

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760635

研究課題名(和文)水熱合成による4, 5, 6族を用いた固体酸複合酸化物の合成

研究課題名(英文)Hydrothermal Synthesis of Complex Metal Oxides by Assembling M06 Octahedra and Creation of Solid Acid

研究代表者

村山 徹(Murayama, Toru)

北海道大学・触媒化学研究センター・助教

研究者番号：60583531

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：4, 5, 6族の遷移金属元素(Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W)を用いて、水熱合成法によりオクタヘドラル積層構造を有する多孔性複合酸化物の合成を行った。特にW-M-O(M=Ti, Zr, Nb, Ta)複合酸化物においては、基本的な結晶構造が同じまま元素組成比を変化することができた。この触媒を利用することにより、複合酸化物触媒における構成元素の種類と構成比が触媒活性に与える関係性を明らかにした。この複合酸化物触媒は、多量の水存在下においても固体酸性能を示し、アルコールの脱水反応および水和反応に高い活性を示した。

研究成果の概要(英文)：Layered-structure-type tungsten based complex oxides (W-M-O, M= Ti, Zr, Nb, Ta) were synthesized by the hydrothermal method. The synthesized W-M-O showed characteristic peaks at $2\theta = 22.7^\circ$ and 46.2° in an X-ray diffraction pattern (Cu-K α), indicating linear corner-sharing of M06 octahedra in the c-direction. The same layered-type materials were obtained with a wide range of W and M composition ratios by using soluble precursors. The catalytic activity of W-M-O increased with increase in the W ratio, suggesting that strong acid sites were generated. From Raman and adsorption measurements of W-M-O with various crystalline structures, it was revealed that the crystalline motif of W-M-O in the a-b plane was an interconnection of M06 octahedra and {M6O21} pentagonal units and micropore channels but without long-range order.

研究分野：触媒化学

キーワード：複合酸化物 固体酸 触媒 結晶性 水熱合成 タングステン ニオブ

1. 研究開始当初の背景

現代の化学工業特に石油化学において、固体酸触媒は多岐に利用され非常に重要な役割を有している。固体酸として代表的なゼオライトは、規則性多孔体材料として多く合成研究がなされ触媒として応用研究が成されてきた。また近年ではバイオリファイナリーへの展開の観点から、水が関与するバイオマス変換の主反応に対して有用な固体酸触媒の開発が注目されている。この中で本申請研究では、Nb, Ta, W 系の複合酸化物に着目した。本申請研究で目的とする固体酸触媒に規則的三次元構造を導入するアイデアは画期的な試みと言える。

2. 研究の目的

規則性構造を有する新規な固体酸触媒の合成を第一の目的とした。特に水が関与する酸触媒反応に対し、既存のゼオライト触媒との差異を明らかにし、酸性質の発現メカニズムの解明を行うことを第二の目的とした。均質な表面を有する固体酸触媒を調製し、4, 5, 6 族の構成元素の原子配列および複合酸化物の結晶形態を能動的に制御し合成することにより、各々の構成元素の役割と酸性質の発現機構を解明を行った。

3. 研究の方法

W 前駆体として $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を、4, 5 族元素 ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$) の前駆体として、 $\text{Zr}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\{\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ta}(5+)\text{-oxalate}$ 溶液を所定の元素比で仕込み、175 °にて水熱合成した。得られた固体は、空気下 400 °にて焼成し、W-M-O 複合酸化物触媒を得た。元素組成 ($\text{W}/(\text{W}+\text{M})$) は、得られた触媒の元素比を ICP により求めた。XRD, N_2 吸着, $\text{NH}_3\text{-TPD}$ により、キャラクタリゼーションを行った。アルキル化反応は、アニソールとベンジルアルコールと触媒を用いて行い反応を行った。

4. 研究成果

W と $\text{M}(\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta})$ の組み合わせからなる複合酸化物触媒を水熱合成により調製した。得られた複合酸化物の XRD パターンの例を Fig. 1 に示す。各々の元素の組み合わせにて、23° および 47° に 001 および 002 に起因する回折ピークが得られ、層構造を有する複合酸化物が得られた。そこで、W と M の前駆体比を変化させ、W-M-O 複合酸化物の合成を試みた。その結果、 $\text{W}/(\text{W}+\text{M})$ に応じて 001 および 002 の回折にシフトが観察された。

$\text{W}/(\text{W}+\text{M})$ を変化させた複合酸化物触媒の XRD パターンから算出した格子定数 c の値を求めた。W-Nb-O 複合酸化物の場合、 $\text{W}/(\text{W}+\text{M})$ が 0 から 0.85 までの広い範囲で、層構造を有する触媒が得られた。W-Zr-O および W-Ta-O 複合酸化物では $\text{W}/(\text{W}+\text{M})$ が 0.5 から 0.90 ほどの範囲で層構造が得られた。これらの触媒

