

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20246116

研究課題名（和文） 酸素八面体金属酸化物モレキュラーシーブの創成と新触媒機能

研究課題名（英文） Creation of octahedral metal oxide molecular sieves and their new catalytic functions

研究代表者

上田 渉 (UEDA WATARU)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号：20143654

研究成果の概要（和文）：

酸素四面体構造が縮合した金属酸化物は多様な結晶性多孔材料群を造る。本研究はこれらと異なり酸素八面体構造を基本にした新しいマイクロ細孔物質群を生み出すことを目的とする。また、その物質化学と特徴を活かした触媒反応を展開した。結晶性のマイクロ細孔構造を有する新規な Mo-V-O 酸化物の合成にユニット法により成功したことを受け、5 族 (V,Nb,Ta)、6 族 (Mo,W) の元素との組み合わせへと発展させた。部分結晶性ではあるがマイクロ細孔性を有する Mo-V-O 酸化物類縁物質の合成に成功した。これらは固体酸触媒として優れた性能を有し、また水が存在する系で有効であった。W-Ta-O は光触媒機能を示した。Mo-V-O 酸化物のマイクロ細孔特性を詳細に検討し、このものは還元を受けると金属酸素結合が伸張し、マイクロ細孔径が減少することを見出した。マイクロ細孔径は物質の酸化・還元状態で制御でき、触媒反応する小アルカン分子のサイズに適合したときに初めて高い触媒活性が発現する効果が示唆された。

研究成果の概要（英文）：

Metal oxides based on tetrahedra condensation have provided a variety of porous crystalline materials. The present researches focused on new octahedral metal oxide synthesis with micropores, their materials chemistry, and catalytic functions. Based on the successful synthesis of microporous crystalline Mo-V-O materials using unit-synthesis method, the method was applied to the synthesis of complex oxides with group 5(V, Nb, Ta) and 6(Mo,W) elements. Microporous complex oxides with a similar but ill-ordered structure to that of Mo-V-O were synthesized and showed solid-acid property, particularly to the system with water, and photocatalytic property as well. More research on the Mo-V-O materials in terms of micropore function revealed that the size of the micropore decreased by material reduction due to the enlargement of metal-oxygen bond and catalytic oxidation activity changed with a maximum, which implies that a micropore with a size to reactant alkane can effectively promotes the reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	18,200,000	5,460,000	23,660,000
2009 年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2010 年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
年度			
年度			
総計	33,300,000	9,990,000	43,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：金属酸化物、酸素八面体配位、モレキュラーシーブ、小分子吸着、結晶構造、無機材料合成、酸化還元特性、触媒反応

1. 研究開始当初の背景

モレキュラーシーブはこれまで多種にわたり合成が進められ、また吸着や触媒など多く応用に供されてきた。これらのほとんどはケイ素やリンを主たる構成元素としている。その理由は、これらの金属元素の酸素酸イオンが四面体構造をとり、3次元的な縮合により構造的に細孔を形成することが可能なためである。このことは多様なモレキュラーシーブ物質群を形成する上で正に作用しているが、安定的に四面体構造をとる酸素酸イオンの種類は限られ、結果として構成元素に制限を生んでいる。モレキュラーシーブの機能付与を進める上でこのことは負に作用し、材料としての更なる発展を妨げているとも言える。無機合成化学的には置換法などにより遷移金属元素を導入することは可能となっているが、導入量には限界があり、新たな機能の発現に限界があるとされている。

最近我々は、固体触媒の構築に多くの機能集積を「ナノ」レベルで達成することが必須であるとの認識のもと、デザイン可能な金属酸化物触媒調製法を展開し、図1に示すようなクラスターユニットから高次の3次元固体構造構築を可能とする新しい方法の開発を

