

審査の結果の要旨

論文題目 **Studies on Novel Solid Acid Catalysts of Transition Metal Oxides with Mesoporous and Layered Structures**

(メソポーラス及び層状構造を有する新規固体酸触媒に関する研究)

氏名 田草川 カイオ

本論文は、メソポーラス及び層状構造を有する新規固体酸触媒の研究について記述されている。本論文は全部で13の章から構成されている。

第1章では、本研究の意義、固体酸触媒の種類、金属酸化物からなる固体酸の事例、固体酸触媒の現状と課題、博士論文の概要が記載されている。

第2章では、層状構造の HNbWO_6 と HTaWO_6 酸化物をソフトケミカルプロセスを用いて層剥離し、更に硝酸添加によりナノシート凝集体を合成し、その酸性質や酸触媒活性等を検討している。類似のソフトケミカルプロセスを用いて得られた HTiNbO_5 , HNb_3O_8 ナノシート凝集体と比較し酸強度、酸触媒活性共に $\text{HTiNbO}_5 < \text{HNb}_3\text{O}_8 < \text{HNbWO}_6 < \text{HTaWO}_6$ の順に高くなっていることを確認している。これらの結果よりナノシートを構成する金属イオンが4価と5価、5価と5価、5価と6価の順に酸触媒活性が向上すると推測している。

第3章では、高い固体酸触媒能を示す層状 HNbMoO_6 の物性、酸性質、酸触媒活性について詳細に検討している。層状 HNbMoO_6 は従来の層状金属酸化物と異なり層間に反応物をインターカレートし、層間内の強い酸点上で反応が進行するユニークな固体酸であると報告している。フリーデルクラフツ反応、エステル化反応、アセタール反応、水和反応、加水分解反応において高い活性が得られ、中でも水を溶媒にした糖類の加水分解反応で高い活性が得られたことよりバイオリファイナリー分野でも有望な固体酸触媒であると述べている。

第4章では層状およびナノシート凝集体 HNbMoO_6 の酸性質や触媒活性を評価することにより、同層状体の酸点や活性点の詳細な評価を行っている。 ^{31}P MAS NMRの結果と触媒活性の評価を比較検討した結果、層状 HNbMoO_6 は反応物を層間にインターカレートする際、モノレイヤー又はバイレイヤー構造を形成することを見出している。酸強度を評価する際にモノレイヤー構造を用いた場合、上下両方の酸点が同時に作用するためバイレイヤー構造より高い酸強度を示すと推測している。酸触媒反応中の HNbMoO_6 においてもモノレイヤー構造であることを確認し、それに起因して高い触媒活性が得られたと結論している。

第5章では、層状 HNbMoO_6 の反応場が層空間全域であるのか、あるいはエッジの部分のみであるのかを検討している。粒子サイズの異なる HNbMoO_6 を合成し評価した結果、 HNbMoO_6 の反応場は主にエッジ付近に存在していると結論付けてい

る。

第6章では、層状 $H_{1-x}Nb_{1-x}Mo_{1+x}O_6$ の Nb と Mo の比率を変えた際の酸性質、酸触媒活性を評価している。電気陰性度のより高い Mo の比率を増やすことで酸強度、そして Nb を増やす事で酸量が増加することを見出している。この結果、従来の $HNbMoO_6$ よりも高活性な $H_{1-x}Nb_{1-x}Mo_{1+x}O_6$ を得ることに成功している。

第7章では、層状 $HTaMoO_6$ の物性、酸性質、酸触媒活性の評価について記述している。層状 $HTaMoO_6$ は $HNbMoO_6$ と同じインターカレーション能を有しており高い触媒活性と酸強度を有していると結論している。

第8章では、メソポーラス $Nb_xW_{(10-x)}$ 酸化物の Nb/W 比を変えて物性、酸性質、酸触媒活性の評価を行なっている。メソポーラス金属酸化物は単体の金属酸化物の研究が主流であり、二つの金属を混合した場合の評価は初の試みである。W の比率が増すにつれ酸強度とブレンステッド酸点の量が増加し、また次第にメソポーラス構造が失われることを見出している。酸強度の上昇は W の高い電気陰性度由来のものであり、同時に酸触媒活性の上昇も確認できるが、W の比率が Nb_3W_7 を超えるとメソポーラ構造が失われ、酸触媒活性も急落することを見出している。つまりメソポーラス $Nb_xW_{(10-x)}$ 酸化物の酸触媒活性を向上させるには酸強度と共にメソポーラス構造の制御が重要であると結論している。

第9章では、界面活性剤とアルコール溶媒を変えることでメソポーラス $Nb_xW_{(10-x)}$ 酸化物のポアサイズを制御した触媒について議論されている。メソポーラス $Nb_xW_{(10-x)}$ のポアサイズを制御することで触媒反応の選択性をコントロール出来る事を示している。

第10章では、メソポーラス $Ta_xW_{(10-x)}$ 酸化物の評価を行っている。メソポーラス $Ta_xW_{(10-x)}$ 酸化物はメソポーラス $Nb_xW_{(10-x)}$ 酸化物と類似の性質を持っており、W の比率を増やすことで酸強度を上げられることが記載されている。

第11章では、メソポーラス $Nb_xMo_{(10-x)}$ 酸化物の評価が行なわれている。メソポーラス $Nb_xMo_{(10-x)}$ は前章にて評価されたメソポーラス $Nb_xW_{(10-x)}$ 、メソポーラス $Ta_xW_{(10-x)}$ と異なり、Mo の親水性が熟成過程におけるメソポーラス構造形成の障害となることを述べている。

第12章では、第2章から第11章までの研究成果が簡潔にまとめられている。

第13章では、論文全体の結論、研究結果の評価、今後の酸触媒開発の課題や展望が述べられている。

以上のように、本論文は層状 $HNbMoO_6$ やメソポーラス $Nb_xW_{(10-x)}$ 固体酸及びその類縁体など、様々な構造を有する金属酸化物固体酸触媒の開発について述べられており、新規固体酸触媒の開発に関する多くの成果を報告している。一連の研究成果は固体酸触媒の新しい可能性を示すもので、化学システム工学及び触媒化学に貢献するところが大きく、今後工業的にも応用される可能性を有している。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。