

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H00843

研究課題名(和文) 全無機細孔構造結晶の金属酸化物合成展開による新触媒機能創出

研究課題名(英文) Creation of New Catalytic Functions by Synthetic Development of Metal Oxides of All-Inorganic Pore Structured Crystals

研究代表者

上田 渉 (Wataru, Ueda)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：20143654

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,100,000円

研究成果の概要(和文)：新しい無機固体結晶を固体触媒化学の機能の視点からデザインし、無機合成化学的に結晶固体を生み出す方法論を開発し、実際に触媒機能発現の上で最も適切な構造である細孔性ユニットネットワーク型結晶を様々に合成し、同時にその著しい触媒機能を明確にした。具体的には、複数の元素からなる複合金属酸化物触媒を対象にし、触媒機能として必要な酸化還元性質、酸-塩基性質、選択吸着性質などの多元的触媒性質とそれぞれが効果的に協調できる元素の規則正しい空間配列を無機合成化学的に実現した。これにより従来の固体触媒を凌駕する性能を導き、また既存の工業触媒の根源を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、結晶構造をベースに金属元素が元素の特徴に基づき構造位置選択的に配置され、触媒機能を発揮する部分構造が形成され、これが効果的に触媒機能を発現、向上をもたらす現実が検証され、同時に触媒の母体である結晶構造の持つ重要性を改めて認識させるに至った。また、このような効果は単純な結晶構造体では期待できず、本研究の主題であるユニットネットワーク固体構造の持つ構造多様性が可能にしていることを強調する。現代社会が望んでいるより高機能な触媒の実現を速やかに可能にするため、本研究で生まれた新しいユニットネットワーク固体の登場を促す方法論は極めて重要であり、さらなる進展が期待される。

研究成果の概要(英文)：The research has been conducted through the following steps; first, design of multi-catalytic function based on crystal structure of inorganic solid-state materials; second, development of new synthetic protocol to realize the structural design; third, practical synthesis of microporous crystal solids based on unit-networking to maximize the collaboration of catalytic functions; and finally, verification of superior catalytic property of thus synthesized solids. Crystalline complex metal oxides catalysts have been targeted and it has been realized by the developed inorganic synthesis to create new solids having redox property, acid-base property, and selective adsorption property and having crystal structures with ordered elements arrangement that can attain the mutual collaboration of each constituting element effectively. The research has resulted in the evolution of superior catalytic performance and in the clarification of the existing industrial catalysts.

研究分野：触媒物質化学

キーワード：結晶性複合酸化物 細孔性結晶 固体触媒 ミクロ孔吸着 小分子反応 構造設計 計算化学

1. 研究開始当初の背景

固体触媒はエネルギー生産に関係する石油・天然ガスパロセスや化学品製造プロセスで幅広く利用されるに留まらず、広く環境エネルギー技術触媒へと、利用は広がり続けている。これらは社会的要請に応じて進歩し、実用に供されてきたが、時代背景とともに要請はより難度の高い反応に向けられ、より性能の高いもの、より簡易な元素で成立するものへと向かっている。例えばメタンを直接的化学利用であり、二酸化炭素排出を抑制する触媒技術である。また技術達成に急務性を持ったものも多くなり、触媒開発自体の難度も高くなる一方である。開発は容易ではないが、触媒元素の機能やその作用機構を明らかにする高度な分析技術と計算科学技術を併用して従来になく高度な触媒状態が設定できつつあり、具体触媒の開発が取り組まれている。

しかし、要求される触媒機能を持った固体物質を直截的に生み出す合成方法論が欠如している、という重要な点が残されている。これまで、固体触媒は複雑物質であり、反応下でダイナミックな変異を伴うものであることを理由に、固体触媒を直截的に生み出すことへの取り組みを避け、曖昧模糊とした元素間の複雑相互作用に基づく混合論的触媒合成法から抜け出すことができずにいる。現状は今も変わっていない。しかし、社会的要請に的確に応えるためには旧来の方法論を一新し、元素の規則的空間配置制御に立脚した固体触媒合成論を切り開くことが急務である。

以上のような学術的技術的背景のもと、これまで我々は新しい触媒合成方法論を切り開く課題に挑戦してきた。接触酸化用複合酸化物触媒研究の中で結晶性 Mo_3VO_x 触媒を見だし、この物質の結晶構造は構造単位であるユニットが連結単位(リンカー)を介して規則集積したもの

(ユニットネットワーク固体)であることを見いだしたのが端緒である(図1)。このことをもとに提唱した4族、5族、6族の金属酸化物をベースとした全無機ユニットネットワーク固体は接触酸化などに使われる複合酸化物触媒の理解に繋がり、酸化物ユニットと酸化物リンカーを介した規則集積構造形成の方法論をもとにした固体触媒合成に発達し、触媒開発に新しい時代をもたらすことになった。実際、従来あった5族、6族の複合酸化物触媒の活性発現の本質が表面のポリ酸形成に起因するとの漠とした考えから(図1の左の方向への触媒)、ポリ酸ユニットによってもたらされた高次な固体構造に起因するとの理解へと革新的に進展した(図1の右の方向への触媒)。触媒物質合成も高温焼成合成から、高次構造を発生させ維持できるようなソフトな合成法にシフトする契機ともなった。

