

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630369

研究課題名(和文)ジルコニア系複合酸化物触媒の酸強度制御因子の解明と高機能化

研究課題名(英文) Generation mechanism of strong acidic property of Zr-based mixed metal oxide catalysts and the improvement

研究代表者

山本 孝 (Yamamoto, Takashi)

徳島大学・大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部・准教授

研究者番号：70361756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化ジルコニウム系固体酸触媒の特異な強酸性発現機構を解明すること、高性能化を達成することを目的とし、酸化ジルコニウムの結晶相に着目した研究を遂行した。2, 3, 13 属金属イオン添加酸化ジルコニウムを担体としたところ、金属イオン半径がジルコニウムイオンと置換可能なサイズであると強酸触媒特性が発現した。添加金属イオン量にも最適値が存在した。強酸性を必要とするアルキル化反応活性に活性を示すためには酸化ジルコニウム担体が正方晶系であること、タングステンと添加元素が複合酸化物を形成しない条件を選ぶことが重要であることが見出された。

研究成果の概要(英文)：Various kinds of tungsten oxide catalysts supported on metal-ion doped zirconium oxide ( $WO_x/M-ZrO_2$ ) were characterized by alkylation of anisole by benzylalcohol, XRD and X-ray absorption spectroscopic techniques to clarify generation mechanism of strong acidic property of  $ZrO_2$ -based catalysts. Tungsten oxide catalyst supported on crystalline monoclinic-type  $ZrO_2$  without metal-ion added was inert for the Friedel-Crafts reaction, while it was promoted by addition of some kinds of metal ion to  $ZrO_2$ . Activity of  $WO_x/M-ZrO_2$  strongly depends on ionic radius of doped elements, and was found to be maximum at around 0.87 nm.  $WO_3$  small aggregates (cluster) on tetragonal  $ZrO_2$  exhibit strong solid acidity unless doped-element and tungsten species react to form binary oxides.

研究分野：触媒化学

キーワード：固体強酸触媒 酸化ジルコニウム 酸化タングステン 酸性発現機構 構造解析

### 1. 研究開始当初の背景

水酸化ジルコニウムにタングステン酸塩を担持し、1073 K で焼成して得られる固体酸触媒は直鎖アルカンの骨格異性化をはじめとする種々の酸触媒反応に対して有効であり、Hino と Arata により開発されたものである (M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1259 (1988)). 本触媒は一般的には 100% 硫酸より強い酸の存在下で進行する n-ブタンをイソブタンへ室温で転換する骨格異性化反応を促進することから固体超強酸として分類され、調製および取り扱いが容易かつ 1100 K までの熱耐久性を示すことの実用上の利点のみならず、複合効果により強い酸性質が発現する学術的観点からも注目度の高い触媒群である。酸化ジルコニウムに硫酸イオン、酸化スズ、酸化モリブデンなど、多様なイオン種を担持した触媒でも同様の高い酸触媒活性が多く研究者により確認されている。しかし活性種構造、強酸性発現機構は諸説が提案され、統一的な見解は得られていない。既往の研究ではタングステン担持量が 10-20 重量% で最も活性が高い。このとき酸化ジルコニウムの結晶相は正方晶であることが報告されており、代表者自身も再現する結果を得ている (T. Yamamoto, *et al.*, *X-ray Spectrom.*, **37**, 226-231 (2008)). 代表者は予備実験として従来法に加えて安定化ジルコニア (正方晶型) および単斜晶系である酸化ジルコニウムに酸化タングステンを担持した触媒を調製し、担体が正方晶であるときのみブタン骨格異性化反応に活性が発現することを見出していた。しかしながら検討した添加金属種は希土類元素 Y および Yb のみであり、酸化ジルコニウム担体が正方晶 = 強酸性発現のための必須項目であるとの確証は得られていない。仮説を検証し、より高性能触媒の開発には更なる検討が必要な状況であった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、酸化ジルコニウム系固体強酸触媒が固体強酸性を発現するために兼ね備える条件を見出すこと、状態図を利用した新規複合酸化物触媒を開発すること、ジルコニウム系複合酸化物のバルクおよび表層構造の解析による強酸性発現機構を解明することである。

