

研究報告書

「低級炭化水素の選択的酸化アップグレーディングを目指した金属酸化物触媒の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 12 月～2019 年 3 月

研究者: 鎌田 慶吾

1. 研究のねらい

本提案では、選択酸化に有効な“複核金属ユニット”あるいは“異常原子価金属種”を構成元素とする金属酸化物材料の設計・創出を行い、分子状酸素(O_2)の還元的活性化と活性酸素種の反応性制御に基づいた「メタン等の低級炭化水素の選択的酸化アップグレーディング」を目指した触媒反応系の構築を目標とする。具体的には、 O_2 のみを酸化剤としたアルカンの直接酸化によるアルコールやカルボニル化合物の合成反応(メタンからメタノール、ホルムアルデヒドへの変換反応など)やアルケンの二重結合やヘテロ原子化合物への求電子的酸素挿入反応(プロピレンからプロピレンオキシドへの変換反応やスルフィドの酸素化反応など)をターゲットとする(図1)。

上記ターゲット反応達成へのアプローチとして、逐次酸化やアリル酸化を抑制するために、求電子酸素種を経由した温和な条件で反応を行う。金属酸化物は酸素吸蔵能材料に代表される O_2 の可逆的脱挿入が可能な反応場となりうるだけでなく、高圧合成や異元素のドーピングにより酵素や錯体などでは不可能な異常原子価金属種の導入も可能である。これら研究背景の下、本研究ではBサイト金属は高原子価を保ちつつ相隣るB-B距離は2.4–2.6 Åという特徴的な構造を有している六方晶ペロブスカイト型酸化物 $A^{2+}B^{4+}O_3$ に着目し、それら高純度ナノ粒子合成法の確立と気相・液相触媒反応への応用を検討する。「異常原子価金属や面共有複核ネットワークを有する物質群」は優れた酸化触媒となりうるが、触媒材料として積極的かつ系統的に利用した研究例はなく、従来触媒に使用されていなかった材料に基づく新しいブレイクスルーが期待できる。本申請研究では、あくまでも実験科学を基盤とするが計算科学的アプローチも取り入れ、計算・合成・計測が得意とする安定相の材料情報から、高活性触媒(準安定相)の材料設計を可能にする方法論を提案することを最終目標とする。

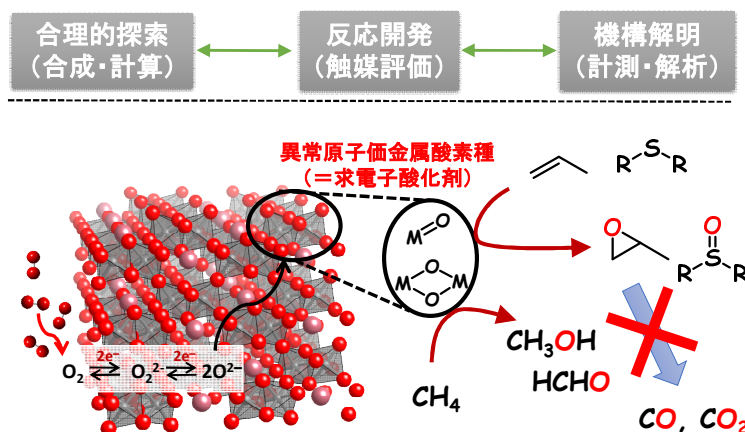


図1. 研究のねらいの概略図.

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、2つの研究テーマについて以下の研究成果が得られた。

A. 「六方晶ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の合成法の確立と酸化触媒反応への応用」

● 六方晶ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子合成法の確立

出発原料間の配位子交換反応促進とアモルファス前駆体生成に着目し、 pK_a が大きい多価カルボン酸であるアスパラギン酸を用いた新しいゾルゲル法(アミノ酸法)を確立した。従来の錯体重合法では合成困難であった六方晶ペロブスカイト型酸化物が、簡便かつ高表面積な状態で合成可能となった。

