

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	金属リン酸塩触媒によるメタンからホルムアルデヒドへの直接酸化に関する研究
Title(English)	Study on Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Metal Phosphates
著者(和文)	松田蒼依
Author(English)	Aoi Matsuda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12722号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鎌田 慶吾,原 亨和,北野 政明,片瀬 貴義,伊澤 誠一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12722号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース: Department of Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位(専攻分野): Academic Degree Requested	博士 Doctor of (工学)
学生氏名: Student's Name	松田 蒼依		審査員主査: Chief Examiner	鎌田 慶吾

### 要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「金属リン酸塩触媒によるメタンからホルムアルデヒドへの直接酸化に関する研究」と題し、金属リン酸塩触媒を用いたメタン ( $\text{CH}_4$ ) からホルムアルデヒド ( $\text{HCHO}$ ) への直接酸化の開発に関して述べたものであり、和文で書かれ、全 4 章により構成されている。

第 1 章では、 $\text{CH}_4$  の工業的利用と変換プロセスの概要、種々の金属リン酸塩の合成と応用、また課題について説明するとともに、本研究の意義と目的について述べた。 $\text{CH}_4$  は天然ガスの主成分であり世界中に豊富に分布しているため、石油や石炭の代替資源として注目されている。樹脂や塗料などの有用な原料である  $\text{HCHO}$  の現行合成法は、 $\text{CH}_4$  の水蒸気改質より得られる合成ガス(水素と一酸化炭素)を用いたメタノール合成とその酸化を経由した高温・高圧条件を必要とする多段階プロセスである。省エネルギー化の観点から、 $\text{CH}_4$  から  $\text{HCHO}$  への直接合成を促進する優れた触媒系の開発が強く求められているが、 $\text{CH}_4$  のもつ強い C-H 結合の活性化と目的生成物への選択性制御が依然として課題となっている。金属リン酸塩は  $\text{CH}_4$  の直接酸化に有効な触媒候補として報告されているが、金属リン酸塩の結晶構造が  $\text{CH}_4$  の直接酸化の反応機構に及ぼす影響や、表面の酸化還元・酸塩基特性を含むリン酸塩ユニットの役割については未解明な点が多い。本論文では、金属リン酸塩触媒上での分子状酸素 ( $\text{O}_2$ ) を酸化剤とした  $\text{CH}_4$  から  $\text{HCHO}$  への選択的酸化に焦点を当て、種々の金属リン酸塩の  $\text{CH}_4$  酸化に対する触媒活性と反応機構を検討した。

第 2 章では、リンゴ酸またはアスパラギン酸を用いたゾル・ゲル法により種々のリン酸鉄ナノ粒子触媒と酸化鉄触媒を合成し、 $\text{CH}_4$  酸化を行った。リンゴ酸を用いることで従来の  $\text{FePO}_4$  の 3 倍の表面積 ( $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) をもつリン酸鉄ナノ粒子触媒 ( $\text{FePO}_4\text{-MA}$ ) を合成した。 $\text{Fe/P}$  モル比は触媒作用に大きな影響を及ぼし、 $\text{Fe/P}$  モル比の増加に伴い  $\text{CH}_4$  転化率は増加したが、 $\text{HCHO}$  選択率は低下した。 $\text{FePO}_4\text{-MA}$  は、種々のリン酸鉄系触媒の中で最も高い  $\text{HCHO}$  収率を示した。反応機構の検討から、 $\text{CH}_4$  酸化は  $\text{FePO}_4$  のバルク構造を保持したまま触媒表面で進行することが示唆された。またプローブ分子を用いた IR 測定から、 $\text{FePO}_4$  と C1-酸化生成物との弱い相互作用が逐次酸化の抑制に寄与することが示唆された。

第 3 章では、種々のビスマス系触媒を用いて  $\text{CH}_4$  酸化を行った。ジエチレングリコール (DEG) と水の混合溶媒中で合成した  $\text{BiPO}_4$  ナノ粒子 ( $\text{BiPO}_4\text{-DEG}$ ) は、種々のビスマス系触媒の中で最も高い  $\text{HCHO}$  収率を示した。高温領域では、 $\text{BiPO}_4\text{-DEG}$  は  $\text{FePO}_4$  と比べ選択的に  $\text{HCHO}$  を生成することが明らかとなった。反応機構の検討から、 $\text{BiPO}_4$  上で生成した表面活性酸素種が  $\text{CH}_4$  と反応して  $\text{HCHO}$  を生成する機構で進行することが示唆された。

