

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



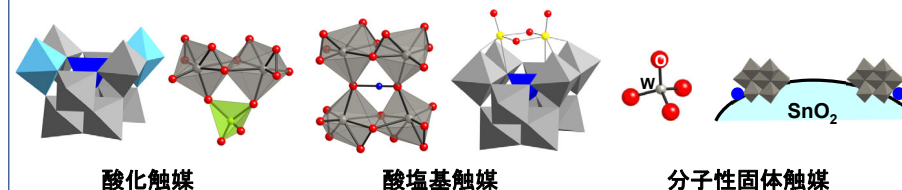
MSL Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Tech.

1

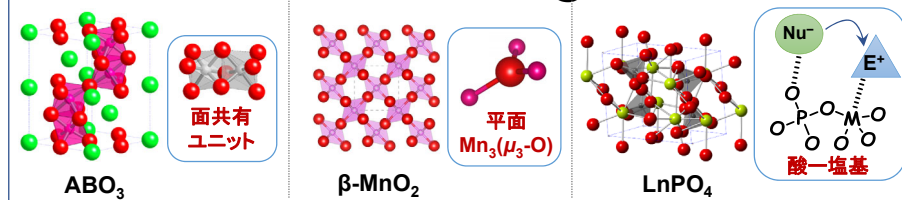
私のこれまでの研究内容

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

2001–2013 ポリオキソメタレート触媒 @ 東京大学



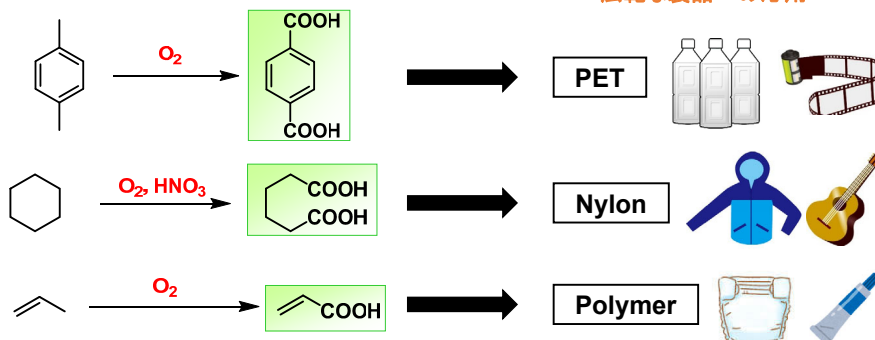
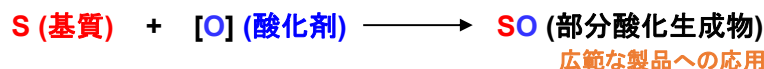
2014–現在 結晶性複合酸化物触媒 @ 東京工業大学



2

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

4

酸化剤 ー副生成物と活性酸素量ー

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

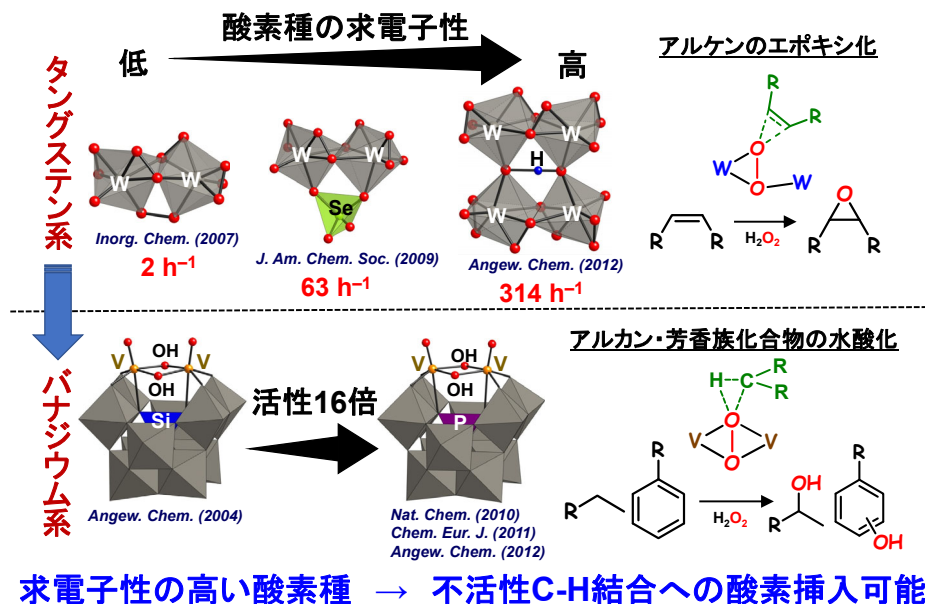
酸化剤	副生成物	活性酸素量 (%)
O ₂ (ジオキシゲナーゼ型)	none	100
O ₂ /2H ⁺ /2e ⁻ (モノオキシゲナーゼ型)	H ₂ O	50
H ₂ O ₂	H ₂ O	47
HNO ₃	NO ₂ , NO, etc.	38~51
O ₃	O ₂	33
(CH ₃) ₂ CO ₂	(CH ₃) ₂ CO	22
<i>t</i> -BuOOH (TBHP)	<i>t</i> -BuOH	18
HSO ₅ ⁻	HSO ₄ ⁻	11
ClC ₆ H ₄ CO ₃ H (<i>m</i> -CPBA)	ClC ₆ H ₄ COOH	10
C ₆ H ₅ IO (PhIO)	C ₆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

