

令和元年6月10日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19170

研究課題名(和文)高表面積な結晶性複合酸化物材料の新合成法開拓

研究課題名(英文)Development of new synthesis method for crystalline mixed oxide materials with high surface area

研究代表者

鎌田 慶吾(Kamada, Keigo)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：40451801

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、アミノ酸法により調製したアモルファス前駆体を用いた結晶性複合金属酸化物材料の合成と触媒反応系の開発を行った。合成したBaFeO<sub>3-x</sub>は不活性C-H結合をもつアルカン類および芳香族化合物類の酸化反応に有効な不均一系触媒として機能することを見いだした。また、SrMnO<sub>3</sub>の高表面積担体である-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上への高分散担持に行い、芳香族炭化水素の酸化反応において約3倍の活性向上を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶性複合金属酸化物材料は多様な構成元素や構造をもつにも関わらず、その表面積の小ささから触媒への応用を系統的に検討された例は少ない。本研究で開発したアミノ酸法は広範な金属と低炭素量かつ低温分解可能なアモルファス前駆体を形成するため、容易に広範な微粒子・担持触媒の合成が可能であり、新しい触媒合成法を提供した点で学術的意義は大きいと考えている。また、これら触媒を用いることでプロセス数や副生成物の大幅な低減が可能となるためエネルギー消費量及びCO<sub>2</sub>排出量の低減により環境保全にも大きく貢献できれば社会的意義も大きいと考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed the synthesis and catalytic application of crystalline mixed oxides prepared via amino acid-aided method. We found that BaFeO<sub>3-x</sub> could act as an efficient heterogeneous catalyst for the aerobic oxidation of alkanes and alkylarenes. In addition, we confirmed that the catalytic activity of SrMnO<sub>3</sub> for aerobic oxidation of an alkylarene could be increased by preparing SrMnO<sub>3</sub> supported on high-surface-area Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

研究分野：無機合成化学

キーワード：触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

化学合成プロセスにおけるグリーンケミストリーという観点から、多量の副生廃棄物を軽減し、有毒性の試薬や溶媒を用いない触媒的手法の確立が不可欠である。選択酸化反応は化学プロセスの3割を占める最も基本的かつ重要な反応の一つであるが、反応制御の観点からは今なお多くの課題を抱えている。アメリカ化学会等がまとめた“Technology Vision”中にも、触媒技術分野での最重要技術課題の上位2つを「選択酸化」と「アルカンの活性化」が占めるなど、高難度選択酸化反応（例えば、 $O_2$ によるアルカンからアルコール・アルケンからエポキシドの直接酸化合成など）実現への技術革新の必要性は高い。

ペロブスカイト化合物に代表される結晶性複合金属酸化物は、比表面積当たりの活性が高いため貴金属代替触媒として注目されている。これら結晶性複合金属酸化物はCO酸化や $NO_x$ 除去などの気相反応に対しては優れた触媒材料となるが、一般的にその極めて小さな表面積（数 $m^2/g$ 程度）が多様な触媒反応への応用（特に液相反応）を困難なものとしている。従来の合成法では高温焼成により比表面積が大きく低下するため、これら材料の触媒化は極めて困難である。すなわち、現状では複合酸化物材料のもつ構造や組成の多様性を触媒分野に生かし切れていないといえる。研究代表者のグループでは、近年、錯体重合法により六方晶ペロブスカイト型マンガン酸ストロンチウム $SrMnO_3$ 触媒を合成し、酸素分子( $O_2$ )活性化能を利用した液相選択酸化反応系の開発に成功している。しかしながら、錯体重合法は非常に煩雑な多段階プロセスを必要とし、毒性の高いエチレングリコールを含む多量の有機物を使用する。炭素マトリックスを金属分散の場として利用するため、容易に炭酸塩を生じるアルカリ土類金属（六方晶ペロブスカイト構造の合成には必須のAサイト金属）のドーピングが困難など合成できない材料群も多いのが現状であった（図1）。

