

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 7 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360355

研究課題名(和文)セラミックス表面における特異な酸性質発現機構の解明とその酸触媒反応への応用

研究課題名(英文)Studies on generation mechanism of acid site on the surface of ceramics

研究代表者

宍戸 哲也 (SHISHIDO, Tetsuya)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：80294536

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円、(間接経費) 4,350,000円

研究成果の概要(和文)：アルミナ上にV族ならびにVI族元素(ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン)の酸化物を担持し、高温で焼成するとブレンステッド酸点が形成されること、形成されたブレンステッド酸点は、種々の酸触媒反応の活性点として機能することを明らかとした。また、ブレンステッド酸点の発現には、それぞれ酸化物がアルミナ表面で単分子層を形成することが必須であり、ブレンステッド酸点は、酸化物単分子層のドメイン同士の接合点に形成されること、発現したブレンステッド酸点は、1000 K程度の温度で処理しても維持されることを見出した。また、担体の表面性質と担持される酸化物の形態に密接な相関があることを示した。

研究成果の概要(英文)：The acid properties of a series of alumina-supported metal oxides (Nb2O5/Al2O3, Ta2O5/Al2O3, MoO3/Al2O3, WO3/Al2O3) catalysts with various loadings and calcined at various temperatures were investigated by acid-catalyzed reactions, and structural characterization techniques. The relationships between acid properties, structures, and catalytic performances are evaluated. Both the catalytic activity and amount of Brønsted acid sites depend on calcination temperature and metal oxide loading amount. High temperature calcination (> 1100 K) generated Brønsted acid property. The activities for acid-catalyzed reactions were proportional to Brønsted acidity, indicating that these reactions occurred on the Brønsted acid sites. Metal oxide having distorted octahedral symmetry was loaded as two-dimensional monolayer domains and these domains covered most of the alumina surface. Brønsted acid sites are generated at the boundaries between tungsten oxide monolayer domains.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 触媒・資源化学プロセス

キーワード：固体酸触媒 セラミックス ブレンステッド酸 ニオブ タンタル モリブデン タングステン

1. 研究開始当初の背景

グリーンケミストリーの観点から、硫酸を始めとする液体酸に依存する酸触媒反応プロセスを可能な限り環境に負荷を与えない高効率なプロセスに変換することは、大変重要な課題である。これを実現する材料として分離・回収が容易で繰り返し使用することが可能であり、毒性が少ないという優れた特徴を有する環境調和型材料である「固体酸触媒」は不可欠である。一方、化学工業で必要不可欠なシリカアルミナ、ゼオライトといった無機酸化物系の固体酸は、900 K程度以上の高温で熱処理するとその酸性質を消失することが知られている。また、含水ニオブ酸は、水が存在する反応系においても優れた酸触媒機能を示す (K. Tanabe, *Catal. Today*, 2003, 78, 65) ことから注目すべき触媒材料であるが、673 K以上の温度で焼成すると脱水過程を経てTT相あるいはT相と呼ばれる結晶相へ相変化し、同時にその酸性質を消失する。温度や雰囲気の変動に対して耐性を持つ、即ちどのような環境でも機能する酸点を多く有し、熱的・化学的に安定な固体酸触媒は、実用上大変有用だと考えられる。しかし、上記の例の様に一般的な固体酸の酸性質は高温での処理によって消失する。ところが最近、申請者らは、アルミナ担持ニオブ酸化物($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$)について焼成温度による酸性質の変化の挙動を検討したところ焼成温度1173-1273Kという、いわゆる“セラミックス”が生成する高い温度領域で焼成した触媒が、その表面にブレンステッド酸性を有し、Friedel-Craftsアルキル化に対して含水ニオブ酸の10倍以上の活性を示すことを見出した (*Catal. Lett.*, 2009, 129, 383, *Top. Catal.*, 2010, 53, 672)。これは、担持ニオブ酸化物系触媒では、初めての例である。また、アルミナ担持タンタル酸化物($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$)、アルミナ担持タングステン酸化物($\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)についてもアルミナ担持ニオブ酸化物と同様に1173-1273Kで焼成した触媒が、その表面にブレンステッド酸性を有し、Friedel-Craftsアルキル化に対して優れた活性を示すことを報告した (日本化学会第90回春季年会1D1-36, 第106回触媒討論会3J29他)。高温で焼成したこれらの触媒において酸性、特にブレンステッド酸性が発現し、優れた触媒活性を示すことは極めて特異な現象であり興味深い。