従来型の高活性タングステン酸ジルコニアの構造モデルとして、酸化ジルコニウムバルク内にタングステンイオンが一部固溶しており、その上に酸化タングステンクラスターが存在していることを提案している (T. Yamamoto, *et al.*, *X-ray Spectrom.*, **37**, 226-231 (2008)). こととき表面上には孤立四配位タングステン種も共存し、その定量を X 線吸収分光法にて行っていた。すなわち、タングステン種はバルク内、表面二種、少なくとも計三種類の異なる環境で存在していることが示されていた。活性種の精密構造解析および機

能解明には、想定される化学種を可能な限り均一に作成することが望ましい。非晶質である水酸化ジルコニウムは表面積が 300 m<sup>2</sup>/g 程度あり、タングステン塩を含浸担持し、活性が発現する 1073 K 焼成を行うとその表面積は 80 m<sup>2</sup>/g 程度となる。焼成時にタングステンイオンの一部が酸化ジルコニウムバルク内に固溶したと考えた。担体がもともと結晶化していたのであれば、タングステン塩担持、焼成によりバルク内に侵入しにくいであろうと考えた。そこで、種々の金属イオンを添加した正方晶ジルコニアを調製し、その上にタングステン塩を担持した触媒の酸触媒特性を検討し、構造解析をおこなうことで、酸化ジルコニウム系固体強酸触媒の発現機構解明、高性能触媒の開発を目指した。

### 3. 研究の方法

オキシ塩化ジルコニウム水溶液にアンモニア水を加えて加水分解し、熟成、洗浄、383 K 乾燥を行うことで非晶質水酸化ジルコニウムを調製した。この水酸化ジルコニウムに所定の各種金属塩水溶液を 353 K で含浸、蒸発乾固、383 K 乾燥後、空气中、773 K で 3 h 焼成することで金属イオン添加酸化ジルコニウム (M-ZrO<sub>2</sub>) を得た。M-ZrO<sub>2</sub> にタングステン酸アンモニウム水溶液を 353 K で含浸、蒸発乾固、383 K 乾燥後、1073 K 3 h 焼成することで触媒を得た。担持量は WO<sub>3</sub> として 15 wt% である。得られた触媒構造の評価は XRD および XAFS で行った。

固体酸触媒特性はバッチ式反応装置を用い、ベンジルアルコールのアニソールによるアルキル化反応により評価した。金属イオン添加酸化ジルコニウムの表面酸塩基性質は常圧固定床流通式反応装置を持ち、2-ブタノールの分解反応により評価した。

### 4. 研究成果

図 1 に 10 mol% 添加 M-ZrO<sub>2</sub> を所定温度で焼成した試料の XRD パターンを示す。各焼成での試料中正方晶系の比率を Toraya の式 (H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C119-C121 (1984).) に基づいて解析した結果を図 2 にまとめた。酸化ジルコニウム結晶相は 773-1273 K では熱力学的に斜方晶系が安定であるが、773 K 焼成では金属イオンを添加することで準安定正方晶 (または立方晶) が主となった。1073 K 焼成では添加金属イオン種により結晶相はまちまちとなり、1273 K 焼成後では 2 族、3 族イオンを添加した試料のみが正方晶系を維持していた。担持酸化タングステン触媒が強酸触媒特性を発揮するのは 1073 K 焼成のときである。したがって 2 族、3 族イオン添加酸化ジルコニウムが本研究の担体として適している事が明らかとなった。以降、これらを担体とした触媒を調製し、活性試験に供することとした。

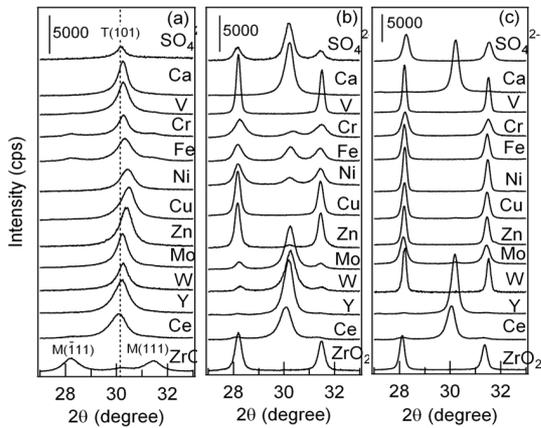


図 1 . 金属イオン添加酸化ジルコニウムの XRD パターン . (a)773 K, (b)1073 K, (c)1273 K 焼成 . 金属添加量: 5 mol% .