O₂ と H₂O₂ が低環境負荷な酸化剤

5

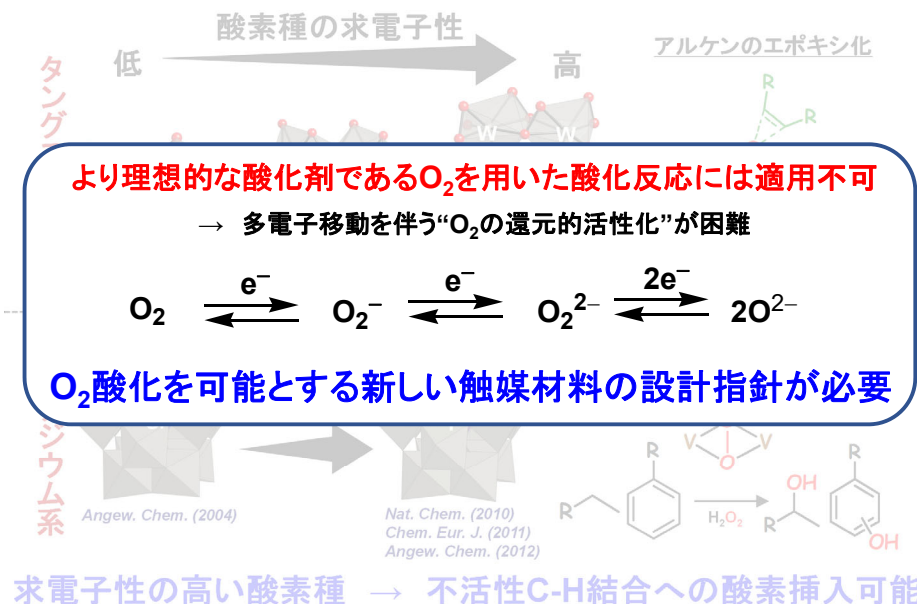
酸素種の電子状態制御に基づく高機能触媒の開発

6



酸素種の電子状態制御に基づく高機能触媒の開発

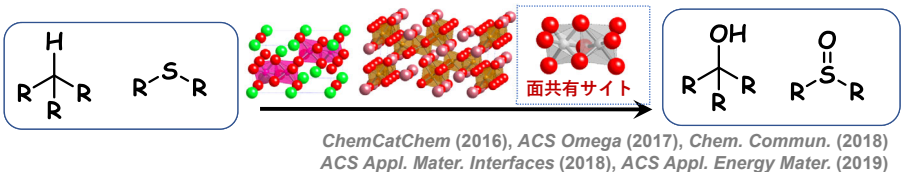
6



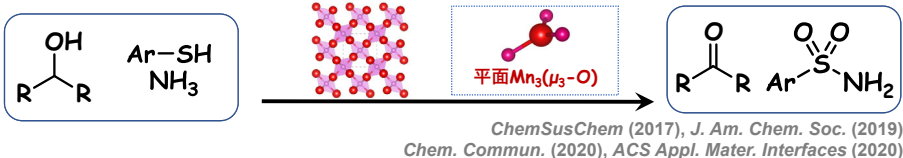
結晶性金属酸化物による不均一触媒作用

7

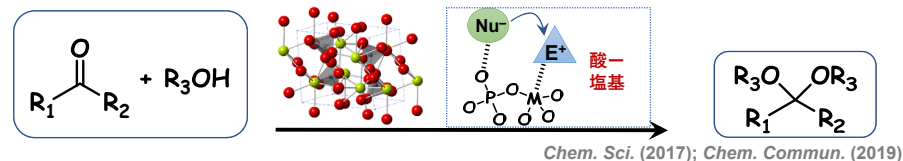
1. O₂を用いたペロブスカイト酸化物による選択酸化反応



2. O₂を用いたβ-MnO₂ ナノ粒子触媒による選択酸化反応



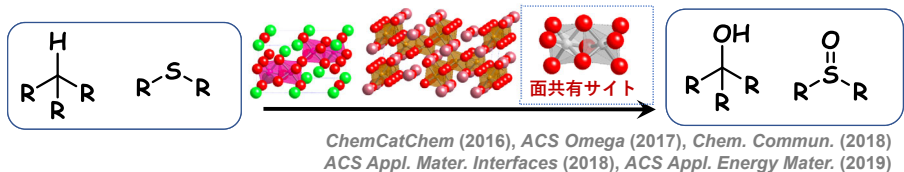
3. 希土類ホスフェートによる酸塩基触媒作用



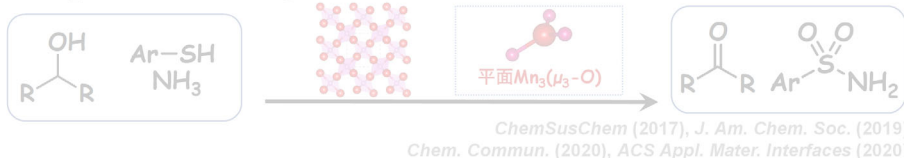
結晶性金属酸化物による不均一触媒作用

7

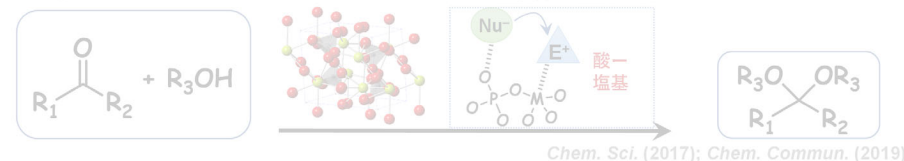
1. O₂を用いたペロブスカイト酸化物による選択酸化反応



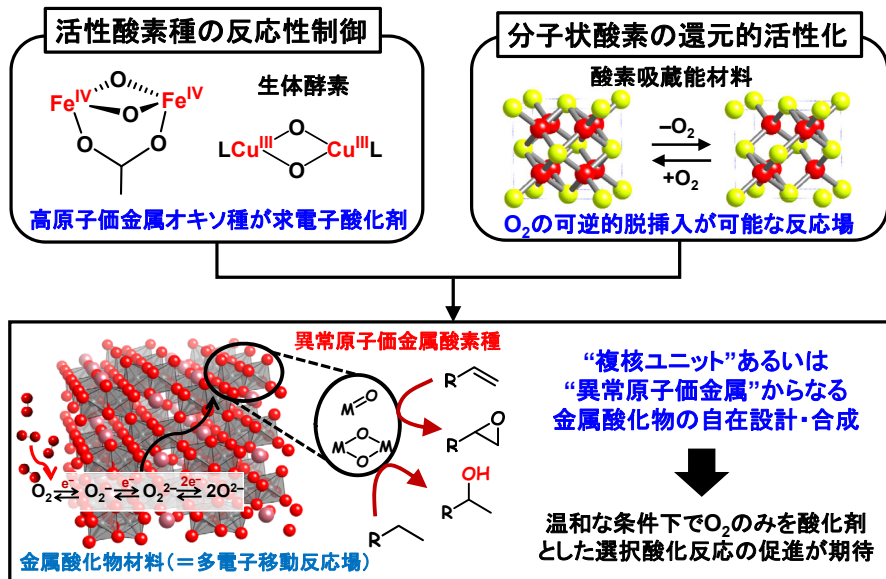
2. O₂を用いたβ-MnO₂ ナノ粒子触媒による選択酸化反応



3. 希土類ホスフェートによる酸塩基触媒作用

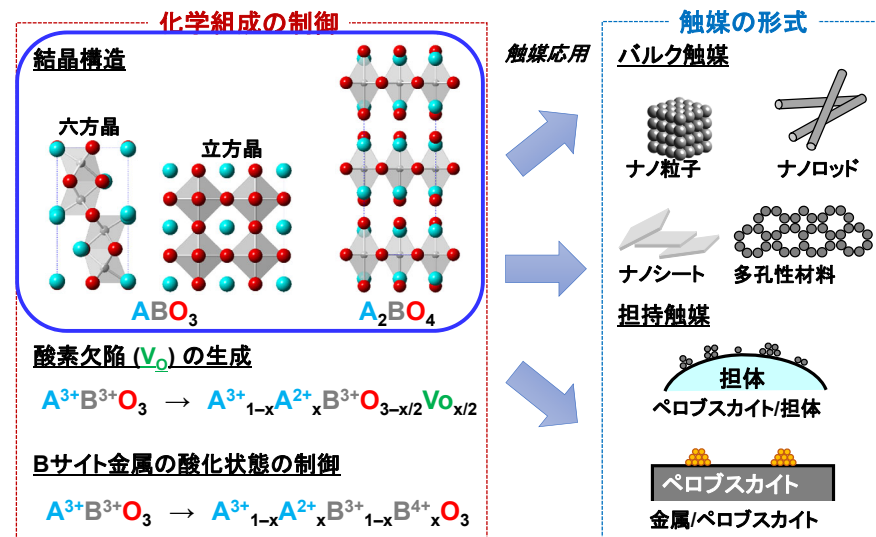


O₂を用いた酸化触媒の新しい触媒設計指針

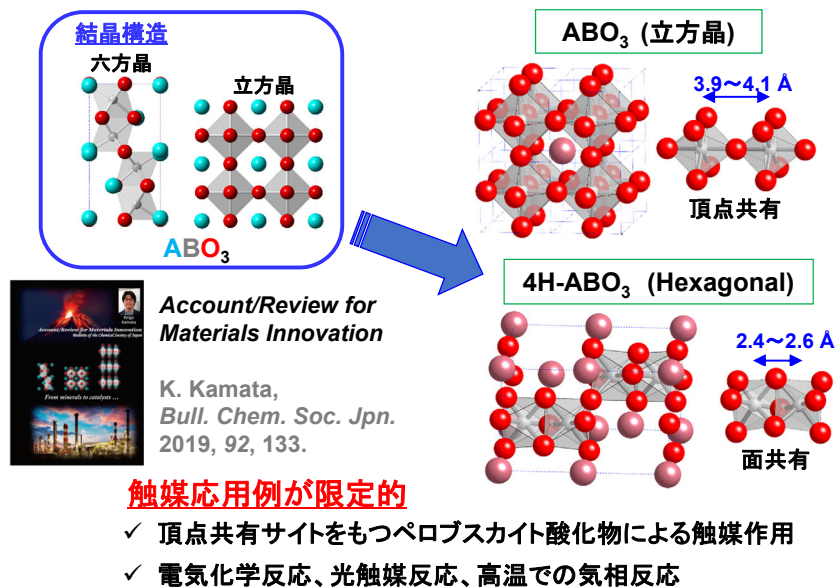


ペロブスカイト酸化物の触媒設計

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”

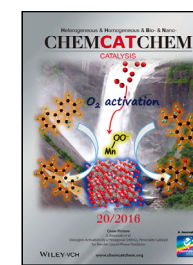


ペロブスカイト酸化物の触媒設計

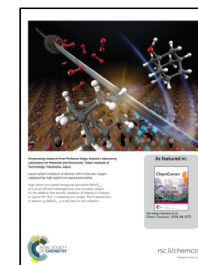


本研究

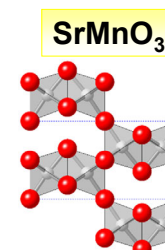
- 六方晶ペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成に成功
- 液相でのO₂を用いた酸化反応への触媒応用



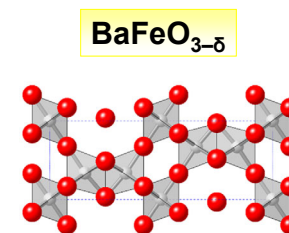
ChemCatChem (2016)
 “Back Cover”



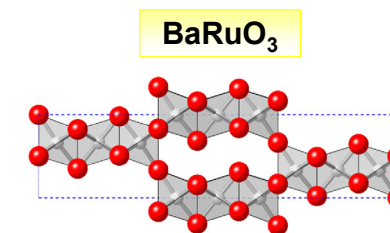
Chem. Commun. (2018)
 “Inside back cover”



ChemCatChem (2016)
 ACS Omega (2017)



