

学位論文題名

アルカン変換触媒 VP 酸化物の
層間挿入・剥離によるナノ構造制御

学位論文内容の要旨

地球上に存在する天然ガスや石油精製で産出するアルカンは主に燃料として利用されているが、資源の有効利用の観点から化学品の原料として利用することが望まれている。現在、工業的に行われているアルカン選択酸化は、*n*-ブタンからの無水マレイン酸合成が行われているが、無水マレイン酸の収率が未だ十分でなく、その大幅な向上が切望されている。そのための新規な触媒設計方法の確立と新機能触媒の合成が必須である。この反応には、ピロリン酸ジバナジル $(VO)_2P_2O_7$ が有効であり、 $(VO)_2P_2O_7$ の基本面である(100)面が無水マレイン酸生成に選択的であることが明らかにされている。したがって、ピロリン酸ジバナジルの基本面をより多く露出することができれば、大きな性能向上が期待できる。本研究では層間挿入・層剥離を経る新規な手法により触媒前駆体の調製を行った。

層剥離とは層状物質の層間に大量の媒質分子が入り込み、層間が無限に拡大することであり、これまでに様々な層状化合物の層剥離が報告されている。これらの剥離層は、新規なナノ集合体を構築するための構成単位として用いられ、触媒およびケミカルセンサーなどへの応用が期待されている。

触媒前駆体の原料の一つである $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ は V^{5+} を有する層状化合物でありその層間には様々な有機分子がインターカレートすることが知られている。このインターカレーション反応性に着目し、アクリルアミドあるいはアルコールの層間挿入および層間化合物の層剥離を検討した。

$VOPO_4 \cdot 2H_2O$ とアクリルアミドとの反応により二種の層間化合物を得た。これらの層間化合物では、層間のゲスト分子の配列状態が異なり、層内において2分子層配列あるいは1分子層配列を形成していた。これらのアクリルアミド層間化合物は室温でアルコールとのインターカレーション反応性を示し、さらに、長時間の反応により懸濁液は透明な均一溶液に変化した。この溶液から回収した固体は、アクリルアミドの部分的なデインターカレーションによるアクリルアミド量の減少が見られたが、元の層間化合物の層状構造を保持していた。また、生成物が小薄片状の形態をしていたことから、層間化合物がアルコール中で割れて薄層に剥離すると推察した。

$VOPO_4 \cdot 2H_2O$ とアルコールとの反応においてもインターカレーションが起こり、層間化合物が得られたが、アクリルアミド層間化合物の場合とは異なり、室温では剥離は起こらなかった。アルコールとの懸濁液を段階的に加熱攪拌することにより、アルコールの種類によって温度は異なるが、ある温度で懸濁液は均一透明溶液となった。この溶液から回収した生成物は $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ に再構築されることが確認された。また、生成物の形態は元の $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ の板状形態とは異なり、ねじれた薄膜状の形態をしており、表面積も $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ より増大した。以上より、本研究の当初の目的である $VOPO_4$ 基本面の露出

割合の多い状態への再構築が可能となった。また、VOPO₄層を含む均一溶液をさらに攪拌還流することによってバナジウムが還元され、V⁴⁺の層状化合物が得られた。アルコールの種類によりその構造および形態が異なり、1-アルコールではVOHPO₄層とのエステル結合および水素結合を形成してアルコールが層内に存在している薄膜バラ状のバナジウムアルキルリン酸塩が得られ、2-アルコールでは薄膜小片状のVOHPO₄·0.5H₂Oを形成した。特に、*iso*-ブタノールからの生成物は特異的であり、花のつぼみ状の形態をしたVOHPO₄·0.5H₂Oが得られた。これらの生成物はすべてピロリン酸ジバナジルへ触媒化することができ、特に2-ブタノール剥離溶液を用いて得た薄膜小片状の形態を持つ触媒は*n*-ブタン酸化反応に高い選択性を示し、層間挿入・剥離法による触媒調製法が有効であることが明らかとなった。

