
Ecole centrale de Lille (フランス) 研修報告書

モリブデン酸化物の合成条件検討

工学研究科 応用化学専攻 三谷 香菜子

1. はじめに

2019年9月30日から同年11月20日の間、フランスの Ecole centrale de Lille において研究を行った。その報告を以下にする。

2. 共同研究内容の決定

私は環境触媒化学研究室に属しており、斜方晶モリブデンバナジウム酸化物を用いた研究を行っている。しかし、酸化物の合成再現性が悪く、共同研究先であるフランスのリールにある Ecole centrale de Lille で合成条件の検討を行うことにした。Ecole centrale de Lille には、広島大学にはないハイスループットに合成ができる装置があり、それを用いて効率的にモリブデン酸化物の合成条件を調査した。

3. 共同研究スケジュール

9月29日 出国

9月30日～11月20日 研究・プレゼンテーション

11月21、22日 帰国

4. 共同研究先の概要

大学名：Ecole centrale de Lille

所在地：フランス リール

指導教員：Prof. Sébastien Paul

5. 共同研究内容

5.1 概要

斜方晶モリブデンバナジウム酸化物(MoVO)は、気相中における C_2H_6 から C_2H_4 への部分酸化触媒であり、規則的な約 4 Å の1次元マイクロ細孔を持つ、ポリオキシメタレートである。既存論文から、その結晶は、ヘプタモリブデン酸アンモニウムと硫酸バナジルの水溶液を攪拌し、オートクレーブを用いて 175 °C で48時間水熱合成することによって合成されることがわかっている。しかし、広島大学で合成を行ったところ結晶の粉末 XRD パターンにばらつきがみられ、再現性がとれないという問題が発生した。

本研究では、Ecole centrale de Lille にしかないハイスループットな合成マシンと粉末 XRD を用いて、高効率な斜方晶 MoVO の合成と解析を行い、合成条件を求めた。

5. 2 実験方法

ハイスループットな装置(Chem speed, Fig 1)を用い MoVO の合成条件の検討を行った。構造解析は XRD 測定(Fig 2)を用いた。

【合成手順】

H₂O 8 ml (または 12 ml)をリアクターまたはオートクレーブ内に滴下し、攪拌子を入れ攪拌を開始した。(NH₄)₆Mo₇O₂₄粉末を 1.103 g (または 1.47 g)加え、用意していた 0.0275 g/ml の VOSO₄ 溶液を 15 ml (または 16 ml)と H₂O を 7 ml (または 12 ml)加えた。

その後 10 分以上攪拌(リアクターとプレートの温度は 30 °C, 攪拌速度 570rpm)した。05-Aut ではこの後 32 ml/min で Ar バブリングを 10 分間行った。

次に、リアクターはマシンによって、オートクレーブはプレート上で 175 °C で 48 時間加熱を行った。リアクターとプレートは、加熱を始めて約 30 分で 175 °C に達した。オートクレーブはオープンに入れ、1 °C /min の昇温速度で 175 °C (プロジェクト 01 では 179 °C)で 48 時間保持して加熱した。条件 No.04 では攪拌速度 570rpm で攪拌しながら加熱した。

09-Aut では周囲のオートクレーブ内の温度を測りながら攪拌せずプレート上で昇温速度 0.5 °C/min で 175 °C で 48 時間加熱を行った。

リアクターはマシンでろ過、洗浄を 25 ml の H₂O で 5 回行い、110 °C で加熱した。また、オートクレーブはブフナー漏斗を用いて、ろ過と洗浄(H₂O 約 150 ml)を行い、110 °C のオープンで一晩乾燥させた。

5. 3 結果と考察

Table 1 にこれまで合成を行ったサンプルの合成条件と収量を示す。また Fig 3-5 にサンプルの XRD 測定結果と、Fig 6 に高結晶な斜方晶 MoVO の XRD パターンを示す(縦軸は Intensity)。



