1

4

2021年1月27日 @ 住友会館(泉ガーデンタワー 42階)

# ナノ構造制御された 金属酸化物触媒を用いた 選択酸化反応系の開発

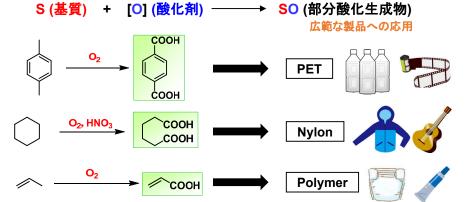
# 鎌田 慶吾

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所



#### 選択酸化プロセス

酸化的官能基変換反応: 全化学プロセスの約30%をしめる基幹プロセス



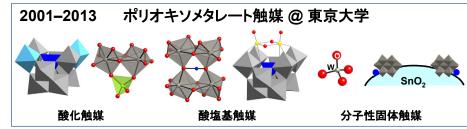
"逐次酸化を含む反応制御が困難", "多量の廃棄物を副生する量論酸化剤の使用" 低環境負荷の酸化剤を用いた高効率触媒の開発が重要

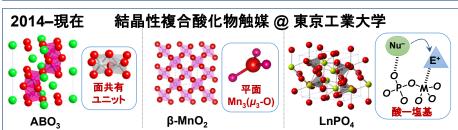
課題

#### 私のこれまでの研究内容

1. 無機化合物を基盤とした先進触媒材料の設計と合成

2. これら触媒材料を用いた高効率反応系の構築





#### 酸化剤 一副生成物と活性酸素量-

適切な酸化剤の選択が、反応系の実用性・効率を決定する重要な因子

酸化剤	副生成物	活性酸素量 (%)	
O <sub>2</sub> (ジオキシゲナーゼ型)	none	100	
O <sub>2</sub> /2H+/2e- (モノオキシゲナーゼ型)	H <sub>2</sub> O	<b>50</b>	
$H_2O_2$	H <sub>2</sub> O	47	
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> , NO, etc.	38~51	
$O_3$	$O_2$	33	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	22	
t-BuOOH (TBHP)	t-BuOH	18	
HSO₅⁻	HSO <sub>4</sub> -	11	
CIC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> H ( <i>m</i> -CPBA)	CIC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	10	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> IO (PhIO)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	7	

O。とH。O。が低環境負荷な酸化剤

求電子性の高い酸素種 → 不活性C-H結合への酸素挿入可能

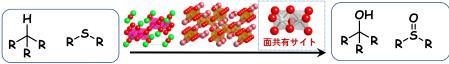
Nat. Chem. (2010)

Chem. Eur. J. (2011)

Angew. Chem. (2004)

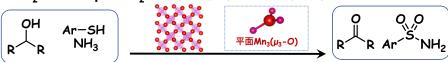
### 結晶性金属酸化物による不均一触媒作用

1. O。を用いたペロブスカイト酸化物による選択酸化反応



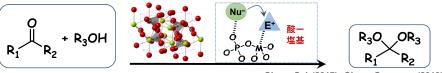
ChemCatChem (2016), ACS Omega (2017), Chem. Commun. (2018) ACS Appl. Mater. Interfaces (2018), ACS Appl. Energy Mater. (2019)

2. O。を用いたβ-MnO。ナノ粒子触媒による選択酸化反応



ChemSusChem (2017), J. Am. Chem. Soc. (2019) Chem. Commun. (2020), ACS Appl. Mater. Interfaces (2020)

3. 希土類ホスフェートによる酸塩基触媒作用

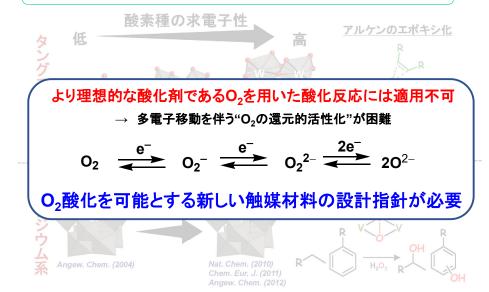


Chem. Sci. (2017); Chem. Commun. (2019)

6

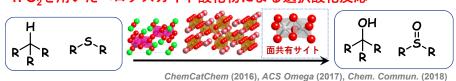
7

#### 酸素種の電子状態制御に基づく高機能触媒の開発



#### 結晶性金属酸化物による不均一触媒作用

1. O。を用いたペロブスカイト酸化物による選択酸化反応



ACS Appl. Mater. Interfaces (2018), ACS Appl. Energy Mater. (2019)