酸化物ユニットからのユニットネットワーク型複合酸化物結晶合成のなかで、特に顕著な成果となったのがマイクロ細孔性の複合酸化物結晶を生み出したことである。その一つは、Keggin型で還元型(ϵ 型)のヘテロポリモリブデン酸をユニットに、これが4個の金属酸素八面体をリンカーとして連結してダイヤモンド構造を形成し、Y型ゼオライトのようにマイクロチャンネルとケージ構造を形成した Mo ポリオキシメタレート連結型の細孔性無機結晶である。有機物を介在しない純粋に無機の細孔性5族、6族複合酸化物の例はこれまでなかった。この物質はアルコール類の酸化脱水素反応の触媒として選択性に優れ(～100%)、この事実は酸素分子が細孔内でもっぱら活性化され、アルコールの脱水素は表面で進行する機能分離が成立するためであり、構造起因の新しい触媒機能が見て取れる。細孔形成のもう一つの例は6個の金属酸素八面体が連結した六員環ユニットが1個の金属元素を取り込み、さらに相互に連結して分子性ワイヤーユニットを形成し、金属酸素八面体をリンカーとして連結し、シリンダー型のマイクロ細孔を形成したものを合成することができた。さらに、4個の金属酸素八面体が連結したキューバン型ユニットが4個の金属酸素八面体をリンカーとして連結し、A型ゼオライトのようにマイクロケージ構造を形成した物質の合成にも成功している。この物質は重い元素で構成されているにも拘らず $400\text{ m}^2/\text{g}$ レベルの表面積を有し、 n -ブタンと i -ブタンを分離できる分子ふるい能を示すことが見いだされた。ゼオライト以外の全無機金属酸化物で初めての分子ふるいの例である。この物質はアンモニアを用いた NO_x 還元反応に 50°C でも触媒機能を示すことが見いだされ、従来の脱硝触媒を遙かに凌駕する性能を示した。細孔性ユニットネットワーク型複合酸化物結晶の特徴が見事に発揮された性能である。

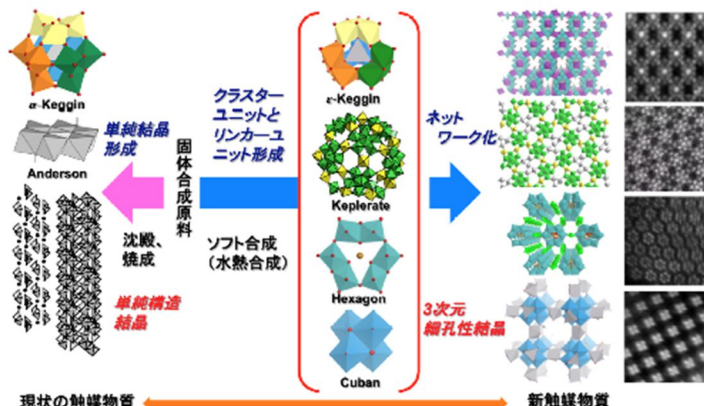


図1 従来の複合酸化物型触媒とユニットネットワーク型複合酸化物結晶触媒の比較

2. 研究の目的

以上の物質は触媒化学の視点から重要な特徴をいくつか示す。それは、低配位状態の酸素多面体であるユニットやリンカーが結晶構造レベルで規則正しく配列された均質物質であり、ユニットやリンカーの持つ触媒機能が結晶構造レベルで協働でき、また細孔性のため反応分子は容易に触媒作用部位に来ることができる、などである。実際 W-V-O 触媒では、構成する酸化タングステンキューバンユニットはブレンステッド酸性を持ち、リンカーの酸化バナジウムは酸化還元機能とルイス酸機能を合わせ持ち、細孔構造内の隣り合う酸化バナジウムリンカーが酸素分子の活性化を担って、優れた触媒機能を成立させている。逆に結晶物質体にユニットやリンカーに所要の触媒機能を設定すれば、協働による複合機能が成立した触媒を構築することが可能であることを意味する。すなわち、望む触媒反応に合わせて至適な機能を持つユニットやリンカーを個別選択し、その単位が維持される条件で細孔性ユニットネットワーク型結晶構造に転換すれば、有効な固体触媒が得られることになる。

本研究では、ユニットネットワーク型結晶物質形成の方法論を任意の目的に展開でき、かつ固体触媒として意図する構造の物質を設計通りに得られるような合成方法論として確立すること第一目的とした。そしてその方法論によって得られる多元触媒機能でマイクロ細孔場を持つ固体触媒により、近年触媒反応ターゲットとして注目される小分子の活性化と触媒反応、すなわちメタン酸化、二酸化炭素の還元、水の酸化による酸素発生を検討し、従来の触媒を凌駕するこれら小分子の触媒的転換反応を実現することを第2の目的とした。