● O_2 のみを酸化剤とした選択酸化反応の開発

本アミノ酸法により合成した $SrMnO_3$ 、 $BaRuO_3$ 、 $BaFeO_{3-\delta}$ が、 O_2 のみを酸化剤としたアルキルアレーン、スルフィド、アルカンの選択酸化反応に対して、従来の固体触媒よりも温和な条件下で反応を促進する優れた固体触媒として機能することを見いだした。反応機構の検討から、高原子価金属種あるいは面共有複核サイトが重要な役割を果たしていることが示唆された。これら材料は低温での液相酸化反応に有効であるが、高温での気相メタン酸化反応では CO_2 のみ生成した。

B. 「金属リン酸塩触媒によるメタンの選択酸化反応」

弱塩基性をもつ金属リン酸塩によるメタン部分酸化生成物の逐次酸化反応の抑制効果を利用し、 O_2 のみを用いたメタンからホルムアルデヒドへの選択酸化反応を達成した。種々の金属リン酸塩の中でも、リンゴ酸を用いたゾルゲル法により合成した $FePO_4$ が従来法により合成したサンプルと比較してホルムアルデヒドを低温から生成することを見出した。

(2) 詳細

研究テーマA

「六方晶ペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成法の確立と酸化触媒反応への応用」

これまでペロブスカイト型酸化物の合成に用いてきた錯体重合法は、ポリマー化や熱分解などステップ数の多い煩雑な合成法だけでなく、炭素質な前駆体を經由するためアルカリ土類金属炭酸塩の生成に伴う相分離が起こる。そのため、多様な六方晶構造の合成に適用できないことが明らかとなった。そこで、広範な六方晶ペロブスカイト型酸化物を高表面積にかつ簡便に合成できる新しい手法の開発に着手した。単一なペロブスカイトナノ粒子合成には、低炭素量であるアモルファス前駆体生成と、出発原料である金属塩と多価カルボン酸との配位子交換反応の促進が重要であると考えた。金属源を従来のゾルゲル法で用いられる硝酸塩から酢酸塩に変更し、 pK_a が大きい多価カルボン酸であるアスパラギン酸を用いることで、金属がカルボン酸で架橋されたアモルファスな塩である前駆体の合成に成功し、これら前駆体を低温焼成することで、多様な六方晶ペロブスカイト型酸化物を単一なナノ粒子として合成可能となった。以下、 $SrMnO_3$ 、 $BaRuO_3$ 、 $BaFeO_{3-\delta}$ の3つの材料による触媒反応の研究結果について述べる(図2)。

アスパラギン酸を用いて合成した $SrMnO_3$ の比表面積は $47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、これまでに報告されている値 ($2\text{--}25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) よりも大きかった。 O_2 のみを酸化剤としたフルオレンの選択酸化

反応に対して、本アミノ酸法で合成した SrMnO_3 の反応速度は錯体重合法で合成したものよりも5倍程度となり、24 h 後のフルオレノン収率は96%に達した。一般的に、Mn系固体触媒ではフルオレノンを高収率で得るために高い反応温度、 O_2 圧力、あるいは添加剤（ラジカル開始剤、強塩基など）を必要とするのに対し、本触媒系が温和な条件かつ添加剤なしで反応を促進していることが明らかとなった。

