

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20482

研究課題名(和文)ペロブスカイト型複合酸化物の歪みを利用した酸・塩基性質の精密制御

研究課題名(英文) Design of perovskite-type oxides by structural distortion as acid and base properties

研究代表者

相原 健司 (AIHARA, Takeshi)

東京工業大学・科学技術創成研究院・研究員

研究者番号：00909583

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、水溶性の金属前駆体ならびにジカルボン酸を用いたゾル-ゲル法にて、高純度・高比表面積な種々のペロブスカイト酸化物の合成を行った。特にチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)の比表面積は $46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であり、市販品の10倍以上の値であった。得られた SrTiO_3 は、シアノシリル化やKnoevenagel縮合などの液相の有機合成反応に対し、既存の触媒と比較して高い触媒性能を示した。詳細な表面分析の結果、 SrTiO_3 表面に酸点と塩基点が共存することで基質を効率的に活性化し、高い触媒活性が得られたと結論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果にて、ペロブスカイト酸化物が液相の有機合成反応に対し高い触媒活性を示すことが明らかとなったが、今後はさらに多くのファインケミカルズ合成への応用が見込まれる。高価な有機化合物を容易に合成できれば、続く変換によって機能性材料や医薬品合成の低コスト化ならびに環境負荷の低減に貢献できる可能性がある。

またペロブスカイト酸化物は元素置換などが容易に可能な材料として知られているが、これを応用することで、触媒性能のさらなる高機能化が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, highly pure perovskite oxide nanoparticles having high specific surface were successfully synthesized by sol-gel method using water-soluble metal precursors and dicarboxylic acids. Strontium titanate (SrTiO_3) showed the highest specific surface area among the obtained perovskite oxides and the value was $46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ which was 10 times larger than that of commercial SrTiO_3 . Furthermore, the synthesized SrTiO_3 also showed the highest catalytic performance for the cyanosilylation of carbonyl compounds with trimethyl cyanide and Knoevenagel condensation of benzaldehyde with active methylene compounds among the tested catalysts. Detailed surface analysis including FT-IR, TPD, poisoning effect for the reactions revealed that SrTiO_3 has both acid and base sites on its surface, resulting in highly catalytic activity.

研究分野：触媒化学

キーワード：ペロブスカイト酸化物 チタン酸ストロンチウム 酸・塩基触媒 液相有機合成 炭素-炭素結合形成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

酸・塩基は、石油化学・ファインケミカルズ合成・バイオマス変換など様々な反応を触媒し、工業プロセスから実験室レベルの合成まで広く用いられている要素である。一般的には硫酸 (H_2SO_4) や塩化アルミニウム (AlCl_3)、アンモニア (NH_3) や水酸化ナトリウム (NaOH) などの液体触媒が知られているが、装置の腐食・反応後に中和が必要・分離回収にコストがかかるなど、課題が多い。そのため、環境に調和した固体酸および塩基触媒の開発が必須である。しかし、固体表面において活性点となる酸点ならびに塩基点の数や強度を制御することは難しく、触媒の表面構造を自在にデザインできれば非常に意義深い。

ペロブスカイト酸化物は、一般式 ABO_3 で表される結晶性複合酸化物であり、超伝導体や誘電体など様々な物理性質を示す結晶性材料である。ペロブスカイト酸化物の一般的な合成法である固相法では、原料の高温 (約 1,000) で処理が必要であり、結晶性の良い良質な材料が得られる一方で、粒子が強く焼結することで比表面積の減少が避けられない。材料の表面で進行する触媒反応において、非常面積の低下は大きな問題である。また複雑な多段階プロセスを経ることで、表面積の大きなナノ粒子の合成が可能だが、純度が下がってしまう問題がある。そこで、純度ならびに比表面積が高いペロブスカイト酸化物を簡便な手法で合成できれば、材料の触媒利用が進むと考えられる。またペロブスカイト酸化物は、有機物の完全酸化や自動車の排気ガス浄化などに有効な触媒材料であることが報告されているが、酸・塩基性質に関する知見は乏しく、結晶構造との関係について定性・定量分析はほとんど行われていない。

2. 研究の目的

本研究課題では、まず高純度・高比表面積なペロブスカイト酸化物の合成を目的とした。ペロブスカイト酸化物の合成において、ゾル-ゲル法に着目し種々の金属を含む材料の合成に着手、結晶構造を持つ材料の合成を行った。続いて得られたペロブスカイト酸化物について、種々の液相の有機合成反応に適応し、触媒構造と高い触媒性能の関係について検討を行った。さらに各種キャラクタリゼーションを組み合わせることで、ペロブスカイト酸化物が高い酸・塩基触媒性能を示す要因について検討を行った。

3. 研究の方法

A サイト金属としてアルカリもしくはアルカリ土類金属 ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) および B サイト金属として d0 遷移金属 ($\text{B} = \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$) を含むペロブスカイト酸化物について、水溶性の金属前駆体ならびにジカルボン酸を用いたゾル-ゲル法を適用することで、ペロブスカイト酸化物の合成を行った。本手法では、原料の混合・蒸発乾固・焼成を経る非常に簡便なステップでペロブスカイト酸化物を得た。触媒の活性評価は、有機合成反応装置を用いてガラス反応管にて行い、トリメチルシアニド (TMSNC) を用いたカルボニル化合物のシアノシリル化反応、ならびにベンズアルデヒドと活性メチレン化合物の Knoevenagel 縮合反応を検討した。触媒表面の酸・塩基性質の評価は、プローブ分子を用いた吸着赤外分光 (FT-IR) 測定ならびに昇温脱離法 (TPD) にて行った。