3. 研究の方法

研究は平成31年度から令和3年度の3年間にわたり実施した。物質合成拠点を神奈川県に置き、ユニットネットワーク構造予測と候補提案、これに基づき金属酸化物ユニットの生成安定度(物質合成時の溶液の pH 依存性、構造安定化剤となる第3元素ないしは構造規制剤となる有機物等の効果、金属酸化物ユニットを形成する元素の価数制御)を検討しながら結晶合成を実現し、IR、RAMAN、TG-DTA、吸着測定、ICP 元素定量の諸データを加えて、計算科学が示したサブユニットベースの結晶構造から得られる XRD データとの整合性から合成結果の判断を実施し、さらには得られた XRD のリートベルト解析をすすめ、基本的な構造決定を完了する。そして、吸着などの基礎触媒機能解析を実施するとともに、小分子の反応(メタンの酸化、水の反応による酸素発生と二酸化炭素の還元反応)は分担研究者の研究協力のもと実施した。さらに、触媒構造ベースで触媒機能を解析し、その結果をもとに触媒性能が優れる結晶を推定し、物質合成拠点にフィードバックして触媒機能の向上、反応の実現を図った。

4. 研究成果

4.1 Keggin 型酸化物ユニットからのユニットネットワーク型複合酸化物結晶合成

Keggin 型ポリ酸は12個の酸素八面体からなるポリオキソ酸ユニットであり、その表面を Keggin 型酸化物ユニットあたり6つの酸素四角錐が配位(キャップ)できる。塩基性条件下、極めてV量が高い組成的に新規な W-V Keggin 型ポリ酸(WVO)を合成した。形成した Keggin 型ポリ酸ユニットはWが3.2個、Vが9.8個で構成されており、これに1.6個のVOが表面配位(キャップ)していた。結晶の2次構造は立方晶系で、VOが配位した Keggin 型ポリ酸どうしがキャップ間でV-O-V結合を生成した。キャップが Keggin 型酸化物ユニットを連結するリンカーとしての役割を果たし、結果として3次元細孔性の骨格構造を形成することが分かった(図2)。キャップを介して Keggin 型酸化物ユニットが1次元的に連結する物質はこれまで知られていたが、3次元骨格を持ったものは初めてである。現時点ではリンカー部位のVOの占有率が低いため、結晶の安定性は高くないが、これを増加させることで安定なマイクロ細孔性材料が合成できると期待される。

Keggin 型酸化物ユニットを有機カチオンリンカーで連結した3次元結晶の構造解析に成功し

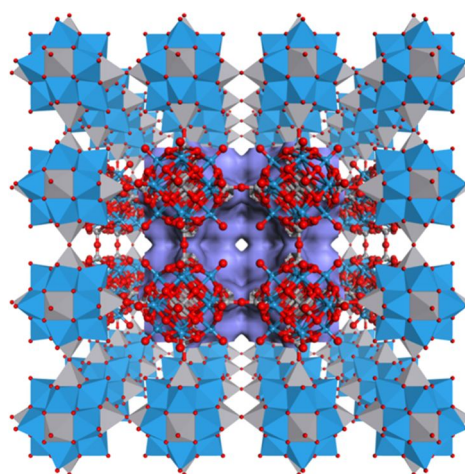


図2 キャップリンカーにより3次元連結した Keggin 型酸化物ユニットの結晶構造

た(図3)有機カチオンリンカーであるピリジン(Py)とPMo₁₂O₄₀ Keggin型ポリ酸(PMo)の複合体を420°C程度の温度で熱処理を行うと、(HPy)_{0.8}H_{1.0}PMo₁₂O_{37.7}の組成を有する結晶性固体(PyPMo)が生成する。これの結晶構造はPMoとPyがa軸に沿って配列した特徴的な2次構造を有し、PMo同士が互いに近接し、PMo間には酸素欠損サイトが形成していた。酸素欠損サイトを形成したMo上には電子が局在化しており、分子酸素が導入されると、局在化した電子が分子酸素に移行し、親電子性の活性酸素種が形成することが分かった。このことが、PyPMoがメタクロレイン選択酸化反応に対してきわめて高い酸化触媒活性、メタクリル酸選択率を示す根源であることが判明した。構造形成に伴う触媒機能発現が結晶構造解析から紐解けた好例である。

