

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05150

研究課題名(和文) 構造制御された前周期金属複合酸化物および固溶体酸塩基触媒の開発と活性制御因子

研究課題名(英文) Development of structure-controlled early transition metal binary oxide based acid-base catalysts and the activity controlling factor

研究代表者

山本 孝 (YAMAMOTO, Takashi)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・准教授

研究者番号：70361756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：金属イオン添加正方晶系ジルコニア担持酸化タングステン触媒を調製し、固体強酸触媒活性に対する添加量および金属種を検討し、従来型タングステン酸ジルコニアに匹敵する触媒活性を示す添加量領域が元素種により異なることを見出した。第四周期元素添加ジルコニア触媒によるエタノール転換反応を行い、原子番号とともに脱水素/脱水反応への選択率が連続的に変化することを見出した。特にガリウム添加量の異なる添加ジルコニア触媒について構造解析を行い、低添加量では脱水素活性の高い固溶体を形成すること、水共存下でエタノールからアセトン/イソブテンへ転換される反応経路、ガリウム種の役割および表面酸塩基性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般に二元系酸化物固溶体は均質な前駆体を焼成することで調製されることが多いが、本研究では金属塩を非晶質水酸化ジルコニウムに含浸担持、焼成する簡単な操作でも固溶体が形成することがあること、簡便な実験的手法で固溶体組成を求められる事が明らかとなった。カーボンニュートラルの観点でバイオマス資源を原料とした化成品原料合成技術の開発が求められており、近年注目されていたジルコニア系複合酸化物触媒によるエタノール転換反応における反応機構、添加金属種、および基質とともに供給される水分子の役割が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Various kinds of Y, Sc and In metal-ion doped zirconia supported tungsten oxides were prepared. As for the catalytic performance for Friedel-Crafts alkylation, optimal ranges of the doping amounts of Sc and In were wider than those for Y. Group 2, 3, and 13 element-doped zirconium oxide catalysts were prepared by impregnation of each metal salt aqueous solution on amorphous zirconium hydroxide, followed by calcination. ZrO<sub>2</sub> doped with other period-4 elements, including all 3d transition metals, were also prepared. As for Ga, doped ions mainly existed inside the bulk of zirconia by forming solid solution up to 5 mol%. Empirical approach for catalysis of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution revealed that acetaldehyde formed by ethanol dehydrogenation was converted to acetone, mainly via acetate species. Coexistence of ZrO<sub>2</sub>, doped elements with dehydrogenation capability, surface acid-base property, and H<sub>2</sub>O vapor was important for ethanol to acetone / isobutene reaction.

研究分野：触媒化学

キーワード：酸化ジルコニウム 第四周期元素 複合酸化物 酸塩基 アルキル化 エタノール転換反応

### 1. 研究開始当初の背景

酸化ジルコニウム(ジルコニア)系材料は単独または元素の組み合わせにより多様な機能が発現する魅力あふれる材料群である。荒田らが開発した一連のジルコニア系強酸触媒は超強酸に匹敵する様々な強酸触媒反応を促進し、取り扱いの容易さ、高い熱耐久性を兼ね備えた有望な触媒群である。なかでもタングステン酸ジルコニアは単独酸化物自身が弱酸性しか示さないにもかかわらず複合化により強酸触媒特性が発現することは学術的にも興味深い。従来型のタングステン酸ジルコニアは非晶質水酸化ジルコニウムにタングステン塩を担持して焼成することが100%硫酸に匹敵する強酸性発現の為に必須であり、ジルコニア焼成体にタングステン塩を担持・焼成することで得られる触媒では超強酸に匹敵する酸触媒反応を促進するにはやや最高酸強度不足とされていた。この活性種構造モデルおよび強酸性発現機構は多数提案されているものの、統一的理解が得られるに至っていない、または至りつつあることが現状であった。ジルコニア表面には弱い酸性と塩基性を示すサイトが共存し、この酸塩基点が協奏的に作用する反応を含む多岐にわたる反応を促進することが知られている。また二酸化炭素排出量削減、および化石資源からの代替燃料の観点からバイオマス資源から化成品原料への転換技術の開発が求められており、ジルコニア系触媒の特異な酸塩基性質を活かした転換技術、新規触媒の開発が報告されつつあった。研究代表者はこれまでに挑戦的萌芽研究(課題番号 25630369)等の助成を受け、水酸化ジルコニウムに金属イオンを含ま担持する簡便な手法でもジルコニア固溶体が生成可能であり、添加元素により準安定正方晶が存在可能な温度領域が異なることを確認した(図1)<sup>1)</sup>。次いでタングステン酸ジルコニアの強酸性発現の為に兼ね備える必要条件是担体が正方晶系であることであり、非晶質前駆体の使用が必須ではないことを見出した(図2)<sup>2)</sup>。その一方で活性制御因子を包括して説明するには証拠不足であり、さらなる検討が必要であった。

