

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18914

研究課題名（和文）酸素欠陥サイトを足場とする異種アニオン導入による新規固体触媒の創成

研究課題名（英文）Development of novel solid catalysts by introducing various anions using oxygen vacancy sites

研究代表者

北野 政明（Kitano, Masaaki）

東京工業大学・元素戦略MDX研究センター・教授

研究者番号：50470117

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：強力な還元剤であるナトリウムナフタレニドを利用した液層還元法により二酸化チタンなど様々な金属酸化物をナトリウムナフタレニドで処理することで酸素欠陥導入を試みた。TiO<sub>2</sub>やCeO<sub>2</sub>などに酸素欠陥が導入でき、それを足場とすることでリン酸基を未処理の酸化物と比較して10倍程度高密度に固定できた。このような材料を触媒として用い、キシロースからフルフラールへの変換反応を行ったところ、通常のリン酸担持酸化チタンよりも高い選択性でフルフラールが得られ、導入したリン酸基量が多い触媒ほど高選択的にフルフラールを合成できることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、触媒材料の比表面積を損なうことなく安定な酸化物材料の表面に高密度に異種アニオンを導入する手法を示した。本研究では、主にリン酸基を固定化した酸化チタンを触媒としフルフラールを合成する反応に適応したが、導入するアニオンの種類や酸化物材料を変えることによりその他様々な触媒反応にも適応できると期待できる。

研究成果の概要（英文）：We tried to introduce oxygen vacancy sites into various metal oxides such as titanium oxide by treating them with sodium naphthalenide as a strong reducing agent in a liquid phase. High density oxygen vacancies can be introduced into TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>, and phosphate groups can be fixed on these oxide surface. The fixed phosphate groups are more than 10 times higher than the conventional method. The resultant materials exhibited high catalytic activity for the conversion of xylose into furfural with high selectivity. And the catalyst with a greater amount of phosphate groups introduced was able to synthesize furfural with higher selectivity.

研究分野：触媒化学

キーワード：酸素欠陥 ナトリウムナフタレニド 異種アニオン導入

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属酸化物の格子酸素サイトは安定であり、窒素などの異種アニオンを高密度に導入することは難しく、高温・高圧のような過酷な条件が必要となる。また、リン酸基のようなアニオン種を表面に固定する場合も、酸化物表面の OH 基を介して導入するため、リン酸のような弱酸の場合、すぐに平衡に達するため高密度に固定することは難しい。そこで、本研究ではあらかじめ酸化物表面に酸素欠陥を導入し、そこを足場として異種アニオンを導入することを提案した。一方、酸化物に酸素欠陥を高濃度に導入するには水素雰囲気中で高温加熱する必要があり、結晶性および比表面積は大きく変化する。結果として、高密度に酸素欠陥を導入すれば材料の比表面積は低下し、高密度に異種アニオンを導入することも困難となる。この背反する課題に挑戦することが求められた。

### 2. 研究の目的

本研究では、強力な還元剤であるナトリウムナフタレニドを利用した液層還元法により金属酸化物表面に高密度に酸素欠陥を形成し、その酸素欠陥サイトを異種アニオン導入の足場として利用することで新規固体触媒の合成を行うことを試みた。ここでは、熱処理を伴わない還元処理を用いることで、酸化物の比表面積を損なうことなく高密度に酸素欠陥を導入することを目的とした。また、その酸素欠陥を足場とすることで、窒素やリン酸基など異種アニオンを高密度に導入することも目的とし、それらを固体触媒として利用することを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、(1)ナトリウムナフタレニドを利用した酸素欠陥導入量の制御、(2)リン酸固定酸化物の合成、(3)異種アニオン置換酸化物の合成、(4)各種触媒反応の実施および触媒作用機構の解明の4つの検討事項を実施した。

ナフタレンを溶解した THF 溶媒中に金属ナトリウムを加え数時間攪拌することで、ナトリウムナフタレニド溶液を調整した。その後、その溶液中に  $\text{TiO}_2$  等の酸化物を分散させ、室温で3時間ほど攪拌し、遠心分離しエタノールで線上市することで、酸素欠陥を導入した酸化物を得た。さらに、得られた酸素欠陥型酸化物をリン酸水溶液中で攪拌し、遠心分離および水洗浄を行うことで、リン酸基を導入した酸化物を得た。窒素を導入する際は、酸素欠陥型酸化物をアンモニア気流中で加熱することにより合成した。

### 4. 研究成果

アナターゼ構造を有する酸化チタン(比表面積:  $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )を原料として、ナトリウムナフタレニド溶液で室温還元したところ、結晶性は低下しアモルファスとなった。また、酸素欠陥の導入により試料の色は、白色から濃青色へと変化した(図1)。同じ濃青色になるまで酸化チタンを水素還元により処理すると、およそ700での加熱が必要であり、結果としてアナターゼの他にルチル相も現れ、比表面積が  $4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  程度にまで大きく低下した。一方、ナトリウムナフタレニドで還元した酸化チタンは、高い  $270 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  程度の表面積を維持していた。