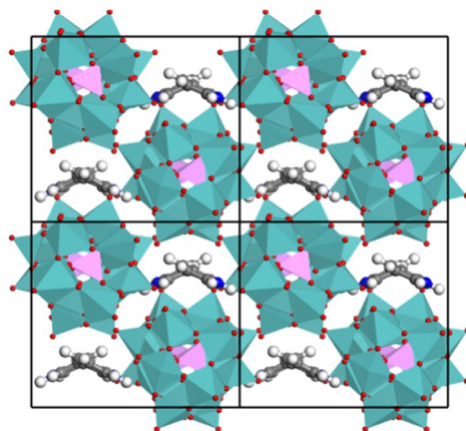


図3 有機カチオンリンカーにより3次元連結したKeggin型酸化物ユニットの結晶構造

4.2 キュバン型酸化物ユニットからのユニットネットワーク型複合酸化物結晶合成

ミクロ細孔性K_{1.5}H_{0.5}W₄V₃O₁₉(VT-1)は[W₄O₁₆]⁸⁻キュバン型ポリ酸が[VO₅]酸素四角錐と連結した結晶構造を有し、骨格構造中の空間に由来したミクロ細孔吸着を示す。そしてVT-1は小分子を効果的に結晶全体に吸着できる細孔構造であるため、全ての構成元素が触媒反応に関与できる大変効果的な固体触媒となり得る。実際NH₃を還元剤としたNO_x還元反応(NH₃-SCR)に極めて高い触媒活性を示し、150°C以下の低温で反応を進行できる。従来の概念で構築した触媒を遥かに凌駕する触媒活性を示す。しかしながら、VT-1は加熱下の触媒反応に使用した場合、VT-1の極度な構造開放性のため、リンカー部位のVが触媒反応の酸化還元サイクルに関わるため、構造を安定に維持することせず、触媒機能の低下を招く。本研究の主目的である新規構造体の合成を広く展開する中、基本ユニットをそのままに、リンカー元素を交換することが可能であることがわかった。すなわち、VT-1の例では、リンカーの[VO₅]を酸処理によって部分的に取り除くことができ(オキシカチオン欠損)、それを引き続きVO²⁺種と類型のTiO²⁺種またはZrO²⁺種を反応させるとオキシカチオン欠損サイトにこれらの元素が導入されることが分かった(図4)。導入されたTiまたはZrは反応の酸化還元サイクル

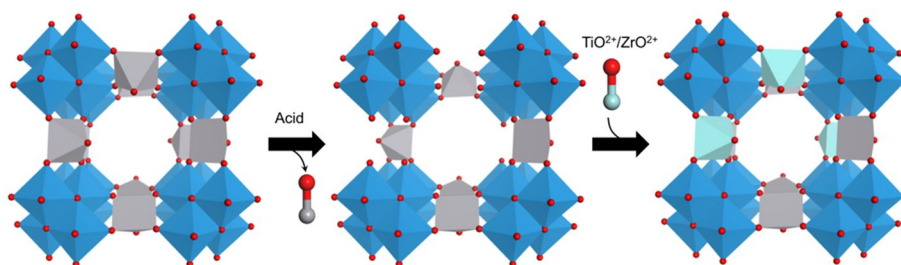


図4 ミクロ細孔性K_{1.5}H_{0.5}W₄V₃O₁₉結晶のリンカー元素置換プロセス

に関与しないため、明らかに構造の安定性が向上した。これに伴い、触媒機能の更なる向上を図ることができた。固体触媒を明確な結晶構造ベースで元素チューニングし、触媒機能に反映させることができたことになる。

キュバン型酸化物ユニットからなるVT-1と類縁の結晶構造体の合成にも成功したが、十分な結晶性が得られず、分析的な構造解析はできなかった。その代替として本研究の計画の一部である計算化学的な方法による構造推測のアプローチをこの物質に展開した。キュバン型酸化物ユニットをベースに様々な連結方式を思想的に生み出し、構造安定化計算で満足いく物質を対象に回折パターンから構造解析を行う試みを実施した。研究はまだ完了していないが、さらなる付加的な情報追加で完了できる段階にある。

Pharmacosiderite型(NH₄)₃Mo₄P₃O₁₆(MoPO)は[Mo₄O₄]キュバン型ポリ酸が[PO₄]酸素四面体で連結して構築する骨格構造中の細孔にNH₄⁺が位置した既知の結晶構造体である(図5)。VT-1と異なる点はリンカー部位の配位環境である。この物質の過去の合成では、360°Cの極めて高温条件下における水熱合成で形成できることが報告されていたが、合成は簡便でなく、必ずしも小分子が細孔内に吸着できる真の意味での細孔結晶物質として合成されたものではなかった。そこで本研究ではより穏和な条件で、結晶性の高いものを合成する方法を開発することを目的に研究

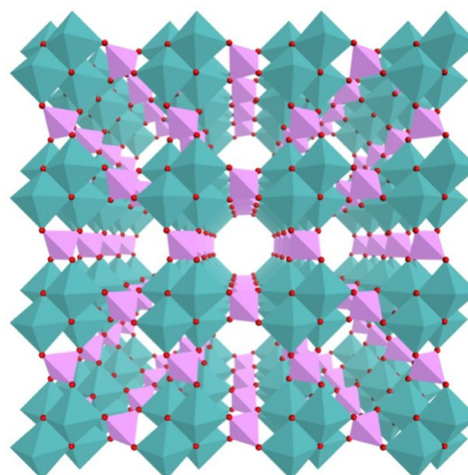


図5 四面体リン酸リンカーにより3次元連結したキュバン型酸化物ユニットの結晶構造

を実施した。すでに得ている VT-1 や新規の関連物質の合成などでの細孔結晶化の幅広い知見をもとに、P 源に P^{3+} 源、 P^{5+} 源を両方用いることを発想し、230 °C 程度の水熱合成条件で同物質が得られることを見出した。 P^{3+} 源は Mo 源とレドックスを進行し、 $[Mo^{4+}_4O_{16}]^{16-}$ キュバンを生成する。この時、過剰な P^{5+} 源が共存していると、生じたキュバンが $[PO_4]$ 酸素四面体と連結し、MoPO が形成されることが分かった。得られた MoPO は明確に CO_2 に対してマイクロ細孔吸着能を示すことを実験的に検証し、Pharmacosiderite を新たなマイクロ細孔性結晶として示すことができた。