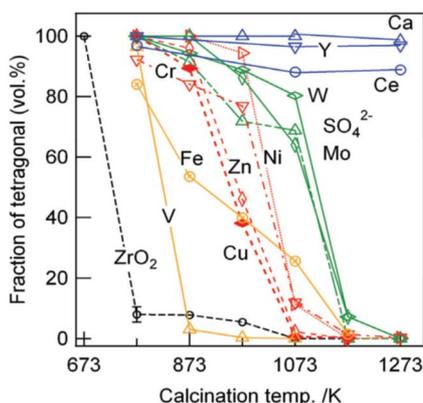


図1 ジルコニア結晶相の正方晶比率に対する添加元素種と焼成温度の影響<sup>1)</sup>

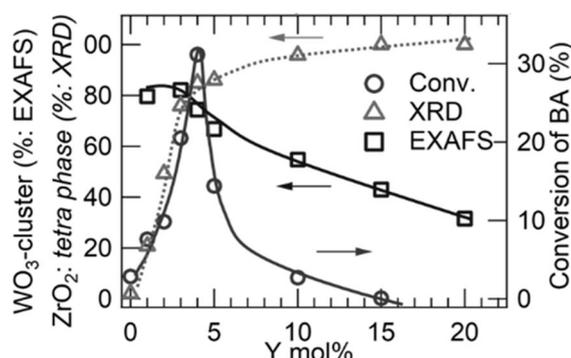


図2  $WO_xY-ZrO_2$  触媒のアルキル化活性、構造に対する Y 添加量依存性<sup>2)</sup>

### 2. 研究の目的

本研究では精密な構造解析・触媒設計により、ジルコニウム系酸化物触媒が固体超強酸に匹敵する強酸性発現のために兼ね備える条件と活性種の解明、ジルコニウムを軸とした前周期遷移金属を含む新規複合酸化物固体強酸触媒の開発、新規複合酸化物触媒によるエタノール転換反応による含酸素化合物の合成を行うことを目的とした。

### 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量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 ( $M-ZrO_2$ ) を得た。 $M-ZrO_2$  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 で焼成することで触媒を得た。得られた触媒の構造は XRD、窒素吸着等温線、XAFS、UV-Vis にて、表面酸塩基性質は 2-ブタノール分解反応、1-ブテン異性化反応および  $CO_2$ -TPD により評価した。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。エタノール転換反応は常圧固定床流通式反応装置を用い、水共存または非共存条件下で行った。

### 4. 研究成果

#### (1) ジルコニア系固体強酸

図3に Y、Sc および In 添加ジルコニアを担体として用いた担持酸化タングステン触媒による Friedel-Crafts アルキル化活性を示す。Y 添加系は本課題申請前に検討を行っており、3-5mol% 添加担体を用いると従来型タングステン酸ジルコニアと同等の活性を示すこと、低添加量領域ではジルコニア結晶相が単斜晶系であり酸化タングステン種が結晶化していること、高活性領域では酸化タングステンクラスターが存在すること、高添加量領域では Y と W が不活性な複合

