



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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k14342
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/83722
Type	doctoral thesis
File Information	Masanori_Nagao.pdf



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)

北海道大学大学院 環境科学院

長尾昌紀

目次

第 1 章 序論	1
1. 研究の背景	2
1.1 触媒材料としての金属酸化物	2
1.2 酸化チタン (TiO_2)	4
1.3 TiO_2 の表面構造と酸性質	7
1.4 還元型チタン酸化物	9
1.5 Magneli 相チタン酸化物 ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$)	10
1.6 Magneli 相チタン酸化物の物性と応用	13
1.7 部分還元 TiO_2 (TiO_{2-x})	16
2. 本論文の目的と構成	18
参考文献	19
第 2 章 水素化チタンを還元剤に用いた Magneli 相チタン酸化物の合成	25
1. 緒言	26
2. 実験	31
2.1 TiH_2 を還元剤に用いた Magneli 相チタン酸化物の合成	31
2.2 従来法による Magneli 相チタン酸化物の合成	32
2.3 Magneli 相チタン酸化物の生成機構の検討	33
2.4 キャラクターゼーション	34
3. 結果と考察	36
3.1 TiH_2 を還元剤に用いた固相合成による Ti_2O_3 ナノ粒子の合成	36
3.2 TiH_2 を還元剤に用いた固相合成による Ti_2O_3 の生成機構	45
3.3 種々の Magneli 相チタン酸化物の自在合成	58
4. 結論	69
参考文献	70

第3章 Ti_2O_3 の酸触媒特性と酸性質	78
1. 緒言	79
2. 実験	84
2.1 チタン酸化物の焼成および水素還元	84
2.2 触媒反応	85
2.2.1 Furfural と 2-propanol の移動水素化およびアセタール化反応	85
2.2.2 Furfural と各種アルコールのアセタール化反応	86
2.2.3 Pyridine または 2,6-lutidine を反応溶液に 添加して行った反応実験	86
2.2.4 Furfural と 1-propanol のアセタール化反応に対する Ti_2O_3 への前処理の影響	87
2.3 キャラクタリゼーション	88
3. 結果と考察	92
3.1 Furfural とアルコールの反応に対する Ti_2O_3 の触媒特性	92
3.2 Pyridine または 2,6-lutidine を反応溶液に添加した際の Ti_2O_3 の失活挙動	95
3.3 Ti_2O_3 粒子表面のチタン原子価と触媒特性	100
3.4 Furfural と 2-propanol の反応に対する 水素還元した TiO_2 の触媒特性	108
3.5 異なる雰囲気下での前処理による Ti_2O_3 の 触媒活性・酸性質の変化	111
3.6 チタン原子価の変化に伴う Ti_2O_3 の 表面構造および酸性質の変化の推定	123
4. 結論	125
参考文献	126

第4章 Ti_2O_3 表面のチタン原子の酸化・還元特性— CO_2 還元への応用—	128
1. 緒言	129
2. 実験	131
2.1 Ti_2O_3 の CO_2 -TPO 測定	131
2.2 CO_2 , H_2 交互流通条件での Ti_2O_3 の酸化還元特性の評価	133
3. 結果と考察	134
4. 結論	147
参考文献	148
第5章 総括	150
謝辞	154

第 1 章

序論

1. 研究の背景

1.1 触媒材料としての金属酸化物

金属酸化物の工業触媒としての利用は、1900 年代前半に F. Haber らによって発見された二重促進鉄触媒 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$) に遡る。この触媒によって、窒素と水素からアンモニアを合成することが可能となり、窒素肥料の大量生産が実現された。その結果、農作物生産量の著しい増大がもたらされ、当時の世界的な人口爆発による食糧危機の解決に大きく貢献した。

金属酸化物触媒はこのような有用化学品の製造のみならず、大気中の窒素酸化物や硫黄酸化物、揮発性有機化合物の濃度の低減や水質浄化のための環境触媒としても広範に用いられている (表 1-1)。

表 1-1 環境触媒に用いられる金属酸化物触媒材料の例。

用途・反応	触媒材料	Ref.
窒素酸化物 (NO_x) 除去	$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, Co_3O_4 など	[1, 2]
硫黄酸化物 (SO_x) 除去	$\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ など	[3, 4]
自動車排気ガス浄化	$\text{Pt, Pd, Rh/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt, Pd, Rh/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ など	[5, 6]
揮発性有機化合物 (VOC) 除去	$\text{Pt, Pd, Rh/Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 など	[7, 8]
水質浄化	$\text{Cu-Pd/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Sn-Pd/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ など	[9-12]

構成金属元素によって多種多様な物理的・化学的性質を示す金属酸化物は、有用化学品の合成や環境浄化、環境負荷低減のための触媒材料として広く用いられてきたが、近年そのバリエーションが飽和しており、新たな金属酸化物材料の開発が望まれている。新たな材料を開発するにあたり、既存の材料を超える性能を有するだけでなく、コストや環境負荷の観点から希少元素や有害元素を使用しないことが強く求められる。

1.2 酸化チタン (TiO₂)

チタンは遷移金属では鉄に次いで 2 番目に多く地殻中に存在する元素である [13]. また, 図 1-1 に示すように, そのグラム単価は金属元素の中では比較的 low, 安価に利用可能な金属元素である [14].

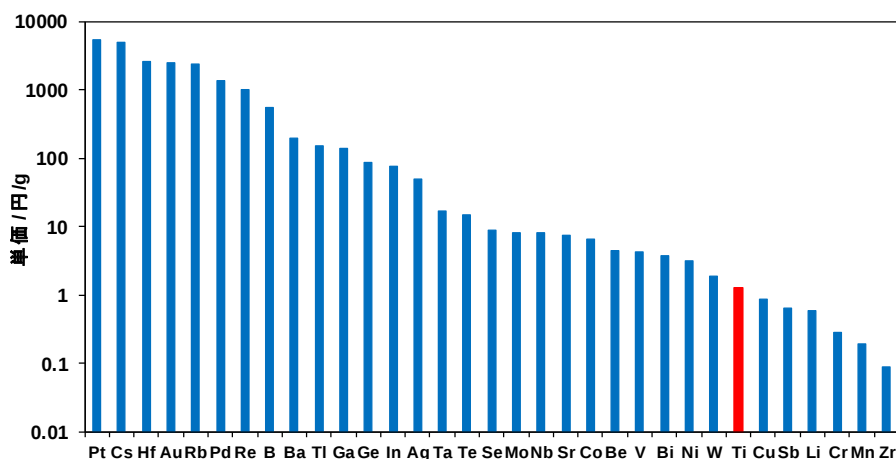


図 1-1 各種金属元素のグラム単価 [14].

チタンは酸素親和性の高い金属であり, 空気中では瞬時に表面に酸化被膜が形成される. それゆえ白金や金などの貴金属と同等の耐食性を示し, 環境中で安定な環境負荷の低い材料である. また, 高い生体親和性を有することから, 人工骨やインプラントなどの生体材料としても応用されている [15]. このように, 比較的安価でありながら人体や環境に与える負荷が小さいチタンから様々な機能性材料を合成し, 効果的に利用することは資源の有効活用や元素戦略の観点から望ましい.

チタン酸化物において 4 価のチタン原子から構成される TiO₂ は, 優れた白色度, 着色性, 耐候性, 隠蔽性などの特性を有することから, 顔料・塗料や化粧品, 食品添加物など我々の生活や社会において幅広く利用されている [16-21].

TiO₂ はルチル相，アナタース相およびブルッカイト相の 3 種の結晶構造に加えて，長距離秩序を持たないアモルファス構造（非晶質）をとることが知られている．工業的に利用されるのはもっぱらルチル相，アナタース相およびアモルファス TiO₂ である（図 1-2，表 1-2） [17, 19, 21].

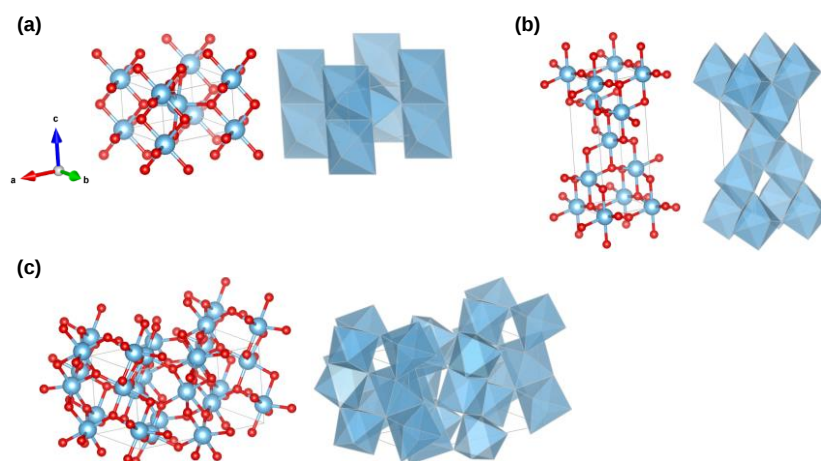


図 1-2 (a) ルチル相，(b) アナタース相，(c) ブルッカイト相 TiO₂ の結晶構造
（青：チタン原子，赤：酸素原子） [21].

表 1-2 結晶構造の異なる TiO₂ の物性 [19].

	ルチル相	アナタース相	ブルッカイト相
結晶系	正方晶系	正方晶系	斜方晶系
密度 / g cm ⁻³	4.27	3.90	4.13
モース硬度	7.0-7.5	5.5-6.0	5.5-6.0
融点 / °C	1825	高温でルチルに転移	高温でルチルに転移
屈折率 n _D	2.72	2.52	2.63
バンドギャップ / eV	3.0	3.2	3.2

ルチル相，アナタース相およびブルッカイト相のいずれの TiO_2 においても，中心のチタン原子に 6 つの酸素原子が配位した TiO_6 八面体が構成単位となっている．この TiO_6 八面体が稜共有と頂点共有によって連結し，結晶を成す．共有する稜の数は結晶構造によって異なり，ルチル相，アナタース相およびブルッカイト相構造中での TiO_6 八面体の稜の共有数はそれぞれ 2，4 および 3 である [20]．この八面体の稜の共有数が増大するほど Ti-O 結合のイオン性が減少する．つまり Ti-O 結合のイオン性はルチル相 TiO_2 ，ブルッカイト相 TiO_2 ，アナタース相 TiO_2 の順に低下し，逆に共有結合性はこの順に増大する [19]．これら異なる 3 つの結晶構造においてルチル相はすべての温度・圧力によらず最安定相であり，アナタース相およびブルッカイト相は高温でルチル相へと転移する．アナタース相はルチル相に次ぐ準安定相であるが，低温ではルチル相と比較して速度論的に生成しやすい [22]．ルチル相とアナタース相はどちらも正方晶系の結晶構造であるが，ルチル相はより高密度に原子が充填されており，硬度や屈折率などの物理的性質がアナタース相より優れる [17, 19]．また，ともに熱濃硫酸，フッ化水素酸および溶融アルカリ塩に可溶であるが，それ以外の酸や塩基，有機溶媒および水には溶解せず高い化学的安定性を有する．

1.3 TiO₂の表面構造と酸性質

TiO₂の表面構造や酸・塩基性質などの化学的特性を理解することは、TiO₂を機能性材料として利用する上で重要であり、これまでに多くの研究がなされてきた[23-31].

高純度の単結晶が比較的容易に入手可能であることから、ルチル相 TiO₂の(110)面は最もよく調べられている金属酸化物表面の結晶面の一つである(図 1-3) [23-29].

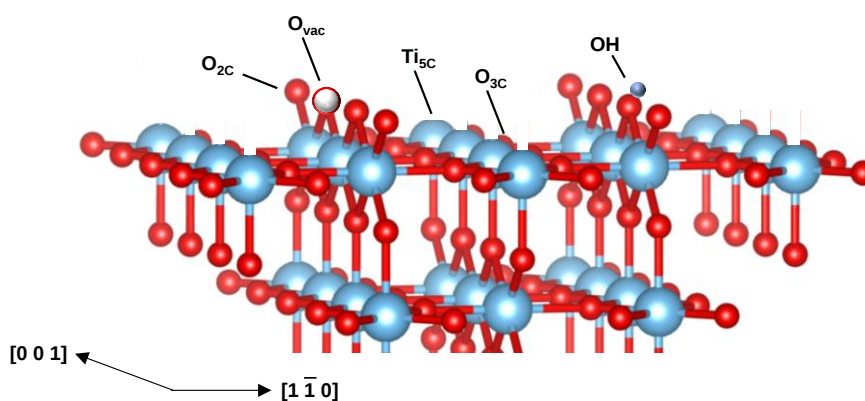


図 1-3 ルチル相 TiO₂(110)面の構造 [29].

ルチル相 TiO₂の(110)面は、主として[001]方向に配列する 5 配位のチタン原子 (Ti_{5c}) と 2 配位の末端架橋酸素 (O_{2c}) から構成されている。ルチル相 TiO₂の(110)面には 3 配位の酸素 (O_{3c}) も存在するが、これらの酸素はバルクの酸素と同様に 3 配位であるため表面原子とはみなされない。Ti_{5c} は電子対受容能を有しており Lewis 酸として機能し、O_{2c} はプロトン (H⁺) 受容能を有することから Brønsted 塩基として機能する。

表面構造と同様、金属酸化物を触媒に用いる際に重要な特性が酸・塩基性質に代表される表面の化学的特性である。表面水酸基は酸・塩基性を示す官能基であ

り、 TiO_2 はルチル相、アナタース相およびブルッカイト相という結晶相があるため、その各結晶相における表面水酸基の性質は異なる。また、同一の結晶相であっても結晶面が異なれば表面水酸基の性質は異なる [24]。また、一般に TiO_2 の表面にはその配位環境によって分類される複数の水酸基が存在する [32]。表面水酸基の 1 つは一つのコタン原子とのみ結合した “terminal-OH (Ti-OH)” であり、これは OH⁻ として解離する性質を有し、 $\text{p}K_{\text{a}}=12.7$ である。一方、2 つのコタン原子との間に架橋した構造を持つ水酸基は “bridge-OH (Ti-OH-Ti)” と呼ばれ、 $\text{p}K_{\text{a}}=2.9$ の酸として作用するとされる。さらに TiO_2 表面には Single-OH および Paired-OH が存在する。これらは IR の吸収バンド位置から同定することが可能であり、Single-OH は 3670 cm^{-1} 付近に吸収バンドが観測され、これは酸性の水酸基として機能する。Paired-OH は Single-OH が隣接した水酸基であり、 3725 cm^{-1} に吸収バンドが観測され、これらは塩基性の水酸基として機能する [24]。

このように、 TiO_2 の表面構造は種々の実験から多角的に研究されており、酸・塩基性質に代表される化学的特性は、表面官能基やその配位状態に強く依存することが明らかとなっている。

1.4 還元型チタン酸化物

触媒として用いる金属酸化物は高い耐久性を有し，電子伝導性や酸化還元特性，可視光吸収特性などの特性が優れていることが望ましい． TiO_2 に対してもこのような性質を付与して高機能化するため，これまでに様々なアプローチがとられてきた．例えば，金属微粒子の担持や，他の金属酸化物との複合化， TiO_2 結晶中への異種カチオンまたはアニオンのドーピングなどがあげられる [33-35]．これらのアプローチによる TiO_2 の高機能化に加え，近年，4 価より低原子価のチタンを結晶中に含む“還元型チタン酸化物”への注目が集まっている．報告されている還元型チタン酸化物の多くは結晶構造がルチル相またはアナタース相であり，低原子価チタンが TiO_2 の表面近傍のみに存在する“部分還元 TiO_2 (TiO_{2-x})”である [36]．部分還元 TiO_2 とは異なり， $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ で表される TiO_2 とは異なる結晶構造を持つチタン酸化物も報告されており，“Magneli 相チタン酸化物”と呼ばれる [37, 38]．本博士論文では還元型チタン酸化物のうち，Magneli 相チタン酸化物を主な研究対象とした．

1.5 節および 1.6 節では Magneli 相チタン酸化物，1.7 節では部分還元 TiO_2 についてそれぞれ述べる．

1.5 Magneli 相チタン酸化物 ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$)

$\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ で表される TiO_2 とは異なる一連のチタン酸化物の結晶相は Magneli 相と呼ばれ, 1950 年代に Magneli らによって報告された [39]. TiO_2 と Magneli 相チタン酸化物の結晶構造とチタン原子価を表 1-3 と図 1-4 にまとめた [40].

表 1-3 代表的な酸化チタンの結晶構造とチタン原子価.

組成	結晶構造	チタン原子価	
TiO	立方晶	Ti^{2+}	図 1-4 (a)
Ti_2O_3	菱面体晶	Ti^{3+}	図 1-4 (b)
Ti_3O_5	単斜晶	$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = 2.0$	図 1-4 (c)
Ti_4O_7	三斜晶	$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = 1.0$	図 1-4 (d)
Ti_5O_9	三斜晶	$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = 0.67$	図 1-4 (e)
ルチル相 TiO_2	正方晶	Ti^{4+}	図 1-4 (f)
アナターズ相 TiO_2	正方晶	Ti^{4+}	図 1-4 (g)

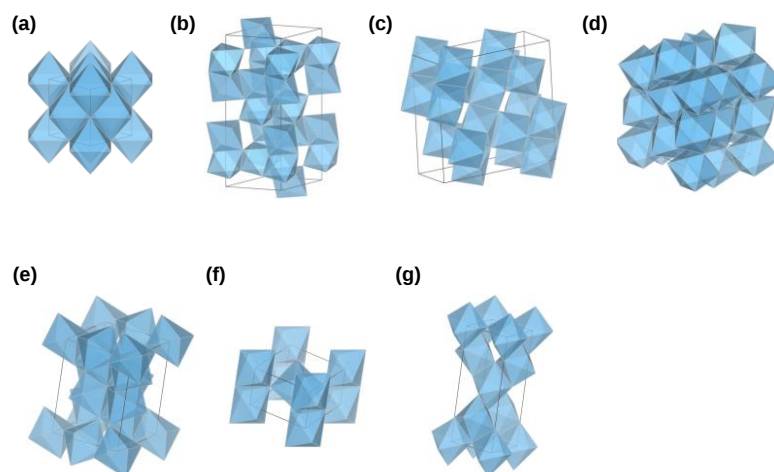


図 1-4 代表的な酸化チタンの結晶構造：(a) TiO , (b) Ti_2O_3 , (c) Ti_3O_5 ,
(d) Ti_4O_7 , (e) Ti_5O_9 , (f) ルチル相 TiO_2 , (g) アナターズ相 TiO_2 [40].

Magneli 相チタン酸化物は Ti^{4+} ($3d^0$) と Ti^{3+} ($3d^1$) の 2 つの原子価のチタン原子から構成される混合原子価化合物である。 Ti^{4+} と Ti^{3+} の存在比に応じて様々な結晶構造をとり、生成する結晶は様々な電子状態をとる [37, 38].

Magneli 相チタン酸化物の結晶構造は、 TiO_2 の結晶構造との類似性に着目して考えると理解しやすい。 TiO_2 では中心のチタン原子 (Ti^{4+}) に 6 つの酸素原子が配位した八面体構造 Ti^{4+}O_6 が構成単位となっている。 Magneli 相チタン酸化物の中の Ti^{3+} もその周りを 6 つの酸素原子が配位した八面体構造 Ti^{3+}O_6 をとり、結晶構造の構成単位を成す [41]. 1.2 で述べたように、 TiO_2 では TiO_6 八面体が稜共有と頂点共有によって連結し、結晶を成す。 Magneli 相チタン酸化物 ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) でも同様に TiO_6 八面体同士の稜共有と頂点共有によって結晶構造を成す。 しかし、Magneli 相チタン酸化物結晶中では局所的に TiO_6 八面体同士が面共有し、 Ti_2O_9 ユニットを形成する点で TiO_2 とは異なる (図 1-5)。 TiO_6 八面体同士の面共有は、Magneli 相チタン酸化物結晶中で n 層ごと生じる結合に要する酸素の不足を補うために生じる。

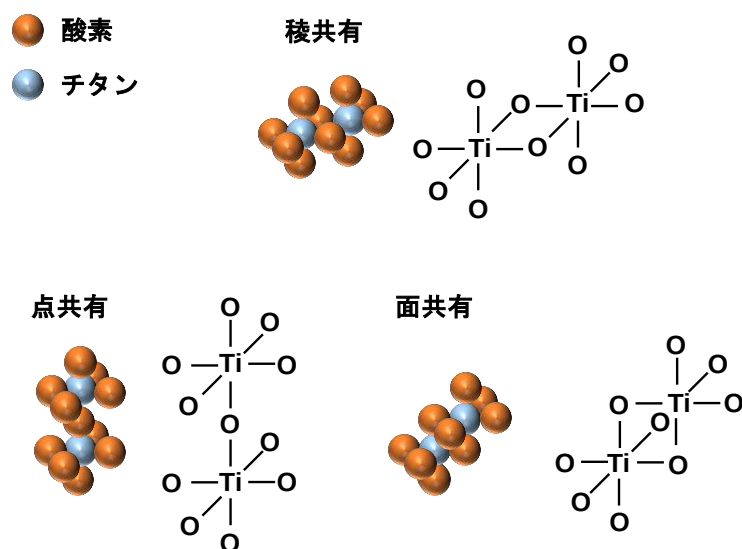


図 1-5 チタン酸化物における TiO_6 八面体の結合様式 [37].

Ti_4O_7 を例に取れば 4 層ごとに結合に要する酸素が不足して面共有が生じた結果、結晶中にせん断面が発生する。せん断面では八面体の 2 次元鎖同士が面共有することによって酸素の不足を補う。つまり TiO_2 と異なり、Magneli 相チタン酸化物は結晶中に面共有した TiO_6 八面体を有する [37]。このように TiO_2 とは異なる結晶構造の Magneli 相チタン酸化物は、 TiO_2 とは異なる電気的特性や光学的特性を示すことが知られており、それらを利用した様々な応用研究がなされてきた [37, 38]。その詳細は次節で述べる。

1.6 Magneli 相チタン酸化物の物性と応用

前節では Magneli 相チタン酸化物が TiO_2 とは異なる結晶構造および電子状態を有することを述べた。これらは Magneli 相チタン酸化物の電気・光学特性および化学反応性とも密接に結びついている [37, 38].

$\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の一連の組成を持つ Magneli 相チタン酸化物の中で Ti_4O_7 は最も良好な電気伝導性を示すことが知られている [37]. 一般に電極の担体には炭素系材料が用いられるが、高電位条件での使用による腐食が問題となる。炭素系材料に代わる新たな担体材料として Ti_4O_7 の応用が検討されている [42, 43]. Ti_4O_7 に Pt を担持した電極は、固体高分子型燃料電池の電極として、Pt 比表面積当たりで Pt/炭素と同程度の活性を示した。また、Pt/炭素では高電位での使用によって急激な活性低下がみられたのに対して、Pt/ Ti_4O_7 では高電位でも安定に作動した。これらは Ti_4O_7 の持つ優れた導電性と化学的安定性を利用した応用例である。Magneli 相チタン酸化物の電極や電極触媒としての応用や電気的特性の検討は 1980 年代から活発に行われてきた。

1950 年以降、Magneli 相チタン酸化物の合成・応用に関する報告例は約 233 報にのぼる。このうちの約 50% が Magneli 相チタン酸化物を電極や電極触媒に用い、その電気的特性について検討したものであり、Magneli 相チタン酸化物の電極材料としての応用研究は現在もなお活発に行われている (図 1-6)。

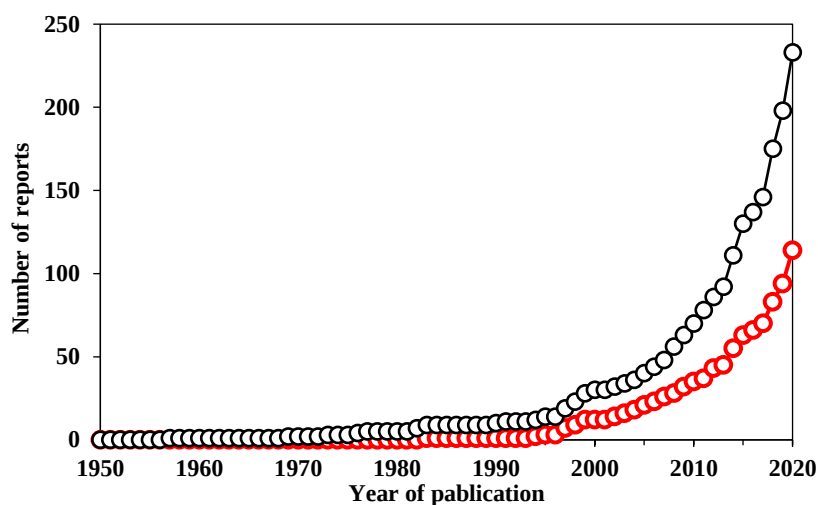


図 1-6 Magneli 相チタン酸化物とその電気的特性に基づく応用に関する
累計報告件数の推移（黒：全体数，赤：電気的特性に基づく応用の報告数）。

TiO_2 の代表的な応用例として光触媒があげられる．光触媒作用は，光を照射することにより価電子体の電子が伝導帯へと励起され，生成した正孔によって酸化反応，励起電子によって還元反応を引き起こす．しかし，1.2 節で述べたようにアナタース相 TiO_2 のバンドギャップは 3.2 eV 程度と広く，ルチル相 TiO_2 では 3.0 eV と一部の可視光領域（ $\lambda > 400 \text{ nm}$ ）でも駆動するが，ほぼ紫外光しか利用できない．紫外光は太陽光の 5%以下と少ないことから，その大部分を占める可視光にも応答する新たな光触媒材料の開発が進められてきた．そのアプローチとして異種元素のドーピングや酸素欠陥の導入などにより，バンドギャップ中に新たなエネルギー準位を形成する試みがなされており，結晶中に Ti^{3+} を含む Magneli 相チタン酸化物の合成やその光学的特性の検討もその一つである [37, 38, 44]．

これまでに， $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の組成を持つ一連の Magneli 相チタン酸化物が光触媒として優れた光学的特性を示すことが数多く報告されてきた [45-82]．例えば，Chen らは Magneli 相チタン酸化物の一種である TiO のバンドギャップが 2.91 eV である

ことを報告し、 TiO_2 と比較してバンドギャップが狭窄していることを報告している。また、Yao らは TiO_2 と Ti_2O_3 の複合材料が 1.9 eV 程度のバンドギャップを有することを、また Yang らは TiO_2 と Ti_5O_9 の複合材料が 2.5-2.8 eV 程度のバンドギャップを有することを報告している [38, 56, 70]。このように、Magneli 相チタン酸化物は単体のみならず、 TiO_2 と複合させることでも優れた光学特性を示す。これを利用し、Magneli 相チタン酸化物の光触媒としての応用研究も活発に進められてきた [45, 46, 48, 53, 56, 64, 69, 70, 72-74, 76-78, 80-82]。

ここまで述べた Magneli 相チタン酸化物の応用例はいずれも電気・光学特性といったバルクの利用したものである。酸性質に代表される粒子表面の化学的特性を利用した応用例として、Jing らによって Magneli 相チタン酸化物を触媒に用いたフェノールのオゾン酸化分解が報告されている [83]。しかし、この報告で用いられた Magneli 相チタン酸化物はグルコースを還元剤に用い、 TiO_2 を還元して合成されていることから生成物中に炭素化合物が残存していることが懸念され、Magneli 相チタン酸化物そのものの特性を評価できているか確かではない。したがって、未だに Magneli 相チタン酸化物単体の粒子表面の化学的特性に基づいた酸・塩基固体触媒材料としての機能は解明されていない。

1.7 部分還元 TiO_2 (TiO_{2-x})

TiO_2 を水素気流中、 $300-1000^\circ\text{C}$ で還元処理することによって部分還元 TiO_2 が得られる [36]. しかし、水素による TiO_2 還元処理は高温を要することから、近年ではより温和な条件での還元方法が検討されてきた. 例えば、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を還元剤に用いる方法では、 NaBH_4 溶液に TiO_2 粉末を分散させ、室温で攪拌することで部分還元 TiO_2 が得られる [84]. 水素や NaBH_4 など還元することで、 TiO_2 の表面には 3 価のチタン原子 (Ti^{3+}) と酸素欠陥が生成する (図 1-7) [36, 85, 86]. 表面近傍のチタンの還元が進むにつれて Ti^{3+} 種および酸素欠陥の量は増大し、試料の外観は白色から淡黄色、青灰色、暗青色、黒色へと変化する (図 1-8) [86].

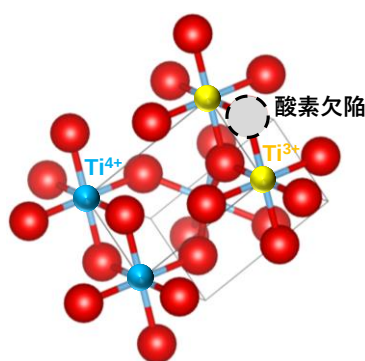


図 1-7 TiO_2 の還元に伴って生成する酸素欠陥および Ti^{3+} 種の模式図

(青 : Ti^{4+} 種, 緑 : Ti^{3+} 種, 赤 : 酸素原子) [86].

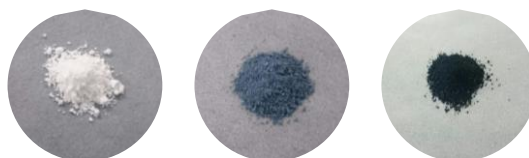


図 1-8 還元に伴う TiO_2 の外観の変化 [84].

還元によって生成した Ti^{3+} 種は伝導帯の直下に新たにドナー準位を形成する (図 1-9) [86, 87]. このドナー準位にトラップされた電子は熱エネルギーで容易に伝導帯へと再励起することが可能であり, それゆえ部分還元 TiO_2 は未処理の TiO_2 と比較して良好な電気伝導性を示す. さらに, バンドギャップがルチル相 TiO_2 およびアナタース相 TiO_2 と比較して狭窄し, 可視光照射下でも機能する光触媒であることが報告されている [36, 85, 86].

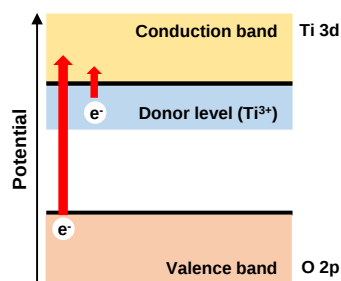


図 1-9 Ti^{3+} の生成によるドナー準位の形成 [86].

このように, 表面チタンの還元によって元の TiO_2 とは異なる電気・光学特性を示し, 担持貴金属との特異な相互作用を発現する部分還元 TiO_2 は, 光触媒, リチウムイオン電池および燃料電池用の電極材料, およびマイクロ波吸収材料などへの応用を目的とした研究開発が行われている [36]. しかし, 固体酸塩基触媒としての応用を指向し, 部分還元 TiO_2 の酸・塩基性質について詳細に検討した例は, 筆者の調べた限りにおいて H. Hattori らの報告例のみである [88-90]. Hattori らは TiO_2 を H_2 雰囲気中, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 程度で還元すると, Lewis 酸点として機能していた Ti^{4+} 種が Ti^{3+} 種へと還元され Lewis 酸点が消失し, 代わって塩基点が発現することを報告している. しかし, この表面チタンの還元に伴う酸・塩基性質の変化はあくまで現象論的な議論にとどまっており, 表面のチタン原子価の変化と酸・塩基性質との関係を詳細に調べ, 本質的に解明するには至っていない.

2. 本論文の目的と構成

本博士論文では、①結晶相（チタン原子価）を自在に制御することができる、②過度な粒子成長を抑制して微粒子を得ることができる、③チタン以外の金属元素が混在しない、この三つの条件を満たす新規な Magneli 相チタン酸化物の合成法を開発し、様々な Magneli 相チタン酸化物を合成することを第一の目的とした。新規合成法によって合成された Magneli 相チタン酸化物のチタン原子価と酸性質を詳細に調べ、チタン原子価が酸性質と触媒特性に与える影響の解明を第二の目的とした。

これら 2 つの研究を通じて Magneli 相チタン酸化物を新規な触媒材料として活用することを目指す。

本論文は全 5 章から構成されている。

第 1 章では研究の背景として TiO_2 および還元型チタン酸化物の概要を述べ、本研究の着想に至った経緯と研究目的を示した。

第 2 章では水素化チタン (TiH_2) を還元剤に用いて TiO_2 を還元する新規合成法による Magneli 相チタン酸化物の合成を行った。さらに、反応初期に発生するガスや結晶構造の変化から本合成法における Magneli 相チタン酸化物の生成過程を考察した。

第 3 章ではフルフラールとアルコールの反応をモデル反応に用い、 Ti_2O_3 の酸触媒特性を検討した。また、酸化還元処理によるチタン原子価の変化に伴う酸性質、触媒特性の変化から、粒子表面構造の変化について考察し、触媒活性点となる酸点の構造を推定した。

第 4 章では粒子表面のチタン原子の酸化・還元を利用した応用例として CO_2 の脱酸素反応に Ti_2O_3 を用い、触媒材料としての応用の拡大に向けた知見を得た。

第 5 章では本博士論文の結論および展望を述べた。

参考文献

- [1] M. Piumetti, S. Bensaid, D. Fino and N. Russo, *Catal. Struct. React.*, 2016, **1**, 177-173.
- [2] Y. Liu, J. Zhao and J. -M. Lee, *ChemCatChem*, 2018, **10**, 1499-1511.
- [3] Y. Mathieu, L. Tzanis, M. Soulard, J. Patarin, M. Vierling and M. Moliere, *Fuel Process. Technol.*, 2013, **114**, 81-100.
- [4] E. N. Vlasova, G. A. Bukhtiyarova, I. V. Deliy, P. V. Aleksandrov, A. A. Porsin, M. A. Panafidin, E. Y. Garasimov and V. I. Bukhtiyarov, *Catal. Today*, 2020, **357**, 526-533.
- [5] S. Bernal, G. Bianco, J. J. alvano, J. M. Gatica, J. A. Perez Omil and J. M. Pintado, *Top. Catal.*, 2004, **28**, 31-45.
- [6] S. Rood, S. Esava, A. Manigrasso and C. Bannister, *Proc. Inst. Mech. Eng. D*, 2020, **234**, 936-949.
- [7] L. F. Liotta, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2010, **100**, 403-412.
- [8] B. Bai, Q. Qiao, J. Li and J. Hao, *Chinese J. Catal.*, 2016, **37**, 102-122.
- [9] B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziolk and J. Nawrocki, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2003, **46**, 639-669.
- [10] B. Kasprzyk-Hordern, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004, **110**, 19-48.
- [11] J. Hirayama and Y. Kamiya, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 4985-4993.
- [12] M. Kobune, D. Takizawa, J. Nojima, R. Otomo and Y. Kamiya, *Catal. Today*, 2020, **352**, 204-211.
- [13] F. W. Clarke and H. S. Washington, *United States Geological Survey Professional paper 127*, 1924.
- [14] 小谷太郎, 宇宙で一番美しい周期表入門, 2007

- [15] Q. Chen and G. A. Thouas, *Mater. Sci. Eng. R*, 2015, **87**, 1-57.
- [16] 藤嶋昭, *光学*, 2000, **29**, 2-7.
- [17] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, 2003, **48**, 53-229.
- [18] X. Chen and S. S. Mao, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2891-2959.
- [19] NEDO プロジェクト「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」, ナノ材料リスク
評価書-二酸化チタン(TiO₂)-
- [20] X. Wang, Y. Zhao, K. Mølhave and H. Sun, *Nanomaterials*, 2017, **7**, 382.
- [21] M. T. Noman, M. A. Ashraf and A. Ali, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, **26**, 3262-
3291.
- [22] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**, 855-874.
- [23] U. Diebold and J. F. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 1322-1325.
- [24] 福井寛, *色材*, 1999, **72**, 633-639.
- [25] R. D. Smith, R. A. Bennett and M. Bowker, *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 035409.
- [26] C. L. Pang, R. Lindsay and G. Thornton, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 2328-2353.
- [27] C. L. Pang and G. Thornton, *Surf. Sci.*, 2009, **603**, 3255-3261.
- [28] C. M. Yim, C. L. Pang and G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 036806.
- [29] U. Diebold, S.-C. Li and M. Schmid, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2010, **61**, 129-148.
- [30] T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa, *J. Am. Chem.*
Soc., 1996, **118**, 8329-8335.
- [31] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hosono, T. Sekino and K. Niihara, *Langmuir*, 1998, **14**,
3160-3163.
- [32] K. I. Hadjiivanov and D. G. Klissurski, *Chem. Soc. Rev.*, 1996, 61-69.
- [33] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis and F. Berti, *Appl. Catal., B*, 1998, **18**, 1-36.
- [34] P. Granger and V. I. Parvulescu, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3155-3207.