光合成の水から酸素分子発生のサイトは $MnOx-Ca$ のキュバン型ユニットサイトで起こるとされている。生物物質では有機配位子が取り囲んでいるが、本研究では Mn の全無機酸化物固体で同様のキュバン構造を有する細孔性ユニットネットワーク型結晶合成を試みた。その前段階としてメソポーラス $\beta-MnO_2$ ナノ粒子を、 MnO_4^- と Mn^{2+} の反応によって調製した Mn^{4+} 前駆体(低結晶性層状マンガン酸化物)の低温結晶化によりテンプレートなどを用いることなく合成した。合成条件が生成するマンガン酸化物の物性に大きく影響し、特に Mn^{4+} 前駆体調製中の pH 条件が $\beta-MnO_2$ のモルフォロジーと細孔構造に重要であった。 $NaMnO_4/MnSO_4$ と $NaMnO_4/Mn(NO_3)_2$ の組み合わせからスリット状の細孔をもつ板状粒子の凝集体が、 $NaMnO_4/Mn(OAc)_2$ の組み合わせでは、pH 調整 (pH 0.8) によりインクボトル状の細孔をもつ球状粒子が得られた。これら $\beta-MnO_2$ ナノ粒子の比表面積は、一般的な水熱法で合成した細孔をもたない $\beta-MnO_2$ よりも 8-9 倍程度となった。メソポーラス $\beta-MnO_2$ ナノ粒子は、アルコール類の酸化反応に対して、優れた不均一触媒として機能した。

4.2 ペンタゴン型酸化物ユニットからなる複合酸化物結晶の触媒機能解析

研究開始当初の背景で述べた通り、本研究の発端となったペンタゴン型酸化物ユニットからなる結晶性 Mo_3VO_x では、構造単位であるペンタゴンユニットが連結単位(リンカー)を介して規則集積したユニットネットワーク固体である特徴が極めて高い触媒機能をもたらし、同時にマイクロ細孔性が触媒反応場として機能している。この点に鑑み、マイクロ細孔内での小分子の触媒的活性化の直接検証と、ユニットネットワーク固体構造をそのままに新たな元素をプロモーターとして導入し、触媒機能向上をもたらす検討を進めた。

マイクロ細孔の触媒作用場機能の直接検証では、斜方晶 $MoVO_x$ 酸化物について、その結晶骨格内に約 4Å のマイクロ細孔を有し、その側面は部分的に酸素欠損状態にあり、酸素分子と反応して極めて活性な活性酸素種が発生することを利用する。そこで、この細孔に小分子であるエタン分子を取り込み、強く吸着する水分子で細孔を塞ぎ、エタン分子を閉じ込め、加熱して活性酸素分子と反応させた。予想通り、吸着物を脱離させるとエタノールが検出された。活性酸素の親電子性が明確となり、また細孔内での小分子の固定が反応を誘起したものと考えられる。

斜方晶 $MoVO_x$ 酸化物へのプロモーター導入の検討では、アクロレイン(ACR)選択酸化反応の工業用多元系 Mo-V 複合酸化物の構成元素を参考に実施した。すなわち、すでに研究室で開発した ACR 酸化反応に極めて高い触媒活性を示す新規結晶性三方晶 Mo_3VO_x ($MoVO$) を基礎とし、この結晶構造を保ったまま、工業触媒に用いられるプロモーター元素(W, Cu)を添加した。W は $MoVO$ 中の 5 員環ユニット(ペンタゴン)に分布していることが分かった。W を導入すると、ACR 転化率の水分圧依存性が軽減された。これは W の導入による水の解離吸着能向上に起因する。Cu は、 $MoVO$ 構造中のマイクロ細孔空間に孤立化したオリゴマーユニットの酸素八面体積層間に位置することが分かった(図6)。 $MoVO$ に W および Cu を導入すると、W の添加効果はそのままに、アクリル酸(AA)選択率が向上した。これは Cu の導入により、分子酸素活性化能が変化したことによる。 $MoVO$ 構造中の特定構造部位に W, Cu が導入された、高度に制御された局所構造が触媒活性構造として機能することが分かった。

