



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of Highly Active and Reusable Niobium-Based Complex Oxide Catalysts for the Dehydration of Biomass-Derived Sugars
Author(s)	王, 子健
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(総合化学)
Dissertation Number	甲第16633号
Issue Date	2025-09-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16633
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/98243
Type	doctoral thesis
File Information	Wang_Zijian_review.pdf, 審査の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（総合化学） 氏名 王 子健

審査担当者	主査	教授	中野 環	
	副査	教授	清水 研一	
	副査	教授	村山 徹	
	副査	教授	長谷川 淳也	
	副査	特任教授	福岡 淳	(触媒科学研究所)
	副査	教授	中島 清隆	(触媒科学研究所)

学 位 論 文 題 名

Development of Highly Active and Reusable Niobium-Based Complex Oxide Catalysts for the Dehydration of Biomass-Derived Sugars
(バイオマス由来糖類の脱水反応に高活性かつ再利用可能なニオブ系複合酸化物触媒の開発)

バイオマスは再生可能な炭素資源であり、それを原料とした化学品製造プロセスの構築はカーボンニュートラルの達成において重要な技術課題である。バイオマス由来の化合物の中で、キシロースの脱水反応で得られるフルフラールは、バイオ燃料やポリマーなどの基礎化学品へ幅広い応用性を持つ重要な化合物として認識されている。しかしながら、脱水作用を持つ酸触媒として従来から使用されているアモルファスニオブ酸化物 (Nb_2O_5) はキシロースの脱水反応に対して優れた触媒活性を示すものの、構造的安定性が低く、焼成処理による触媒再生プロセスにて触媒活性サイトが減少してしまう。そのため、固体触媒の寿命が大きな課題となっている。本論文では、フルフラールを合成する固体触媒について、酸性度と再利用性の双方を改善するために、構造が安定で、酸化物表面にリン酸基を導入した結晶性ニオブ系複合酸化物触媒を開発することで、これらの課題を解決することを目指したものである。

第1章では、研究背景の概要として、上述のようなフルフラール合成における課題が紹介されており、均一系および不均一系の触媒戦略がまとめられている。 Nb_2O_5 を用いたルイス酸触媒の潜在力に焦点を当てつつ、安定性の向上、酸性度の制御、および副反応の抑制の必要性が指摘されている。 CaNb_2O_6 、 SrNb_2O_6 、 BaNb_2O_6 などの結晶性複合酸化物の設計指針が提示され、アルカリ土類金属の導入とリン酸修飾によって得られる構造上の利点が説明されている。

第2章では、アモルファス金属錯体 (AMC) 法による CaNb_2O_6 の合成およびリン酸処理による表面修飾について述べられている。XRD, XPS, BET, FTIR-ピリジンによる特性評価により、リン酸改質がルイス酸部位 (LAS) の数を増加させる一方で、少量のブレンステッド酸部位 (BAS) を導入することが明らかになった。2相系のキシロース脱水反応において、アルカリ土類金属の導入とリン酸による表面修飾を受けた CaNb_2O_6 (P- CaNb_2O_6) は、修飾されていない CaNb_2O_6 およびリン酸修飾された Nb_2O_5 (P- Nb_2O_5) と比較して、フルフラールの収率および選択性が向上した。この結果は、フミン生成が抑制されたことと活性な LAS が安定化されたことに起因することが示された。また、この触媒は複数回の触媒サイクルにわたり優れた再利用性を示し、触媒再利用のための焼成プロセスを経ても構造と触媒性能を維持することが見出された。

第3章では、第2章におけるアプローチを他のアルカリ土類金属 (Sr, Ba) にも適用し、AMC 法を使用して SrNb_2O_6 および BaNb_2O_6 を合成している。特性評価の結果、カチオン半径が大きくなるとルイス酸性が弱まり、塩基性が強まることが明らかになった。これは触媒の選択性の低下の原因である。また、リン酸処理は一貫して LAS の密度を減少させるものの、副反応を抑制し、フルフラール選択性がある程度向上することが示された。テストされた触媒の中では、P- CaNb_2O_6 が LAS 密度と触媒の安定性を最も良いバランスで実現しており、最適な触媒候補として位置づけている。

第4章では、以上の結果をまとめた結言と今後の展望についてまとめている。アルカリ土類金属イオンの選択と表面工学によるリン酸修飾構造の制御によって、結晶性金属酸化物の酸・塩基特性を効果的に調節できることが示された。本論文で開発された方法は、工業プロセスで用いられる反応条件

下においてバイオマスの高付加価値化やフルフラール合成のための固体酸触媒を設計するための有望なアプローチであると述べられている。

これを要するに、著者はフルフラール合成のための固体酸触媒の設計に関する新知見を得たものであり、固体触媒の構築および設計原理に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（総合化学）の学位を授与される資格あるものと認める。