しかし、高温焼成を行ったこれらの酸化物触媒における特異なブレンステッド酸点の構造モデルや、酸性質の発現機構については不明である。これまでに $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の

ニオブ周囲の局所構造、バルク構造、ニオブの電子状態、担体の影響等と酸性質および酸触媒機能との関連について検討を行った (若手研究(B) 平成 21 年度~22 年度)。また、同様に $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ について高温焼成を行うことによって酸性質が発現することを見出した (岩谷科学技術研究助成金 平成 22 年度)。そこで、これらセラミックス固体酸の局所構造、バルク構造、電子状態、担体の影響等と酸性質および酸触媒機能との関連について検討を行い、その共通の要素を明らかにすることによって、セラミックス表面における特異な酸性質、特にブレンステッド酸点の構造モデルを提示し、酸性質の発現機構について明らかとすることを着想した。これまで検討を行ってきた $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 酸化物では、単層担持されたニオブ酸化物表面に酸点が発現していることを明らかとしている。また、アルミナを担体としたタンタルおよびタングステン酸化物についても同様に単層担持された酸化物表面に酸点が発現することを支持する結果を得ている。さらに、最近、堂免らによって検討された Nb-Mo, Nb-Ta 系などのポリアニオンナノシート (JACS, 2003, 125, 5479 等)、原らによって検討されたカーボン系固体酸 (*Nature*, 2005, 438, 238 等) およびチタニナノシート (JACS, 2010, 132, 6622)、丹羽らによって検討されたヘテロポリ酸担持触媒 (*J. Catal.*, 2007, 245, 75)、金田らによって検討された層状化合物層間に形成された鎖状の Ti 酸化物 (JACS, 2003, 125, 10486) 等、単層担持されたあるいは数原子層程度の厚みを持ち二次元的に成長した金属酸化物すなわち、顕著な異方性を有する金属酸化物の表面に酸性質が発現する例が相次いで報告されている。また、固体超強酸として 90 年代から盛んに検討されてきた WO_3/ZrO_2 についても単分子層を形成するか、単分子層を形成するよりも少し過剰な WO_3 担持量とした時に最も優れた酸性質を示すことが多数の研究者らにより指摘されてきた。しかし、 WO_3/ZrO_2 の酸性質の発現機構については、今だ議論が尽きない。

2. 研究の目的

本研究は、種々の温度 (主に 1173 K 程度の高温) で焼成した担持酸化物触媒について、担持金属 (ニオブあるいはタンタル) 周囲の局所構造、バルク構造、電子状態、担体の種類と酸性質および酸触媒機能との関連について詳細に検討することによって、高温焼成体における特異なブレンステッド酸点の構造モデルを提案し、本触媒系における特異なブレンステッド酸性の発現機構について明らかとすることを目的として行った。

3. 研究の方法

発現したブレンステッド酸点で主に触媒されると考えられる反応 (Friedel-Crafts アルキル化、アルキルベンゼンの分解など) に

対する酸触媒機能を検討した。また、ピリジン、アンモニアをプローブとする赤外分光測定によるブレンステッド酸点に関するキャラクタリゼーションを行い、酸触媒機能との関連について検討する。担持金属の局所構造、バルク構造、電子状態については、XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 法、XRD、ラマン分光法、XPS 等により検討した。

4. 研究成果

我々は、アルミナ上に分散担持させたニオブ酸化物上に高い耐熱性を示すブレンステッド酸点が発現したことを報告してきた。また、ゼオライトなどの一般の固体酸触媒では高温で前処理を行うと反応活性は大幅に低下するのに対して、当触媒は活性低下が殆ど見られず、高い耐熱性をもつブレンステッド酸点が存在することを示した。触媒の酸性質は焼成温度とニオブ酸化物担持量に強く依存し、ブレンステッド酸点発現には通常の固体酸触媒では酸性質を消失するような高温 (1100 K) での焼成を要する。また、担体をニオブ酸化物が単層で覆う程度の担持量で担持したときにブレンステッド酸量が最大となった。このとき、ニオブ酸化物は単層で担持されており、これが特異なブレンステッド酸点の発現に寄与していることを明らかにした。また、更にニオブ酸化物を担持、もしくは焼成温度を上げると単層のニオブ酸化物は不活性な複合酸化物へと相変化し、酸性質を消失してしまうことを明らかとした。

