

令和 5 年 5 月 12 日現在

機関番号：32702

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14464

研究課題名(和文)結晶性Mo₃V₀xの酸化触媒機能解明と多元化による触媒機能制御研究課題名(英文)Clarification of catalytically active structure of crystalline Mo₃V₀x and its multi-functionalization

研究代表者

石川 理史(Ishikawa, Satoshi)

神奈川大学・工学部・助教

研究者番号：60813350

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文):低級アルカンおよび不飽和アルデヒド選択酸化反応に極めて高い酸化触媒活性を示す結晶性Mo₃V₀x複合酸化物(MoVO)の酸化触媒機能を解明した。また、この触媒の結晶構造を保ちつつ多元化することに成功し、これによりアクロレイン選択酸化反応における触媒性能の向上を実現した。この反応の工業実触媒との物性、触媒活性比較を通して、本研究で合成した多元系MoVWCuO複合酸化物が、工業実触媒の真の触媒活性構造と結論できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では低級アルカンや不飽和アルデヒド選択酸化反応に極めて高い酸化触媒活性を示す結晶性Mo₃V₀x複合酸化物(MoVO)の酸化触媒機能を調べた。高度に組織化された局所構造中で親電子性の活性酸素種が生じ、これが酸化触媒活性種として機能することを明らかにした。高活性酸化触媒の酸化触媒機能を分子レベルで解明したことの学術的意義は極めて高く、今後の酸化触媒設計に広く波及する成果が得られたと確信している。この触媒は化学工業で使用される触媒のモデルとしても用いられる。この触媒の酸化触媒機能が明らかとなったことで、工業触媒合成の設計指針が得られた。社会的に意義深い成果が得られた。

研究成果の概要(英文):Oxidation catalysis over crystalline Mo₃V₀x catalyst (MoVO), one of the promising oxidation catalysts for selective oxidation of alkanes and unsaturated aldehydes, was clarified. In addition, I succeeded to multi-functionalize MoVO by introducing additional elements without altering its crystal structure. The resulting catalyst, MoVWCuO catalyst, showed excellent catalytic properties for the selective oxidation of acrolein. Through the comparison with the industrial catalyst (ill-crystalline Mo-V-W-Cu mixed metal oxide catalyst), I could conclude that MoVWCuO is the true catalytically active structure of the industrial catalyst.

研究分野：触媒化学

キーワード：結晶性複合酸化物 酸化触媒 活性酸素種 多元化 触媒活性構造

1. 研究開始当初の背景

多元系 Mo-V 複合酸化物 (MoVMO; M, 添加金属) は低級アルカンや不飽和アルデヒドの選択酸化反応に対して高い触媒活性を示すことが知られており、これらの反応の工業触媒として使用されている。しかし MoVMO の優れた酸化触媒能について、その詳細はほとんど理解されていない。触媒がアモルファス、または多結晶体であるため、触媒活性構造に関する情報がほとんど得られなかったためである。それでも工業触媒になる

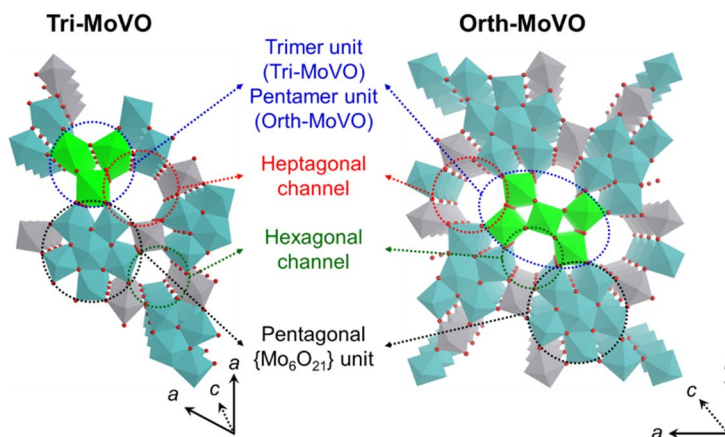


Figure 1. C-MoVO の結晶構造モデル

ほど高活性な MoVMO の酸化作用解明は魅力的な研究課題であり、多くの化学者らがこの課題に取り組んでいた。これらの研究により、 Mo_3VO_x の組成で金属酸素八面体の積層により形成される触媒が、上記反応に高い触媒活性を示すことが指摘された。