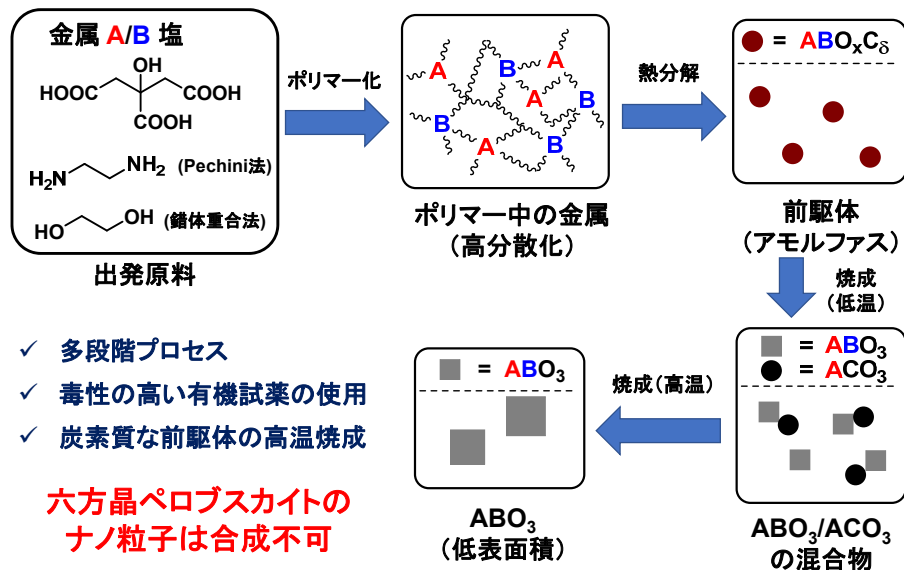
Chem. Commun. (2018)



ACS Appl. Mater. Interfaces (2018)

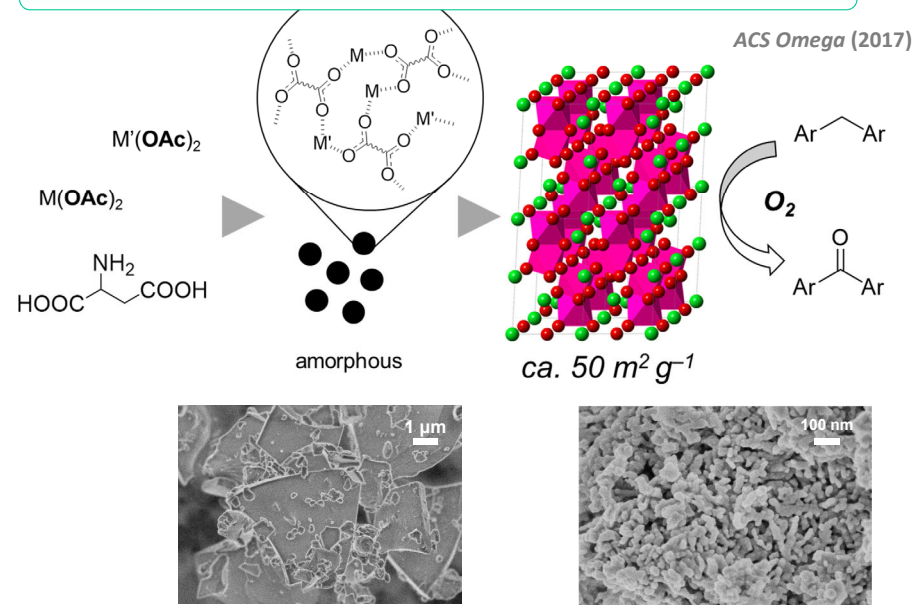
従来のゾルゲル法による合成の課題

12



アミノ酸を用いたペロブスカイトナノ粒子の合成

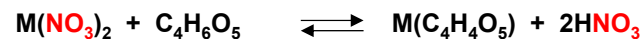
13



アモルファス前駆体の生成

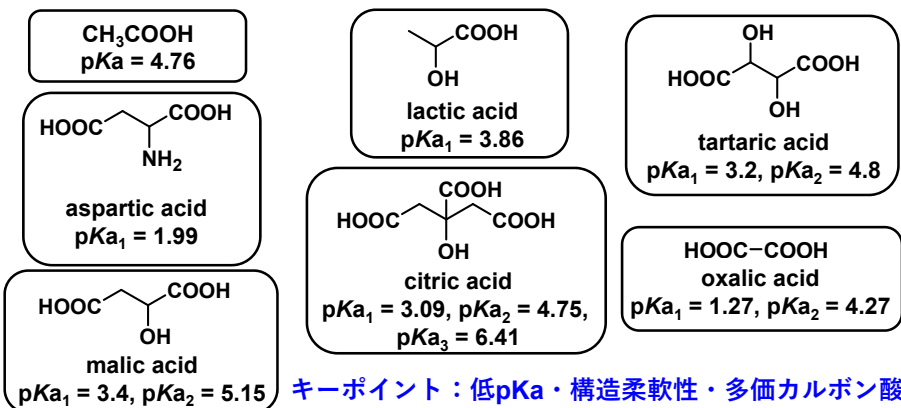
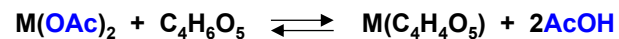
14

硝酸塩



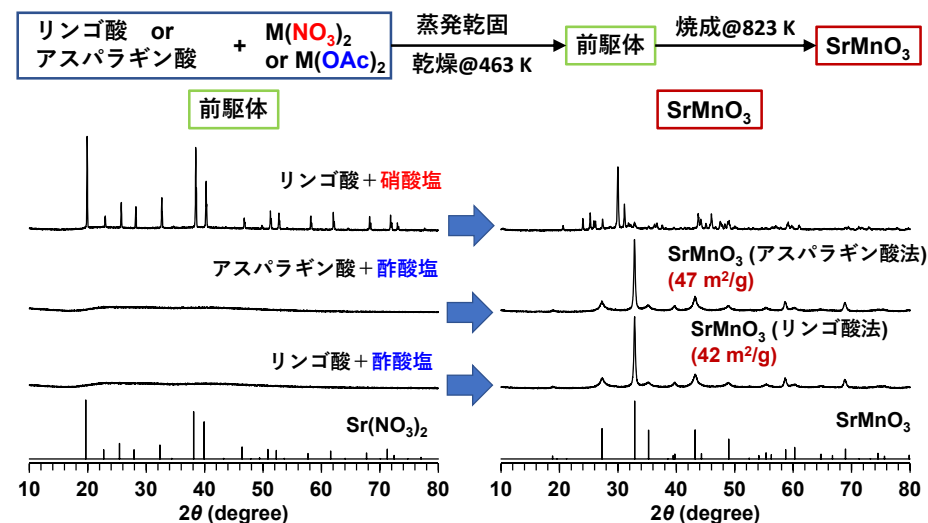
NO_3^- の存在により、配位子交換反応が阻害

酢酸塩



前駆体とSrMnO₃のXRDパターン

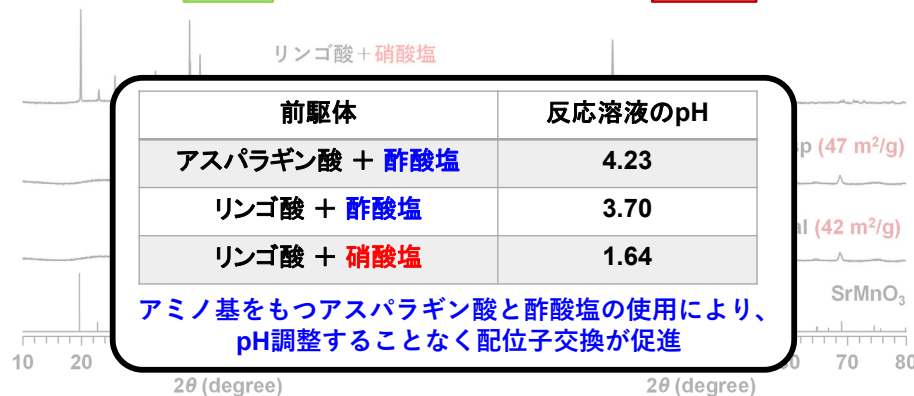
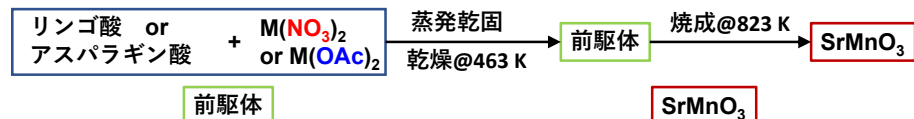
15