これまでに得られた生成物はバラ状あるいは小片状形態粒子の集合体であり、剥離層の積層構造としてはあまり高機能化されていない。そこで、アルコールによるVOPO₄剥離層を原料として、界面活性剤との複合化による高秩序性を有するVP酸化物ナノ構造体へ転換することを試みた。VOPO₄とアルキルトリメチルアンモニウム臭化物(C_{*n*}TAB、*n*はアルキル基の炭素数)との反応によりメソ構造体を得られ、VOPO₄/C16TABの仕込みモル比によりラメラ構造およびヘキサゴナル構造のナノ複合体が合成された。さらに、C_{*n*}TABのアルキル鎖長を変化させることにより構造の制御が可能であった。現段階では焼成および溶媒抽出による界面活性剤の除去が不完全であり、多孔化は実現できていないが、従来のバナジウム化合物とリン酸と界面活性剤を混合するといったVP酸化物系メソ構造体の合成法と異なり、この調製法はVOPO₄層の骨格構造を保持したままナノ複合化することが可能である点が触媒あるいは高機能材料として利用する際に有利である。

以上、VOPO₄·2H₂Oを原料とした層間挿入・剥離による新規触媒調製法により、現在の实用触媒の性能を越えた極めて高性能な触媒を調製することが可能となった。剥離膜の還元条件あるいは界面活性剤との複合化および多孔化の条件を検討することにより、さらに高性能な触媒を調製できることが期待される。また、本研究で開発した高性能触媒およびナノ構造体は、未だ工業化されていない他のアルカンの選択酸化触媒あるいは高機能材料に適用できる可能性があり、その有用性は高い。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 奥 原 敏 夫
副 査 教 授 中 村 貴 義
副 査 教 授 上 田 渉 (触媒化学研究センター)
副 査 助 教 授 嶋 津 克 明

学 位 論 文 題 名

アルカン変換触媒 VP 酸化物の

層間挿入・剥離によるナノ構造制御

反応性の低いアルカン類を燃焼させるだけでなく、有用な物質に変換する技術開発は地球環境保全の観点からも重要な課題である。*n*-ブタンを化学原料である無水マレイン酸に選択酸化するにはピロリン酸ジバナジル触媒 $(VO)_2P_2O_7$ が有効であるが、工業触媒においてもその性能は十分でなく、大幅な向上が切望される。この問題の解決には新規の触媒設計と高機能触媒の合成が必須である。

ピロリン酸ジバナジル微結晶面の中で、(100)面が選択酸化に有効であることが示唆されている。そこで、ピロリン酸ジバナジルの基本面がより多く露出した触媒調製法が必要である。本研究は前駆体の一つである $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ のインターカレーション反応性に注目し、有機物の層間挿入および層剥離による新規触媒合成法を検討したものである。

$VOPO_4 \cdot 2H_2O$ にアクリルアミドを層間挿入すると層構造が保持された層間化合物が形成され、この層間化合物はブタノール中で層剥離し、剥離薄膜を含む溶液が得られることを発見した。また、層間挿入条件を制御することによって、 $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ 層間へのアルコールの直接インターカレーションおよびアルコール中での $VOPO_4$ 層剥離が可能となった。さらに、この $VOPO_4$ 層を含むアルコール溶液から、薄膜バラ状バナジウムアルキルリン酸塩や薄膜小片状 $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ など結晶形態の異なる前駆体をつくり分けできることを明らかにした。この前駆体から調製した触媒は工業触媒に比べ高性能であり、本研究の層間挿入-剥離法が有効であることを実証している。

さらに、得られた剥離溶液と界面活性剤との複合により、ヘキサゴナル構造を有するナノ構造体が形成されることを示した。以上、 $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ を原料とする新規な層間挿入-剥離法により、構造および形態が制御された VP 酸化物の合成に成功し、この方法は、触媒調製の新規な方法として広く応用が期待できることを実証的に示した。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。