

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14457

研究課題名（和文）低原子価チタン酸化物を活用した高機能触媒の開発と学理の構築

研究課題名（英文）Development of high-performance catalysts using titanium suboxides

研究代表者

大友 亮一（Otomo, Ryoichi）

北海道大学・地球環境科学研究所・准教授

研究者番号：10776462

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）：形態の異なる単結晶粒子の原料TiO₂をTiH₂で還元することにより、原料TiO₂の粒子形態を維持したTi₂O₃を合成する方法を確立した。この方法によって合成された比表面積の大きなTi₂O₃微粒子は、フルフラールのアセタール化に対して高活性を示した。Ti₂O₃表面上のTi³⁺がアセタール化反応を促進する活性点を形成し、酸化されたTi⁴⁺はこのような活性点を形成しないことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、チタンの単独金属酸化物の酸性質や酸触媒特性がチタン原子価によって変化することを示した。これは、今まで知られていなかった低原子価チタン酸化物のユニークな化学反応性や触媒機能に関する新たな知見である。準安定な原子価をとった金属酸化物の機能開拓がさらに進めば、触媒材料としての金属酸化物のバリエーションの拡大につながると期待でき、本研究はその契機になるものである。

研究成果の概要（英文）：We have established a method to synthesize Ti₂O₃ maintaining the particle morphology of TiO₂ raw material by reducing the single crystal particle of the raw material having particular morphologies with TiH₂. Ti₂O₃ particles with a large specific surface area synthesized by this method showed high activity for the acetalization of furfural. It was clarified that Ti³⁺ on the Ti₂O₃ surface formed active sites that promoted the acetalization, while oxidized Ti⁴⁺ did not form such active sites.

研究分野：触媒化学

キーワード：低原子価チタン酸化物 アセタール化 Ti₂O₃ マグネリ相チタン酸化物

1. 研究開始当初の背景

金属酸化物は熱的・機械的安定性に優れ、固体状態にあって酸塩基性や酸化還元性を示すため、多様な化学反応の触媒および触媒担体として幅広く利用されている。中でも、単独金属酸化物は触媒材料として頻りに利用されている。二種類以上の金属からなる複合酸化物も、その中心となる金属固有の特性を複合化によって強化・緩和して利用されている。したがって、多様な金属酸化物材料を合成し、多彩な機能を獲得するためには、基本要素である単独金属酸化物のバリエーションを多様化し、その特性を正確に理解することが不可欠である。従来、研究対象は最も安定な原子価の金属酸化物に集中しており、その結果、触媒材料として単独金属酸化物のバリエーションはすでに飽和している。また、これまでに蓄積された知識・知見のほとんどが最も安定な原子価の金属酸化物に関するものである。準安定な原子価の単独金属酸化物を自在に合成し、利用することができれば金属酸化物触媒の種類・機能を大幅に拡大でき、上記のような状況を打破できる可能性がある。

チタンの最も安定な原子価は Ti^{4+} であるが、チタンはこの他に Ti^{3+} などの低原子価をとることができる。 Ti^{3+} を結晶内に配した低原子価チタン酸化物は、 TiO_2 とは異なる組成・構造を有した準安定なチタン酸化物である。我々は低原子価チタン酸化物ナノ結晶の新規合成法を開発し、その触媒機能を報告した (M. Nagao, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 2539)。低原子価チタン酸化物の一つである Ti_2O_3 は furfural と 2-propanol のアセタール化反応のみを選択的に促進した。一方、 TiO_2 はこれらの移動水素化反応のみを促進した。また、 Ti_2O_3 は、ゼオライトベータや Nb_2O_5 などの典型的な固体酸触媒に匹敵する高い活性を示した。この結果は、『同じチタンの単独金属酸化物であっても、チタン原子価によって酸性質が変化し、異なる酸触媒特性を示す』ことを明確に示していた。これを基に、低原子価チタン酸化物の構造・活性相関を詳細に調べることによって触媒材料としての金属酸化物のバリエーションの大幅な拡大につながり、単独金属酸化物の化学が飛躍的に発展すると考え、本研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では、チタン原子価、構造、結晶形態の異なる様々な低原子価チタン酸化物を合成し、チタンの電子状態や結晶構造がチタン酸化物の化学的特性および触媒機能に与える効果を明らかにすることを目的とした。さらに、低原子価チタン酸化物を新しい単独金属酸化物の触媒材料として応用展開にも取り組んだ。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するため、以下の3つの項目に分けて検討を行った。

