

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04837

研究課題名(和文)メカノケミカルを利用したフルオロペロブスカイト固体塩基触媒の調製と触媒作用の解明

研究課題名(英文) Heterogeneous basic catalysis of Fluoro-perovskite prepared by mechano-chemical technique

研究代表者

飯田 肇 (Iida, Hajime)

工学院大学・先進工学部・准教授

研究者番号：60327723

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：これまで触媒としての報告がないフルオロペロブスカイトの一つであるKMgF3をメカノケミカルにより調製した。遊星型ボールミルを用いて、高回転速度で調製したKMgF3は、クネフェナーゲル縮合において、いくつかの固体塩基触媒よりもすぐれた活性を示し、再利用も可能であった。さらに、調製過程においてFeを添加すると、強磁性を付与することができ、磁石による反応溶液からの分離が容易な固体塩基触媒が調製できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フルオロペロブスカイトの一つであるKMgF3を新たな固体塩基触媒材料として提案できた点は、学術的に意義があるだけでなく、塩基触媒反応プロセスの環境負荷の低減に貢献することが期待できる。一方で、触媒調製法として適用したメカノケミカル法が、KMgF3の触媒活性を増強するだけでなく、Feの添加により新たな性質として強磁性の付与をもたらすことを見いだしたことは、メカノケミカルの新たな可能性の創出につながったと考えることができる。

研究成果の概要(英文)：KMgF3 which is one of Fluoro-perovskite was developed as a new solid base catalyst by mechano-chemical technique. The KMgF3 prepared by a pulsar ball mill at high rotation rate, had superior catalytic activity for Knoevenagel condensation compared to several solid base catalysts and good reusability. The iron addition to KMgF3 under mechano-chemical step brought about the appearance of ferromagnetism, resulted in the development of magnetically separable solid base catalysts.

研究分野：触媒化学 反応工学

キーワード：フルオロペロブスカイト メカノケミカル 固体塩基触媒 強磁性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

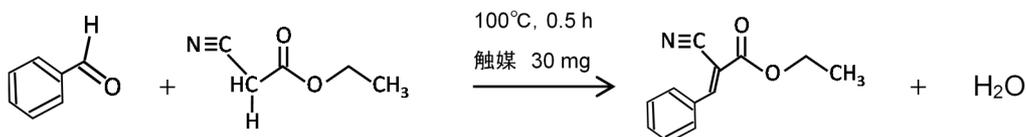
固体塩基触媒としては、アルカリ土類金属酸化物、ヒドロタルサイトなどの塩基性粘土鉱物、アルカリ金属フッ化物や水酸化物を Al_2O_3 などの金属酸化物に担持した触媒が知られている。私たちは、アルカリ金属とアルカリ土類金属からなるペロブスカイト型フッ化物(フルオロペロブスカイト)が遊離脂肪酸を含む低品質油からのバイオディーゼル燃料(BDF)の製造に有効であることを見いだしており、フルオロペロブスカイトは新たな固体塩基触媒として期待される。フルオロペロブスカイトは真空紫外発光デバイスのための光学材料などに用いられているが、固体塩基触媒としてはこれまでほとんど用いられていない。したがって、塩基触媒作用についての知見もほとんどなく、どのような塩基触媒反応にどの程度有効であるのか明らかではない。一方、本研究において触媒調製法として用いられるメカノケミカル法は、ペロブスカイト相への転移を低温で可能とし、また新生断面に生じた格子欠陥による特異的な活性点の発現による触媒の高機能化が期待される。

2. 研究の目的

本研究は、フルオロペロブスカイト触媒の固体塩基触媒としての有効性を明らかとするとともに、メカノケミカルによる触媒調製がフルオロペロブスカイト触媒の高機能化にもたらす効果について明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

まず、フルオロペロブスカイトの A サイト、B サイトの金属の種類を変えて、遊星型ボールミルを用いて、最大の回転速度である 800rpm でフルオロペロブスカイトの生成の可否の確認を行った。その中で、ペロブスカイト相の生成が認められた金属の組み合わせのうち K と Mg、すなわち、 KMgF_3 に重点を置き、触媒反応としてはクネフェナーゲル縮合(Scheme 1)に絞って検討を



Scheme 1 ベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルによるクネフェナーゲル縮合

加えた。その後、当初の予定を変更して、金属や触媒反応の種類を変えるよりも、メカノケミカルによる触媒への新たな機能の付与を重点課題として、 KMgF_3 への Fe の添加について検討を加え、磁力による触媒分離機能の付与を試みた。触媒の結晶構造は XRD 測定、比表面積は BET 一点法、触媒の塩基特性は CO_2 -TPD 測定により調べた。また、触媒の磁性については、室温で振動試料型磁力計を用いて調べた。