- [35] R. Daghrir, P. Drogui and D. Robert, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 3581-3599.
- [36] X. Chen, L. Liu and F. Huang, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 1861-1885.
- [37] F. C. Walsh and R. G. A. Wills, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 6342-6351.
- [38] B. Xu, H. Y. Sohn, Y. Mohassab and Y. Lan, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 79706-79722.
- [39] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylensstierna and A. Magneli, *Acta. Chem. Scand.*, 1957, **11**, 1641-1652.
- [40] E. Stoyanov, F. Langenhorst and G. Steinle-Neumann, *Am. Mineral.*, 2007, **92**, 577-586.
- [41] M. Gu, Z. Wang, C. Wanga and J. Zheng, *Appl. Phys. Lett.*, 2017, **111**, 181603.
- [42] M. Radecka, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska and M. Rekas, *J. Power Sources*, 2007, **173**, 816-821.A
- [43] T. Ioroi, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Shiroma, N. Fujiwara and K. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**, B321-B326.
- [44] A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 253-278.
- [45] I. N. Martyanov, T. Berger, o. Diwald, S. Rodrigues and K. J. Klabunde, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2010, **212**, 135-141.
- [46] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu and S. S. Mao, *Science*, 2011, **331**, 746-749.
- [47] P. Lv, H. Sun, Y. Mu, S. Su, Y. Chen, H. Yao, D. Ding, Y. Ma, W. Fu and H. Yang, *Electrochim. Acta*, 2014, **146**, 186-193.
- [48] X. Zhao, X. Zhang, B. Zhao, F. Jia, D. Han, Y. Fan, L. Niu and A. Ivaska, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **525**, 146486.
- [49] N. Stem, E. F. Chinaglia and S. G. dos Santos Filho, *Mater. Sci. Eng. B*, 2011, **176**, 1190-1196.
- [50] A. Sinhamahapatra, J.-P. Jeon and J.-S. Yu, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 3539-3544.

- [51] M. Toyoda, T. Yano, B. Tryba, S. Mozia, T. Tsumura and M. Inagaki, *Appl. Catal. B*, 2009, **88**, 160-164.
- [52] S. Wang, X. Yang, Y. Wang, L. Liu, Y. Guo and H. Guo, *J. Solid State Chem.*, 2014, **213**, 98-103.
- [53] A. Sinhamahapatra, H.-Y. Lee, S. Shen, S. S. Mao and J.-S. Yu, *Appl. Catal. B*, 2018, **237**, 613-621.
- [54] L. Degiorgi, P. Wachter and C. Schlenker, *Physica B*, 1989, **161**, 341-345.
- [55] Y. Wang, Y. Qin, G. Li, Z. Cui and Z. Zhang, *J. Cryst. Growth*, 2005, **282**, 402-406.
- [56] H. Liu, W. Yang, Y. Ma and J. Yao, *Appl. Catal. A*, 2006, **299**, 218-223.
- [57] M. M. Abdel-Aziz, I. S. Yahia, L. A. Wahab, M. Hadel and M. A. Afifi, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**, 8163-8170.
- [58] M. Watanabe, W. Ueno and T. Hayashi, *J. Lumines.*, 2007, **122-123**, 393-395.
- [59] E. M. Assim, *J. Alloys Compd.*, 2008, **465**, 1-7.
- [60] E. M. Assim, *J. Alloys Compd.*, 2008, **463**, 55-61.
- [61] G. S. Chen, C. C. Lee, H. Niu, W. Huang, R. Jann and T. Schutte, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 8473-8478.
- [62] A. Teleki and S. E. Pratsinis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 3742-3747.
- [63] C.-N. Huang, J.-S. Bow, Y. Zheng, S.-Y. Chen, N. J. Ho and P. Shen, *Nanoscale Res. Lett.*, 2010, **5**, 972-985.
- [64] M. Uno, S. Nishimoto, Y. Kameshima and M. Miyake, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2013, **38**, 15049-15054.
- [65] L. R. Grabstanowicz, S. Gao, T. Li, R. M. Rickard, T. Rajh, D.-J. Liu and T. Xu, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 3884-3890.
- [66] X. Liu, S. Gao, H. Xu, Z. Lou, W. Wang, B. Huang and Y. Dai, *Nanoscale*, 2013, **5**,

1870-1875.

- [67] X. Liu, H. Xu, L. R. Grabstanowicz, S. Gao, Z. Lou, W. Wang, B. Huang, Y. Dai and T. Xu, *Catal. Today*, 2014, **225**, 80-89.
- [68] Q. Zhang, L. Wang, J. Feng, H. Xu and W. Yan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 23431.
- [69] Y. Liu, J. Wang, P. Yang and K. Matras-Postolek, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 61657.
- [70] L. H. Li, Z. X. Deng, J. X. Xiao and G. W. Yang, *Nanotechnology*, 2015, **26**, 255706.
- [71] X. Xin, T. Xu, J. Yin, L. Wang and C. Wang, *Appl. Catal. B*, 2015, **176-177**, 354-362.
- [72] G. Zhu, Y. Shan, T. Lin, W. Zhao, J. Xu, Z. Tian, H. Zhang, C. Zheng and F. Huang, *Nanoscale*, 2016, **8**, 4705-4712.
- [73] T. Matsuya, S. Morakul, Y. Otsuka, K. Ohnuma, M. Tagaya, S. Motozuka, Y. Miyashita and Y. Mutoh, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **448**, 529-538.
- [74] G. Zhang, J. Zou and X. Xu, *Adv. Sustainable Syst.*, 2018, **2**, 1700139.
- [75] B. Xu, D. Zhao, H. Y. Sohn, Y. Mohassab, B. Yang, Y. Lan and J. Yang, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 3929-3936.
- [76] M. Domaschke, X. Zhou, L. Wergen, S. Romeis, M. E. Miehl, K. Meyer, W. Peulert and P. Schmuki, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 3627-3632.
- [77] J. Chu, Y. Sun, X. Han, B. Zhang, Y. Du, B. Song and P. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 18475-18482.
- [78] M. Zimbone, G. Cacciato, M. Boutinguiza, A. Gulino, M. Cantarella, V. Privitera and M. G. Grimaldi, *Catal. Today*, 2019, **321-322**, 146-157.
- [79] M. M. A. Sinthiya, N. Kumaresan, K. Ramamurthi and K. Sethuraman, *Bull. Mater. Sci.*, 2019, **42**, 127.
- [80] M. Xu, A. Zada, R. Yan, H. Li, N. Sun and Y. Qu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020,

22, 4526-4532.

- [81] D. Zhao, B. Xu, J. Yang, J. Wu, W. Zhai, B. Yang and M. Liu, *Langmuir*, 2020, **36**, 3853-3861.
- [82] T. Ioroi and K. Yasuda, *J. Power Sources*, 2020, **450**, 227656.
- [83] X. Mao, F. Yuan, A. Zhou and W. jing, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2018, **26**, 1978-1984.
- [84] M. Zhang, Q. Pei, W. Chen, L. Liu, T. He and P. Chen, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 4306-4311.
- [85] X. Pan, M.-Q. Yang, X. Fu, N. Zhang and Y.-J. Xu, *Nanoscale*, 2013, **5**, 3601-3614.
- [86] F. Amano, M. Nakata, A. Yamamoto and T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 6467-6474.
- [87] C. D. Valentin, G. Pacchioni and A. Selloni, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 20543-20552.
- [88] 長谷川貞夫, 河口武夫, *日本化学雑誌*, 1971, **92**, 389-392.
- [89] T. Tanaka, H. Kumagai, H. Hattori, M. Kudo and S. Hasegawa, *J. Catal.*, 1991, **127**, 221-226.
- [90] H. Hattori, *J. Jpn. Pet. Inst.*, 2004, **47**, 67-81.

第 2 章

水素化チタンを還元剤に用いた
Magneli 相チタン酸化物の合成

1. 緒言

従来 Magneli 相チタン酸化物の合成では水素 (H_2) などの還元性ガスや、アルミニウム (Al) やジルコニウム (Zr) などの酸素親和性の高い金属、または炭素を還元剤に用いて TiO_2 を還元することによって合成されてきた。近年ではポリビニルアルコール (Polyvinyl alcohol : PVA) などの高分子化合物や、水素化カルシウム (CaH_2) などの金属水素化物を還元剤に用いた新たな合成法も報告された。これまでに主に報告されている Magneli 相チタン酸化物の合成の概要を表 2-1 にまとめた。

表 2-1 これまでに報告された主な Magneli 相チタン酸化物の合成の概要.

還元剤	反応	温度 / °C	粒子径 (比表面積)	結晶中に残存する副生成物	文献番号
還元性ガス	$\text{TiO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} + \text{H}_2\text{O}$	> 1000	> 1 μm (< 1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	なし	[1-44]
金属	$\text{TiO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} + \text{M}_x\text{O}_y$	> 1000	> 1 μm (< 1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	金属酸化物	[45-64]
炭素	$\text{TiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} + \text{Ti}_x\text{O}_y\text{C}_z + \text{CO}_x$	> 1000	> 1 μm (< 1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	メタルオキシカーバイド ($\text{Ti}_x\text{O}_y\text{C}_z$)	[65-87]
高分子化合物	$\text{TiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}@\text{C} + \text{Ti}_x\text{O}_y\text{C}_z + \text{CO}_x$	ca. 1000	~ 20 nm (> 80 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	メタルオキシカーバイド, 炭素化合物	[88-98]
金属水素化物	$\text{TiO}_2 + \text{MH}_2 \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} + \text{M}_x\text{O}_y + \text{H}_2$	< 500	~ 50 nm	金属酸化物	[99-106]

これまでに報告されている Magneli 相チタン酸化物の合成では、水素 (H_2) などの還元性ガスや [1-44], アルミニウム (Al) やジルコニウム (Zr) などの酸素親和性の高い金属 [45-64], 炭素 [65-87], が TiO_2 の還元剤に用いられている. しかし, これらの反応では, 一般に $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温を要し, 高温処理による生成物の過度な粒子成長が進行してしまうため, 表面積の大きい Magneli 相チタン酸化物の微粒子は合成できない. 従来合成法によって合成された Magneli 相チタン酸化物の表面積は極端に小さく, 触媒反応などの主に粒子表面で起こる化学反応に対する Magneli 相チタン酸化物の化学的特性を調べる上で大きな妨げになっていた.

また, 従来合成法では還元剤に由来する不純物が生成物中に残ってしまう問題もあった. 例えば, 炭素粉末を還元剤に用いた場合には, 生成物中へのチタンの炭化物や炭酸塩の混在が避けられない. Al や Zr のような金属を還元剤に用いた場合には, 還元剤由来の金属酸化物が混在し, 合成後に生成物を十分に精製しなければ純粋な Magneli 相チタン酸化物が得られない [45-87]. この不純物の存在もまた, Magneli 相チタン酸化物そのものの特性を正しく評価することの妨げになっていた. 金属チタン (Ti) を還元剤に用いることによって, チタン以外の金属酸化物が生成物中に混在することは避けられるが, その際には高温処理が必要であり, 高温処理による生成物の過度な粒子成長を避けられない点は変わらない [53-64]. Magneli 相チタン酸化物の粒子表面の化学的特性を利用した機能を創出するためには, 従来合成法が抱えているこれらの問題を解決し, 不純物を含まずに表面積の大きい Magneli 相チタン酸化物を合成する方法を開発しなければならない.

近年, Magneli 相チタン酸化物の微粒子を得るための合成法として, ポリビニルアルコール (Polyvinyl alcohol : PVA) などの高分子化合物や [88-98], 水素化カルシウム (CaH_2) などの金属水素化物を還元剤に用いた新たな合成法が報告された

[99-106]. Tominaka らは CaH_2 を還元剤に用い、 TiO_2 と CaH_2 の混合粉末を 350°C で 15 days 熱処理することによって粒子径 50 nm 以下の Ti_2O_3 ナノ粒子を合成できることを報告した [99].

また, Kageyama らは金属 Zr を還元剤に用いて TiO_2 モノリスを還元することにより, Magneli 相チタン酸化物を合成した [46]. この合成方法では TiO_2/Zr モル比や合成温度を最適化することにより, 様々な結晶相を有する Magneli 相チタン酸化物が合成可能である. このように有用な Magneli 相チタン酸化物の合成法が報告されているが, 生成物中にチタン以外の金属の酸化物などの不純物が混在してしまうという問題が従来法と同様に内在している. 還元剤由来の金属酸化物や炭素化合物を除去して純粋な Magneli 相チタン酸化物を得るためには, 合成後の生成物の精製が不可欠である. また, 単一の合成方法において, 異なる結晶相の Magneli 相チタン酸化物を作り分けた報告例は, これまでにほとんどない.

ここまでに述べたように従来合成法に内在した問題は Magneli 相チタン酸化物の粒子表面の化学的特性を調べることを妨げ, その応用の範囲を電気的特性や光学的特性などバルクの特性を利用した用途に限定した. Magneli 相チタン酸化物のさらなる応用範囲の拡大のためには, 粒子表面のチタン原子価の変化に伴う, 酸・塩基性質などの化学的特性の変化を系統的に調べ, 解明することが不可欠である. そのためには,

- 1) 生成物の結晶相 (チタン原子価) を自在に制御できる
- 2) 生成物の過度な粒子成長を抑制して微粒子を得られる
- 3) チタン以外の金属元素が生成物中に混在しない

この 3 つの条件を満たす Magneli 相チタン酸化物の新しい合成法を開発しなければならない.

本章では，新規な還元剤として水素化チタン (TiH_2) を用いた固相反応によって TiO_2 を還元することにより，上記(1)–(3)を満たす Magneli 相チタン酸化物の合成法を確立することを目的とした．

2. 実験

2.1 TiH_2 を還元剤に用いた Magneli 相チタン酸化物の合成

表 2-2 に用いた TiO_2 と TiH_2 の物性をまとめた．任意のモル比の TiO_2 と TiH_2 をメノウ乳鉢で 30 min 摩砕混合して前駆体（以下，合成前駆体と呼ぶ）を得た．

表 2-2 Magneli 相チタン酸化物の合成に用いた TiO_2 および TiH_2 .

試料	メーカー	結晶相	粒子径
TiO_2	堺化学工業株式会社	ルチル	16 nm
	テイカ株式会社	アナターズ	< 30 nm
	(参照触媒 JRC-TIO-13)		
TiH_2	Alfa Aesar	-	1-3 μm

合成前駆体を石英管に充填し，真空排気下，400 °C - 700 °C で加熱した（図 2-1）．昇温速度は 10 °C min⁻¹ とし，目的温度に到達した時を 0 h として任意の時間（0.5 h – 72 h），加熱した．その後，真空排気下で室温まで降温し，石英管から生成物を取り出した．

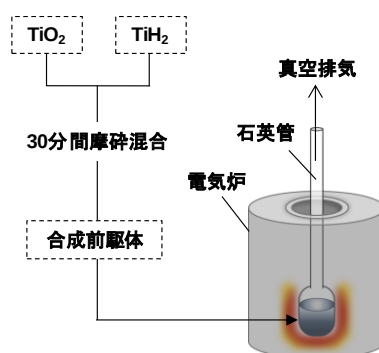


図 2-1 Magneli 相チタン酸化物合成の概略図．

2.2 従来法による Magneli 相チタン酸化物の合成

比較試料として市販の Ti_2O_3 （高純度化学研究所， $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-com}$ と呼ぶ）および H_2 もしくは PVA を還元剤に用いて TiO_2 を還元する従来法により，Magneli 相チタン酸化物の一種である Ti_4O_7 を合成した [3, 88].

H_2 を還元剤に用いた方法ではルチル相 TiO_2 を石英管に充填し H_2 ガスを 15 mL min^{-1} の流速で流通させながら $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ で 6 h 加熱した（図 2-2） [3].

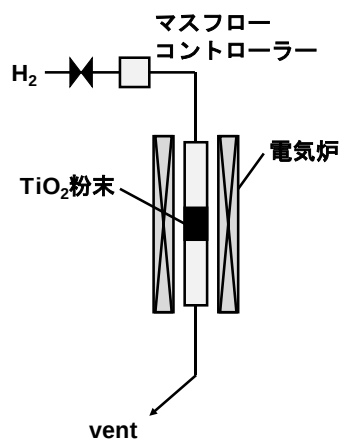


図 2-2 水素還元装置の概略図.

PVA を還元剤に用いた方法では，あらかじめ $250 \text{ }\mu\text{m}$ 以下に篩い分けた PVA 粉末（富士フイルム和光純薬株式会社，試薬特級，平均重合度 1500-1800）を，ルチル相 TiO_2 と 6:4 となるように混合し，石英管に充填して He を 15 mL min^{-1} で流通させながら $900 \text{ }^\circ\text{C}$ で 5 h 加熱した [88]. これらの方法で得られた Ti_4O_7 を，それぞれ $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-H}_2$ および $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-PVA}$ と表記する.

2.3 Magneli 相チタン酸化物の生成機構の検討

TiH₂ を還元剤に用いた Magneli 相チタン酸化物の生成メカニズムを解明するために、He 気流中で合成実験を行って合成中に発生する気体を分析した。実験は石英管の下流に四重極形質量分析計 (Quadrupole Mass Spectrometer: Q-MS) を接続した固定床流通式反応装置を用いて行った (図 2-3)。合成前駆体 (TiO₂ / TiH₂ = 2) を石英管に充填し、室温で He (20 mL min⁻¹) を 30 min 流通して石英管内をパージした。その後、He 流通下で 600 °C まで昇温し (10 °C min⁻¹)、600 °C に到達後 60 min 保持した。加熱過程で発生した H₂, H₂O および O₂ はそれぞれ m/z = 2, 18 および 32 でモニターした。合成前駆体に代えて単味の TiO₂ または TiH₂ を用いて同様の実験を行った。石英管に充填した TiO₂ または TiH₂ の量は合成前駆体中の TiO₂ または TiH₂ の量と同量とした。加熱前後の試料の結晶構造は XRD を用いて確認した。

合成前駆体 (TiO₂ / TiH₂ = 2) を 600 °C で異なる時間加熱した試料を調製し、XRD を用いて結晶構造の時間変化を追跡した。この実験では異なる時間で加熱した試料は、それぞれ異なるバッチで合成した。

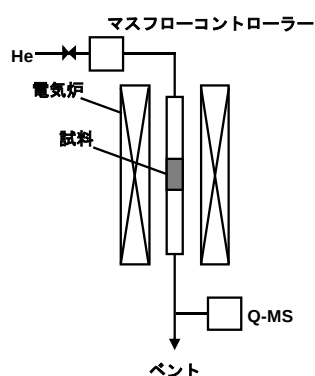


図 2-3 Q-MS を用いた He 流通下、加熱処理中に発生する
気体分析装置の概略図。

2.4 キャラクターゼーション

合成した試料の XRD パターンは，デスクトップ X 線回折装置 Miniflex（株式会社リガク）を用いて測定した．試料はメノウ乳鉢で 1 min 摩砕した後に測定に供した．測定条件を表 2-3 に示す．

表 2-3 XRD パターンの測定条件．

X 線源	CuK α	走査軸	$2\theta/\theta$
X 線出力	30 kV, 15 mA	走査範囲 / °	10-90
測定方法	Fixed Time	ステップ幅 / °	0.02

合成した試料の粒子形態は，電界放出形走査型電子顕微鏡（S-4800，日立ハイテクノロジーズ株式会社）および電界放出形透過型電子顕微鏡（JEM-2100F，日本電子株式会社）を用いて観察した．SEM 観察は，試料台に貼り付けたカーボンテープ上に試料を付着させ，イオンスパッタ装置（E-1030，日立ハイテクノロジーズ株式会社）を用いて 120 sec 白金コーティングを施した後に行った．加速電圧と加速電流はそれぞれ 5.0 kV，10 mA とした．TEM 観察は，銅グリッド上に載せた試料を用いて加速電圧 200 kV で行った．

合成した試料の窒素吸脱着等温線は全自動吸着測定装置（BELSORP-mini，マイクロトラック・ベル株式会社）を用いて 77 K で測定した．試料の前処理は N₂ 流通下，300 °C で 1 h 行った．得られた窒素吸着等温線を BET 法で解析して比表面積を算出した．

熱重量-示差熱分析 (Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis: TG-DTA) は差動型示差熱天秤 (Thermo PlusTG8120, 株式会社リガク) を用いて行った. Pt パンに約 10 mg の試料を入れ, 空気気流中で室温から 1000 °C まで 10 °C min⁻¹ で昇温し, TG-DTA プロファイルを得た. 昇温過程で試料の酸化に伴う質量増加が観測された. 3 節で詳細に説明するが, Magneli 相チタン酸化物は空气中 1000 °C で加熱すると TiO₂ へと完全に酸化された. このことから TG-DTA プロファイルの質量増加量が試料の酸化のみによると仮定し, 次の式を用いて測定前の試料に含まれる Ti の平均原子価 (Ti_{ave}) を算出した.

$$\text{Ti}_{\text{ave}} = \frac{2 \times \{2 \times W_f/79.87 - (W_f - W_i)/16.00\}}{W_f/79.87}$$

上式の W_i および W_f は TG-DTA 測定前および測定後の試料の質量をそれぞれ表す.

3. 結果と考察

3.1 TiH_2 を還元剤に用いた固相合成による Ti_2O_3 ナノ粒子の合成

本節では TiH_2 を還元剤に用いた固相合成による Magneli 相チタン酸化物の一種である Ti_2O_3 ナノ粒子の合成について述べる.

$\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ モル比が 1, 2, 3 の合成前駆体を $700\text{ }^\circ\text{C}$ で 72 h 加熱して得られた生成物の XRD パターンを図 2-4 に示す.

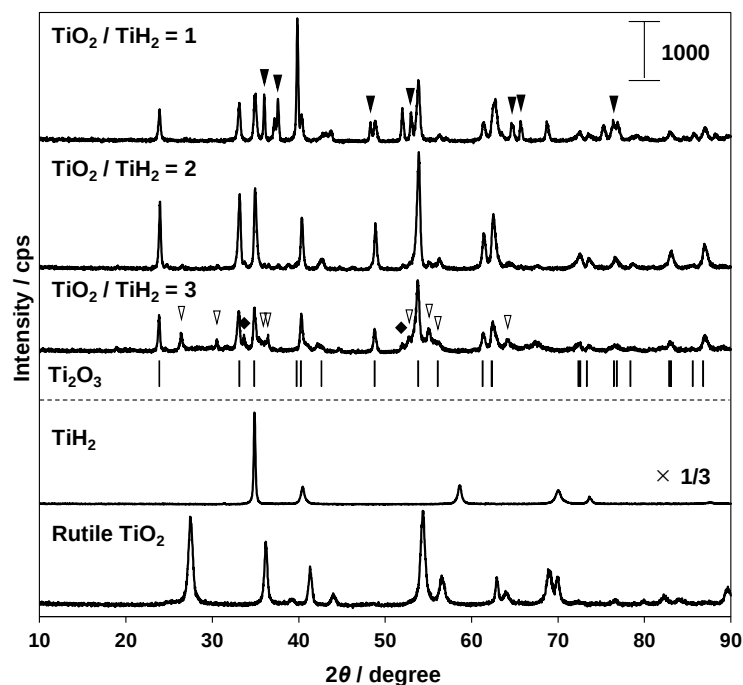
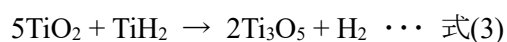
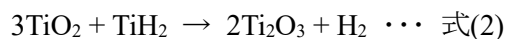


図 2-4 異なる $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ モル比の合成前駆体を加熱して得られた生成物の

XRD パターン (▼ : TiO , ◆ : Ti_3O_5 , ▽ : Ti_4O_7).

原料 TiO_2 : ルチル相 TiO_2 , $700\text{ }^\circ\text{C}$, 72 h.

TiH₂ を用いて TiO₂ を還元する固相反応では TiO₂/TiH₂ モル比に応じて以下の式のように反応が進行すると推測される.



TiO₂/TiH₂ モル比によらず, いずれの合成前駆体からも菱面体晶 Ti₂O₃ (JCPDS#43-1033) を主結晶相とする生成物が得られた. 式(2)のように反応が進んだ場合には TiO₂/TiH₂ = 3 の合成前駆体からは Ti₂O₃ が単相で得られるはずであるが, 実際には Ti₃O₅ や Ti₄O₇ といった 4 価のチタン原子が含まれる Magneli 相チタン酸化物が Ti₂O₃ に混在した. つまり, 式(2)で示される以外の反応が進行して TiH₂ が消費され, TiO₂ の還元は十分に進行しなかったといえる. TiH₂ を増やして TiO₂/TiH₂ = 2 で合成を行うと Ti₂O₃ がほぼ単相で得られた. さらに TiH₂ を増やして本来は TiO が単相で得られるはず (式(1)) の TiO₂/TiH₂ = 1 で合成を行ったところ, 得られた生成物の主結晶相は Ti₂O₃ であり, Ti²⁺ の TiO が混在した. これらの結果より TiH₂ を用いた固相反応で Ti₂O₃ を単相で得るには, 還元剤である TiH₂ を化学量論量よりも過剰に加える必要がある. この理由は後で詳しく述べる.

原料の TiO₂ をルチル相 TiO₂ からアナタース相 TiO₂ に変えて, 先ほどと同じ条件で合成した生成物の XRD パターンを図 2-5 に示す.

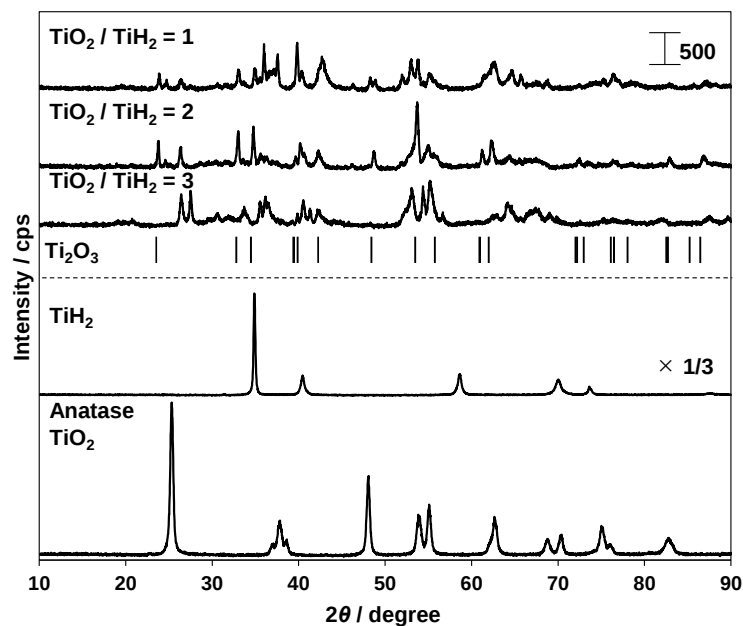


図 2-5 アナタース相 TiO_2 を用いて異なる $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ モル比の合成前駆体を加熱して得られた生成物の XRD パターン.

原料 TiO_2 : アナタース相 TiO_2 , 700 °C, 72 h.

$\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ モル比によらず複数の結晶相のチタン酸化物が混在しており, 特定の Magneli 相チタン酸化物を単相で得ることはできなかった.

次に, Ti_2O_3 がほぼ単相で得られたルチル相 TiO_2 を原料に用い, $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 2$ の合成前駆体を用いて加熱温度の影響を調べた. 図 2-6 に得られた生成物の XRD パターンを示す. なお, 加熱時間は 24 h とした. この実験において 550, 600, 700 °C で加熱して得られた Ti_2O_3 を, それぞれ以降 $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TH550}$, -TH600 , -TH700 と表記する.

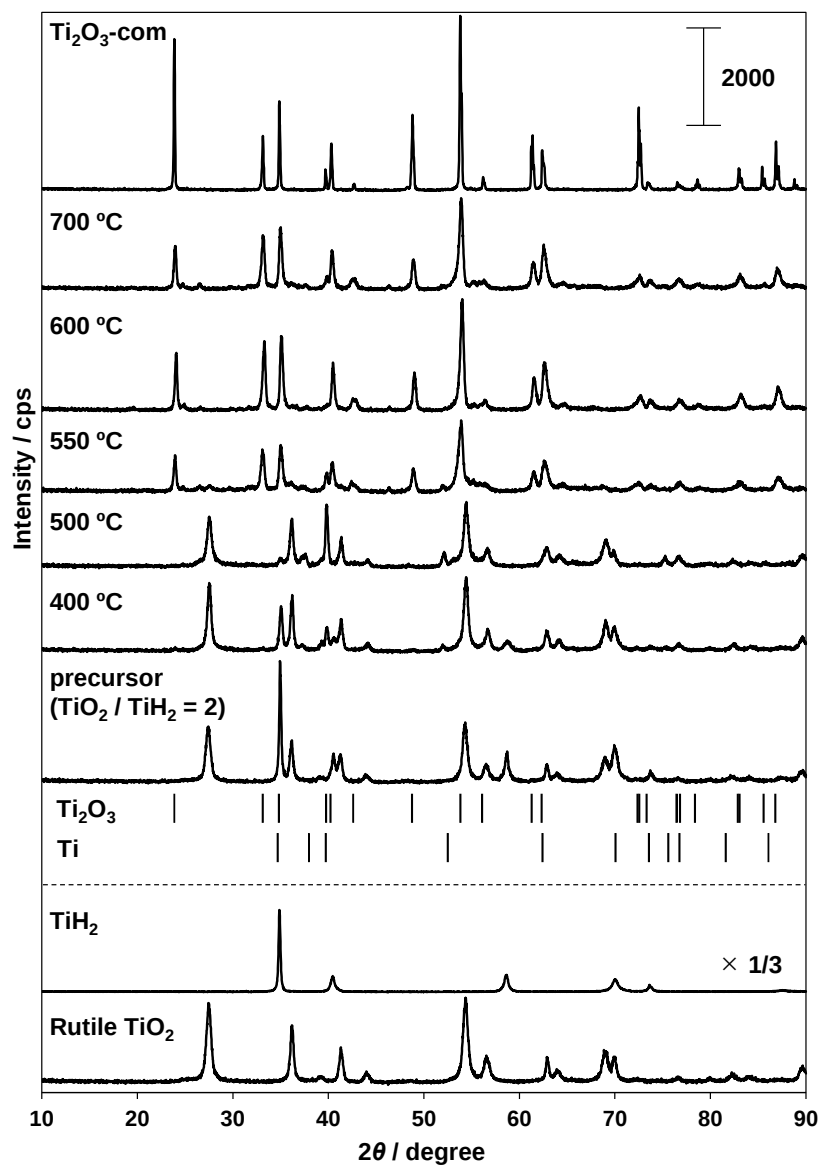


図 2-6 $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 2$ の合成前駆体を異なる温度で 24 h 加熱して得られた生成物の XRD パターン. 原料 TiO_2 : ルチル相 TiO_2 ; 550 °C のみ 30 h, $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-com}$ は市販 Ti_2O_3 .

400 °C の加熱で得られた生成物には原料の TiO_2 と TiH_2 の回折線が観測された。このとき、合成前駆体と比べて TiH_2 の回折強度はやや低下していた。500 °C の加熱で得られた生成物では TiH_2 の回折線は消失し、代わって金属 Ti の回折線が現れた。500 °C の加熱後も生成物中には TiO_2 が残存しており、その回折線強度は合成前駆体のそれとほぼ同じであった。しかし、加熱温度を 550 °C に上昇させると TiO_2 の回折線は消失し、 Ti_2O_3 がほぼ単相で生成した。また、この時金属 Ti の回折線も消失した。加熱温度を 600 °C, 700 °C と上昇させると Ti_2O_3 に帰属される回折線がシャープになった。このことは高温加熱によって Ti_2O_3 の結晶子サイズが増大したことを示唆している。 Ti_2O_3 以外の結晶相は、600 °C 以上で加熱しても生成しなかった。つまり、 TiH_2 を還元剤に用いた固相合成では 550 °C 以上で Ti_2O_3 をほぼ単相で得ることができる。緒言で述べたように、チタン以外の金属や金属水素化物を還元剤に用いた固相合成では生成物へのチタン以外の金属酸化物の混在を避けられない。一方、 TiH_2 を還元剤に用いた本合成法では TiO_2 と TiH_2 の 2 種のチタン化合物が Magneli 相チタン酸化物の原料であり、原理的に純粋なチタン酸化物が得られる。また、副生成物は TiH_2 の分解によって発生する H_2 のみであると推測され、従来合成法と比較して原子効率の高い優れた Magneli 相チタン酸化物の合成法である。

$\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TH550}$ の回折線の強度は $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-com}$ と比べて弱く、かつ回折線はブロードであることから $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TH550}$ の結晶子サイズが $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-com}$ のそれと比べて小さいと推測される。実際、両者の SEM 像 (図 2-7) を比較すると $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TH550}$ は粒子径が 70 nm 程度の均一な球状微粒子であったのに対し、 $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-com}$ は数十 μm の塊状粒子であった。

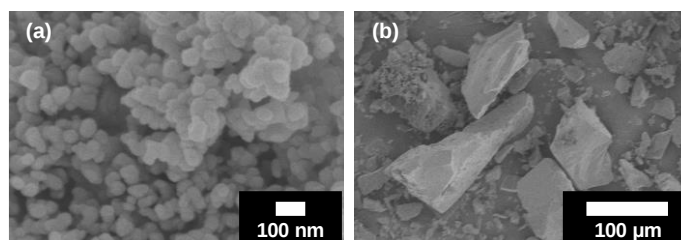


図 2-7 (a) Ti_2O_3 -TH550 および(b) Ti_2O_3 -com の SEM 像.

