



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	低原子価チタン酸化物の酸化還元特性を活用した触媒担体としての機能開発
Author(s)	孫, 巍洲
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第16576号
Issue Date	2025-09-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16576
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/98186
Type	doctoral thesis
File Information	SUN_Weizhou_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学 位 論 文 内 容 の 要 旨/Dissertation Abstract

博士（環境科学）

氏 名/Applicant 孫 巍洲

学 位 論 文 題 名/Title of Dissertation

低原子価チタン酸化物の酸化還元特性を活用した触媒担体としての機能開発
(Functional development of titanium suboxides as catalyst supports utilizing their redox properties)

チタンの最も安定な酸化状態は Ti^{4+} であり、対応する酸化物である TiO_2 は触媒材料として広く用いられてきた。しかし、チタンは Ti^{3+} などの低原子価状態も取り得ることが知られており、特に Ti^{3+} を結晶内に配した低原子価チタン酸化物は、 TiO_2 とは異なる組成・構造を有し、 TiO_2 にはない特性を示すが、触媒材料としての応用は限られている。

低原子価チタン酸化物の一つである Ti_2O_3 の表面に存在する Ti^{3+} が O_2 によって Ti^{4+} に容易に酸化されること、この表面 Ti^{4+} は H_2 によって Ti^{3+} に再還元されることが報告されている。このようなチタン原子の酸化還元は TiO_2 では観察されない、低原子価チタン酸化物に特有の現象である。しかし、この酸化還元特性の詳細な挙動は未解明であり、これを活用した触媒材料としての応用についても進んでいない。この点を踏まえ、本研究では Ti_2O_3 などの低原子価チタン酸化物の酸化還元特性を詳細に調べ、これを活用した触媒担体としての機能開発に取り組んだ。

まず、 Ti_2O_3 の酸化還元特性について詳細に検討した。 Ti_2O_3 は O_2 に対して非常に高い親和性を示し、酸化されやすいことが確認された。一方、酸化された Ti_2O_3 の再還元は比較的困難であった。次に、高い酸素親和性を考慮して、 Ti_2O_3 をアニソールの水素化脱酸素 (HDO) 反応の触媒として応用した。 Ti_2O_3 は反応初期には一定の活性を示したものの、短時間で活性が著しく低下した。この失活は、反応中に Ti_2O_3 がアニソール由来の酸素種によって TiO_2 に酸化されるが、生成した TiO_2 から Ti_2O_3 への還元遅いために Ti_2O_3 の酸化還元サイクルが円滑に進行しないことによって起きたものであると推測した。以上の結果から、 Ti_2O_3 単独で触媒として使用する場合には、安定性に課題があることがわかった。ただし、 Ti_2O_3 は強い還元性を示し、その還元作用を利用した触媒材料として応用できると考え

られた。

次に、 Ti_2O_3 の高い還元性に着目し、 Ti_2O_3 を担体とした担持コバルト触媒 ($\text{CoO}_x/\text{Ti}_2\text{O}_3$) を調製し、アニソールのHDO反応に応用した。 $\text{CoO}_x/\text{Ti}_2\text{O}_3$ の調製過程において、 CoO_x 種と Ti_2O_3 担体との間で酸化還元反応が進行し、不活性雰囲気中でも CoO_x 種は Ti_2O_3 によって金属状態まで還元された。 Ti_2O_3 上の金属Coが H_2 を活性化するため、 $\text{CoO}_x/\text{Ti}_2\text{O}_3$ は他の担持コバルト触媒 ($\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$, $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$, CoO_x/AC) とより高い活性を示した。さらに、 $\text{CoO}_x/\text{Ti}_2\text{O}_3$ では、反応中にいったん酸化された CoO_x 種が H_2 に加えて Ti_2O_3 担体によって再還元されることで、金属状態を維持しやすくなり、深刻な失活を伴うことなく長時間にわたって高い活性を維持した。このように、 Ti_2O_3 の強い還元作用を活用することで担持 CoO_x 種の還元が促進されるため、 $\text{CoO}_x/\text{Ti}_2\text{O}_3$ がHDO反応に対して優れた触媒となることを見出した。

Ti_2O_3 に加えて、他の低原子価チタン酸化物 (Ti_4O_7 , Ti_3O_5 , H_2 によって部分還元された TiO_2) を担体として用いて、それぞれ $\text{CoO}_x/\text{TiO}_x$ 触媒を調製し、HDO反応に対する触媒性能を検討した。すべての $\text{CoO}_x/\text{TiO}_x$ において、不活性雰囲気下で CoO_x 種が担体によって還元されることが確認され、 Ti_2O_3 で見出した特徴的な挙動は他の低原子価チタン酸化物にも共通することを明らかにした。アニソールのHDO反応に対する活性は担体のもつ還元性に依存し、最も強い還元性を有した $\text{CoO}_x/\text{Ti}_2\text{O}_3$ が依然として最も高い触媒活性を示した。他の低原子価チタン酸化物と比較して強い還元性を有した Ti_2O_3 は、 CoO_x 種を金属に近い酸化状態に維持するために高い活性を示したと考えられた。

以上の成果から、 Ti_2O_3 などの低原子価チタン酸化物の還元作用を活用することで、従来の担持コバルト触媒に必要とされてきた高温還元前処理や反応中に比較的高い反応温度などの条件を緩和し、反応中のコバルト種の酸化による失活を克服した、高活性で長寿命な担持コバルト触媒を開発することに成功した。これらの成果は、低原子価チタン酸化物の触媒材料としての応用を促進するだけでなく、その潜在的特性の他分野での応用開発の発展、展開に大きく貢献するものである。