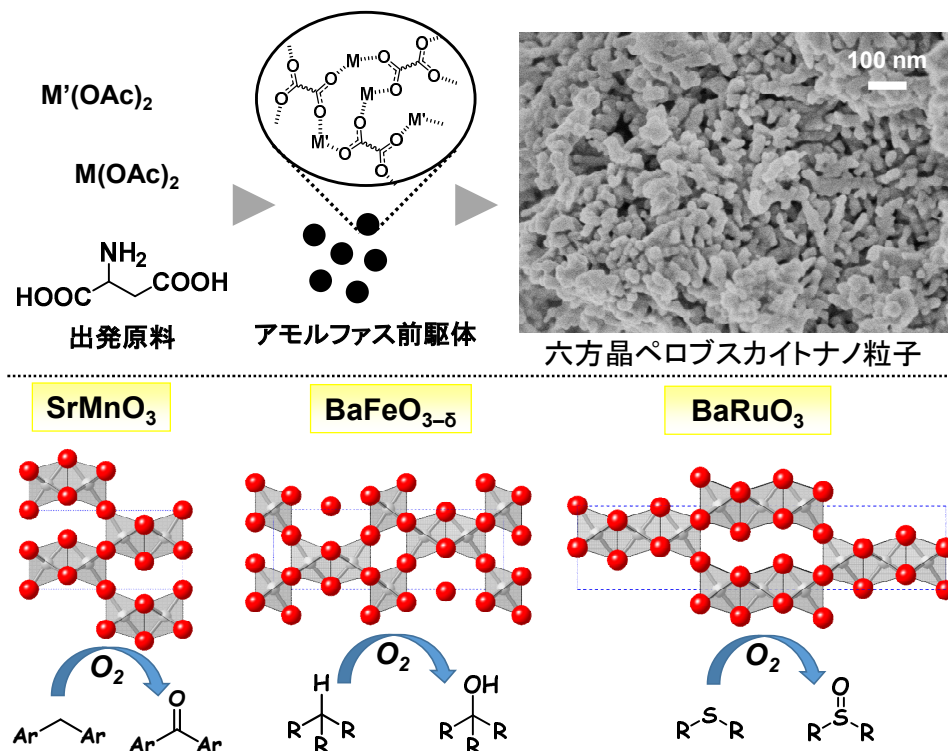


図2. 六方晶ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の合成法の確立と酸化触媒反応への応用.

O_2 のみを酸化剤とした触媒的スルフィド酸化の報告例は限られており、温和な条件で作動する固体触媒の報告例はわずか1例のみである。菱面体晶 BaRuO_3 ナノ粒子が、 O_2 のみを酸化剤とした種々の芳香族および脂肪族スルフィドの選択酸化反応に対して優れた不均一系触媒として機能することを見いだした。 BaRuO_3 はルテニウムベースのペロブスカイトを含む他の酸化物触媒よりも、温和な反応条件において高い触媒活性を示した。触媒効果、 ^{18}O を用いたラベル実験、速度論および反応機構の検討から、基質の酸化反応は固体中の酸素原子から供給される機構 (Mars–van Krevelen mechanism) で進行していることが示唆された。ルテニウム酸化物の結晶構造が酸素原子の性質に制御する上で重要であり、酸素挿入反応の活性に大きく影響を与えていることが明らかとなった。DFT 計算により求めた酸素欠陥生成エネルギーから、 BaRuO_3 中の面共有八面体サイトが本酸化反応の活性点であると推測された。

アルカンの脂肪族 C–H 結合を触媒的に有用な生成物へ酸化することは、化学工業において重要かつ挑戦的な研究課題である。高原子価鉄オキソ種が温和な条件下において強力な酸化剤であると提案されていることに着目し、高原子価鉄 (Fe^{4+}) を含むペロブスカイト型酸化物がアルカン酸化の優れた固体触媒になるのではないかと考え研究を展開した。c 軸上に頂点共有 FeO_6 ユニットによって連結した面共有複核 Fe_2O_9 ユニットをもつ六方晶 6H- $\text{BaFeO}_{3-\delta}$

が、常圧 O_2 のみを酸化剤として用いたアダマンタンを始めとする種々のアルカンの酸化反応において効率的かつ再使用可能な固体触媒として機能することを見いだした。 $Fe^{2+/3+}$ の酸化物は本反応に不活性であることから、高原子価鉄 (Fe^{4+}) が重要な役割を果たしていることが示唆された。本研究が、添加剤などを使用することなく O_2 のみを用いたアダマンタンの酸化反応に対して、自然界に多く存在する鉄酸化物ベースの初めての固体触媒の報告例である。触媒効果、アダマンタンの $3^\circ/2^\circ$ 比、9-デカロールの立体特異性、 $^{18}O_2$ ラベル実験から、本反応はラジカル種を含む酸化反応機構で進行し $BaFeO_{3-\delta}$ 中の高原子価鉄オキソ種 による H 引き抜きが律速段階であると推定された。