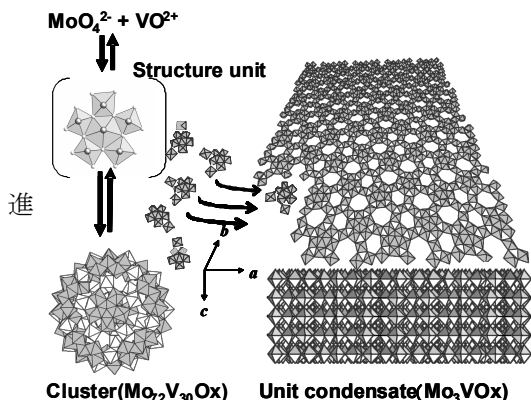


図1 ユニット合成のイメージ図

め、それに基づく触媒機発現を達成した。この方法でユニットネットワーク構造した新規な Mo-V-O 酸化物触媒(図2) HAADF-STEM 像は本研究の共同研究者である USA Delaware Univ. D. Buttrey 教授による。)の合成に成功し、またこの触媒のアルカン、アルコールなどの液相酸化触媒機能を調べ、従来にない触媒物性や高い酸化触媒性能を達成した。同時に、このような新しい触媒調製化学に基づく固体材料合成で生まれた Mo-V-O 酸化物がこれまで例が極めて限られる酸素八面体構造のみからなるマイクロ細孔(図2HAADF-STEM 像注の黒い点の部分)構造を有する結晶性複合金属酸化物となることが初めて見出された。二酸化炭素からエタンまでの小分子がマイクロ細孔に取り込

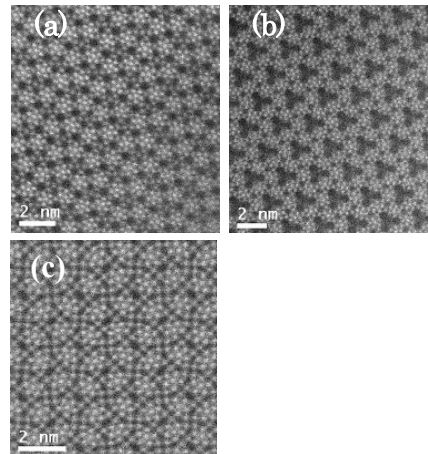


図2 斜方晶(a)、三方晶(b)、正方晶(c)Mo-V-O の HAADF-STEM 像

まれる。このような細孔構造を有する準安定物質の形成はクラスターユニットから進めるソフトな固体合成のプロセスによってのみ初めて起こるものである。

2. 研究の目的

本研究では、様々な 4、5、6 族元素からなる複合酸化物に以上のユニット合成法を適用し、新しい酸素八面体構造モレキュラーシーブを合成し、広範な新規物質事例を示すとともに、Mo-V-O 酸化物を中心に、その細孔内への小分子の吸着と活性化の化学、またその特長を活かした触媒反応を展開することを目的とした。

3. 研究の方法

以下三つの研究方法大項目を設定し、研究を実施した。

(1) 4、5、6 族元素の酸化物からなる新しいポラス構造の固体酸触媒の構築と応用

ユニット合成法を Mo や V 以外の他の 4、5、6 族元素に展開し、Mo と同形式のマイクロ細孔を有する三次元固体材料の合成を進め、固体触媒としての応用を図る。具体的には、テロポリ酸を第一合成ユニットとし、これを有機還元剤の作用で結晶形成ユニット(アニオン性ユニット)に変換し、これをオキソカチオンと水熱条件下で反応させる方法で三次元固体化させる。本研究部分はこれまで展開してきた酸化触媒合成を酸触媒に展開するもので、対象とする構成元素は酸化還元に安定な W, Zr, Nb, Ti などの d₀ 元素の酸化物とし、種々の合成条件を調節し、合成を図った。これらを触媒に用い、液相アルキル化、気相脱水反応、光触媒反応に応用した。

(2) 格子定数変化を伴う構成元素の Redox

による細孔サイズ制御と応用

酸化・還元 (Redox) 性能を有する金属元素で酸素八面体複合金属酸化物モレキュラーシーブでは、細孔径サイズが構成元素の酸化状態に依存して変化する現象を、Mo-V-O 試料の酸化・還元に伴う格子定数変化、IR、Raman による金属-酸素結合変化、昇温還元による還元挙動の検討、分子プローブ法による細孔径サイズの測定を通して検討した。

