

学 位 論 文 題 名

Studies on the Structure and Surface Properties
of
Dispersed Phase of Titanium Oxide and Zirconium Oxide

(分散性酸化チタンおよび酸化ジルコニウムの構造および表面性質に関する研究)

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

金属粒子の電子状態および表面状態の集合状態依存性については多くの研究が行われてきているが、金属酸化物、特に非遷移金属酸化物については表面機能、例えば酸塩基性や酸化還元性の集合状態依存性について指摘された例はない。

触媒の多くは担体と活性成分により構成されている。被担持物質の morphology、熱安定性あるいは機能は担体により大きく変化する。従来、担体はアルミナ、シリカ、チタニア等の単一成分が用いられているが、近年第二成分を添加することにより複合担体を構成し、新たな担体機能を期待する研究が開始されている。担体表面に分散される被担持物質としては金属および金属酸化物があげられるが、その分散状態と表面機能に関する研究のほとんどは金属に限られ、金属酸化物に関する研究は立ち後れている。

酸化チタンあるいは酸化ジルコニウムは担体としてもまた活性成分としても多くの研究例が報告されているが、その分散状態変化に伴う構造および反応性の変化についての研究例は少ないことから本研究の対象としてとりあげた。

本論文は二部からなり、4章からなる第一部ではシリカ上に分散された酸化チタン系について、および二章からなる第二部ではシリカまたはTiO₂上に展開された酸化ジルコニウム系について XRD、LRS (Laser Raman Spectroscopy)、FTIR、およびXAFSにより構造を、TPR (Temperature Programmed Reduction) により反応性を、またEPRにより常磁性種形成についての検討を行う一方、表面機能についてはTPD (Temperature Programmed Desorption) および若干の触媒反応を用いて検討し、これら金属酸化物の集合状態と構造ならびに反応性間の関係について明らかにしたものである。

1. 酸化チタン/SiO₂系

TiO₂-SiO₂混合酸化物（モル比 1:1）はアルコキシド共沈法により Ti(OPrⁱ)₄ と Si(OEt)₄を出発物質として作成した。分散酸化チタン (TiO_x/SiO₂) は Ti(OPrⁱ)₄ のトルエン溶液を SiO₂とともに還流しTi量 0.84~11.4 mmol/g の試料を調製した。

SiO₂-TiO₂混合酸化物および TiO_x/SiO₂試料の FTIR 測定により、前者では SiO₄ tetrahedra による 1060 および 429 cm⁻¹の吸収が SiO₂に比べ低波数にシフトし、強度も弱まっているのに対し、TiO_x/SiO₂では大きな変化はなく、またバルク性の Ti-O 結合に起因する 614 cm⁻¹の吸収は高濃度の TiO_x/SiO₂で観測されるのに対し、混合酸化物および低濃度 TiO_x/SiO₂では観測されないことが示された。従って、混合酸化物中の Tiは SiO₂マトリックス中に取り込まれ、また低濃度 TiO_x/SiO₂中の酸化チタン相は高い分散状態を保持しているのに対し、高濃度 TiO_x/SiO₂のそれは SiO₂表面にバルク相として遍在していることが明らかとなった。

TiO_x/SiO₂中の酸化チタンは高濃度では anatase phase となるが、低濃度では XRD 的に非晶質であり構造に関する知見は得られないため、XAFSにより低濃度試料の局所構造の検討を行った。XAFSの測定は高エネルギー研究所 Photon Factory, BL7Cで行った。その結果、XANESおよび Fourier 変換による解析から低濃度試料においてもすでに anatase precursorが形成されていることが示された。

以上の知見より、試料中の酸化チタンの状態は、高濃度 TiO_x/SiO₂試料では結晶性の anatase phase として SiO₂表面に存在し、低濃度 TiO_x/SiO₂では局所的には anatase precursor として存在するものの周期構造は未発達であり、また混合酸化物では高分散状態にあると結論した。低濃度 TiO_x/SiO₂および混合酸化物では酸化チタンと SiO₂との結合(Ti-O-Si)が示唆される。