2. O。を用いたβ-MnO 粒子触媒による選択酸化反応



3. 希土類ホスフェートによる酸塩基触媒作用

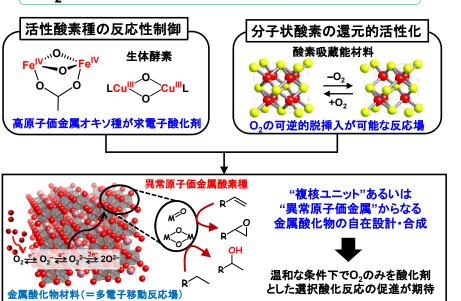


6

#### O₂を用いた酸化触媒の新しい触媒設計指針

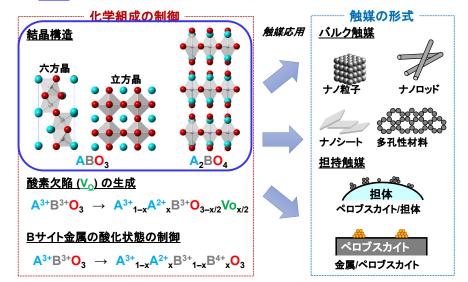
8

10

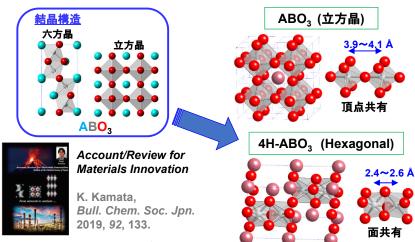


#### ペロブスカイト酸化物の触媒設計

特長 "構造の多様性", "高い安定性", "物理化学的性質の制御が可能"



#### ペロブスカイト酸化物の触媒設計

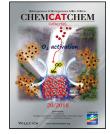


#### 触媒応用例が限定的

- ✓ 頂点共有サイトをもつペロブスカイト酸化物による触媒作用
- ✓ 電気化学反応、光触媒反応、高温での気相反応

#### 本研究

- ▶ 六方晶ペロブスカイト酸化物 ナノ粒子の合成に成功
- ➤ 液相でのO₂を用いた酸化反応 への触媒応用

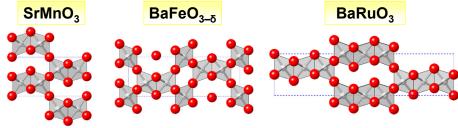


ChemCatChem (2016)

"Back Cover"



Chem. Commun. (2018) "Inside back cover"



ChemCatChem (2016) ACS Omega (2017)

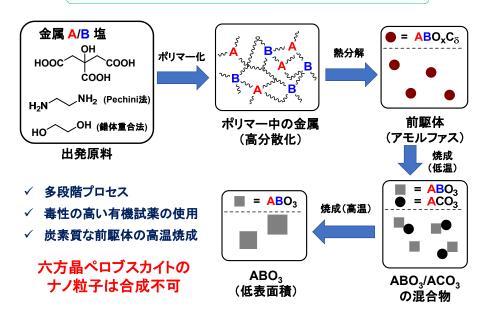
Chem. Commun. (2018)

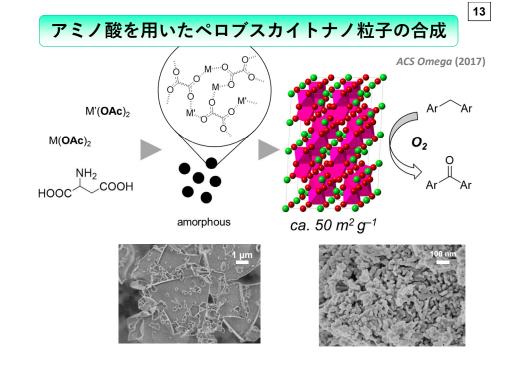
ACS Appl. Mater. Interfaces (2018)

# 従来のゾルゲル法による合成の課題

12

14





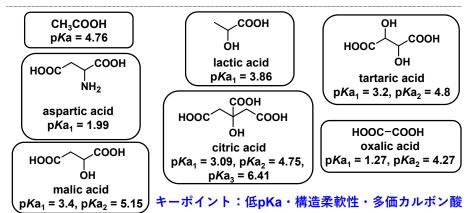
#### アモルファス前駆体の生成

<u>硝酸塩</u>

 $M(NO_3)_2 + C_4H_6O_5$   $\longrightarrow$   $M(C_4H_4O_5) + 2HNO_3$   $NO_3$ - の存在により、配位子交換反応が阻害

