

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：10102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K04831

研究課題名(和文) 金属アルコキシドによる金属水酸化物脱水法を用いた固体塩基合成

研究課題名(英文) Synthesis of solid base by dehydration of metal hydroxide using metal alkoxide

研究代表者

松橋 博美 (Matsubishi, Hiromi)

北海道教育大学・教育学部・教授

研究者番号：70192341

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：金属酸化物を合成する方法として、含水水酸化物から酸化物に変化する際に生成するH₂Oを、金属アルコキシドの加水分解反応で除去する方法を検討した。この反応は、固相のSr(OH)₂・8H₂O、Ba(OH)₂・8H₂Oなどの含水水酸化物と、溶媒に溶解した液相のAl(OCH(CH₃)₂)₃、Ti(OCH(CH₃)₂)₄、Zr(OC₃H₇)₄、Si(OC₂H₅)₄との反応(固-液界面反応)で、良く混合した複合酸化物前駆体を沈殿として得た。得られた固体を773 K以下で活性化した触媒は、塩基触媒反応である逆アルドール反応(ジアセトンアルコールの分解)に高活性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固-液界面反応は新規な複合酸化物合成法で、これまで固体塩基触媒として高活性であるとされてきたSrOやBaOについて、固体をアルコール中で混練するという簡便な操作で、複合酸化物として合成することが可能となった。加えて、BaTiO₃など、これまで固相反応によって高温で合成されてきたオキソ酸塩が、773 K程度の低温でも生成することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Highly dispersed SrO and BaO in amorphous metal oxides (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ or SiO₂) were synthesized by applying the solid-liquid interface reaction of hydrated hydroxide of Sr or Ba in solid phase with Al(OCH(CH₃)₂)₃, Ti(OCH(CH₃)₂)₄, Zr(OC₃H₇)₄, or Si(OC₂H₅)₄ dissolved in an organic solvent. After heat treating at elevated temperatures lower than 773 K, obtained mixed oxide catalysts containing Sr or Ba exhibited a higher activity for the base-catalyzed retroaldol reaction of diacetone alcohol. Active mixed oxide catalysts were obtained by heating at appropriate temperatures just below those of oxoacid salt formation such as Ba₅Al₂O₈.

研究分野：触媒化学

キーワード：固体塩基 アルカリ土類金属酸化物 金属アルコキシド 脱水

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体塩基触媒として用いられる MgO やアルカリ土類金属酸化物は、一般に水酸化物や炭酸塩の熱分解で合成され、特に MgO の場合は、水酸化物の熱分解で表面積が $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を越える塩基触媒が容易に得られる。しかし、塩基性の強い Ca 以下の水酸化物の熱分解では、高表面積の酸化物は得られない。これは、Sr や Ba では加熱の段階での水酸化物の融解、Ca では酸化物の焼結の効果が原因と考えられる。本研究では、高表面積かつ高活性な金属酸化物固体塩基を合成することを目的とし、アルカリ土類金属水酸化物の脱水に関し加熱に代わる方法として金属アルコキシドの加水分解反応を利用した化学的な方法を検討した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、アルカリ土類金属水酸化物の脱水に関し加熱に代わる方法として、金属アルコキシドの加水分解反応を利用した化学的な方法によって金属水酸化物を脱水し、高表面積かつ高活性な金属酸化物固体塩基を合成することである。研究の特色は、固体と液体の界面での金属水酸化物と金属アルコキシドとの反応によって、化学的に水酸化物を脱水し酸化物とするという、新しい酸化物合成法にある。

3. 研究の方法

(1) 固-液界面反応は、以下の手順で行った。水和金属水酸化物を乳鉢に量り取った。水和金属水酸化物は、試薬をそのまま用いるか、適当な温度で加熱する、あるいはトルエンと共沸混合物を作ることによって水の一部を取り去った。これに有機溶媒（主には 2-プロパノール、一部はトルエン）を加え懸濁液とした。