Fig 1 Chem Speed

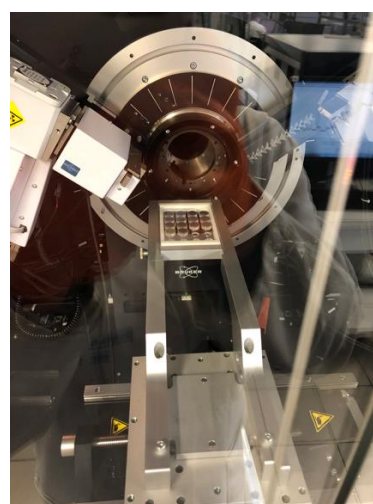


Fig 4 powder XRD

Table 1 synthesis condition and yield of MoVO

Sample	Reactor	H ₂ O total	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	VOSO ₄	Ar bubbling	Heating	Agitation heating	Filtration	Catalyst Yield
01-Aut04	Autoclave (REALCAT)	40 ml	1.47 g	0.44 g	No	Oven ^{c)} (179 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.290 g
01-Aut08									0.316 g
01-Aut05	Autoclave (Hiroshima)	40 ml	1.47 g	0.44 g	No	Oven ^{c)} (179 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.421 g
01-Aut07									0.407 g
03-Rea02	Reactor	30 ml	1.103 g	0.4125 g	No	Reactor ^{a)} (175 °C, 48h)	No	Reactor ^{b)}	0.460 g
03-Rea03									0.410 g
03-Aut04	Autoclave (REALCAT)	30 ml	1.103 g	0.4125 g	No	Plate ^{a)} (175 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.501 g
03-Aut06									0.643 g
03-Aut08									0.483 g
03-Aut05	Autoclave (Hiroshima)	30 ml	1.103 g	0.4125 g	No	Plate ^{a)} (175 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.513 g
03-Aut07									0.528 g
03-Aut09	Autoclave (REALCAT)	30 ml	1.103 g	0.4125 g	No	Oven ^{c)} (175 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.463 g
03-Aut10									0.457 g
03-Aut11									0.344 g
04-Aut04	Autoclave (REALCAT)	30 ml	1.103 g	0.4125 g	No	Plate ^{a)} (175 °C, 48h)	Yes	Suction filtration	0.487 g
04-Aut06									0.533 g
04-Aut08									0.627 g
04-Aut09									0.256 g
04-Aut05	Autoclave (Hiroshima)	30 ml	1.103 g	0.4125 g	No	Plate ^{a)} (175 °C, 48h)	Yes	Suction filtration	0.855 g
04-Aut07									0.772 g
05-Aut04	Autoclave (REALCAT)	30 ml	1.103 g	0.4125 g	Yes	Plate ^{a)} (175 °C, 48h)	Yes	Suction filtration	0.820 g
05-Aut05									0.620 g
05-Aut06									0.533 g
05-Aut07	Autoclave (REALCAT)	30 ml	1.103 g	0.4125 g	Yes	Plate ^{a)} (175 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.592 g
05-Aut08									0.450 g
05-Aut09									0.523 g
05-Aut10	Autoclave (REALCAT)	30 ml	1.103 g	0.4125 g	Yes	Oven ^{c)} (175 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.304 g
05-Aut11									0.365 g
05-Aut12									0.327 g
07-Aut04	Autoclave (REALCAT)	30 ml	1.103 g	0.4125 g	No	Plate ^{a)} (175 °C, 48h)	Yes	Suction filtration	0.526 g
07-Aut05									0.546 g
07-Aut06									0.572 g
07-Aut07	Autoclave (REALCAT)	30 ml	1.103 g	0.4125 g	No	Plate ^{a)} (175 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.604g
07-Aut08									0.444 g
07-Aut09									0.401 g
07-Aut10	Autoclave (REALCAT)	30 ml	1.103 g	0.4125 g	No	Oven ^{c)} (175 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.250 g
07-Aut11									0.282 g
08-Aut04	Autoclave (REALCAT)	32 ml	1.177 g	0.440 g	No	Plate ^{a)} (175 °C, 48h)	Yes	Suction filtration	0.531 g
08-Aut05	Autoclave (REALCAT)	32 ml	1.177 g	0.440 g	No	Plate ^{a)} (175 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.303 g
08-Aut06	Autoclave (REALCAT)	32 ml	1.177 g	0.440 g	No	Oven ^{c)} (175 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.102 g
08-Aut07	Autoclave (REALCAT)	34 ml	1.250 g	0.4675 g	No	Plate ^{a)} (175 °C, 48h)	Yes	Suction filtration	0.692 g
08-Aut08	Autoclave (REALCAT)	34 ml	1.250 g	0.4675 g	No	Plate ^{a)} (175 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.230 g
08-Aut09	Autoclave (REALCAT)	34 ml	1.250 g	0.4675 g	No	Oven ^{c)} (175 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.265 g
08-Aut10	Autoclave (Hiroshima)	42.5 ml	1.564 g	0.5844 g	No	Oven ^{c)} (175 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.559 g
08-Aut11	Autoclave (Hiroshima)	40 ml	1.470 g	0.550 g	No	Oven ^{c)} (175 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.617 g