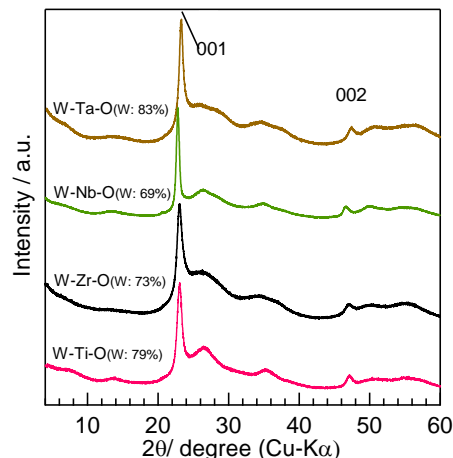


Fig. 1 XRD pattern of W-based complex oxide catalysts. (W ratio was measured by ICP for the obtained sample.)

において $\text{W}/(\text{W}+\text{M})$ の値が小さいほど、 c 値は大きくなった。W 比を大きくするといずれの触媒に置いても六方晶 WO_3 に起因する XRD パターンが得られた。W-Ti-O 複合酸化物触媒は、W 比を小さくするとアナターゼ型 TiO_2 が、大きくすると六方晶 WO_3 が形成された。Raman 測定を検討したところ、 $\text{W}/(\text{W}+\text{M})$ に応じて $\{\text{M}_6\text{O}_{21}\}_5$ 員環ユニットに由来する Raman バンドのシフトが観測された。XRD パターンの回折ピークおよび Raman バンドのシフトから、M が Nb, Ta, Zr のとき、組成の異なる W-M-O 複合酸化物触媒が合成できることが分かった。 N_2 吸着測定の結果より、層構造を有する W-M-O 複合酸化物は、 P/P_0 10^{-6} にミクロ孔に起因する吸着を示した。XRD, Raman, および N_2 吸着測定の結果より、

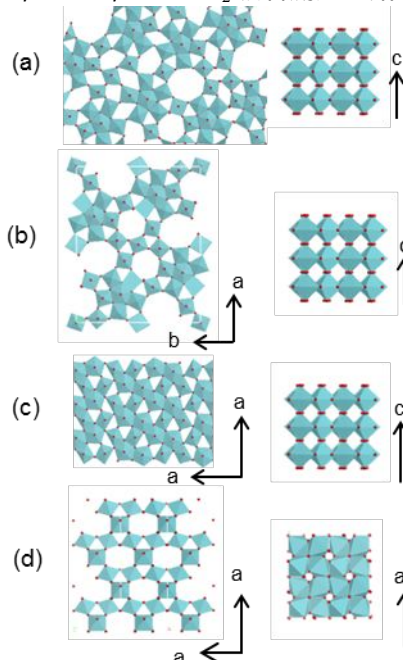


Fig. 2 (a) proposed structure model of W-M-O (deformed orthorhombic), and (b) crystalline models of orthorhombic, (c) pseudohexagonal and orthorhombic, and (d) pyrochlore complex oxide.

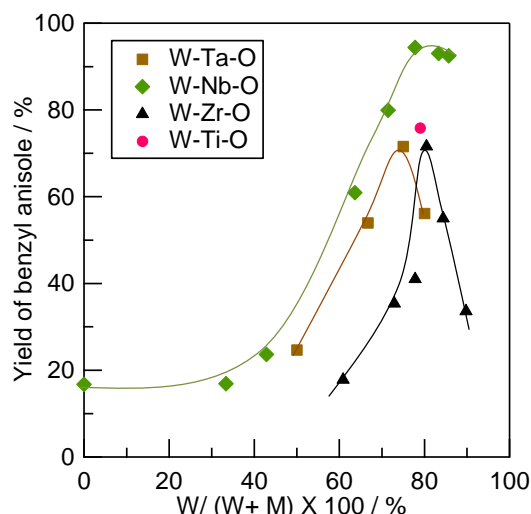


Fig. 3 Formation of benzylanisole over the different compositions of W-based complex oxide catalysts. (anisole: 0.1 mol, benzyl alcohol: 0.01 mol, catalyst: 0.1 g, temp.: 100 , time: 0.5 h)

調製した棒状結晶は， $\{M_6O_{21}\}_5$ 員環ユニットと MO_6 オクタヘドラルの共通した骨格からなると考えられる。

調製した複合酸化物の BET 比表面積を求めたところ、いずれの W 系触媒も、 $W/(W+M)$ が小さくなるにつれて表面積は増加した。NH₃-TPD 測定により得られた酸量を比較すると、W-Zr-O 触媒は $W/(W+M)$ が 0.70 付近で、W-Nb-O 触媒は 0.50 ~ 0.65、W-Ta-O 触媒は 0.40 付近で触媒の酸量は最大となった。酸量と比表面積から求めた酸密度も、上記とほぼ同じ範囲のときに極大となった。

