

学 位 論 文 題 名

タンタルおよびニオブ酸化物のキャラクタリゼーションと
固体酸触媒作用に関する研究

学位論文内容の要旨

〈序〉 タンタル、およびニオブはこれまで触媒分野で使用実績の少ない元素である。本研究は、タンタル、およびニオブ酸化物の物理化学的性質、特に、固体酸性質をしらべ、その特性をいかした触媒としての可能性を探り、さらに触媒の素材としてこれらの酸化物に注目し、構造、および酸性質が制御された新規の固体酸触媒の設計を目的としている。高い活性、選択性を有する固体触媒の探索が求められているが、この高機能触媒の探索においては、触媒の素材の発掘と表面反応場の制御が重要である。本研究の遂行にあたり、触媒調製、性状解析、性能評価を結び付け、これらの結果をもとに触媒設計を深化させるように努めた。

〈含水酸化タンタル、含水酸化ニオブの固体酸性質と触媒作用〉 含水酸化タンタル、および含水酸化ニオブを調製し、これらの固体酸性質をしらべた。両者ともに、強い固体酸性を示し、Hammettの酸度関数では $H_0 \leq -8.2$ を示した。この酸強度は90%硫酸以上に相当するが、単独の金属酸化物としては最高の値である。これら含水酸化物は非晶質であり、加熱処理し結晶化させると強い固体酸性を失った。両者を比較すると、含水酸化タンタルの方が含水酸化ニオブに比べ、結晶化温度が高く、耐熱性に優れていることがわかった。さらに、含水酸化タンタルは含水酸化ニオブに比べ、強い酸 ($H_0 \leq -5.6$) の量が多く、また、573 Kで真空排気されたもとでは、含水酸化ニオブはBrønsted酸性、Lewis酸性両者を示すが、含水酸化タンタルではLewis酸性が支配的であるなどの違いが見いだされた。

強い固体酸性を示す含水酸化タンタル、含水酸化ニオブは、各種の酸触媒反応に活性を示した。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸のメタノールによるエステル化反応、ベンゼンのエチレンによるアルキル化反応、アセトンのアルドール縮合反応、イソブテンの水和反応に触媒活性を示し、既存の固体酸触媒よりも高い活性を示す例が見いだされた。特に水が関与する反応に対し、活性、選択性の上で良好であった。さらに、酸化ニオブ（を含む）触媒による無水マレイン酸の液相水素化反応（酸化ニオブに担持されたCo-Pd触媒による γ -butyrolactone、tetrahydrofuranの合成）、succinonitrileの部分水和反応（含水酸化ニオブ触媒による β -cyanopropionamideの合成）を行ない良好な結果が得られ、ファインケミカルズ合成分野への触媒としての可能性を示した。

＜含水酸化タンタル、含水酸化ニオブの構造解析＞ これらの含水酸化物は非晶質であるため、構造に関する情報は少ない。そこでEXAFSによる構造解析を行ない、また、表面科学的にモデル酸化物を調製し、その構造や吸着特性をしらべ、それらの結果から固体酸性の発現について考察した。ここでは主にニオブ酸化物を研究の対象とした。

含水酸化ニオブの構造は、これまでイソポリ酸構造であると推定されていたが、EXAFSによる解析の結果、含水酸化ニオブはイソポリ酸構造ではなく、結晶性の酸化ニオブとも構造が異なることが判明した。含水酸化ニオブでは、Nb-O結合が均一ではなく、その秩序の低い状態が酸性の発現に関係すると推定した。

また、表面科学的手法によりPt(111)単結晶表面上に原子レベルで構造が制御された酸化ニオブの薄膜を形成させ、さらにAr⁺イオン衝撃により酸素欠陥点を形成させ、酸素種の構造や吸着特性をしらべた。酸素欠陥点が低温でも水、メタノール、エチレンを化学吸着し、この酸素欠陥点が固体酸性発現に関係すると推察される。