09-Aut04	Autoclave (REALCAT)	30 ml	1.103 g	0.4125 g	No	Plate ^{d)} (175 °C, 48h)	No	Suction filtration	0.514 g
----------	------------------------	-------	---------	----------	----	--------------------------------------	----	-----------------------	---------

- a) Heating for about 30 min until 175 °C.
- b) Automatically washing five times with 25 ml H₂O.
- c) Temperature rising speed is 1.0 °C/min.
- d) Temperature rising speed is 0.5 °C/min.

* Realcat Autoclave volume is 40 ml, and Japanese Autoclave volume is 60 ml.

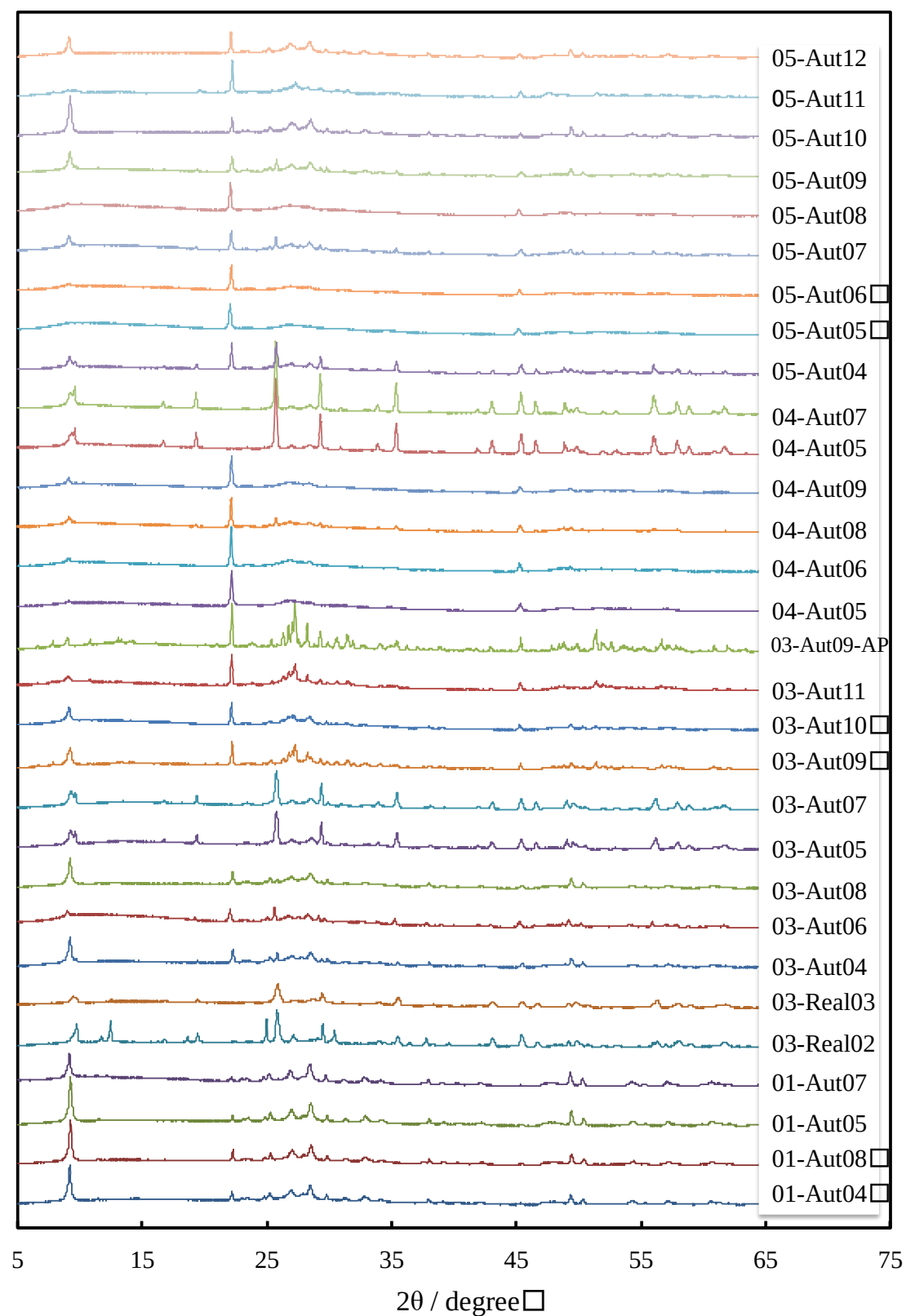


Fig 3 XRD pattern of the synthesized 01, 03, 04, 05-Aut

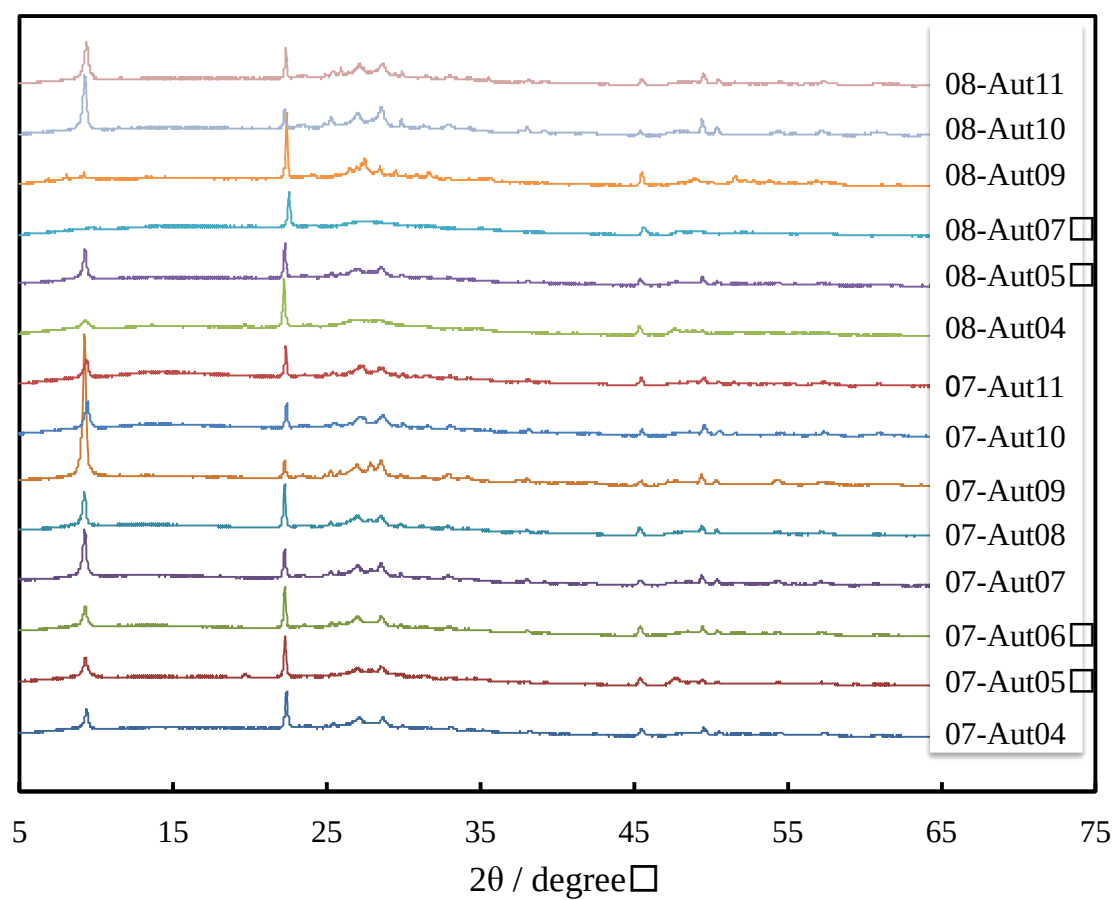


Fig 4 XRD pattern of the synthesized 07, 08-Aut