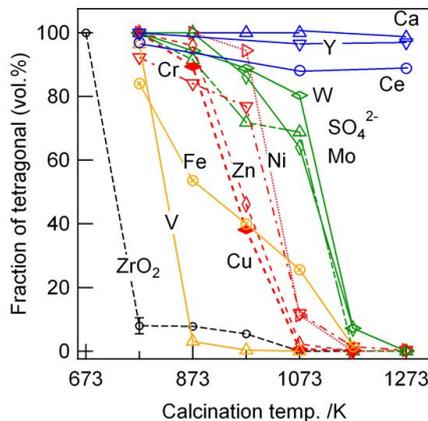


図 2 . 焼成温度の異なる金属イオン添加酸化ジルコニウム中の正方晶相の割合 .

金属イオン添加酸化ジルコニウムを担体とした担持酸化タングステン触媒を調製し、アルキル化反応を行った結果を図 3 に示す。正方晶比率も併せて記した。金属イオン未添加の酸化ジルコニウム担体、および 2 族添加酸化ジルコニウム担体では不活性であった。3 族イオン添加酸化ジルコニウム担体では活性が発現したもの、不活性なものさまざまであった。また 1 3 族イオン添加酸化ジルコニウム担体でもアルキル化が促進された。以上酸化ジルコニウムの正方晶比率のみが酸触媒作用を支配する要因ではないことが明らかとなった。

添加金属イオン半径を横軸に活性を整理すると、およそ 0.7 Å を頂点とする山形の関係が見出された (図 4) 固溶体形成に関する経験則として金属イオン半径の差が 15% 以内の場合には置換型固溶体が形成するヒュームロザリーの法則が知られており、この法則は金属酸化物同士にも適用されることが報告されている (C. B. Alcock, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1, 219 (1971)). したがって、酸化

ジルコニウムと置換型固溶体を形成しうる可能性のある金属イオンを用いたときに、強酸触媒特性が発現することが明らかとなった。

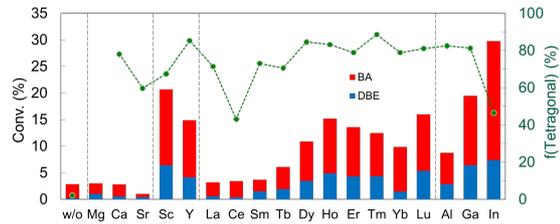


図 3 .  $WO_x/M-ZrO_2$  によるアルキル化活性 .

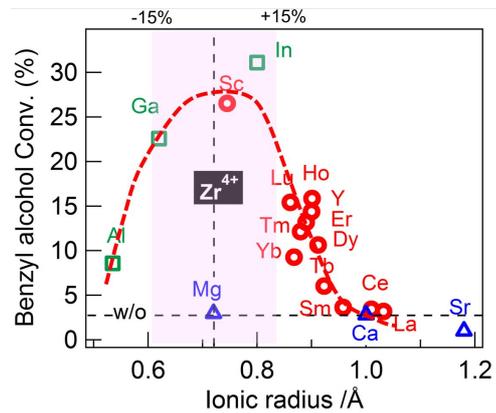


図 4 . 添加ジルコニア担持酸化タングステン触媒によるアルキル化の添加金属種イオン半径依存性 .