＜酸化タンタルの触媒機能の向上＞ 上記の結果からタンタル、およびニオブ酸化物を固体酸触媒の素材として注目し、特にタンタル酸化物について、表面酸性質が制御された高機能触媒の設計をはかった。

第一に固体酸性をさらに強めることをねらい、含水酸化タンタルを硫酸により処理した。その結果、酸強度は $-16.12 < H_0 \leq -13.75$ まで高まり、超強酸性が発現し、n-ブタンを室温で異性化する触媒特性を示した。含水酸化タンタル表面の強いLewis酸性が硫酸処理によりさらに強められることにより超強酸性が発現すると考察した。さらに、このH₂SO₄/含水酸化タンタルとP-Mo-V(-W)ヘテロポリ酸を複合化するとイソブタンのメタクロレイン、メタクリル酸への選択酸化反応を進行させるようになった。

第二にタンタルアルコキシドとシリカの表面水酸基との反応により、シリカに担持された酸化タンタル薄膜の調製を行なった。タンタルアルコキシドのアルコキシ基の種類、処理の雰囲気などの調製条件を制御することにより、シリカ表面に高分散で均質な酸化タンタルを形成させることができた。得られたシリカ表面上の酸化タンタルの状態をSEM, EPMA, XAFS, XPSにより解析した。この酸化タンタル薄膜は、1400K以上の高温でも結晶化せず、非晶質の状態が保持された。また、固体酸性質については、Hammettの酸度関数は、 $-5.6 < H_0 \leq -3.0$ であり、さらにアンモニアの昇温脱離やピリジンの吸着量の測定から、含水酸化タンタル表面に存在する強酸点は酸化タンタル薄膜には存在せず、中程度の強さの酸点が多く存在することが明らかとなった。この新たな酸点が形成される様子をFT-IR拡散反射法により触媒調製過程を追跡して解明した。このシリカに担持された酸化タンタル薄膜は、含水酸化タンタルでは、反応の選択性、活性の安定性に問題があるシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応、methyl tert-butyl etherの気相分解反応に良好な結果を示した。特に、前者の反応に対しては、オキシム転化率 96.5%、ε-カプロラクタム選択率 97.5%を示し、経時的にも安定であった。また、シリカの細孔構造が触媒性能の上で重要な役割を果たし、活性点の立体的な配置が触媒性能に寄与するものと考えられる。

以上本研究では、タンタル、およびニオブ酸化物の特性を解析し、これらの含水酸化物の

固体酸触媒作用を明らかにするとともに、これらの酸化物は固体酸触媒の素材としても注目されるものであり、構造や酸性質を制御した新規の固体酸触媒を調製し、その新たな触媒機能を示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 市 川 勝 副 査 教 授 中 村 義 男
副 査 教 授 魚 崎 浩 平 副 査 教 授 竹 澤 暢 恒
副 査 教 授 服 部 英

学 位 論 文 題 名

タンタルおよびニオブ酸化物のキャラクタリゼーションと 固体酸触媒作用に関する研究

化学プロセスの効率を高める上で高い活性、選択性を有する固体触媒の探索が求められているが、この高機能触媒の探索においては、触媒の素材の発掘と表面反応場の制御が重要である。

本研究はこれまで触媒分野であまり研究がなされていなかったタンタル、およびニオブ酸化物に注目し、タンタル及びニオブ酸化物の表面構造やガス吸着特性に関して、EXAFS（広域X線吸収微細構造）や赤外分光法、XPS（X線光電子分光法）などの分光化学的手法を応用して、構造解析の研究を行い、酸触媒活性の発現と酸素欠損構造との関係を明らかにした。さらにこれら酸化物表面の化学的反応性、特にこれまでにない強い固体酸性質を見いだし、いくつかの有用な触媒反応に応用して、特異な固体酸触媒作用を見だし、新しい触媒プロセスを開拓している。これらの研究成果は、工業的に有用な固体酸触媒の合理的な設計に道を開くものである。

本研究で申請者は、まず、タンタル、およびニオブの含水酸化物が強い固体酸性を示すことを見いだした。両含水酸化物ともにHammettの酸度関数では $H_0 \leq -8.2$ を示し、この酸強度は単独の金属酸化物としては最高の値である。