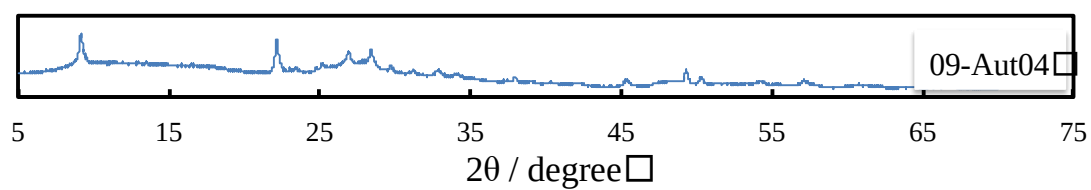


Fig 5 XRD pattern of the synthesized 09-Aut

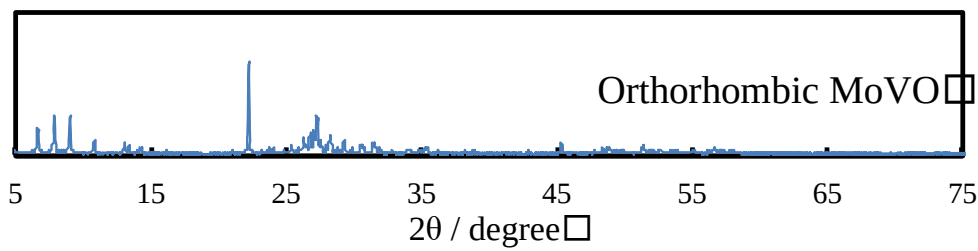


Fig 6 XRD pattern of orthorhombic MoVO

XRD パターンから Orthorhombic な MoVO の特徴である $2\theta = 10^\circ$ 以下に 3 つのピークが僅かながらも観察されたのは 03-Aut09, 03-Aut11, 05-Aut11, 07-Aut11, 08-Aut09 のみであった。03-Aut09, 03-Aut11 は 30 ml の H₂O に対し、(NH₄)₆Mo₇O₂₄ : VOSO₄=1.103 g : 0.4125g でオープンを用いて合成したものであり、05-Aut11 はその条件に Ar バブリングを加えて合成したサンプルである。03-Aut09 にシュウ酸処理を施した 03-Aut09-AP では低倍角側から 1 つ目と 2 つ目のピークが少し明瞭にみられるようになった。

水熱合成中の攪拌や Ar バブリングは斜方晶 MoVO を合成する際の重要なファクターではないことが示された。

広島大学では 175 °C のオープンにオートクレーブを入れて加熱するので、オートクレーブの大きさが小さいほど昇温速度も速い。リールではオープンで加熱する際、昇温速度は 1 °C/min に設定していた。よって、広島大学で行った合成は昇温速度が速すぎたと示唆される。