

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760627

研究課題名(和文)セラミックス表面における特異なブレンステッド酸性発現とその触媒機能

研究課題名(英文) Generation and catalysis of Brønsted acid site on the surface of ceramics

研究代表者

宍戸 哲也 (Shishido Tetsuya)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80294536

研究成果の概要(和文): アルミナ上にV族であるニオブおよびタンタルの酸化物を担持し, 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重要であり, 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.

研究成果の概要(英文): Nb₂O₅/Al₂O₃ and Ta₂O₅/Al₂O₃ catalysts calcined at high temperatures exhibited the Brønsted acid property. A monolayer of niobic acid- and tantalum acid-like compounds, which have distorted octahedral symmetry, was stabilized over Nb₂O₅/Al₂O₃ and Ta₂O₅/Al₂O₃ catalysts calcined at high temperatures. The two-dimensional Nb-O-Nb network and Ta-O-Ta network of stabilized niobic acid- and tantalum acid-like compounds account for the generation of Brønsted acid sites.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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、ニオブ、タンタル

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. 既に, 多種多様の無機酸化物あるいは高分子系の固体酸の研究開発が行われ, 開発された固体酸は, 広く工業的に使用されている. しかし, 硫酸の代替を可能とする固体酸触媒には, どのような環境でも機能するブレンステッド強酸点を多く有し, 熱的・化学的に安定であり, さらに安

価であることなど大変厳しい制限が科せられている。例えば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では、その酸性水酸基に基づくブレンステッド酸点が水の存在下では十分に機能しない。多くの工業的に重要な酸触媒反応（例えばエステル化、加水分解など）には水が関与するため、これら無機酸化物系固体酸は、汎用的な硫酸代替触媒となり得ない。即ち、“汎用的な硫酸代替触媒”あるいは“水存在下でも機能する固体酸触媒”の設計・構築は困難且つ重要な課題であると言える。

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。その構造および酸性質は、焼成温度により変化する。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HT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。従って、含水ニオブ酸の構造が優れた酸性質の発現に重要であると考えられる。我々は、ニオブ酸化物をアルミナ担体上に単分子層程度担持すると673 K焼成後もニオブ酸類似の構造を維持することを報告していた(T. Tanaka et al., *Catal. Today*, 1996, 28, 71)。この結果は、担体に担持することで含水ニオブ酸類似の構造が安定化されたことを示している。高温焼成後においても優れた酸性質を発現できる可能性を示唆しており、広い反応条件下で機能する固体酸触媒として利用できると期待される。我々は、この点を踏まえアルミナ担持ニオブ酸化物あるいはチタニア担持ニオブ酸化物触媒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。一般に、この様な高温で焼成した“セラミックス”は、その酸性質を消失すると同時に活性を失うことが知られている。高温で焼成したアルミナ担持ニオブ酸化物触媒において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、高温焼成を行ったアルミナ担持ニオブ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った。

2. 研究の目的

本研究は、種々の温度（主に 1173 K 程度の高温）で焼成した担持ニオブ酸化物系および担持タンタル酸化物系触媒について、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

調製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

本研究では、 Nb_2O_5/Al_2O_3 について焼成温度および担持量による酸性質及びNb周囲の構造の変化について検討を行った。 Nb_2O_5 担持量を11wt%に固定し、焼成温度を変化させた Nb_2O_5/Al_2O_3 を用いてアニソールとベンジルアルコールのFriedel-Craftsアルキル化反応を行ったところ、焼成温度773 K以下ではほとんど活性を示さなかった。これに対して焼成温度823 K以上の領域では焼成温度の上昇に伴いベンジルアニソール生成量が増加し、1173Kで最も高いベンジルアニソール収量が得られた。次に焼成温度を1173Kに固定し、担持量を変化させて反応をおこなったところ、担持量16wt%で最も高いベンジルアニソール収量が得られた。 Nb_2O_5/Al_2O_3 についてピリジン吸着FT-IR測定を行い、ブレンステッド酸量を見積もったところブレンステッド酸量の変化は、ベンジルアニソール収量と良い相関を示すことが分かった。この結果は、1173Kという高温で焼成した後も酸性特にブレンステッド酸点が発現していることを示している。XRD、Raman、Nb K殻XAFSスペクトルによる検討から、高温で焼成した Nb_2O_5/Al_2O_3 触媒上に発現したブレンステッド酸点は、モノレイヤー状のニオブ酸化物上に発現することが分かった。