SEM で観測された Ti_2O_3 -TH550 の球状微粒子は TEM によっても確認された (図 2-8 (a)). Ti_2O_3 -TH550 の高倍率の TEM 像には, 規則的な格子縞が観測されたことから, Ti_2O_3 -TH550 の微粒子は高い結晶性を有していることが示された (図 2-8 (b)). この格子縞の間隔は 0.372 nm であり, 菱面体晶 Ti_2O_3 の(012)面の格子面間隔 (0.373 nm) とよく一致した.

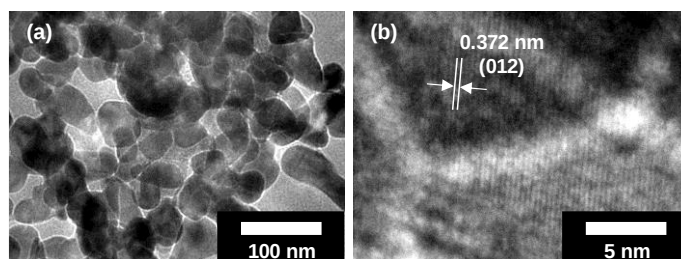


図 2-8 Ti_2O_3 -TH550 の TEM 像. (a) 低倍率, (b) 高倍率.

$\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TH550}$ と $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-com}$ の窒素吸着等温線を図 2-9 に示す。 $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TH550}$ は $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-com}$ と比較して著しく大きな吸着量を示した。BET 法で求めた $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TH550}$ の比表面積は $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、この値は $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-com}$ の比表面積 ($< 0.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) と比較して非常に大きな値であった。

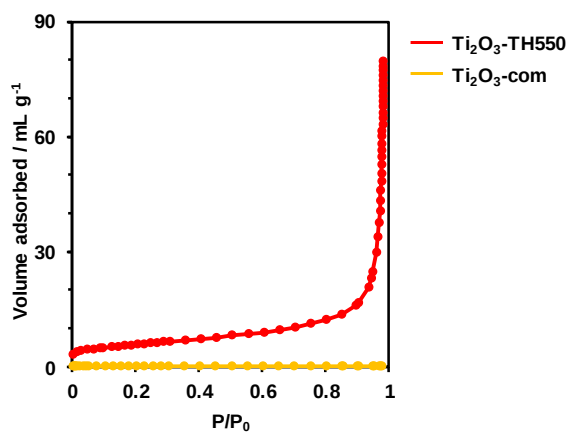


図 2-9 $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TH550}$ および $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-com}$ の窒素吸着等温線.

空气中で測定した Ti_2O_3 -TH550 の TG-DTA プロファイルを図 2-10 に示す. $200\text{ }^\circ\text{C}$ までにわずかな重量減少がみられたが, これは吸着水の脱離によるものである. $200 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ で重量増加が観測され, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上でほぼ一定となった. 別の実験において Ti_2O_3 -TH550 を空气中 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ で 1 h 焼成したところ, TiO_2 にまで完全に酸化されていた (図 2-11). このことから, TG-DTA プロファイルに見られた重量増加は Ti_2O_3 -TH550 から TiO_2 への酸化に伴うものであるといえる. この重量増加から Ti_2O_3 -TH550 のチタン平均原子価を見積もったところ 3.08 であり, Ti_2O_3 の組成から計算されるチタン原子価 (3.00) とほぼ一致した.

以上より, TiH_2 を還元剤に用いた固相反応によって TiO_2 を還元することで, 従来法と比べて表面積の大きい Ti_2O_3 ナノ粒子を合成することに成功した.

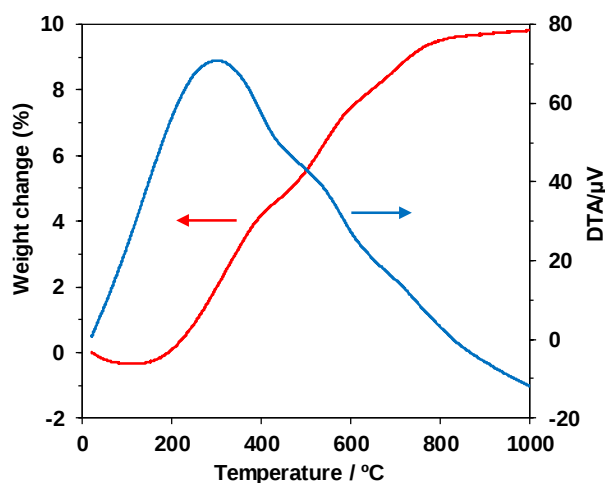


図 2-10 空气中で測定した Ti_2O_3 -TH550 の TG-DTA プロファイル.

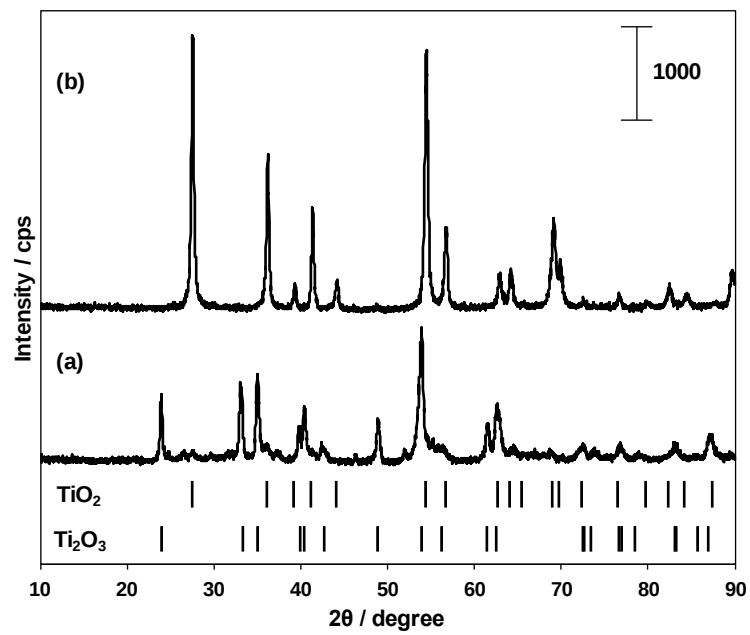


図 2-11 (a) Ti₂O₃-TH550, (b) Ti₂O₃-TH550 を空气中, 1000 °C で 1 h 焼成した試料の XRD パターン.

3.2 TiH_2 を還元剤に用いた固相合成による Ti_2O_3 の生成機構

本節では、 TiH_2 を還元剤に用いた固相合成による Ti_2O_3 ナノ粒子の生成機構について考察する。

初めに、ルチル相 TiO_2 と TiH_2 を混合した $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 2$ の合成前駆体を 600°C で異なる時間加熱して得られた生成物の経時変化を調べた (図 2-12)。

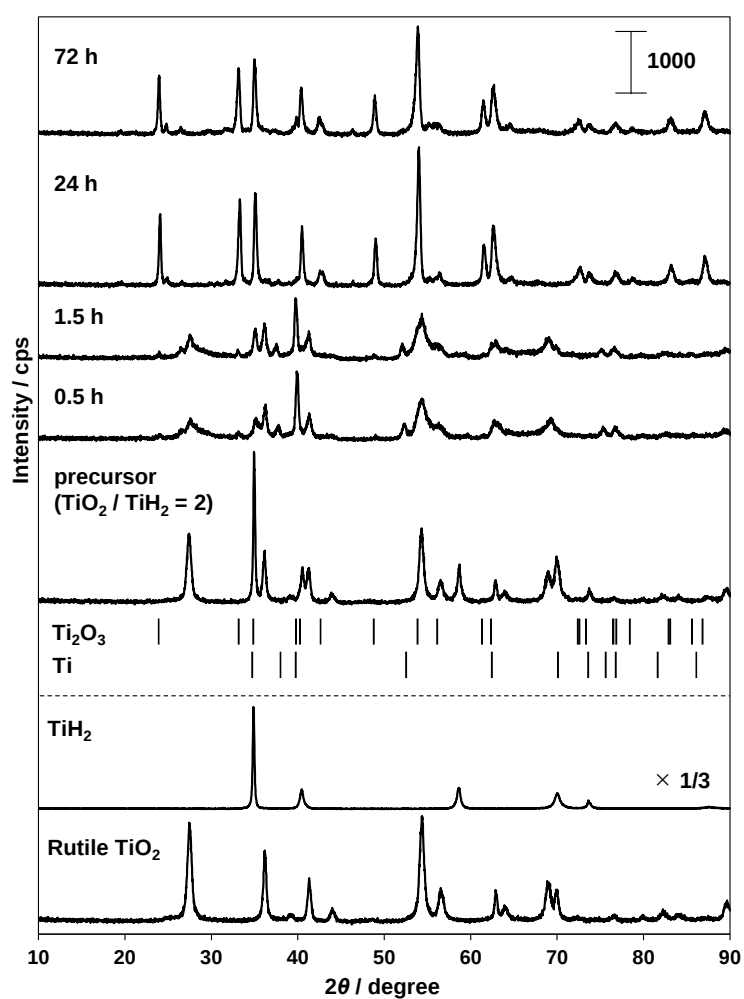


図 2-12 $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 2$ の合成前駆体を 600°C で異なる時間加熱して得られた生成物の XRD パターン。

合成前駆体には TiO_2 と TiH_2 の回折線のみが観測されたが、加熱時間 0.5 h 後には TiH_2 の回折線は消失し、代わって金属 Ti の回折線が現れた。 TiO_2 の回折線の強度は低下したものの引き続き観測された。加熱時間 1.5 h 後においても金属 Ti と TiO_2 の回折線が観測された。さらに加熱時間を 24 h まで延長したところ金属 Ti と TiO_2 の回折線は消失し、代わって Ti_2O_3 の回折線のみが観測された。72 h まで加熱時間を延長しても XRD パターンに大きな変化は見られなかった。これらの結果は、 TiH_2 と TiO_2 の固相反応において合成の初期段階で TiH_2 が分解して金属 Ti が生成し、これが還元剤として TiO_2 と反応して Ti_2O_3 が生成することを示唆した。

このことをより詳細に調べるために、合成途中に発生する気体を分析した。これまでは合成前駆体を排気しながら加熱していたが、合成過程で発生する気体を Q-MS を使って分析するために、加熱を He 気流中で行うこととした。そこで、まずは He 気流中でも Ti_2O_3 が生成することを確認した。図 2-13 に $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 2$ の合成前駆体を He 気流中、700 °C で 24 h 加熱して得られた生成物の XRD パターンを示す。 He 気流中で合成した試料では 26.4°付近に Ti_4O_7 由来の回折線がみられたが、主相は真空排気下と同様に Ti_2O_3 であった。つまり、 He 気流中においても真空排気下と同じ反応が進行し、 Ti_2O_3 が生成していると推測される。

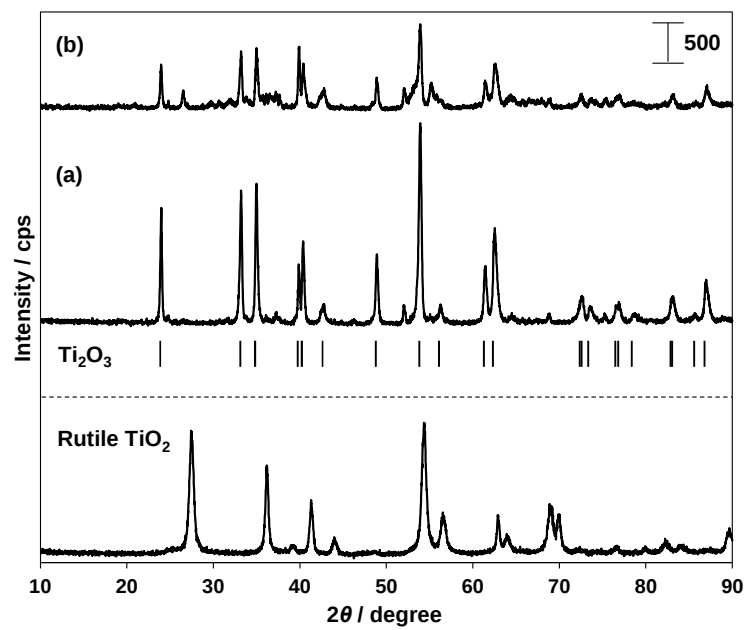


図 2-13 (a) 真空排気下および(b) He 気流中で合成した Ti_2O_3 の XRD パターン.

($\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 2$, 700 °C, 24 h)

合成初期で起きている反応を追跡するために、合成前駆体 ($\text{TiO}_2/\text{TiH}_2=2$) を He 気流中 600 °C で 1 h 加熱し、生成するガスと加熱前後の結晶構造の変化を調べた (図 2-14, 15). また、加熱に伴う粒子形態の変化を SEM 観察によって追跡した (図 2-16). 比較のため、単味の TiO_2 と TiH_2 を使って同様の実験を行った.

単味の TiO_2 を He 気流中で加熱すると、元のルチル相を維持したまま回折線はシャープかつ強度が強くなった (図 2-15 (a)). 600 °C への温度上昇の途中で H_2O の生成がみとめられたことから (図 2-14 (b)), 水酸基の脱水縮合が進んだと推測した. 単味の TiH_2 を加熱すると 400 °C - 500 °C で H_2 を放出した (図 2-14 (a)). また、この反応によって金属 Ti が生成した (図 2-15 (b)). 加熱前の TiH_2 は 5 μm 程度の粗大な塊状粒子であったのに対し、加熱後は小さいサイズの粒子へと変化した (図 2-16 (b), (e)). これらの結果から、 TiH_2 は 500 °C 程度までに加熱される途中で H_2 を放出しながら小さいサイズの金属 Ti へと分解する (式(4)).



合成前駆体 ($\text{TiO}_2/\text{TiH}_2=2$) を加熱すると、 TiO_2 に帰属される回折線の強度が低下し、 TiH_2 に帰属される回折線が消失した (図 2-15 (c)). 同時に金属 Ti に帰属される回折線が現れた. 合成前駆体の加熱過程においても H_2 の発生がみとめられたが (図 2-14 (a)), これは TiH_2 の分解によると考えられる. このようにして生成した金属 Ti が TiO_2 と反応することによって Magneli 相チタン酸化物が生成すると推測される. 合成前駆体は微粒子が凝集して形成された 5 μm 程度の粗大な二次粒子であり、これは塊状 TiH_2 の粒子の表面を TiO_2 の微粒子が覆って形成されたものであると推測した (図 2-16 (c)). この合成前駆体は加熱後も凝集体の状態を保ったが、加熱前と比較して個々の凝集体の粒子サイズは小さくなった (図 2-16

(d). これらは TiH_2 が加熱によって分解して生成した金属 Ti の周囲を TiO_2 が覆って形成されたものであり、 TiH_2 を単独で加熱した際にも元の TiH_2 より小粒子サイズの粒子が観測されたこととも矛盾しない (図 2-16 (e)). これらの結果より、 Ti_2O_3 ナノ粒子は反応中に生成した金属 Ti と TiO_2 との反応を経て生成すると推測した.

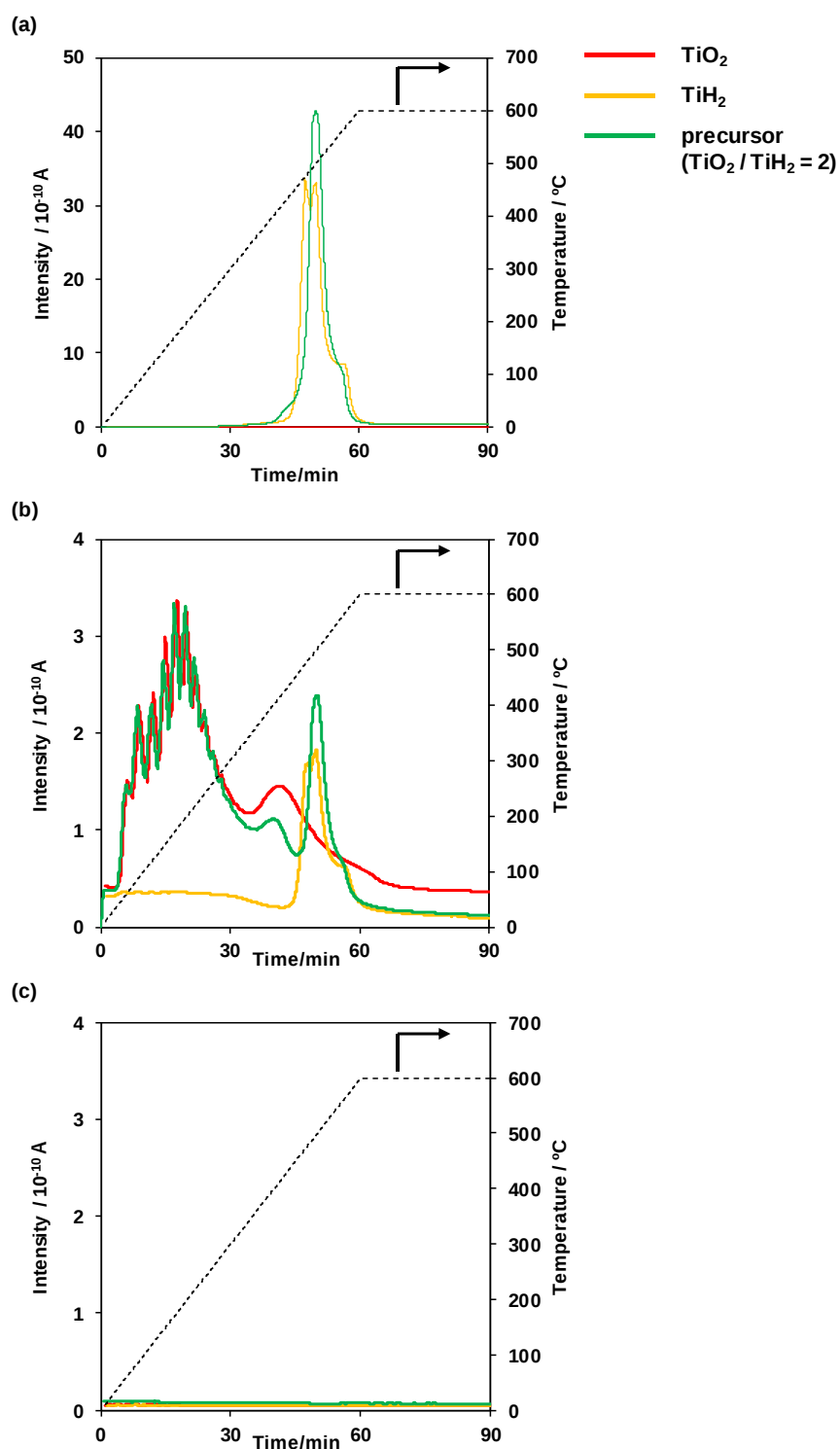


図 2-14 He 気流中で 600 $^{\circ}\text{C}$ まで TiO_2 , TiH_2 および合成前駆体を加熱した際に生成するガスの分析結果. (a) H_2 ($m/z=2$), (b) H_2O ($m/z=18$) および (c) O_2 ($m/z=32$).

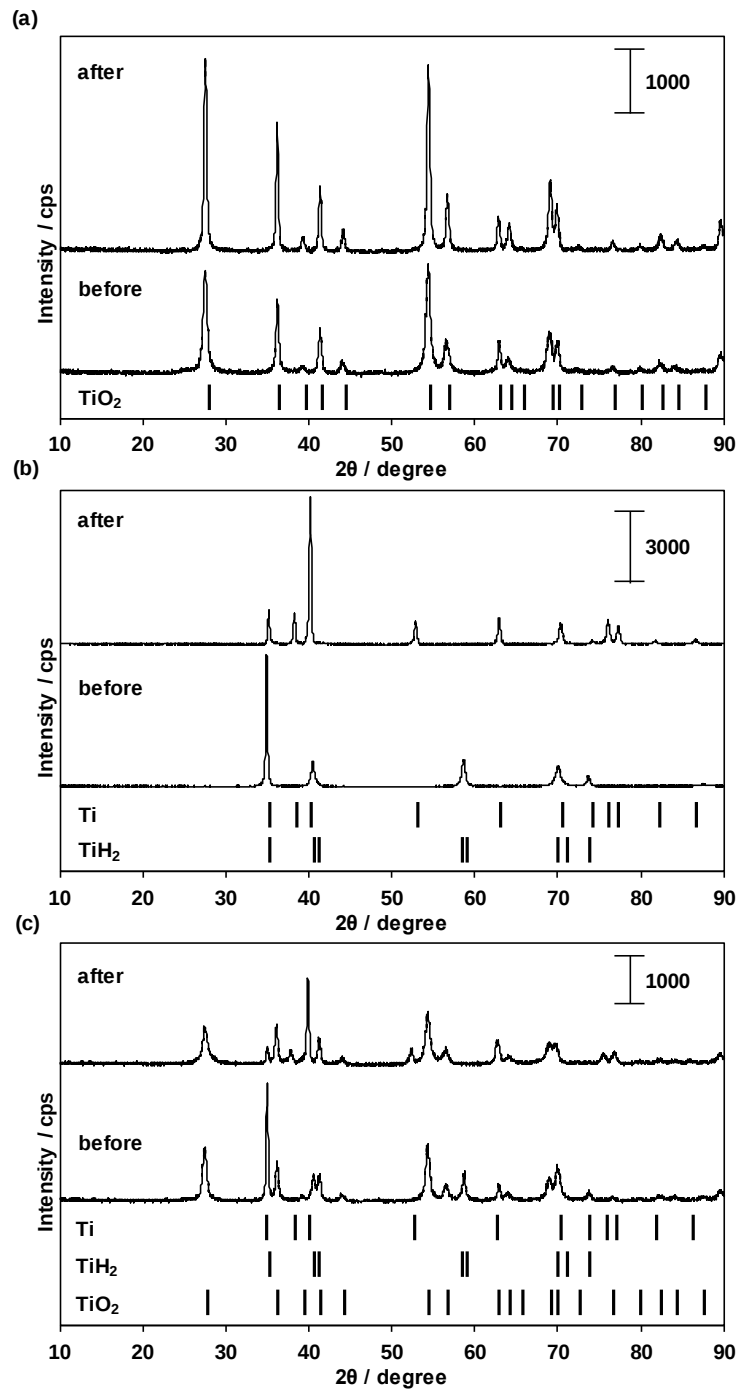


図 2-15 加熱前後の(a) TiO_2 , (b) TiH_2 および(c) 合成前駆体 ($\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 2$) の XRD パターン (加熱条件は図 2-12 と同様).

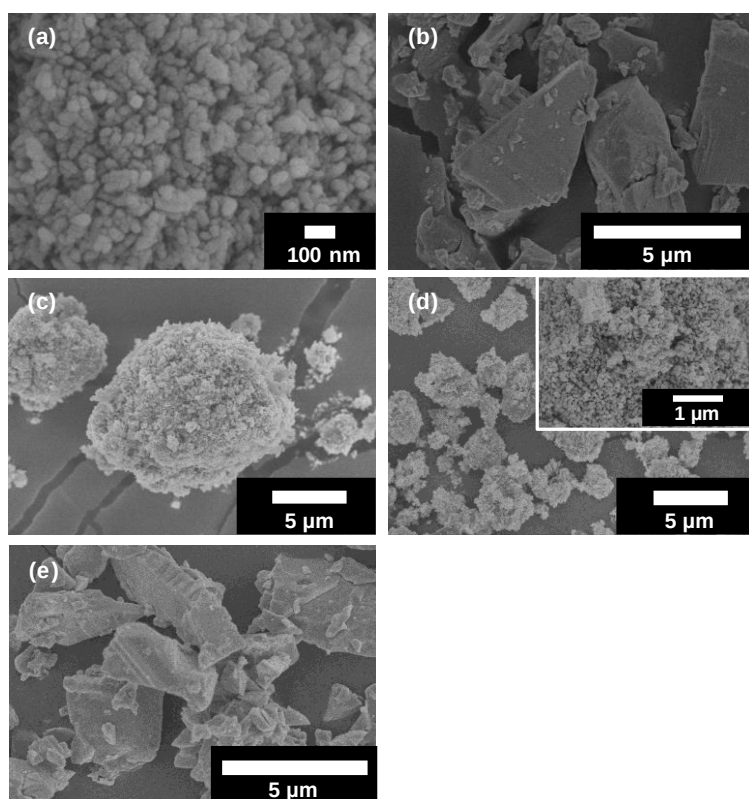


図 2-16 (a) TiO_2 , (b) TiH_2 , (c) 合成前駆体 ($\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 2$),
(d) 加熱後の合成前駆体 ($\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 2$) および(e) 加熱後の TiH_2 の SEM 像.

TiH₂が分解する際に発生する H₂ および TiH₂ から生成する金属 Ti の役割についてさらに詳細に理解するため、H₂ および市販の金属 Ti 粉末を還元剤に用いて 600 °C で TiO₂ を還元すると、TiO₂ がどのように変化するのかを調べた (図 2-17)。

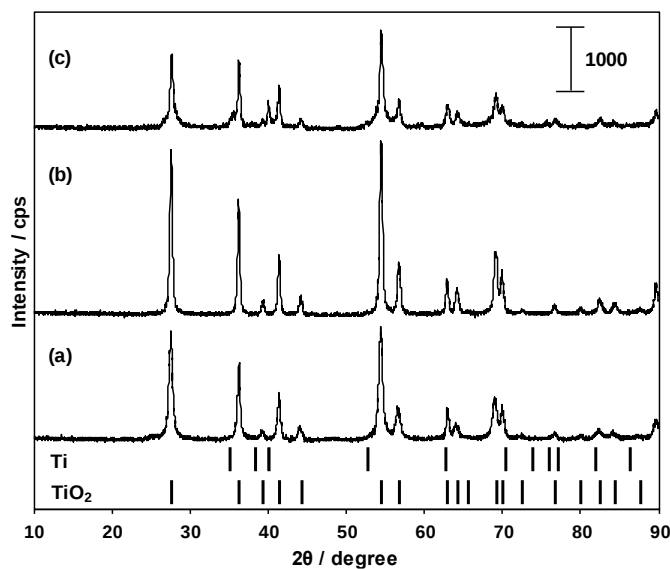
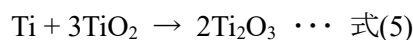


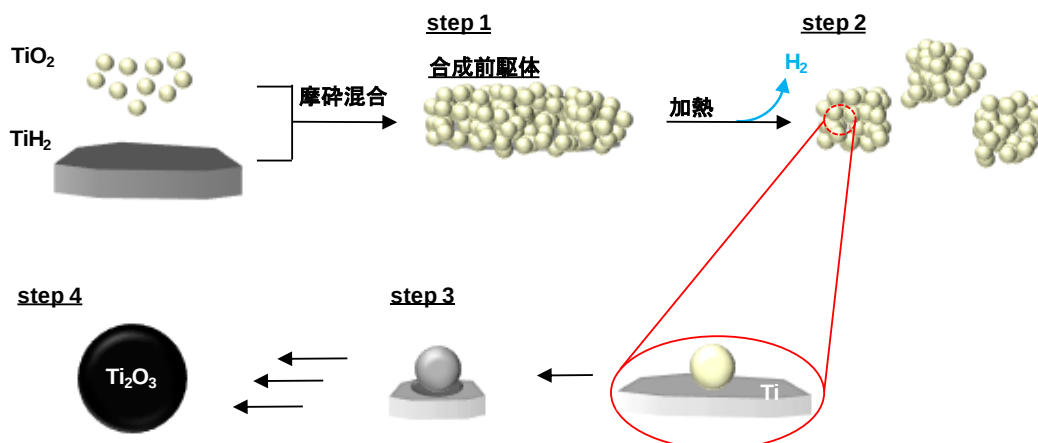
図 2-17 (a) ルチル相 TiO₂, (b) H₂ で還元した TiO₂ (600 °C, 5 h) および (c) 市販金属 Ti 粉末で還元した TiO₂ (TiO₂/Ti = 2, 600 °C, 24 h, 真空排気下) の XRD パターン.

H₂ 気流中、600 °C で TiO₂ を加熱してもルチル相 TiO₂ が維持され、Magneli 相チタン酸化物の生成は全くみられなかった (図 2-17 (b)). このことから、合成過程で TiH₂ の分解によって発生する H₂ は TiO₂ の還元剤としては機能しないことが示された. 市販の金属 Ti 粉末と TiO₂ の物理混合物を真空排気下、600 °C で加熱しても金属 Ti および TiO₂ の回折線に大きな変化はみられなかった (図 2-17 (c)). 一般に、金属 Ti は空気曝露によってその表面に不動態膜を形成し、これを除去するためには 900 °C 以上で還元しなければならない. この事は裏を返せば、不動態膜を形成していない金属 Ti は極めて高い還元力を有しているともいえる. 今回使

用した市販の金属 Ti 粉末は表面が不働態化されていたため、600 °C では還元が十分に進行しなかったと考えられる。高温処理によって TiO₂ 表面の不働態膜を除去することにより、金属 Ti は TiO₂ を還元し、Magneli 相チタン酸化物が生成することはすでに知られている [17, 55]。これらの結果から、不働態化した金属 Ti はそのままでは TiO₂ を還元するための還元剤として機能しないが、本合成法のように TiH₂ を合成系内で分解して金属 Ti を生成すると、その金属 Ti はその極めて高い反応性によって TiO₂ を還元し、Magneli 相チタン酸化物が生成すると考えられる (式(5))。TiO₂ と TiH₂ の合成前駆体を真空排気下で加熱して Ti₂O₃ を得るためには最低でも 550 °C 以上の温度を要するが (図 2-6)、これよりも低温では TiO₂ の表面のみが金属 Ti によって還元されており、それゆえバルクの構造は変化していないと推測される。



これまでの結果から推測した TiO₂ と TiH₂ の反応によって Ti₂O₃ が生成するまでのメカニズムをスキーム 2-1 に示す。TiO₂ と TiH₂ を摩砕混合することで得られた合成前駆体は、TiH₂ の大きな粒子の表面を TiO₂ の小さな粒子が覆った凝集体である (step1)。この凝集体を 500 °C に加熱すると TiH₂ は H₂ を放出しながら金属 Ti へと分解し、その凝集体は小粒子の凝集体へと変化する (step2)。この過程で生成した金属 Ti は比較的低温でも TiO₂ の酸素と反応し、Magneli 相チタン酸化物 (Ti_nO_{2n-1}, n ≥ 3) が生成する (step3)。最後にチタン原子が step3 で生成した Ti_nO_{2n-1} 中へと拡散してバルクの還元が進行し、Ti₂O₃ ナノ粒子が生成すると推測した (step4)。



スキーム 2-1 TiO₂ と TiH₂ の固相反応による Ti₂O₃ の推定生成メカニズム.

先にも述べたが式(2)の反応が進行するとすれば Ti₂O₃ は TiO₂/TiH₂ モル比 = 3 の時に単相で得られるはずである. しかし実際には TiO₂/TiH₂ モル比 = 2 で Ti₂O₃ が単相で生成し, TiH₂ を化学量論量よりも過剰に要した. この原因として加熱過程で TiO₂ 表面の水酸基が縮合して H₂O が生成し, これが酸化剤となって TiH₂ から発生した金属 Ti の一部が酸化され, 金属 Ti の一部が TiO₂ を還元すること以外に消費されてしまうと考えた (式(6)).

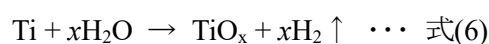
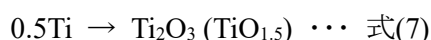


図 2-14 (b)に示されるように, 合成前駆体 (TiO₂/TiH₂ = 2) を加熱した際に生成する H₂O の量は, TiO₂ および TiH₂ を単独で加熱した際に生成する H₂O を合わせたよりも少なかった. また, この加熱で生成する H₂ の量は TiO₂ および TiH₂ を単独で加熱した際に生成する量を合わせたものよりも, 合成前駆体を加熱した際に生成する量の方が多かった (図 2-14 (a)). この合成前駆体を加熱した時に発生した余剰の H₂ は H₂O が Ti と反応することで生成したものであり, この時 O₂ の生

成は一切みとめられなかったことから酸素原子は生成物中に取り込まれたと推測した (図 2-14 (c)).

単相で Ti_2O_3 が得られた “ $2\text{TiO}_2 + \text{TiH}_2$ ” の化学量論比は “ $3\text{TiO}_2 + 1.5\text{TiH}_2$ ” と同等である. つまり $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ モル比 = 2 では $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 3$ で合成するときと比較して TiO_2 1 mol あたり 0.5 mol 分の TiH_2 (金属 Ti) を過剰に要している. この 0.5 mol 分の金属 Ti が H_2O によって酸化されて $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{TiO}_{1.5})$ が生成する反応を仮定する (式(7)).



1 mol の金属 Ti (47.87 g mol^{-1}) が酸化されて 1 mol の $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{TiO}_{1.5})$ (71.87 g mol^{-1}) が生成するとき, 質量は 24.00 g 増加する. 実際に原料となる金属 Ti は 0.5 mol 分であるため, 質量増加は 12.00 g ($24.00 \text{ g mol}^{-1} \times 0.5 \text{ mol}$) 分生じる. この質量増加は H_2O 由来の酸素によって金属 Ti が Ti_2O_3 まで酸化された量に相当する. 本来の化学量論比である 3TiO_2 に対するこの H_2O 由来の酸素量が占める割合は, $(12 \text{ g mol}^{-1} / (3 \times 79.87 \text{ g mol}^{-1})) \times 100 = 5.01 \%$ となる. つまり, 合成系内に 5.01 % 分の余剰な酸素源 (H_2O) が存在した時, TiO_2 と TiH_2 の反応によって Ti_2O_3 が生成する反応の化学量論比は $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 3$ から 2 へと変化することを意味する. 空气中で測定した TiO_2 の TG-DTA プロファイルでは 600°C までに 4.6% 程度の質量減少がみられ, この質量減少は表面吸着水の脱離および水酸基の縮合による脱水に起因すると考えられる (図 2-18). この TiO_2 から発生した H_2O の量は, 0.5 当量の Ti を酸化するために必要な H_2O の量とよく一致していた. このことから, TiH_2 を還元剤に用いた Magneli 相チタン酸化物合成では加熱過程で TiO_2 から発生する H_2O によって TiH_2 (Ti) が消費され, 過剰の TiH_2 を要していると推測した.

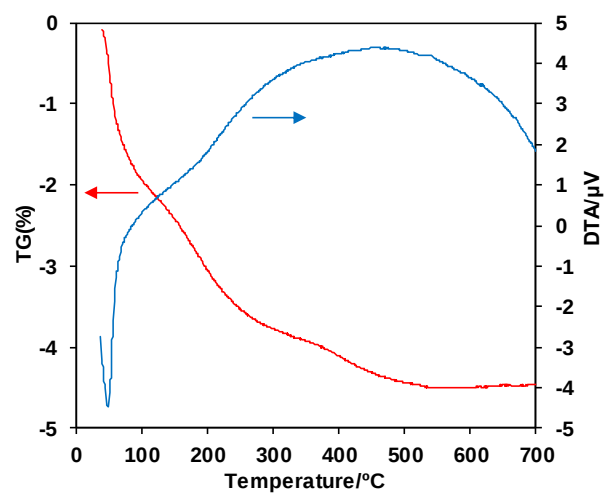


図 2-18 空気雰囲気中で測定した TiO_2 の TG-DTA プロファイル.