酸化物を形成することを確認している<sup>2)</sup>。Sc と In 系でも同様の添加量依存性を示すものの最高活性となる添加量が Y 系よりも多く、20mol% 添加触媒でも活性を維持していた。Sc と In のイオン半径は Y よりも Zr に近いためにジルコニウムの酸化物固溶体がより安定であると考えられる。その結果 1073 K 焼成後も添加元素とタンゲステン種が不活性種である複合酸化物の形成が困難となり、より広い添加量領域の正方晶系ジルコニア上に酸化タンゲステンクラスターが形成されることが示唆された。

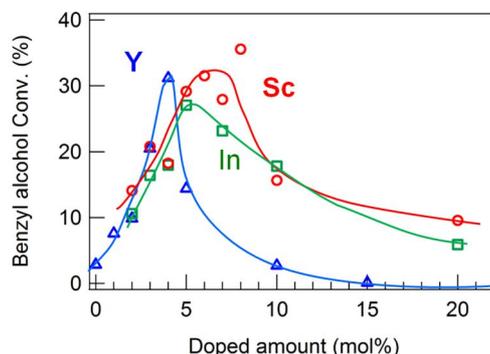


図3 WO<sub>x</sub>/M-ZrO<sub>2</sub> 触媒のアルキル化活性に対する金属添加量依存性

(2) ガリウム添加酸化ジルコニウム<sup>3-5)</sup>

Ga-ZrO<sub>2</sub> 触媒および酸化ガリウム標準試料の XRD パターンと Ga K 端 EXAFS の動径構造関数を図4に示す。すべての添加量でガリウムに関連した結晶相は確認されなかった。酸化ジルコニウム結晶相はガリウム未添加では主に単斜晶系であったが、ガリウムを添加することにより正方晶または立方晶系となった。動径構造関数に観察される 3 Å 付近の第二ピークはカーブフィッティング解析の結果、3-5 mol%では Ga-Zr 対、30-60 mol%では Ga-Ga 対であることが確認された。Ga 種は低添加量ではジルコニア格子内に固溶し、高添加量では固溶限を超過したものが Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 種として凝集していると考えられた。Ga K 端 XANES スペクトル形状は添加量とともに連続的に変化しており、固溶体 (3mol%) と凝集種を標準スペクトルとすることにより触媒に含まれるガリウム中の固溶体の存在比が求められた。一連の触媒をモデル反応として 2-ブタノール分解反応に供したところ、ジルコニアのみでは選択率 90% で 1-ブテンが生成するのに対し、酸化ガリウムのみでは 2-ブテン選択率 60%、1-ブテンおよび脱水素生成物メチルエチルケトンが各 20%、固溶体触媒では脱水素反応が選択率 50% で促進された (図5)。Ga 添加量に対する XANES によるガリウム種の定量分析結果、ジルコニア結晶相の格子面間隔、2-ブタノール分解反応活性の変化はいずれも対応しており、解析の妥当性が示された。