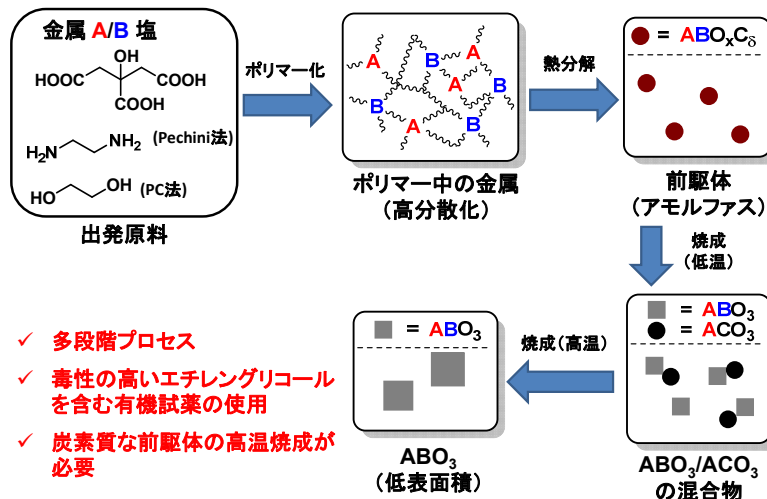


図1. 従来合成法の問題点

2. 研究の目的

本申請研究では、「高比表面積かつ望みの組成をもつ結晶性複合金属酸化物材料（ペロブスカイト、スピネル、パイロクロア型酸化物など）」の簡便かつ汎用性の高い新しい合成方法を確立し、高効率触媒反応に応用することを目的とする。具体的には、応募者が独自に開発した“アミノ酸を金属分散剤としたアモルファス前駆体”の構造制御（サイズ・形態など）を行い、それら前駆体を中低温で熱処理することで高比表面積かつ望みの組成をもつ結晶性複合金属酸化物材料の合成を目的とする（図2）。これら複合酸化物の特異構造に由来する共同触媒作用（隣接する異金属に起因した酸塩基性、酸化還元能など）を利用した、単純酸化物や従来触媒では達成し得ない高難度あるいは新しい触媒反応系の開発を行う。反応機構の解明を行い、得られた知見をもとに更なる高活性な触媒開発を行う。

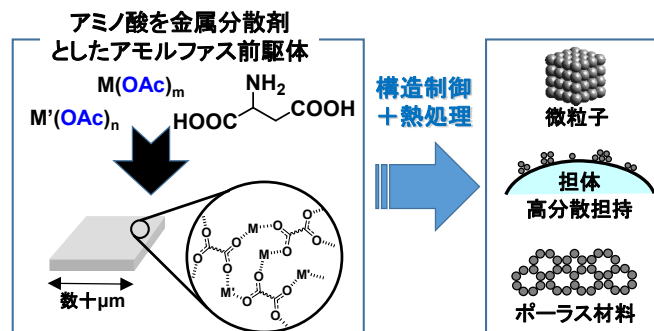


図2. 本研究のコンセプト

### 3. 研究の方法

#### 【触媒合成とキャラクタリゼーション】

ペロブスカイトをはじめとする結晶性複合酸化物触媒は、研究代表者のグループで開発したアミノ酸法にしたがい合成した。複合酸化物の構成元素である金属種の金属酢酸塩を組成比のモル比（例えば、ペロブスカイト化合物  $ABO_3$  の場合は  $A:B=1:1$  のモル比）になるように水溶液中に混合し、全金属量に対してモル比で3当量のアスパラギン酸あるいはリンゴ酸を加え室温（溶解にくい場合は加熱して 50–70°C 程度）で溶解するまで攪拌した。この混合水溶液をエバポレーションにより蒸発乾固し、190°C で乾燥後に 550–750°C（材料に応じた適切な温度）で焼成することで、対応する結晶性複合酸化物触媒を得た。担持触媒を調製するには、上記の金属酢酸塩およびジカルボン酸を含む混合溶液に各種酸化物担体（シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、ニオブ）を加え、同様に蒸発乾固・乾燥・焼成の過程を経て複合酸化物担持触媒を調製した。触媒のキャラクタリゼーションは、元素分析（ICP、XRF、EDX）、粉末 X 線回折データによる結晶構造解析（Rietveld 解析）、吸着測定（比表面積、細孔径分布）、各種条件下での熱分析（TG-DTA、 $H_2$ -TPR、TPD）各種分光測定（IR、Raman、XPS）、EDX と EELS を用いた STEM による試料表面観察、により行った。

#### 【触媒反応】

有機基質の選択酸化反応はガラス製反応容器を用いて行った。詳細な反応条件は、文中の反応式に示す。反応生成物の同定・定量は、GC、GC-MS、 $^1H$  及び  $^{13}C$  NMR を用いて行った。