我々の研究グループは、 $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5 員環ユニット (PU) と $\{\text{MO}_6\}$ (M = Mo, V) 金属酸素八面体 (Oct) の配列で形成する結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物 (C-MoVO, Figure 1) の合成に世界で初めて成功し、その触媒性能を調べてきた。PU と Oct の配列により、C-MoVO 構造中には 6、7 員環ミクロ細孔が形成される。低級アルカンや不飽和アルデヒド選択酸化反応において、構造中の 7 員環組織は基質を補足、活性化する触媒活性構造として機能し、これにより従来報告されている MoVMO よりもはるかに高い触媒活性が発現する。以上の結果から、C-MoVO は従来報告されている MoVMO の触媒活性構造を有していると結論されていた。

2. 研究の目的

工業触媒である MoVMO の触媒活性構造を有する C-MoVO の酸化触媒機能を詳細に理解できれば、得られる知見は今後の酸化触媒設計における学術基盤となる。本研究では C-MoVO の酸化触媒機能を詳細に調べることを第一目的とした。

MoVMO は触媒性能向上のため多性分化される。これにより優れた触媒性能が得られるが、多元化によりどのように触媒性能が制御されているか、詳細は理解されていない。この点について、C-MoVO は結晶構造を維持したまま多元化できるため、C-MoVO 構造を軸とした多元化検討により、添加金属元素の触媒作用を明確にできる。C-MoVO の多元化による触媒機能制御と、添加金属の触媒作用解明を研究の第二目的とした。

3. 研究の方法

C-MoVO には同組成を有する斜方晶構造 (Orth-MoVO) および三方晶構造 (Tri-MoVO) がある。エタン酸化的脱水素反応において、Orth-MoVO はエタンを 7 員環ミクロ細孔に取り込み、細孔内で反応を進行する。この反応では触媒のバルク性質が直接的に触媒性能に反映されるため、バルクのキャラクタリゼーションにより結晶構造と触媒活性の関係を明らかにできる。以上より、C-MoVO の酸化触媒機能解明については Orth-MoVO を触媒とし、エタン酸化的脱水素反応をモデル反応として研究を行った。

アクロレイン選択酸化反応において、MoVMO はほとんどの場合、添加金属元素として W および Cu を含む。この点を鑑み、C-MoVO の多元化検討では W、Cu の導入に焦点を当てた。これまでの研究により Tri-MoVO の結晶構造中に W、Cu を導入する手法を開発していたため、この研究では Tri-MoVWCuO を用い、アクロレイン選択酸化反応における W、Cu の触媒作用を調べるとともに、工業触媒を凌駕する革新的な触媒の創出を試みた。

4. 研究成果

○ C-MoVO の酸化触媒機能解明

Orth-MoVO は適切な酸化還元処理により結晶構造を保ったまま特定部位の格子酸素を不可逆的に除去でき、これにより酸素欠損を生じる。酸素欠損生成によってエタン酸化活性が飛躍的に向上することから、酸素欠損部で酸化触媒作用が生じると推察されていた。

酸素欠損を生成した Orth-MoVO に中性子線回折および電子顕微鏡観察を行ったところ、ミクロ細孔に隣接する、5 つの Oct で構成されるペンタマーユニット中に欠損が優先的に生じることが分かった。小分子が 7 員環ミクロ細孔へ取り込まれると酸素欠損は 7 員環に隣接した架橋酸