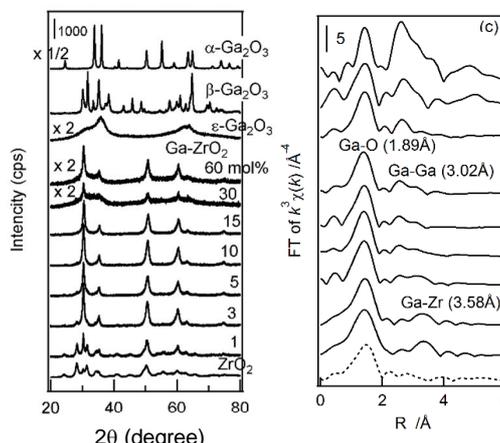


図4 Ga-ZrO<sub>2</sub> 触媒の XRD および EXAFS<sup>3)</sup>

添加量 5mol% の Ga-ZrO<sub>2</sub> 固溶体触媒は炭素数 3 および 4 のアルコール異性体の分解反応に対し、脱水素選択率は 1 級アルコールの方が高く、80-90% に達した。エタノールを反応物とした場合はエチレンが主生成物であったが、水蒸気を反応系中に共存させると脱水素選択率は 10% に抑制された。673-723 K ではエタノール脱水素生成物であるアセトアルデヒドからの逐次反応によるアセトンおよびイソブテンが生成し、アセトン収率は最高で 50% に達した。反応中間体候補を基質とした Ga-ZrO<sub>2</sub> および ZrO<sub>2</sub> による接触時間を制御した活性試験により、アセトンはアセトアルデヒドの直接酸化による酢酸種を経て生成しており、水蒸気共存に加えてジルコニウムカチオンより低原子価であるガリウムイオンが固溶していることが重要であること、Ga-ZrO<sub>2</sub> で生成したアセトンは 673 K 以上では二量化反応を経てイソブテンへ転換されること、ガリウムイオン未添加触媒ではメタンおよび二酸化炭素へ転換される非選択的な反応が進行することが明らかとなった。また酸化ジルコニウム表面上に存在する塩基点はガリウムイオン添加により量、強度ともに低下しており、エタノールからのアセトアルデヒド生成には塩基性の関与は低いこと、Ga-ZrO<sub>2</sub> 表面上には酸点も存在するもののその酸性度は極めて低いことが明らかとなった。上記を元に、反応経路および各ステップを促進する活性種を提案した (図6)<sup>4)</sup>。

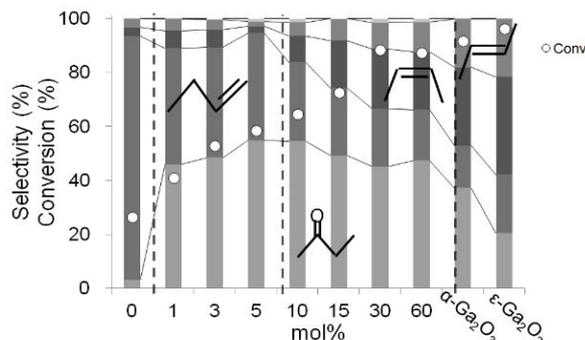


図5 Ga-ZrO<sub>2</sub> 触媒による 2-ブタノール分解反応<sup>3)</sup>

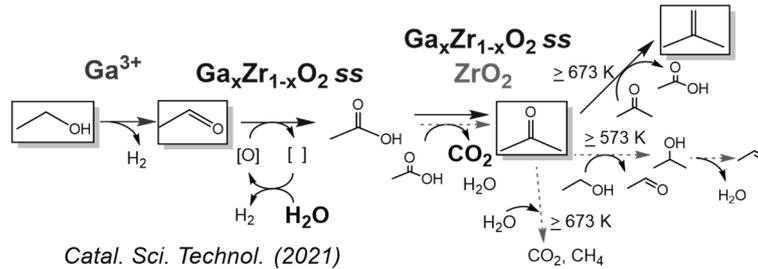
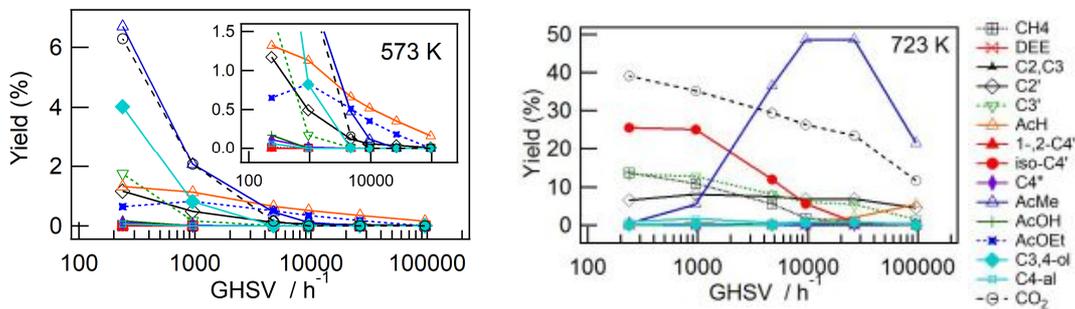