### 4. 研究成果

研究代表者のグループでは、アミノ酸を金属分散剤に用いた六方晶  $SrMnO_3$  ペロブスカイト化合物の新しい合成法を開発し、 $SrMnO_3$  の高表面積化と触媒活性の飛躍的向上に成功している。まず、本アモルファス前駆体を経由する手法の適用性を確認するため、様々な化合物合成を試みた。中でも、 $BaFeO_{3-\delta}$  がアルカンの不活性 C-H 結合の活性化を可能とする優れた不均一系触媒として機能することを見いだしたので、以下に詳細を述べる。ペロブスカイト酸化物  $BaFeO_{3-\delta}$  はアミノ酸法により合成した。図 3 に示す  $BaFeO_{3-\delta}$  の XRD パターンは六方晶  $6H-BaFeO_{3-x}$ （空間群 P63/mmc (No. 194)）のものと良い一致を示した。ほかの鉄酸化物である  $FeO$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Fe_2O_3$  および  $Ba_2FeO_4$  に由来する不純物ピークは確認されなかった。ICP-AES を用いた  $BaFeO_{3-\delta}$  の元素分析から、Ba:Fe のモル比は 1:1 であることを確認した。 $BaFeO_{3-\delta}$  中の Fe 種の平均酸化数をヨウ素滴定法にて求めたところ 3.8 となり、 $BaFeO_{3-\delta}$  中の  $\delta$  値は約 0.1 であることが示唆された。 $BaFeO_{3-\delta}$  の XPS Fe 2p スペクトルは  $Fe^{3+}$  種と  $Fe^{4+}$  種にそれぞれ帰属される 709.7 eV と 711.6 eV の結合エネルギーをもつピークが確認された。 $BaFeO_{3-\delta}$  の比表面積は  $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  となり、この値はこれまでに合成されている  $BaFeO_{3-\delta}$  の値 ( $0.2\text{--}6.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) と比較しても大きな値であった。図 3 に  $BaFeO_{3-\delta}$  の SEM 像を示す。粒子径は 50–200 nm 程度であることが確認された。

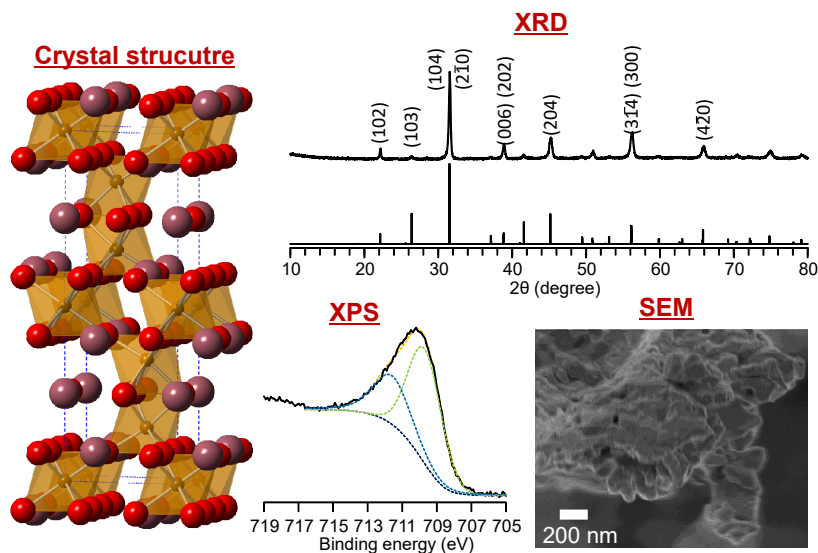


図 3.  $BaFeO_{3-\delta}$  のキャラクタリゼーション結果

種々の触媒による分子状酸素を酸化剤としたアダマンタン酸化反応を行った結果、 $BaFeO_{3-\delta}$  はアダマンタン酸化反応に活性を示したのに対し、2価や3価の鉄を含む単純酸化物や  $BaFeO_{3-\delta}$  の原料である  $Fe(OAc)_2 \cdot Ba(OAc)_2$  は不活性であった。反応中にろ過により触媒を除去し、ろ液を再度加熱しても反応は進行しなかった。また元素分析より Ba および Fe は反応溶液中に溶出していないことが確認されたことから、本触媒は不均一系触媒として機能することが確認された。回収した触媒を溶媒で洗浄した場合、反応の収率や選択率にほとんど変化なく再利用が可能であった。また、本触媒系は様々なアルカンやアルキルアレーンの酸化反応に適用可能であった。特に、図 4 に示す最適条件下でのアダマンタン酸化の合計収率は 67% に達し、これは