次に、所定量の金属アルコキシドを量りとり、有機溶媒に溶解し、乳鉢の懸濁液に加えた。金属アルコキシドが液体で空気中の水分と反応しやすい場合 ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ と $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) は、この操作はグローブボックス中で行った。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ は空気中で取り扱った。 $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ は固体であるので、水和金属水酸化物と粉体の状態で乳鉢で混合し、その後有機溶媒を加えた。すべての試料は、懸濁液の状態で 30 分間乳鉢中で混練した後三角フラスコに移し、ホットプレート上で約 343 K に加熱し、2 時間以上攪拌した。Table 1 に、使用した水和金属水酸化物と金属アルコキシド、Table 2 に水和金属水酸化物に代えて使用した水和金属硫酸塩と金属アルコキシドを示す。

Table 1 Metal hydroxides and alkoxides used for solid base catalyst preparation using solid-liquid interface reaction.

Hydroxide	Alkoxide	Temperature*	Remarks
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$	573 K (673 K for 1:1, 973 K for 1:2)	Ba:Al=3:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:2
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$	673-773 K	Sr:Al=1:1, 2:3, 2:1
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	673 K	Sr:Si=1:1
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	773 K	Sr:Zr=1:1

*: Activation temperature giving the highest activity.

Table 2 Metal sulfated or hydroxide, and alkoxides used for solid acid catalyst preparation using solid-liquid interface reaction.

Sulfate or Hydroxide	Alkoxide	Temperature*	Remarks
$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	923 K	
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$	873 K	
$\text{ZrO}(\text{OH})_{0.8}(\text{SO}_4)_{0.6} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$	873 K	
$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^a$	$\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	973 K	^a Dried before use
$\text{SnO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^b$	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	823-873 K**	^b From $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

*: Activation temperature giving the highest activity.

** : After sulfation by impregnation with ammonium sulfate.

得られた固体は吸引濾過で集め、373 K で乾燥した。乾燥後、試料を金型に入れてプレスし、乳鉢を用いて砕き、粒径を 32-50 mesh に揃えた。最後に、アンプル管に適量を取り、マッフル炉で適当な温度で 1 - 2 時間加熱し、熱時封管して保存した。

(2) 触媒の活性は、塩基の場合はジアセトンアルコールの逆アルドール反応で比較した。反応は、基質 100 mmol に触媒 100 mg (あるいは基質 50 mmol に触媒 50 mg) を加え、室温で 3 時間行なった。酸の場合は、流通系でのエタノールの脱水反応で比較をし、反応は触媒 50 mg、反応

温度 443 K で行い、エタノールは He (20 mL min⁻¹) に 273 K での飽和蒸気として供給した。乾燥処理だけの試料について熱重量分析を行い、加熱した試料の XRD を測定した。

4. 研究成果

(1) 以下に、明らかになった固 - 液界面反応により合成した複合酸化物前駆体および複合酸化物の特徴を列挙する。

- ・加熱処理前の試料は、XRD の測定では無定型であり、良く混合された状態であると推定できる。
- ・Sr, Ba とともに炭酸塩が安定であるので、低温での加熱で一部が炭酸塩に変化する。水酸化物の回折線が現れる場合がある。
- ・水酸化物の融解や分解の温度が低温側にシフトする。あるいは熱分析では観察できなくなる。水酸化物の脱水は、低温から徐々に進行する。
- ・前駆体は良く混合された状態であるため、773 K 付近の比較的低温からオキシ酸塩が生成する。
- ・塩基触媒活性は、オキシ酸塩が生成する直前の温度で最高活性となる。

加熱処理前の試料は、XRD の測定では無定型であり、良く混合された状態であると推定できることについて、混合の副次的な効果として表面積の増加がある。単独の SrO の表面積は数 m² g⁻¹ であるが、本反応で SrO-Al₂O₃ とすると約 170 m² g⁻¹ (673 K)、約 80 m² g⁻¹ (773 K) と大幅に増加する。(Figure 1) 水酸化物の融解や分解の温度が低温側にシフトすることや、比較的低温からオキシ酸塩が生成するのも、高度な混合の効果と考えられる。

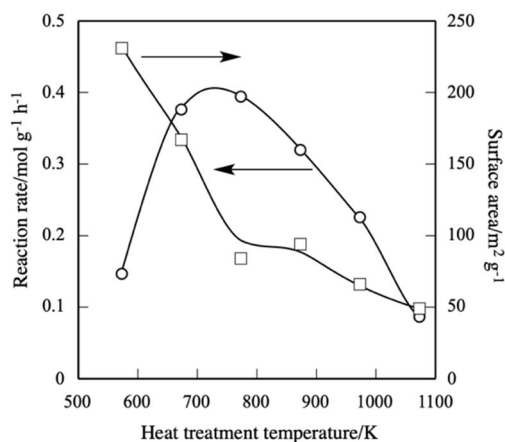


Figure 1. Effect of heat treatment temperature on catalytic activity and surface area of SrO-Al₂O₃ catalyst.