第 4 章では、 $\text{CH}_4$  酸化に対する様々な金属リン酸塩触媒の影響を検討し、リン酸銅が最も  $\text{CH}_4$  からの  $\text{HCHO}$  合成に適していることを見いだした。種々のリン酸銅の中でも、 $\text{Cu/P}$  モル比が 1/1 であり銅源に硝酸銅を使用した  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-NO}_3$  が最も高い  $\text{HCHO}$  収率を示した。同位体実験等を含む詳細な反応機構の検討から、(i)  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  の表面格子酸素種が  $\text{CH}_4$  と反応して  $\text{HCHO}$  を生成すること、(ii)  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  上の酸化還元能をもつルイス酸  $\text{Cu}^{2+}$  サイトと弱塩基性リン酸ユニットがそれぞれ C-H 結合の活性化と  $\text{CO}_2$  への逐次酸化の抑制に重要な役割を果たすことが示された。さらに、反応条件下では  $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  の  $\beta\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  への相転移により酸素空孔形成エネルギーが低下することが明らかとなった。このような優れた酸素移動能が  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  の高い触媒性能に寄与すると推定した。

最後に、本研究を総括した。弱塩基性のリン酸ユニットをもつ金属リン酸塩は、金属酸化物よりも高い触媒性能を示した。金属種に 3d 遷移金属を用いた  $\text{FePO}_4$  と  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  触媒の場合、低温から  $\text{HCHO}$  が生成し、格子酸素原子が  $\text{CH}_4$  と反応することが明らかとなった。一方、金属種に 15 族を用いた  $\text{BiPO}_4$  では高温条件下においても高い  $\text{HCHO}$  選択性を示し、触媒上で  $\text{O}_2$  が活性化される機構により  $\text{CH}_4$  から  $\text{HCHO}$  を生成することが示唆された。このような金属種と結晶構造の違いにより生じる酸素原子の反応性または  $\text{O}_2$  の活性化機構の違いが、 $\text{CH}_4$  から  $\text{HCHO}$  への直接酸化に対する触媒性能に影響を与えることを明らかとした。

備考: 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意: 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース  
ス：  
Department of, Graduate major in

材料  
材料  
系  
コース

申請学位（専攻分 博士  
野）： Doctor of （工学）  
Academic Degree Requested

学生氏名：  
Student's Name

松田 蒼依

審査員主査：  
Chief Examiner

鎌田 慶吾

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis, entitled as “Study on Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Metal Phosphates”, describes the direct oxidation of methane (CH<sub>4</sub>) to formaldehyde (HCHO) using metal phosphate catalysts. It is written in Japanese and consists of four chapters.

In chapter I, industrial uses of CH<sub>4</sub> and its conversion process, synthesis and application of various metal phosphates, problems of direct methane oxidation, and the purpose of this thesis are described.

In chapter II, iron-based catalysts were synthesized by a sol-gel method using malic acid or aspartic acid. The surface area of FePO<sub>4</sub>-MA synthesized using malic acid was much larger than that of FePO<sub>4</sub>-CM synthesized by a conventional method. Mechanistic studies suggested that the oxidation of CH<sub>4</sub> proceeds on the FePO<sub>4</sub> surface with the structure preservation of bulk FePO<sub>4</sub> and that the weak interaction of FePO<sub>4</sub> with C1-oxygenates likely suppresses over-oxidation.

In chapter III, the direct oxidation of CH<sub>4</sub> was studied over various bismuth-based catalysts. The catalytic activity of BiPO<sub>4</sub> nanoparticles (BiPO<sub>4</sub>-DEG) synthesized in a mixed solvent of diethylene glycol (DEG) and water was the highest HCHO yield and selectivity among the catalysts tested at high temperature. Based on mechanistic studies, surface active oxygen species generated on BiPO<sub>4</sub> possibly react with CH<sub>4</sub> to give HCHO as the primary product.

In chapter IV, among various metal phosphates, Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-NO<sub>3</sub> prepared with Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O as the copper source exhibited the highest HCHO yield. Mechanistic studies indicated that (i) surface lattice oxygen species of Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> possibly react with CH<sub>4</sub> to give HCHO and (ii) the surface Cu<sup>2+</sup> sites and weakly-basic phosphate units on Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> play important roles in the C-H activation and the suppression of over-oxidation, respectively.

In this thesis, metal phosphates with weakly-basic phosphate units exhibited higher catalytic performance than the corresponding metal oxides. In the case of FePO<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> catalysts which gave HCHO at low temperature, lattice oxygen atoms react with CH<sub>4</sub>. On the other hand, BiPO<sub>4</sub> shows high HCHO selectivity at high temperatures and possibly forms HCHO with CH<sub>4</sub> by the O<sub>2</sub> activation mechanism. Such a difference in the reactivity of oxygen atoms and/or O<sub>2</sub> activation mechanism likely affects the catalyst performance for direct CH<sub>4</sub> oxidation into HCHO.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).