

メカノケミカルによる酸化物-イミド固溶体の合成と塩基触媒作用

(大阪大*・科学大**) ○宮崎 みやざき 雅義*・細野 まさよし ほその ひでお**・北野 きたの まさあき**

1. 緒言

塩基触媒は化学工業や石油産業で広く用いられており、MgO や CaO などのアルカリ土類金属酸化物が安価な塩基触媒材料としてプロトンの引き抜きを介したアルケン異性化やC-H結合生成反応に利用されている¹⁾。アルカリ土類金属の塩基性は高温での真空処理やアルカリ金属カチオンドープなどによって改善することが報告されており、塩基点である表面酸素イオンの電荷密度・配位数が塩基性に影響する²⁾。そのため窒素など酸素よりも高い電荷密度を有しているアニオン種を酸化物にドープし、塩基点として作用させることができれば、より高い塩基性を示すと期待できる。しかし、アルカリ土類金属酸化物中のカチオン-酸素の結合は強固であり、水素気流下での還元処理や高温真空処理ではアニオン種のドープは困難である。

本研究はアルカリ土類金属酸化物へのアニオンドープを目的とし、メカノケミカル合成によって酸化物とイミド化合物の固溶体を合成した。イミドイオン(NH²⁻)は酸素イオンとイオン半径および形式電荷が近く、酸化物-イミドイオンは全率固溶が可能であると期待できる。メカノケミカルによって合成した酸化物-イミド固溶体中のプロトンを熱処理によって脱離させ、アニオンサイトが塩基性に与える影響を検討した。

2. 実験

(AE)NH (AE=Ca, Ba, Sr)と(AE)O をグローブボックス中で混合し、遊星ボールミルによるメカノケミカル合成によって酸化物-イミド固溶体(AE)O_{1-x}(NH)_xを合成した。酸化物-イミド固溶体をヘリウム気流下で焼成することによって水素を脱離させ、空孔サイトを導入した(AE)O_{1-x}(NH)_xVO を合成した。比較用の酸化物は(AE)O_{1-x}(NH)_xを酸素気流下で焼成することにより合成した。合成した触媒の塩基性はCO₂-TPDにより評価した。

3. 結果と考察

CaO と CaNH を原料としたメカノケミカル合成を行ったところ、岩塩型の結晶構造が単一相で得られた(Fig. 1)。また、XRD ピークから合成した化合物は CaO と CaNH の中間の格子定数を有しており、メカノケミカルによって CaO_{0.8}(NH)_{0.2} の合成に成功した。さらに CaO と CaNH の比を 1:1 に変更した CaO_{0.5}(NH)_{0.5} も単一相で得られたことから、酸化物とイミド化合物は全率固溶可能であると明らかになった。また Sr と Ba についてもメカノケミカルによ

り酸化物-イミド固溶体の合成を試みた。どちらの化合物についても単一相で酸化物-イミド固溶体が得られ、いずれのアルカリ土類金属酸化物においても酸素イオンとイミドイオンが全率固溶可能であることが明らかになった。CaO_{0.8}(NH)_{0.2} に含まれるイオンの脱離挙動を TPD によって確認した。600°C 以下の温度領域において NH₃ の脱離が確認され、空孔サイトの導入が確認された。ヘリウム気流下にて 800°C にて焼成した後も結晶構造は維持されており、酸化物との固溶体合成により化学安定性が向上することが示唆された。

アルカリ土類金属酸化物上でのイミドイオンおよび空孔サイト導入による塩基性の変化を CO₂-TPD によって測定した。塩基サイト数を CO₂ パスル測定によって求めると、いずれもアルカリ土類金属も空孔サイトの導入に伴って物質量あたりの CO₂ 吸着量が酸化物と比較して増加した。これは窒素イオンが酸素アニオンよりも大きな形式電荷を有しており、複数の CO₂ 分子を吸着可能であることを示唆している。続いて CO₂-TPD により塩基強度を測定した。CaO_{0.8}(NH)_{0.2}VO および SrO_{0.8}(NH)_{0.2}VO では酸化物と比較して脱離温度が低下した。一方で BaO_{0.8}(NH)_{0.2}VO では脱離温度が 100°C 以上上昇した。いずれの酸化物-イミド固溶体においても CO₂ の脱離終了後に H₂ 脱離が確認されたことから、CaO_{0.8}(NH)_{0.2}VO および SrO_{0.8}(NH)_{0.2}VO では強塩基サイトをプロトンが被毒しており、脱離温度が低下していると考えられる。一方で、BaO_{0.8}(NH)_{0.2}VO では窒素の脱離温度よりも水素の脱離温度が低温側に存在しており、プロトンの被毒が抑制され、強塩基サイトが形成されていると考えられる。

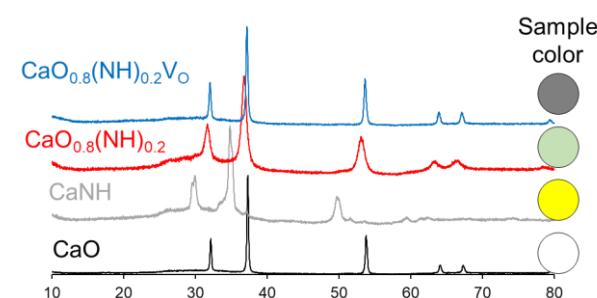


Fig. 1 XRD patterns for CaO_{0.8}(NH)_{0.2}VO

1) H. Hattori, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **2004**, 47, 67-81

2) H. Matsuhashi, M. Oikawa, K. Arata, *Langmuir*, **2000**, 16, 8201-8205