酸素欠陥酸化チタンにリン酸を固定し、その濃度を XRF および XPS により測定した。XRF により求めた P/Ti 比は主に材料のバルク組成を反映しており、XPS により求めた P/Ti 比は、材料の表面の組成を反映している(図2)。いずれの試料においても表面のリンの割合が高く、表面にリン酸基が偏在していることがわかる。通常のリン酸固定化法により合成したリン酸固定酸化チタン( $\text{P-TiO}_2$ )のリン酸濃度と比較して、酸素欠陥型酸化チタンにリン酸添加したもの( $\text{P-TiO}_{2-x}(\text{NaNaph})$ )では、ナトリウムナフタレニド添加量に応じて大幅に向上し、最大で10倍程度リン濃度が向上した。一方、水素還元した酸化チタンでは P/Ti 比が 0.1 以下と通常の酸化チタンよりも低い値となった。また、P 2p の XPS スペクトルより、どの試料からも 134 eV のリン酸基に由来するピークが観察された。したがって、酸

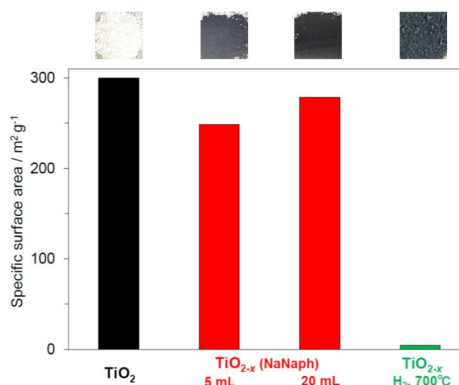


図1. 還元処理前後の酸化チタンの表面積と写真

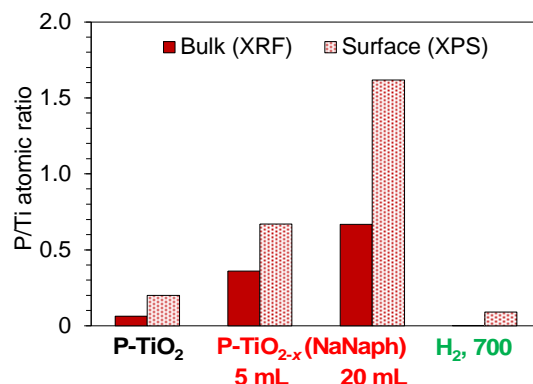


図2. リン酸固定酸化チタンの表面およびバルクの P/Ti 比

素欠陥サイトを足場として用いることで、リン酸基を高密度に固定し、その量を制御することに成功した。

得られた試料を、キシロースからフルフラールを合成する反応に用いた。反応温度 140、1.5 時間反応した結果を図 3 に示す。未処理の  $\text{TiO}_2$  は、40% 程度のフルフラール選択率を示した。一方、 $\text{P-TiO}_2$  はリン酸固定の影響で 10% ほど選択率が改善し、 $\text{P-TiO}_{2-x}(\text{NaNaph})$  は  $\text{NaNaph}$  添加量に応じて選択率が向上し、最もいいもので選択率 70% を超える値を示した。 $\text{P/Ti}$  や  $\text{Brønsted}$  酸点量に応じて選択率が向上しているため、これらが影響していることが示唆された。一方、リン酸固定を行っていない  $\text{TiO}_{2-x}$  のフルフラール選択率は約 7% と非常に低い値であった。そのため、還元された酸化チタンが選択率向上に寄与している可能性はないと考えられる。また、水素化焼成により酸化チタンを還元し、リン酸を固定化した試料 ( $\text{P-TiO}_2 \text{ H}_2, 700$ ) の選択率は  $\text{TiO}_2$  と同程度で、転化率は非常に低い値を示した。高温での焼成により比表面積が大幅に低下したことで活性点が減少し、リン酸基もほとんど固定化できなかったため選択率も改善できなかったことが推察される。

酸化チタンとリン酸を混合した反応結果を  $\text{P-TiO}_{2-x}$  と比較したものを図 4 に示す。通常の酸化チタンにリン酸を固定化した  $\text{P-TiO}_2$  では、同程度の  $\text{P/Ti}$  で混合しているリン酸と酸化チタンよりも選択率が非常に低く、リン酸量が多い場合と比較すると 20% 以上低い選択率を示した。一方、 $\text{P-TiO}_{2-x}(\text{NaNaph})$  では添加量に応じて選択率が向上し、添加量 20 mL の試料は、固体の酸化チタンに液体のリン酸を大過剰混合した系に大きく迫る値であった。従って、 $\text{P-TiO}_{2-x}(\text{NaNaph})$  はリン酸基を多く固定化されたことにより、均一系に迫る高い選択性と活性を示す性能であることが明らかとなった。