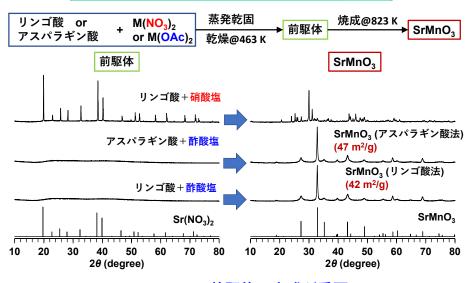
<u>酢酸塩</u>

 $M(OAc)_2 + C_4H_6O_5 \longrightarrow M(C_4H_4O_5) + 2AcOH$ 



# 前駆体とSrMnO<sub>3</sub>のXRDパターン

15



アモルファス前駆体の生成が重要

# 前駆体とSrMnO<sub>3</sub>のXRDパターン

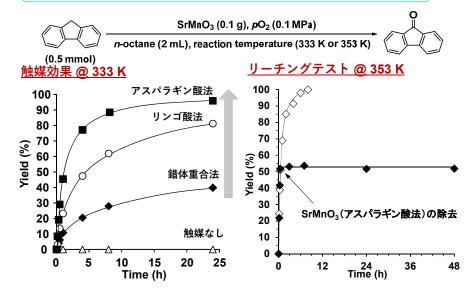
15

17



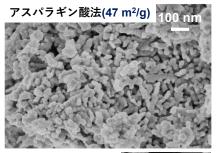
アモルファス前駆体の生成が重要

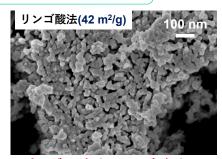
# O₂を用いたSrMnO₃によるフルオレンの酸化反応



触媒活性: アスパラギン酸法>リンゴ酸法>錯体重合法

#### SrMnO<sub>3</sub>のキャラクタリゼーション -SEM-





錯体重合法(25 m²/g) 100 nm

アスパラギン酸法、リンゴ酸法

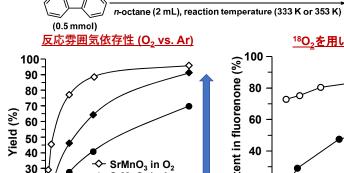
10-40 nm 程度の球状ナノ粒子

# 錯体重合法

焼成@923 K

SrMnO₃ナノ粒子の焼結が確認

# 反応性の違い -SrMnO<sub>3</sub>(アスパラギン酸法) vs. MnO<sub>2</sub>-



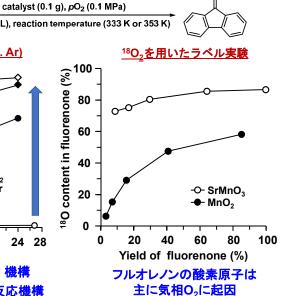
12 16 20 24 28



- SrMnO₃ in Ar

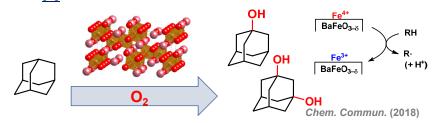
◆ MnO₂ in O₂

● MnO₂ in Ar

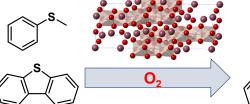


#### 六方晶ナノペロブスカイトによる酸化触媒作用

#### BaFeO<sub>3-5</sub>によるアルカンの酸化反応



# BaRuO<sub>3</sub>によるスルフィドの酸化反応





R<sub>2</sub>S•BaRuO<sub>3</sub> R₂SO•BaRuO<sub>3–8</sub>

19

21

ACS Appl. Mater. Interfaces (2018)

#### 触媒効果:アダマンタンの酸化反応

catalyst (0.1 g), pO<sub>2</sub> (0.1 MPa)

PhCF<sub>3</sub> (1 mL), 363 K, 48 h (0.5 mmol)

Catalyst	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Yield (%)	Selectivity (%)			
			1-ol	2-ol	2-one	1,3-diol
BaFeO <sub>3–δ</sub>	11	29	76	7	11	6
SrFeO <sub>3</sub>	20	27	<b>76</b>	8	10	6
CaFeO <sub>2.5</sub>	28	<1	-	-	-	_
LaFeO <sub>3</sub>	18	<1	-	-	-	_
BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	14	<1	-	-	-	_
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39	<1	-	-	-	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12	<1	-	-	-	-
FeO	1	<1	-	-	-	-
without	-	<1	-	-	-	-