素部に集中し、これにより結晶構造から予想されるミクロ細孔径よりも大きな分子の吸着が可能となった。当該格子酸素を欠損させ、DFT 計算により構造の電子状態を調べたところ、酸素欠損に隣接した金属元素に電子が局在化していた。分子酸素を酸素欠損近傍に配置して再度 DFT 計算を行ったところ、金属元素に局在化していた電子が分子酸素へ移行し、親電子性を帯びたペルオキシ種が生成した (Figure 2)。ペルオキシ種の生成は同位体酸素吸着 IR 実験により確かめられ、また、その IR 吸収は振動数計算で再現できた。

7 員環近傍の局所構造を抽出して作成したクラスターモデルを用いて TS 計算を行ったところ、ペルオキシ種はエタンの C-H 結合をラジカル的に引き抜き、実験で得られた活性化エネルギーと極めて近いエネルギーバリアを経て、反応を進行した (Figure 3)。以上の結果から、酸素欠損を構成する金属元素からの電子移行により生じる親電子性を帯びたペルオキシ種が、C-MoVO の酸化触媒活性種と結論した。

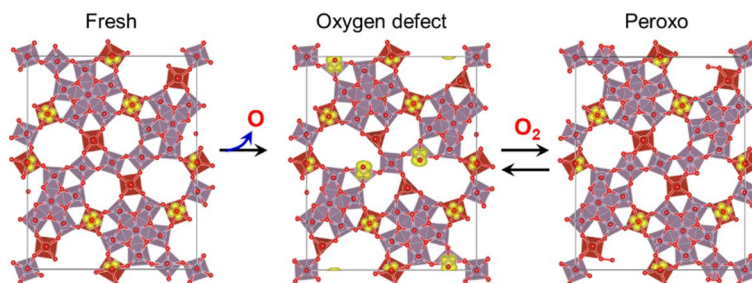


Figure 2. 酸素欠損生成による電子の局在化と分子酸素への電子移行によるペルオキシ種の生成

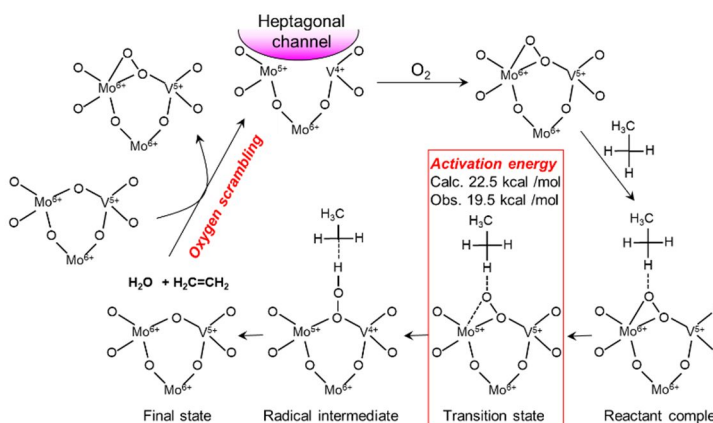


Figure 3. Orth-MoVO の 7 員環近傍の局所構造で生じる酸化触媒作用。ペルオキシ種が触媒活性種として機能する。

○ C-MoVO の多元化と触媒機能制御

Tri-MoVO、Tri-MoVWO および Tri-MoVWCuO を用い、アクロレイン選択酸化反応における W、Cu の添加効果を調べた。結晶構造解析を行ったところ、W は PU に、Cu は 7 員環に隣接した、3 つの Oct により構成されるトリマーユニットの格子酸素間に位置することが分かった (Figure 4)。反応ガス中の水分圧が高い (21%) 場合、いずれの触媒も同様のアクロレイン酸化活性を示した。反応ガス中の水分圧を低下させると Tri-MoVO のみ触媒活性が大きく減少した。W の導入により、水分圧低下による触媒活性低下が抑制されることが分かった。ピリジン吸着 IR 実験によって水導入による酸性質変化を調べたところ、W を含む触媒では、水導入によりブレンステッド酸量が増加することが分かった。PU に位置する W が水の解離吸着を促進したと推察される。これにより低水分圧下においても基質吸着や生成物脱離が進行し、安定な触媒活性が得られると結論した。