アモルファス前駆体の生成が重要

前駆体とSrMnO₃のXRDパターン

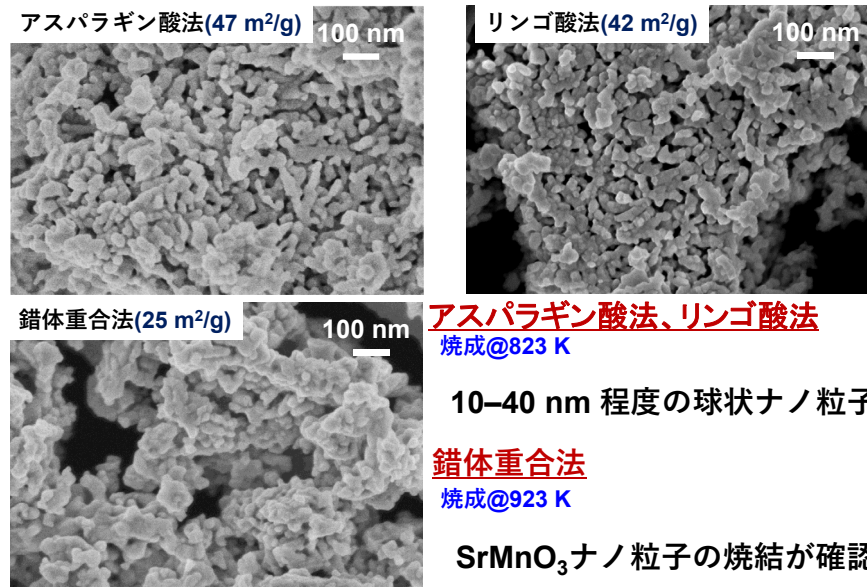
15



アモルファス前駆体の生成が重要

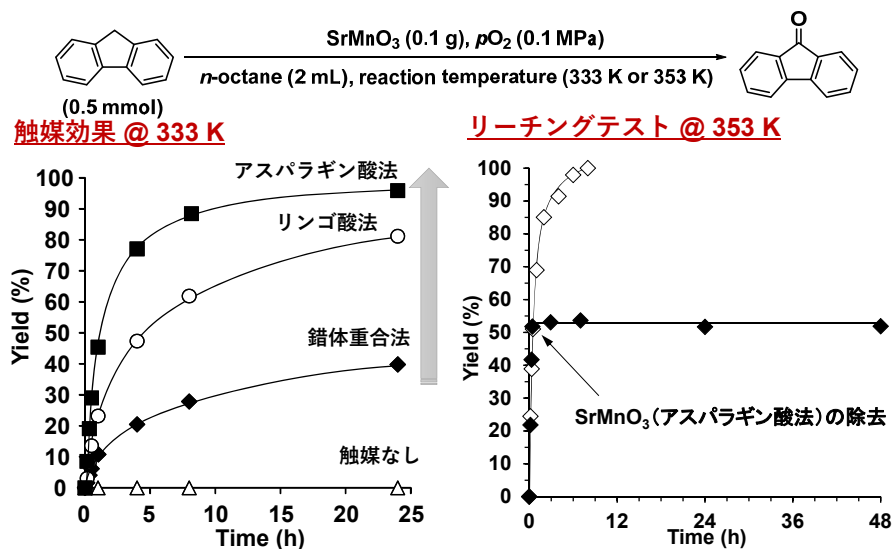
SrMnO₃のキャラクタリゼーション-SEM-

16



O₂を用いたSrMnO₃によるフルオレンの酸化反応

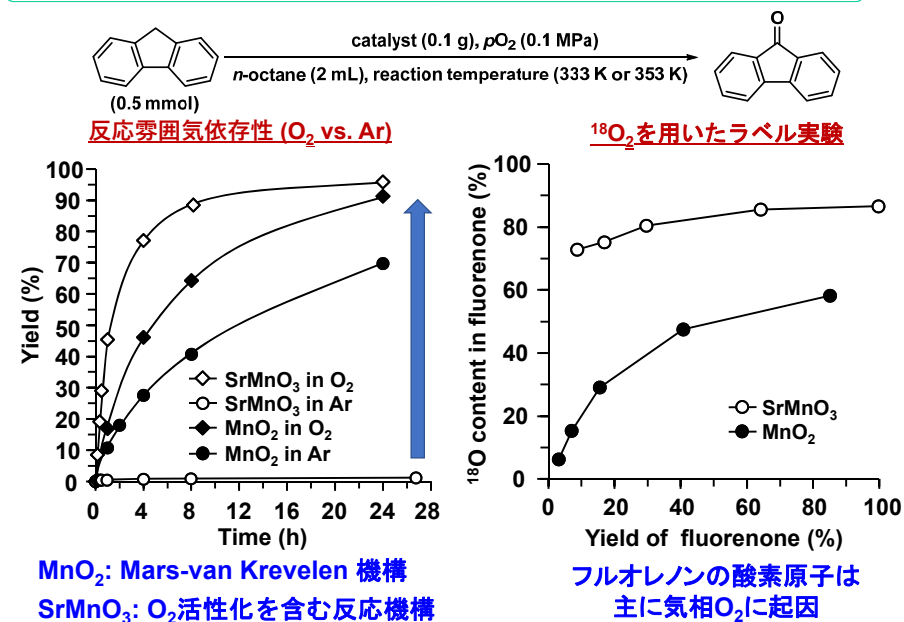
17



触媒活性: アスパラギン酸法 > リンゴ酸法 > 錯体重合法

反応性の違い-SrMnO₃(アスパラギン酸法) vs. MnO₂-

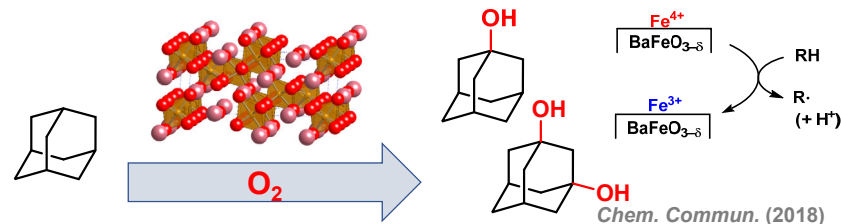
18



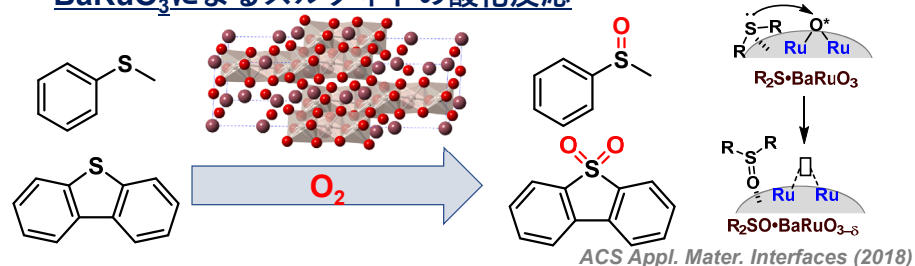
六方晶ナノペロブスカイトによる酸化触媒作用

19

BaFeO_{3-δ}によるアルカンの酸化反応

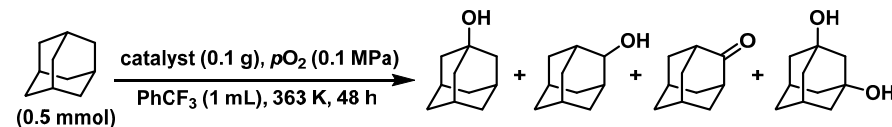


BaRuO₃によるスルフィドの酸化反応



触媒効果: アダマンタンの酸化反応

20

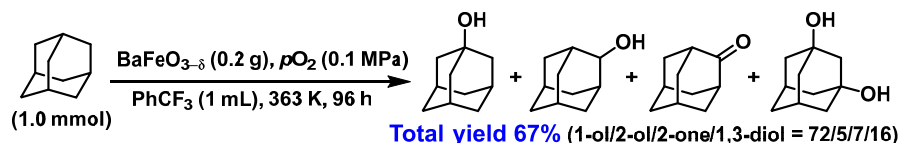


Catalyst	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Yield (%)	Selectivity (%)			
			1-ol	2-ol	2-one	1,3-diol
BaFeO _{3-δ}	11	29	76	7	11	6
SrFeO ₃	20	27	76	8	10	6
CaFeO _{2.5}	28	<1	—	—	—	—
LaFeO ₃	18	<1	—	—	—	—
BaFe ₂ O ₄	14	<1	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	39	<1	—	—	—	—
Fe ₃ O ₄	12	<1	—	—	—	—
FeO	1	<1	—	—	—	—
without	—	<1	—	—	—	—