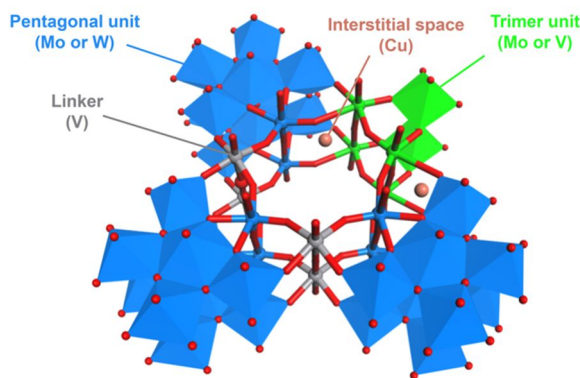


図6 バナジルリンカーにより3次元連結しペンタゴン型酸化物ユニットの結晶部分構造

結晶構造をベースに金属元素が元素の特徴に基づき構造位置選択的に配置され、効果的に触媒機能を支援、向上をもたらす現実が本研究で検証され、同時に触媒の母体である結晶構造の持つ重要性が改めて認識された。ただし、このような効果は単純な結晶構造体では期待できず、本研究の主題であるユニットネットワーク固体構造の持つ構造多様性が可能にしていることに留意すべきであり、より高機能な触媒を可能にするため、さらに新しいユニットネットワーク固体の登場を促す研究の進展を期待したい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Murayama, S. Ishikawa, N. Hiyoshi, Y. Goto, Z. Zhang, T. Toyao, K. Shimizu, S. Lee, W. Ueda	4. 巻 363
2. 論文標題 High dimensionally structured W-V oxides as highly effective catalysts for selective oxidation of toluene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catal. Today	6. 最初と最後の頁 60-66
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2019.08.023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 M. Tao, S. Ishikawa, T. Murayama, Y. Inomata, A. Kamiyama, W. Ueda	4. 巻 60
2. 論文標題 Synthesis of Zeolitic Mo-Doped Vanadotungstates and Their Catalytic Activity for Low-Temperature NH ₃ -SCR	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorg. Chem	6. 最初と最後の頁 5081-5086
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c00107	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Shimoda, S. Ishikawa, K. Matsumoto, M. Miyasawa, M. Takebe, Riku Matsumoto, S. Lee, W. Ueda	4. 巻 13
2. 論文標題 Nb V Mixed Oxide with a Random Assembly of Pentagonal Units: A Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 3132-3139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.202100463	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Ishikawa, Y. Yamada, N. Kashio, N. Noda, K. Shimoda, M. Hayashi, T. Murayama, W. Ueda	4. 巻 11
2. 論文標題 True Catalytically Active Structure in Mo?V-Based Mixed Oxide Catalysts for Selective Oxidation of Acrolein	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 10294-10307
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c01570	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Tao, S. Ishikawa, Z. Zhang, T. Murayama, Y. Inomata, A. Kamiyama, I. Nakaima, Y. Jing, S. Mine, K. Shimoda, T. Toyao, K. Shimizu, W. Ueda	4. 巻 11
2. 論文標題 Synthesis of Zeolitic Ti, Zr-Substituted Vanadotungstates and Investigation of Their Catalytic Activities for Low Temperature NH ₃ -SCR	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 14016-14025
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c04086	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Z. Zhang, H. Wang, H. Yoshikawa, D. Matsumura, S. Hatao, S. Ishikawa, W. Ueda	4. 巻 12
2. 論文標題 Zeolitic Vanadomolybdates as High-Performance Cathode-Active Materials for Sodium-Ion Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces.	6. 最初と最後の頁 6056-6063
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b19808	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Z. Zhang, H. Tateno, M. Hara, W. Ueda	4. 巻 44
2. 論文標題 Tin Oxide-Coated Transition Metal Oxide Molecular Wires for Biomass Conversion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 New J. Chem.	6. 最初と最後の頁 5147-5151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NJ00400F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Shimoda, S. Ishikawa, M. Tashiro, M. Kumaki, N. Hiyoshi, W. Ueda	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis of High Dimensionally Structured Mo-Fe Mixed Metal Oxide and Its Catalytic Activity for Selective Oxidation of Methanol	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 5252-5255
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b03713	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Ishikawa, M. Shinoda, Y. Motoki, S. Tsurumi, M. Kimura, N. Hiyoshi, A. Yoshida, W. Ueda	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis of Fluoride-Containing High Dimensionally Structured Nb Oxide and Its Catalytic Performance for Acid Reactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorg. Chem	6. 最初と最後の頁 9086-9094
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c00949	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 石川 理史・上田 渉	4. 巻 62
2. 論文標題 固体複合酸化物触媒の酸化触媒機能 ~ 結晶性Mo3V0x複合酸化物触媒を例に ~	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 74-80
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 石川 理史	4. 巻 62
2. 論文標題 結晶性酸化物触媒による選択酸化反応	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 198
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhang Zhenxin, Tateno Haruka, Hara Michikazu, Ueda Wataru	4. 巻 44
2. 論文標題 Tin oxide-coated transition metal oxide molecular wires for biomass conversion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 5147 ~ 5151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NJ00400F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Inukai Shoma, Ishikawa Satoshi, Tanabe Toyokazu, Jing Yuan, Toyao Takashi, Shimizu Ken-Ichi, Ueda Wataru	4. 巻 32
