

専攻：環境物質科学専攻

受賞者：長尾 昌紀

論文名：Magneli-Phase Titanium Suboxide Nanocrystals as Highly Active Catalysts for Selective Acetalization of Furfural

著者名：Masanori Nagao, Sayaka Misu, Jun Hirayama, Ryoichi Otomo, Yuichi Kamiya

掲載誌名、巻、ページ、掲載年：

ACS Applied Materials Interfaces, 12, 2539–2547, 2020.

松野環境科学賞受賞理由

Magneli 相チタン酸化物は、結晶中に Ti^{3+} を含み、 Ti^{4+} から構成される TiO_2 とは異なる組成と結晶構造を有している。Magneli 相チタン酸化物は TiO_2 とは異なる優れた電気的特性や光学特性を示すことが知られるが、いずれも材料のバルクの性質が反映された特性であり、酸性質など粒子表面の化学的特性は本論文以前には解明されていなかった。

本論文は、 TiH_2 を還元剤に用いた Magneli 相チタン酸化物微粒子の新規合成法の開発、および Magneli 相チタン酸化物微粒子がアルデヒドのアセタール化反応に対して極めて高い触媒活性を有することを報告するものである。

従来、Magneli 相チタン酸化物は TiO_2 を H_2 などで還元して合成されていた。しかし、この方法では $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温が必要であり、表面積の大きな Magneli 相チタン酸化物を得ることは困難であった。このことは、粒子表面の化学的特性を調べる上での大きな障害となっていた。

本論文の研究では、 TiO_2 を TiH_2 で還元する新規な Magneli 相チタン酸化物合成法を開発した。この方法では、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 程度と比較的低温で Magneli 相チタン酸化物が生成するため、約 70 nm の大きさの Magneli 相チタン酸化物微粒子が合成でき、その表面積は従来法で合成されたものの数百倍にも達した。また、 TiH_2 の量を調節するだけで生成物の結晶相を制御することが可能であり、 Ti_2O_3 や Ti_3O_5 、 Ti_4O_7 および Ti_8O_{15} の組成を持つ Magneli 相チタン酸化物微粒子がほぼ単相で得られる。

Ti_2O_3 微粒子は、重要な化学反応であるフルフラールのアセタール化に対してゼオライトなどの固体酸触媒を凌ぐ極めて高い触媒活性を示した。 Ti_2O_3 は、酸化もしくは還元条件での前処理によって触媒活性が可逆的に変化するユニークな挙動を示し、粒子表面の Ti^{4+}/Ti^{3+} 密度比が触媒活性を支配することが見出された。

結晶相が制御された Magneli 相チタン酸化物微粒子の合成はこれまでに例がなく、本論文の研究によって初めて達成された。また、 Ti_2O_3 粒子表面でのチタンの酸化還元やそれに基づく酸触媒機能についても類似の報告はなく、本論文の新規性は極めて高い。そのほか本論文の研究は、表面での原子価制御に基づいた金属酸化物材料の新たな開発指針を提示する基礎研究として高く評価でき

るものであり、本論文はアイデアの創出、研究計画の立案、実験の遂行、成果の報告の全てにおいて受賞者が主体的に行ったものである。

以上のことから、本論文は、松野環境科学賞を受けるに相応しい論文であると判断された。