次にアルミナ上に単層担持されたニオブ酸化物の詳細な構造について検討した。ニオブ酸化物は単層のドメイン状で担持されており、そのドメイン同士の接合点上に形成されたニオブ由来の孤立水酸基 (Nb-OH-Nb) がブレンステッド酸点として機能することを明らかにした。担持量の増加に伴ってそのドメインの個数が増加し、そのドメインが担体を被覆する程度の担持量になるとその接合点の数は急増し、ブレンステッド酸量が最大になるものと考えられる。

酸化物単分子層のドメイン同士の接合点が重要であることをさらに検討するために触媒調製時の pH を変化させることでアルミナ上に担持された単層のニオブ酸化物のドメインの構造を変化させ、それによる酸性質の変化について検討した。その結果、pH の上昇に伴い、ニオブ酸化物 (単分子層) のドメインのサイズは大きくなり、また、ある程度ドメインのサイズが大きくなればブレンステッド酸点が発現しないことを見出した。このことからブレンステッド酸点発現にはある程度の大きさを持った単層のニオブ酸化物のドメイン同士の接合によって、局所的にゆがみを有する構造が形成されることが重要であることを提案した。

次にニオブと同族の V 属元素であるタンタル酸化物について検討を行った。アルミナ担持タンタル酸化物では、ニオブよりも更に

高温の 1200 K での焼成によりブレンステッド酸性を発現し、ニオブ同様、単層担持されたタンタル酸化物上にブレンステッド酸点が発現することを明らかにした。

さらにアルミナ上に分散担持されたタングステン酸化物について 1100 K での焼成によりブレンステッド酸性を発現し、単層担持されたタングステン酸化物上にブレンステッド酸点が発現することを明らかにした。

次にアルミナ上に分散担持されたモリブデン酸化物が 1000 K での焼成によりブレンステッド酸性を発現しニオブ、タンタル、タングステンとは異なり、単層担持の、又は微小な三次元構造をもつモリブデン酸化物がブレンステッド酸性発現に寄与することを明らかにした。

これまでの検討からいずれの V 族、VI 族遷移金属酸化物についても単層で担持され、そのドメインの接合点上にブレンステッド酸点が発現することを明らかとした。これらの結果は担持系の遷移金属酸化物における共通の酸性質発現機構の存在を示唆しており興味ぶかい。

さらにアルミナ上に分散担持され、高温焼成を行ったニオブ酸化物、タンタル酸化物、タングステン酸化物における酸性質の違いについて検討を行った。タングステン、ニオブ、タンタルの順にブレンステッド酸点の強度、量は減少し、その違いはブレンステッド酸点として機能する水酸基の配位環境に強く依存することを見出した。

さらに WO_3/Al_2O_3 触媒について、担体のアルミナが形成されるタングステン酸化物の形態や発現する酸性質に及ぼす影響を検討した。 WO_3/Al_2O_3 触媒では、アモルファスタングステン酸化物モノレイヤーが形成されることにより Brønsted 酸点が発現する。担体に種々の表面特性を持つアルミナを用いた 20 wt% WO_3/Al_2O_3 触媒の表面特性と反応活性を解析したところ、いずれの触媒もほぼ同程度の Brønsted 酸量を示す一方で、Lewis 酸量は大きく異なった。そして、触媒上に存在するタングステン由来の Lewis 酸点量が多くなるに従い活性が低下することがわかった。本触媒では、担体に表面水酸基密度の高いアルミナを用いることによりタングステン由来の Lewis 酸点量を抑制することができ、高活性な WO_3/Al_2O_3 触媒が得られることがわかった。また、担体に表面水酸基密度の高いアルミナを用いた触媒上では、歪んだ 6 配位構造を有した整然としたタングステン酸化物モノレイヤーが形成されることがわかった。一方、担体に表面水酸基密度の低いアルミナを用いた触媒では、6 配位構造のタングステン酸化物モノレイヤー中に一部 4 配位もしくは 5 配位の低配位種のタングステン酸化物が混在することがわかった。この結果は、これまで経験的な要素に依存することが多かった担体の選択の指針を明確に与えるものであり重要と考えられる。

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 8 件)