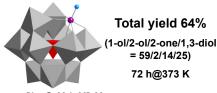
高原子価鉄を含むBaFeO<sub>3-5</sub> が典型的な Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>を含む酸化物よりも高活性

Chem. Commun. (2018)

#### BaFeO<sub>3-5</sub>によるアダマンタンの酸化反応

BaFeO<sub>3- $\delta$ </sub> (0.2 g), pO<sub>2</sub> (0.1 MPa) Total yield 67% (1-ol/2-ol/2-one/1,3-diol = 72/5/7/16)

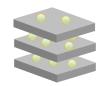
回収および再利用可能な固体触媒はRuおよびV系の2例のみ



 $[(n-C_4H_9)_4N]_4H$  $[SiW_{11}Ru^{|||}(H_2O)O_{39}]$ 

(1.0 mmol)

K. Yamaguchi et al., New J. Chem. 2002, 26, 972.



Total yield 93% (1-ol/2-one/1.3-diol = 41/15/44)

96 h@373 K

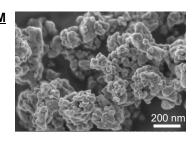
V cation-exchanged montmorillonite

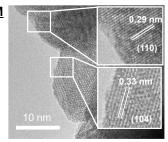
T. Mitsudome et al., Chem. Lett. 2005, 34, 162,

#### 添加剤フリーなアダマンタンの酸素酸化を可能とする固体触媒 自然界に豊富に存在する鉄酸化物としては初めての報告例

### BaRuO<sub>3</sub>によるスルフィド酸化反応

SEM





#### 球状粒子のサイズは約20-50 nm



BaRuO<sub>3</sub> (50 mg), O<sub>2</sub> (1.0 MPa) t-BuOH (1 mL), 313 K, 24 h

84% select.

16% select.

ACS Appl. Mater. Interfaces (2018)

92% total yield

本触媒系は温和な条件で反応を促進

BaRuO<sub>3</sub> (313 K) ◆ 報告されている触媒系 (373-423 K)

25

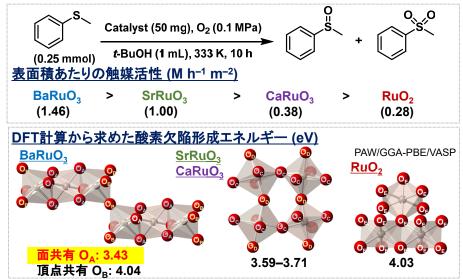
26

#### 反応機構の検討

#### 180。を用いたラベル実験 雰囲気依存性 (O<sub>2</sub> vs. Ar) 80 100 O<sub>2</sub> (0.1 MPa) 70 18O content (%) 60 20 %15 10 10 € 50 Vield in Ar ♦ : Sulfoxide 30 100 o: Sulfone BaRuO<sub>3</sub> (mg) 20 20-10 $\neg$ □ : Ar (0.1 MPa) 0 0 20 60 80 100 10 15 Yield (%) Time (h)

酸化反応は反応初期は固体の格子酸素 (16O)により進行し、 18O2により触媒が再酸化される Mars-van Krevelen機構

#### BaRuO<sub>3</sub>によるスルフィド酸化反応



BaRuO。の面共有サイトが推定反応活性点

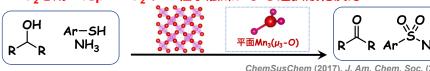
ACS Appl. Mater. Interfaces (2018)

#### 結晶性金属酸化物による不均一触媒作用

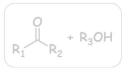
1. O。を用いたペロブスカイト酸化物による選択酸化反応



#### 2. O。を用いたβ-MnO。ナ



ChemSusChem (2017), J. Am. Chem. Soc. (2019) Chem. Commun. (2020), ACS Appl. Mater. Interfaces (2020)