添加剤を用いない不均一系触媒の中でも 2 番目に高い値であった。また、これまでに再使用可能な固体触媒の報告例は Ru および V 系触媒の 2 例のみであり、本研究が添加剤を必要としないアダマンタン酸化において、天然に豊富に存在する鉄酸化物ベースの固体触媒の初めての報告例である。

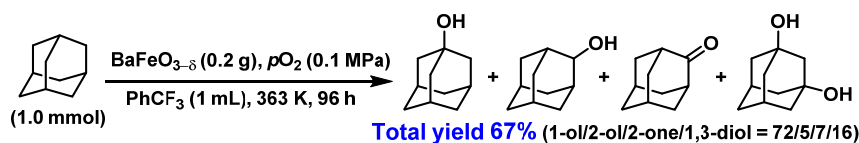


図 4. 最適条件下におけるアダマンタン酸化

次に、合成・触媒反応の知見の多い六方晶 SrMnO<sub>3</sub> をもでる化合物とし、リンゴ酸あるいはアスパラギン酸などのジカルボン酸を金属分散剤として用いて合成した六方晶 SrMnO<sub>3</sub> ナノペロブスカイトを高い表面積をもつ各種酸化物担体（シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、ニオブア）上に担持可能かを検討した。XRD および Raman 分光法を用いて合成した SrMnO<sub>3</sub> 担持触媒の構造に関するキャラクタリゼーションを行った。触媒調製法は、各種担体とアミノ酸を金属分散剤としたアモルファス前駆体の混合物を作製し、所定の温度で熱処理することで合成した。また、それら触媒材料を用いて分子状酸素のみを酸化剤としたフルオレンからフルオレノンへの選択酸化反応に対する活性検討を行った。各種酸化物担体の中でも、アルミナに担持した場合に良い活性向上が観測された。XRD および Raman 分光法よりバルク SrMnO<sub>3</sub> よりも微粒子で担持されていることが示唆された（図 5）。担持 SrMnO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒のフルオレン収率はバルク SrMnO<sub>3</sub> を用いた場合の収率よりも約 3 倍程度であった（図 6）。また、アルミナ担持触媒はバルク SrMnO<sub>3</sub> とアルミナの物理混合物よりも高い活性を示し、活性向上効果が担持に由来する微粒化の影響であると推測される。

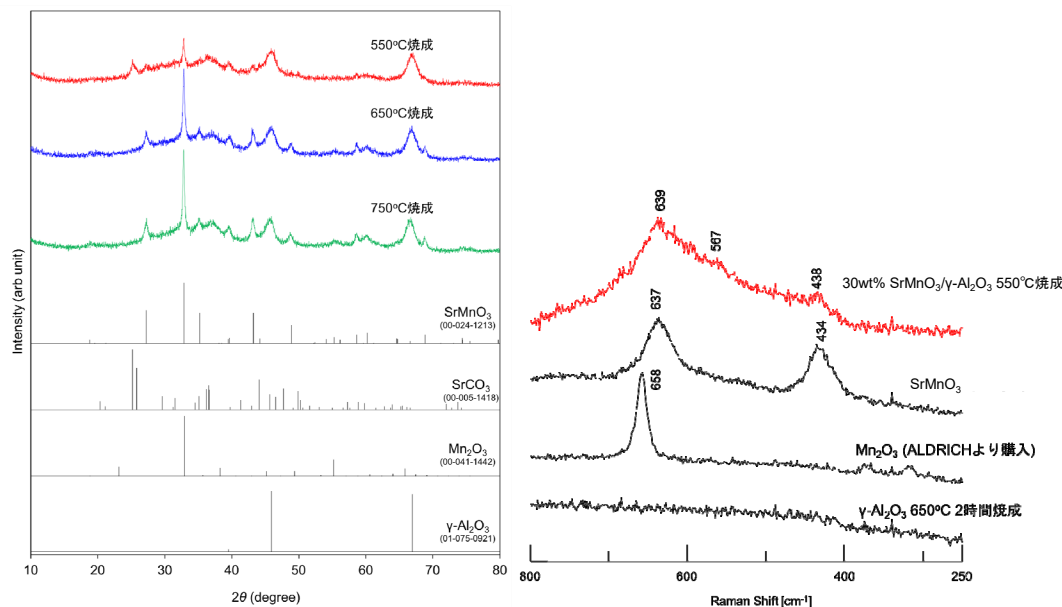


図 5. SrMnO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の XRD パターン (左) と Raman スペクトル (右)