- 1) T. Kitano, T. Hayashi, T. Uesaka, T. Shishido, K. Teramura, and T. Tanaka, Effect of High Temperature Calcination on the Generation of Bronsted Acid Sites in WO_3/Al_2O_3 , ChemCatChem, 2014, in press 査読有
- 2) T. Kitano, T. Shishido, K. Teramura, and T. Tanaka, Acid Property of Nb_2O_5/Al_2O_3 Prepared by Impregnation Method By Using Niobium Oxalate Solution: Effect of pH on the Structure and Acid Property, Catalysis Today, 2013, 226, 97-102. 査読有
- 3) T. Kitano, T. Shishido, K. Teramura, and T. Tanaka, Characterization of thermally stable Brønsted acid sites on alumina-supported niobium oxide after calcination at high temperatures, ChemPhysChem, 2013, 14, 2560-2569. 査読有
- 4) T. Kitano, S. Okazaki, T. Shishido, K. Teramura, and T. Tanaka, Brønsted acid generation of alumina-supported molybdenum oxide calcined at high temperatures: Characterization by acid-catalyzed reactions and spectroscopic methods, J. Mol. Catal. A-Chem, 2013, 371, 21-28. 査読有
- 5) T. Kitano, T. Shishido, K. Teramura, and T. Tanaka, Brønsted Acid Property of Alumina-Supported Niobium Oxide Calcined at High Temperatures: Characterization by Acid-Catalyzed Reactions and Spectroscopic Methods, J. Phys. Chem. C, 2012, 116(21), 11615-11625. 査読有
- 6) T. Kitano, S. Okazaki, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, Generation of Bronsted Acid Sites on Al_2O_3 -Supported Ta_2O_5 Calcined at 1223 K, Chemistry Letters 40. 1332-1334 (2011), 査読有
- 7) T. Kitano, S. Okazaki, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, Generation of Bronsted Acid Sites on Al_2O_3 -supported on Ta_2O_5 Calcined at High Temperatures, Catalysis Today, 192, 189-196 (2012), 査読有
- 8) 北野友之, 宍戸哲也, 寺村謙太郎, 田中庸裕, 高温で焼成した固体表面上に発現するブレンステッド酸点, 表面 49(5). 161-171 (2011), 査読有
- 9) T. Shishido · S. Hosokawa · K. Teramura · T. Tanaka, Bronsted Acid Property of Alumina-Supported Metal Oxide Calcined at High Temperatures, The International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013 (C&FC2013) 2013/12/1 -2013/12/5 中国人民大学(北京) □ (Invited Lecture) □
- 10) 林智洋, 北野友之, 宍戸哲也, 細川三郎, 寺村謙太郎, 田中庸裕, 種々のアルミナを担体とした担持タングステン酸化物触媒の表面特性と触媒活性の解析, 第112触媒討論会, 2013/9/18-2013/9/20日, 秋田大
- 11) 宍戸哲也, 「固体表面のナノ構造と酸塩基性」, 新化学技術推進協会 先端化学・材料技術部会 高選択性反応分科会講演会 2013/09/12 (新化学技術推進協会) (招待講演)
- 12) T. Hayashi, T. Kitano, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, Structure and acid property of tungsten oxide on alumina calcined at high temperatures, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis (ABC-7), 2013/5/12 -2013/5/15, TKP Garden City Shinagawa (東京)
- 13) T. Kitano, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, Structure and acid property of tungsten oxide on alumina calcined at high temperatures, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis (ABC-7), 2013/5/12 -2013/5/15, TKP Garden City Shinagawa (東京)
- 14) 北野友之 · 宍戸哲也 · 寺村謙太郎 · 田中庸裕, アルミナ上に担持されたニオブ酸化物モノレイヤーにおけるブレンステッド酸点発現機構, 第112回触媒討論会, 2013/3/25-2013/3/26, 関西大学
- 15) 林智洋, 北野友之, 宍戸哲也, 寺村謙太郎, 田中庸裕, 高温焼成したアルミナ担持タングステン酸化物触媒の特異な構造とBrønsted酸性, 日本化学会第93春季年会 2013/3/22-2013/3/25日, 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス
- 16) 林智洋, 北野友之, 宍戸哲也, 寺村謙太郎, 田中庸裕, アルミナに担持されたタングステン酸化物の特異な構造とBrønsted酸性, 第110回触媒討論会, 2012/09/24 -2012/09/26, 九州大学伊都キャンパス
- 17) 北野友之 · 宍戸哲也 · 寺村謙太郎 · 田中庸裕, アルミナ上に担持されたニオブ酸化物の特異な構造とブレンステッド酸点の発現, 第110回触媒討論会, 2012/09/24 -2012/09/26, 九州大学伊都キャンパス
- 18) T. Kitano, S. Okazaki, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, The generation of Brønsted acid sites on Ta_2O_5/Al_2O_3 calcined at high temperature, 15th International Congress on Catalysis, 2012/07/01-2012/07/06, Munich, Germany