W-M-O 複合酸化物触媒は、前駆体由来のアンモニウムイオンが、400 の前処理においてアンモニアとして脱離する。このとき生成した H⁺ が、ブレンステッド酸点として機能すると考えられる。アニソールとベンジルアルコールのアルキル化反応は脱水を伴う反応であり、ブレンステッド酸点によって進行する反応である。また、ある程度強い酸強度を有している触媒でのみ進行する反応である。そのため、組成の異なる W 系複合酸化物触媒のブレンステッド酸点を評価するべく、アニソールとベンジルアルコールを基質としたアルキル化反応を行った。調製した複合酸化物触媒を用い、ベンジルアルコールとアニソールのアルキル化反応を行った。その結果、いずれの触媒も $W/(W+M)$ が大きいほどアルキル化に活性を示し、ブレンステッド酸性質が高かった。W-Zr-O 触媒は $W/(W+M)$ が 0.80 付近で、W-Nb-O 触媒は 0.75 付近で、W-Ta-O 触媒は 0.55 付近で触媒活性が最大となった。酸量および酸点密度が最大を示した $W/(W+M)$ と、触媒活性が最大を示した $W/(W+M)$ がほぼ一致しており、組成の異なる W-M-O 複合酸化物触媒の酸量とアルキル化活性で良い相関があった。このことから、酸量および

酸点密度の増加により触媒活性が向上したと考えられる。

以上の結果、W-Zr-O 触媒は $W/(W+M)$ が 0.80 の時、W-Nb-O 触媒は 0.75 の時、W-Ta-O 触媒は 0.55 の、ブレンステッド酸点が量的に多く、高密度に形成されていると考えられる。また、W-Zr-O (W: 78%) 触媒と W-Ti-O (W: 79%) 触媒の触媒活性が同程度であったことから、W-Ti-O 触媒および W-Zr-O 触媒は類似したブレンステッド酸点が形成されていると考えられる。一方、W-Nb-O (W: 75%) と W-Ta-O (W: 83%) で比較した時に、触媒活性と酸量に相関が見られなかったのは、酸量以外に酸の種類や酸強度が異なるためであると考えられる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

Toru Murayama, Junli Chen, Jun Hirata, Keeko Matsumoto and Wataru Ueda, "Hydrothermal synthesis of octahedra-based layered niobium oxide and its catalytic activity as a solid acid", *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4, 4250-4257. 査読有
DOI: 10.1039/C4CY00713A

K. Omata, K. Matsumoto, T. Murayama, W. Ueda, "Direct oxidative transformation of glycerol into acrylic acid over phosphoric acid-added W-V-Nb complex metal oxide catalysts", *Chemistry Letters*, 43 (2014) 435-437. 査読有
DOI:10.1246/cl.131098

K. Omata, S. Izumi, T. Murayama, W. Ueda, "Hydrothermal synthesis of W-Nb complex metal oxides and their application to catalytic dehydration of glycerol to acrolein", *Catalysis Today*, (2013) 201, 7-11. 査読有
doi:10.1016/j.cattod.2012.06.004

T. Murayama, N. Kuramata, S. Takatama, K. Nakatani, S. Izumi, X. Yi, W. Ueda, "Synthesis of porous and acidic complex metal oxide catalyst based on group 5 and 6 elements", *Catalysis Today*, 185(1), 2012, 224-229. 査読有
doi:10.1016/j.cattod.2011.10.029

〔学会発表〕(計 10 件)

村山 徹, 上田 渉, 水熱合成により調製した W-M-O 触媒による加水分解反応および脱水反応, 第 116 回触媒討論会, 2015 年 3 月 23-24 日, 成蹊大学(東京都武蔵野市)

村山 徹, 平田 純, 上田 渉, 4, 5 族元

素とWからなる複合酸化物の水熱合成と酸触媒機能，第114回触媒討論会，2014年9月25-27日，広島大学（広島県広島市）

T. Murayama, J. Hirata, K. Matsumoto, W. Ueda, "Hydrothermal synthesis of crystalline niobium oxides and the comparison of their catalytic activity as solid acid", The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Kyoto TERRSA (Minami-ku, Kyoto). (2014/06/3)

T. Murayama, K. Omata, Y. Goto, J. Hirata, N. Kuramata, W. Ueda "Hydrothermal Synthesis of W Based Complex metal Oxides-Structural and Solid Acid Property", The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (ABC-7), TKP Garden City Shinagawa, (Shinagawa, Tokyo). (2013/5/12-15)

K. Omata, K. Matsumoto, T. Murayama, W. Ueda, "Hydrothermal Synthesis of W Based Complex metal Oxides and Their Application as Catalysts for Glycerol Transformation", The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (ABC-7), TKP Garden City Shinagawa, (Shinagawa, Tokyo) (2013/5/12-15)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村山 徹 (MURAYAMA Toru)

北海道大学・触媒化学研究センター・助教
研究者番号：60583531