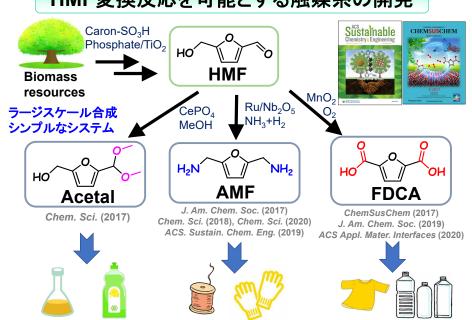






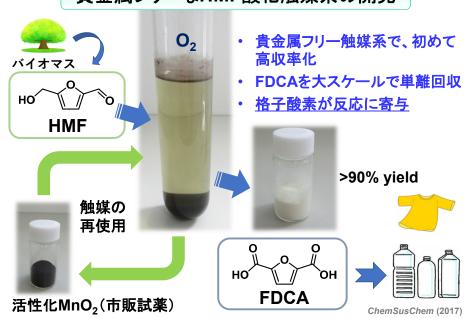


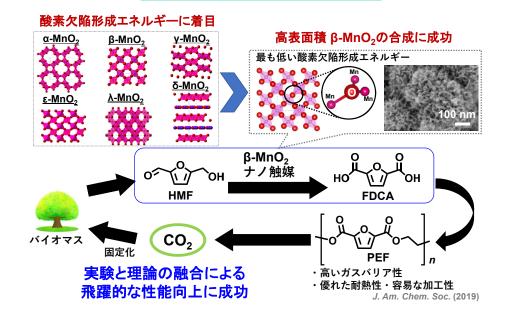
# HMF変換反応を可能とする触媒系の開発



# MnO₂の結晶構造依存性

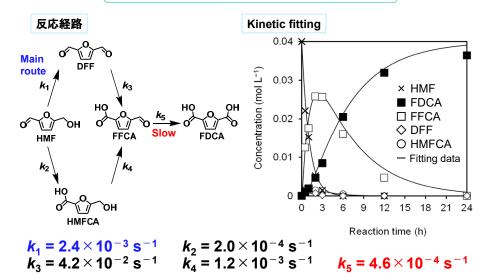
28





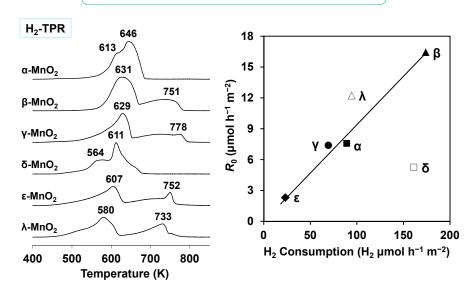
### HMF酸化反応の速度論解析

29



#### FFCA から FDCA への酸化反応が最も遅いステップ

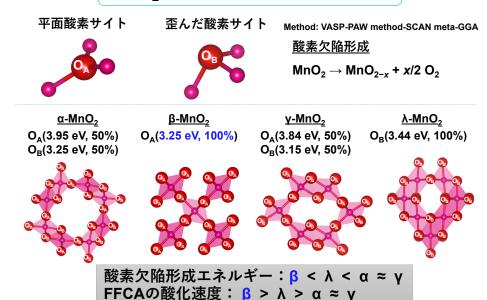
### FFCA 酸化速度 vs 還元速度



FFCA 酸化速度 ∝ 初期還元速度

33

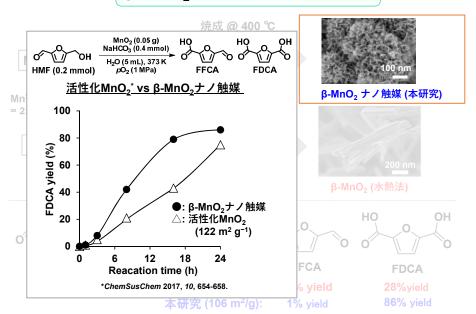
#### MnO<sub>2</sub>の酸素欠陥形成エネルギー



#### β-MnO<sub>2</sub>の合成と酸化触媒作用



#### β-MnO₂の合成と酸化触媒作用



#### B-MnO2のモルフォロジーと細孔構造の制御

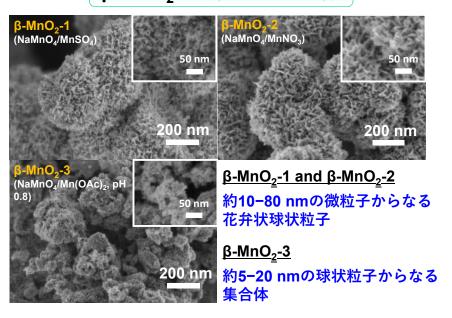
特願2018-167523 + PCT/JP2019/034432 【JST大学等知財基盤強化支援(権利化支援)制度に採択】