3.3 種々の Magneli 相チタン酸化物の自在合成

本節では TiH_2 を還元剤に用いた固相合成を使い，条件を検討することで種々の Magneli 相チタン酸化物を合成した結果を述べる．前節までに述べた Ti_2O_3 の合成では，合成前駆体の組成を $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 2$ としていたが，種々の Magneli 相チタン酸化物を合成するために $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ モル比を変化させて合成を行った．

$\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 3$ の合成前駆体を真空排気下， $600\text{ }^\circ\text{C}$ で 48 h 加熱することにより Ti_4O_7 を合成することに成功した ($\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-TH600}$) (図 2-19 (a))． H_2 および PVA を還元剤に用い既報に従って合成した Ti_4O_7 の XRD パターンを図 2-19 に示した [3, 88]．これらの Ti_4O_7 の SEM 像と空気中で測定した TG-DTA プロファイルを図 2-20 と図 2-21 に示す．

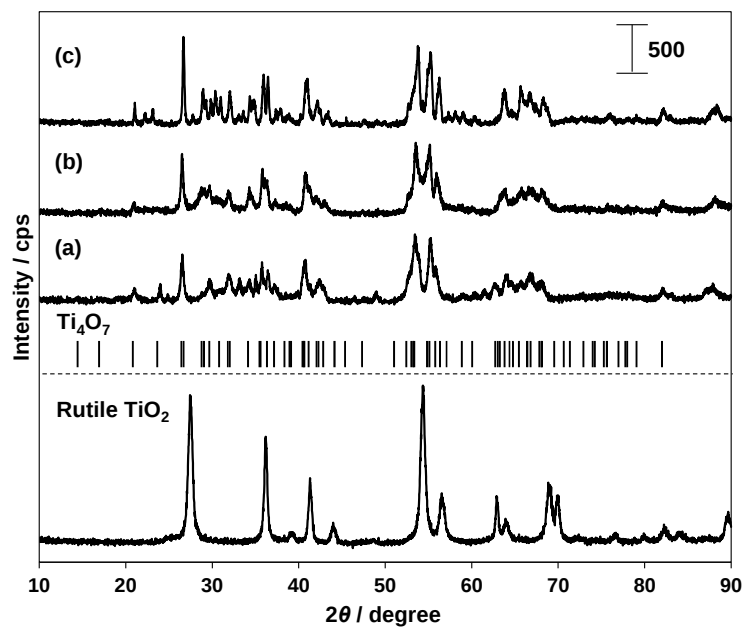


図 2-19 (a) Ti_2O_3 -TH600, (b) Ti_4O_7 -PVA および(c) Ti_4O_7 -H2 の XRD パターン.

(Ti_4O_7 -TH600 : $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ モル比 = 3, 600 °C, 24 h, 真空排気下 ;

Ti_4O_7 -PVA : TiO_2/PVA 重量比 = 6/4, 900 °C, 5 h, He 気流中 ;

Ti_4O_7 -H2 : ルチル相 TiO_2 を 1050 °C で 6 h 水素還元)

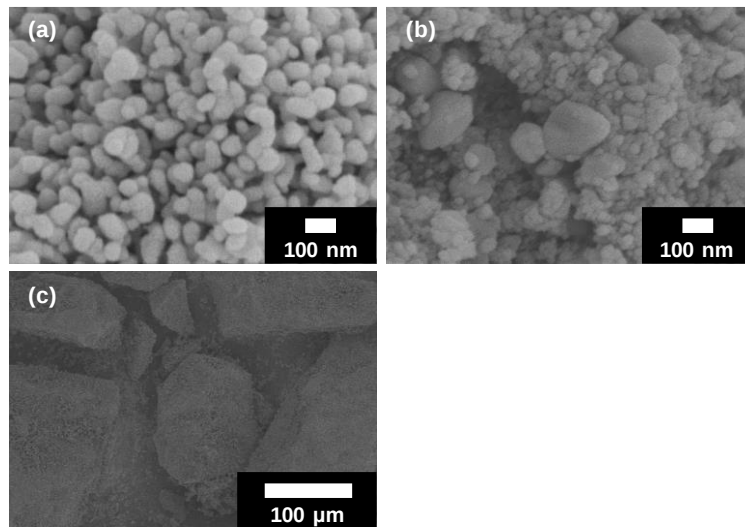


図 2-20 (a) Ti_2O_3 -TH600, (b) Ti_4O_7 -PVA および(c) Ti_4O_7 -H2 の SEM 像.

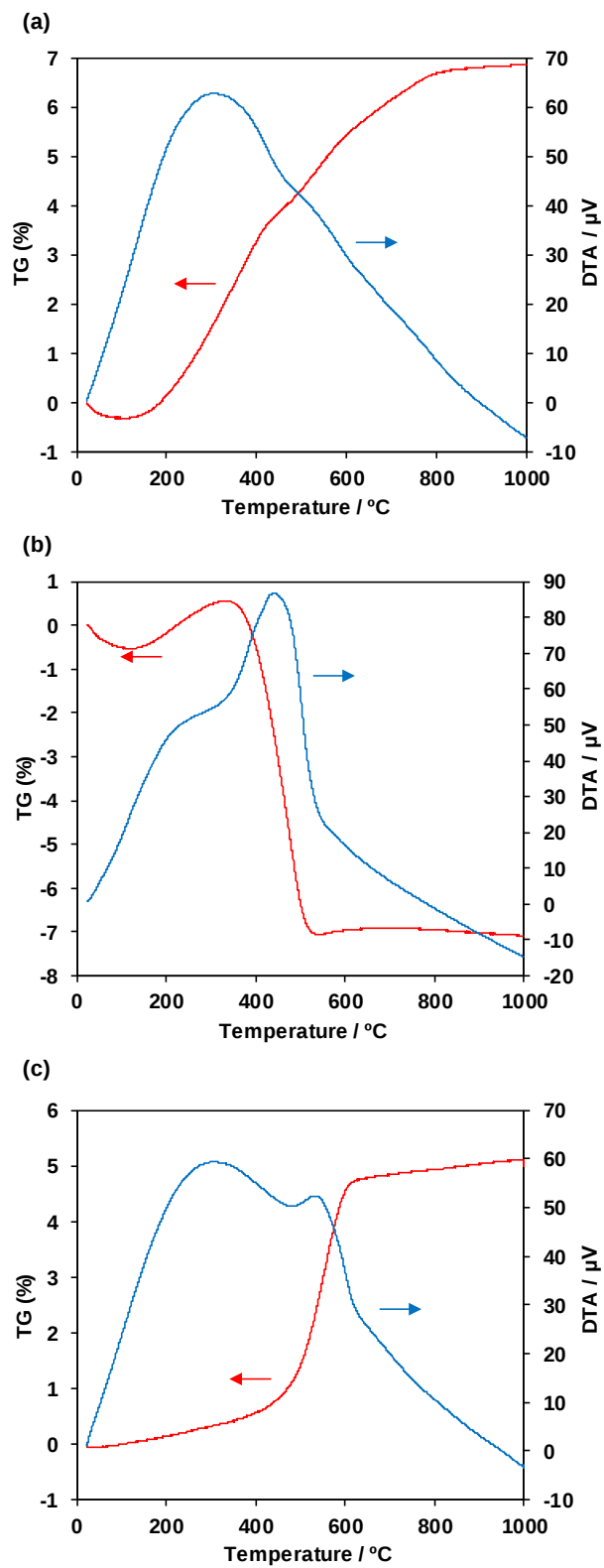


図 2-21 空気中で測定した(a) $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TH600}$, (b) $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-PVA}$ および(c) $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-H2}$ の

TG-DTA プロファイル.

いずれの Ti_4O_7 も XRD パターンは標準パターン (JCPDS#50-787) とよく一致した (図 2-19). 空気中で測定した TG-DTA プロファイル (図 2-21 (a), (c)) から見積もった Ti_4O_7 -TH600 および Ti_4O_7 -H2 のチタン平均原子価はそれぞれ 3.33 および 3.51 であった. これらの値は Ti_4O_7 の組成から計算されるチタン平均原子価 (3.50) とよく一致した. Ti_4O_7 -PVA は他の 2 つの試料とは異なり, TG-DTA プロファイルの 400 – 500 °C の温度範囲において発熱ピークを伴う急激な質量減少がみられた (図 2-21 (b)). この発熱ピークは還元剤である PVA が炭化して Ti_4O_7 表面に残存した炭素化合物の燃焼によるものであると推測される [88]. Ti_4O_7 -PVA においてはこの炭素化合物の燃焼に伴う質量減少と, Ti_4O_7 の酸化による質量増加が同時に起こるため TG-DTA プロファイルからチタン平均原子価を見積もることができなかった.

Ti_4O_7 -TH600 は粒子径 100 nm 程度の球状微粒子であったのに対し, Ti_4O_7 -H2 は粒子サイズ 100 μm 程度の塊状粒子であった. また Ti_4O_7 -PVA は粒子サイズにばらつきがみられ, 30-300 nm 程度の粒子であった (図 2-20). Ti_4O_7 -TH600 の比表面積は 19 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ であり, Ti_4O_7 -H2 (3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) と比較して大きな比表面積を有していた. H_2 はその反応性の低さゆえ, TiO_2 を還元するためには 1000 °C 以上の高温を要し, 生成物の粒子成長を避けることができない [3]. これに対して TiH_2 を還元剤に用いる合成法では 600 °C 程度と低温で Ti_4O_7 を合成できるため粒子成長を避けることができる. Ti_4O_7 -PVA の比表面積は 86 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ であり 3 つの試料の中でも著しく高い値を示した. PVA を還元剤に用いた合成法では粒子表面を炭素化合物が覆うことによって粒子成長を避けることができ, それゆえに比表面積の大きい Magneli 相チタン酸化物を合成することができる [88]. しかし, この Ti_4O_7 -PVA の表面を覆う炭素化合物を除去するために, 600 °C で 1 h 空気中で焼成したところ

結晶構造が TiO_2 へと変化した (図 2-22). すなわち PVA を還元剤に用いた合成法では純粋な Ti_4O_7 を得ることは困難である.

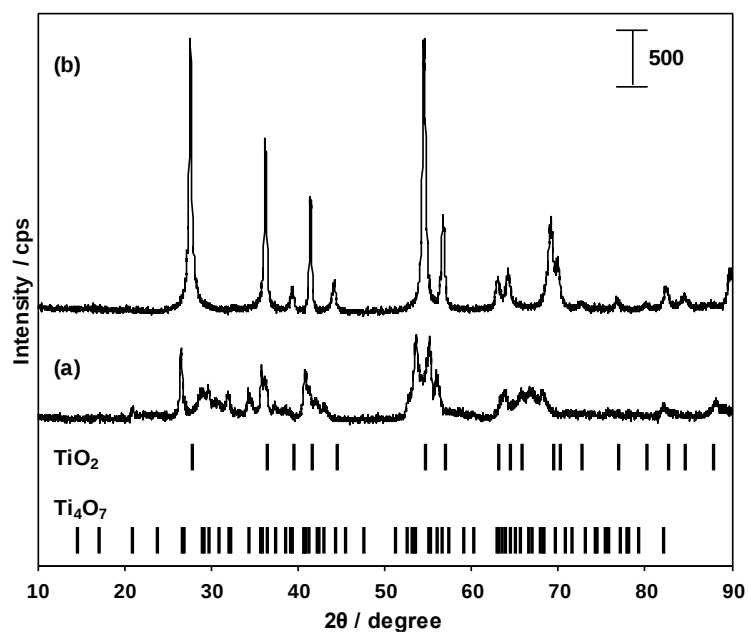


図 2-22 (a) Ti_4O_7 -PVA および(b) Ti_4O_7 -PVA を空气中 600 °C で 1 h 焼成した試料の XRD パターン.

$\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 2.75$ の合成前駆体を 600 – 700 °C で加熱することによって, Ti_4O_7 との混相ではあったものの Ti_3O_5 (JCPDS#40-806) を主結晶相とする生成物を得ることができた (図 2-23).

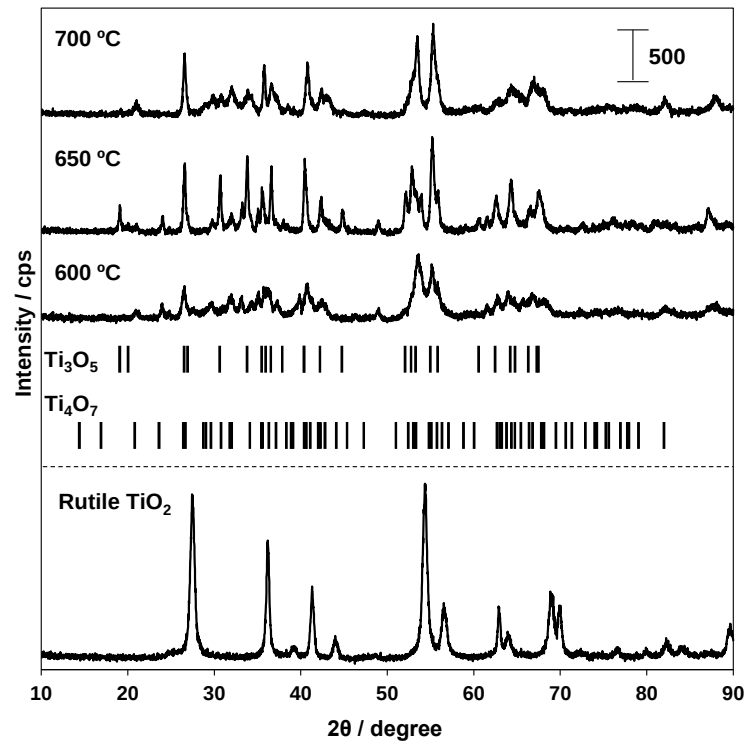


図 2-23 $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 2.75$ の合成前駆体を真空排気下，各温度で加熱した際の生成物の XRD パターン.

さらに $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 5$ の合成前駆体を 600°C で加熱することによって、 Ti_8O_{15} を合成することに成功した。これらの結果は、 TiH_2 を還元剤に用いた合成法では、 $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ モル比によって生成物の結晶相を制御できることを示している。また、生成物の比表面積は $20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ と従来法で合成された Magneli 相チタン酸化物と比較して大きかった。また、TG-DTA プロファイルから計算されたチタン平均原子価はいずれも結晶相から計算されるチタン平均原子価とよく一致した。

これまでに TiH_2 を還元剤に用いて合成した結晶相の異なる Magneli 相チタン酸化物の XRD パターンを図 2-24 にまとめて示す。また、これら各試料の物性を表 2-4 に示す。

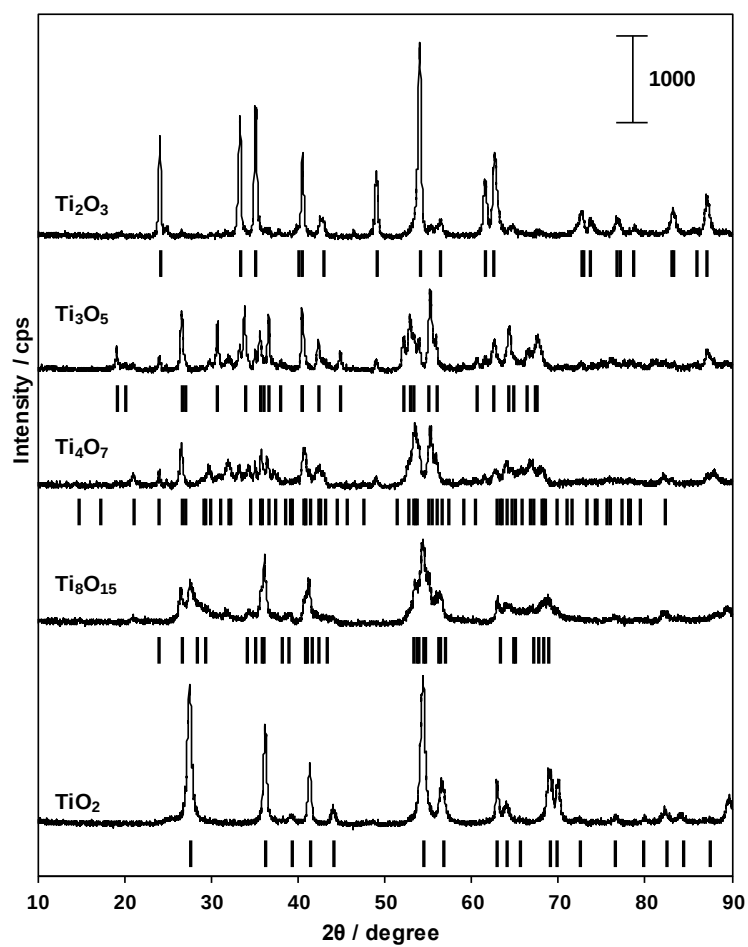


図 2-24 TiH_2 を還元剤に用いて合成した結晶相の異なる Magneli 相チタン酸化物の XRD パターン. 合成条件: Ti_2O_3 ($\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 2$, 600°C , 24 h), Ti_3O_5 ($\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 2.75$, 600°C , 24 h), Ti_4O_7 ($\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 3$, 600°C , 48 h), Ti_6O_{15} ($\text{TiO}_2/\text{TiH}_2 = 5$, 600°C , 72 h).

表 2-4 異なる結晶相の Magneli 相チタン酸化物の合成条件，比表面積および

チタン平均原子価．

試料	合成条件				$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{Ti}_{\text{ave}}^{\text{b}}$
	還元剤	$\text{TiO}_2 / \text{TiH}_2$	温度 / $^{\circ}\text{C}$	時間 / h		
Ti_2O_3 -TH550	TiH_2	2/1	550	30	21	3.08
Ti_2O_3 -TH600	TiH_2	2/1	600	24	14	3.00
Ti_2O_3 -TH700	TiH_2	2/1	700	24	10	2.95
Ti_2O_3 -com	-	-	-	-	< 0.1	2.93
Ti_3O_5 -TH600	TiH_2	2.75/1	600	24	21	3.26
Ti_3O_5 -TH650	TiH_2	2.75/1	650	24	12	3.27
Ti_3O_5 -TH700	TiH_2	2.75/1	700	24	10	3.34
Ti_4O_7 -TH600	TiH_2	3/1	600	48	19	3.43
Ti_4O_7 -PVA		40/60 ^c	900	5	86	-
Ti_4O_7 -H2			1050	6	3	3.51
Ti_8O_{15}	TiH_2	5/1	600	72	16	3.66
TiO_2	-	-	-	-	107	4.00
TiO_2 -cal ^d	-	-	-	-	35	4.00
TiH_2	-	-	-	-	3	2.08

^a 窒素吸着等温線を BET 法によって解析して算出した比表面積．^b 酸素吸蔵量より算出したチタン平均原子価．^c TiO_2 と PVA の重量比．^d TiO_2 を 600 $^{\circ}\text{C}$ で 5 h 空気中で焼成．

加熱温度を 600 °C に固定し， $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ モル比を 2 – 5 の間で変化させることで Ti_2O_3 ， Ti_3O_5 ， Ti_4O_7 ， Ti_8O_{15} の結晶相の異なる一連の Magneli 相チタン酸化物の合成に成功した．これらチタン酸化物の TG-DTA プロファイルから見積もられるチタン平均原子価は，それぞれの Magneli 相チタン酸化物の組成から計算されるチタン平均原子価とそれぞれよく一致した．合成された Magneli 相チタン酸化物の比表面積はおよそ $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度であり，従来法で合成されたものと比較して高比表面積の生成物が得られた．

4. 結論

TiH₂ を還元剤に用いた固相反応によって TiO₂ を還元することにより, 種々の Magneli 相チタン酸化物を合成した. TiH₂ を還元剤に用いた合成では合成前駆体の TiO₂/TiH₂ モル比を変更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, Ti₃O₅, Ti₄O₇ および Ti₈O₁₅ をほぼ単相で合成することに成功した. 特に TiO₂/TiH₂ = 2 の合成前駆体を従来合成法よりはるかに低温の 550 °C で 30 h 加熱することにより, 21 m² g⁻¹ (粒子径: ~70 nm) と比表面積の大きい Ti₂O₃ 微粒子を合成することに成功した. 本合成法における副生成物は還元剤である TiH₂ 由来の H₂ のみであり, 合成後に生成物の精製が不要である点で従来合成法と比較して簡便かつ高効率な合成法である.

TiH₂ を還元剤に用いる合成では, 加熱過程で TiH₂ は H₂ を放出しながら金属 Ti へと分解した. 合成系内で生成したこの金属 Ti が実質的な還元剤として TiO₂ を還元し, Magneli 相チタン酸化物が生成することを提案した.

参考文献

- [1] K. Kolbrecka and J. Przyluski, *Electrochim. Acta*, 1994, **39**, 1591-1595.
- [2] G. Zhang and O. Ostrovski, *Metall. Mater. Trans. B*, 2000, **31B**, 129-139.
- [3] T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S. Yamazaki and K. Yasuda, *Electrochem. Commun.*, 2005, **7**, 183-188.
- [4] M. Radecka, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska and M. Rekas, *J. Power Sources*, 2007, **173**, 816-821.A
- [5] W.-Q. Han, Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 203117.
- [6] T. Ioroi, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Shiroma, N. Fujiwara and K. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**, B321-B326.
- [7] S. Siracusano, V. Baglio, C. D'Urso, V. Antonucci and A. S. Arico, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 6292-6299.
- [8] X. Li, A. L. Zhu, W. Qu, H. Wang, R. Hui, L. Zhang and J. Zhang, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 5891-5898.
- [9] I. N. Martyanov, T. Berger, O. Diwald, S. Rodrigues and K. J. Klabunde, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2010, **212**, 135-141.
- [10] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu and S. S. Mao, *Science*, 2011, **331**, 746-749.
- [11] C. Tang, D. Zhou and Z. Zhang, *Mater. Lett.*, 2012, **79**, 42-44.
- [12] C. Yao, F. Li, X. Li and D. Xia, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 16560-16565.
- [13] M. Canillas, E. Chinarro, M. Carballo-Vila, J. R. Jurado and B. Moreno, *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**, 6459-6468.
- [14] P. Lv, H. Sun, Y. Mu, S. Su, Y. Chen, H. Yao, D. Ding, Y. Ma, W. Fu and H. Yang, *Electrochim. Acta*, 2014, **146**, 186-193.
- [15] X. Tao, J. Wang, Z. Ying, Q. Cai, G. Zheng, Y. Gan, H. Huang, Y. Xia, C. Liang, W.

- Zhang and Y. Cui, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 5288-5294.
- [16] P. Geng, J. Su, C. Miles, C. Comninellis and G. Chen, *Electrochim. Acta*, 2015, **153**, 316-324.A
- [17] C. He, S. Chang, Z. Huang, Q. Wang, A. Mei and P. K. Shen, *Nanoscale*, 2015, **7**, 2856-2861.
- [18] K. Tanaka, T. Nasu, Y. Miyamoto, N. Ozaki, S. Tanaka, T. Nagata, F. Hakoe, M. Yoshikiyo, K. Nakagawa, Y. Umeta, K. Imoto, H. Tokoro, A. Namai and S. Ohkoshi, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 653-657.
- [19] P. K. Shen, C. He, S. Chang, X. Huang and Z. Tian, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 14416-14423.
- [20] P. Geng and G. Chen, *J. Membrane Sci.*, 2016, **498**, 302-314.
- [21] S. You, B. Liu, Y. Gao, Y. Wang, C. Y. Tang, Y. Huang and N. Ren, *Electrochim. Acta*, 2016, **214**, 326-335.
- [22] H. Li, T. Zhou, S. Hu, Z. Su and Y. Yan, *Chem. Eng. J.*, 2017, **312**, 328-335.
- [23] M. Canillas, E. Chinarro, A. P. Pego and B. Moreno, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 10580-10583.
- [24] M. Yu, T. Saunders, S. Grasso, A. Mahajan, H. Zhang and M. J. Reece, *Scripta Mater.*, 2018, **146**, 241-245.
- [25] R. A. M. Esfahani, L. M. R. Gavidia, G. Garcia, E. Pastor and S. Specchia, *Renew. Energ.*, 2018, **120**, 209-219.
- [26] Y. Fan, X. Feng, W. Zhou, S. Murakami, K. Kikuchi, N. Nomura, L. Wang, W. Jiang and A. Kawasaki, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38**, 507-513.
- [27] Y. Jing, S. Almassi, S. Mehraeen, R. J. LeSuer and B. P. Chaplin, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 23828-23839.

- [28] J.-E. Won, D.-H. Kwak, S.-B. Han, H.-S. Park, J.-Y. Park, K.-B. Ma, D.-H. Kim and K.-W. Park, *J. Catal.*, 2018, **358**, 287-294.
- [29] Y. Gao, J. Zhang, X. Bai and S. You, *Electrochim. Acta*, 2018, **259**, 410-418.
- [30] X. Zhang, X. Zhong, W. Xu, X. Li, W. Liu and Y. Lin, *Ionics*, 2018, **24**, 379-384.
- [31] Y. Li, H. Bai, J. Zhai, W. Yi, J. Li, H. Yang and G. Xi, *Anal. Chem.*, 2019, **91**, 4496-4503.
- [32] E. Baktash, J. Capitolis, L. Tinat, C. Larquet, T. H. C. C. Chang, J.-J. Gallet, F. Bournel, C. Sanchez, S. Carencio and D. Portehault, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 1114-11120.
- [33] Y. Kuroda, H. Igarashi, T. Nagai, T. W. Napporn, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Oda and A. Ishihara, *Electrocatalysis*, 2019, **10**, 459-465.
- [34] D. Takimoto, Y. Toda, S. Tominaka, D. Mochizuki and W. Sugimoto, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 7062-7068.
- [35] S. Almassi, Z. Li, W. Xu, C. Pu, T. Zeng and B. P. Chaplin, *Environ. Sci. Technol.*, 2019, **53**, 928-937.
- [36] R. A. M. Esfahani, H. M. Fruehwald, N. O. Laschuk, M. T. Sullivan, J. G. Egan, I. I. Ebralidze, O. V. Zenkina and E. B. Easton, *Appl. Catal. B*, 2020, **263**, 118272.
- [37] S. Almassi, P. R. V. Samonte, Z. Li, W. Xu and B. P. Chaplin, *Environ. Sci. Technol.*, 2020, **54**, 1982-1991.
- [38] Y. Wang, D. Zhao, K. Zhang, Y. Li, B. Xu, F. Liang, Y. Dai and Y. Yao, *J. Energy Storage*, 2020, **28**, 101182.
- [39] J. Teng, G. Liu, J. Liang and S. You, *Electrochim. Acta*, 2020, **331**, 135441.
- [40] L. Wang, J. Lu, L. Li, Y. Wang and Q. Huang, *Water Res.*, 2020, **170**, 115254.
- [41] G. Wang, Y. Liu, J. Ye, Z. Lin and X. Yang, *Chemosphere*, 2020, **241**, 125084.

- [42] X. Zhao, X. Zhang, B. Zhao, F. Jia, D. Han, Y. Fan, L. Niu and A. Ivaska, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **525**, 146486.
- [43] H. Malik, S. Sarkar, S. Mohanty and K. Carlson, *Sci. Rep.*, 2020, **10**, 8050.
- [44] H. Tokoro, Y. Araki, I. Nagata, T. Kondo, K. Imoto and S. Ohkoshi, *Mater. Res. Lett.*, 2020, **8**, 261-267.
- [45] C. Hauf, R. Kneip and G. Pfaff, *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**, 1287-1292.
- [46] A. Kitada, G. Hasegawa, Y. Kobayashi, K. Kanamori, K. Nakanishi and H. Kageyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10894-10898.
- [47] A. Sinhamahapatra, J.-P. Jeon and J.-S. Yu, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 3539-3544.
- [48] W.-J. Song, S. Yoo, J.-I. Lee, J.-G. Han, Y. Son, S.-I. Kim, M. Shin, S. Choi, J.-H. Jang, J. Cho, N.-S. Choi and S. Park, *Chem. Asian J.*, 2016, **11**, 3382-3388.
- [49] G. Yang, B. Xu, H. Wan, F. Wang, B. Yang and Z. Wang, *Metals*, 2018, **8**, 698.
- [50] P. Zeng, M. Chen, S. Jiang, Y. Li, X. Xie, H. Liu, X. Hu, C. Wu, H. Shu and X. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 22439-22448.
- [51] Y. Shi, Y. Zhang, X. Zhang, J. Cai and S. Lin, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2019, **44**, 28134-28142.
- [52] M. F. S. Barni, L. I. Doumic, R. A. Procaccini, M. A. Ayude and H. E. Romeo, *J. Environ. Manage.*, 2020, **263**, 110403.
- [53] S.-Y. Park, S.-I. Mho, E.-O. Chi, Y.-U. Kwon and I.-H. Yeo, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1995, **16**, 82-84.
- [54] A. A. Gusev, E. G. Avvakumov and O. B. Vinokurova, *Sci. Sinter.*, 2003, **35**, 141-145.
- [55] C. Acha, M. Monteverda, M. Nunez-Regueiro, A. Kuhn and M. A. Alario Franco, *Eur. Phys. J. B*, 2003, **34**, 421-428.

- [56] A. A. Gusev, E. G. Avvakumov, A. Z. Medvedev and A. I. Masliy, *Chem. Sustain. Dev.*, 2004, **12**, 313-318.
- [57] A. A. Gusev, E. G. Avvakumov, A. Z. Medvedev and A. I. Masliy, *Sci. Sinter.*, 2007, **39**, 51-57.
- [58] H. Kwon and S. Kang, *J. Ceram. Soc. Japan*, 2008, **116**, 1154-1158.
- [59] A. S. Bolokang, D. E. motaung, C. J. Arendse and T. F. G. Muller, *Mater. Charact.*, 2015, **100**, 41-49.
- [60] S. J. Pandey, G. Joshi, S. Wang, S. Curtarolo and R. M. Gaume, *J. Electron. Mater.*, 2016, **45**, 5526-5532.
- [61] Q.-Y. Liu, Z.-Y. Liu, X.-B. Zhou, Z.-G. Liu, M.-X. Huo, X.-J. Wang and Y. Sui, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 730-736.
- [62] J. Huang, J. Xu, X. Che and C. Huang, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 10642-10649.
- [63] A. A. Valeeva, S. Z. Nazarova and A. A. Rempel, *J. Alloys Compd.*, 2020, **817**, 153215.
- [64] J. Huang, X. Che, J. Xu, W. Zhao, F. Xu and F. Huang, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 212-220.
- [65] R. Koc and J. S. Folmer, *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**, 3101-3111.
- [66] H. Preiss, L.-M. Berger and D. Schultze, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**, 195-206.
- [67] B. Babic, J. Gulicovski, L. Gajic-Krstajic, N. Elezovic, V. R. Radmilovic, N. V. Krstajic and L. M. Vracar, *J. Power Sources*, 2009, **193**, 99-106.
- [68] M. A. R. Dewan, G. Zhang and O. Ostrovski, *Metall. Mater. Trans. B*, 2009, **40B**, 62-69.
- [69] W. Sen, B. Xu, B. Yang, H. Sun, J. Song, H. Wan and Y. Dai, *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*, 2011, **21**, 185-190.

- [70] S. A. Rezan, G. Zhang and, O. Ostrovski, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**, 3804-3811.
- [71] N. Stem, E. F. Chinaglia and S. G. dos Santos Filho, *Mater. Sci. Eng. B*, 2011, **176**, 1190-1196.
- [72] V. Adamaki, F. Clemens, P. Ragulos, S. R. Pennock, J. Taylor and C. R. Bowen, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 8328-8333.
- [73] V. Adamaki, F. Clemens, P. Ragulos, S. R. Pennock, J. Taylor and C. R. Bowen, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 8328-8333.
- [74] S. Conze, I. Veremchuk, M. Reibold, B. Matthey, A. Michaelis, Y. Grin and I. Kinski, *J. Solid State Chem.*, 2015, **229**, 235-242.
- [75] R. A. M. Esfahani, A. H. A. M. Videla, S. Vankova and S. Specchia, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2015, **40**, 14529-14539.A
- [76] G. Chai, W. Huang, Q. Shi, S. Zheng and D. Wei, *J. Alloy Compd.*, 2015, **621**, 404-410.
- [77] L. Wang, X. Zhang, W. Liu, W. Xu, A. Singh and Y. Lin, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, 2017, **28**, 6421-6425.
- [78] K. Liu, Y. Wang, Y. Di, J. Peng, J. You, N. Feng and Y. Zhang, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 1007-1012.
- [79] C. Trelu, C. Coetsier, J.-C. Rouch, R. Esmilaire, M. Rivallin, M. Cretin and C. Causserand, *Water Res.*, 2018, **131**, 310-319.
- [80] X. Mao, F. Yuan, A. Zhou and W. Jing, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2018, **26**, 1978-1984.
- [81] Y. Lei, X. Lin, Q. Hu, N. Cui, P. Zhong, X. Ma and J. Sun, *Adv. Mater. Interfaces*, 2018, **5**, 1801256.
- [82] F. Wang, X. Ding, R. Shi, M. Li, Y. Lei, Z. Lei, G. Jiang, F. Xu, H. Wang, L. Jia, R. Jiang, Z. Liu and J. Sun, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 10494-10504.

- [83] F. Wang, R. Shi, Y. Lei, Z. Lei, R. Jiang, D. Wang, Z. Liu and J. Sun, *CrystEngComm*, 2019, **21**, 524-534.
- [84] G. Wang, Y. Liu, J. Ye, X. Yang and Z. Lin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, **103**, 3871-3879.
- [85] K. Zhao and F. Gao, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, **15**, 6109-6121.
- [86] S. Zou, R. Berthelot, B. Boury, P. H. Mutin and N. Brun, *Nanomaterials*, 2020, **10**, 1789.
- [87] S. Zhao, M. Zhang and X. Xian, *Ionics*, 2020, **26**, 617-625.
- [88] M. Toyoda, T. Yano, B. Tryba, S. Mozia, T. Tsumura and M. Inagaki, *Appl. Catal. B*, 2009, **88**, 160-164.
- [89] D. Portehault, V. Maneeratana, C. Candolfi, N. Oeschler, I. Veremchuk, Y. Grin, C. Sanchez and M. Antonietti, *ACS Nano*, 2011, **5**, 9052-9061.
- [90] D. Regonini, A. C. E. Dent, C. R. Bowen, S. R. Pennock and J. Taylor, *Mater. Lett.*, 2011, **65**, 3590-3592.
- [91] V. Maneeratana, D. Portenault, J. Chaste, D. Mailly, M. Antonietti and C. Sanchez, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 2654-2658.
- [92] Q. Pang, D. Kundu, M. Cusinier and L. F. Nazar, *Nature Commun.*, 2014, **5**, 4759.
- [93] U. Zubair, J. Amici, C. Francia, D. McNulty, S. Bodoardo and C. O'Dwyer, *ChemSusChem*, 2018, **11**, 1838-1848.
- [94] J. Fukushima, T. Takeuchi, Y. Hayashi and H. Takizawa, *Chem. Eng. Process.*, 2018, **125**, 27-33.
- [95] R. Shi, Y. Huang, M. Li, Y. Zhu, X. He, R. Jiang, Z. Lei, Z. Liu and J. Sun, *Materials*, 2020, **13**, 3142.
- [96] Z. Cheng, Y. Hu, K. Wu, Y. Xing, P. Pan, L. Jiang, J. Mao, C. Ni, Z. Wang, M. Zhang,

- Y. Zhang, X. Gu and X. Zhang, *Electrochim. Acta*, 2020, **337**, 135789.
- [97] R. Shi, M. Li, Y. Zhang, Y. Lei, Y. Zhu, R. Jiang, X. He, Z. Lei, Z. Liu, H. Zhu and J. Sun, *Electrochim. Acta*, 2020, **344**, 136120.
- [98] M. Liu, D. Zhao, W. Zhai, J. Yang, B. Yang, H. Y. Sohn and B. Xu, *J. Alloys Compd.*, 2020, **816**, 152516.
- [99] S. Tominaka, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita and K. Yamaura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 7418-7421.
- [100] S. Tominaka, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 10136-10140.
- [101] A. Kitada, G. Hasegawa, Y. Kobayashi, K. Miyazaki, T. Abe, K. Kanamori, K. Nakanishi and H. Kageyama, *RSC Advances*, 2013, **3**, 7205-7208.
- [102] S. Wang, X. Yang, Y. Wang, L. Liu, Y. Guo and H. Guo, *J. Solid State Chem.*, 2014, **213**, 98-103.
- [103] S. Tominaka, H. Yoshikawa, Y. Mathushita and A. K. Cheetham, *Mater. Horiz.*, 2014, **1**, 106-110.
- [104] Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, S. Yu, K. Yamaura and T. Uchikoshi, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2015, **3**, 325-333.
- [105] Y. Tsujimoto, *J. Ceram. Soc. Japan*, 2018, **126**, 609-613.
- [106] A. Sinhamahapatra, H.-Y. Lee, S. Shen, S. S. Mao and J.-S. Yu, *Appl. Catal. B*, 2018, **237**, 613-621.