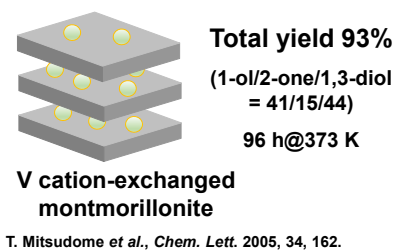
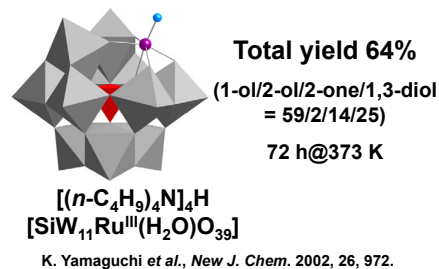
高原子価鉄を含むBaFeO_{3-δ}が典型的なFe³⁺/Fe²⁺を含む酸化物よりも高活性
Chem. Commun. (2018)

BaFeO_{3-δ}によるアダマンタンの酸化反応

21



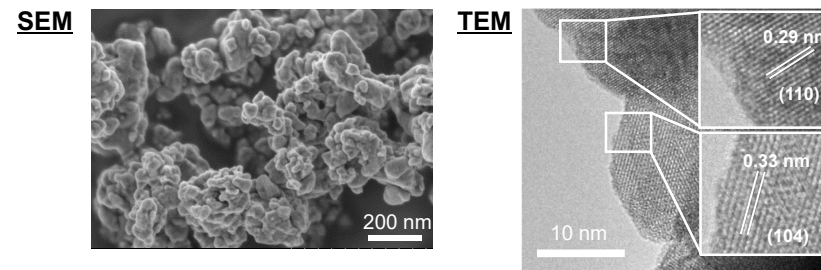
回収および再利用可能な固体触媒はRuおよびV系の2例のみ



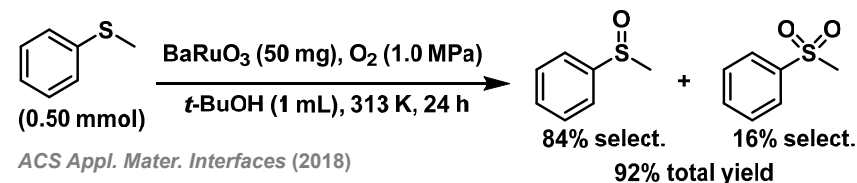
添加剤フリーなアダマンタンの酸素酸化を可能とする固体触媒
自然界に豊富に存在する鉄酸化物としては初めての報告例

BaRuO₃によるスルフィド酸化反応

22



球状粒子のサイズは約20-50 nm



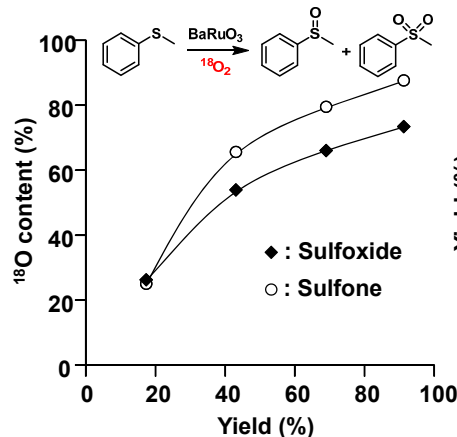
本触媒系は温和な条件で反応を促進

BaRuO₃ (313 K) ← → 報告されている触媒系 (373-423 K)

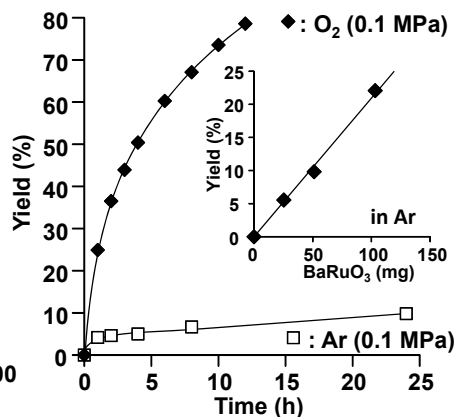
反応機構の検討

23

$^{18}\text{O}_2$ を用いたラベル実験



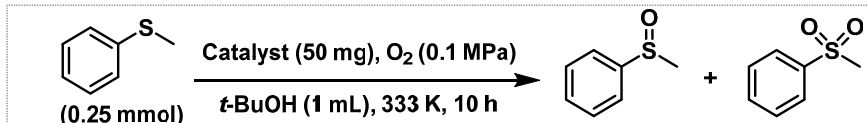
雰囲気依存性 (O_2 vs. Ar)



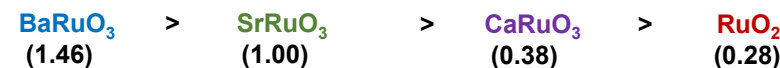
酸化反応は反応初期は固体の格子酸素 (^{16}O)により進行し、 $^{18}\text{O}_2$ により触媒が再酸化される Mars–van Krevelen機構

BaRuO₃によるスルフィド酸化反応

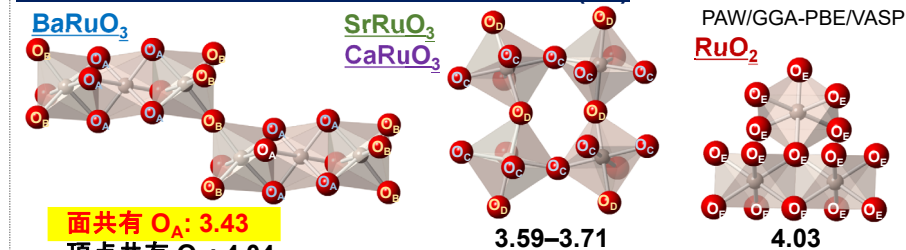
24



表面積あたりの触媒活性 ($\text{M h}^{-1} \text{m}^{-2}$)



DFT計算から求めた酸素欠陥形成エネルギー (eV)



BaRuO₃の面共有サイトが推定反応活性点

ACS Appl. Mater. Interfaces (2018)