4. 研究成果

(1) メカノケミカルによる KMgF_3 触媒の調製とその構造と性能

フルオロペロブスカイトの A サイト、B サイトの金属の種類を変えて、メカノケミカル法により調製したところ、 KMgF_3 、 KCaF_3 、 RbCaF_3 、 CsCaF_3 の合成は可能であったが、それ以外は合成することはできなかった。そこで、 KMgF_3 にターゲットを絞り、メカノケミカル処理の条件が触媒の構造に及ぼす影響について検討を加えた。低エネルギーでの混合、すなわちメノウ乳鉢による混合では未反応物である $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が残存していたが、ボールミルを用いた高エネルギーでの混合、特に回転速度が高い条件下で行うと、未反応物をほとんど含まない KMgF_3 が得られた(図 1)。

また、得られた KMgF_3 の比表面積は回転速度が高くなるほど大きくなった。 CO_2 -TPD により調べた塩基点の数は大まかには回転速度が高くなるにつれて多くなることがわかった。これらの触媒の塩基触媒反応であるクネフェナーゲル縮合により塩基触媒

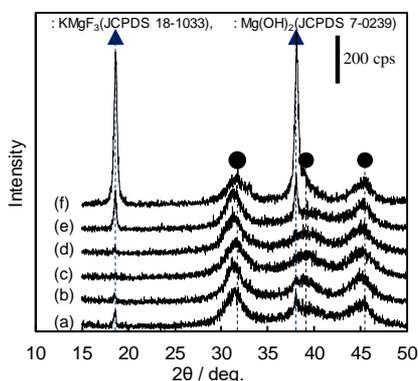


図 1 KMgF_3 の XRD パターン、ボールミル混合: (a) 200, (b) 400, (c) 600, (d) 800 rpm, メノウ乳鉢混合: (e) 湿式, (f) 乾式。

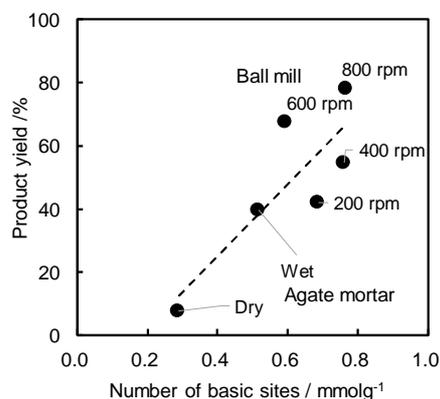


図 2 クネフェナーゲル縮合における KMgF_3 の触媒活性と塩基点の数の関係。

能を調べたところ、塩基点の数とこの反応における生成物収率、すなわち触媒活性との間に相関が認められた(図2)。なかでも800rpmで調製したKMgF₃の触媒活性は、典型的な塩基触媒であるMgO、NaHCO₃、K₂CO₃や酸塩基両性触媒であるAl₂O₃、ZnO、CeO₂よりも高かった。また、その触媒活性は原料であるKFやMg(OH)₂と比べても明らかに高かった(表1)。また、反応溶液から触媒を分離し、溶液のみで反応を継続したところ、ほとんど進行しなかったことから、固体触媒としてKMgF₃が作用していることが明らかとなった。さらに、分離した触媒を繰り返し反応に用いたところ、徐々に活性は低下するものの、繰り返し使用できることが明らかとなった。反応前後において比表面積を比較すると、比表面積の顕著な低下が認められた。したがって、活性の低下の主な原因は比表面積の低下であると判断される。

今回得られたKMgF₃触媒の活性は国内外の研究例と比較しても、十分に高いとは言えないが、メカノケミカルを用いて調製したKMgF₃が固体塩基触媒として機能することを明らかにし、新たな固体塩基触媒として提案できた点がインパクトある成果と言える。繰り返し利用すると、触媒活性が低下する問題は、適切な触媒担体に担持することで改善されると考えられ、今後の検討課題である。

(2) 塩基触媒能と強磁性を併せ持つFe添加KMgF₃触媒の調製

触媒調製へのメカノケミカルの適用が触媒への新たな機能の付与に有効であるか、検討を加えた。具体的には、液相系反応系において、反応溶液からの磁石による触媒の分離を可能にするための触媒への強磁性の付与である。ボールミルによるKMgF₃の調製の段階におけるFeの添加が触媒の構造、触媒性能、および磁化特性に及ぼす影響について調べた。XRD測定において、KMgF₃にFeを添加したいずれの試料においてもピーク位置がシフトしたKMgF₃に類似する回折ピークが確認され、Feの添加量(Fe/(Mg+Fe)モル比)が0から0.7にかけて、(110)面の回折ピークをもとに得られた格子定数は0.40nmから0.41nmに変化した。これは、KMgF₃のMgの一部にFeが置換した固溶体の生成を示唆している。Feの添加量が0.3を超えると、MgFe₂O₄の副生が顕著になり、0.5を超えるとK₃FeF₆が副生した(図3)。また、BET比表面積はFeの添加量が増加するにつれて顕著に減少した。CO₂-TPDにより塩基特性を調べたところ、強い塩基点と弱い塩基点が認められ、弱い塩基点の数はFeの添加量が増加するにつれて減少した。一方、強い塩基点の数はFeの添加量が0.3で最大となった(図4)。クネフェナーゲル縮合における触媒活性は、Feの添加量の増加につれて減少し、弱い塩基点の数と相関が認められた(図5)。触媒活性は、Feの添加量が0.2以下において表1に示した比較触媒よりも顕著に高くなった。Feの添加量0~0.2において、磁化特性を調べたところ、Feの添加量が0.1、0.2の試料は、残留磁化、飽和磁化とも大きくはないが、磁石による触媒の分離には十分であった(図6)。反応後の触媒を分離した後、繰り返し利

表1 クネフェナーゲル縮合における種々の触媒の活性。

Catalyst	Product yield/ %
KMgF₃¹⁾	78.7
ZnO	25.8
γ-Al ₂ O ₃	10.6
CeO ₂	6.6
MgO	3.4
NaHCO ₃	33.3
KF	18.3
K ₂ CO ₃	15.9
Mg(OH) ₂	14.7

1) 800 rpm.