図6 Ga-ZrO<sub>2</sub>固溶体触媒による水共存下でのエタノール転換反応<sup>4)</sup>

### (3) 金属イオン添加酸化ジルコニウムによるエタノール転換反応

第四周期遷移元素による添加元素種スクリーニングを行ったところ、反応温度 573 K では銅添加酸化ジルコニウム触媒の活性が他触媒より 2 倍以上高く、選択的に脱水素反応が進行した。723 K では原子番号の増加とともにエタノールからの脱水素/脱水反応の選択率が Cu を例外として連続的に増加する傾向にあり、Zn および Ga 添加系ではイソブテン生成が確認された(図7)。水共存下での活性試験ではアセトンとともに二酸化炭素も生成していた。

高いアルコール脱水素活性を示すことを見出していた銅イオン添加酸化ジルコニウム触媒を用い、水非共存下で活性試験を行ったところ二酸化炭素は生成せず、アセトアルデヒドと酢酸エチルが主成分となる公知の結果を再現する結果を得た(図8)。エタノールからの酢酸エチル直接合成反応はアセトアルデヒドを経由する逐次反応であると認識されている。銅イオン添加酸化ジルコニウムの触媒性能を酢酸エチル収率に加えて選択性の指標として酢酸エチル/(ブチルアルコール+ブチルアルデヒド類)の生成物比により評価したところ、生成物比は担体結晶相より異なっていた。この生成物選択性は添加量とは相関性はなく、非晶質 > 正方晶(立方晶)系 > 単斜晶系であり、単斜晶系担体が最適であるとする先行研究とは異なる可能性を見出した。