TiO₂ や Nb₂O₅ を金属の担体として用いた場合、酸化物と金属間に強い相互作用 (SMSI: Strong Metal Support Interaction) が生じることが知られており、その原因が酸化物相の還元に伴って生じている。本研究の対象となっている分散性金属酸化物の反応特性の一つとして還元性に関する検討はこの点から興味ある問題であり、昇温還元法 (TPR) により TiO₂、TiO_x/SiO₂および SiO₂-TiO₂混合酸化物の還元性を検討し、あわせて還元により生成する常磁性種をEPRにより検討した。

昇温還元時の還元開始温度および還元量より高分散状態にある酸化チタン相がより還元され易いことが明らかとなった。また昇温還元中に消費された水素量の担持Ti量依存性から還元挙動としては主として界面の関与する "interface operating reduction"、および酸化チタン表面の関与する "surface operating reduction" の二つのプロセスの存在が示唆された。昇温還元に伴い H₂共存下で降温すると水素の吸着が観測され、吸着水素量と還元量間には直線関係が存在することが明か

となった。還元試料の EPR および酸素吸着によるスペクトル変化の結果を考慮すると、バルク内に存在する species C、表面に存在する species B、および高温還元にもない表面からバルク内に拡散する species A、の三種の Ti^{3+} の存在が示された。

以上、 TiO_x/SiO_2 系についてその構造および反応性を検討した結果、担体との相互作用の強い precursor state としての局所的な anatase 構造を経て Ti 量の増大とともに bulk anatase phase への安定化が起こること、および precursor state 界面で還元がより容易に起こることが示された。

2. 酸化ジルコニウム/ SiO_2 系および酸化ジルコニウム/ TiO_2 系

ZrO_x/SiO_2 系につき NH_3 - および CO_2 -TPD から表面酸性質および塩基性質の評価を行った。その結果、酸塩基両機能性であるバルク ZrO_2 に比べ、分散性 ZrO_2 では塩基性質の消失と酸性質の向上が認められた。このような酸塩基性質の変化は触媒性能の変化に反映し、酸触媒型反応の向上すなわちシクロプロパン異性化活性ならびにエタノールからのジエチルエーテル生成活性の増大をもたらす一方、塩基型触媒反応すなわち 1, 3-ブタジエンの水素化活性および 2-ブタノールから 1-ブテンへの選択的脱水反応の低下をもたらすことが明かとなった。

ZrO_x/TiO_2 系につきその非晶質状態の構造を XAFS により検討した結果、 ZrO_x/SiO_2 系ではその局所構造が tetragonal form であったのに対し、 ZrO_x/TiO_2 系では monoclinic form、と担体により precursor state を異にすることが明らかとなった。 ZrO_x/TiO_2 系では Zr 濃度の増大と共にバルク ZrO_2 phase への segregation とともに free な TiO_2 表面の回復が FTIR および LRS により認められ、担体との相互作用がより弱いことが推測された。担体による precursor state の構造の違いは担体との相互作用の強さに依存すると推定される。

以上、本論文では SiO_2 あるいは TiO_2 表面に分散した酸化チタンおよび酸化ジルコニウムの集合状態と構造および反応性について検討を加え、被担持酸化物は低濃度における局所的な、周期性を持たない precursor state を経て XRD 的に観測可能な長距離周期構造を高濃度域で形成することを明らかにすると共に、分散性金属酸化物の反応性、特に還元特性を明らかにし、担体との相互作用を明らかにする一方、分散性金属酸化物はバルク酸化物に比し、その固体表面の化学的性質、特に酸塩基性質に大きな変化を生ずることを明らかにしたものである。

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

主 査	教 授	魚 崎 浩 平
副 査	教 授	横 川 敏 雄
副 査	教 授	市 川 勝
副 査	講 師	山 口 力

金属粒子の電子状態および表面状態の集合状態依存性については多くの研究が行われてきているが、金属酸化物、特に非遷移金属系酸化物については表面機能、例えば酸塩基性や酸化還元性の集合状態依存性について指摘された例はない。

担体と活性成分より構成される触媒では、活性成分の構造、morphology、熱安定性あるいは機能は担体により大きく変化する。従来、担体としてはアルミナ、シリカ、酸化チタン等の単一成分が用いられているが、近年第二成分を添加することにより複合担体を構成し、新たな担体機能を期待する研究が開始されている。担体表面に分散される活性成分としては金属および金属酸化物があげられるが、その分散状態と表面機能に関する研究のほとんどは金属に限られ、金属酸化物に関する研究は立ちおけている。

