



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Complex Molybdenum Oxide Catalysts with Pentagonal Unit-Assembly Structure [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	下田, 光祐
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16142号
Issue Date	2024-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/93417
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	SHIMODA_Kosuke_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 下田 光祐

	主 査 教 授	向井 紳
	副 査 教 授	清水 研一
審査担当者	副 査 教 授	村山 徹
	副 査 准教授	鳥屋尾 隆
	副 査 准教授	飯田 健二

学 位 論 文 題 名

Complex Molybdenum Oxide Catalysts with Pentagonal Unit-Assembly Structure
(5 員環ユニット配列を基盤としたモリブデン複合酸化物触媒)

エタンやアクロレインの選択酸化反応、プロパンのアンモ酸化反応などの工業プロセスでは、5 員環ユニットの配列で構成される結晶性複合酸化物が触媒として用いられている。これらの触媒は、安定な 5 員環ユニットが頂点共有により *c* 軸方向に積層した結晶構造を有し、本ユニットの配列により多彩な結晶構造を形成する。5 員環ユニットの配列制御および構成金属元素選択によって、様々な高活性酸化反応用触媒を創出できると期待される。

本研究では、5 員環ユニットの集積により形成する新規酸化物触媒の創出およびそれらの酸化機能解明を目的とし、(1) 5 員環ユニットの集積により形成した高次構造酸化物 (High-dimensionally structured oxides, HDS-oxide) の合成および酸化触媒能、(2) 熱処理による結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物触媒(MoVO)の局所構造変化の解明とプロパンアンモ酸化触媒機能、(3) MoVO への Nb 種および Te 種の導入およびプロパンアンモ酸化反応におけるこれらの導入効果についての研究を行った。

第 1 章では、5 員環ユニットをベースとした酸化物の特徴を概説し、これらの構造的特徴や触媒機能を説明した。

第 2 章では、Mo の 5 員環ユニット $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^6$ によって構築されたモリブデン酸化物の合成とその酸化還元特性を調査した。水熱合成により、5 員環ユニットと金属酸素八面体の配列により構成された新規な高次構造モリブデン酸化物 (HDS-MoO) の合成に成功した。HDS-MoO の合成には、 Mo^{6+} 源、 Mo^{5+} 源および適切なカウンターカチオンが必要であった。HDS-MoO を不活性雰囲気下で熱処理すると、格子酸素がカウンターカチオンの酸化により消費され、構造中に安定に酸素欠陥が形成した。この格子酸素欠陥は、酸化還元処理により可逆的に形成可能であった。酸素欠陥を形成した HDS-MoO は、一般的なモリブデン酸化物である $\alpha\text{-MoO}_3$ に見られない酸化機能を発現した。

第 3 章では、5 員環ユニット $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^6$ をベースとした Mo-Cr 複合酸化物触媒 (HDS-MoCrO) を水熱合成により合成し、そのエタノール選択酸化能を調査した。水熱合成初期段階ではアンダーソン型ポリオキシメタレート $\{\text{CrMo}_6\}$ が形成し、時間の経過とともにケプラー型ポリオキシメタレート $\{\text{Mo}_{72}\text{Cr}_{30}\}$ が形成した。水熱合成をさらに長時間行くと、HDS-MoCrO が形成した。 $\{\text{Mo}_{72}\text{Cr}_{30}\}$ と HDS-MoCrO は、どちらも 5 員環ユニット $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^6$ で構成されることから、 $\{\text{Mo}_{72}\text{Cr}_{30}\}$ が水熱条件下で分解し、HDS-MoCrO 形成に必要な 5 員環ユニットを供給したと結論付けた。エタノール選択的酸化において、HDS-MoCrO はほかの Mo ベースの HDS-oxides よりも優れ

たアセトアルデヒド収率を示し、高エタノール分圧においても、長時間反応においても、その収率は保たれていた。

第4章では、熱処理により形成した MoVO の局所触媒構造がプロパンアンモ酸化に及ぼす影響を調査した。MoVO を 600 °C で熱処理するだけで、工業モデル触媒の結晶性 Mo-V-Te(Sb)-Nb 複合酸化物 (MoVTe(Sb)NbO) に匹敵する高いアクリロニトリル収率が得られることを発見した。反応速度解析により、熱処理温度の増加に伴い、本反応の反応中間体であるプロピレンのアンモ酸化速度が大幅に向上することが明らかになった。様々な温度で熱処理した MoVO の構造解析を行ったところ、MoVO 構造内の VO²⁺が熱処理によって移動し、V 欠損サイトを形成することが明らかとなった。V 欠陥形成を伴う局所的な構造変化がプロピレンのアンモ酸化触媒能の向上に関与することが分かった。

第5章では、MoVO へ導入された Nb 種および Te 種がプロパンアンモ酸化に及ぼす役割を調査した。水熱処理によって MoVO に Nb 種や Te 種を導入すると、Nb 種は MoVO 結晶の表面を被覆し、Te 種は 6 員環細孔内に取り込まれることが明らかになった。Nb 種に被覆された MoVO は金属導入していない MoVO に比べて熱安定性が向上していた。一方、Nb 種を導入することでプロパンアンモ酸化反応におけるアクリロニトリル収率は微減し、Nb 種の被覆は本反応において負の効果をもたらすことが分かった。Te 種を導入した MoVO ではアクリロニトリル選択性が向上していた。反応速度解析から Te 種はプロピレンの分解を抑制することが明らかとなった。

第6章では、本研究を総括した。(1) 5 員環ユニットベースの新規酸化物の合成に関する研究では、水熱合成を用いて新たな新規酸化物の合成に成功し、これらの特異な酸化機能を明らかにした。(2) 触媒の局所構造と触媒活性の関係を明らかにするための研究では、MoVO の高温熱処理による局所構造変化によってプロパンアンモ酸化反応における触媒性能が大きく向上することを明らかにした。(3) MoVO への第三金属導入に関する研究では、水熱処理により、MoVO に Nb 種および Te 種を導入した。構造解析により、それぞれの導入金属元素の物質状態を明らかにし、プロパンアンモ酸化反応における Mo-V-Te-Nb 複合酸化物の構成金属元素の効果を明確にした。

これを要するに、著者は、複合酸化物触媒設計における学術基盤新知見を示すとともに、石油化学工業で用いられる実用触媒の研究開発指針も与えた。

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あるものと認める。