(3) ミクロ細孔での小分子の活性化とメタンの接触酸化

ミクロ細孔内ないしは入り口付近での小分子の活性化をより精緻に捉えるため、本研究項目では、Mo-V-O を試料に、触媒の還元に伴うミクロ細孔径変化がエタン、メタン分子の活性化にどのように影響するかを触媒反応の進行の程度から調べた。

4. 研究成果

(1) 新しいミクロ細孔を有する複合酸化物の合成と触媒反応

① 物質合成

基材となる 6 族元素をモリブデンとタングステンに固定し、4 族、5 族としてジルコニウム、タンタル、ニオブ、バナジウム、チタンを選びそれぞれ組み合わせて合成した。合成に水熱法を用い、反応原料物質種、濃度 pH、温度等の合成因子を広範に検討した。得られた物質の粉末 X 線回折パターンを図 3 に、また結晶形状 (SEM 観察) を図 4 に示す。なお本報告書では 5 族として選んだタンタル、ニオブ、バナジウムについてまとめる。

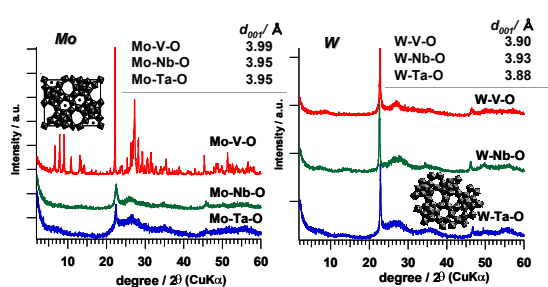


図 3 水熱合成物質の XRD パターン

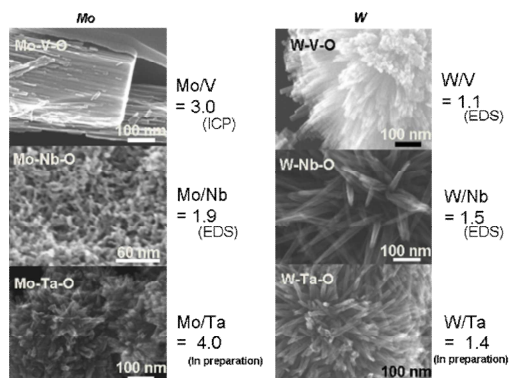


図 4 水熱合成物質の SEM 像

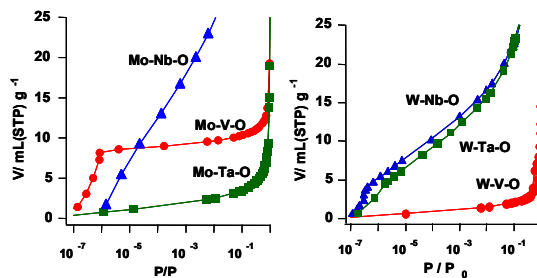


図 5 窒素吸着等温線

図 3 にあるように、いずれにおいても共通する回折線が現れ、また結晶形態も共通して棒状となった。一次元方向については計画通り目的物質の合成が達成された。しかしながら他の結晶軸方向では Mo-V-O 試料のように結晶化に伴う回折線が無く、完全な結晶化までには至らなかった。試料によっては Mo-V-O 試料で見られる回折角度領域でブロードながら反射が見られることから、微小部分結晶化の状態にとどまっていると考えられる。この場合でも、構造ユニットの形成そのものは起こっており、その並びがランダムであったとしても、ミクロ細孔を形成する構造部位の形成は起こっているものと推察される。