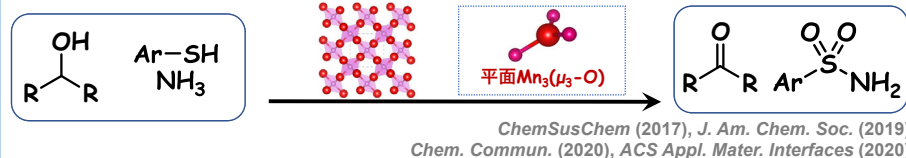
結晶性金属酸化物による不均一触媒作用

25

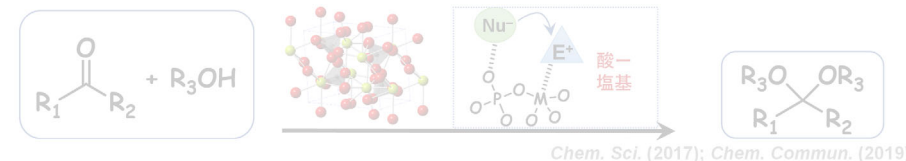
1. O_2 を用いたペロブスカイト酸化物による選択酸化反応



2. O_2 を用いた $\beta\text{-MnO}_2$ ナノ粒子触媒による選択酸化反応

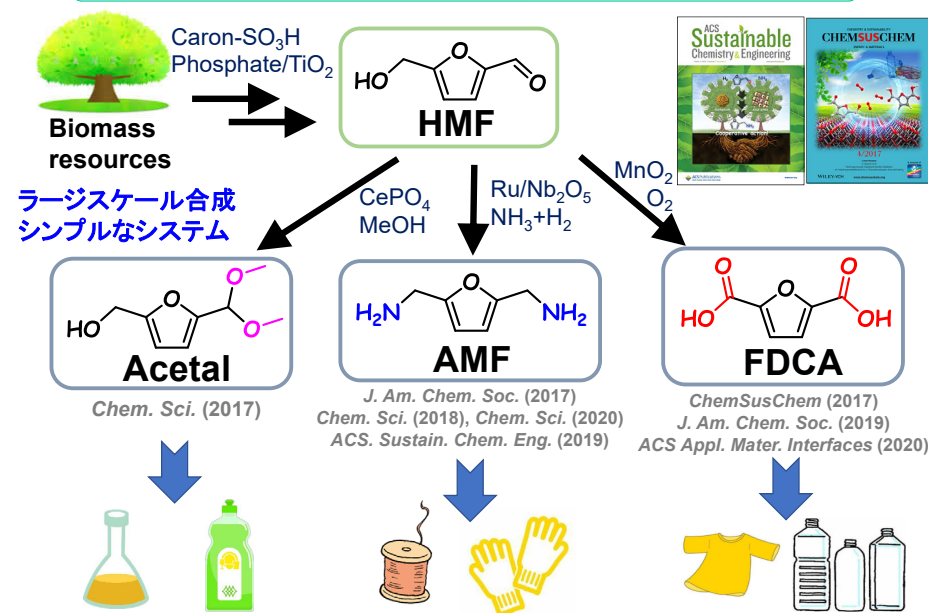


3. 希土類ホスフェートによる酸塩基触媒作用



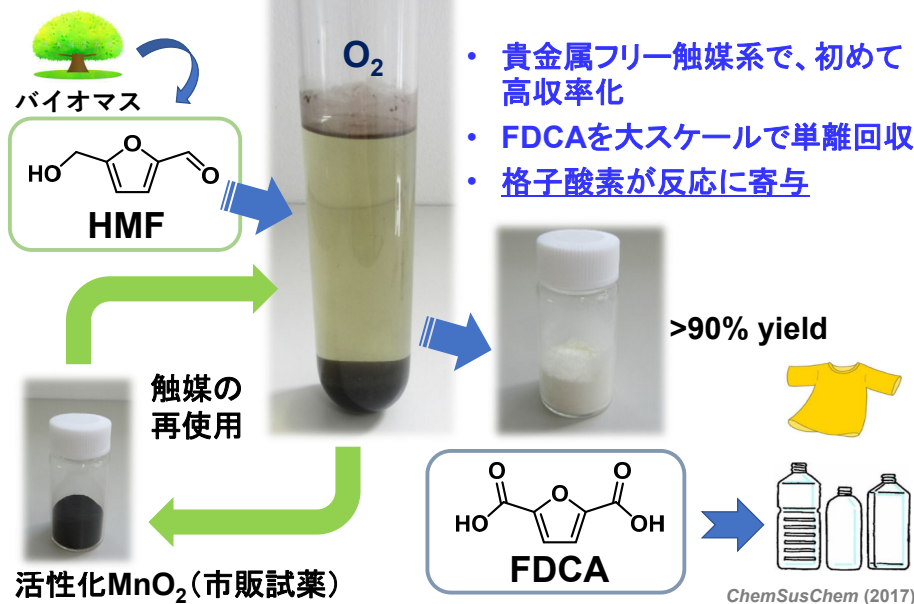
HMF変換反応を可能とする触媒系の開発

26



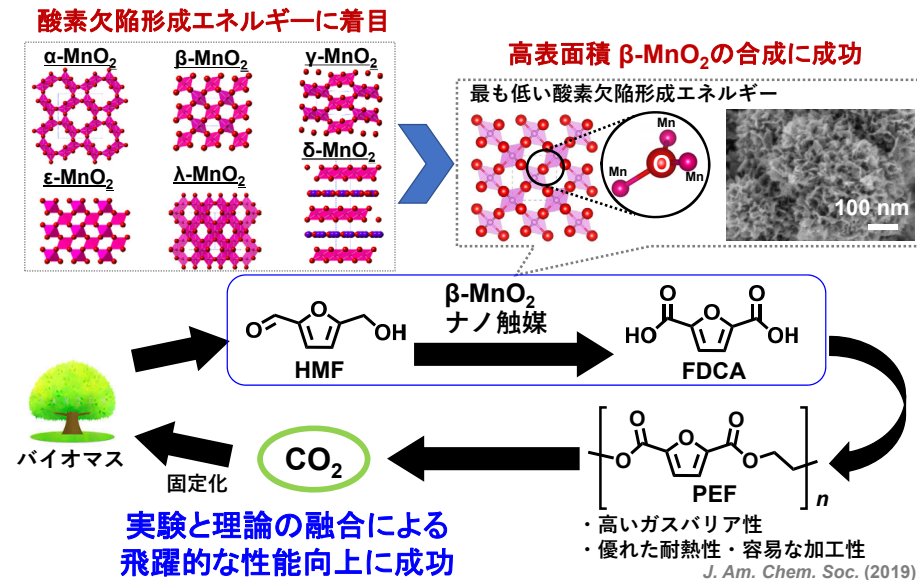
貴金属フリーなHMF酸化触媒系の開発

27



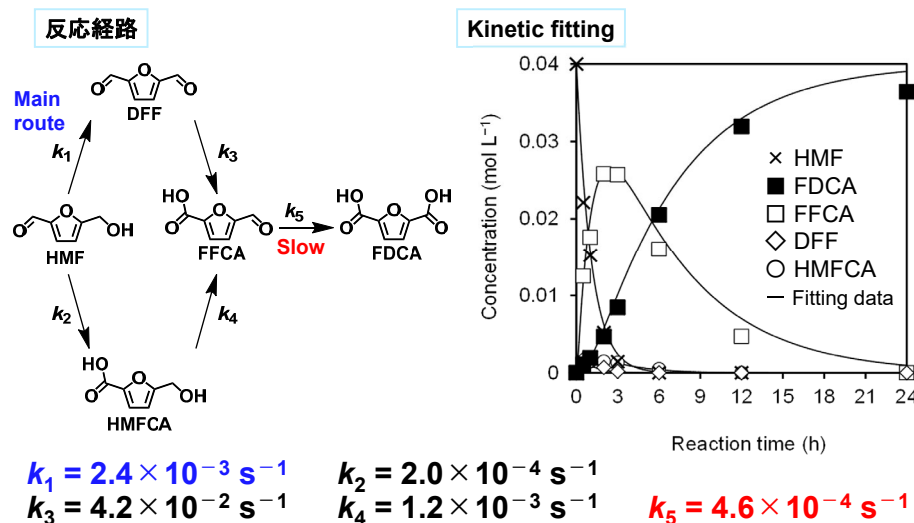
MnO₂の結晶構造依存性

28



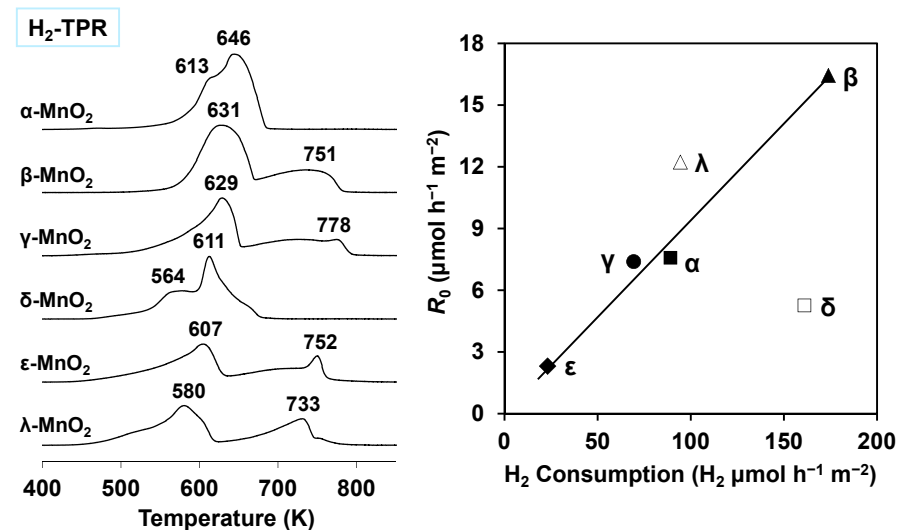
HMF酸化反応の速度論解析

29



FFCA 酸化速度 vs 還元速度

30



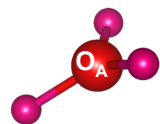
FFCA 酸化速度 ∝ 初期還元速度

FFCA から FDCA への酸化反応が最も遅いステップ

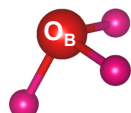
MnO₂の酸素欠陥形成エネルギー

31

平面酸素サイト



歪んだ酸素サイト

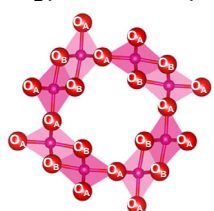


Method: VASP-PAW method-SCAN meta-GGA

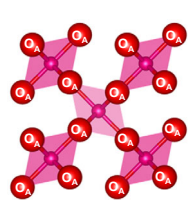
酸素欠陥形成



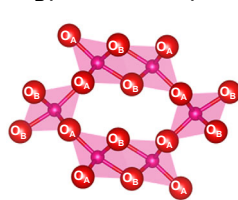
$\alpha\text{-MnO}_2$
O_A(3.95 eV, 50%)
O_B(3.25 eV, 50%)



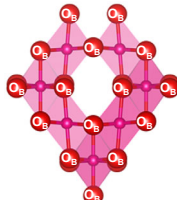
$\beta\text{-MnO}_2$
O_A(3.25 eV, 100%)



$\gamma\text{-MnO}_2$
O_A(3.84 eV, 50%)
O_B(3.15 eV, 50%)