Cu を導入した触媒は、目的生成物であるアクリル酸への選択性が向上した (Cu なし、90-93%; Cu あり、97%)。Andrushkevich らの報告 (Catal. Rev. 1993, 35, 213-259.) を参考にすると、Cu の導入によって酸素活性化の程度が穏やかとなり、C-C 開裂などの副反応が抑制されたことで、選択性が向上したと推察される。Tri-MoVWCuO は低水分圧下でも安定かつ極めて高いアクリル酸収率を示し、その性能は工業触媒をも上回った。

Tri-MoVWCuO は特許を参考に合成した工業触媒 (MoVWCuSbO) と類似の組成、共通した XRD ピーク (酸素八面体の積層に由来) および IR 吸収 (PU 由来) を示したことから、構造類似体と

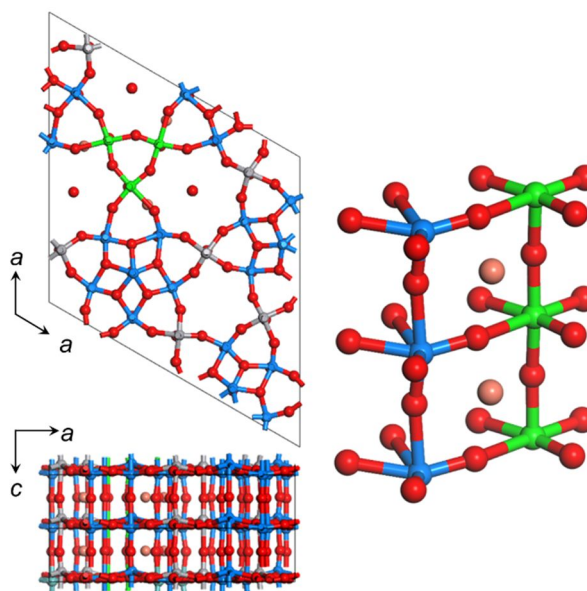


Figure 4. Tri-MoVWCuO の結晶構造モデル。青, Mo or W; 黄緑, Mo or V; 灰色, V; オレンジ, Cu; 赤, O。

示唆された。HAADF-STEM 測定によりこれらの触媒の局所構造を観察したところ、両触媒とも PU の配列により構成されており、結晶構造中に7員環マイクロ細孔を有することが分かった (Figure 5)。これらの物性、触媒活性比較を通して、本研究により合成した Tri-MoVWCuO が工業触媒の真の触媒活性構造と結論した。