ただし、09-Aut04 にてプレート上で昇温速度 0.5 °C/min でゆっくり昇温させたが、 $2\theta = 10^\circ$ 以下の 3 つのピークは観察されなかった。プレートは底から熱が伝わるので、オープンに比べて昇温速度は遅い。よって昇温速度が遅すぎても斜方晶 MoVO は合成できないと考えられる。

総括すると、斜方晶 MoVO は、(NH₄)₆Mo₇O₂₄ : VOSO₄=1.103 g : 0.4125g、オープンを用いて昇温速度 1 °C/min で 175 °C に保ち水熱合成することで合成できることがわかった。

6. まとめ

私は海外で共同研究する際に必要なスキルとして、主体性を持ち、チャレンジすることを恐れない心が挙げられると考えます。研究計画が上手く進まない、良い実験結果が得られないなどの壁に当たった時、共同研究先の先生方と積極的に議論を重ねることによって問題を解決していくことができました。日本とは違った研究環境である故の苦労や発見から大きく成長できたと思います。

また、最も心に残ったことは、先生を含め研究室の方々みなさんが優しく温かく私を迎え入れてくれたことです。2 ヶ月間で国を超えて繋がることの喜びを学びました。

7. 謝辞

本研究においてご指導して頂いた Prof. Sébastien Paul, Benjamin Katryniok, Svetlana Heyte, Joelle Thuriot、研究や現地での生活をサポートして頂いた研究室の方々に、心より感謝致します。また、貴重な機会を与えて頂いた定金正洋教授に厚く御礼申し上げます。最後になりますが、海外共同研究プログラム関わって頂きました実行委員会の諸先生方、学生支援グループ国際事業担当の皆様には深く御礼申し上げます。