研究テーマB

「金属リン酸塩触媒によるメタンの選択酸化反応」

研究テーマ A で合成したペロブスカイト型酸化物を触媒として用い、固定床流通系反応装置にてメタンの酸化反応を行った。単純酸化物よりも表面積あたりの触媒活性は高かったものの、いずれの場合も生成物は CO_2 のみでありメタノールやホルムアルデヒドなどの部分酸化生成物は得られなかった。一方、希土類オルトリン酸塩である $CePO_4$ による酸塩基二元機能触媒作用を研究する過程で基質の活性化モードをメタノール吸着 IR 測定により確認したところ、メタノールが水素結合を介して $CePO_4$ 上に分子状で吸着していることが示唆された。これは単純酸化物 CeO_2 上でメタノールが解離吸着しメトキシ種を生成することとは大きく異なったことから、酸化還元能をもつ遷移金属リン酸塩がメタンの C-H 結合活性化のみならずその弱塩基性により部分酸化生成物の逐次酸化を抑制できるのではという着想に至った。実際に、リンゴ酸を用いたゾルゲル法により合成した $FePO_4$ が従来の蒸発乾固法で調製したサンプルよりも表面積が約 4 倍となり、同ホルムアルデヒド収率時の反応温度を約 $50^\circ C$ 低下させることに成功した。単純酸化物である Fe_2O_3 では CO_2 のみ生成したことから、強塩基性の O^{2-} を弱塩基性である PO_4^{3-} に変更することがメタンの選択酸化における重要なファクターであることが示唆された。

二元機能セリウムホスフェート触媒による選択的アセタール化反応

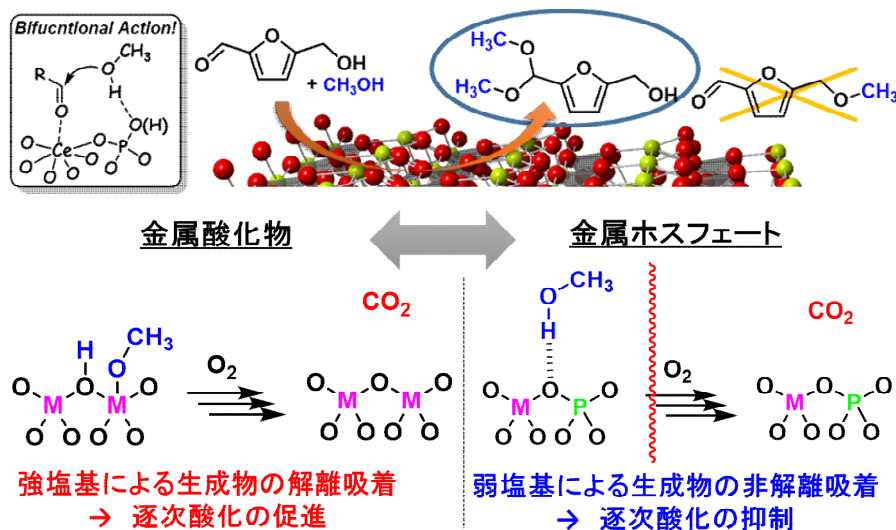


図3. 金属リン酸塩触媒によるメタンの選択酸化反応

3. 今後の展開

本さがけ研究では、高表面積な高純度六方晶ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の簡便かつ効率的な合成法を確立することで、特異な電子状態(高原子価金属種)や構造(面共有複核ユニット)をもつ材料が液相選択酸化反応に有効であることを見いだした。また、DFT計算から求めたバルク化合物の酸素欠陥生成エネルギーが、酸素種の反応性や O_2 活性化能を示す指標となることを示した。本合成法により従来触媒に使用されていなかった物質に基づく新しい触媒化学を展開することが可能となったため、今後も継続して複合型、不定比型、層状型の複合酸化物材料について検討する。また、金属リン酸塩触媒によるメタンの選択酸化反応において、弱塩基点の導入による部分酸化生成物の逐次酸化抑制を実証した。よりメタンの C-H 結合活性化に有効な元素・組成の探索と高機能化について、今後も継続して検討する。

一方で、材料面では表面構造の制御や十分な高表面積化が達成されておらず、反応面では O_2 活性化機構や求電子的酸素挿入反応への適用に課題をかかえている。以下、材料面と反応面での研究の展開について述べる。

