



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                                                                                                                         |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | Synthesis of Microporous Crystalline Mo <sub>3</sub> VOX Catalysts and Their Structure-Activity Relationship in Selective Oxidations [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s)           | 石川, 理史                                                                                                                                                                                                  |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                                                                                                   |
| Degree Name         | 博士(工学)                                                                                                                                                                                                  |
| Dissertation Number | 甲第12039号                                                                                                                                                                                                |
| Issue Date          | 2015-09-25                                                                                                                                                                                              |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/59987">https://hdl.handle.net/2115/59987</a>                                                                                                                       |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/">https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/</a>                                                                               |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                                                                         |
| File Information    | Satoshi_Ishikawa_review.pdf, 審査の要旨                                                                                                                                                                      |



## 学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 石川 理史

|       |         |              |
|-------|---------|--------------|
|       | 主査 教授   | 増田 隆夫        |
|       | 副査 教授   | 日夏 幸雄        |
|       | 副査 特任教授 | 下川部 雅英       |
| 審査担当者 | 副査 教授   | 安住 和久        |
|       | 副査 教授   | 佐藤 敏文        |
|       | 副査 教授   | 清水 研一        |
|       | 副査 教授   | 上田 渉 (神奈川大学) |

## 学 位 論 文 題 名

Synthesis of Microporous Crystalline  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  Catalysts and Their Structure-Activity Relationship in Selective Oxidations

(ミクロ細孔を有する結晶性  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  複合酸化物触媒の合成および結晶構造と選択酸化触媒活性の関係)

近年、三菱化学は、結晶性  $\text{Mo-V-Te-Nb-O}$  複合酸化物が低級アルカン選択酸化反応において結晶構造に由来する高い触媒活性を示すことを報告した。この報告を契機に、ナノスケールでの触媒構造が触媒活性に大きく影響することが認識され、分子レベルでの触媒構造設計が広く行われるようになった。本研究グループでは、「予め構造ユニットを水溶液内に構築し、それを水熱合成法によってナノスケールで組織化する」というコンセプトで触媒合成を行ってきた。このコンセプトに従って合成した結晶性  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  触媒 ( $\text{MoVO}$ ) は、ナノスケールで触媒活性点が周期的に配列しているため、 $\text{MoVO}$  を用いることで結晶構造と触媒活性の関係を分子レベルで理解できる。結晶構造と触媒活性の関係を分子レベルで明らかにできれば、より高機能な触媒の設計に貢献できる。本研究では、

(1)  $\text{MoVO}$  の結晶形成メカニズムを明らかにし、ナノスケールで触媒構造を設計するための知見を得ること、(2) 結晶構造と触媒活性の関係を明らかにし、触媒反応を分子レベルで理解することを目的とした。

第1章では、既往の低級アルカン選択酸化用触媒と比較した  $\text{MoVO}$  の特徴を概説し、本研究の目的と本論文の構成を説明した。 $\text{MoVO}$  は、構成金属を中心とした酸素八面体が頂点共有して形成した板 ( $a$ - $b$  面) が、 $c$  軸方向に頂点共有して積み重なった層状の物質である。 $a$ - $b$  面は  $\text{Mo}$  から成る 5 員環ユニットを基本骨格として、5、6、および 7 員環が形成した複雑な組織となっている。 $\text{MoVO}$  は現状で、エタン、アクロレインの選択酸化反応に世界最高活性を示している。 $\text{MoVO}$  の結晶形成過程について、水溶液中にポリオキシメタレートが形成し、これが結晶形成に関与していることが示唆されていたが、これまでに詳細な検討はされていなかった。 $\text{MoVO}$  の触媒反応について、これまでに構造中の 7 員環が触媒反応に関与していることが示唆されていたが、触媒反応を分子レベルで理解するまでには至っていなかった。 $\text{MoVO}$  は結晶構造を変えることなく異種金属を構造内に導入でき、これにより触媒を多機能化できる。しかし、これまでの研究では特定の異種金属 ( $\text{Te}$ ,  $\text{Sb}$  等) しか構造内に導入できていなかった。幅広い種類の異種金属を  $\text{MoVO}$  構造内に取り込めれば、 $\text{MoVO}$  をさらに多機能化でき、より高活性な触媒を創出できると考えられる。本研究では、(1)  $\text{MoVO}$  の結晶形成メカニズム (第2章、第3章)、および

(2)  $\text{MoVO}$  の結晶構造と触媒活性の関係を明らかにした (第4章、第5章)。さらに、 $\text{MoVO}$  に幅広い種類の異種金属を取り込むための結晶合成法を見出した (第6章、第7章)。