第 3 章

Ti_2O_3 の酸触媒特性と酸性質

1. 緒言

第1章で述べたように TiO_2 とは異なる組成・結晶構造 ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) を有し、結晶中に Ti^{3+} を含む Magneli 相チタン酸化物は優れた電気伝導性や可視光吸収を示す。この特性を活かして電極材料や光触媒材料への応用を指向した研究が盛んにおこなわれてきた [1, 2]。しかし、このような電気的特性や光学特性はいずれも Magneli 相チタン酸化物のバルクの特性を反映したものである。酸性質に代表される粒子表面の化学特性を利用した Magneli 相チタン酸化物の応用例はほとんどなく、粒子表面の化学的特性に基づいた固体酸触媒材料としての機能は解明されていない。結晶構造は TiO_2 のままで表面近傍の Ti^{4+} のみが Ti^{3+} へと還元された部分還元 TiO_2 では元の TiO_2 が有していた Lewis 酸点が消失し、代わって塩基点が発現することが報告された [3-5]。ただし、この表面チタン原子の還元に伴う酸・塩基性質の変化はあくまで現象論的な議論にとどまっており、 Ti^{4+} と Ti^{3+} のような異なる原子価のチタン原子の存在がその化学的特性に与える影響について本質的な解明には至っていない。

チタンを原料とした高機能な触媒材料の開発がこれまでに行われ、中でも酸化チタンナノシートは 1996 年に Sasaki らによって合成が報告されて以降、活発に応用研究されてきた材料である [6, 7]。酸化チタンナノシートの構成単位はバルクの TiO_2 と同様、チタン原子を中心に 6 個の酸素原子がつくる TiO_6 八面体構造であり、八面体が二次元方向に稜共有してナノシートが形成される (図 3-1)。

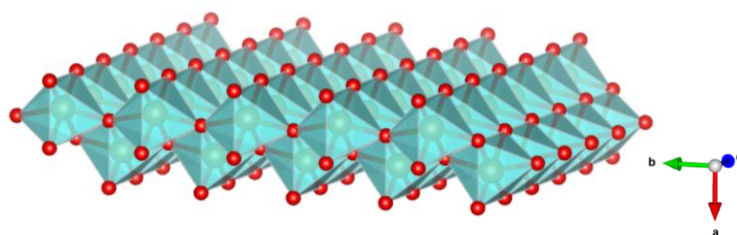


図 3-1 酸化チタンナノシートの構造 [6, 7].

特に 2 種の価数の異なる遷移金属から構成される 2 次元ナノシートが強い酸強度を有することが見出された [8]. これまでに様々な金属酸化物ナノシートが開発され、光学材料や電極材料、電極触媒など多岐にわたる応用研究がなされてきた [8-10]. 特に TiNbO_5 や HTi_2NbO_7 といったチタンニオブ酸ナノシート中の Ti^{4+} と Nb^{5+} が形成する酸点は NH_3 昇温脱離測定や指示薬を用いた酸強度測定により、90%硫酸に匹敵する強度を有することが報告されている. チタンニオブ酸ナノシートには図 3-2 に示すようにチタン原子のみに結合した水酸基 (Ti-OH) とチタン原子とニオブ原子に架橋した水酸基 (Ti-(OH)-Nb) の 2 種類の水酸基が存在することが ^1H NMR 測定より明らかになっている. Ti-OH の酸強度は弱く、触媒活性点として機能しないが、 Ti-(OH)-Nb の酸強度は強く、酸触媒として機能する. ナノシート構造をとらない $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 粒子の触媒活性はチタンニオブ酸ナノシートと比較して著しく低く、 ^1H NMR スペクトルにおいて Ti-(OH)-Nb のピークは観測されなかった. これらの結果は金属酸化物が単に Ti^{4+} と Nb^{5+} を含むだけでは Ti-(OH)-Nb のような酸強度の強い酸点は発現せず、このような酸点の発現には TiO_6 八面体と NbO_6 八面体がナノシートを形成し原子レベルで混合することが必須であることを示している [8].

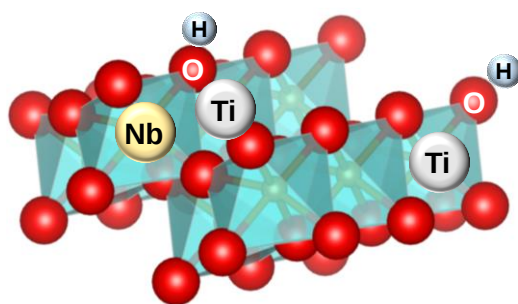


図 3-2 チタンニオブ酸ナノシートに存在する 2 種類の水酸基の構造 [8].

ナノシート同様，特異な形状を有する金属酸化物として，1998 年に Kasuga らによってチタン酸ナノチューブの合成が報告された [11]. チタン酸ナノチューブは層状構造を有するチタン酸化物であり，チタン酸ナノシートをスクロールさせた構造を有する

特異な形状を有するチタン酸ナノチューブはチタン酸ナノシート同様，通常の TiO_2 とは異なる特性を有することが報告されており，その特性を活かして光触媒や太陽電池用電極などの光学材料に加え，電極触媒としての応用研究がなされてきた [13].

チタン酸ナノチューブはその化学的特性に基づいて固体酸触媒として応用されており，Hara らによりチタン酸ナノチューブがトルエンとベンジルクロライドの Friedel-Crafts 反応に対して高い触媒活性を示すことが報告されている [12, 14].

各種プローブ分子を用いた IR 測定および NMR 測定により，チタン酸ナノチューブとチタン酸ナノシートには同程度の酸強度の Lewis 酸点が存在し，チタン酸ナノチューブにはチタン酸ナノシートと比較して酸強度の強い Brønsted 酸点が存在することが示された．チタン酸ナノシートと比較してチタン酸ナノチューブの Ti-O-Ti 結合角は 2° 程度大きく，またチタン酸ナノチューブの Ti-O-Ti 結合長はチタン酸ナノシートよりも $0.1 \text{ \AA}$ 程度短いことが DFT 計算によって示され，チタ

ン酸ナノチューブではナノシートがスクロールすることによって格子に歪みが生じていることが示された．両者に存在する Brønsted 酸点の酸強度の違いはこの格子の歪みに起因すると推測された．チタン酸ナノチューブに存在する酸点は Ti^{4+} のみで構成されるが，特定の結合の歪みによって酸強度の強い酸点が発現する．

前章では TiH_2 を還元剤に用いた固相合成によって得られた Ti_2O_3 の結晶全体のチタン平均原子価を TG-DTA プロファイルより算出した。その値はおよそ 3.00 と Ti_2O_3 の組成から計算されるチタン平均原子価とよく一致した。しかし、 Ti_2O_3 の粒子表面に存在する Ti^{3+} は非常に不安定で酸化されやすく、表面のチタン原子のほとんどが Ti^{4+} として存在することが本章での検討により明らかになった。このように Ti^{4+} と Ti^{3+} のような異なる原子価のチタン原子が存在する Ti_2O_3 の表面では、チタンニオブ酸ナノシートでみられたような酸強度の強い酸点が形成されると期待される。また、イオン半径の異なる Ti^{4+} と Ti^{3+} が共存する Ti_2O_3 の粒子表面では、元の $\text{Ti}^{3+}\text{-O-Ti}^{3+}$ からの結合長や結合角の変化が引き起こされ、結合の歪みによる酸強度の強い酸点の発現が期待される。

本章では TiH_2 を還元剤に用いて合成した Ti_2O_3 のチタン原子価と触媒特性、酸性質を詳細に調べ、チタン原子価が化学的特性に与える影響を解明することを目的とした。

2. 実験

2.1 チタン酸化物の焼成および水素還元

Ti_2O_3 および TiO_2 を触媒反応に用いる際の前処理として、下記の方法でそれぞれ空気中での焼成および水素雰囲気下での還元を実施した。

(1) Ti_2O_3 の空気焼成

マッフル炉を使って静止空气中、 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で目的温度まで昇温し、そのまま所定の時間保持して焼成した。

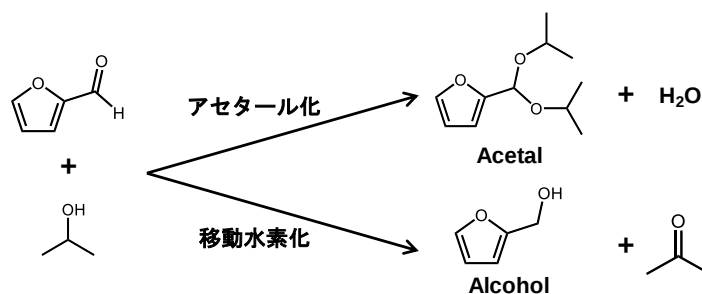
(2) TiO_2 の水素還元

TiO_2 を石英管に充填し、 TiO_2 1 g に対して H_2 を 10 mL min^{-1} で流通させながら $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で目的温度まで昇温し、そのまま所定の時間保持して TiO_2 を水素還元した。

2.2 触媒反応

2.2.1 Furfural と 2-propanol の移動水素化およびアセタール化反応

チタン酸化物の触媒性能を furfural と 2-propanol の反応によって評価した (スキーム 3-1)。Furfural と 2-propanol はアセタール化と移動水素化が並発する可能性があり、それぞれ 2-furaldehyde diisopropyl acetal と furfuryl alcohol が生成する。それらの生成物選択性とそれらの生成速度から触媒性能および触媒活性を評価した。



スキーム 3-1 Furfural と 2-propanol の反応.

スクリーキャップ付き試験管に反応溶液 2.5 mL (2.5 mL の 2-propanol 中に 0.5 mmol の furfural を加えたもの、内部標準物質として 0.025 mmol の *o*-xylene を含む) と触媒 25 mg を加えた。試験管をアルミブロックヒーター (HHE-19G-USⅢ, 小池精密機器製作所) にセットして、1000 rpm で攪拌しながら 90 °C に加熱し、2 h 反応させた。反応終了後、試験管を氷浴中で急冷し反応をクエンチした。反応後の溶液をプラスチックチューブに採取し、遠心分離で溶液と固体に分離し、溶液は水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (GC-2010, 株式会社島津製作所) で分析した。各成分の定量は内部標準法で行った。

2.2.2 Furfural と各種アルコールのアセタール化反応

2-propanol に代えて methanol, ethanol もしくは 1-propanol を用い, 反応温度を 40 °C としたことを除いて 2.2.1 と同じ方法で行った. また, 比較として 2-propanol を用いた実験も同様にして行った.

2.2.3 Pyridine または 2,6-lutidine を反応溶液に添加して行った反応実験

スクリーキャップ付き試験管に toluene 2.5 mL を加え, 所定量の pyridine または 2,6-lutidine を toluene に添加した. 触媒 (Ti_2O_3 25 mg または TiO_2 100 mg) を加え, 5 min 室温で攪拌した後, furfural 0.5 mmol と 2-propanol 5mmol および内部標準物質 (*o*-xylene 0.025 mmol) を加えた. 試験管をアルミブロックヒーター (HHE-19G-USⅢ, 小池精密機器製作所) にセットして, 1000rpm で攪拌しながら 90 °C に加熱し, 3 h 反応させた. 反応終了後の操作は 2.2.1 と同様である.

2.2.4 Furfural と 1-propanol のアセタール化反応に対する Ti_2O_3 への

前処理の影響

Ti_2O_3 40 mg を二口ナス型フラスコに入れ、前処理ガス (O_2 , H_2 または N_2) を 30 mL min^{-1} で流通させた (図 3-3)。前処理ガスを流通させながらマントルヒーターで目的温度まで昇温した後、所定時間保持し Ti_2O_3 を前処理した。その後、前処理ガスを流通させながら室温まで降温し、反応溶液 (10 mL の 1-propanol に 2 mmol の furfural を加えたもの、内部標準物質として 1 mmol の *o*-xylene を含む) を加えた後、ウォーターバス中で加熱攪拌しながら、 40°C で 3 h 反応させた。前処理ガスは反応終了まで流通を続け、またフラスコ内をやや陽圧に保ちフラスコへの外気の流入を防いだ。反応終了後の操作は 2.2.1 と同様である。

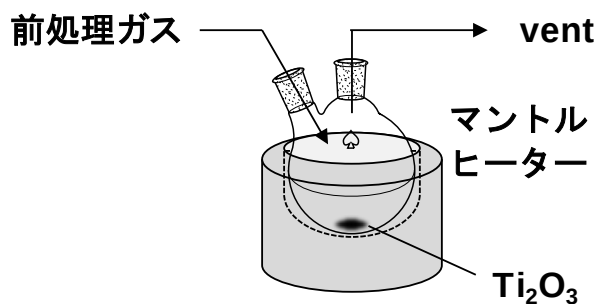


図 3-3 Ti_2O_3 の反応前処理の概略図.

2.3 キャラクターリゼーション

チタン酸化物の XPS 測定は X 線光電子分光装置 (JPS-9010MC, 日本電子株式会社) を用いて実施した。試料 50 mg を 50 MPa で加圧成型し, サンプルディスクを得た。試料台に貼り付けたカーボンテープ上にサンプルディスクを固定し, 装置内に導入した。X 線源には Mg K α 線 (X 線出力: 10 kV, 10 mA) を用い, 真空中 (<10⁻⁶ Pa) でスペクトルを測定した。試料の帯電補正はカーボンテープ由来の C 1s ピーク (285 eV) を用いて行った。測定条件を表 3-1 にそれぞれ示す。

表 3-1 各元素の XPS 測定条件.

ワイドスキャン		ナロースキャン			
			Ti	O	C
測定範囲 / eV	1000 - 0	測定範囲 / eV	480 - 440	550 - 510	300 - 270
ステップ幅 / eV	1	ステップ幅 / eV	0.1	0.1	0.1
パスエネルギー / eV	50	パスエネルギー / eV	10	10	10
積算回数 / 回	1	積算回数 / 回	64	16	16

Ti 2p 軌道の XPS スペクトルでは強度の高い Ti 2p_{3/2} を波形分離し, Ti⁴⁺および Ti³⁺に相当するピークの面積を算出した。この値から下記の式を使って試料表面のチタン平均原子価を算出した。

$$\text{チタン平均原子価} = \frac{4 \times (\text{Ti}^{4+} \text{のピーク面積}) + 3 \times (\text{Ti}^{3+} \text{のピーク面積})}{\text{全ピーク面積}}$$

前述した XPS スペクトルの測定に加え、 Ti_2O_3 に水素還元処理を施して大気に曝露せずに XPS スペクトルを測定した。測定操作を以下に示す。

(1) Ti_2O_3 の水素還元前処理

Ti_2O_3 の水素還元には、図 3-4 に示した 2 つの O リングを備えたコックで気密性を保持する有機合成用封管反応容器を用いた。 Ti_2O_3 を反応容器に入れ、コックを挿入した。コックの下部を開放状態にして、反応管内に H_2 (30 mL min^{-1}) を流通させた。反応容器と H_2 導入部の接続にはセプタムを用い、反応容器内への空気の流入を防いだ。10 min の間 H_2 を流通し続けて反応容器内に残留している空気を完全に H_2 で置換した。その後、反応容器をヒーターにセットし、 50°C または 350°C で 1 h 加熱した。加熱終了後は H_2 を流通させたまま室温まで放冷し、コックを完全に締めて反応容器を密封した。

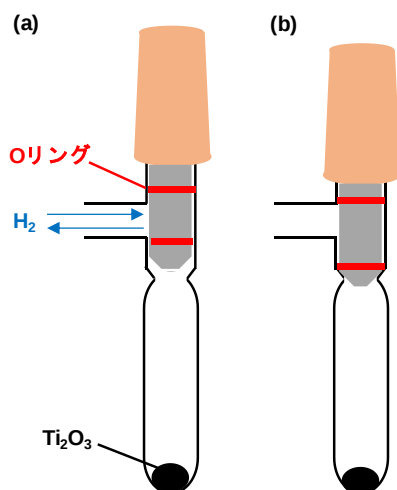


図 3-4 Ti_2O_3 の水素還元に使った反応容器の概略図。

(a) H_2 を流通しているときの状態，(b) 完全に閉じた状態。

(2) グローブボックス内での XPS 測定用試料の準備

前処理後の反応容器およびトランスファーベッセルをアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内に導入した。トランスファーベッセルから XPS 測定用試料台を取り出し、試料台に貼り付けたカーボンテープ上に前処理後の Ti_2O_3 粉末を付着させた。試料台をトランスファーベッセル内に移し、Ar 雰囲気を保ったままトランスファーベッセルを密閉した。

(3) 試料導入室へのトランスファーベッセルの導入とスペクトル測定

トランスファーベッセルをグローブボックスから取り出し、密閉状態を保ったまま XPS 測定装置の試料導入室に接続した。その後、試料導入室の真空排気 ($< 10^{-6}$ Pa) と Ar 導入を 3 度繰り返し、最後に試料導入室を完全に排気した ($< 10^{-6}$ Pa)。真空状態が保たれた試料導入室内でトランスファーベッセルを開放して試料台を測定室へと移動し、XPS スペクトルを測定した。測定条件は表 3-1 と同じである。

Ti₂O₃ の pyridine 昇温脱離プロファイル測定は、四重極型質量分析計を検出器に備えた固定床流通式反応装置を用いて行った (図 3-5). Ti₂O₃ 100 mg を石英製反応管に充填し, He, H₂ または O₂ を流通させながら 10 °C min⁻¹ で目的温度まで昇温し, 所定時間保持して前処理を行った. その後 50 °C まで降温し, 流通ガスの流路をサチュレーター側に切り替え pyridine を同伴したガスを反応管に導入して, 5 min の間 pyridine を Ti₂O₃ に吸着させた. その後, He を 30 min 流通し, Ti₂O₃ に物理吸着した pyridine を除去した. 10 °C min⁻¹ で 700 °C まで昇温させ pyridine 昇温脱離プロファイルを測定した. 脱離した pyridine は四重極型質量分析計 (Q-MS) を用いて m/z = 79 でモニターした.

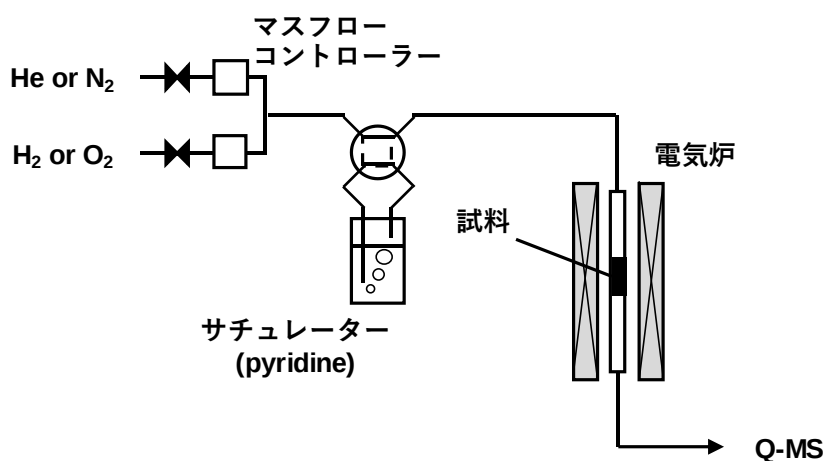


図 3-5 pyridine-TPD プロファイル測定装置の概略図.

3. 結果と考察

3.1 Furfural とアルコールの反応に対する Ti_2O_3 の触媒特性

種々の触媒を用いた furfural と 2-propanol の反応結果を表 3-2 に示す.

表 3-2 チタン酸化物と他の固体触媒を用いた furfural と 2-propanol の反応結果.

Entry	Catalyst	S_{BET} / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Formation rate / $\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$	
			Acetal	Alcohol
1	Ti_2O_3 -TH550	21	1.6	0.0
2	Ti_2O_3 -TH700	10	2.1	0.0
3	Ti_2O_3 -com	< 0.1	0.2	0.0
4 ^{a,b}	TiO_2 -cal550	53	0.0	0.2
5 ^b	H-beta zeolite	602	1.8	0.0
6 ^b	ZrO_2	76	0.0	2.5
7	Blank	-	0.0	0.0

Reaction conditions: catalyst, 25 mg; furfural, 0.5 mmol; 2-propanol, 2.5 mL; temperature, 90 °C and time, 2 h.

^a catalyst, 100 mg. ^b catalyst was calcined in air at 550 °C for 5 h before reaction.

TiH_2 を還元剤に用いて 550 °C および 700 °C で固相合成した Ti_2O_3 (Ti_2O_3 -TH550, -TH700) はアセタール化のみを選択的に促進し, それぞれのアセタール生成速度は $1.6 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, $2.1 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ であった. これらのアセタール生成速度は市販 Ti_2O_3 (Ti_2O_3 -com) のアセタール生成速度 ($0.2 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$) と比較して著しく大きく, これは固相合成した Ti_2O_3 が市販 Ti_2O_3 と比べて大きい比表面積を有しているためであると推測される. Ti_2O_3 -TH700 のアセタール生成速度は furfural のアセタール化に高活性を示すことが報告されている H-Beta zeolite よりも大きく, 非常に高活性であった [15]. TiO_2 はアセタール化を全く促進せず移動水素化のみが進行した. また, その生成物選択性は ZrO_2 と同様であった. H-Beta zeolite および ZrO_2 はそれぞれ Brønsted 酸触媒および Lewis 酸触媒として機能し, furfural のア

セタール化および移動水素化をそれぞれ促進することが知られている [15-17]. これらの結果より, Ti_2O_3 と TiO_2 は異なる酸性質を有していることが強く示唆された.

Furfural と 2-propanol のアセタール化に高い活性を示した Ti_2O_3 -TH700 を用いて furfural と各種アルコールのアセタール化反応を行い, 典型的な固体 Brønsted 酸触媒である Nb_2O_5 および Amberlyst-15 と比較した (図 3-6). 以降, 特別なことわりがない限り, Ti_2O_3 には Ti_2O_3 -TH700 を用い, また TiO_2 は 550 °C で空気焼成したものを用いた結果を示す.

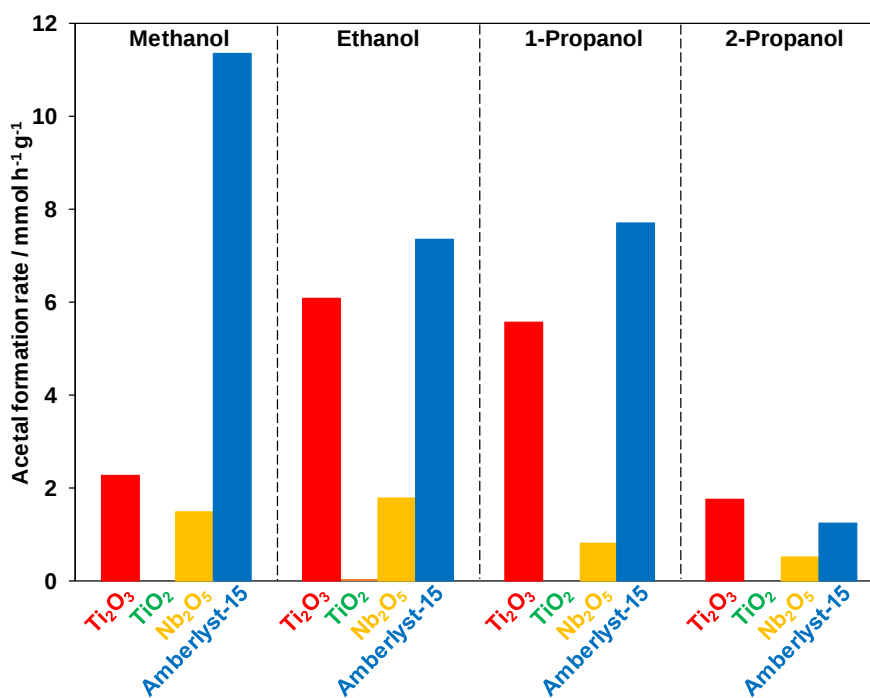


図 3-6 Ti_2O_3 と他の固体触媒を用いた furfural と各種アルコールのアセタール化反応におけるアセタール生成速度. (Catalyst, 25 mg; furfural, 0.5 mmol; alcohol, 2.5 mL; 40 °C, 2 h)

アルコールの種類によらず Ti_2O_3 は furfural のアセタール化に活性を示し、逆に TiO_2 は一切活性を示さなかった。 Nb_2O_5 は Brønsted 酸点を有する金属酸化物として知られるが [18], アルコールの種類によらず Ti_2O_3 は常に Nb_2O_5 よりも高い活性を示した。さらに Ti_2O_3 は 2-propanol を用いたときに市販 Brønsted 酸触媒である Amberlyst-15 と同等の活性を示した。これらの結果より、 Ti_2O_3 はアルコールの種類によらず furfural のアセタール化に対して比較的高い活性を示す金属酸化物触媒であるといえる。

3.2 Pyridine または 2,6-lutidine を反応溶液に添加した際の Ti_2O_3 の

失活挙動

Ti_2O_3 の酸性質を明らかにするために, pyridine をプローブ分子に用いた IR 測定を試みた [19]. しかし Ti_2O_3 の酸点に吸着した pyridine に由来する明瞭な吸収バンドは観測されなかった. この原因として Ti_2O_3 そのものが黒色であり赤外光をほぼ吸収し, 透過光の強度が弱く, そのため吸収バンドが観測できなかったためと考えられる.

Ti_2O_3 および TiO_2 の酸性質と生成物選択性との関係を明らかにするために, 反応溶液に pyridine または 2,6-lutidine を添加して furfural と 2-propanol の反応を行い, その失活挙動を調べた (図 3-7). この実験において, 3.1 と同じ条件では 2-propanol が過剰で, pyridine および 2,6-lutidine の触媒への吸着が阻害されることが予想された. そこで toluene を溶媒に用い, 2-propanol の量を減らして反応を行った.

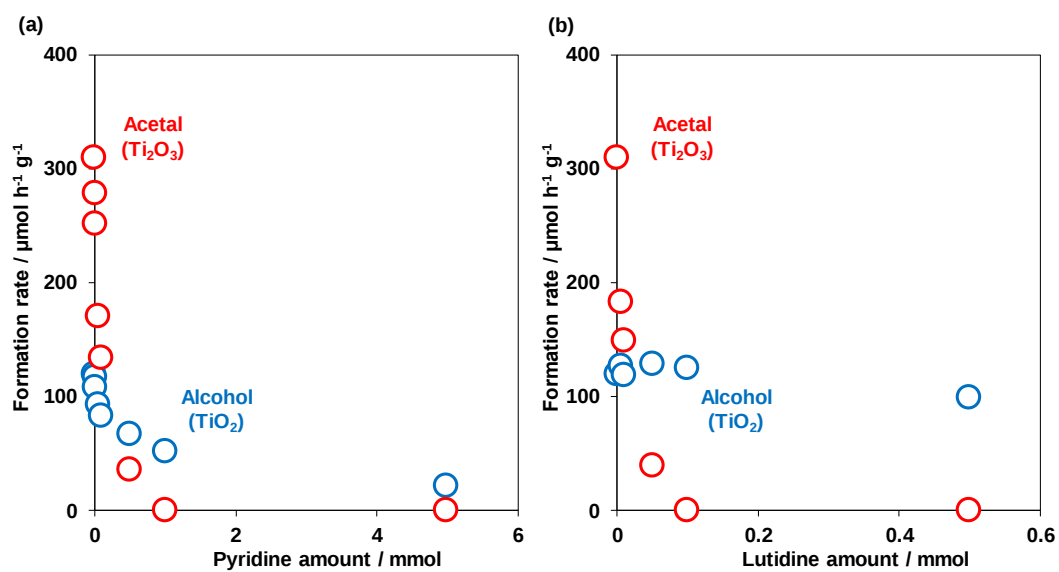


図 3-7 (a) Pyridine および (b) 2,6-lutidine を添加した反応溶液中での
(赤) Ti_2O_3 のアセタール生成速度, および (青) TiO_2 の移動水素化による
アルコール生成速度.

(Ti_2O_3 -TH700, 25 mg or TiO_2 , 100 mg; furfural, 0.5 mmol; 2-propanol, 5 mmol;
toluene, 2.5 mL; pyridine, 0 – 5 mmol; 2,6-lutidine, 0 – 0.5 mmol; 90 °C, 3 h)

Pyridine の添加量が増加すると Ti_2O_3 のアセタール生成速度は急激に低下し、1 mmol 以上の pyridine の添加で Ti_2O_3 は完全に失活した (図 3-7 (a) 赤丸). 同様に TiO_2 も pyridine の添加量が増加すると移動水素化反応によるアルコールの生成速度が低下し、最終的にほぼ失活した (図 3-7 (a) 青丸). 2,6-lutidine の添加実験において、 Ti_2O_3 は少量の添加によって失活した (図 3-7 (b)). 2,6-Lutidine は pyridine より塩基性が高いため、少量であっても Ti_2O_3 を失活させたと考えられる [20]. 一方、 TiO_2 では、2,6-lutidine を添加しても移動水素化反応によるアルコール生成速度はほとんど変化しなかった.

図 3-7 において Ti_2O_3 が失活した量と同じ量 (Pyridine : 1 mmol, 2,6-lutidine : 0.5 mmol) の pyridine および 2,6-lutidine を添加した反応実験を H-Beta zeolite および ZrO_2 についても行い、失活挙動を調べた (図 3-8). 図 3-8 では pyridine および 2,6-lutidine を添加していない場合の活性を 100 とした比活性で示している.

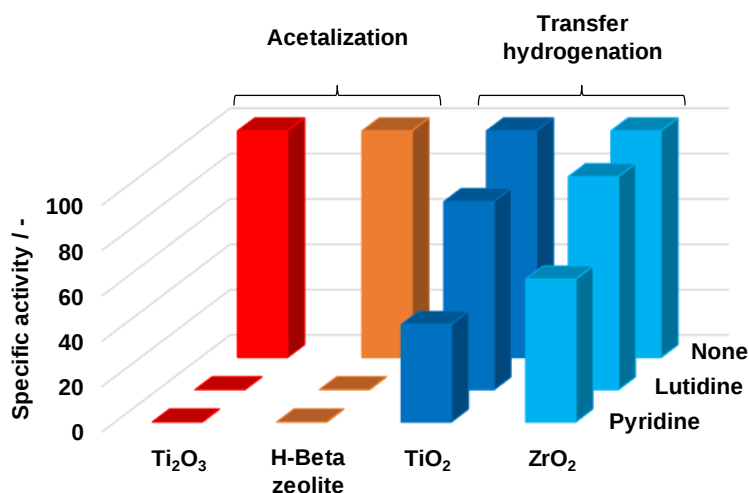


図 3-8 Pyridine または 2,6-lutidine 共存条件での Ti₂O₃ と他の固体酸触媒の触媒活性.

(Catalyst, 25 mg or TiO₂, 100 mg; furfural, 0.5 mmol; 2-propanol, 5 mmol; toluene, 2.5 mL; pyridine, 1 mmol; 2,6-lutidine, 0.5 mmol; 90 °C, 3 h)

Ti₂O₃ と同様に H-Beta zeolite は pyridine および 2,6-lutidine のいずれの添加においても完全に失活した. ZrO₂ はこの反応条件における pyridine および 2,6-lutidine の添加量では完全に失活せず依然として移動水素化に活性を示し, これは TiO₂ も同様であった.

一般に pyridine は Lewis 酸点と Brønsted 酸点の両方に吸着するのに対し, 2,6-lutidine は窒素原子に隣接する 2 つのメチル基の立体障害によって Lewis 酸点には吸着せず, Brønsted 酸点のみに選択的に吸着する [21]. Ti₂O₃ は Brønsted 酸触媒である H-Beta zeolite と同様の生成物選択性および pyridine と 2,6-lutidine の両方で失活したことから, Brønsted 酸触媒として機能すると推測される. また, TiO₂ は ZrO₂ と同様 Lewis 酸触媒であるといえる.

SiO₂ に担持された SnO₂ は 2-propanol と反応することにより反応条件下で酸性 OH 基を形成し、Brønsted 酸点として機能することが報告されている [22]. この Brønsted 酸点の形成は 2-propanol が SnO₂ の Sn 上に 2-isopropoxide アニオンとして結合し、解離した H⁺が Sn-O-Si 結合の酸素原子と結合することで形成されるとされている. 今のところ Ti₂O₃ に存在する Brønsted 酸点は Ti₂O₃ が元々有しているものか、それとも 2-propanol との反応によって反応中に形成されるものであるかは不明であるが、少なくとも furfural とアルコールの反応条件下において触媒活性点となり得る Brønsted 酸点を有していると結論付けた.