- (1) 粒子形態の制御された Ti_2O_3 の合成方法の確立
- (2) チタン原子価が酸化チタンの触媒特性に及ぼす影響の検討
- (3) Ti_2O_3 の表面チタン原子の酸化還元能を利用した水素化脱酸素反応の検討

4. 研究成果

- (1) 粒子形態の制御された Ti_2O_3 の合成方法の確立

従来、 Ti_2O_3 は H_2 等を用いて TiO_2 を還元する方法によって合成されてきた。しかし、この方法では $1000^\circ C$ 以上の高温が必要とされ、合成中に著しく粒子が肥大化する。このため、従来法では粒子形態を制御することは困難であり、また比表面積の大きな Ti_2O_3 微粒子を得ることもできなかった。我々が開発した低原子価チタン酸化物の合成法では、 TiH_2 を還元剤に用いることで、従来法と比較して低温で Ti_2O_3 の微粒子が得られる。そこで、本研究では、粒子形態の異なる原料 TiO_2 を TiH_2 により還元することによって、原料 TiO_2 の粒子形態を維持した Ti_2O_3 の合成が可能であるか検討した。

1種類のロッド状 TiO_2 、および4種類の大きさの異なる球状 TiO_2 を原料に用いた。各 TiO_2 と TiH_2 を所定のモル比で摩擦混合して得た前駆体を真空排気下で $670^\circ C$ 、24時間加熱することで Ti_2O_3 を合成した。各原料 TiO_2 に対して、最適な TiO_2/TiH_2 モル比を検討し、いずれの原料 TiO_2 から Ti_2O_3 を得ることに成功した (Fig. 1)。以降、得られた Ti_2O_3 は、原料 TiO_2 の粒子形状と球状の場合には粒子直径 (nm) を組み合わせそれぞれ Rod, Sphere-155, Sphere-60, Sphere-15, Sphere-5 と呼称する。原料 TiO_2 と合成した Ti_2O_3 の粒子形態を

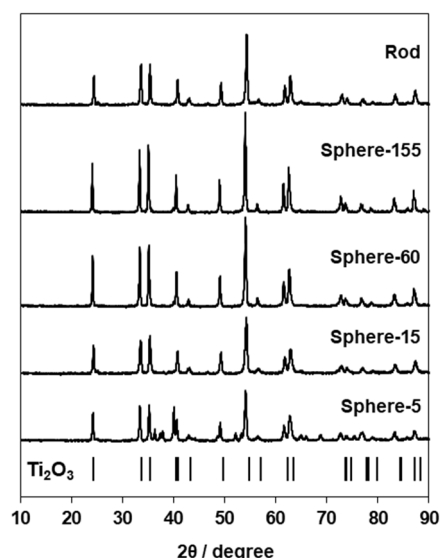


Fig. 1 粒子形態の異なる原料 TiO_2 から合成した Ti_2O_3 の XRD パターン。

SEM によって観察したところ, Rod および Sphere-155 を用いた場合には原料 TiO_2 の大きさ・形状を保持した Ti_2O_3 が生成していた (Fig. 2). 他の球状の原料 TiO_2 では, 粒子がやや大きくなっていったが, 球状を保っていた.