【材料面での展開】

高原子価金属をもつ六方晶ペロブスカイト型酸化物の合成では、高温焼成を必要とする材料では表面積が大きく低下する。例えば、アルカン酸化に有効な $BaFeO_{3-\delta}$ は $11 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、飛躍的な性能向上には一桁程度の表面積向上を可能とする新しい材料合成法の開発が必要である。実際に、新しいコンセプトに基づき高原子価金属を有する単純酸化物の高表面積化に成功しつつあり(特願 2018-167523)、複合酸化物触媒合成への適用についても研究展開する。

水熱法によるナノロッド合成が可能な希土類金属リン酸塩は、高表面積かつ均質な表面構造をもつ。一方、3d 金属リン酸塩は水への高い溶解度から水熱法で同様の性質をもつ材料合成が不可能である。メタン酸化活性の飛躍的向上には 3d 金属リン酸塩の高表面積化やモルホルジー制御が鍵となるため、今後は“均質かつ高表面積な 3d 金属リン酸塩”の合成法の確立(金属/リン比の制御、有機溶媒の使用、イオン性結晶の前駆体としての使用、等)へと研究展開する。

【反応面での展開】

液相反応での詳細な反応機構検討に対して、メタンの酸化反応における機構解明が不十分である。特に、「表面構造—活性酸素種—C-H 結合の活性化能」との相関関係は触媒設計へフィードバックする上で重要であるため、触媒の詳細なキャラクタリゼーション・反応中の酸素種観測・反応速度論を行い、メタンからホルムアルデヒドができるメカニズムを明らかにする。

また、C-H 結合の酸化反応に対して、より高難度であるアルケンの二重結合などへの求電子的酸素挿入反応への適用が達成できていない。酸化物の酸素種の反応性は、実験的には H_2 -TPR を用いた還元速度測定を、理論的には DFT 計算による酸素欠陥生成エネルギーを指標とすることで議論が可能である。一方、酸素種の求電子性については諸岡らによって提案された電気陰性度を指標とした議論以降、系統的に検討された例はない。今後は、酸素種の求電子性を評価できるモデル反応を用いて実験的な指標値を求めるだけでなく、理論計算から指標化できるパラメーターを抽出する。高難度反応を達成するための設計

指針や概念を提案できるよう研究展開し、求電子的酸素挿入反応を達成することで実証することを最終目標とする。

4. 自己評価

- **研究目的の達成状況**: 材料合成に関しては新しい合成法による進展があり、液相酸化反応に有効な材料と触媒設計指針に関して情報を得ることが出来た。一方、メタン酸化反応に関しては、逐次酸化抑制の方針を見いだすことができたものの、当初計画の目標を達成するためには更なる検討が必要である。
- **研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)**: 当初より実験補助員によるサポートを計画していたため、実施体制および研究費執行状況に関しては概ね計画通りであった。
- **研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)**: 本研究成果は、金属酸化物材料の設計基盤となりうる知見であり、新しい触媒設計論を提供する点で科学技術への波及効果はあるという認識の一方、実験的および理論的に詰めきれず推測の域を出ない課題も残った。今後は、大学の共同研究のみならず企業との連携もより積極的に行うことでこれら課題を一つずつ解決し、現行プロセスの転換等の社会実装に資する研究開発に携われるような研究体制を整えたい。
- **その他**: 領域会議では幅広い分野の研究者と意見交換でき、一緒に研究できる知己が得られたことは今後の研究者人生において大きい。また、手厚い追加支援により迅速な研究展開が可能となり、論文成果に繋がった。JACIとのジョイントシンポジウムを通して、企業からの共同研究の問い合わせ・JACIでの依頼講演など、企業研究者との交流を増やすことができた。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Kamata, K. Sugahara, Y. Kato, S. Muratsugu, Y. Kumagai, F. Oba, M. Hara, "Heterogeneously Catalyzed Aerobic Oxidation of Sulfides with a BaRuO₃ Nanoperovskite", *ACS Applied Materials and Interfaces*, **2018**, 10, 23792-23801. 【東工大ニュース、JST プレスリリース、化学工業日報に掲載】
2. S. Shibata, K. Sugahara, K. Kamata, M. Hara, "Liquid-phase Oxidation of Alkanes with Molecular Oxygen Catalyzed by High Valent Iron-based Perovskite", *Chemical Communications*, **2018**, 54, 6772-6775. 【"Inside back cover"に選定】
3. K. Sugahara, K. Kamata, S. Muratsugu, M. Hara, "Amino Acid-Aided Synthesis of a Hexagonal SrMnO₃ Nanoperovskite Catalyst for Aerobic Oxidation", *ACS Omega*, **2017**, 2, 1608-1616.
4. Ayaka Sato, Shuhei Ogo, Keigo Kamata, Yuna Takeno, Tomohiro Yabe, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Michikazu Hara, Yasushi Sekine, "Ambient-temperature Oxidative Coupling of Methane in an Electric Field by a Cerium Phosphate Nanorod Catalyst", *Chemical Communications*, **2019**, accepted. DOI: 10.1039/C9CC00174C