3.3 Ti₂O₃ 粒子表面のチタン原子価と触媒特性

3.1 および 3.2 節では Ti₂O₃ が furfural とアルコールのアセタール化に高い活性を示し、それが Brønsted 酸点によって促進されている可能性が示された。本節では Ti₂O₃ 表面に存在する Ti³⁺が触媒活性に与える影響について検討する。

TiH₂を還元剤に用いて 550 °C および 700 °C で固相合成した Ti₂O₃ (Ti₂O₃-TH550, -TH700) と 550 °C で 5 h 空気焼成した TiO₂ (TiO₂-cal550) の Ti 2p 軌道 XPS スペクトルを図 3-9 に示す。

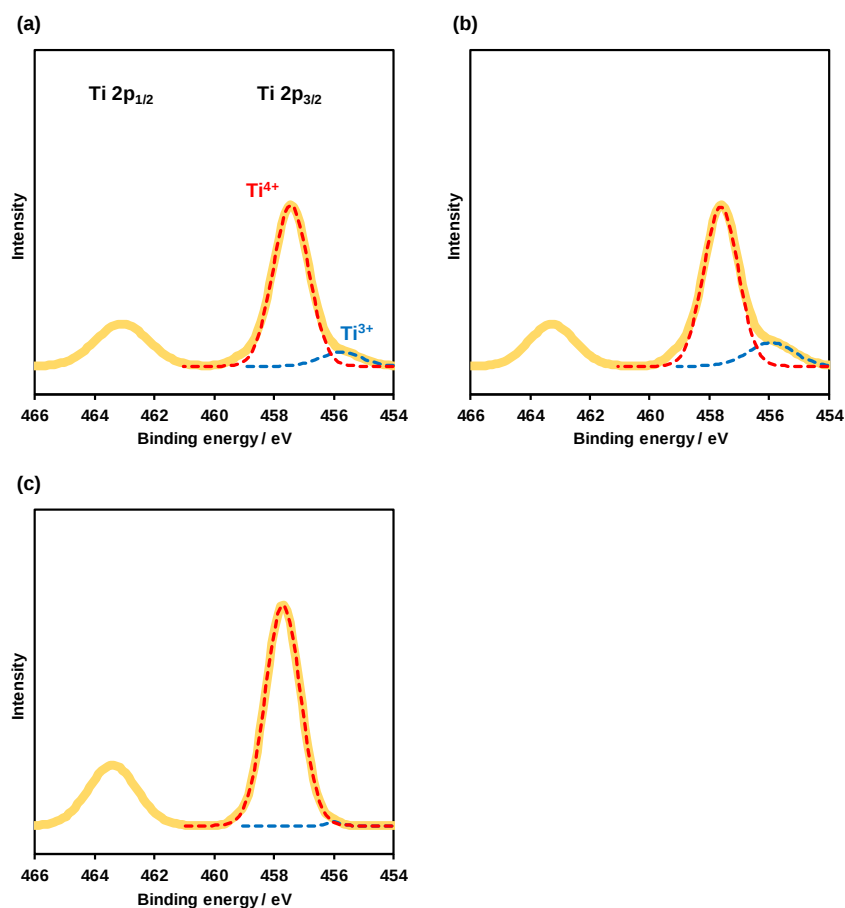


図 3-9 (a) Ti₂O₃-TH550, (b) Ti₂O₃-TH700 および(c) TiO₂-cal550 の Ti 2p 軌道 XPS

スペクトル (黄色：実測値, 赤：Ti⁴⁺, 青：Ti³⁺)。

すべてのスペクトルにおいて 458 eV および 463 eV 付近にそれぞれ Ti 2p_{3/2} および Ti 2p_{1/2} のピークが観測された。このうち強度の大きい Ti 2p_{3/2} のピークを 455.5 eV (Ti³⁺) および 457.5 eV (Ti⁴⁺) 付近の二つのピークに波形分離した [23, 24]。得られた各ピークの面積から算出した表面のチタン平均原子価 (Ti_{surface}) および TG-DTA 測定における酸素吸収量から算出したバルクのチタン平均原子価 (Ti_{total}) を表 3-3 に示す。

表 3-3 チタン酸化物の表面およびバルクのチタン平均原子価。

Sample	Surface Ti species (%) ^a		Ti _{surface} ^b	Ti _{total} ^c
	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺		
Ti ₂ O ₃ -TH550	91	9	3.91	3.08
Ti ₂ O ₃ -TH700	84	16	3.84	2.95
TiO ₂ -cal550	> 99	< 1	3.99	4.00

^a Calculated from deconvolution of Ti 2p_{3/2} XP spectrum. ^b Average valence of surface titanium estimated from Ti 2p_{3/2} XP spectrum. ^c Average valence of total titanium estimated from TG-DTA analysis.

Ti₂O₃-TH550 および Ti₂O₃-TH700 のいずれにおいても表面に主として存在する Ti 種は Ti⁴⁺であり (≥84%)、バルクのチタン平均原子価がほぼ 3.00 であったのに対し、表面のチタン平均原子価は 3.85 程度であった。この結果は Ti₂O₃ 表面に存在する Ti³⁺は不安定であり、空気曝露によって大部分は Ti⁴⁺へと酸化されることを示唆している。TiO₂-cal550 は表面、バルク共に Ti⁴⁺のみから構成されていた。

Ti₂O₃ は furfural のアセタール化に活性を示したのに対し、TiO₂ はアセタール化に全く活性を示さなかったことは、Ti₂O₃ の表面に存在するアセタール化を促進する Brønsted 酸点の形成には Ti³⁺が深く関わっていることを示している。また Ti₂O₃-TH700 (10 m² g⁻¹) は Ti₂O₃-TH550 (21 m² g⁻¹) よりも低比表面積であるにも関わら

ず高いアセタール生成速度を示しており、これは粒子表面に比較的高い割合で Ti^{3+} が存在しているためであると推測した。

アセタール化反応に対する表面 Ti^{3+} の寄与を検討するため、 $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TH700}$ を 100 – 800 °C で 1 h 空気焼成して粒子表面およびバルクのチタン平均原子価を変化させ、アセタール化反応を行った。所定の温度で 1 h 空気焼成した $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TH700}$ は末尾に“-calXX (XX は焼成温度)”を付して表記する。代表例として 200 °C, 400 °C, 700 °C で空気焼成した $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TH700}$ の Ti 2p 軌道 XPS スペクトルを図 3-10 に示す。これらのスペクトルを解析し、算出した各サンプルの表面およびバルクのチタン平均原子価を表 3-4 にまとめた。また、焼成に伴う $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TH700}$ の結晶構造の変化を図 3-11 に示す。

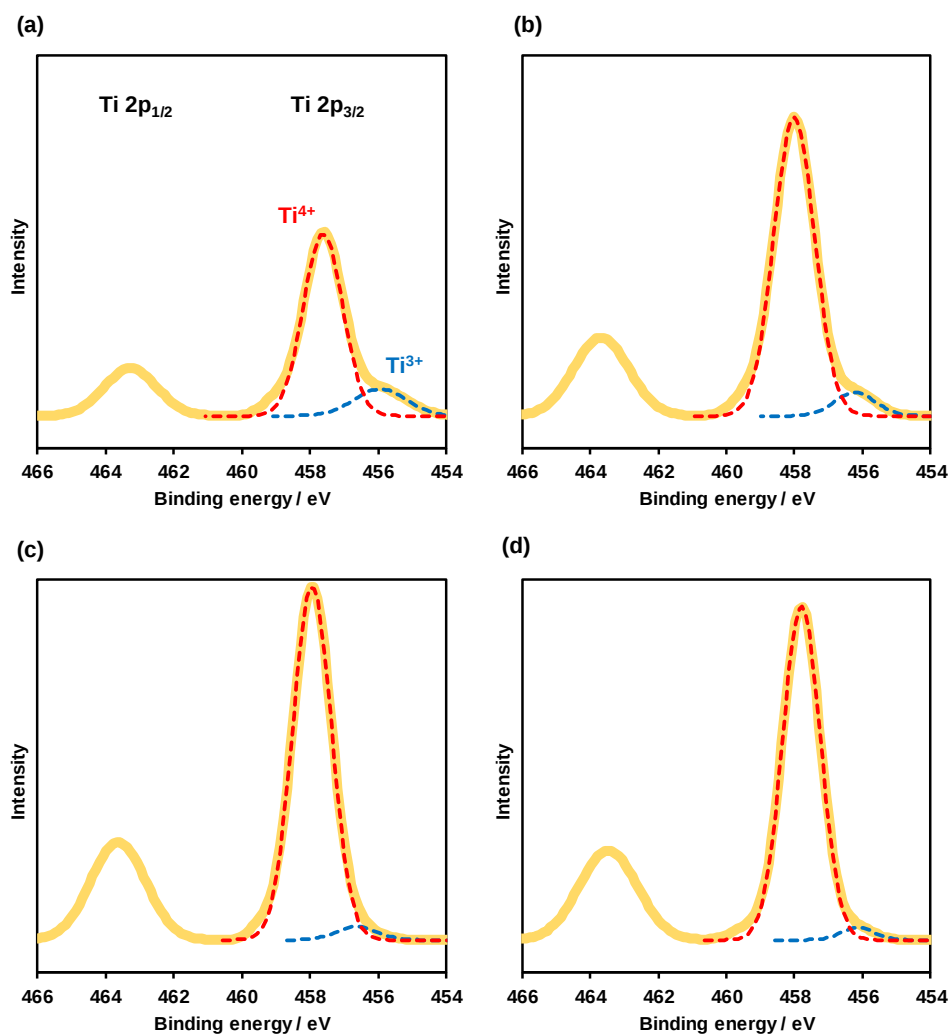


図 3-10 (a) Ti_2O_3 -TH700, (b) Ti_2O_3 -TH700-cal200, (c) Ti_2O_3 -TH700-cal400 および
(d) Ti_2O_3 -TH700-cal700 の Ti 2p 軌道 XPS スペクトル.

表 3-4 異なる温度で焼成した Ti_2O_3 -TH700 の表面およびバルクの
チタン平均原子価.

Sample	Surface Ti species (%) ^a		$\text{Ti}_{\text{surface}}$ ^b	Ti_{total} ^c
	Ti^{4+}	Ti^{3+}		
Ti_2O_3 -TH700	84	16	3.84	2.95
Ti_2O_3 -TH700-cal100	91	9	3.80	2.99
Ti_2O_3 -TH700-cal200	93	7	3.81	3.02
Ti_2O_3 -TH700-cal300	95	5	3.84	3.19
Ti_2O_3 -TH700-cal400	96	4	3.86	3.47
Ti_2O_3 -TH700-cal500	96	4	3.88	3.71
Ti_2O_3 -TH700-cal600	96	4	3.86	3.87
Ti_2O_3 -TH700-cal700	97	3	3.88	3.96
Ti_2O_3 -TH700-cal800	97	3	3.87	3.98

^a Calculated by deconvolution of Ti 2p_{3/2} XP spectrum. ^b Average valence of surface titanium estimated from Ti 2p_{3/2} XP spectrum. ^c Average valence of total titanium estimated from TG-DTA analysis.

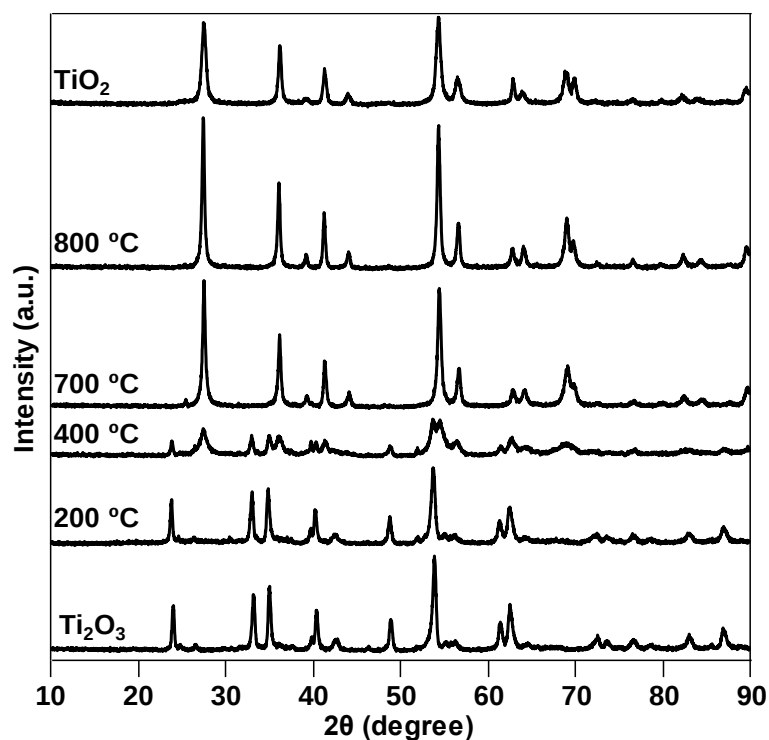


図 3-11 焼成した Ti_2O_3 -TH700 の XRD パターン.

100 °C の焼成によって表面の Ti^{3+} は 16% から 9% に減少し、代わって Ti^{4+} が増加した. 200 °C 以下の焼成では結晶構造は Ti_2O_3 のままであり、バルクのチタン平均原子価も 2.95 から 3.02 へとわずかに増加したのみであった. これらの結果は 200 °C 以下の焼成では Ti_2O_3 -TH700 の粒子表面のみが酸化されたことを示している. 焼成温度を 400 °C に上げるとルチル相 TiO_2 の回折線が現れ、700 °C の焼成後にはルチル相 TiO_2 の単相となった. この結果は 400 °C 以上ではバルクまで酸化が進行することを示している.

焼成温度の上昇に伴う Ti_2O_3 -TH700 の furfural と 2-propanol の反応における触媒活性の変化を図 3-12 に示す.

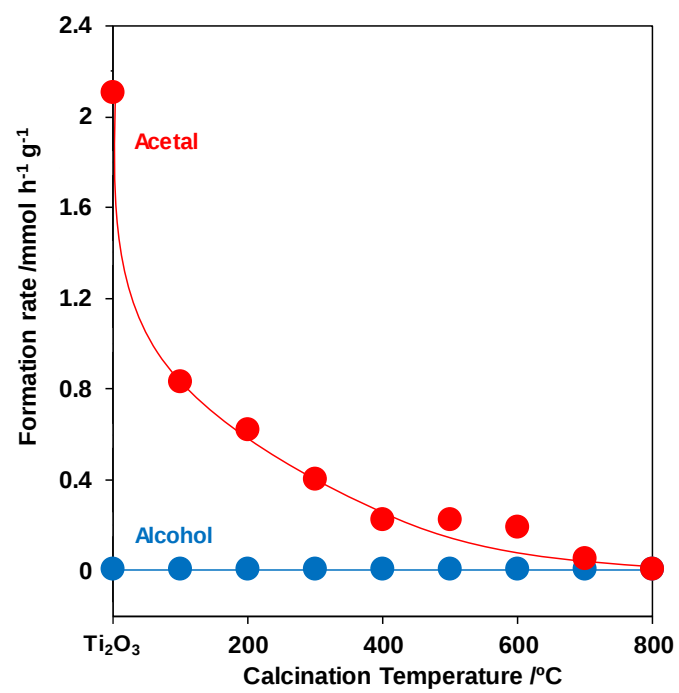


図 3-12 異なる温度で 1 h 空気焼成した Ti₂O₃-TH700 の触媒活性.

(Catalyst, 25 mg; furfural, 0.5 mmol; 2-propanol, 2.5 mL; 90 °C, 2 h.)

100 °C での焼成によってアセタール生成速度は大きく低下し、それ以上の温度の焼成によって活性はさらに低下した。700 °C の焼成後にはルチル相 TiO_2 が単相で生成していたが、このとき、アセタール化に対する活性はほぼ消失した。一方、焼成によってルチル相 TiO_2 が生成しても移動水素化はまったく進行しなかった。

図 3-13 に焼成後に表面に存在した Ti^{3+} の割合とアセタール生成速度の関係を示した。焼成後に粒子表面に残存する Ti^{3+} の割合とアセタール生成速度の間には明確な相関がみられたことより、 Ti_2O_3 の表面に存在する Ti^{3+} がアセタール化を促進する Brønsted 酸点を形成しているといえる。

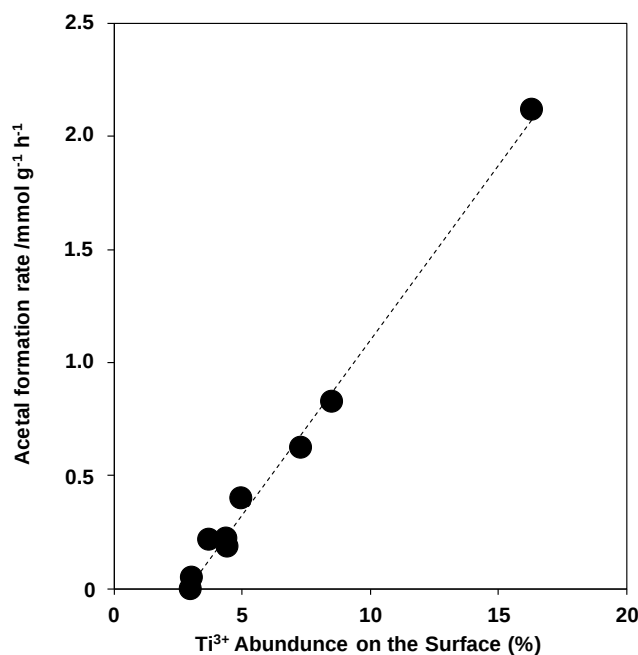


図 3-13 焼成した Ti_2O_3 -TH700 の表面 Ti^{3+} の割合とアセタール生成速度の関係。

(Catalyst, 25 mg; furfural, 0.5 mmol; 2-propanol, 2.5 mL; 90 °C, 2 h)

3.4 Furfural と 2-propanol の反応に対する水素還元した TiO_2 の触媒特性

3.3 節では Ti_2O_3 の粒子表面に存在する Ti^{3+} の割合に応じてアセタール生成速度が変化し、 Ti^{3+} がアセタールを促進する Brønsted 酸点を形成している可能性が示された。本節では TiO_2 を水素還元することによって、その粒子表面の Ti^{4+} を Ti^{3+} へと還元し、 TiO_2 粒子表面に生成した Ti^{3+} もアセタール化を促進する Brønsted 酸点を形成するか検討した。

図 3-14 にルチル相 TiO_2 を 500–800 °C の各温度で 5 h 水素還元した試料の XRD パターンとその外観を示す。

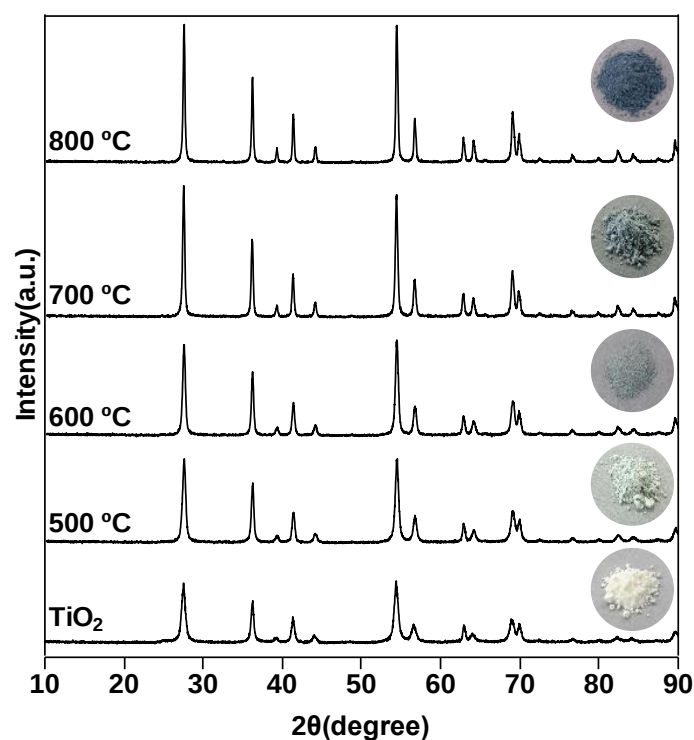


図 3-14 ルチル相 TiO_2 を異なる温度で 5 h 水素還元した試料の XRD パターンとその外観.

ルチル相 TiO_2 を $500 - 800^\circ\text{C}$ で 5 h 水素還元した後も、結晶構造はルチル相を保持していた。しかし、還元温度の上昇に伴って試料の外観は白色から暗青色へと変化した。この色調の変化は粒子表面の Ti^{4+} が Ti^{3+} へと還元されたことに起因すると推測され、還元温度の上昇に伴って還元がより進行したといえる [25]。これらの結果よりルチル相 TiO_2 を $500 - 800^\circ\text{C}$ で水素還元すると、バルクまでの還元は進行せずに粒子表面近傍の Ti^{4+} のみが Ti^{3+} へと還元されたといえる。

ルチル相 TiO_2 を異なる温度で 5 h 水素還元した試料を触媒に用いて furfural と 2-propanol の反応を行った (図 3-15)。図には Ti_2O_3 の結果も示した。還元後の TiO_2 は furfural と 2-propanol の反応においてアセタール化のみを促進した。

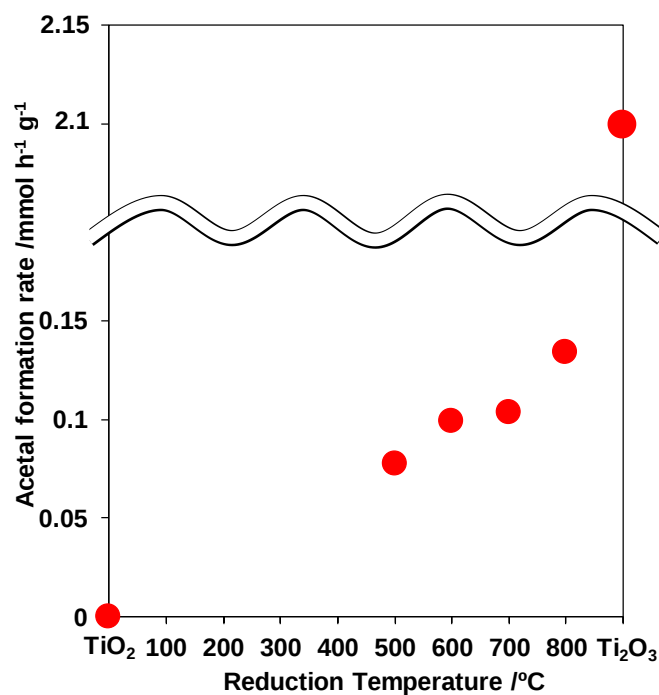


図 3-15 ルチル相 TiO_2 を異なる温度で 5 h 水素還元した触媒のアセタール化活性。

(Catalyst, 25 mg; furfural, 0.5 mmol; 2-propanol, 2.5 mL; 90°C , 2 h)

また、還元温度の上昇に伴いアセタール生成速度は上昇した。この結果は TiO_2 の粒子表面に生成した Ti^{3+} もアセタール化を促進する Brønsted 酸点を形成していることを示唆している。しかし、 Ti_2O_3 のアセタール生成速度 ($2.1 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) と比べて、これらの水素還元した TiO_2 のアセタール生成速度は 1 桁以上低かった。つまり粒子表面に存在する Ti^{3+} の Brønsted 酸点の形成には、バルク構造の寄与もあると推測される。

3.5 異なる雰囲気下での前処理による Ti_2O_3 の触媒活性・酸性質の変化

3.3 および 3.4 節では、粒子表面の Ti^{3+} がアセタール化を促進する Brønsted 酸点を形成することを示した。しかし、これらの触媒は前処理後に空気に曝露されており、特に水素還元後に生成しているであろう表面 Ti^{3+} が空気曝露後も保持されているかどうか不明である。本節では 2.2.4 に示した方法によって酸化もしくは還元前処理を行い、空気に曝露せずに furfural のアセタール化反応を行い、粒子表面の Ti^{3+} が触媒活性に与える影響を詳細に検討した。

反応前に酸素または水素気流中、異なる温度で 1 h 前処理した Ti_2O_3 の furfural と 1-propanol の反応に対する触媒活性を図 3-16 に示す。図 3-16 に示した触媒活性は前処理無しの Ti_2O_3 との相対活性で示した。また、図 3-17 には 50 °C および 350 °C で 1 h 水素還元した Ti_2O_3 の Ti 2p 軌道 XPS スペクトルを示す。この XPS スペクトルは前処理後に試料を空気に曝露せずに測定したものである (2.3 参照)。これらのスペクトルを解析し、算出した各サンプルの粒子表面のチタン平均原子価を表 3-5 にそれぞれ示す。

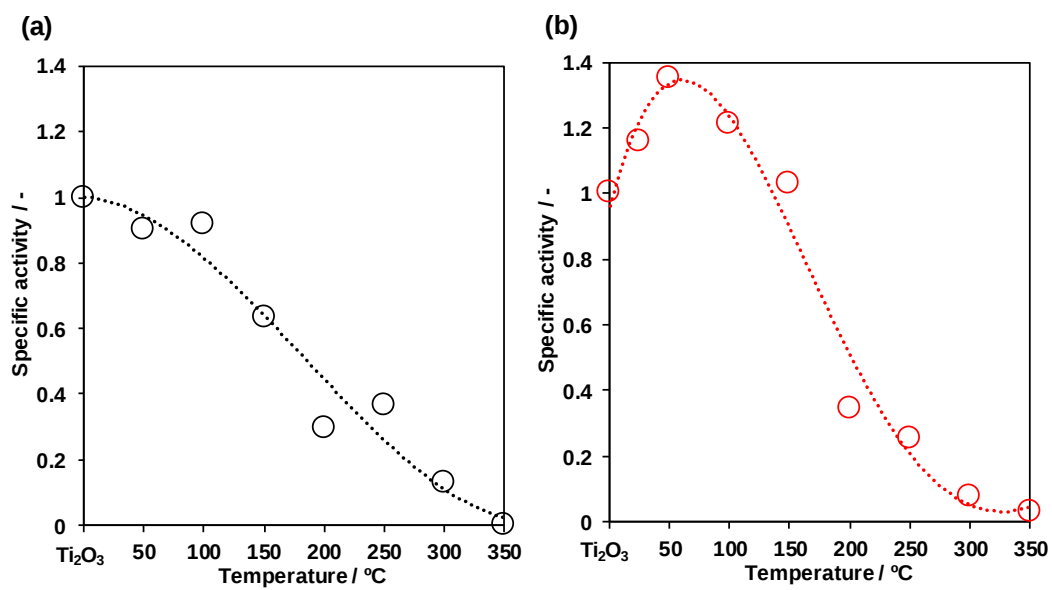


図 3-16 (a) 酸素および (b) 水素気流中で 1 h 前処理した Ti_2O_3 を用いた

furfural と 1-propanol の反応の結果.

(Catalyst, 40 mg; furfural, 2 mmol; 1-propanol, 10 mmol; 40 °C, 3 h)

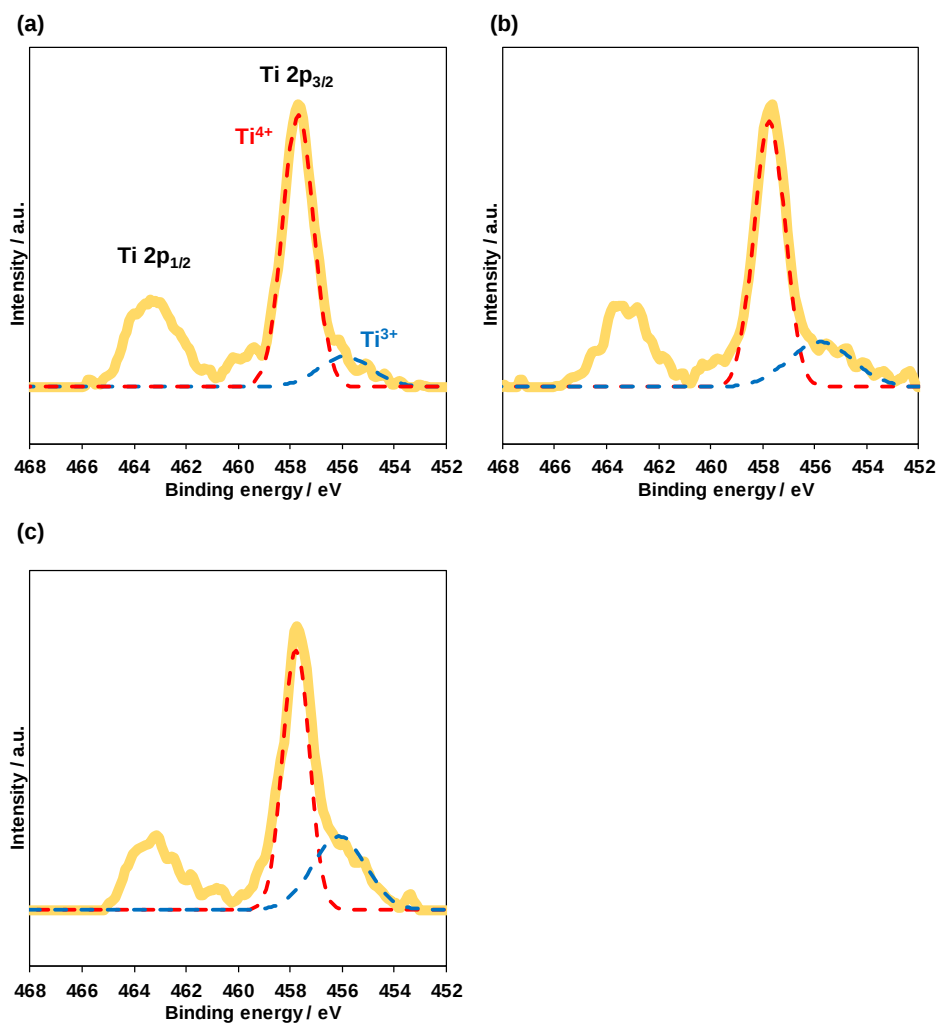


図 3-17 (a) $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiH700}$, (b) $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiH700}$ (50 °C 水素還元) および
(c) $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiH700}$ (350 °C 水素還元) の Ti 2p 軌道 XPS スペクトル.

表 3-5 異なる温度で水素還元した Ti_2O_3 -TH700 の粒子表面の
チタン平均原子価.

Sample	Surface Ti species (%) ^a		$\text{Ti}_{\text{surface}}$ ^b
	Ti^{4+}	Ti^{3+}	
Ti_2O_3 -TH700	84	16	3.84
Ti_2O_3 -TH700 (50 °C 水素還元)	74	26	3.74
Ti_2O_3 -TH700 (350 °C 水素還元)	64	36	3.64

^a Calculated from deconvolution of Ti 2p_{3/2} XP spectrum. ^b Average valence of surface titanium estimated from Ti 2p_{3/2} XP spectrum.

酸素気流中で前処理した場合、前処理温度の上昇に伴って触媒活性が低下し、350 °C の前処理によって完全に失活した (図 3-16 (a)). この傾向は Ti_2O_3 を各温度で空気焼成した際の失活挙動 (3.3 節) と同様であり、粒子表面の Ti^{3+} が Ti^{4+} へと酸化されて Brønsted 酸点が消失したことが原因である. 一方、水素気流中で前処理した場合には 100 °C 以下では活性の向上がみられ、50 °C の前処理によって最高活性を示した (図 3-16 (b)). 元々粒子表面に 16%程度の割合で存在した Ti^{3+} は 50 °C の水素還元後に 26%程度まで増加した (図 3-17 (b), 表 3-5). 150 °C 以上で前処理を行うと温度の上昇に伴って活性が低下し、350 °C でほぼ失活した. 350 °C の水素還元後には粒子表面の Ti^{4+} の還元がさらに進行し、全体の 36%が Ti^{3+} として存在した (図 3-17 (c), 表 3-5). これらの結果は Ti_2O_3 の Brønsted 酸点の形成には Ti^{4+} と Ti^{3+} の両方が必要であり、適度な $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ であることが重要であるといえる.

先に述べたように 100 °C 以下の比較的低温の水素前処理によって活性の向上がみられた. この活性向上が加熱のみによってもたらされるのか調べるために、不活性ガスの窒素気流中で同様に前処理した Ti_2O_3 の触媒活性を評価した (図 3-18).

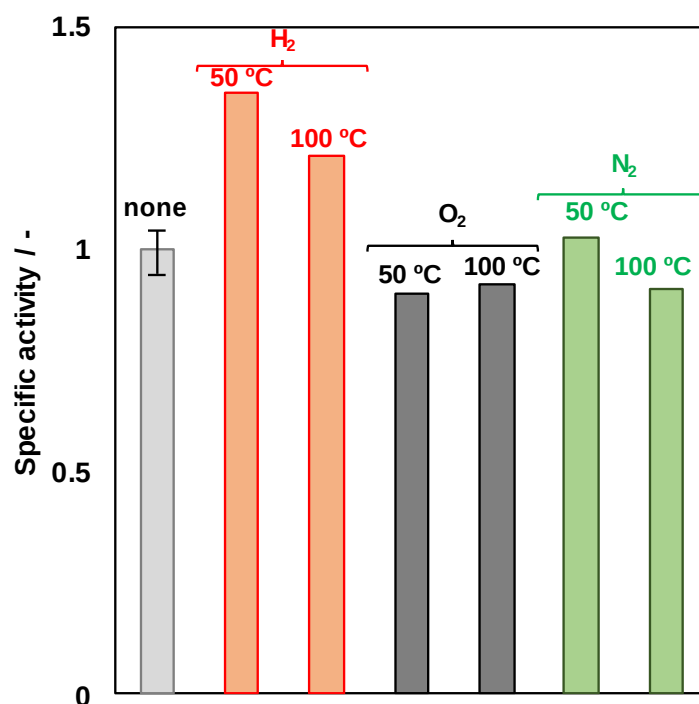


図 3-18 異なる雰囲気下，100 °C 以下で 1 h 前処理した Ti₂O₃ の触媒活性.