4. 研究成果

ゾル-ゲル法にて得られた材料について、粉末 X 線回折 (XRD) にて材料のバルク構造について検討したところ、いずれの材料においても炭酸塩や単純な酸化物などの不純物相が含まれず、純度の高いペロブスカイト構造 (ATiO_3 , AZrO_3 , ANbO_3) を示した。さらに、得られたペロブスカイト酸化物について、走査型電子顕微鏡 (SEM) ・透過型電子顕微鏡 (TEM) ・X 線吸収分光 (XAS) など種々の分析を行ったところ、いずれの試料についてもナノサイズの微粒子から形成されており、全 9 種の高純度なペロブスカイトナノ粒子の合成に成功した。また本ゾル-ゲル法にて得られた前駆体について、焼成時の雰囲気制御することで、ペロブスカイト酸化物の微粒子化ならびに高比表面積化に成功した。特にチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) の比表面積は $46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ に達し、市販品の 10 倍以上の値を示した。

合成したペロブスカイト酸化物を用いて酸や塩基によって促進される新規 C-C 結合形成反応の一種である TMSNC を用いたカルボニル化合物のシアノシリル化反応を検討したところ、種々の固体触媒の中でも SrTiO_3 が最も高い触媒活性を示し、非常に温和な条件 (氷浴中) で効率的に反応を促進し、 α -アミノ酸・ β -ヒドロキシカルボン酸・ α -アミノアルコールなどの合成における重要な中間体の一つであるシアノヒドリンシリルエーテルを高収率で与えた。本触媒は、反応後に容易に分離・回収が可能であり、反応前後で構造に変化がないこと、性能が低下することなく 5 回は再利用可能であったことから、有用な固体触媒であることが明らかとなった。また本触媒は、19 種類のカルボニル化合物のシアノシリル化反応に対しても広く適応可能であること、約 2 g の生成物を一度に合成する大スケール反応に対しても適応可能であり、高い触媒性能を有していることが明らかとなった。なお本触媒は、反応前に熱処理等の活性化処理を必要とせず、既存の触媒と比較しても遜色ない高い活性を示した。

ベンズアルデヒドと種々の活性メチレン化合物による Knoevenagel 縮合反応について、同様の検討を行ったところ、種々の固体触媒触媒の中でも SrTiO₃ 触媒が最も高い触媒活性を示した。特に活性メチレン化合物の中でもフェニルアセトニトリル(pKa= 21.9)を基質として用いた場合、本触媒を用いることで目的生成物を高収率で与えた。フェニルアセトニトリルは本反応に対して不活性な基質として知られ、固体触媒を用いて高収率を達成した例は少ないため、本触媒の有用性が示された。また本反応においても、SrTiO₃ 触媒は高い再利用性を示し、固体触媒として液相有機合成反応に対して広く適応可能であることが示された。

SrTiO₃ 触媒が高い触媒活性を示した要因を解明するため、FT-IR や TPD など各種手法を組み合わせて材料の表面構造を検討した。SrTiO₃ 触媒の表面には、隣接した酸点と塩基点のペアサイトが存在することが明らかとなった。続いてシアノシリル化反応について被毒実験を行ったところ、酸性質を示す阻害剤(酢酸)、塩基性質を示す阻害剤(ピリジン)のいずれの添加においても活性の低下が確認された。このことは本反応において、触媒表面上の酸点と塩基点の両方が反応を促進していることを示唆しており、2つの活性点が協奏的に作用することで高い触媒活性が得られること結論した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Aihara Takeshi, Aoki Wataru, Kiyohara Shin, Kumagai Yu, Kamata Keigo, Hara Michikazu	4. 巻 15
2. 論文標題 Nanosized Ti-Based Perovskite Oxides as Acid/Base Bifunctional Catalysts for Cyanosilylation of Carbonyl Compounds	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 17957 ~ 17968
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscami.3c01629	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 相原健司, 青木航流, 鎌田慶吾, 原亨和
2. 発表標題 ペロブスカイト酸化物の酸塩基性質による シアノシリル化反応
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青木航流, 相原健司, 鎌田慶吾, 原亨和
2. 発表標題 チタン酸塩ナノ粒子の合成とKnoevenagel縮合反応に対する活性評価
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相原健司, 青木航流, 鎌田慶吾, 原亨和
2. 発表標題 Ti含有ペロブスカイトナノ粒子の合成と 酸塩基の協奏触媒作用
3. 学会等名 2022年度フロンティア材料研究所若手研究者発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相原健司, 青木航流, 鎌田慶吾, 原亨和
2. 発表標題 Ti含有ペロブスカイト酸化物の酸・塩基性質の解明とシアノシリル化反応
3. 学会等名 第131回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 青木航流, 相原健司, 鎌田慶吾, 原亨和
2. 発表標題 高比表面積Tiペロブスカイトナノ粒子触媒の合成とKnoevenageI縮合反応への応用
3. 学会等名 第131回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 相原健司, 青木航流, 鎌田慶吾, 原亨和
2. 発表標題 Ti含有ペロブスカイトナノ粒子の酸・塩基協奏作用によるシアノシリル化反応
3. 学会等名 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 青木航流, 相原健司, 鎌田慶吾, 原亨和
2. 発表標題 ゾル-ゲル法によるTiペロブスカイト触媒の高比表面積化とKnoevenageI縮合反応への応用
3. 学会等名 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takeshi Aihara, Wataru Aoki, Keigo Kamata, and Michikazu Hara
2. 発表標題 Acid-base Bifunctionalities of Nanosized Ti-based Perovskites for Cyanosilylation of Carbonyl Compounds
3. 学会等名 The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 ペロブスカイト酸化物の製造法	発明者 鎌田 慶吾、原 亨 和、相原 健司	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-122525	取得年 2022年	国内・外国の別 国内

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------