これを検証するため、窒素の吸着実験を行った。結果を図 5 に示す。Mo-Ta-O と W-V-O 以外のすべてにおいてきわめて低い窒素相対圧領域においても窒素空着が起こり、ミクロ細孔形成を明確に示した。結晶性の高い Mo-V-O では相対圧が上がっても目立った窒素吸着は起こらないが、他のものはその後も著しい吸着が見られ、表面積の大きいことが伺われる。これは結晶粒子が小さいことを意味し、図 4 の SEM の結果と一致する。Mo-Nb-O では均一な微小棒状結晶が生成したことから、その並びによってメソポーラス構造が誘起され、窒素吸着にヒステリシスが現れた。ミクロ細孔性とメソ細孔性の両面を持ったハイモーダル材料となった。なお、ミクロ細孔性は、試料の熱処理によって構造中のアンモニウムイオンがアンモニアとして脱離すること、またその脱離によってミクロ細孔吸着特性が現れることでも支持される。Mo-Ta-O と W-V-O とでミクロ細孔が形成されなかった理由については現在のところ明確ではない。W と V からなるボール構造のクラスターユニットは最近報告されているが、ボール形成には K 元素が必須で、本研究でのアンモニウムイオン存在の条件では、ユニット配列が困難であったと予想される。

② 酸触媒特性と光触媒能

前述のように各種水熱合成試料を加熱処理するとアンモニアの脱離があり、試料にはプロトンがミクロ細孔部位に残留する。これは酸触媒として作用することが容易に想定されることから、アニソールのベンジルアル

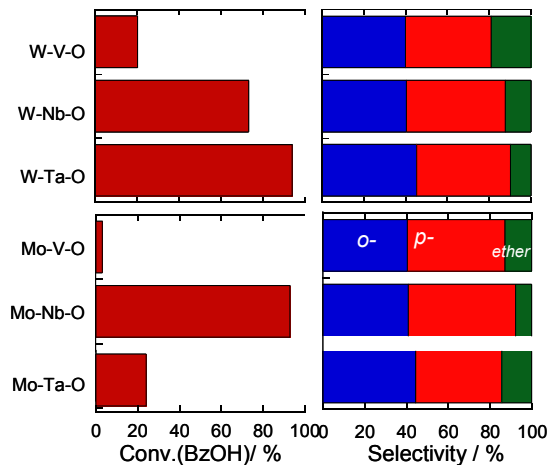


図6 水熱合成触媒のアルキレーション活性

コールによる固液相触媒反応に応用した。V含有酸化物はVに基く酸化触媒作用が併発するが、他のNbとTaからなる物質は酸触媒として極めて有効に作用することを見出した(図6)。単純な酸化物の混合複合体ではなく、6族と5族の元素が共存したときに初めて水熱合成で生成する固体物質が従来物質を超える触媒性能を示したことは興味深い。

これらの触媒はその構成元素の特徴ゆえ、水存在下でも触媒として作用できることが考えられる。このことを検証するため、水を同時供給した条件でのグリセロールの脱水反応によるアクロレイン合成を実施した。大変興味深いことに、W-Nb-O触媒は100%の転化率条件で70%を超える選択率でアクロレインを与え、高い酸触媒性能を示した。

W-Ta-Oを光触媒として酢酸の気相光酸化分解を検討した。水熱合成したままで加熱処理すること無く反応に供したところ、十分な分解活性が見られた。マイクロ細孔がどのように作用しているかは不明であるが、特徴ある光触媒物質として興味を持たれる。