これより申請者はこれら強酸性のタンタル、およびニオブ酸化物の酸性質を詳しくしらべるとともに、各種の酸触媒反応への応用を試みた。具体的には、アクリル酸のエステル化反応、ベンゼンのアルキル化反応、アセトンのアルドール縮合反応などを行ない、申請者はこれらの反応にタンタル、およびニオブ酸化物が既存の固体酸触媒よりも高い活性を示すことを見いだした。

これらの含水酸化物は非晶質であるため、構造に関する情報は少ない。そこで申請者はEXAFSによる構造解析を行ない、また、表面科学的にモデル酸化物を調製し、その構造や吸着特性をしらべ、それらの結果から酸触媒活性の発現を明らかにした。特に、タンタル、およ

びニオブの含水酸化物の構造はこれまでイソポリ酸構造であると推定されていたが、これら含水酸化物はイソポリ酸構造ではなく、秩序の低い Nb(Ta)-O 結合状態が酸性の発現に関係することを見いだした。さらに、表面科学的手法により Pt(111) 単結晶表面上に原子レベルで構造が制御された酸化ニオブの薄膜、および Ar⁺ イオン衝撃により酸素欠陥点を形成させ、酸素欠陥点に基づく酸触媒活性の発現を明らかにした。酸触媒活性の発現メカニズムに関したEXAFSなど、表面科学的解析手法の多元的応用は、今後広く固体酸触媒の探索と酸性発現を解明する研究につながる基本的研究成果といえる。

これらの研究に加え申請者は、タンタル、およびニオブ酸化物を固体酸触媒の素材として注目し、特にタンタル酸化物について表面酸性質が制御された高機能触媒の合理的な表面設計の方法について検討を加えた。

第一に含水酸化タンタルを硫酸により処理し、超強酸性を発現させ、n-ブタンの骨格異性化反応、イソブタンの選択酸化反応を可能とした。この超強酸性発現を含水酸化タンタル表面の強いLewis酸性が硫酸処理によりさらに強められることによる事を明らかにした。

第二にタンタルアルコキシドとシリカの表面水酸基との反応により、シリカに担持された酸化タンタル薄膜を調製し、SEM, EPMA, XAFS, XPSなどにより構造及び状態解析を行った。この酸化タンタル薄膜は、酸化タンタル結晶内部とは構造、酸性質に関して全く異なる特性を有することを見いだした。特に、固体酸性についてはアンモニアの昇温脱離やピリジンの吸着量の測定から、酸化タンタル薄膜は酸強度分布が制御されていることを明らかにした。この新たな酸点の形成をFT-IR拡散反射法により触媒調製過程を追跡してその発現メカニズムを解明した。さらに、このシリカに担持された酸化タンタル薄膜を用いてシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応、methyl tert-butyl ether の気相分解反応に展開して有用触媒作用を見いだした。これらの研究成果は最先端の動的分光解析手法を駆使し、触媒調製においての新しい化学気相同定法を応用するなど目的とする固体酸性触媒の表面構造を精密加工する手法を開拓することにより、得られたものである。

以上のように申請者はこれまで触媒分野で研究実績の少ないタンタル、およびニオブ酸化物が特異な固体酸性質を示すことを見だし、さらにEXAFS、FT-IR、XPSなどを用いて構造解析の研究を行ない、酸触媒活性の発現メカニズムを明らかにした。さらに、これら酸化物を基礎とした触媒系が気相ベックマン転位反応、イソブタン酸化反応など工業的に有用でかつ触媒探索の難度の高い反応への有効性を見いだすなど、活性選択性を支配する表面機能を明らかにした点においても、本論文で得られている知見は学術上重要であると考えられる。これら研究業績は権威ある国際学術誌に9編の原著論文、その他総説を含む研究報告6編にまとめられ国際的にも高い評価を受けている。よって審査員一同は申請者が北海道大学博士(理学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。