前駆体は良く混合された状態であるため、773 K 付近の比較的低温からオキシ酸塩が生成することに関し、以下に示す現象が見られた。

BaO-Al₂O₃ では BaAl₂O₄, Ba₅Al₂O の生成が見られ Ba/Al 比が高い場合に BaAl₂O₄ が多くなった。

SrO-Al₂O₃ では、主には Sr₃Al₂O₆, Sr₁₂Al₁₄O₃₃, 他に Sr₄Al₂O₇, Sr₅Al₂O₈ など多様なアルミン酸塩が生成した。

SrO-SiO₂ では、673 K から Sr₂SiO₄ の回折線が見られた。この試料は、773 K 以上の温度での加熱で黒色に変化し、非常に強い ESR 信号を与えた。拡散反射法による UV-VIS は K-B が 1.4 で、全測定波長でほぼ一定であり、ESR 信号は対称で特徴的な超微細構造が見られなかったため詳細は不明である。

SrO-ZrO₂ では、723 K で SrZrO₃ の生成を確認した。

いずれの試料でも、活性種となる BaO あるいは SrO を XRD では確認できなかった。SrO-Al₂O₃ について XANES を測定し、Sr(OH)₂ とは異なる八面体サイトにある SrO と推定できる Sr を確認した。また、活性な試料では XRD でハローピークが見られるため、詳細な検討を行えば、非常に微細な SrO や BaO の存在を確認できると思われる。

(2) 塩基触媒活性は、Al₂O₃ あるいは ZrO₂ との複合で高く、TiO₂, SiO₂ との複合ではあまり効果がなかった。特に TiO₂ ではチタン酸塩 (SrTiO₃) が生成しやすく、これが低活性の原因と考えられる。SrO-ZrO₂ の活性は 3.64 mol g⁻¹ h⁻¹ (723 K で活性化) で、これまでに最も高活性な MgC₂O₄・

H_2O の熱分解 (773 K) で合成した MgO の $2.4 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ より高くなった。

(3) 固-液界面反応を、水和水を持つ金属硫酸塩と金属アルコキシドの組み合わせに適用した。水和水 (結晶水) は結晶構造を保つために必要なものであるため、固体内に均一に存在し、アルコキシドは結晶水とのみ反応するので、非常によく混合した硫酸イオンを含む複合酸化物前駆体が得られ、この点は上述の金属水酸化物 - 金属アルコキシドの組み合わせと同様である。 $\text{ZrOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3(\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ と $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4(\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2)$ の組み合わせで合成した試料について、活性化温度とエタノール脱水活性との関係を Figure 2 に示す。

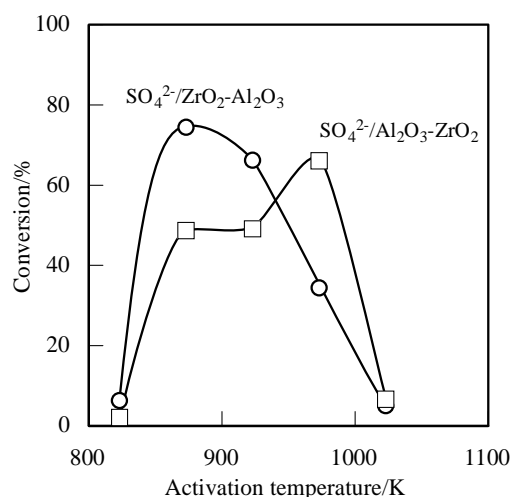


Figure 2. Effect of activation temperature on ethanol dehydration activity of sulfated binary oxides.