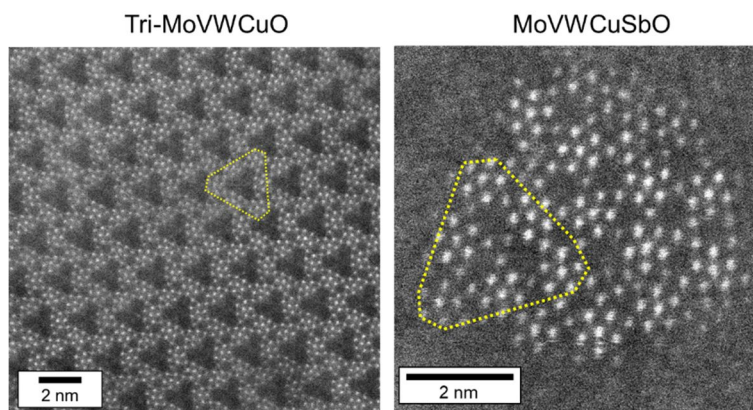


Figure 5. Tri-MoVWCuO および MoVWCuSbO の HAADF-STEM 像。これらの触媒に共通した局所国尾添 (黄色囲い) が観測された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shimoda Kosuke, Ishikawa Satoshi, Matsumoto Katsuya, Miyasawa Mai, Takebe Marino, Matsumoto Riku, Lee Syutoku, Ueda Wataru	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 Ishikawa Satoshi, Yamada Yudai, Kashio Naoki, Noda Nagisa, Shimoda Kosuke, Hayashi Mio, Murayama Toru, Ueda Wataru	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 Catalysis	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 Ishikawa Satoshi, Ikeda Takuji, Koutani Maki, Yasumura Shunsaku, Amakawa Kazuhiko, Shimoda Kosuke, Jing Yuan, Toyao Takashi, Sadakane Masahiro, Shimizu Ken-ichi, Ueda Wataru	4. 巻 144
2. 論文標題 Oxidation Catalysis over Solid-State Keggin-Type Phosphomolybdic Acid with Oxygen Defects	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7693 ~ 7708
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c00125	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 Tao Meilin, Ishikawa Satoshi, Ikeda Takuji, Yasumura Shunsaku, Shimoda Kosuke, Osuga Ryota, Jing Yuan, Toyao Takashi, Shimizu Ken-ichi, Matsuhashi Hiromi, Ueda Wataru	4. 巻 13
2. 論文標題 Acid Catalysis over Crystalline Zr ₃ S ₉ : Role of the Local Structure in Generating Acidity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 4517 ~ 4532
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.3c00225	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11件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 3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 第69回石油学会研究発表会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 Satoshi Ishikawa・Wataru Ueda
2. 発表標題 Structure-Activity Relationship in Crystalline Mo ₃ V ₀ x in Selective Oxidations.
3. 学会等名 The Twelfth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 Satoshi Ishikawa・Wataru 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～2022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 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年～2022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 第51回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 Satoshi Ishikawa・Nagisa Aoki・Kosuke Shimoda・Takashi Kamachi・Wataru Ueda
2. 発表標題 The local catalyst structure and oxidation catalysis over crystalline orthorhombic Mo3VOx for selective oxidation of ethane
3. 学会等名 9th TOCAT (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 石川 理史・池田 拓史・幸谷 真芸・安村 駿作・天川 和彦・下田 光祐・Jing Yuan・鳥屋尾 隆・定金 正洋・清水 研一・上田 渉
2. 発表標題 酸素欠損を有するKeggin型ポリ酸の酸化触媒作用
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 石川 理史・池田 拓史・幸谷 真芸・安村 駿作・天川 和彦・下田 光祐・Jing Yuan・鳥屋尾 隆・定金 正洋・清水 研一・上田 渉
2. 発表標題 酸素欠損を有するKeggin型リンモリブデン酸の酸化触媒作用
3. 学会等名 第55回酸化反応討論会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 石川 理史
2. 発表標題 ケーススタディ ~ 結晶性複合酸化物触媒 の結晶構造と触媒作用~
3. 学会等名 第32回キャラクタリゼーション講習会（招待講演）
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Meilin Tao・Satoshi Ishikawa・Takuji Ikeda・Shunsaku Yasumura・Yuan Jing・Takashi Toyao・Ken-ichi Shimizu・Hiromi Matsubashi・Wataru Ueda
2. 発表標題 Crystalline Zr3S09 Oxides with Superior Acid Catalytic Property to the Conventional Sulfated Zirconia
3. 学会等名 第131回触媒討論会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 石川 理史
2. 発表標題 結晶性複合酸化物触媒の 局所的酸素欠陥と酸化触媒作用
3. 学会等名 第131回触媒討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年～2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Ishikawa Satoshi、Ueda Wataru	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer Nature Singapore	5. 総ページ数 397
3. 書名 Crystalline Metal Oxide Catalysts	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 複合酸化物固体酸触媒、固体酸触媒、それらを用いた化学反応の実行方法、及び複合酸化物固体酸触媒の製造方法	発明者 石川 理史・陶 美 林・上田 渉	権利者 神奈川大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022- 62413	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------