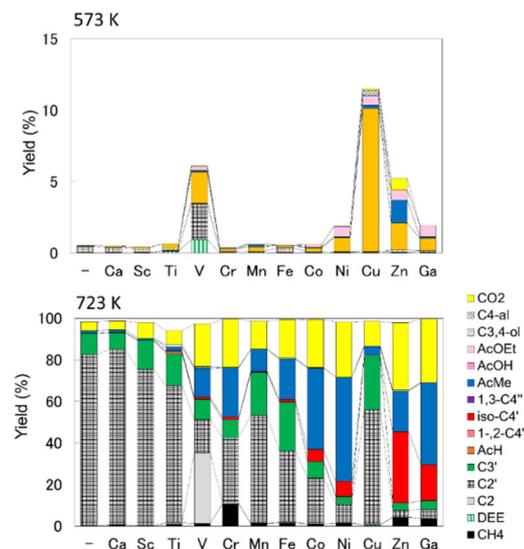


図7 金属イオン添加ジルコニア触媒によるエタノール転換反応<sup>4)</sup>

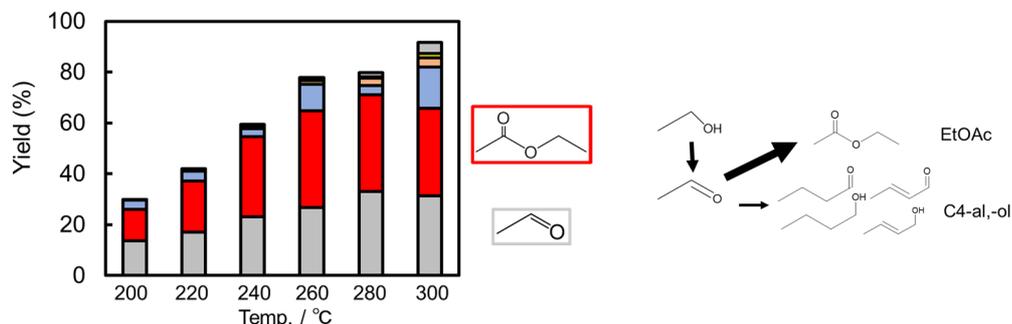


図8 銅ジルコニア触媒によるエタノール転換反応

<引用文献>

- (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).
- (2) Takashi Yamamoto, Aoi Teramachi, Akihiro Orita, Akihito Kurimoto, Takashi Motoi and Tsunehiro Tanaka: Generation of Strong Acid Sites on Yttrium-Doped Tetragonal ZrO<sub>2</sub>-Supported Tungsten Oxides: Effects of Dopant Amounts on Acidity, Crystalline Phase, Kinds of Tungsten Species, and Their Dispersion, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 19705-19713 (2016).
- (3) Takashi Yamamoto, and Akihito Kurimoto: Ga ion-doped ZrO<sub>2</sub> Catalyst Characterized by XRD, XAFS, and 2-Butanol Decomposition, *Anal. Sci*, **36**, 41-46 (2020).
- (4) Takashi Yamamoto, Akihito Kurimoto, Riona Sato, Shoki Katada, Hirotaka Mine, Naoto Tanima, and Ryota Kamata: Ethanol conversion over Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution: empirical evidence of the reaction pathway, the surface acid-base properties, and the role of gallium ions, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 2047-2056 (2021).
- (5) 山本孝: 金属イオン添加酸化ジルコニウム, 「固体表面キャラクタリゼーション 機能性材料・ナノマテリアルのためのスペクトロスコピー 16章 13項」, 山下弘巳, 吉田寿雄, 田中庸裕編, 講談社, 246-247 (2022).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yamamoto Takashi, Kurimoto Akihito, Sato Riona, Katada Shoki, Mine Hiroataka, Tanima Naoto, Kamata Ryota	4. 巻 11
2. 論文標題 Ethanol conversion over Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> solid solution: empirical evidence of the reaction pathway, the surface acid-base properties, and the role of gallium ions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 2047 ~ 2056
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CY02271C	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 -

1. 著者名 YAMAMOTO Takashi, KURIMOTO Akihito	4. 巻 36
2. 論文標題 Ga Ion-doped ZrO <sub>2</sub> Catalyst Characterized by XRD, XAFS, and 2-Butanol Decomposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 41 ~ 46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.19SAP03	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 山本 孝	4. 巻 70
2. 論文標題 規則性メソポーラスシリカの固体酸性とそのキャラクタリゼーション	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学工業	6. 最初と最後の頁 439-446
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 峰広嵩, 片田将生, 山本孝
2. 発表標題 種々の酸化ジルコニウム担持銅触媒によるエタノールからの直接酢酸エチル合成
3. 学会等名 第12回触媒科学研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 峰 広高, 片田 将生, 山本 孝
2. 発表標題 担持銅触媒によるエタノールからの直接酢酸エチル合成における担体ジルコニア結晶相の影響
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 里緒菜, 片田 将生, 峰 広高, 山本 孝
2. 発表標題 ガリウムイオン添加ジルコニア固溶体によるエタノール転換反応の反応経路
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 峰 広高, 片田 将生, 栗本 彰人, 佐藤 里緒菜, 山本 孝
2. 発表標題 ガリウム添加酸化ジルコニウム触媒によるC2-C4アルコール転換反応
3. 学会等名 第9回 JAC1/GSCシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takashi Yamamoto, Kurimoto Akihito and Sato Riona
2. 発表標題 Conversion of C2-C4 Alcohol over Ga-ion Doped ZrO <sub>2</sub> Solid Solutions and the Structural Characterization
3. 学会等名 The 8th Asia-Pacific Congress in Catalysis (APCAT) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Yamamoto, Seina Heiuchi, Maki Kondoh and Tomoaki Irie
2. 発表標題 Hydrothermally Synthesized Zirconium-Tungsten Binary Oxides (W/Zr = 2) : Structure and Acidic Property
3. 学会等名 The 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis (KJCS17) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 山本孝	4. 発行年 2022年
2. 出版社 講談社	5. 総ページ数 304
3. 書名 金属イオン添加酸化ジルコニウム, 「固体表面キャラクタリゼーション 機能性材料・ナノマテリアルのためのスペクトロスコピー 16章13項」	

〔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