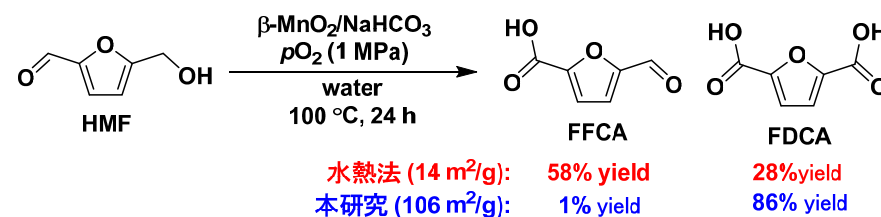
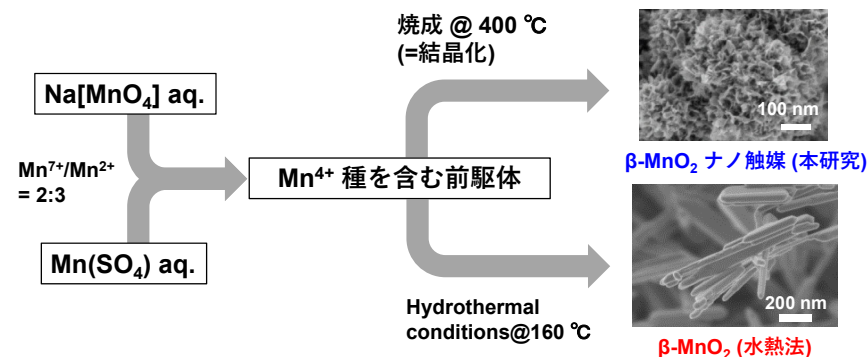
$\lambda\text{-MnO}_2$
O_B(3.44 eV, 100%)



酸素欠陥形成エネルギー: $\beta < \lambda < \alpha \approx \gamma$
FFCAの酸化速度: $\beta > \lambda > \alpha \approx \gamma$

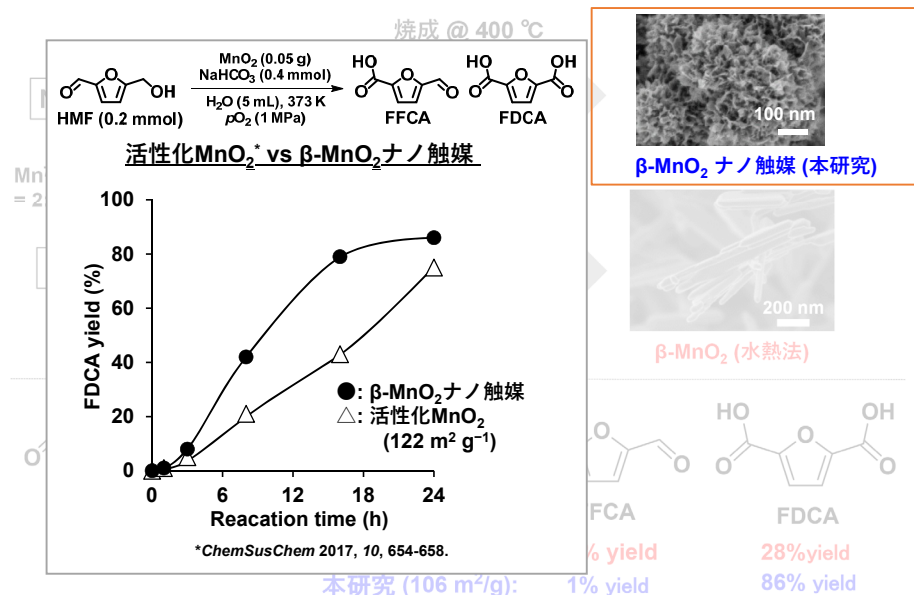
$\beta\text{-MnO}_2$ の合成と酸化触媒作用

32



$\beta\text{-MnO}_2$ の合成と酸化触媒作用

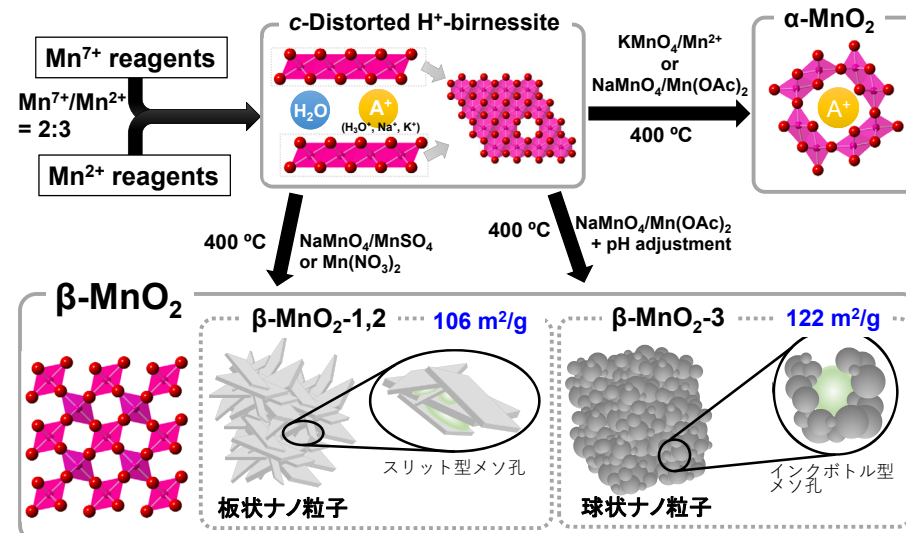
33



B-MnO2のモルフォロジーと細孔構造の制御

34

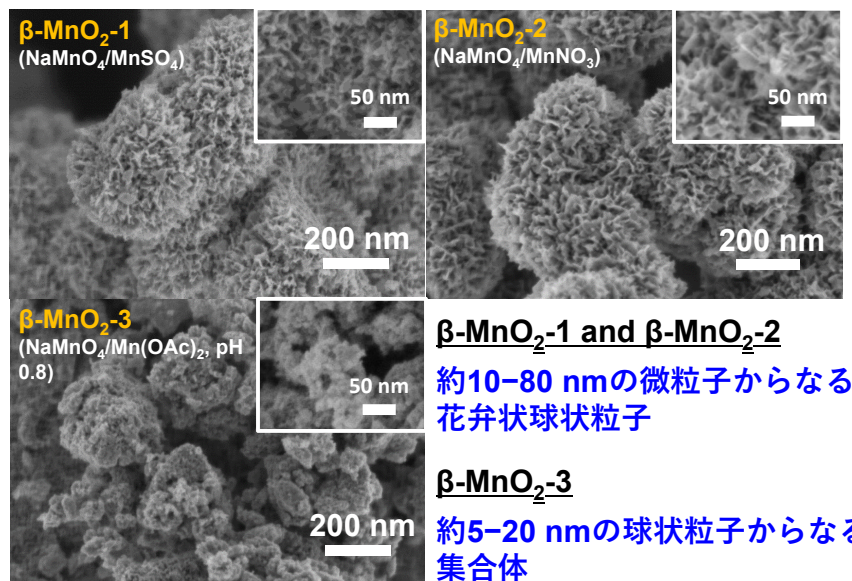
特願2018-167523 + PCT/JP2019/034432 【JST大学等知財基盤強化支援(権利化支援)制度に採択】



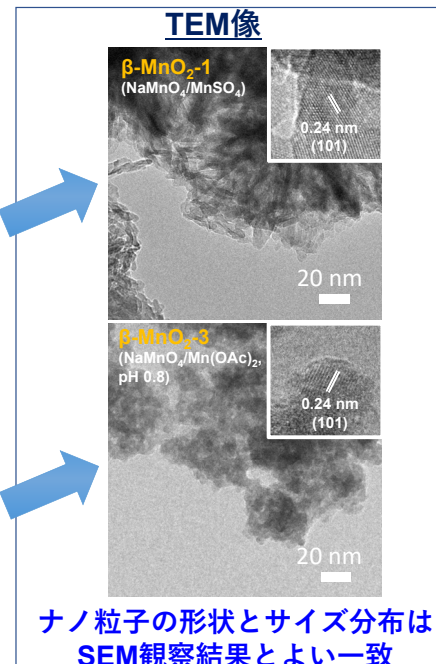
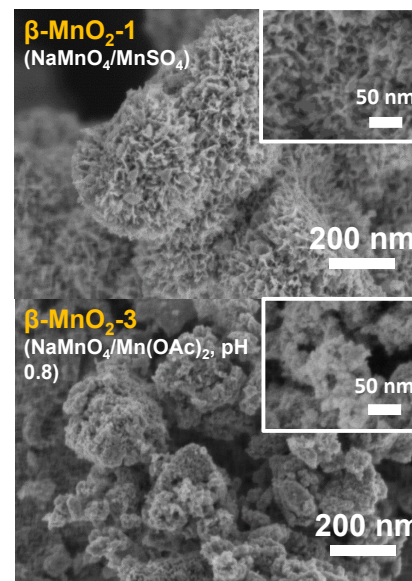
ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 36004. 【科学新聞 2020年8月28日付4面】