2. 論文標題 Thermally Induced Transformation of Sb-Containing Trigonal Mo ₃ V ₀ x to Orthorhombic Mo ₃ V ₀ x and Its Effect on the Catalytic Ammoxidation of Propane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 1506 ~ 1516
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.9b04534	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhang Zhenxin, Wang Heng, Yoshikawa Hirofumi, Matsumura Daiju, Hatao Syuya, Ishikawa Satoshi, Ueda Wataru	4. 巻 12
2. 論文標題 Zeolitic Vanadomolybdates as High-Performance Cathode-Active Materials for Sodium-Ion Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 6056 ~ 6063
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b19808	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Zhang Zhenxin, Ishikawa Satoshi, Zhu Qianqian, Murayama Toru, Sadakane Masahiro, Hara Michikazu, Ueda Wataru	4. 巻 58
2. 論文標題 Redox-Active Zeolitic Transition Metal Oxides Based on -Keggin Units for Selective Oxidation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6283 ~ 6293
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b00502	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計41件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 石川 理史・山田 雄大・櫻尾 直樹・下田 光祐・野田 渚紗・上田 渉
2. 発表標題 多元系Mo-V複合酸化物を用いたアクロレイン選択酸化反応における触媒活性構造
3. 学会等名 石油学会第63回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下田光祐・宮沢 真維・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 高次な構造を有するM-V複合酸化物触媒 (M = Nb, Mo, W) のアルカン酸化的脱水素反応における触媒作用の考察
3. 学会等名 石油学会第63回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小杉 雄大・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 Pharmacosiderite型Mo4P3O16の低温水熱合成およびミクロ細孔吸着能
3. 学会等名 石油学会第63回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 仲井 真一歌・Meilin Tao・神山 曜帆・猪俣 雄介・村山 徹・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 ミクロ細孔性MoxW(4 - x)MyV(3 - y)O19 (M = Ti, Zr)の合成とNH3-SCR
3. 学会等名 石油学会第63回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 良裕・大山 泰輝・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 結晶性Mo3V0x複合酸化物をベースとしたエタンから酢酸への選択酸化反応における高活性触媒の創出
3. 学会等名 石油学会第63回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮沢 真維・下田 光祐・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 {Mo6O21}6- 5員環ユニットからなる酸化モリブデンの酸化還元能と酸化触媒能
3. 学会等名 石油学会第63回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川村 美紗希・石川 理史・定金 正洋・上田 渉
2. 発表標題 高V含有量なKeggin型W-Vヘテロポリ酸の合成とその解析
3. 学会等名 石油学会第63回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉井 絵海・下田 光祐・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 高次な構造を有するMo-Cr複合酸化物の結晶形成メカニズムの検討
3. 学会等名 石油学会第63回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川理史・上田渉
2. 発表標題 Structure-activity relationship in crystalline Mo3V0x in selective oxidations
3. 学会等名 The organizing committee of STAC-12Twelfth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-12) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 複合酸化物の局所構造で発現する酸化触媒作用
3. 学会等名 触媒学会第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 陶 美林・石川 理史・猪俣 雄介・村山 徹・上田 渉
2. 発表標題 ミクロ細孔性W4V3019複合酸化物へのTiまたはZrの導入と低温NH ₃ -SCR
3. 学会等名 触媒学会第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下田 光祐・宮沢 真維・松本 克也・松元 陸・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 エタンおよびプロパン酸化的脱水素反応におけるM-V複合酸化物(M = Nb, Mo, W)の触媒活性比較および活性サイトの考察
3. 学会等名 触媒学会第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮沢 真維・下田 光祐・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 低酸化数金属種から構成されるMo酸化物の酸化触媒機能
3. 学会等名 触媒学会第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川 理史・池田 拓史・幸谷 真芸・上田 渉
2. 発表標題 ピリジンと Keggin 型ポリ酸で構成される結晶性(Py)xPMo12Oy触媒の結晶構造解析と選択酸化能
3. 学会等名 石油学会第51回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Ishikawa, T. Ikeda, M. Koutani, W. Ueda
2. 発表標題 Clarification of the Crystal Structure of Pyridine-coordinated Keggin type PMo12O40 and its Oxidation Catalysis
3. 学会等名 International Network on Polyoxometalate Science for Advanced Functional Energy Materials (INPOMS) Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Ishikawa, W. Ueda
2. 発表標題 Local catalyst structure of mixed metal oxide for selective oxidations
3. 学会等名 12th International Fundamental Science Congress (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 W. Ueda
2. 発表標題 Zeolitic Octahedral Metal Oxides as New All-Inorganic Solid Crystalline Catalysts
3. 学会等名 International Symposium on Porous Materials 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 W. Ueda
2. 発表標題 New All-Inorganic Zeolitic Octahedral Metal Oxides as Highly Efficient Oxidation Catalysts