(2) 酸化物の還元によるマイクロ細孔径変化

Mo-V-O酸化物が構造的にゼオライトのような細孔物性を有すること、また小分子の吸着が試料を酸化雰囲気中で処理した時のみ

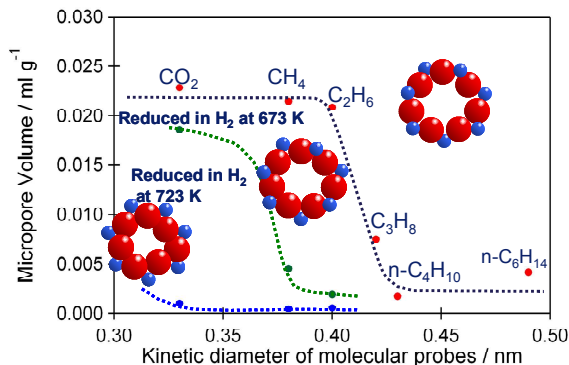


図7 還元に伴うマイクロ細孔径変化
観測され、一方低原子価状態にした場合には

まったく観測されない興味深い現象が見出された。本研究では、これを詳細に調べ、特異的な吸着挙動の発生原因を究明した。

種々の水素還元温度で還元したMo-V-O触媒の吸着特性をモレキュラープローブ法で調べた。結果を図7に示す。図7から分かるように、触媒の還元が進むにつれて大きな分子の吸着は観測されなくなり、さらに還元が進むとすべての小分子で吸着は起こらなくなった。この間、結晶構造自体に変化はなく、格子定数が変化(特にc軸長が減少)するのみであった。また還元試料を酸素により再酸化することによって格子定数は元に戻り、吸着が回復することを確認した。以上の結果は、明らかにマイクロ細孔径が試料全体の酸化還元状態によって変化することを示している。

この原因を調べるため、試料の赤外スペクトルを測定した。観測された 920 cm^{-1} は酸素八面体の頂点方向、 880 cm^{-1} はa-b面方向のMo=Oに帰属される。還元処理によりこれらのピークは短波長側にシフトした。特に、5角形ユニットの5つの八面体の6員環、7員環に面しているMo=O(880 cm^{-1})のシフトが顕著であった。これは、還元によりMo=Oが単結合性を増し、金属酸素結合が長くなっていることを示している。

以上のことから、還元により構造はそのままに、7員環を取り囲む酸素が金属との結合をゆるくし、酸素が7員環中心へと移動できたため、細孔径が減少したと結論した。

(3) ミクロ細孔での小アルカンの活性化

結晶性Mo-V-O触媒は他の複合酸化物触媒に比べ特異的にアルカン酸化に高活性で、特に低温領域で十分な活性を示す。この触媒は、実際、 200°C 以下の条件でもエタンの選択酸化を進行させる。さらにエタンのみならずメタンまでも酸化することが本研究で見出された。これに比類する複合酸化物は現在のところ無い。Mo-V-O触媒の持つマイクロ細孔が高い酸化活性をもたらしているといえよう。

このような低温活性の発現は活性な格子酸素の生成に依るところが大きいと思われるが、アルカン分子のような不活性な反応物を効果的に酸化的に活性化するには、格子酸素の反応性だけでなく、格子酸素との反応確率を上げることが触媒にとって重要な機能となる。反応確率を上げる上でもっとも効果的と考えられるのが、アルカン分子を活性な格子酸素近傍に捕捉し、分子運動を制限することである。生体の酸化酵素における機能との類似性に基づいた考え方である。これには、一般によく現れるフラットな酸化物表面では無理と考えるのが通常であろう。酸化物表面にアルカン分子に近いサイズの細孔があればこれは可能となることは容易に想定される。大変好都合なことに、結晶性Mo-V-O触媒の7員環のチャンネルサイズは小

さいアルカン分子が進入できる大きさであり、加えて7員環構造を形成する格子酸素はMoやVと直線ではなく結合角をもって存在していて、チャンネル内に来たアルカン分子と強く相互作用できる状態にある。

