



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	TiH ₂ を還元剤に用いたMagne ^{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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）

氏名 長尾 昌紀

審査委員	主査	教 授	神谷 裕一
	副査	教 授	野呂 真一郎
	副査	准教授	大友 亮一
	副査	准教授	中島 清隆（触媒科学研究所）

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 相チタン酸化物はその結晶中に Ti³⁺を含み、Ti⁴⁺のみからなる TiO₂と組成や結晶構造が異なる。Magneli 相チタン酸化物は TiO₂とは異なる電気的特性や光学特性を示すことが知られているが、いずれもバルクの性質が反映された特性であり、酸性質や固体触媒特性など粒子表面の化学的な性質はほとんど理解されていなかった。従来の合成法では大きな表面積かつ Ti 以外の金属元素を含まない Magneli 相チタン酸化物を得ることが難しく、粒子表面の化学的な性質を知るための研究を進めることができなかった。この問題を解決するために、本学位論文では TiH₂を還元剤として TiO₂を還元する新規合成法が開発され、得られた Magneli 相チタン酸化物微粒子を使って Magneli 相チタン酸化物の酸性質と触媒特性が詳細に調べられた。

はじめに、新規合成法を使って Magneli 相チタン酸化物を合成するための条件検討が系統的に行われた。TiO₂と TiH₂のモル比が 2 の合成前駆体 (TiO₂と TiH₂の混合物) を 550℃で加熱することで、表面積の大きな Ti₂O₃微粒子が得られた。この Ti₂O₃微粒子は従来の合成法で得られるものより 20 倍以上もの大きな表面積を持ち、粒子表面の化学的特性を調べるのに適した試料であった。本合成法では合成前駆体の TiO₂と TiH₂の混合比を変えることで様々な Magneli 相チタン酸化物を得ることができ、Ti₂O₃に加えて Ti₃O₅、Ti₄O₇および Ti₈O₁₅の Magneli 相チタン酸化物が合成された。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時間変化をもとに、Magneli 相チタン酸化物の生成機構が提案された。

続いて、合成された Ti₂O₃を用いて Ti 原子価が酸性質および酸触媒特性に与える影響が調べられた。フルフラールのアセタール化に対する反応挙動から、Ti₂O₃表面には Brønsted 酸点が存在することが示された。Ti₂O₃の酸化および還元処理に伴う表面 Ti 原

子価と触媒活性の変化から、表面に Ti^{4+} と Ti^{3+} が共存することが Brønsted 酸点の発現に必須であった。 Ti_2O_3 を酸化処理したときに、酸化の程度が低く結晶構造が Ti_2O_3 のままであれば、酸化処理によって消失した Brønsted 酸点は再還元によって再生されたが、結晶構造が TiO_2 へと変化するまで深く酸化されると Brønsted 酸点は再生されなくなった。これら一連の結果によって、 Ti_2O_3 が Brønsted 酸触媒として機能する新規な固体酸触媒であることが示された。

上で述べた検討を通じて明らかにされた Ti_2O_3 表面の酸化還元が比較的低温で起こることに着目し、これを利用した触媒的な酸化還元反応系の構築を目指して、 CO_2 還元反応への Ti_2O_3 の応用が検討された。 CO_2 昇温酸化プロファイル測定より、 CO_2 による Ti^{3+} の酸化が 400°C 付近で進行し、このとき CO が生成することが確かめられた。この結果に基づき、 Ti_2O_3 を CO_2 と H_2 に交互に接触させたところ、 Ti_2O_3 による CO_2 の還元と H_2 による触媒の還元が可逆的に繰り返し進行することが実証された。この結果によって、 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が示された。

このように本博士論文では、 TiH_2 を還元剤として TiO_2 を還元する新規合成法によって既存の Magneli 相チタン酸化物の問題を解決し、粒子表面の化学的な性質を研究する道を開いた。また、Magneli 相チタン酸化物である Ti_2O_3 が酸触媒および酸還元触媒として機能することを見出した。これらの成果は、Magneli 相チタン酸化物の触媒応用としての利用を促進するとともに、他の金属酸化物に対して応用可能であり、この分野の発展に大きく貢献することが期待される。審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。