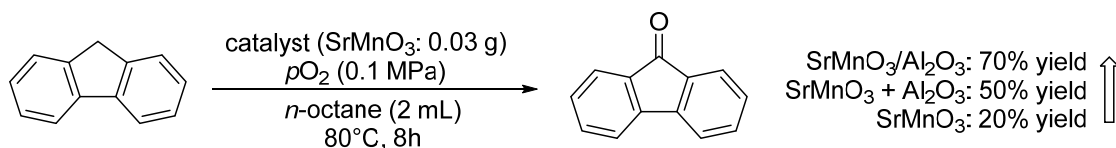


図 6. SrMnO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒によるフルオレンの酸化反応

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- [1] Keigo Kamata, “Perovskite Oxide Catalysts for Liquid-Phase Organic Reactions”, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2019, 92, 133–151. 【OPEN ACCESS, Inside Cover として採択】 DOI: 10.1246/bcsj.20180260

[学会発表] (計 10 件)

- [1] Keigo Kamata, Kosei Sugahara, Satoshi Muratsugu, Michikazu Hara, “Amino Acid-aided Synthesis of a Nanoperovskite Catalyst for Aerobic Oxidation”, 2nd International

Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-2), Nagoya, 2017/09/30.

- [2] 鎌田慶吾, 菅原紘成, 原亨和, 邨次智, “アミノ酸を用いたペロブスカイト触媒の合成と酸素分子を酸化剤とした酸化触媒作用”, 学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製 共同研究プロジェクト (6 大学連携プロジェクト) 第 2 回公開討論会, 大阪, 2018 年 3 月 30 日.
- [3] Keigo Kamata, Kosei Sugahara, Yuuki Kato, Satoshi Muratsugu, Yu Kumagai, Fumiyasu Oba, Michikazu Hara, “Aerobic oxidation of sulfides catalyzed by a BaRuO3 nanoperovskite”, The 3rd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-3), Tokyo, Japan, 2018/09/25.
- [4] 鎌田慶吾, 菅原紘成, 加藤裕希, 邨次智, 熊谷悠, 大場史康, 原亨和, “BaRuO3 ペロブスカイト触媒による分子状酸素を酸化剤としたスルフィドの酸化反応”, 第 122 回触媒討論会, 函館, 2018 年 9 月 26 日.
- [5] 柴田聡美, 鎌田慶吾, 原亨和, “高原子価鉄を含むペロブスカイト型触媒による分子状酸素を用いたアルカン類の選択酸化反応”, 第 122 回触媒討論会, 函館, 2018 年 9 月 26 日.
- [6] 柴田聡美, 鎌田慶吾, 原亨和, “高原子価鉄含有ペロブスカイト型触媒による分子状酸素を酸化剤としたアルカン類の選択酸化反応”, 第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018, 船堀, 2018 年 10 月 23 日.
- [7] 鎌田慶吾, “特異構造をもつ結晶性複合酸化物ナノ粒子の合成と触媒反応開発”, 第 6 回元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム, 秋葉原, 2018/11/22.
- [8] Keigo Kamata, “Development of Crystalline Mixed Metal Oxide Catalysts for Aerobic Oxidation and Biomass Conversion”, Catalysis and Fine Chemicals 2018 (C&FC 2018), Bangkok, Thailand, 2018/12/10-14.
- [9] 鎌田慶吾, 柴田聡美, 原亨和, “高原子価鉄を含むペロブスカイト触媒によるアルカンの選択酸化反応”, 学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト (6 大学連携プロジェクト) 第 3 回公開討論会, 横浜, 2019/03/05.
- [10] 柴田 聡美, 鎌田 慶吾, 原 亨和, “高原子価鉄を含むペロブスカイト型酸化物触媒による分子状酸素を用いたアルカン類の選択酸化反応”, 日本化学会第 99 春季年会 (2019), 神戸, 2019/03/19.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年:  
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年:  
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

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 原・鎌田研究室ホームページ  
[http://www.msl.titech.ac.jp/~hara/k\\_kamata.html](http://www.msl.titech.ac.jp/~hara/k_kamata.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。