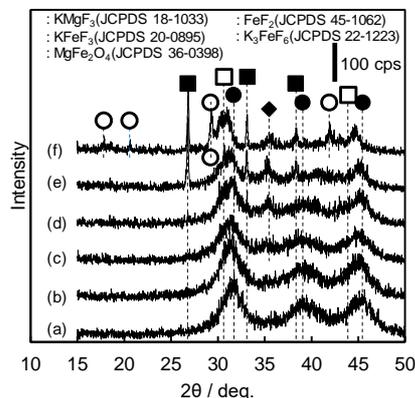


図3 Fe添加KMgF₃のXRDパターン、Fe/(Mg+Fe): (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.5, (f) 0.7.

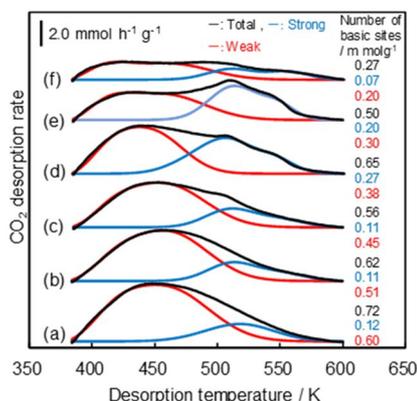


図4 CO₂-TPD プロファイル, Fe/(Mg+Fe): (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.5, (f) 0.7.

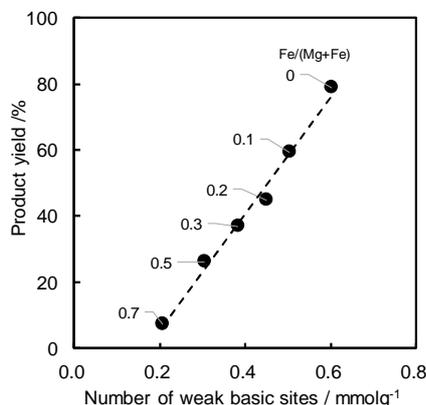


図5 クネフェナーゲル縮合におけるFe添加KMgF₃の触媒活性と弱塩基点の数の関係

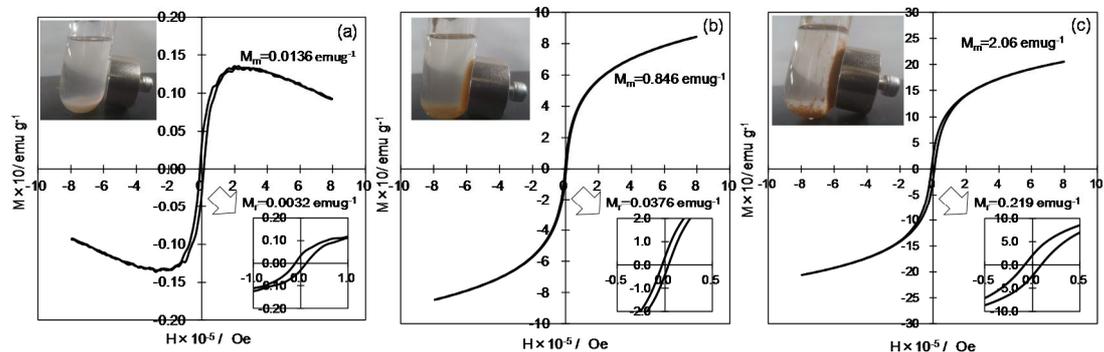


図6 Fe 添加 KMgF_3 の磁気ヒステリシス曲線, $\text{Fe}/(\text{Mg}+\text{Fe})$: (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2.

用したところ、Fe 添加量が大きくなるにつれて、比表面積の低下およびそれに伴う活性低下が顕著であった。

磁性を有する固体塩基触媒の報告は、国内外でいくつも報告されている。それらと比べて、塩基触媒能および強磁性ともに優れているとは言えないが、メカノケミカルを用いて塩基触媒能と強磁性を併せ持つ触媒を調製できた点は、インパクトある成果と言える。メカノケミカルによる触媒調製の新たな可能性を提案することができたと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hajime Iida, Ryuhei Kawaguchi, Yuki Ishii, Kazu Okumura
2. 発表標題 Production of Diethyl Carbonate from Ethylene Carbonate and Ethanol over Supported Fluoro-perovskite Catalysts
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	奥村 和 (Okumura Kazu) (30294341)	工学院大学・先進工学部・教授 (32613)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------