3. 学会等名 Catalysis Science & Technology 10th Anniversary Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 W. Ueda
2. 発表標題 Catalytic light alkanes conversion: Is it contributable on the way to carbon neutral realization?
3. 学会等名 第30回日本?サウジアラビア合同シンポジウム (研究・技術) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Tao, S. Ishikawa, W. Ueda
2. 発表標題 Synthesis of zeolitic Mo-doped vanadotungstate materials with tailorable oxidability and acidity
3. 学会等名 触媒学会第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小杉 雄大・上田 渉・石川 理史
2. 発表標題 Pharmacosiderite型 Mo4P3O16の合成とミクロ孔吸着能
3. 学会等名 触媒学会第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川村 美紗希・石川 理史・定金 正洋・上田 渉
2. 発表標題 Keggin型ヘテロポリ酸を構造ユニットとした結晶性 W-V複合酸化物結晶の合成とその解析
3. 学会等名 触媒学会第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川 理史・幸谷 真芸・池田 拓史・上田 渉
2. 発表標題 ビリジンとKeggin型ポリ酸で構成される結晶性 (Py) _x PMo ₁₂ O _y 触媒の物質解析とメタクロレイン選択酸化反応
3. 学会等名 触媒学会第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 下田 光祐・宮沢 真維・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 {Mo ₆ O ₂₁ } ₆ -5員環ユニットを基盤とした Moおよび W酸化物の合成と酸化触媒機能
3. 学会等名 触媒学会第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野田 渚紗・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 メタクロレイン酸化とアクロレイン酸化における結晶性 Mo ₃ Vox複合酸化物の触媒活性差に関する考察
3. 学会等名 触媒学会第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 仁藤 廣一・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 -Keggin型 ポリ酸を構造ユニットとしたマイクロ細孔性 Co ₃ Mo ₁₂ O ₄₀ 複合酸化物におけるイオン交換能と乳酸エチルの気相酸化
3. 学会等名 触媒学会第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 仲井眞 一歌・神山 曜帆・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 マイクロ細孔を有するW ₄ V ₃ O ₁₉ 複合酸化物結晶の高結晶化と物性評価
3. 学会等名 触媒学会第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神山 曜帆・石川 理史・猪股 雄介・村山 徹・上田 渉
2. 発表標題 マイクロ細孔を有するW ₄ V ₃ O ₁₉ 複合酸化物へのTiの導入および NH ₃ -SCR活性評価
3. 学会等名 触媒学会第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮沢 真維・下田 光祐・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 {Mo ₆ O ₂₁ } ₆ - 5員環ユニットからなる酸化モリブデンの物性評価とその酸化触媒機能
3. 学会等名 触媒学会第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉井 絵海・下田 光祐・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 高次元構造を有するMo-Cr複合酸化物触媒を用いた気相長鎖アルコール酸化
3. 学会等名 触媒学会第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Tao, S. Ishikawa, Y. Inomata, T. Murayama, W. Ueda
2. 発表標題 Synthesis of zeolitic Mo-doped vanadotungstate materials with tailorable oxidability and acidity
3. 学会等名 石油学会石油学会熊本大会（第50回石油・石油化学討論会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Shimoda, M. Miyasawa, S. Ishikawa W. Ueda
2. 発表標題 Synthesis of high-dimensionally structured Mo and W oxide and its oxidation properties
3. 学会等名 石油学会石油学会熊本大会（第50回石油・石油化学討論会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川 理史・山田 雄大・櫻尾 直樹・下田 光祐・野田 渚沙・村山 徹・上田 渉
2. 発表標題 アクロレイン選択酸化反応用工業触媒としての多元系Mo-V 複合酸化物の触媒活性場の考察
3. 学会等名 触媒学会第127回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Tao, S. Ishikawa, Y. Inomata, T. Murayama, W. Ueda
2. 発表標題 Synthesis of zeolitic Mo _{0.7} W _{3.3} (Ti/Zr) _y V _{3-y} materials and catalytic activity for NH ₃ -SCR
3. 学会等名 触媒学会第127回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 下田 光祐・宮沢 真維・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 5員環ユニット配列から成る Mo および W 酸化物の構造特性に基づく触媒物性
3. 学会等名 触媒学会第127回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川 理史・犬飼 将楨・上田 渉
2. 発表標題 Sbを含む結晶性三方晶Mo ₃ V _{0x} 複合酸化物の熱処理による斜方晶Mo ₃ V _{0x} 構造への結晶構造変化およびプロパンアンモ酸化反応
3. 学会等名 石油学会第62回年会(第68回研究発表会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下田 光祐・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 5員環ユニット (Mo ₆ O ₂₇)配列構造を有するMo複合酸化物の合成と選択酸化触媒能
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Ishikawa, Shoma Inukai, Toyokazu Tanabe, Wataru Ueda
2. 発表標題 Introduction of Sb into trigonal Mo ₃ VO _x oxide and its crystal structure transformation to orthorhombic Mo ₃ VO _x structure by heat treatment
3. 学会等名 12th NGCS (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 仁藤 廣一・石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 -Keggin構造をユニットとするミクロ細孔性複合酸化物触媒による乳酸エチルの気相酸化
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神山 曜帆・Zhang Zhenxin・石川 理史・猪股 雄介・村山 徹・上田 渉
2. 発表標題 W4V3019複合酸化物のイオン交換によるミクロ細孔性質制御およびそのNH ₃ -SCR触媒活性
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川 理史・上田 渉
2. 発表標題 結晶性Mo ₃ VO _x への骨格金属置換および異金属導入に立脚した選択酸化活性制御
3. 学会等名 日本結晶学学会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	定金 正洋 (Sadakane Masahiro) (10342792)	広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授 (15401)	
研究 分担者	鎌田 慶吾 (Kamata Keigo) (40451801)	東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------