活性化温度に対する活性の変化を見ると、 $\text{ZrOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ では硫酸化ジルコニアに近く、 $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ では硫酸化アルミナに類似している。しかし、 $\text{ZrOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ で高温での活性低下が緩やかであること、 $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ で 873-923 K での活性が向上していることから、Zr と Al の間で硫酸イオンの交換が起こっていることが示唆される。

(4) 酸触媒活性は、エタノールの脱水のような酸強度より酸量が主要な性質となる反応では、硫酸化ジルコニアより高くなった。Table 3 に、Figure 2 と同条件で行った主要な酸触媒のエタノール脱水活性を示す。しかしながら、酸強度が必要なペンタンの異性化には低活性であった。よって、一般的な合成法によって得られた硫酸化ジルコニアなどの硫酸根系の触媒と比較すると、適度な強度の酸点は多く、強酸点は少ないということが言える。

Table 3 Ethanol decomposition activity of SZ and proton-type zeolites.

Catalyst	Conversion/%	Yield/%		Remarks
		Ethylene	Diethyl Ether	
SZ	32.1	2.9	29.2	Calcined at 873 K
H-ZSM-5	33.4	0.3	32.7	JRC-Z5-90H
H-Beta	13.2	0.3	12.9	JRC-Z-HB150
H-Y	14.4	0.1	14.3	JRC-Z-HY5.5

(5) $\text{SnO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の加水分解で合成した非化学量論的な水和水を持つ化合物である。 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をメタノールに溶解し、アンモニア水を加えて $\text{SnO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を得た。n は熱天秤を用いて測定したところ、0.7 であった。 $\text{SnO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ の固-液界面反応を行ったところ、 SnO_2 と TiO_2 の固溶体が容易に得られることが明らかとなった。 SnO_2 は TiO_2 のルチル型と同じ結晶構造で、イオン半径の違いで SnO_2 の方が格子定数は若干大きい。 TiO_2 は低温ではアナタース型、高温でルチル型である。固-液界面反応によって得られた試料の XRD を測定した。その結果、試料は低温からルチル型で、回折ピークは SnO_2 と TiO_2 の中間に見られた。

試料を高温 (1173 K) で処理しても、固溶体の結晶成長が見られるだけで相の分離は起こらなかった。(Figure 3)

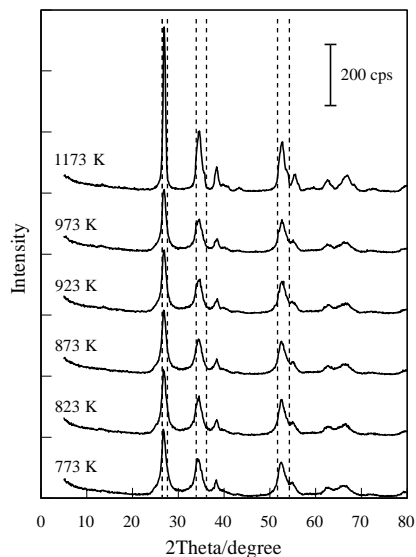
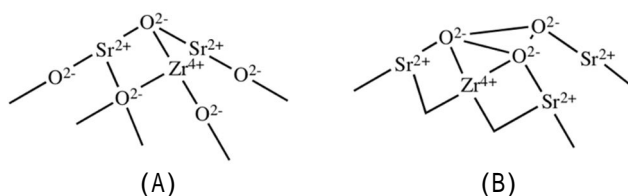


Figure 3. Change in XRD profile for $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ after thermal treatment prepared by solid-liquid interface reaction.