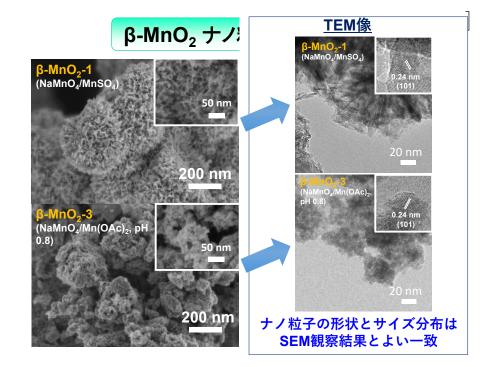


ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 36004. 【科学新聞 2020年8月28日付4面】

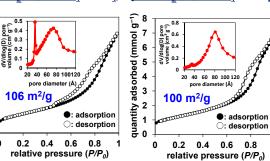
34

### β-MnO<sub>2</sub> ナノ粒子のSEM像





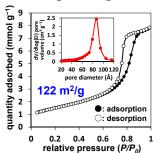
#### β-MnO<sub>2</sub>ナノ粒子のN<sub>2</sub>吸着等温線とBJHプロット





36

35



#### $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-1 and $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-2

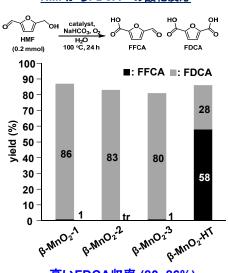
H3型ヒステリシスループをもつIV型の吸着等温線 → スリット型の細孔をもつ板状粒子の非剛直な集合体

#### $\underline{\text{B-MnO}_2\text{-3}}$

H2(b)型ヒステリシスループをもつIV型の吸着等温線 → インクボトルが型の細孔のような複雑な細孔系でみられる細孔閉塞

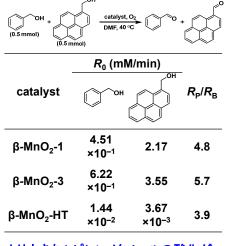
#### β-MnO₂ナノ粒子による酸化触媒作用





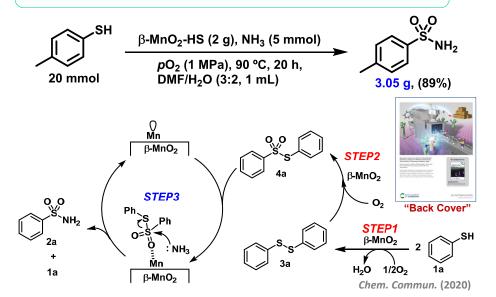
高いFDCA収率 (80-86%)

#### 芳香族アルコールの競争的酸化反応



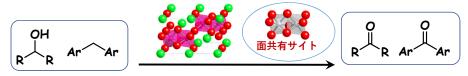
より大きな1-ピレンメタノールの酸化が メソポーラスβ-MnO<sub>2</sub>により促進

#### 二元機能β-MnO₂ナノ触媒による 芳香族チオールのワンポット酸化的スルホンアミド化反応

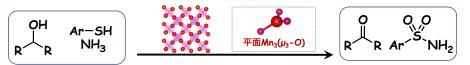


#### 結論

O₂を用いたペロブスカイト酸化物による選択酸化反応



O₂を用いたβ-MnO₂ナノ粒子触媒による選択酸化反応



優れた触媒作用は安定な固体触媒として機能できる 結晶性酸化物のもつ特異な構造・原子価に由来

→ 0, を酸化剤とした酸化反応やバイオマス変換反応を達成

#### 物質合成を基盤とした共同研究

"材料"

メタンの酸化カップリング

CePO, catalyst

電気化学反応

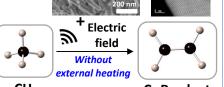
水素発生反応 (HER)

SrRuO<sub>3</sub>

Potential Cycles

**Active and Stable** 

 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ 



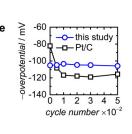


Chem. Commun. (2019) "Outside back cover"



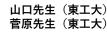
小河先生(早大) 関根先生(早大) 松村先生(九大) 山本先生 (九大)





38

40



ACS Appl. Energy Mater. (2019)

#### 謝辞

OCM in electric field



Prof. Oba Prof. Kumagai MSL, Tokyo Tech.





Matsumura Yamamoto Kyushu Univ.



Prof. Sekine Dr. Ogo Waseda Univ.



Prof. Yamaguchi Dr. Sugawar Tokyo Tech.



Prof. Uchida Tokyo Univ.



**Financial** support

MEXT/JSPS KAKENHI, JST PRESTO/CREST, NEDO, TITECH, Foundations (Iketani, Sumitomo, NSG, Tokuyama, JACI), Mitsubishi Chemical, Tosoh