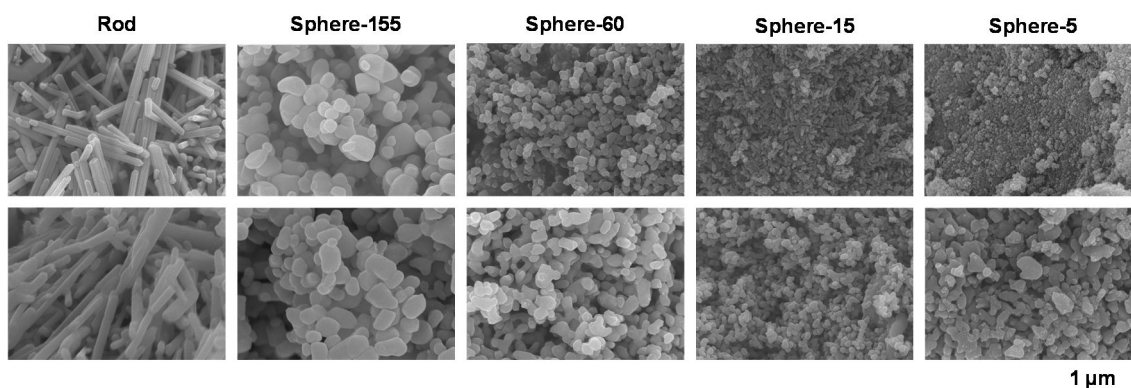


Fig. 2 粒子形態の異なる原料 TiO_2 (上段) とそれから合成した Ti_2O_3 (下段) の SEM 像.

これらの 5 種類の TiO_2 の他に, ナノワイヤー状 TiO_2 , ナノチューブ状 TiO_2 を原料として用い, Ti_2O_3 の合成を試みた. どちらの TiO_2 からでも Ti_2O_3 が得られたが, 原料 TiO_2 の粒子形態は維持されておらず, 不定形の粒子となっていた. 上記 5 種類の TiO_2 の粒子が単結晶であるのに対して, ナノワイヤー状 TiO_2 , ナノチューブ状 TiO_2 の粒子は微小な結晶粒子が凝集した二次粒子であると考えられた. 合成中にこの凝集構造が崩れるために, 不定形粒子が生成したと推測している. このように, 形態の異なる単結晶粒子の原料 TiO_2 を TiH_2 で還元することにより, 粒子形態の制御された Ti_2O_3 を合成する方法を確立した.

合成した Ti_2O_3 の触媒活性は, furfural と ethanol のアセタール化反応によって評価した (Fig. 3). Ti_2O_3 の触媒活性は原料 TiO_2 に依存し, Sphere-15 > Sphere-5 > Sphere-60 > Sphere-155 > Rod の順に高活性であった. Sphere-15 および Sphere-5 は, よく知られた固体酸触媒である $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりも高い活性を示した. 球状の原料 TiO_2 から合成した Ti_2O_3 では, 比表面積と触媒活性が概ね相関していた. TiH_2 を還元剤に用いた Ti_2O_3 の合成では比表面積の大きな微粒子が得られるため, このような高い活性が実現された.

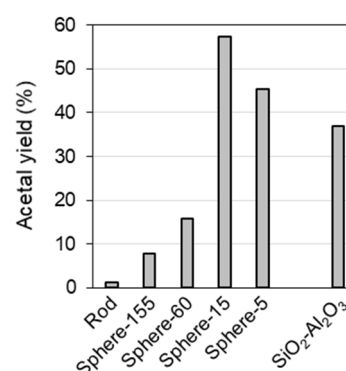


Fig. 3 粒子形態の異なる原料 TiO_2 から合成した Ti_2O_3 の触媒活性.

(2) チタン原子価が酸化チタンの触媒特性に及ぼす影響の検討

これまで準安定な金属酸化物の酸触媒特性はほとんど調べられておらず, 粒子表面の原子の酸化状態が酸性質や酸触媒機能に及ぼす影響はまったく知られていない. そこで, Ti_2O_3 をあらかじめ酸化/還元前処理した上で触媒特性を評価し, 粒子表面のチタンの酸化状態が酸化チタンの酸性質および酸触媒特性に及ぼす影響を評価した.

今回は, (1) で合成した Sphere-15 を試料として用いた. Sphere-15 を, 前処理ガス (O_2 または H_2) を流通させながら, 試料を所定温度で加熱して酸化/還元前処理を行い, アセタール化反応に供した. 未処理の Sphere-15 を触媒として用いたとき, アセタール生成速度は $5.1 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ であった (Fig. 4). O_2 気流中 200°C で前処理を行うと, アセタール生成速度は未処理の 4 割程度まで低下した. Ti_2O_3 が O_2 による酸化を受けて失活したことが示唆された. しかし, O_2 気流中での前処理に続けて H_2 気流中 50°C で前処理すると, 未処理と同程度まで活性が回復した. O_2 気流中での前処理温度を 350°C に上昇させると, 触媒は完全に失活し, その後に 50°C で H_2 処理を行っても活性はほとんど回復しなかった.