この結果より、固-液界面反応は非化学量論的な水和水を持つ化合物にも適用可能であることが明らかとなった。

(6) Ba や Sr の水和水酸化物と Al, Zr のアルコキシドとの固 - 液界面反応で、塩基触媒活性の高い $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$, SrO-ZrO_2 など複合酸化物が合成できることが明らかになった。合成した触媒は、空気中での使用でも失活しないことから、炭酸塩へ変化しないことが考えられる。これは、活性点の塩基強度が適度に抑制されているためと考えられる。また、本反応では、非常に良く混合した酸化物前駆体の生成が確認できた。これらの結果から、 SrO , BaO の活性点である表面の配位不飽和な酸素イオンに関し、例えば三個の Sr のうちの一個が Zr に置き換わって塩基強度を下げていくモデルが考えられる。(Scheme 1)



Scheme 1 Models of moderate strength base sites on SrO-ZrO .
(A) O^{2-} site, (B) 3O^{2-} cluster site.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 MATSUHASHI Hiromi, IWAMOTO Asako, SASAKI Misaho, YOSHIDA Kana, ARITANI Hirofumi	4. 巻 64
2. 論文標題 Synthesis of SrO-Al ₂ O ₃ Solid Base Catalysts from Strontium Hydroxide and Aluminum Alkoxide by a Solid-Liquid Interface Reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 103 ~ 111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.64.103	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hiromi Matsuhashi, Kohki Sato, Sayaka Misu, Kana Yoshida	4. 巻 63
2. 論文標題 Synthesis of Solid Base Catalyst of BaO-Al ₂ O ₃ Binary Oxide by Solid-Liquid Interface Reaction of Hydrated Barium Hydroxide with Aluminum Alkoxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 20-27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.63.20	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Matsuhashi Hiromi	4. 巻 410
2. 論文標題 Synthesis of highly active solid base catalysts of SrO-ZrO ₂ and SrO-SiO ₂ by solid-liquid interface reactions of hydrated strontium hydroxide with metal alkoxides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 247 ~ 252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2022.05.043	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16件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 松橋博美
2. 発表標題 結晶水を持つ水酸化ストロンチウムとジルコニウムプロポキシドの固-液界面反応による高活性な固体塩基の合成
3. 学会等名 日本化学会北海道支部会2021年夏季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松橋博美
2. 発表標題 結晶水を持つ硫酸鉄(II)とアルミニウムイソプロポキシドとの固-液界面反応による硫酸化酸化鉄-アルミナ固体酸の合成
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松橋博美
2. 発表標題 オキシ硫酸チタン(IV)とジルコニウムプロポキシドとの固-液界面反応による硫酸化チタニア-ジルコニア固体酸の合成
3. 学会等名 石油学会函館大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiromi Matsuhashi, Asako Iwamoto
2. 発表標題 Preparation of SrO-Al ₂ O ₃ Base Catalyst Applying Solid-Liquid Interface Reaction
3. 学会等名 1st Japan-China Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松橋博美, 岩本麻子
2. 発表標題 固体-液体界面の反応によるストロンチウム複合酸化物触媒の合成
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松橋博美, 岩本麻子, 有谷博文
2. 発表標題 固 - 液界面反応によるストロンチウム - アルミニウム 複合酸化物触媒の合成
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松橋博美・岩本麻子
2. 発表標題 固 液界面反応によるSrO-SiO ₂ 固体触媒の合成
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2019年夏季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松橋博美・岩本麻子
2. 発表標題 固 液界面反応を用いたSrO-Al ₂ O ₃ 固体塩基触媒の合成
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松橋博美
2. 発表標題 水酸化物とアルコキシドの反応によるSrO-SiO ₂ 固体塩基触媒の合成
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩本麻子・松橋博美
2. 発表標題 固体-液体界面の反応で合成したストロンチウム複合酸化物触媒の塩基性
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松橋 博美・岩本 麻子
2. 発表標題 固体-液体界面の反応によるストロンチウム複合酸化物触媒の合成
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉田叶, 松橋博美
2. 発表標題 金属アルコキシドの加水分解反応を応用したSrOの合成
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松橋博美・吉田 叶
2. 発表標題 化学的脱水によるアルカリ土類金属酸化物の合成
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松橋博美, 池田奈津美
2. 発表標題 固体 - 液体界面反応による硫酸化アルミナ - ジルコニアの合成
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2022年夏季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiromi Matsuhashi and Yuuki Nishiyama
2. 発表標題 217.Synthesis of sulfated SnO ₂ -TiO ₂ solid acid with higher activity by solid-liquid interface reaction
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西山優希, 松橋博美
2. 発表標題 固-液界面反応によるSnO ₂ -TiO ₂ の合成とW03担持固体酸への応用
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

〔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
---------	---------