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.発 明 者: 鎌田慶吾、原亨和

発明の名称: ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法

出 願 人: 国立大学法人東京工業大学、株式会社日本触媒

出 願 日: 2016/12/14

出 願 番 号: 特願 2016-242729

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

- Keigo Kamata, “Development of Metal Oxide Catalysts for Liquid-phase Selective Oxidation”, **International Symposium in Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC 2016)**, Howard Civil Service International House, Taiwan, 2016/11/11. (招待講演)
- Keigo Kamata, Shunsuke Kanai, Ippei Nagahara, Yusuke Kita, Michikazu Hara, “Chemoselective Acetalization of 5-Hydroxymethylfurfural by a Bifunctional Cerium Phosphate Catalyst”, **16th Japan-Taiwan Joint Symposium on Catalysis –New Horizon of Catalytic Science and Technology–**, Kyoto, 2018/01/30. (招待講演)
- Keigo Kamata, “Development of heterogeneous catalysts based on crystalline mixed metal oxides”, **2018 International Symposium on Advancement and Prospect of Catalysis Science & Technology**, Sydney, Australia, 2018/07/26. (招待講演)
- 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. (招待講演)
- Keigo Kamata, “Development of Crystalline Mixed Oxide Catalysts Based on Perovskite Oxides and Metal Phosphates”, **RSC Symposium: Frontiers of Catalysis and Photocatalysis for Energy Chemistry**, Tokyo, Japan, 2018/01/23. (招待講演)

受賞

- 平成 29 年度東工大挑戦的研究賞 学長特別賞 「高難度反応実現のための複合酸化物触媒の創製」
- 平成 30 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰「若手科学者賞 「ポリオキシメタレート of 構造制御と触媒機能に関する研究」
- 新化学技術推進協会 第 7 回新化学技術研究奨励賞 「マンガン酸化物触媒の構造制御に基づく高効率な酸化的バイオモノマー合成反応系の構築」

著作物

- Keigo Kamata, “Perovskite Oxide Catalysts for Liquid-Phase Organic Reactions”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, accepted.
- 鎌田慶吾, “新しい金属酸化物の触媒作用”, 触媒年鑑「触媒技術の動向と展望 2018」,

2018, 53–63.

- Keigo Kamata, Kosei Sugahara, “Base Catalysis by Mono- and Polyoxometalates”, *Catalysts*, **2017**, 7, 345.
- 鎌田慶吾、原亨和、“二元機能リン酸セリウム触媒によるカルボニル化合物のアセタール化反応”、*化学工業*, **2017**, 68, 24–29.

プレスリリース等

- *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2018**, 10, 23792 の内容を東工大・JSTにて共同発表し、以下のメディアに掲載された。
「化学工業日報 2018 年 7 月 12 日付朝刊 11 面」、「マイナビニュース」、「Phys.Org.」、「ScienceDaily」、「SPACE DAILY」、「CHEMERUROPE.COM」
- *Chemical Communications*, **2018**, 54, 6772 の内容が、ChemComm Emerging Investigators Issue 2018 の”Inside back cover”に選定された。