



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis of Microporous Crystalline Mo ₃ VOX Catalysts and Their Structure-Activity Relationship in Selective Oxidations [an abstract of entire text]
Author(s)	石川, 理史
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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	https://hdl.handle.net/2115/59988
Type	doctoral thesis
File Information	Satoshi_Ishikawa_summary.pdf



学 位 論 文 内 容 の 要 約

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 石川 理史

学 位 論 文 題 名

Synthesis of microporous crystalline Mo_3VO_x catalysts and their structure-activity relationship in selective oxidations

(ミクロ細孔を有する結晶性 Mo_3VO_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 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。申請者が所属する研究グループでは、「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 Mo_3VO_x 触媒 (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、 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。本博士研究では、(1) 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 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。 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 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。 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。 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。 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。 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 (Te , 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 MoVO 構造内に取り込めれば、 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) MoVO の結晶形成メカニズム (第2章、第3章)、および (2) 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、 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 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ ボール型ポリオキソ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、 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ と同形のポリオキソメタレートを用いることで、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、本博士研究を総括した。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。以上の研究は、ナノレベルでの触媒構造構築法や、より高活性な触媒創出を目的とした触媒設計に貢献できると考えられる。