次にニオブ酸化物モノレイヤーの酸性質と酸点の構造について検討を行った。酸点周

困の構造については赤外分光法により検討を行った。ニオブ酸化物モノレイヤー上には1173 Kで排気を行っても安定に存在するブレンステッド酸点が存在し、ニオブ酸化物モノレイヤー上の Nb-OH または Nb-OH-Nb の水酸基がブレンステッド酸点として働くことを見出した。また、ニオブ酸化物モノレイヤー上の水酸基は同じくブレンステッド酸点が存在することが知られている固体酸触媒である含水ニオブ酸上の水酸基とは性質が異なっていることがわかった。タンタル酸化物、タングステン酸化物、モリブデン酸化物についても担持量、焼成温度が酸性質に与える影響の検討を行ったところ、これら遷移金属酸化物についてもアルミナ上に遷移金属酸化物モノレイヤーが形成されることによってブレンステッド酸点が発現していることを見出した。従って、セラミックス表面におけるブレンステッド酸点の発現には、遷移金属酸化物モノレイヤーの形成が重要であることが示された。また、シトロネラル異性化反応と赤外分光法によりそれぞれの遷移金属酸化物の酸性質の違いについて検討を行ったところ、V 族であるニオブ酸化物とタンタル酸化物上では VI 族であるタングステン酸化物やモリブデン酸化物に比べ、ブレンステッド酸点の酸強度が弱いことが明らかとなった。

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) Shishido, Tetsuya; Kitano, Tomoyuki; Teramura, Kentaro; Tanaka, Tsunehiro, Generation of Bronsted Acid Over Alumina-Supported Niobia Calcined at High Temperatures, Topics in Catalysis (2010), 53(7-10), 672-677. 査読有

[学会発表](計18件)

- 1) 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の構造と酸性質, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月27日, 横浜
- 2) 岡崎翔太, 北野友之, 宍戸哲也, 寺村謙太郎, 田中庸裕, アルミナ上のニオブ酸化物モノレイヤーの構造と酸性質, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月27日, 横浜
- 3) 岡崎翔太, 北野友之, 宍戸哲也, 寺村謙太郎, 田中庸裕, Structure and acid property of tantalum oxide on alumina, 触媒学会西日本地区第1回触媒表面科学研究発表会, 2011年1月14日, 大阪

- 4) Tomoyuki Kitano, Tetsuya Shishido, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka, Structure and acid property of niobium oxide supported on alumina calcined at high temperatures, Pacificchem, 2010年12月15日, Hawaii, USA
- 5) Toshio Uesaka, Tomoyuki Kitano, Tetsuya Shishido, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka, Bronsted acid generation over supported tungsten oxide by calcination at high temperatures, Pacificchem, 2010年12月15日, Hawaii, USA
- 6) 宍戸哲也・北野友之・上坂登志夫・岡崎翔太・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, 第40回石油・石油化学討論会, 2010年11月25日, 神戸
- 7) 上坂登志夫, 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グステン酸化物の酸性質, 第3回触媒表面化学研究発表会, 2010年10月15日, 大阪
- 8) Tomoyuki Kitano, Tetsuya Shishido, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka, Structure and acid property of niobium oxide over alumina calcined at high temperature, 6th International Conference on Environmental Catalysis, 2010年9月12日, Beijing, China
- 9) 北野友之, 宍戸哲也, 寺村謙太郎, 田中庸裕, 単層担持されたニオブ酸化物の酸性質, 第106回触媒討論会, 2010年9月15日, 甲府
- 10) 上坂登志夫, 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グステン酸化物の酸性質, 第106回触媒討論会, 2010年9月15日, 甲府
- 11) 北野友之, 宍戸哲也, 寺村謙太郎, 田中庸裕, Structure and acid property of alumina-supported niobium oxide calcined at high temperatures, TOCAT6/APCAT5, 2010年7月18日, 札幌
- 12) Tetsuya Shishido, Tomoyuki Kitano, Kentaro Teramura and Tsunehiro Tanaka, Bronsted acid generation over alumina-supported niobia by calcination at 1173 K, Scientific Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysts, 2010年7月12日, Belgium
- 13) 上坂登志夫, 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グステン酸化物の酸性質, 石油学会第59回研究発表会, 2010年5月20日, 船堀

- 14) 宍戸哲也, セラミックス表面におけるブレンステッド酸性の発現とその構造, 触媒学会産学交流サロン, 2009年12月4日, 東京
- 15) T. Shishido, T. Kitano, K. Teramura, T. Tanaka, Brønsted acid generation over alumina-supported niobia by calcination at 1173K, The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 2009年10月15日, 秋田
- 16) 北野友之・宍戸哲也・寺村謙太郎・田中庸裕, アルミナ担持ニオブの構造と酸性質, 第2回触媒表面化学研究発表会, 2009年10月9日, 大阪
- 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構造と酸性質, 第104回触媒討論会, 2009年9月29日, 宮崎
- 18) 宍戸哲也・北野友之・寺村謙太郎・田中庸裕, 高温焼成 Nb_2O_5/Al_2O_3 触媒のBrønsted酸性, 石油学会 第58回研究発表会, 2009年5月20日, 船堀

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宍戸 哲也 (Shishido Tetsuya)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80294536

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者