酸化チタンあるいは酸化ジルコニウムは担体としてもまた活性成分としても多くの研究例が報告されているが、その分散状態変化に伴う構造および反応性の変化についての研究例は少ないことから本研究の対象としてとりあげた。

申請者はまずシリカ上に分散された酸化チタン系について、ついでシリカまたは TiO_2 上に展開された酸化ジルコニウム系についてXRD、XAFS、Laser Raman Spectroscopy (LRS) およびFTIRにより構造を、昇温還元法(TPR)により反応性を、またEPRにより常磁性種形成についての検討を行う一方、表面機能を昇温脱離法(TPD)および若干の触媒反応を用いて検討し、これら金属酸化物の集合状態と構造ならびに反応性間の関係について明らかにした。

1. 酸化チタン/ SiO_2 系

アルコキシド共沈法により作成した TiO_2 - SiO_2 混合酸化物(モル比 1:1)および SiO_2 上に $Ti(OPr^i)_4$ を固定化することにより得られた分散酸化チタン(TiO_x/SiO_2 :Ti量 0.84~11.4 mmol/g)を調製した。両試料のFTIR測定により混合酸化物中のTiは SiO_2 マトリックス中に取り込まれ、また低濃度 TiO_x/SiO_2 中の酸化チタン相は高い分散状態を保持しているのに対し、高濃度 TiO_x/SiO_2 のそれは SiO_2 表面にバルク相として遍在していることを明らかにした。

TiO_x/SiO_2 中の酸化チタンは高濃度ではanatase phaseとなるが、低濃度ではX

R D 的に非晶質であり構造に関する知見は得られないため、X A F S により低濃度試料の局所構造の検討を行った。その結果、X A N E S および Fourier 変換による解析から低濃度試料においてもすでに高度に歪んだ Ti octahedra を基本構造とする anatase precursor が形成されていることが示された。

以上の知見より、試料中の酸化チタンの状態は、高濃度 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$ 試料では結晶性の anatase phase として SiO_2 表面に存在し、低濃度 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$ では局所的には anatase precursor として存在するものの周期構造は未発達であり、また混合酸化物では高分散状態にあると結論した。低濃度 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$ および混合酸化物では酸化チタンと SiO_2 との結合 (Ti-O-Si) を介した界面の存在が示された。

分散性金属酸化物の反応特性の一つとして還元性に関する検討は興味ある問題であり、TPR により TiO_2 、 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$ および SiO_2 - TiO_2 混合酸化物の還元性を検討し、あわせて還元により生成する常磁性種を EPR により検討した結果、高分散状態にある酸化チタン相がより還元され易いことを明らかにし、また酸化チタンの還元プロセスとして界面の関与する "interface operating reduction"、および酸化チタン表面の関与する "surface operating reduction" の二つのプロセスの存在を提唱した。還元試料の EPR および酸素吸着によるスペクトル変化を詳細に検討した結果、還元プロセスの違いに対応して、三種の Ti^{3+} の存在を指摘した。

2. 酸化ジルコニウム/ SiO_2 系および酸化ジルコニウム/ TiO_2 系

シリカおよび酸化チタン上に分散した酸化ジルコニウム系の非晶質状態の構造を X A F S により検討した結果、シリカ上ではその局所構造が tetragonal form であるのに対し、酸化チタン上では monoclinic form、と担体により precursor state を異にすることを明らかにした。また後者の系では FTIR および LRS による検討から、担体との相互作用がより弱いことが示され、担体による precursor state の構造の違いは担体との相互作用の強さに依存すると推定した。これら構造的な差異は表面性質にも反映し、酸性物質あるいは塩基性物質の TPD あるいは触媒反応において特徴ある挙動を示すことを明らかにした。

以上、本研究は SiO_2 あるいは TiO_2 表面に分散した酸化チタンおよび酸化ジルコニウムの集合状態と構造および反応性を明らかにしたものであり、分散性金属酸化物の構造と反応性に関する知見を格段に進歩させた点において当該分野発展への学術的寄与は大きい。主論文に関する参考論文 3 編はいずれも権威ある学術誌に掲載され、国内外において反響の大きいものである。よって、主査および副査は申請者が理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。