第2章では、MoVOの結晶形成メカニズムを明らかにした。MoVO合成の前駆体溶液中には、12個の $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 五員環ユニットがそれぞれVのリンカーで架橋した $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ ボール型ポリオキシメタレートが形成しており、これが水熱下でMoVO形成に必要な $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 五員環ユニットを供給することでMoVOが形成することが分かった。巨大ポリオキシメタレートを介したビルディングユニット合成機構を提案した。

第3章では、MoVO種結晶を前駆体溶液中に添加することで、MoVO棒状結晶の断面部から新たなMoVOが形成する、新たな結晶形成機構を明らかにした。MoVO棒状結晶の断面部(*a-b*面)と $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ ボール型ポリオキシメタレートは同構造パーツで構成されているため、 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ から供給されるビルディングユニットは結晶の*a-b*面に優先的に集積し、結晶形成が進行することが分かった。種結晶と、 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ と同形のポリオキシメタレートをを用いることで、高次構造を有する新たな複合酸化物を合成できる可能性を示した。

第4章では、外表面積のみが異なる種々のMoVOを合成し、エタン、プロパン、およびアクロレインの選択酸化反応を行った。これまでの研究で、これらの反応にはMoVOの7員環部位が関与していることが報告されている。エタン選択酸化反応では、触媒活性が触媒の外表面積に依存しなかった。そのため、7員環マイクロ細孔はエタンを細孔内部に取り込み活性化すると結論した。MoVOの極めて高いエタン選択酸化触媒活性は、7員環マイクロ細孔内部の全ての活性点がエタンを活性化することに由来することが分かった。プロパン選択酸化反応について、プロパンはエタンと同様に7員環細孔内で活性化されるが、プロパンは7員環マイクロ細孔径よりも分子サイズが大きいため細孔内の拡散が制限され、触媒活性はエタン選択酸化反応の場合に比して著しく低いことが分かった。一方、アクロレインの選択酸化反応では、触媒活性は触媒の外表面積に大きく依存した。このことから、アクロレインは専ら触媒表面の7員環部位で活性化されると結論した。

第5章では、酸化還元によってMoVOの局所構造を変化させ、触媒の局所構造とエタン選択酸化触媒活性の関係を明らかにした。還元によってMoVOの7員環近傍の酸素が優先的に脱離し、7員環マイクロ細孔径が増大した。これに伴い、触媒活性が大きく増大した。還元がさらに進行すると、5員環ユニットが膨張し、7員環細孔を圧迫した。これにより、マイクロ細孔径が減少し、触媒活性が消失した。触媒の7員環近傍の局所構造とマイクロ細孔性質、およびエタン選択酸化触媒活性に強い関係が見て取れた。

第6章では、MoVO合成に構造規定剤を適用した。MoVOは、Mo源の対カチオンであるアンモニウムイオンを7員環細孔内に取り込みながら結晶形成が進行する。本研究では、Mo源の対カチオンを各種アルキルアンモニウムカチオンに変えてMoVO合成を行った。アンモニウムイオンとサイズの近いカチオン種は水熱合成中に7員環細孔内に取り込まれ、MoVO結晶形成を誘起することを明らかにした。

第7章では、Mo源の対カチオンをエチルアンモニウムイオンに変えることで、Fe、W等の第3金属を構造内に含むMoVOが形成することを明らかにした。得られた触媒は、Mo源に由来するエチルアンモニウムイオンとFe、W源に由来するアンモニウムイオンを7員環細孔に有していた。2つのカウンターカチオンが共同して構造規定剤として働くことで、第3金属を取り込んだMoVOが形成することが分かった。Feは構造の7員環部に、Wは構造の $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 五員環ユニット内に取り込まれていた。第3金属の取り込まれる位置によって触媒活性は異なり、7員環にFeが取り込まれた触媒ではエタン、アクロレイン選択酸化反応における触媒活性が激減した。触媒の局所構造が触媒活性に大きく影響する様子が見て取れた。

第8章では、以上を総括した。本論文はビルディングユニットアセンブリーによってナノスケールで構造が組織化したMoVOを合成し、これを触媒として用いることで、エタン選択酸化反応における触媒構造、マイクロ細孔性質、および触媒活性の関係を明らかにした。また、構造規定剤を用いることで第3金属を取り込んだMoVOの合成に成功し、これらを触媒として用いることで、触媒の局所構造と触媒活性の関係を明らかにした。これを要するに、本論文は、当該分野において分子レベルでの複合酸化物触媒調製法及び反応場設計指針を新規に提案するのであり、触媒化学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。