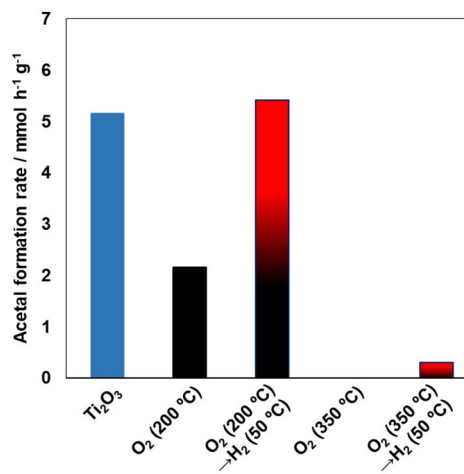


Fig. 4 O_2/H_2 前処理が Ti_2O_3 の触媒活性に及ぼす影響.

Ti₂O₃の表面チタン原子の酸化状態をXPSによって分析した (Fig. 5). 未処理のTi₂O₃では, Ti⁴⁺/Ti³⁺の割合は84/16であった. 本来, Ti₂O₃はTi³⁺によって構築されるが, 合成後に空気暴露されたことによって表面上のTi³⁺の大部分がTi⁴⁺に酸化されたと考えられる. 200, 350 °CでO₂前処理すると, Ti³⁺の割合がいっそう減少した. 一方, 50 °CでH₂処理を行うとTi³⁺の割合が増加し, H₂処理温度を350 °Cに上昇させると, Ti³⁺の割合はさらに増加した. これらの結果はTi₂O₃の表面チタン原子がO₂, H₂前処理によってそれぞれ酸化, 還元を受けることを明示している. 200 °CでO₂処理した後にXRD測定を行ったところ, Ti₂O₃のバルク結晶構造は維持されていた. しかし, 前処理温度を350 °Cに上昇させるとTi₂O₃の一部が酸化され, バルク構造の一部はTiO₂になっていた. H₂処理後には温度によらずTi₂O₃のバルク結晶構造は維持されていた. これらの結果より, Ti₂O₃表面上のTi³⁺がアセタール化反応を促進する活性点を形成し, 酸化されたTi⁴⁺はこのような活性点を形成しないことがわかった. さらに, Ti₂O₃のバルク構造が保たれていれば, O₂/H₂処理によって表面チタン原子が酸化還元を受け, これに伴って触媒活性が変化することも明らかにした.

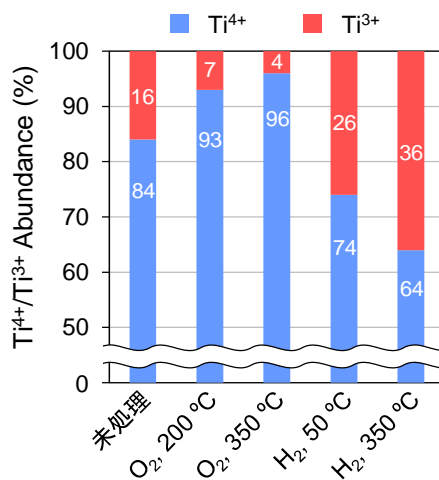


Fig. 5 O₂/H₂ 前処理を施した Ti₂O₃ の表面チタン原子の酸化状態.

(3) Ti₂O₃を用いたアニソールの水素化脱酸素反応

上記のように, O₂/H₂処理によってTi₂O₃の表面チタン原子が可逆的に酸化還元を受け, これに伴って固体酸触媒活性が変化することを見出した. そこで, Ti₂O₃が示す固体酸性と, 表面チタンの酸化還元の両方を活用した反応として, アニソールの水素化脱酸素反応 (HDO 反応) を行った.