β-MnO₂ ナノ粒子のSEM像

35

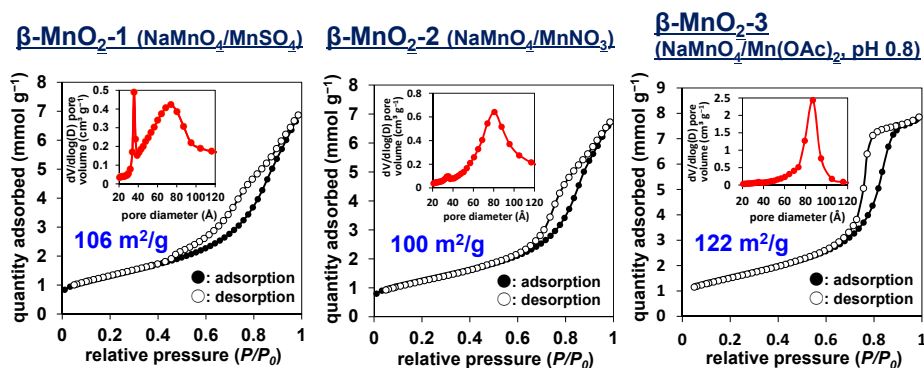


β-MnO₂ ナノ粒子のTEM像



β-MnO₂ ナノ粒子のN₂吸着等温線とBJHプロット

36



β-MnO₂-1 and β-MnO₂-2

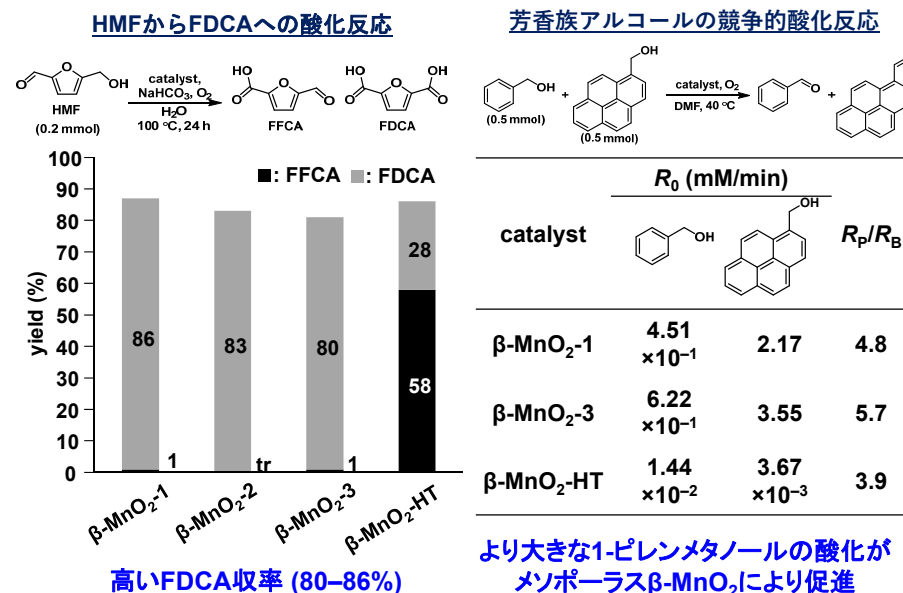
H3型ヒステリシスループをもつIV型の吸着等温線
→ スリット型の細孔をもつ板状粒子の非剛直な集合体

β-MnO₂-3

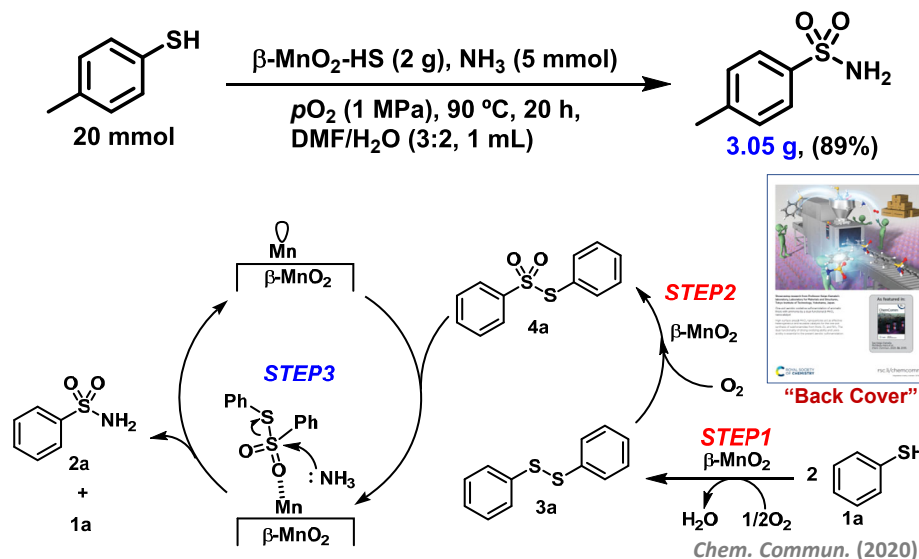
H2(b)型ヒステリシスループをもつIV型の吸着等温線
→ インクボトル型の細孔のような複雑な細孔系でみられる細孔閉塞

β-MnO₂ ナノ粒子による酸化触媒作用

37

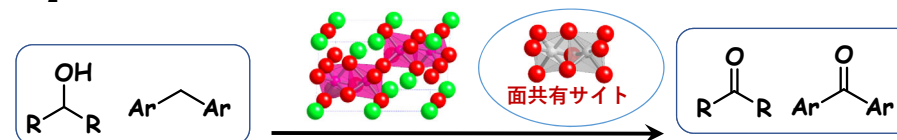


二元機能 β - MnO_2 ナノ触媒による 芳香族チオールの一ポット酸化的スルホンアミド化反応

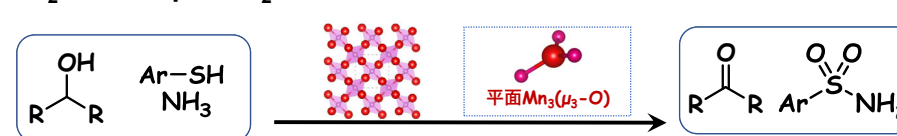


結論

O_2 を用いたペロブスカイト酸化物による選択酸化反応



O_2 を用いた β - MnO_2 ナノ粒子触媒による選択酸化反応

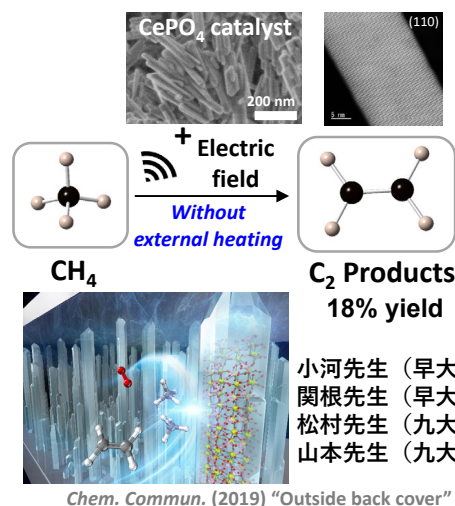


優れた触媒作用は安定な固体触媒として機能できる
結晶性酸化物のもつ特異な構造・原子価に由来
 $\rightarrow \text{O}_2$ を酸化剤とした酸化反応やバイオマス変換反応を達成

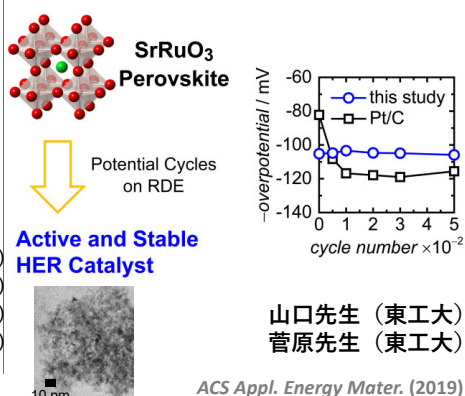
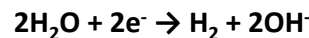
物質合成を基盤とした共同研究

“材料” = “物質” + “機能”

メタンの酸化カップリング



水素発生反応 (HER)



謝辞

DFT calculation	HAADF-STEM	OCM in electric field	Electrocatalyst	POM
 Prof. Oba MSL, Tokyo Tech.	 Prof. Matsumura Kyushu Univ.	 Prof. Sekine Waseda Univ.	 Dr. Ogo Tokyo Tech.	 Prof. Uchida Tokyo Univ.



Financial support

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