(Catalyst, 40 mg; furfural, 2 mmol; 1-propanol, 10 mmol; 40 °C, 3 h)

未処理（図 3-18 中の none）の Ti₂O₃ を使って触媒反応を 3 回行った際の実験誤差をエラーバーとして図中に表示した．水素気流中，50 °C および 100 °C で前処理を行った際の活性上昇は実験誤差範囲を超えており有意な活性上昇であるといえる．一方，窒素気流中，50 °C および 100 °C の前処理では有意な活性上昇はみとめられなかった．

さらに，50 °C で水素還元した Ti₂O₃ を室温で空気曝露した際の触媒活性の変化から，空気曝露によって表面に生成した Ti³⁺が酸化されるかどうかを検討した（図 3-19）． また，50 °C で水素還元後に室温で 1 晩，空気曝露した Ti₂O₃ の Ti 2p 軌道 XPS スペクトルを図 3-20 に示す．これらのスペクトルを解析し，算出した各サンプルの粒子表面のチタン平均原子価を表 3-6 にそれぞれ示す．

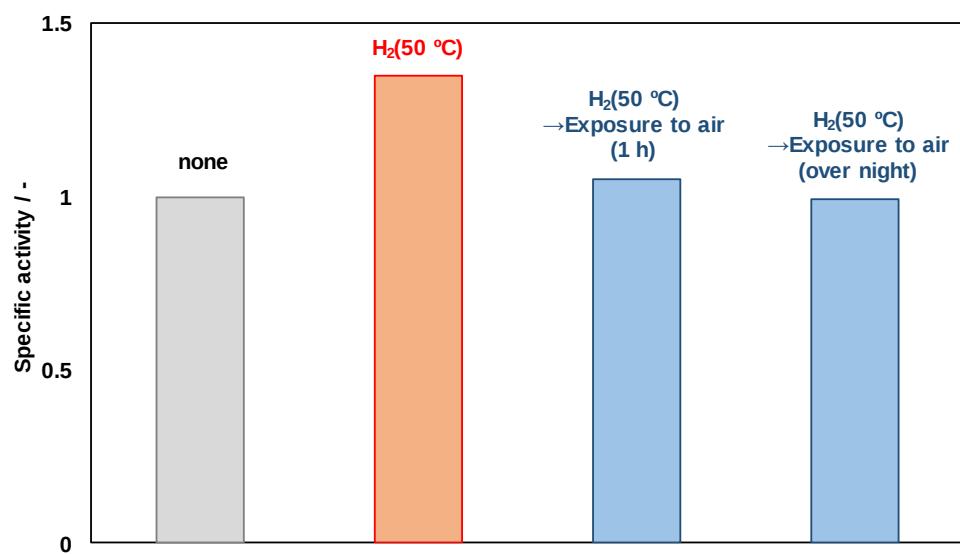


図 3-19 50 °C で水素還元した Ti₂O₃ を空気曝露した際の触媒活性の変化
(Catalyst, 40 mg; furfural, 2 mmol; 1-propanol, 10 mmol; 40 °C, 3 h)

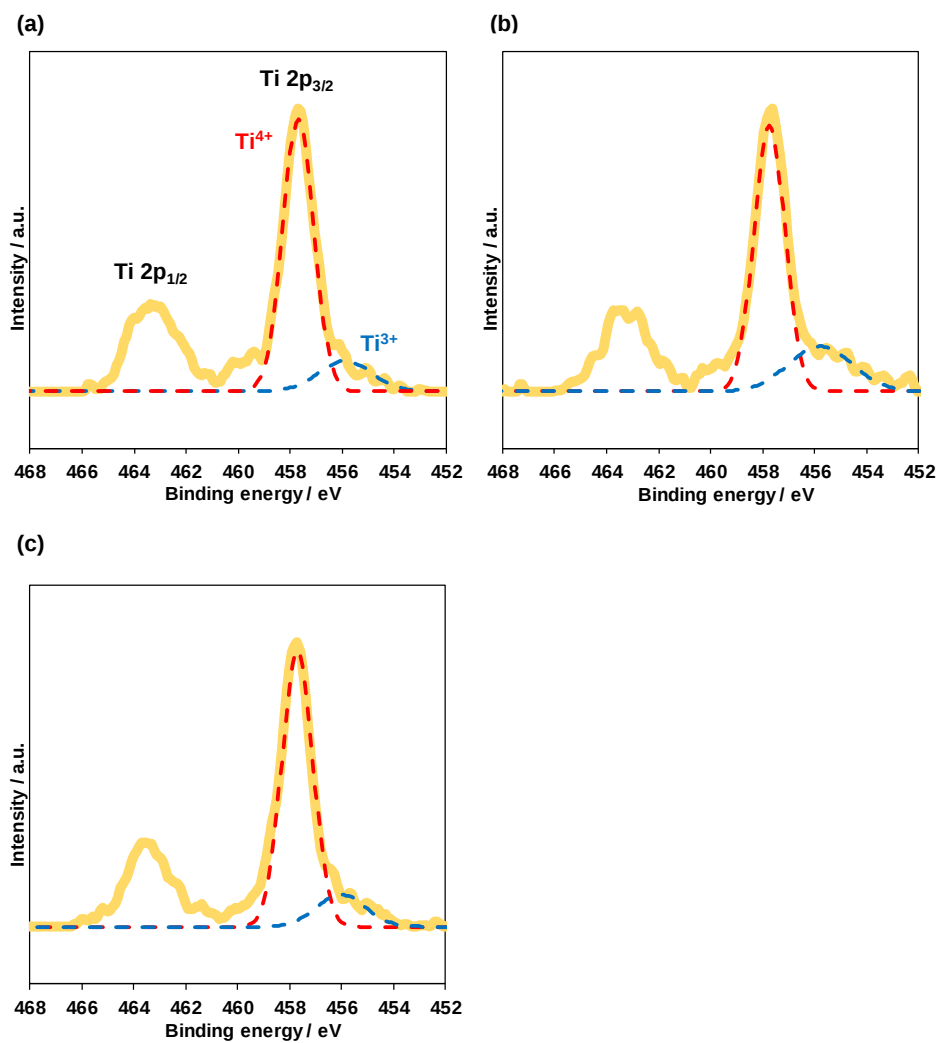


図 3-20 (a) Ti_2O_3 -TH700, (b) 50 °C で水素還元した Ti_2O_3 -TH700 および
(c) 50 °C で水素還元した後空気曝露した Ti_2O_3 -TH700 の
Ti 2p 軌道 XPS スペクトル.

表 3-6 異なる温度で水素還元した Ti_2O_3 -TH700 の粒子表面の
チタン平均原子価.

Sample	Surface Ti species (%) ^a		$\text{Ti}_{\text{surface}}$ ^b
	Ti^{4+}	Ti^{3+}	
Ti_2O_3 -TH700	84	16	3.84
Ti_2O_3 -TH700 (50 °C 水素還元)	74	26	3.74
Ti_2O_3 -TH700 (50 °C 水素還元→空気曝露)	85	15	3.85

^a Calculated from deconvolution of Ti 2p_{3/2} XP spectrum. ^b Average valence of surface titanium estimated from Ti 2p_{3/2} XP spectrum.

50 °C で水素還元した Ti_2O_3 を室温で空気曝露することにより，触媒活性は未処理の Ti_2O_3 と同程度まで低下した（図 3-19）．この時，粒子表面に存在する Ti^{3+} の割合は未処理の Ti_2O_3 と同程度であった（図 3-20 (c)，表 3-6）．これらの結果より Ti_2O_3 の粒子表面に生成する Ti^{3+} は，室温であっても空気中の酸素によって迅速に Ti^{4+} へと再酸化されてしまうことが明らかになった．これらの結果より水素気流中の 50 °C の前処理によって Ti_2O_3 の触媒活性が向上したのは，前処理によって表面 Ti^{3+} が増加したことによるものであると結論付けた．

ここまでで Ti_2O_3 を酸素または水素気流中で前処理することにより，furfural と 1-propanol のアセタール化に対する触媒活性が変化することを明らかにした．これは粒子表面の $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 比の変化に伴って活性点の生成および消失が起こるためと推測した．この活性点の生成および消失が可逆的であるかどうか検討するため， Ti_2O_3 を酸素気流中で 1 h 前処理した後に水素気流中で 1 h さらに処理し，その活性の変化を確かめた（図 3-21）．また逆に，水素気流中で前処理した後に酸素気流中でさらに処理した際の活性変化も調べた．

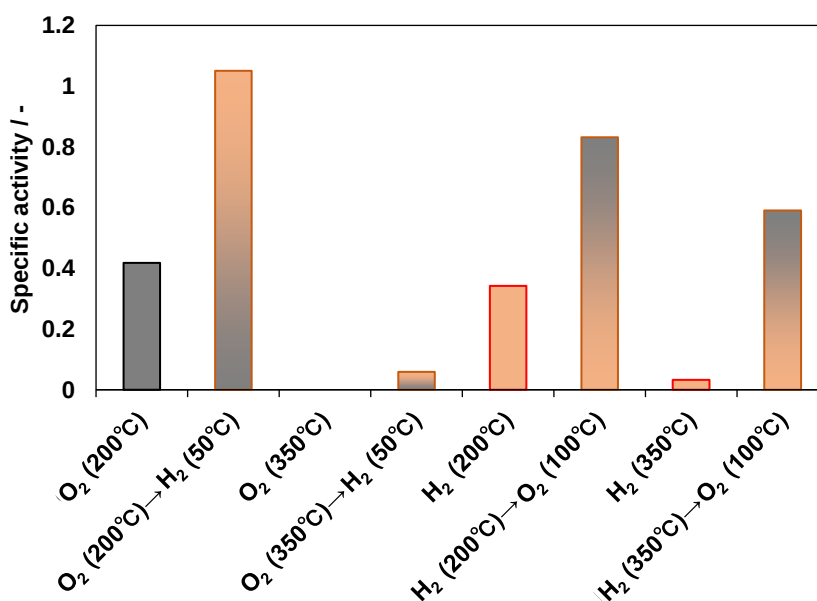


図 3-21 異なる雰囲気中で 2 段階の前処理をした Ti_2O_3 の触媒活性の変化

(Catalyst, 40 mg; furfural, 2 mmol; 1-propanol, 10 mmol; 40 °C, 3 h)

酸素気流中、200 °C で前処理すると活性は未処理の Ti_2O_3 の 4 割程度まで低下した。酸素気流中で前処理した後に続けて、水素気流中、50 °C で処理すると活性が元のレベルにまで回復した。しかし、酸素気流中、350 °C で前処理した後に同様に 50 °C で水素処理を行っても活性はほとんど回復しなかった。水素気流中、200 °C で前処理を行っても活性は未処理の Ti_2O_3 の 4 割程度まで低下し、350 °C の前処理でほぼ失活した。これらの水素還元を行った後に酸素気流中、100 °C で前処理すると活性はある程度回復した。

これら一連の前処理が Ti_2O_3 の構造変化にあたえる影響を XRD を用いて調べた (図 3-22)。

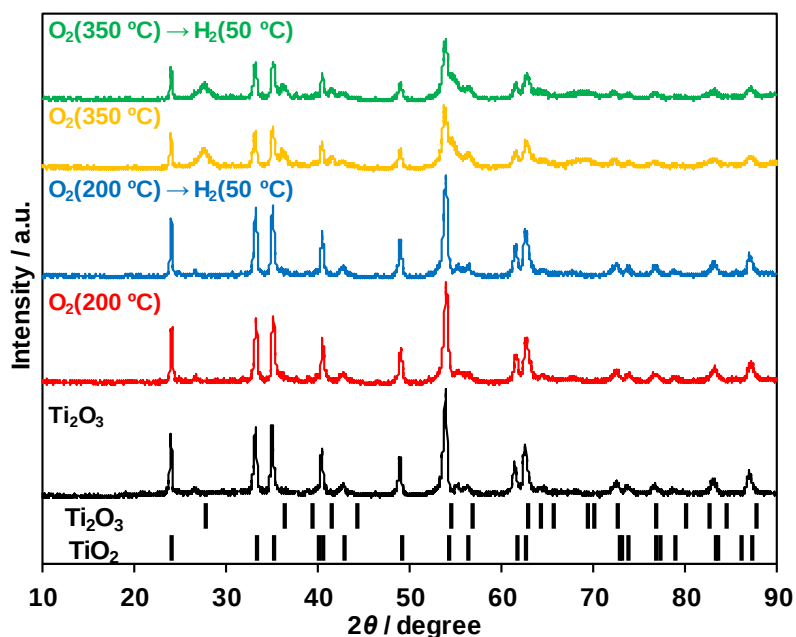


図 3-22 酸素処理後に水素処理した際の Ti_2O_3 の結晶構造の変化.

酸素気流中，200 °C で前処理した後も Ti_2O_3 の結晶構造は保持されていた．引き続き 50 °C で水素処理しても，やはり Ti_2O_3 の結晶構造は保持されていた．一方，酸素気流中，350 °C で前処理するとルチル相 TiO_2 の回折線が現れ， Ti_2O_3 と TiO_2 との混相となった．この試料を 50 °C で水素処理しても結晶構造は変化しなかった．これらの結果より， Ti_2O_3 の粒子表面の $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ が変化することによる Brønsted 酸点の生成と消失はバルクが Ti_2O_3 の結晶構造を保持している場合は可逆的であり，バルクまで酸化が進行してしまうと Brønsted 酸点は再生されないといえる．

水素および酸素気流中での前処理による Ti_2O_3 の酸性質の変化を調べるため，pyridine をプローブ分子に用いた昇温脱離プロファイルを測定した（図 3-23）．

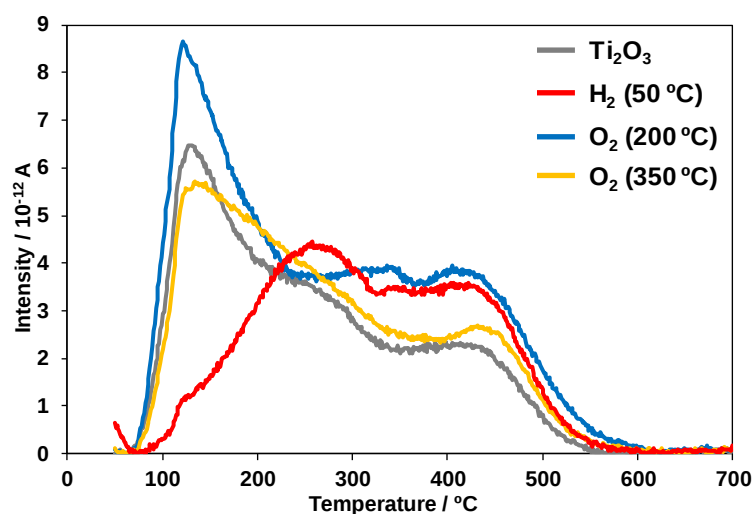


図 3-23 異なる雰囲気の前処理した Ti_2O_3 の pyridine 昇温脱離プロファイル。

未処理の Ti_2O_3 では 50 – 150 °C, 200 – 300 °C, 350 – 450 °C に pyridine の脱離ピークが観測され、これらをそれぞれ L, M, H ピークとする。50 °C の水素処理後には M ピークおよび H ピークの強度が増大し、L ピークが消失した。200 °C の酸素処理後には L ピーク, M ピークおよび H ピーク全ての強度が増大した。L ピークは水素処理によって消失し、酸素処理によって増加したことから Ti^{4+} によって形成される比較酸強度の弱い Lewis 酸点であると推測した。図 3-7 の実験において pyridine はこの Lewis 酸点上にも吸着し、アセタール化の活性点である Brønsted 酸点への吸着と競合したと推測した。2,6-lutidine はメチル基による立体障害のために Brønsted 酸点に選択的に吸着するので、この Lewis 酸点の影響を受けず pyridine より少量の添加で Ti_2O_3 が失活したと考えた。200 °C の酸素処理によって L ピークの強度が増大したにも関わらず、アセタール生成速度は未処理の Ti_2O_3 の 4 割程度に低下したことから、この酸点はアセタール化に関与しない（もしくはアセタール化を阻害する）酸点であると考えた。50 °C の水素処理によって Ti^{4+} が Ti^{3+} へと還元され、これによって酸強度の弱い Lewis 酸点が消失し、代わって

Brønsted 酸点が形成されたことが活性向上の要因であると推測した。350 °C で酸素処理した試料の Ti_2O_3 の昇温脱離プロファイルは未処理の Ti_2O_3 とほぼ同じであった。しかし、350 °C で酸素処理するとバルクまで酸化されるため酸点の性質も未処理の Ti_2O_3 と異なっている可能性がある。これらの結果より、未処理の Ti_2O_3 に存在する Ti^{4+} は比較的強度の Lewis 酸点を形成し、 Ti^{4+} と Ti^{3+} のペアは Brønsted 酸点を形成すると考えた。また、未処理の Ti_2O_3 表面に存在する Ti^{4+} の一部が Ti^{3+} へと還元されることにより Lewis 酸点が消失し、代わって Brønsted 酸点が増加すると考えた。このように $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ の変化はアセタール化を促進しうる Brønsted 酸点の生成・消失に寄与し、酸性質（酸量，酸強度）の変化を引き起こすと推測した。

緒言で述べたように HTiNbO_5 の組成を有する金属酸化物ナノシートには酸強度の強い酸点が存在する [8]。この金属酸化物ナノシートでは $\text{Ti}^{4+}(\text{OH})\text{Nb}^{5+}$ のように原子価が異なる金属原子に架橋された水酸基が高い触媒活性を示す Brønsted 酸点であるとされている。このことから本研究で扱っている Ti_2O_3 においても粒子表面の Ti^{4+} と Ti^{3+} に架橋された水酸基 ($\text{Ti}^{4+}(\text{OH})\text{Ti}^{3+}$) がアセタール化に活性を示す Brønsted 酸点であると考えた。

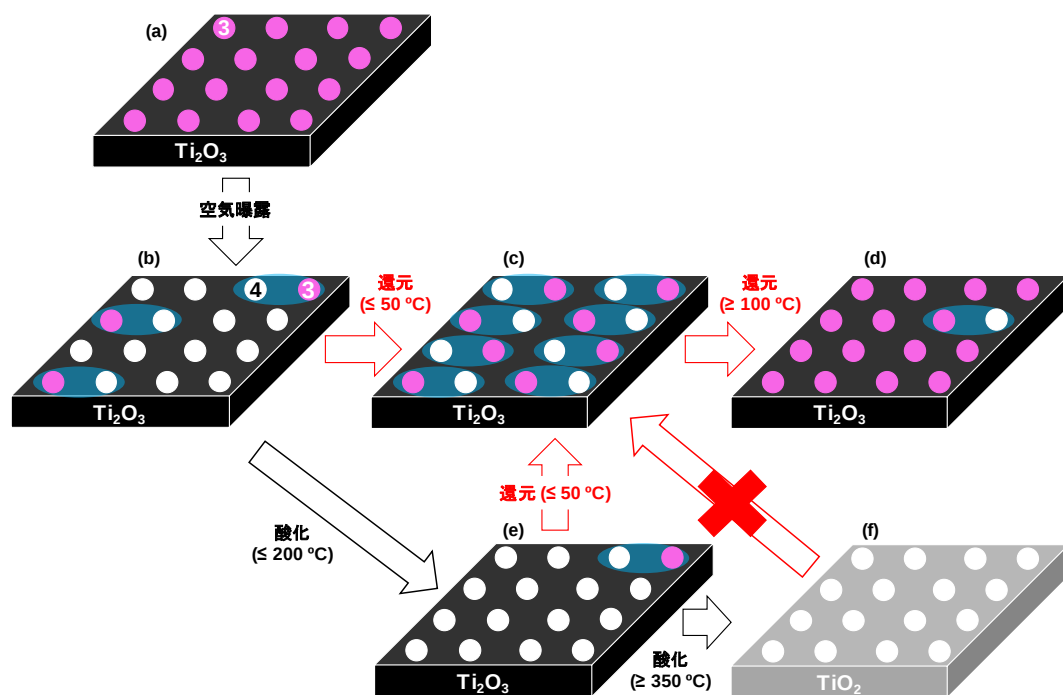
3.6 チタン原子価の変化に伴う Ti_2O_3 の表面構造および

酸性質の変化の推定

3.1～3.5 で示した結果から Ti_2O_3 表面の Ti^{4+} と Ti^{3+} に架橋された水酸基

($\text{Ti}^{4+}(\text{OH})\text{Ti}^{3+}$) がアセタール化に活性を示す Brønsted 酸点であると考えた。これらの結果から、酸化・還元に伴う Ti_2O_3 の表面およびバルクの変化をスキーム 3-2 のように推定した。

合成された直後の Ti_2O_3 は表面、バルクを問わずチタン原子は Ti^{3+} で存在する (状態 a)。しかし、 Ti_2O_3 は室温であっても空気に曝露すると表面に存在する Ti^{3+} の大部分 (8 割程度) が迅速に Ti^{4+} へと酸化される。 Ti^{4+} はアセタール化には活性を示さない (もしくは阻害しうる) 酸強度の弱い Lewis 酸点を形成する (状態 b)。状態 b で Ti^{4+} に酸化されずに残った Ti^{3+} が Ti^{4+} とペアとなり、furfural とアルコールのアセタール化を促進する Brønsted 酸点 ($\text{Ti}^{4+}(\text{OH})\text{Ti}^{3+}$) を形成する。50 °C 程度の低温で水素還元すると粒子表面の Ti^{4+} の一部は Ti^{3+} へと還元され、これに伴って Ti^{4+} が形成する酸強度の弱い Lewis 酸点は消失し、代わって $\text{Ti}^{4+}(\text{OH})\text{Ti}^{3+}$ の Brønsted 酸点が増加する (状態 c)。さらに高温 (≥ 100 °C) で還元すると粒子表面の大部分の Ti^{4+} が Ti^{3+} へと還元され、その結果 $\text{Ti}^{4+}(\text{OH})\text{Ti}^{3+}$ の Brønsted 酸点が消失する (状態 d)。合成された直後に空気曝露した Ti_2O_3 を 200 °C 以下で酸化すると、バルクは Ti_2O_3 を保持したまま粒子表面の Ti^{3+} が Ti^{4+} へと酸化され、Brønsted 酸点は消失する (状態 e)。しかし、200 °C 以下の酸化の後に 50 °C 程度の低温で水素還元することによって粒子表面の Ti^{4+} は Ti^{3+} へと還元され、 $\text{Ti}^{4+}(\text{OH})\text{Ti}^{3+}$ の Brønsted 酸点が再生される (状態 c)。 Ti_2O_3 を 350 °C 程度で酸化するとバルクまで酸化が進行し、ルチル相が生成する (状態 f)。バルクまで酸化された試料は 50 °C 程度で水素還元しても、Brønsted 酸点が生成することはない。



スキーム 3-2 推定される酸化・還元に伴う Ti_2O_3 の表面およびバルクの変化.

(桃色丸 : Ti^{3+} , 白丸 : Ti^{4+}).

4. 結論

Ti_2O_3 は furfural と種々のアルコールのアセタール化に高い触媒活性を示した。 Ti_2O_3 の表面に形成されるアセタール化を促進する酸点は Ti^{4+} と Ti^{3+} が表面に共存することで発現する Brønsted 酸点であり, $\text{Ti}^{4+}(\text{OH})\text{Ti}^{3+}$ のように原子価の異なるチタン原子に架橋された水酸基であると推定された。 Ti_2O_3 を異なる温度で酸化・還元することによってアセタール化に対する触媒活性が変化し, 粒子表面のチタン原子が最適な $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 比となったときに高い触媒活性を示す。また, 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 Brønsted 酸点は可逆的に生成と消失を繰り返すが, 一旦 TiO_2 まで酸化されると Brønsted 酸点の生成は起こらないことが明らかになった。

参考文献

- [1] F. C. Walsh and R. G. A. Wills, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 6342-6351.
- [2] B. Xu, H. Y. Sohn, Y. Mohassab and Y. Lan, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 79706-79722.
- [3] 長谷川貞夫, 河口武夫, *日本化学雑誌*, 1971, **92**, 389-392.
- [4] T. Tanaka, H. Kumagai, H. Hattori, M. Kudo and S. Hasegawa, *J. Catal.*, 1991, **127**, 221-226.
- [5] H. Hattori, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 2004, **47**, 67-81.
- [6] A. Takagaki, C. Tagusagawa, S. Hayashi, M. Hara and K. Domen, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 82-93.
- [7] T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 8329-8335.
- [8] 佐々木高義, 海老名保男, 赤塚公章, *表面技術*, 2010, **61**, 2-8.
- [9] R. Uppuluri, A. S. Gupta, A. S. Rosas and T. E. Mallouk, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 2401-2430.
- [10] P. Tao, S. Yao, F. Liu, B. Wang, F. Huang and M. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 23512-23536.
- [11] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hosono, T. Sekino and K. Niihara, *Langmuir*, 1998, **14**, 3160-3163.
- [12] M. Kitano, E. Wada, K. Nakajima, S. Hayashi, S. Miyazaki, H. Kobayashi and M. Hara, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 385-393.
- [13] P. Roy, S. Berger and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 2904-2939.
- [14] M. Kitano, K. Nakajima, J. N. Kondo, S. Hayashi and M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6622-6623.
- [15] J. M. Rubio-Caballro, S. Saravanamurugan, P. Maireles-Torres and A. Riisager, *Catal.*

- Today*, 2014, **234**, 233-236.
- [16] T. Komanoya, K. Nakajima, M. Kitano and M. Hara, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 26540-26546.
- [17] F. Gonell, M. Boronat and A. Corma, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 2865-2873.
- [18] T. Iizuka, K. Ogasawara and K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, **56**, 2927-2931.
- [19] E. P. Parry, *J. Catal.*, 1963, **2**, 371-379.
- [20] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito and I. A. Koppel, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 1019-1028.
- [21] H. A. Benesi, *J. Catal.*, 1973, **28**, 176-178.
- [22] E. V. Beletskiy, X. Hou, Z. Shen, J. R. Gallagher, J. T. Miller, Y. Wu, T. Li, M. C. Kung and H. H. Kung, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 4294-4297.
- [23] M. V. Kuznetsov, J. F. Zhuravlev, V. A. Zhilyaev and V. A. Gubanov, *J. Electron Spectrosc.*, 1992, **58**, 1-9.
- [24] I. Bertoti, M. Mohai, J. L. Sullivan and S. O. Saied, *Appl. Surf. Sci.*, 1995, **84**, 357-371.
- [25] X. Chen and L. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 1861-1885.

第 4 章

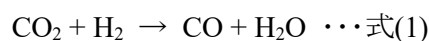
Ti₂O₃ 表面のチタン原子の
酸化・還元特性
—CO₂ 還元への応用—

1. 緒言

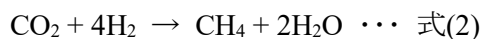
第 3 章において Ti_2O_3 表面に存在する Ti^{3+} は室温であっても空気中の酸素で容易に Ti^{4+} へと酸化されるが、室温での水素処理によって Ti^{3+} へと還元されることを示した。この Ti_2O_3 表面での Ti^{3+} - Ti^{4+} の酸化還元を利用できれば、 Ti_2O_3 を用いた触媒的な酸化還元反応系を構築できる可能性がある。本章では、 Ti_2O_3 の CO_2 に対する反応性を検討し、 Ti_2O_3 を用いた非定常的な条件での逆水性ガスシフト反応(逆シフト反応)を行った結果について述べる。

CO_2 はメタン (CH_4) や一酸化二窒素 (N_2O) と並んで温室効果ガスとして地球温暖化の原因となるとされている。それぞれの温室効果の程度を示す地球温暖化係数は、 CO_2 を 1 としたときに CH_4 , N_2O はそれぞれ 25, 298 であり、 CO_2 と比較して高い値である。しかし、人為起源の温室効果ガスの総排出量に占めるガスの種類別の割合は、 CO_2 が約 8 割と最多であることから CO_2 は温暖化への寄与が大きいといえる [1, 2]。

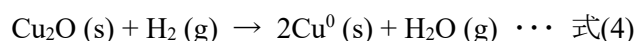
CO_2 は豊富に存在し、安価に入手可能な C1 炭素源であるが、その C-O 結合エネルギーは 806 kJ mol^{-1} と非常に大きく、 CO_2 を他の物質に変換することは容易でない。反応性の極めて低い CO_2 を有用な化学品に変換するため、触媒を用いた CO_2 の活性化が検討されてきた。その一つに CO_2 を水素還元し、C1 ビルディングブロックとして有用な一酸化炭素 (CO) に変換する逆シフト反応が挙げられる(式(1)) [3-14]。



逆シフト反応の触媒としてさまざまな金属酸化物や担持金属が報告されている。担持金属触媒を用いると、400 °C 以下の比較的低温で逆シフト反応が進行するが、CO₂ のメタネーション反応 (式(2)) も進行し、CO 選択率が低下する問題がある。



担持金属触媒を用いた逆シフト反応では、貴金属表面の酸化還元を伴って反応が進行することが報告されている。Cu/Al₂O₃ の例を式(3), (4)に示す [14]。



Cu/Al₂O₃ では金属銅 (Cu⁰) が活性点として機能する。Cu⁰ は CO₂ によって Cu₂O に酸化され、同時に CO が生成する。この Cu₂O は H₂ によって Cu⁰ に還元され、H₂O が生成する。このように、Cu/Al₂O₃ 触媒では、CO₂ および H₂ による Cu⁰/Cu⁺ の酸化還元によって逆シフト反応が促進される。

冒頭で述べたように Ti₂O₃ の表面では Ti³⁺ - Ti⁴⁺ の酸化還元が進行する。Ti₂O₃ 表面で起こる Ti³⁺ の酸化、Ti⁴⁺ の還元をそれぞれ CO₂ および H₂ との反応によって進行させることができれば、Ti₂O₃ を用いて逆シフト反応を促進することができると考えた。初めに、CO₂ による Ti₂O₃ の酸化が進行する反応条件を探索し、その後に CO₂, H₂ を交互に流通させた条件での Ti₂O₃ の反応性を検討した。

2. 実験

2.1 Ti_2O_3 の CO_2 -TPO 測定

Ti_2O_3 の CO_2 に対する反応性を検討するため、図 4-1 に示す固定床流通式反応装置を用いて Ti_2O_3 の CO_2 -TPO 測定を行った。

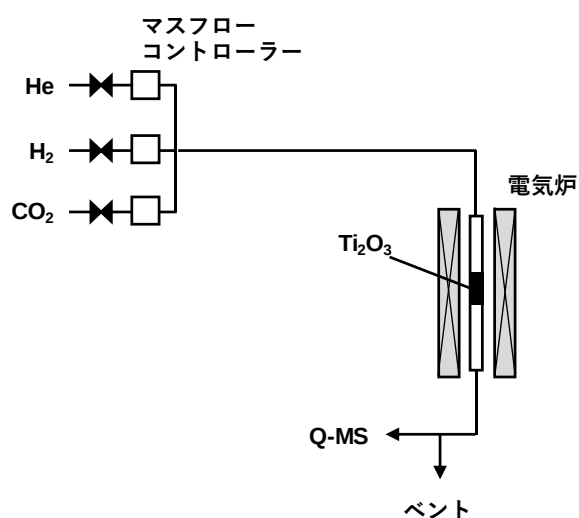


図 4-1 CO_2 -TPO 測定装置の概略図.

150 mg の Ti_2O_3 -TH700 を石英製反応管に充填し、電気炉にセットした。 H_2 50 mL min^{-1} を流通させながら $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で $400\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温し、1 h 保持して Ti_2O_3 の前処理を行った。その後、 H_2 を流通させたまま $50\text{ }^\circ\text{C}$ まで降温した。流通ガスを CO_2 50 mL min^{-1} に切り替え、 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ でサンプルを $800\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温させた。反応管の下流に接続した四重極型質量分析計 (Q-MS) を用いて流出ガス中の H_2 ($m/z = 2$)、 CH_4 ($m/z = 15, 16$)、 H_2O ($m/z = 17, 18$)、 CO ($m/z = 28$)、 CO_2 ($m/z = 28$) を分析した。

上記の実験とは別に、段階的な昇温による CO₂-TPO 測定を実施した。上記と同様の手順で Ti₂O₃ を前処理した後に、CO₂/He 1/24 mL min⁻¹ の混合ガスを流通させながら 10 °C min⁻¹ で 200 °C へと昇温し、15 min 保持した。その後、10 °C min⁻¹ で 250 °C まで昇温し、15 min 保持した。以降、同様に 50 °C ずつ 550 °C まで段階的に昇温し、各温度で 15 min 保持しながら流出ガスを Q-MS で分析した。

2.2 CO₂, H₂ 交互流通条件での Ti₂O₃ の酸化還元特性の評価

2.1 と同じ装置を用い、Ti₂O₃ に対して CO₂ と H₂ を交互に流通させた際のガス生成物を Q-MS でモニターし、Ti₂O₃ の酸化還元特性を評価した。

150 mg の Ti₂O₃-TH700 を石英製反応管に充填し、電気炉にセットした。H₂ 50 mL min⁻¹ を流通させながら 10 °C min⁻¹ で 400 °C まで昇温し、1 h 保持して Ti₂O₃ の前処理を行った。その後、H₂ を流通させたまま目的温度まで降温し、流通ガスを CO₂/He 0.5/24.5 mL min⁻¹ に切り替えて 15 sec 流通させた。その後、H₂ 25 mL min⁻¹ に切り替え 7 min 流通させた。このサイクルを繰り返し、その間の流出ガスを Q-MS でモニターした。

3. 結果と考察

Ti₂O₃ の CO₂-TPO プロファイルを図 4-2 に示す. また, CO₂-TPO 測定前後の試料の XRD パターンを図 4-3 に示す. 約 400 °C から CO₂ (m/z=44) の減少が始まり, 550 °C 付近にネガティブピークを与えた. CO₂ が減少する挙動は CO (m/z = 28) の増加とよく一致した. これは CO₂ が還元されて CO が生成していることを示している. 600 °C 以上では CO₂ が徐々に減少し, これに伴って CO が増加した. このとき, メタン (m/z = 15, 16) は一切生成しなかったことから, CO₂ は CO のみに転化したと考えられる. CO₂-TPO 測定後の試料は元の黒色から白色に変色し, Ti₂O₃ は TiO₂ に酸化された (図 4-3). これらの結果より, 400 °C 以上で Ti₂O₃ は CO₂ を還元し CO が生成する式(5)の進行が確かめられた.



CO₂-TPO プロファイルにおいて 400–550 °C と 600 °C 以上の 2 段階でみられた CO の生成は, 前者が粒子表面近傍の Ti³⁺ による CO₂ の還元, 後者はバルクの Ti³⁺ が関与した CO₂ の還元によるものであると推測した.

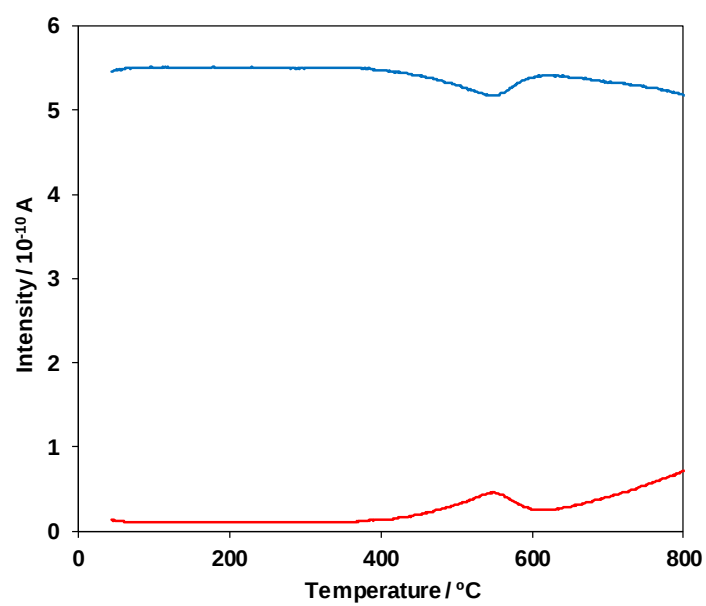


図 4-2 Ti_2O_3 の CO_2 -TPO プロファイル (青 : CO_2 , 赤 : CO).

Ti_2O_3 , 150 mg; CO_2 , 50 mL min⁻¹; 50 – 800 °C (10 °C min⁻¹).

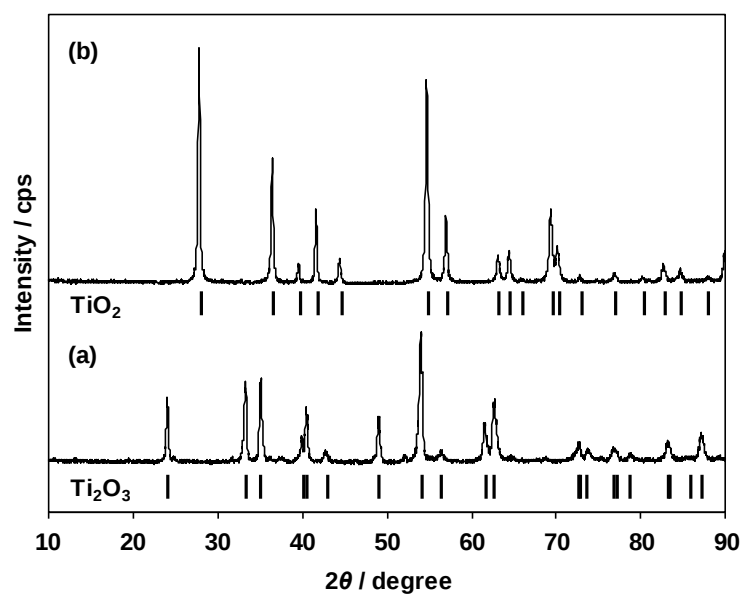


図 4-3 (a) Ti_2O_3 -TH700 および(b) CO_2 -TPO 測定後の試料の XRD パターン.