続いて、再利用試験を行ったところ、 $\text{P-TiO}_2$  と比べ、 $\text{P-TiO}_{2-x}(\text{NaNaph})$  は 2、3 回目のフルフラール選択率の低下率が半分程度に抑えられた。また、反応後のバルク  $\text{P/Ti}$  についても同様に、酸素欠陥型酸化チタンの方が、低下率が小さい値を示した。したがって、酸素欠陥を介してリン酸を固定化することで、触媒中のリン酸のリーチングを抑制し、再利用性が向上したことが示唆された。

金属酸化物表面の酸素欠陥サイトは触媒反応の効率を高めるだけでなく、触媒構築に対しても有用である。酸素欠陥サイトは、一般的に水素雰囲気下での焼成や還元剤とともに熱処理によって作製されるが、酸素欠陥量を増やすにはより高温や高圧を必要とするため、それに伴い材料の表面積が低下するという欠点がある。一方、溶媒和電子を用いた液相還元は室温で行えるため、表面積を維持したまま酸素欠陥を導入することが可能である。本研究では、 $\text{NaNaph}$  による酸素欠陥サイト作製方法を用いて合成した触媒をバイオマス変換反応へと応用した。

酸化チタン以外の金属酸化物を用いて同様の処理を行ったが、酸化ジルコニウムは酸素欠陥が導入されず、酸化ニオブは還元相が生成してフルフラール選択率を低下させる結果となった。よって、この手法はすべての金属酸化物において適用できるわけではないが、ほかの欠陥導入可能な金属酸化物や酸性官能基へと応用させることで、さらに高性能な触媒の開発が期待できる。

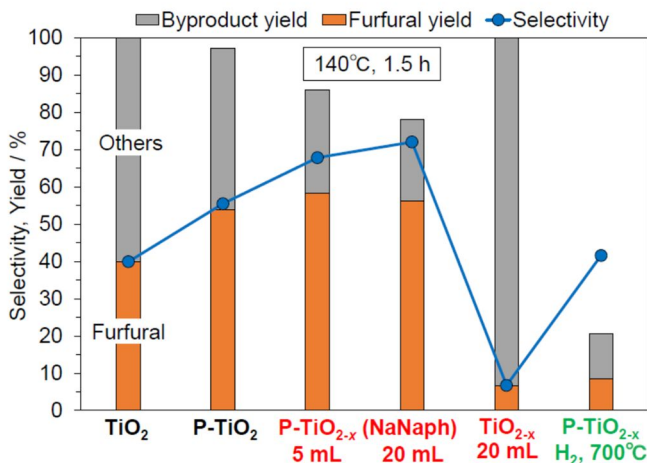


図 3. リン酸固定酸化チタンによるキシロースからフルフラール変換反応

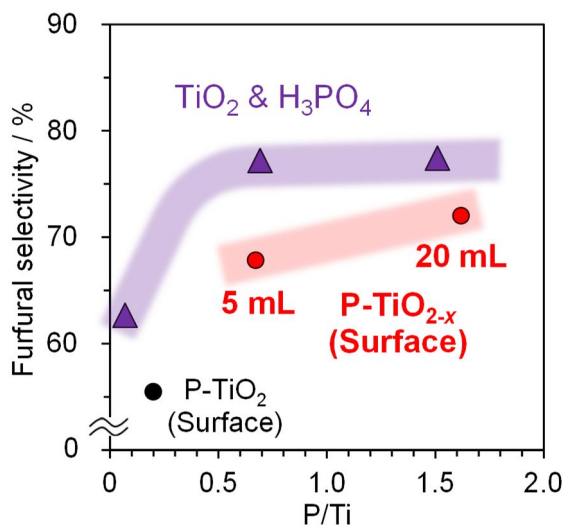


図 4. リン酸固定酸化チタンおよびリン酸 + 酸化チタン混合系における  $\text{P/Ti}$  比とフルフラール変換反応の選択率

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 今野龍刀, Daniele Padovan, 宮崎雅義, 細野秀雄, 中島清隆, 北野政明
2. 発表標題 リン酸固定化した酸素欠陥型酸化チタン触媒によるキシロースからフルフラール変換
3. 学会等名 第131回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 今野龍刀, Daniele Padovan, 宮崎雅義, 大須賀遼太, 細野秀雄, 中島清隆, 北野政明
2. 発表標題 リン酸を固定化した酸素欠陥型酸化チタン触媒の固体酸触媒特性
3. 学会等名 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 今野龍刀, Daniele Padovan, 宮崎雅義, 大須賀遼太, 細野秀雄, 中島清隆, 北野政明
2. 発表標題 リン酸固定化した酸素欠陥型酸化チタンの酸性質と固体酸触媒への応用
3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

北野研究室HP

<https://www.mces.titech.ac.jp/authors/kitano/>

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
---------	---------