W L1 XANES スペクトル解析より、活性を示した触媒のプリエッジピーク強度は  $WO_3$  と同程度であり、不活性触媒ではその強度が大きくなる傾向が確認された (図 5) . また EXAFS 解析より、添加量が 5mol% では Ga および Yb イオンは酸化ジルコニウム中に固溶していることが確認された。酸化ジルコニウムとの安定な固溶体形成が困難な添加金属イオン種が添加された場合にはタングステン種と複合酸化物が形成していること、この化学種は不活性であることが明らかとなった。

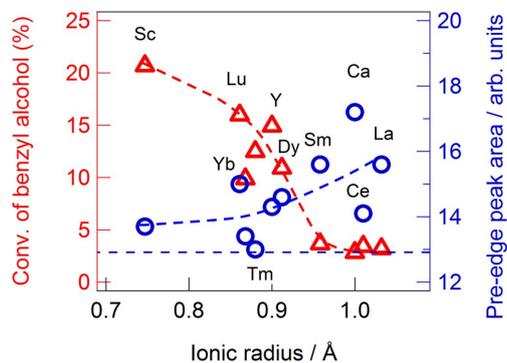


図 5 . XANES スペクトルプリエッジピーク面積及びベンジルアルコール転化率の添加

## 金属イオン半径依存性

以上、タングステン酸ジルコニウムの固体強酸特性は正方晶系酸化ジルコニウム上の酸化タングステンクラスターが形成するときに発現することが明らかとなった。この正方晶系酸化ジルコニウムが金属イオン添加することにより形成されている場合は、添加イオンが酸化ジルコニウムと置換型固溶体を形成しうる適切なサイズを選択することが肝要であることが見出された。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1件)

1. 寺町 葵, 山下 和秀, 山本 孝: X線回折法によるジルコニア結晶化過程に対するイオン添加効果の検討, *X線分析の進歩*, **44**, 269-277 (2013). 査読有.

[学会発表](計 10件)

1. 山本 孝, 栗本 彰人: ガリウムイオン添加酸化ジルコニウム固体塩基触媒の構造解析, 第 50 回 X線分析討論会, 2014 年 10 月 30 日, 東北大学(宮城県仙台市).
2. 栗本 彰人, 寺町 葵, 本井 貴, 山本 孝: 13 族イオン添加酸化ジルコニウムの固体塩基性, 第 114 回触媒討論会, 2014 年 9 月 27 日, 広島大学(広島県東広島市).
3. 山本 孝, 寺町 葵: 金属イオン添加ジルコニア担持酸化タングステン固体強酸触媒の局所構造解析, 第 17 回 XAFS 討論会, 2014 年 9 月 3 日, 徳島大学(徳島県徳島市).
4. Takashi Yamamoto, Teramachi Aoi and Kyurimoto Akihito: Acidic property of tungsten oxide catalysts supported on rare earth ion-doped zirconium oxide and their structural characterization, The 7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Jun 2th. 2014, KyotoTERRSA (Kyoto-shi, Japan)
5. 寺町 葵, 栗本 彰人, 山本 孝: 希土類ジルコニア担持酸化タングステンの固体酸触媒特性, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 29 日, 名古屋大学(愛知県名古屋市).
6. 寺町 葵, 山本 孝: 希土類添加ジルコニア担持酸化タングステン触媒の XAFS 構造解析, 第 113 回触媒討論会, 2014 年 3 月 27 日, ロワジュールホテル豊橋(愛知県豊橋市).
7. 寺町 葵, 山本 孝: XAFS による金属イオン添加ジルコニア担持酸化タングステン触媒の構造解析, 近畿化学協会第 6 回触媒表面化学研究発表会, 2013 年 11

月 1 日, 関西大学(大阪府吹田市).

8. 寺町 葵, 山本 孝: 金属イオン添加酸化ジルコニウム担持酸化タングステン触媒を用いた Friedel-Crafts アルキル化, 第 112 回触媒討論会, 2013 年 9 月 19 日, 秋田大学(秋田県秋田市).
9. 寺町 葵, 山本 孝: 金属イオン添加酸化ジルコニウム担持酸化タングステン触媒の担体結晶相と Friedel-Crafts アルキル化, 触媒学会西日本支部第 7 回触媒道場, 2013 年 9 月 4 日, ニュー砂丘荘(鳥取県鳥取市).
10. 寺町 葵, 山下 和秀, 山本 孝: 金属添加正方晶ジルコニア担持酸化タングステン触媒の固体酸性質, 触媒学会西日本支部第 4 回触媒科学研究発表会, 2013 年 6 月 7 日, 徳島大学(徳島県徳島市).

### 6. 研究組織

(1)研究代表者

山本 孝 (Yamamoto Takashi)

徳島大学・大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部・准教授

研究者番号: 70361756