



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	TiH ₂ を還元剤に用いたMagne ₂ Li相チタン酸化物の合成とその触媒機能開拓〔論文内容及び審査の要旨〕
Author(s)	長尾, 昌紀
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第14342号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/82036
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Masanori_Nagao_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士（環境科学）

氏 名 長尾 昌紀

学 位 論 文 題 名

TiH₂を還元剤に用いたMagneli相チタン酸化物の合成と
その触媒機能開拓

(Synthesis of Magneli-phase titanium suboxides using TiH₂
and development of their functions as a solid catalyst)

Magneli相チタン酸化物は結晶中にTi³⁺を含み、Ti⁴⁺から構成されるTiO₂とは異なる組成 (Ti_nO_{2n-1}) と結晶構造を有している。Magneli相チタン酸化物はTiO₂とは異なる優れた電気的特性や光学特性を示すことが知られるが、いずれもバルクの性質が反映された特性であり、酸性質などの粒子表面の化学的特性は解明されていない。本学位論文では、TiH₂を還元剤に用いたMagneli相チタン酸化物微粒子の新規合成法を開発し、チタン原子価がMagneli相チタン酸化物の酸性質と酸触媒特性に与える影響について検討した。これらを通じて、新規な金属酸化物触媒材料としてのMagneli相チタン酸化物の機能を開拓し、金属原子の原子価の制御に基づいた材料開発の指針を得ることを目指した。

第1章では、本博士論文研究においてMagneli相チタン酸化物の合成法や既知の物性について説明し、本研究の着想に至った経緯と研究の目的について述べた。

第2章では、新規な還元剤としてTiH₂を用いて固相法によってTiO₂を還元し、Magneli相チタン酸化物を合成する新規合成法を開発した。本合成法ではTiO₂/TiH₂モル比 = 2の合成前駆体 (TiO₂とTiH₂の混合物) を550 °Cで加熱することにより、比表面積21 m² g⁻¹ (粒子径 : ~ 70 nm) のTi₂O₃微粒子を合成することに成功した。これは、1000 °C以上の高温を必要とする従来の合成法によって得られるもの (< 1 m²/g) と比べて極めて大きな比表面積であった。また、本合成法では合成前駆体のTiO₂/TiH₂比を調節することによって生成物の結晶相を制御することが可能であり、Ti₂O₃のほかにTi₃O₅、Ti₄O₇およびTi₈O₁₅をほぼ単相で合成することに成功した。合成の初期段階で発生するガス生成物の挙動と、生成物の結晶構造および粒子形態の変化から本合成法におけるTi₂O₃の生成メカニズムを検討した。合成前駆体を加熱する

過程で TiH_2 は H_2 を放出しながら金属 Ti へと分解し、この金属 Ti が実質的な還元剤として TiO_2 を還元し、 Ti_2O_3 が生成するメカニズムを提案した。

第3章では、 Ti_2O_3 を用いてフルフラールのアセタール化を行い、チタン原子価の変化に伴う酸性質および酸触媒特性の変化について検討した。 Ti_2O_3 の表面にはBrønsted酸点が形成され、アセタール化に高い触媒活性を示すことを見出した。 Ti_2O_3 を酸化もしくは還元処理すると粒子表面の $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 比の変化に伴ってアセタール化に対する触媒活性が変化したことから、粒子表面の $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 比が触媒活性の支配因子であり、最適な $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 比が存在することを明らかにした。このことから、 Ti_2O_3 の表面に形成されるBrønsted酸点は Ti^{4+} と Ti^{3+} が共存することで発現すると推測した。 Ti_2O_3 表面に存在するBrønsted酸点は、バルクの結晶構造が Ti_2O_3 であれば、粒子表面のチタン原子価の変化に伴って可逆的に生成と消失を繰り返すが、バルクが TiO_2 まで酸化されるとBrønsted酸点は再生されなかった。第3章で得られた結果は Ti_2O_3 がBrønsted酸触媒として機能し、新規な固体酸触媒として応用可能であることを示した。

第4章では、 Ti_2O_3 表面のチタン原子の酸化還元が比較的低温で起こることに着目し、 Ti^{3+} - Ti^{4+} の酸化還元を利用した触媒的な酸化還元反応系の構築を目指し、 Ti_2O_3 を CO_2 の還元反応に応用した。 CO_2 -TPO測定により、 400°C 付近から CO_2 が Ti^{3+} の Ti^{4+} への酸化によって消費され、 CO が生成することが確かめられた。 350°C で Ti_2O_3 に CO_2 と H_2 を交互に流通したところ、30サイクルの繰り返しにおいて安定して CO_2 の還元を促進し、反応後も結晶構造は Ti_2O_3 を保持していた。これらの結果は、 Ti_2O_3 を用いた触媒的な酸化還元反応系を構築できる可能性があることを示すと結論した。

第5章では本博士論文研究を総括した。本博士論文研究では TiH_2 を還元剤に用いて TiO_2 を還元し、Magneli相チタン酸化物微粒子を得る新規合成法を確立した。合成された Ti_2O_3 がBrønsted酸触媒として機能することを明らかにした。さらに Ti_2O_3 表面の Ti^{3+} - Ti^{4+} の酸化・還元を利用した触媒的な酸化還元反応系を構築できる可能性を示した。本博士論文で得られた一連の知見は金属原子の原子価の制御に基づく材料開発の指針となり、最安定ではない原子価を持つ金属酸化物を合成し、応用するための重要な知見になると確信している。