アニソールの HDO 反応は, 固定床流通式反応装置を用いて気相反応として行った. 粒子形態や調製条件の異なる Ti₂O₃を用いて幅広い条件で反応を実施したが, 単味の Ti₂O₃は本反応に対してまったく活性を示さなかった. Ti₂O₃が水素を活性化することができなかったために低活性であったと推測した. そこで, Ti₂O₃を担体として, 水素活性化能を有するコバルトを担持した材料を用いてこの反応を行うこととした.

CoO_x/Ti₂O₃はアニソールの HDO 反応に高い活性を示し, 目的生成物であるベンゼンに対しても高い選択性を示した (Fig. 6). Ti₂O₃担体はTiO₂など他の担体と比べて活性, ベンゼン選択性とも高かった. また, すでに報告されている担持 Mo 触媒と比べてはるかに高活性であった. CoO_x/Ti₂O₃が高活性を示した原因を探るため, 担持コバルト触媒に対して昇温水素還元 (H₂-TPR) 測定を行った. Ti₂O₃担体では, 非担持のものに比べて還元ピークが低温化しており, Ti₂O₃に担持されることによってコバルトの還元が容易になることが示された. 以上の結果より, Ti₂O₃担体上ではコバルトが還元されやすくなり, HDO 反応に対して高い活性が発現したと考えられる.

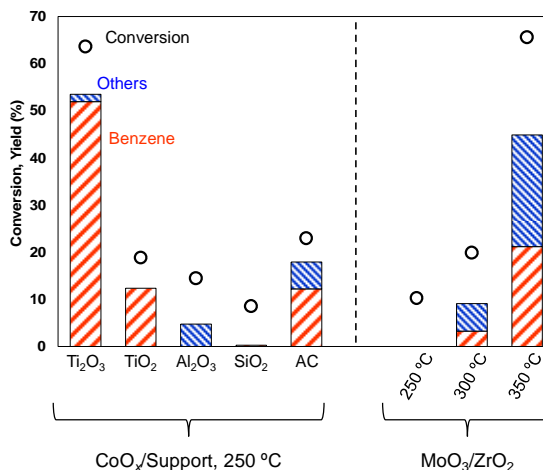
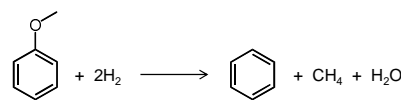


Fig. 6 担持コバルト触媒および担持モリブデン触媒を用いたアニソールの HDO 反応.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Nakamura Taichi, Kamiya Yuichi, Otomo Ryoichi	4. 巻 333
2. 論文標題 A rapid synthesis of Hf-Beta zeolite as highly active catalyst for Meerwein-Ponndorf-Verley reduction by controlling water content of precursor gel	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 111743 ~ 111743
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.micromeso.2022.111743	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7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 田中太, 大友亮一, 神谷裕一
2. 発表標題 低原子価をとった前周期遷移金属酸化物の固相合成とその酸触媒作用
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大友亮一
2. 発表標題 低原子価チタン酸化物の合成とバイオマス変換反応への応用
3. 学会等名 第22回バイオマス変換触媒セミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 孫巍洲, 岩本麻子, 大友亮一, 神谷裕一
2. 発表標題 アニソールの水素化脱酸素反応に対するTi2O3担持コバルト触媒の触媒特性
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2023年冬季研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 1.岩本麻子, 長尾昌紀, 大友亮一, 神谷裕一
2. 発表標題 異なるTiO ₂ 原料を用いたTi ₂ O ₃ の合成
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2021年夏季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Otomo Ryoichi
2. 発表標題 Catalysis of metal oxide materials with less stable valence
3. 学会等名 The 3rd International Conference on Science, Mathematics, Environmental and Education (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中太, 岩本麻子, 長尾昌紀, 大友亮一, 神谷裕一
2. 発表標題 Ti ₂ O ₃ のアセタール化に対する触媒活性に前処理が及ぼす影響
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩本麻子, 長尾昌紀, 大友亮一, 神谷裕一
2. 発表標題 粒子径および形態の異なるTiO ₂ からのTi ₂ O ₃ の合成
3. 学会等名 第51回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------