以上のような想定 of 正否を検証するため、結晶性 Mo-V-O 触媒の7員環構造に基づくマイクロ細孔がアルカン酸化（ここではエタン酸化）にどのように作用するかを構造論的に検討した。方法論は、元素組成や粒子形態を同一に、結晶の a-b 面の構造配列が異なり、また7員環構造の有無、マイクロ細孔性能の物性値をエタン酸化性能と比較するものである。構造情報とマイクロ細孔吸着特性を整理した上で、各触媒のエタン酸化活性を考察した。活性序列は斜方晶 Mo-V-O > 三方晶 Mo-V-O = アモルファス Mo-V-O ≫ 晶 Mo-V-O であった。この序列は極めて正確にマイクロ細孔吸着能と一致した。前述のとおり関係する他の諸物性に触媒間で差は無いので、酸化活性はマイクロ細孔の有無に決定されると結論できる。さらに加えて、(2)の項で明らかにしたマイクロ細孔サイズの還元に伴う減少現象に呼応して、還元が進むと一端酸化活性は増加するが、還元が進みすぎると活性が極度に減少する事実も見つかると、最大酸化活性は反応分子にもっとも適当なサイズのときに得られることを意味している。マイクロ細孔が小分子を強調する結果といえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① “Atomic-Level Imaging of Mo-V-O Complex Oxide Phase Intergrowth, Grain Boundaries, and Defects using HAADF-STEM”, W. Pyrz, D. Blom, M. Sadakane, K. Kodato, W. Ueda, T. Vogt, D. Buttrey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 6152-6157 (2010) 査読有
- ② “Atomic-Scale Investigation of Two-Component MoVO Complex Oxide Catalysts Using Aberration-Corrected High-Angle Annular Dark-Field Imaging”, W. D. Pyrz, D. A. Blom, M. Sadakane, K. Kodato, W. Ueda, T. Vogt, D. Buttrey, *Chem. Mater.*, **22**(6), 2033-2040(2010) 査読有
- ③ "Synthesis of Orthorhombic Mo-V-Sb Oxide Species by Assembly of Pentagonal Mo₆O₂₁ Polyoxometalate Building Blocks", M. Sadakane, K. Yamagata, K. Kodato, K. Endo, K. Toriumi, Y. Ozawa, T. Ozeki, T. Nagai, Y. Matsui, N. Sakaguchi, W. D. Pyrz, D. J. Buttrey, D. A. Bolm, T. Vogt, W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 3782-3786 (2009) 査読有

[学会発表] (計 28 件)

- ① 村山徹、陳俊利、高玉峻介、泉彰子、上田渉「水熱合成法による 5,6 族元素を用いた多孔性固体酸複合酸化物の合成」、第 106 回触媒討論会、山梨大学甲府キャンパス(山梨)、2010 年 9 月 17 日
- ② T. Konnya, K. Endou, S. Ohmura, T. Katou, T. Fujisawa, M. Sadakane, D. Buttrey, W. Ueda, “Mo₃VO_x as unique high-dimensionally structured porous materials and selective oxidation catalysts”, TOCAT5/APCAT6, コンベンションセンター (札幌), 2010 年 7 月 20 日
- ③ 上田渉「酸素八面体モレキュラーシープ態を有する結晶性 Mo 酸化物触媒」石油学会九州・沖縄支部 30 周年記念沖縄大会、社団法人石油学会、沖縄産業支援センター、2009 年 12 月 18 日
- ④ W. Ueda, M. Sadakane, D. Buttrey “Microporous Materials Based on Octahedral Molybdenum Oxide”, Europacat IX, (スペイン), 2009 年 9 月 2 日
- ⑤ W. Ueda, S. Ohmura, K. Kodato, T. Kuranishi, F. Wang, M. Sadakane, D. Buttrey, “Zeolitic Redox Mo₃VO_x Oxides with Micropore”, ZMPC2009, 早稲田大学 (東京), 2009 年 8 月 6 日

[図書] (計 4 件)

- ① 上田渉 “モリブデン酸化物の多様な構造を活用した酸化触媒の創製 “表面科学, 32, 64-69 (2010)
- ② 上田渉 “触媒反応を起こす表面領域構造の高次化”, ふえらむ, 96, 69-74 (2010)
- ③ M. Sadakane, W. Ueda, ”Structural Organization of Catalytic Functions in Mo-Based Selective Oxidation Catalysts”, Turning Points in Solid-State, Materials and Surface Science, A Book in Celebration of the Life and Work of Sir John Meurig Thomas, Edited by K. D. M. Harris and P. P. Edwards, 507-518(2008)

[その他]

ホームページ

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/ueda/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上田 渉 (UEDA WATARU)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号：20143654

(2) 研究分担者

竹口 竜弥 (TAKEGUCHI TATSUYA)

北海道大学・触媒化学研究センター・准教授

研究者番号：30227011

定金 正洋 (SADAKANE MASAHIRO)

広島大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10342792