段階的な昇温による CO_2 -TPO プロファイルを図 4-4 に示す。また、 CO_2 -TPO 測定前後の試料の XRD パターンを図 4-5 に示す。図 4-2 の結果と同様、 400°C から CO_2 の減少と CO の生成がみられた。しかし、 400°C に到達後数分で CO 生成速度はピークに達し、その後は低下した。以降、各温度においても同様に、各温度到達直後に CO の生成速度にピークがみられた。この結果は、各温度において酸化され得る Ti^{3+} の量の上限が決まっていることを意味している。 550°C まで段階的に昇温した後も主結晶相は Ti_2O_3 であったことから（図 4-5）、 550°C 以下では CO_2 から引き抜かれた酸素原子は Ti_2O_3 のバルク全体には拡散せず、各温度で酸素原子が拡散しうる深度にある Ti^{3+} だけが酸化されていると考えられる。

以上の結果から、 550°C 以下の温度では Ti_2O_3 の表面近傍の Ti^{3+} は CO_2 を還元し、 Ti^{4+} および CO が生成することが確かめられた。

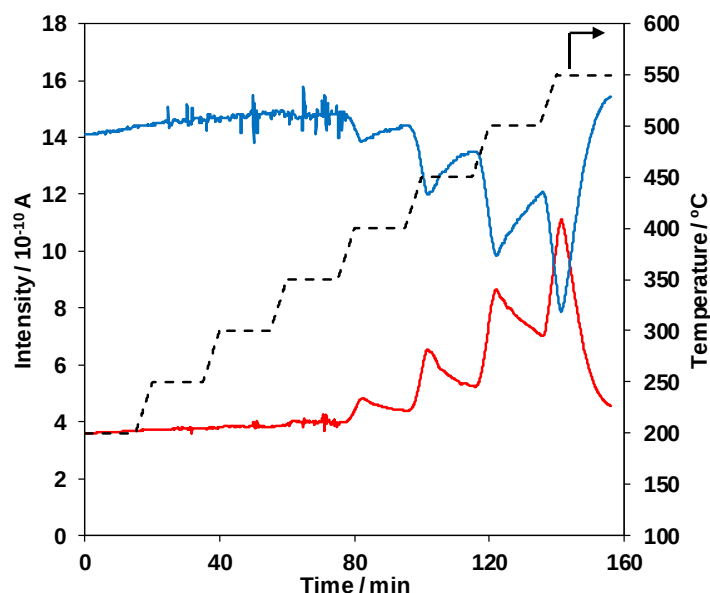


図 4-4 段階的に昇温した Ti_2O_3 の CO_2 -TPO プロファイル（青： CO_2 ，赤： CO ）。

Ti_2O_3 , 150 mg; CO_2/He , $1/24\text{ mL min}^{-1}$; 各温度で 15 min 保持, 昇温速度 $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

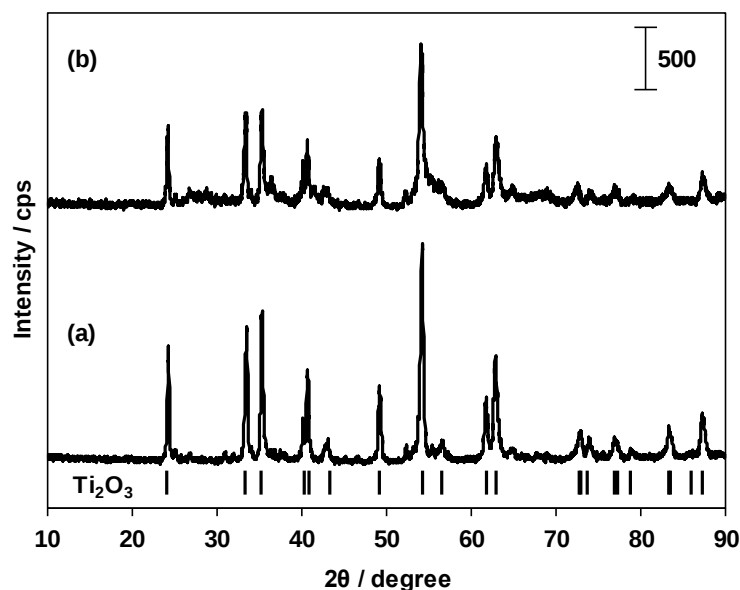


図 4-5 550 °C まで段階的に昇温した CO₂-TPO 測定前後の試料の XRD パターン.

(a) Ti₂O₃-TH700 および(b) CO₂-TPO 測定後.

CO₂-TPO 測定において, 最も低温で CO が生成した 400 °C 以下の温度で CO₂ と H₂ を交互に流通させ, CO₂ との反応によって生成した Ti⁴⁺が H₂ により Ti³⁺へと還元されるか検討した.

サンプルを充填せずに, 50 °C で CO₂ と H₂ を交互に流通させたときの m/z = 44, 28, 18 の挙動を図 4-6 に示す. CO₂ を流通すると, m/z = 28 と 44 の強度が同時に上昇した. CO₂ (m/z = 44) のフラグメントは CO⁺ (m/z = 28) であるため, CO₂ に由来するフラグメントの CO がどの程度であるのか, CO₂ の還元によって生成した CO を定量する際に考慮する必要がある. サンプルを充填せずに CO₂ を流通させたときの m/z = 28 と 44 のピークの面積比 (A₂₈/A₄₄) が 0.21 程度であったことから, この面積比を基準として CO₂ の還元によって CO が生成したかどうかを判断する.

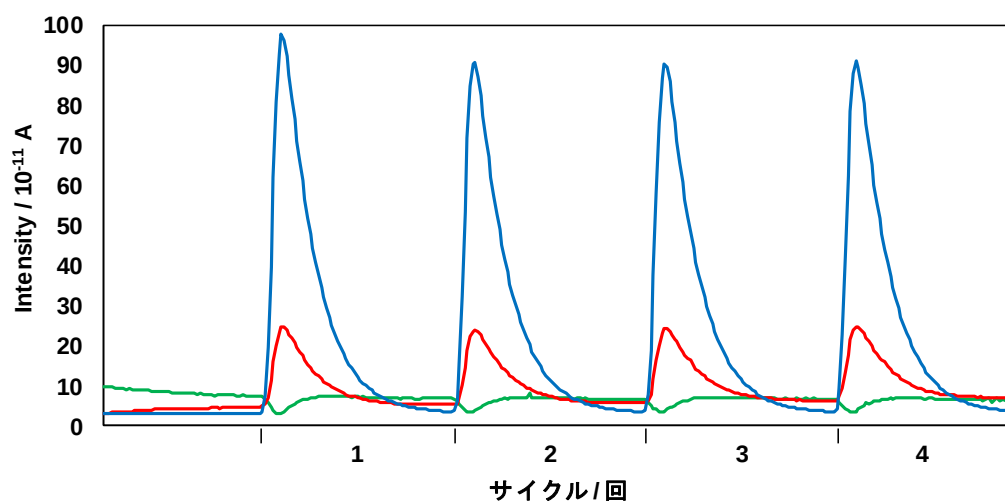


図 4-6 CO₂ と H₂ を交互に流通させた際の m/z = 44 (青), 28 (赤) および 18 (緑) の挙動.

サンプルなし; CO₂/He, 0.5/24.5 mL min⁻¹ (15 sec); H₂ 25 mL min⁻¹ (7 min); 50 °C.

反応管に Ti₂O₃ を充填し, 300 および 400 °C に加熱し CO₂ と H₂ を交互に流通させた際の m/z = 44, 28, 18 のイオン電流をそれぞれ図 4-7 と 4-8 に示す. また, 各サイクルでの A₂₈/A₄₄ を図 4-9 に示す. 300 °C での A₂₈/A₄₄ は, ブランク測定の値と同程度であったことから, この温度では CO は生成していないと考えられる (図 4-7, 4-9). 400 °C での 1 サイクル目の A₂₈/A₄₄ は約 0.8 であり, CO が生成した (図 4-8, 4-9). しかし, サイクルを重ねるごとに A₂₈/A₄₄ の値は減少した. また, 400 °C において CO₂ 流通後に H₂ を流通させても H₂O (m/z = 18) は生成しなかった. この結果は CO₂ によって Ti⁴⁺へと酸化された Ti³⁺は, 少なくとも 400 °C では Ti³⁺へと還元されないことを示している. 400 °C での反応後には表面から数層程度までの Ti³⁺の Ti⁴⁺への酸化が起こり, 400 °C で還元されにくい深度まで達している可能性を考えた.

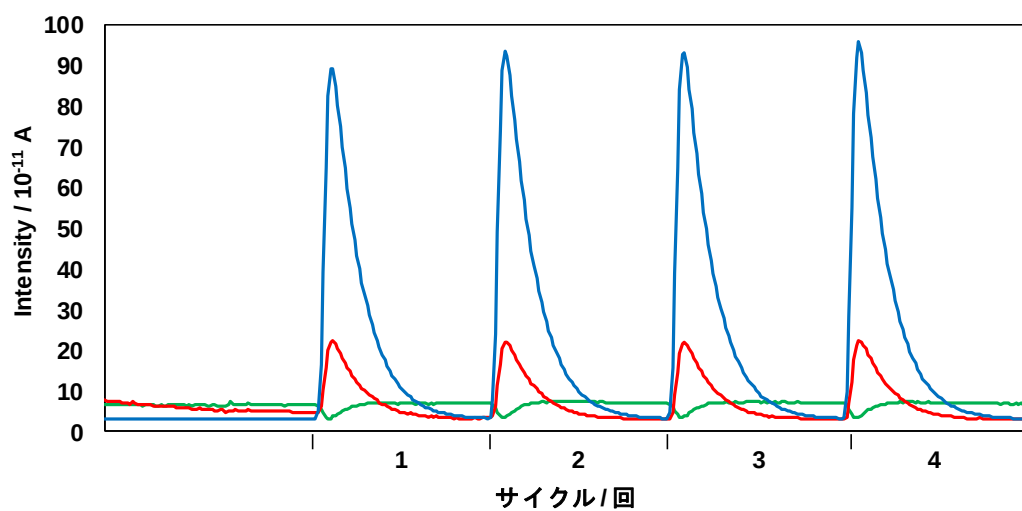


図 4-7 300 °C で Ti_2O_3 に CO_2 と H_2 を交互に流通させた際の $m/z = 44$ (青), 28 (赤) および 18 (緑) の挙動.

Ti_2O_3 , 150 mg; CO_2/He , 0.5/24.5 mL min^{-1} (15 sec); H_2 25 mL min^{-1} (7 min); 300 °C.

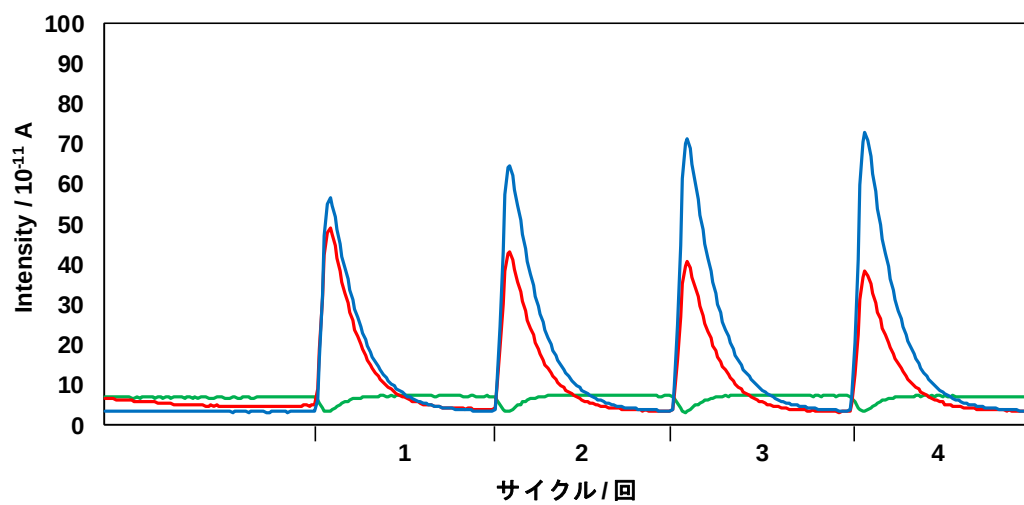


図 4-8 400 °C で Ti_2O_3 に CO_2 と H_2 を交互に流通させた際の $m/z = 44$ (青), 28 (赤) および 18 (緑) の挙動.

Ti_2O_3 , 150 mg; CO_2/He , $0.5/24.5 \text{ mL min}^{-1}$ (15 sec); H_2 25 mL min^{-1} (7 min); 400 °C.

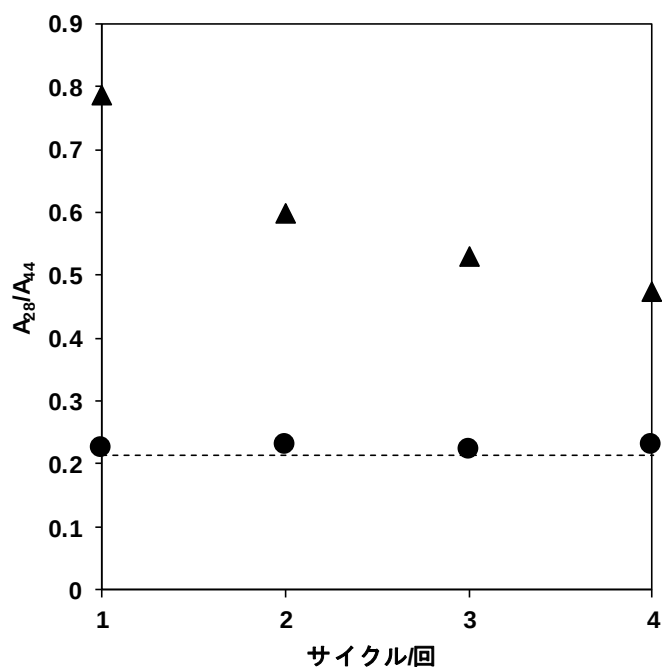


図 4-9 300 °C (●) および 400 °C (▲) での測定における A_{28}/A_{44} の値.

図中点線はブランク測定における $A_{28}/A_{44} = 0.21$ を示す.

図 4-7, 4-8 の結果を受け, 適度に Ti^{3+} の酸化および Ti^{4+} の還元が起こることを期待して 300 °C と 400 °C の中間の 350 °C での反応を試みた (図 4-10, 4-11). 全 30 回のサイクルにおいて A_{28}/A_{44} が 0.39 ± 0.03 となり, ブランク測定の値と比較して明確に高い値であった. また, 測定後の試料においても Ti_2O_3 の結晶構造が保持されており, Ti^{3+} の酸化はバルクまで進行していなかった (図 4-12).

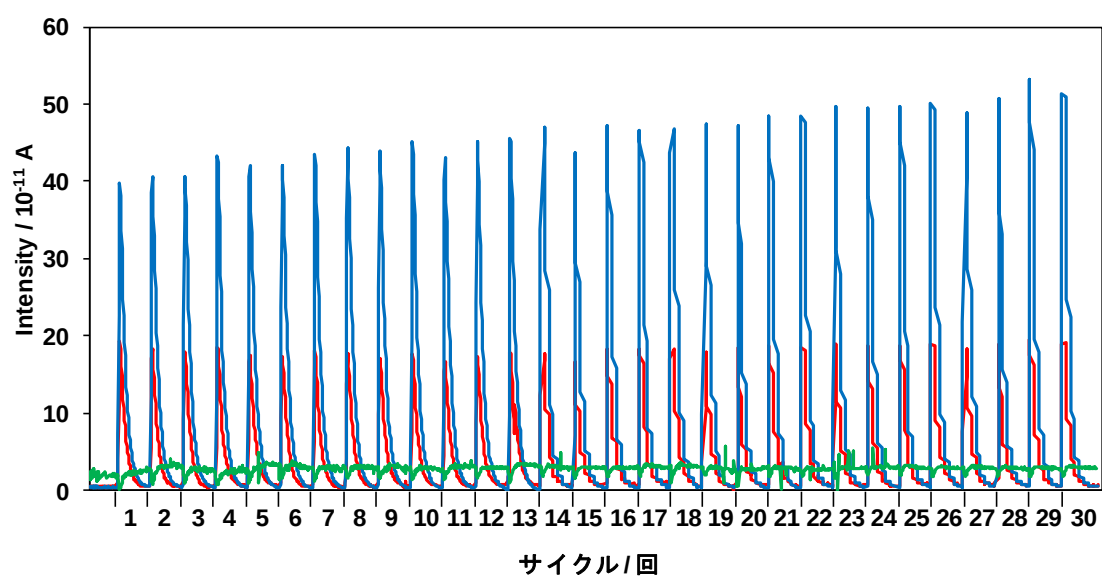


図 4-10 350 °C で Ti_2O_3 に CO_2 と H_2 を交互に流通させた際の $m/z = 44$ (青),
28 (赤) および 18 (緑) の挙動.

Ti_2O_3 , 150 mg; CO_2/He , 0.5/24.5 mL min^{-1} (15 sec); H_2 25 mL min^{-1} (7 min); 350 °C.

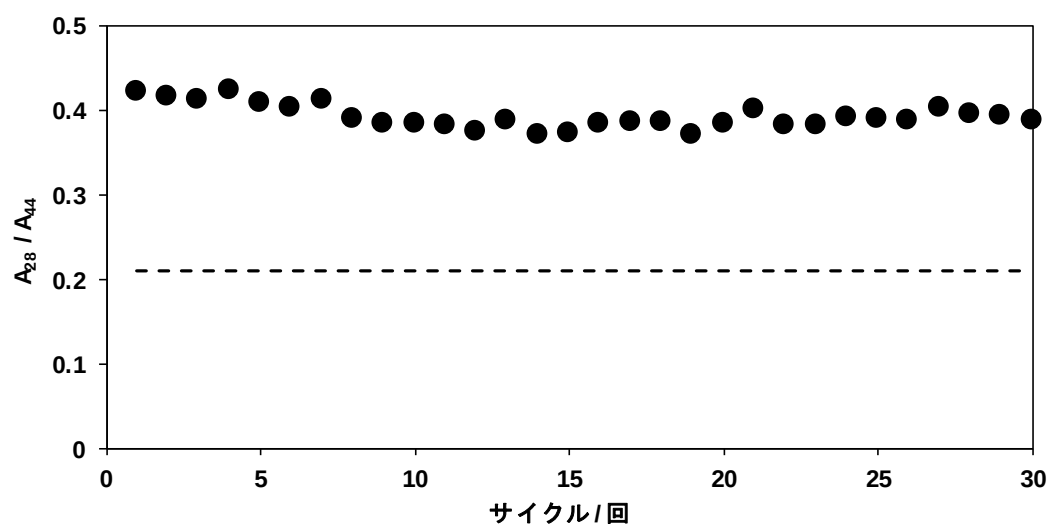


図 4-11 反応温度 350 °C での測定における A_{28}/A_{44} の値.

図中点線はブランク測定における A_{28}/A_{44} を示す.

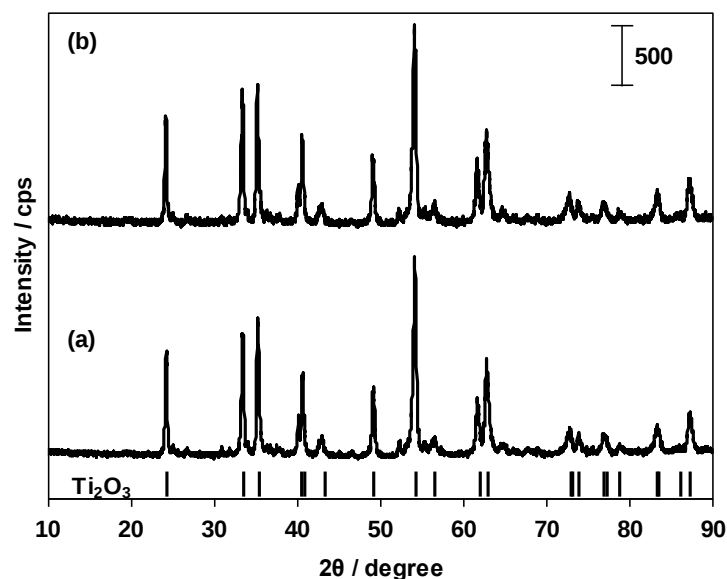


図 4-12 350 °C での CO₂/H₂ 交直流通試験前後の試料の XRD パターン.

(a) 測定前, (b) 測定後.

本実験では 150 mg の Ti₂O₃ (143.76 g mol⁻¹) を用いた. この試料に含まれるチタンの物質量は 2086 μmol である. また, 用いた Ti₂O₃ の粒子径は 100 nm 程度である. 露出している結晶面によって多少の違いはあると考えられるが粒子径 100 nm の粒子の表面原子が粒子全体の原子に占める割合はおよそ 1.1 % である [15]. したがって, Ti₂O₃ の粒子表面に露出しているチタンは, 22.9 μmol であり, およそ 23 μmol のチタン原子 (Ti³⁺) が表面に露出していることになる. 反応中に導入した CO₂ は 0.5 mL min⁻¹ であり, CO₂ が理想気体であると仮定すると 1 サイクル (15 sec) あたりに導入される物質量はおよそ 5.2 μmol である. つまり, ブランク測定における m/z = 44 のピークエリア (図 4-6) は 5.2 μmol に相当する.

図 4-10 に示した 350 °C で CO₂ と H₂ を交互に流通させた際の m/z = 44 のピークエリアとブランク測定におけるピークエリアとの差から各サイクルにおける CO₂ 消費量を算出した (図 4-13).

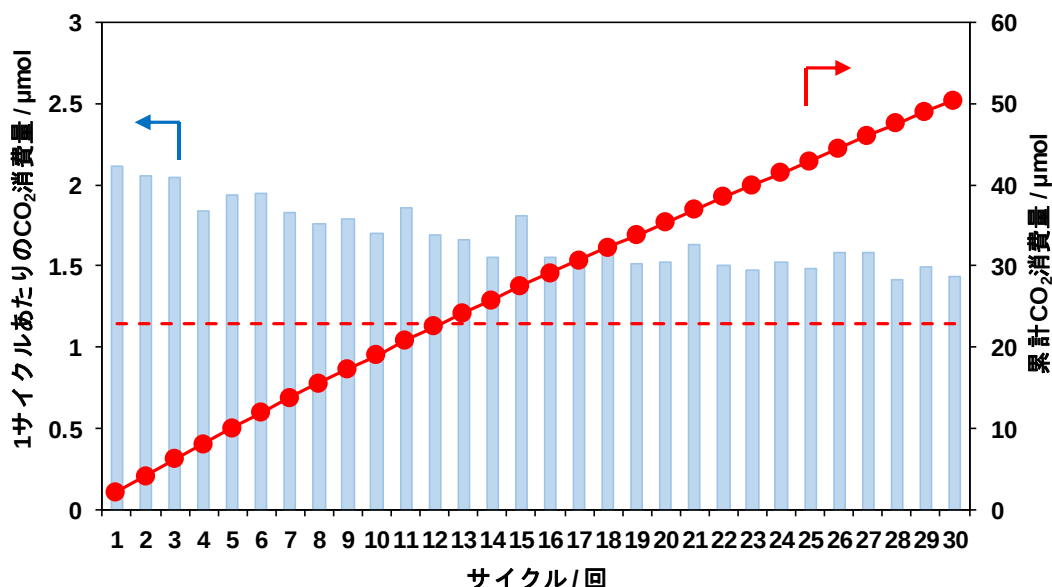


図 4-13 350 °C で CO₂ と H₂ を交互に流通させた際の CO₂ 消費量.

青棒：1 サイクルあたりの CO₂ 消費量（左軸），赤丸：累計 CO₂ 消費量（右軸）

図中点線は推定される Ti₂O₃ の粒子表面のチタン原子の物質量を示す.

全 30 サイクル中の各サイクルでの CO₂ 消費量は $1.7 \pm 0.3 \mu\text{mol}$ であった. 12 サイクルを終えた時点での累計 CO₂ 消費量は約 24 μmol となり, Ti₂O₃ の表面に露出しているチタン原子 (23 μmol) とほぼ等しくなった. 以降, 全 30 サイクル終了まで継続して CO の生成がみとめられ, 最終的に計 50 μmol の CO₂ が消費された.

図 4-12 より 30 サイクル終了後も結晶構造は Ti₂O₃ を保持していた. これらの結果は, 2 段階の反応ではあるが, Ti³⁺-Ti⁴⁺の酸化・還元を利用した逆シフト反応が触媒的に促進されることを示唆している. しかし, 消費された CO₂ は Ti₂O₃ の全チタン原子のわずか 2.4%であるため, XRD では構造の変化が観測できず, 量論反応が単に進行しているだけである可能性を排除することができない. さらなる検討が必要である.

4. 結論

Ti_2O_3 は反応温度 350 °C 以上で CO_2 の還元を促進し CO を生成物としてあたえた。このとき、粒子表面近傍の Ti^{3+} およびバルクの Ti^{3+} の酸化に起因して、400 – 550 °C および 600 °C 以上の異なる 2 つの温度範囲で CO の生成がみとめられた。350 °C で Ti_2O_3 に CO_2 と H_2 を交互に流通したとき、30 サイクルの繰り返しにおいて安定して CO_2 の還元を促進して CO が生成し、反応後も結晶構造は Ti_2O_3 を保持した。

参考文献

- [1] T. A. Boden, G. Marland and R. J. Andres, *Global, Regional, and National Annual Time Series*, 2010.
- [2] 気候変動に関する政府間パネル (IPCC) 第 5 次報告書, 気候変動に関する政府間パネル, 2014.
- [3] X. Chen, Y. Chen, C. Song, P. Ji, N. Wang, W. Wang and L. Cui, *Front. Chem.*, 2020, **8**.
- [4] S. -W. Park, O. -S. Joo, K. -D. Jung, H. Kim and S. -H. Han, *Appl. Catal. A-General*, 2001, **211**, 81-90.
- [5] Y. He, K. R. Yang, Z. Yu, Z. S. Fishman, L. A. Achola, Z. M. Tobin, J. A. Heinlein, S. Hu, S. L. Suib, V. S. Batista and L. D. Pfefferle, *Nanoscale*, 2019, **11**, 16677.
- [6] D. H. Kim, S. W. Han, H. S. Yoon and Y. D. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, **23**, 67-71.
- [7] W. Luhui, L. Hui, L. Yuan, C. Ying and Y. Shuqing, *J. Rare Earths*, 2013, **31**, 559-564.
- [8] G. Jacobs and B. H. Davis, *Appl. Catal. A-General*, 2005, **284**, 31-38.
- [9] D. J. Pettigrew, D. L. Trimm and N. W. Cant, *Catal. Lett.*, 1994, **28**, 313-319.
- [10] X. Chen, X. Su, H. Duan, B. Liang, Y. Huang and T. Zhang, *Catal. Today*, 2017, **281**, 312-318.
- [11] S. S. Kim, H. H. Lee and S. C. Hong, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2012, **119-120**, 100-108.
- [12] S. S. Kim, H. H. Lee and S. C. Hong, *Appl. Catal. A-General*, 2012, **423-424**, 100-107.
- [13] S. S. Kim, K. H. Park and S. C. Hong, *Fuel Process. Technol.*, 2013, **108**, 47-54.

[14] C. -S. Chen, W. -H. Cheng and S. -S. Lin, *Catal. Lett.*, 2000, **68**, 45-48.

[15] 荒井康夫, 石膏と石灰 (*Gypsum & Lime*), 1985, **198**, 253-263.

第 5 章

総括

本研究では、新規な触媒材料として Magneli 相チタン酸化物を活用するため、Magneli 相チタン酸化物微粒子の合成法を開発し、チタン原子価が酸性質と触媒特性に与える影響を解明することを目的とした。はじめに、 TiH_2 を還元剤に用いた Magneli 相チタン酸化物微粒子の合成法を開発した (第 2 章)。合成した 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 (第 3 章)。さらに Ti^{3+} と Ti^{4+} の酸化還元を利用した触媒的酸化還元反応の構築を試み、 Ti_2O_3 を CO_2 の還元反応に応用した (第 4 章)。

第 2 章では、新規な還元剤として TiH_2 を用いた固相反応によって TiO_2 を還元することにより、Magneli 相チタン酸化物を合成した。この合成法では合成前駆体の $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ モル比を変更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、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 、 Ti_4O_7 および Ti_8O_{15} をほぼ単相で合成することに成功した。特に $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ モル比 = 2 の合成前駆体を従来合成法 ($> 1000^\circ\text{C}$) よりはるかに低温の 550°C で 30 h 加熱することにより、 $21\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (粒子径: $\sim 70\text{ nm}$) と比表面積の大きい Ti_2O_3 微粒子を合成することに成功した。本合成法における副生成物は TiH_2 由来の H_2 のみである。また、 TiO_2 と TiH_2 の 2 種のチタン化合物の固相反応によって Magneli 相チタン酸化物が生成するため、チタン以外の金属元素の化合物が生成物中に混在せず、合成後に生成物の精製が不要である。つまり、本合成法は従来合成法と比較して簡便かつ効率的な合成法である。

合成初期の加熱段階で発生するガスをモニターし、さらに生成物の結晶構造および粒子形態の変化から TiO_2 と TiH_2 の固相反応における Ti_2O_3 の生成メカニズムを検討した。 TiH_2 を還元剤に用いる固相合成では、加熱過程で TiH_2 は H_2 を放出しながら金属 Ti へと分解した。合成系内で生成したこの金属 Ti が実質的な還元剤として TiO_2 を還元し、Magneli 相チタン酸化物が生成することを提案した。

第3章では、 Ti_2O_3 を用いて furfural と種々のアルコールとの反応を行い、 Ti_2O_3 がアセタール化に高い触媒活性を示すことを見出した。Pyridine および 2,6-lutidine を反応液中に添加した反応実験の結果より、 Ti_2O_3 の表面に形成されるアセタール化を促進する酸点は Brønsted 酸点であることが示された。さらに Ti_2O_3 を異なる条件で処理すると粒子表面のチタンが酸化または還元されることによってアセタール化に対する触媒活性が変化し、粒子表面のチタン原子が最適な $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 比となったときに高い触媒活性を示した。この結果より、 Ti_2O_3 の表面に形成される Brønsted 酸点は Ti^{4+} と Ti^{3+} が表面に共存することで発現する、 $\text{Ti}^{4+}\text{-O(H)-Ti}^{3+}$ のように原子価の異なるチタン原子に架橋された水酸基であると推定した。この 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、一度バルクが TiO_2 まで酸化されると Brønsted 酸点の生成は起こらなかった。

第4章では、 $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$ の酸化還元を利用した触媒的酸化還元反応の構築を試みた。初めに Ti_2O_3 の CO_2 に対する反応性を検討し、次に Ti_2O_3 を用いた非定常的な条件での逆水性ガスシフト反応を行った。 CO_2 -TPO 測定によって CO_2 による Ti_2O_3 の酸化が進行する反応条件を探索した結果、 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 が生成した。また、粒子表面近傍の Ti^{3+} およびバルクの Ti^{3+} の酸化は、それぞれ $400 - 550^\circ\text{C}$ および 600°C 以上の異なる2つの温度域で進行した。 CO_2 と H_2 を交互に流通させた条件での Ti_2O_3 の反応性を検討したところ、 Ti_2O_3 は反応温度 350°C 以上で CO_2 の還元を促進し CO を生成物として与えた。 350°C で Ti_2O_3 に CO_2 と H_2 を交互に流通したとき、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。これらの結果に基づいて、 Ti_2O_3 を用いた触媒的酸化還元反応を構築できる可能性を見出した。

本博士論文研究では TiH_2 を還元剤に用いることによって既存の Magneli 相チタン酸化物の合成法に内在した諸問題を解決し, Magneli 相チタン酸化物微粒子を得ることができる合成法を確立した. チタン酸化物の表面における Ti^{4+} と Ti^{3+} の酸化還元に伴う酸性質および触媒特性の変化について得られた知見は, Magneli 相チタン酸化物の新規固体酸触媒材料としての応用を推進する上で重要である. 合成および粒子表面の化学的特性に関して得られた一連の知見は Magneli 相チタン酸化物が新規な触媒材料として有望であることを明らかに示し, 金属酸化物材料のバリエーションが飽和しつつある今日の状況を打開する材料になり得ると確信している.

謝辭

謝辞

本博士論文は北海道大学大学院環境科学院環境物質科学専攻ナノ環境材料コース、神谷裕一研究室で行った研究内容によって構成されています。

神谷裕一教授には修士課程在籍時に研究する環境を与えてくださったばかりでなく、この4年弱の期間、常に的確かつ丁寧なご指導を賜りました。研究のみならず、研究室生活においてもお手を煩わせ続けたにもかかわらず、最後まで見捨てずに多大なるご支援およびご配慮を頂きましたこと、心より御礼申し上げます。

大友亮一准教授には修士課程から今日に至るまで主たる指導教員として研究のご指導をいただきました。本博士論文の執筆に関するご指導はもとより、日ごろから研究の方向性や実験の方法について細部にわたるまでご指導いただきました。大友先生が主として研究指導を行った学生のうちで初めて博士課程に進み、博士号を取得できたことを誇りに思うとともに、これまでいただいた多大なるご支援およびご配慮に対し、心より御礼申し上げます。

副査として本博士論文を審査していただきました野呂真一郎教授、中島清隆准教授には、本博士論文を完成するにあたり、貴重なご指導とご助言をいただきました。心より御礼申し上げます。また、主査として本博士論文を審査していただきました神谷裕一教授、副査として審査していただきました大友亮一准教授には重ねて御礼申し上げます。

本博士論文執筆にあたり、共同利用としてX線光電子分光装置および電界放射型透過型を使用させていただきました北海道大学触媒化学研究所研究支援技術部の皆様ならびに清水研一教授、そして前処理XPS測定の際に丁寧にご指導いただいた前野禪特任講師に心より御礼申し上げます。また、電界放出形走査型電子顕微鏡の使用に際して丁寧にご指導いただきました北海道大学歯学研究院学術支援部の牛島夏未様に心より御礼申し上げます。

神谷研究室で研究を遂行する上ではスタッフならびに先輩，同期，後輩として同時期に在籍した学生の皆様に多大なるご支援を頂きました．特に三栖紗也香氏は修士課程在籍時に Magneli 相チタン酸化物の合成に関する研究を遂行し，本博士論文において重要な知見や実験操作を確立し，丁寧にご教示いただきました．また，中村太一氏には博士課程進学後の実験ばかりでなく，研究室外でも多大なるご支援を頂きました．皆様に心より感謝申し上げます．

今日に至るまで，苫小牧工業高等専門学校物質工学科（現：創造工学科応用化学・生物系）古崎毅教授ならびに平野博人教授には研究活動への足掛かりを与えていただいたばかりではなく，博士課程修了後の進路について気にかけていただきました．また，本博士論文研究は応用化学・生物系の教員の皆様のご協力なくしては到底完成しえないものでした．心より御礼申し上げます．

ここに記しきれない多くの方々の学恩，ご支援によって本博士論文研究が成立していることを銘記し，深く感謝いたします．

最後に，今日に至るまで様々な面から支援を頂き，応援してくださった両親ならびに妹に対して一番の謝意を表して謝辞といたします．

令和3年3月

長尾 昌紀