[学会発表](計 22 件)

- 11) 林 智洋,北野友之,宍戸哲也,寺村謙太郎,田中庸裕,モノレイヤー状に担持されたモリブデン,タンゲステン酸化物の構造と酸性質,第61回石油学会研究発表会,2012年5月25日,船堀
- 12) 北野友之・宍戸哲也・寺村謙太郎・田中庸裕,アルミナ上に担持された単層構造を有するニオブ酸化物の構造と酸性質,日本化学会春季年会,2012/03/16,慶応大
- 13) S.Okazaki, T.Shishido, K.Teramura, T.Tanaka, Structure and acid property of the monolayer of tantalum oxide over alumina calcined at high temperatures, Post symposium of C&FC 2011, 2011/12/09, イーグレ姫路
- 14) T.Kitano, S.Okazaki, T.Shishido, K.Teramura, T.: "Unique acid property of Nb₂O₅/Al₂O₃ and Ta₂O₅/Al₂O₃ calcined at high temperature" Internatinal Symposium on Catalysis and Fine Chemical 2011, 2011/12/07, 奈良公会堂
- 15) 岡崎翔太,北野友之,宍戸哲也,寺村謙太郎,田中庸裕,アルミナ上に担持されたタンタル酸化物,モリブデン酸化物の構造と酸性質,第21回キャラクターゼーション講習会,2011/10/14,名古屋大
- 16) 北野友之,宍戸哲也,寺村謙太郎,田中庸裕,アルミナ上のニオブ酸化物モノレイヤーに発現するブレンステッド酸点の構造と酸性質,第108回触媒討論会,2011/09/21,北見工業大
- 17) 岡崎翔太,北野友之,宍戸哲也,寺村謙太郎,田中庸裕,高温で焼成したアルミナ担持タンタル酸化物の構造と酸性質,第108回触媒討論会,2011/09/21,北見工業大
- 18) 北野友之,岡崎翔太,宍戸哲也,田中庸裕,Friedel-Craftsアルキル化反応による参照触媒の活性評価,第32回参照触媒討論会,2011/09/19,北見工業大
- 19) 北野友之・岡崎翔太・宍戸哲也・寺村謙太郎・田中庸裕,遷移金属酸化物モノレイヤーの酸性質と酸点の構造,第5回触媒道場,2011/09/05-2011/09/06,関西セミナーハウス(京都)
- 20) 北野友之,宍戸哲也,寺村謙太郎,田中庸裕,高温焼成したアルミナ担持金属酸化物の酸性質と酸点の構造,第32回触媒学会若手会「夏の研修会」,2011/08/08-2011/08/10,開春楼(浜松)
- 21) T.Shishido, S.Okazaki, T.Kitano, K.Teramura, T.Tanaka, Bronsted Acid Generation over Ta₂O₅/Al₂O₃ by Calcination at 1223 K" 7th International Symposium on Group Five Elements, 2011/05/08-2011/05/11, Hotel Corallo.Riccione, Italy
- 22) T.Kitano, T.Shishido, K.Teramura, T.Tanaka, Structure and acid property of the

monolayer of niobium oxide on alumina calcined at high temperatures, 7th International Symposium on Group Five Elements, 2011/05/08-2011/05/11, Hotel Corallo.Riccione, Italy

〔図書〕(計 1件)

- 1) 宍戸 哲也,第2編第2章16節「Nb₂O₅/Al₂O₃」,「触媒調製ハンドブック」(穂田宗隆・尾中篤・田中庸裕・出口隆・富重圭一・山下弘巳・山中一郎 編)(岩本 正和 監修),156-157,2011,シーエムシー出版(東京)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宍戸 哲也 (Shishido Tetsuya)
 首都大学東京・都市環境科学研究科・教授
 研究者番号: 80294536

(2) 研究分担者

田中 庸裕 (Tanaka Tsunehiro)
 京都大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号: 70201621

(3) 連携研究者

寺村 謙太郎 (Teramura Kentaro)
 京都大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号: 80401131