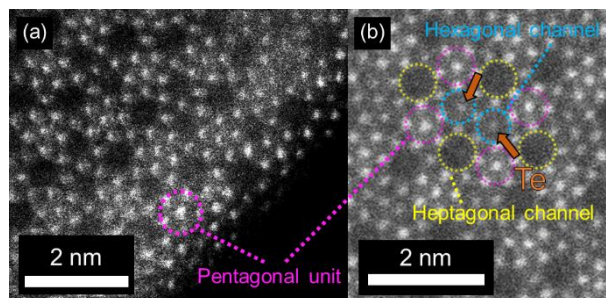


Figure 2. HAADF-STEM 像 (a)POST-Ta-NT600, (b)POST-Te-NT600

以上、 MoVO への Nb, Ta, Te, Sb の導入により熱安定性向上の効果が見られた。Nb や Ta のような融点の高い金属元素が MoVO 骨格金属の表面を被覆することで MoVO 結晶の外側からの構造変化を抑制した。Sb や Te では MoVO 骨格金属の空孔に入り、 MoVO 結晶内部から安定化させた。

1) S. Ishikawa, W. Ueda, et al., *ACS Catal*, **119**, 10535-10545 (2020).

金属元素被覆した結晶性 Mo-V 複合酸化物触媒によるプロパンアンモ酸化

(北海道大*・神奈川大**) ○下田 光祐*・岡倉 知宏**・石川 理史**・鳥屋尾 隆*・清水 研一*・上田 渉**

1. 緒言

斜方晶構造を有する Mo-V-Te-Nb 複合酸化物触媒 (MoVTNbO) はプロパンアンモ酸化によるアクリロニトリル (AN) 合成の工業触媒として使用されている。この触媒は 5 員環ユニットの配列を基盤とした複雑組織を構成し、この組織上で優れた触媒作用が発現する。一方、提案されているこの触媒の結晶構造は組成・構造が不均質であり、その実態を解明できていない可能性がある。

我々の研究グループでは、MoVTNbO と同様の骨格構造を有する斜方晶 Mo_3VO_x (MoVO) の合成に成功している (Figure 1)。最近、Nb 源を含む水溶液中で MoVO を水熱処理することで、Nb 種が MoVO 表面を被覆すること (MoVNbO)、これにより熱耐性が向上することを発見した。熱処理により、プロパンアンモ酸化における AN 選択率が大きく向上したことから、熱処理後の MoVNbO の物質状態解明には興味をもたれる。本研究では、熱処理後の MoVNbO の物性解析を行った。

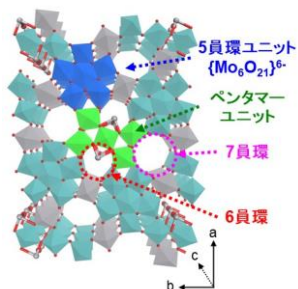


Figure 1. MoVO の構造

2. 実験

MoVO は既報に従い合成した¹⁾。Nb₂O₅・nH₂O が分散した溶液に MoVO を加え、175 °C、1 rpm の条件で 20 h 水熱処理を行い、MoVNbO を得た。熱処理は N₂ 気流下 (50 mL min⁻¹)、昇温速度 10 °C min⁻¹、保持時間 2 h で行った。熱処理後の試料は、MoVNbO-x と表記する。x は熱処理温度 (°C) である。プロパンアンモ酸化反応は常圧固定床流通式反応器を用い、反応ガス C₃H₈/O₂/NH₃/He = 3/8.3/4.4/34 mL min⁻¹、反応温度 440 °C で行った。

3. 結果と考察

MoVNbO-x を用いてプロパンアンモ酸化に対する触媒熱処理温度の影響を調べた。プロパン転化率 50%~60% の領域で AN 選択性を比較したところ、熱処理温度の増加と共に AN 選択率は増大し、600 °C で最大となった (Figure 2)。

熱処理温度の異なる MoVNbO を用いて詳細なキャラクタリゼーションを行った。XRD 測定において、MoVO では 550 °C の熱処理で構造崩壊が進行する。一方、MoVNbO では熱処理による MoVO 構造の変

化はほとんど観測されず、550 °C 以上で微量の V_{0.97}Mo_{0.95}O₅ が生成するにとどまった。FT-IR 測定を行うと、550 °C 以上の熱処理によって、940 cm⁻¹、891 cm⁻¹、746 cm⁻¹ に新たな吸収が観測された。また、同温度領域において、UV-vis 測定では 595 nm に Mo^{6+/5+}-O-V^{4+/5+} の IVCT 由来の吸収が出現した。

これらは V_{0.97}Mo_{0.95}O₅ 由来の吸収ではないため、550 °C 以上の熱処理によって MoVO 骨格構造中の化学結合状態が変化すると推察される。

続いて MoVNbO および MoVNbO-600 について HAADF-STEM 測定を行った。MoVNbO ではペンタマーユニット (Figure 1 参照) を構成する構成金属にコントラスト差は見られなかった。一方で、MoVNbO-600 ではペンタマーユニットの中心金属が周りのユニット構成金属に比べ、輝度が 2 割程度減少した。ペンタマーユニット中心金属の位置変移が示唆される。

MoVO は 6 員環に 50% の占有率で V=O を有している。今回、熱処理により同部位が別離すると提案する。これにより V=O が結合していたペンタマーユニット中心金属元素が 6 員環に繰り出し、ペンタマーユニット中心金属の位置変移をもたらすと考えられる (Figure 3)。STEM-EDS 測定においても、MoVNbO の棒状結晶 (V/Mo = 0.35) に比べ、MoVNbO-600 の V 比 (V/Mo = 0.25) が減少していた。提案した局所構造変化により、NH₃ の燃焼や生成物の酸化分解などが抑制され、AN 選択率が向上したと考察した。

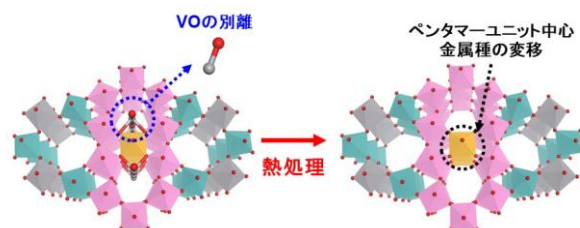


Figure 3. 熱処理中の構造変移モデル

- 1) S. Ishikawa, T. Murayama, W. Ueda, *Catal. Today.*, **238**, 35-40 (2014)