



液体中で高機能触媒として働くペロブスカイト酸化物の開発

－有用化成品製造への応用に期待－

【要点】

- 簡便な手法で高純度・高表面積なペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成に成功
- 独自に合成したチタン酸ストロンチウムは、購入品の10倍以上の表面積
- チタン酸ストロンチウムは、既存の触媒より高効率に反応を促進

【概要】

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の鎌田慶吾教授と相原健司助教、原亨和教授らの研究チームは、高純度かつ**高表面積**（用語1）な**ペロブスカイト酸化物**（用語2）の**ナノ粒子**（用語3）合成に成功した。

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、さまざまな反応に対して触媒作用を示す材料である。ペロブスカイト酸化物の合成において、固相法では原料の高温（約1,000℃）処理が必要であるだけでなく表面積が小さいことが課題となっている。また、複雑な多段階プロセスでは、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、今回開発した手法では、独自に調製したアモルファス前駆体の熱処理雰囲気を制御することで、高純度かつ高表面積なナノ材料を合成することに成功した。中でも**チタン酸ストロンチウム**（ SrTiO_3 ）（用語4）は、購入品と比較して10倍以上大きな表面積を示した。これに伴いカルボニル化合物のシアノシリル化反応に対する SrTiO_3 の触媒性能が飛躍的に向上し、その効率は従来の**固体触媒**（用語5）よりも高いことを見出した。

新しい手法で合成されたペロブスカイト酸化物ナノ粒子は酸塩基協奏触媒として機能するため、**シアノヒドリン**（用語6）の合成に限らずさまざまな有用有機化合物の高効率合成に貢献する材料となることが期待される。

本研究成果は、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の鎌田慶吾教授、相原健司助教、原亨和教授、東北大学 金属材料研究所 複合機能材料学研究部門の熊谷悠教授、清原慎助教らによって行われ、4月3日付（日本時間）に米国科学誌「*ACS Applied Materials & Interfaces*（エーシーエス・アプライドマテリアルズ・アンド・インターフェイス）」オンライン速報版で公開された。

●背景

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ガス浄化など、有害ガス成分の無害化触媒としてよく利用される材料である。一方、液体中で高付加価値な化合物を合成する反応に対し、ペロブスカイト酸化物を応用した例は、限られてきた。その要因の一つに表面積の小ささが挙げられる。ペロブスカイト酸化物の従来の合成法である固相法では、原料を高温 (>1,000°C) で処理するため、材料の表面積が小さくなり、反応場が減少することが課題とされてきた。一方で、多段階ステップを経る合成法では、高い表面積を持つ材料の合成が可能だが、手順が複雑かつ材料の純度が低いなどの課題がある。そのため、簡便な手法で高表面積なペロブスカイト酸化物を合成することで、有機化合物と材料の接触頻度が高まり、さまざまな有機合成反応に利用できると考えられる。

鎌田教授の研究グループではこれまでも、**リンゴ酸** (用語 7) を用いた**ゾル-ゲル法** (用語 8) にて、ペロブスカイト酸化物の一種であるルテニウム酸バリウム (BaRuO₃) [参考文献 1] や、ムルドカイト型酸化物の Mg₆MnO₈ [参考文献 2] をはじめとした高表面積な**結晶性複合酸化物** (用語 9) の合成に成功し、これらが優れた触媒性能を示すことを報告してきた。このような背景とノウハウを生かし、チタン (Ti) やニオブ (Nb)、ジルコニウム (Zr) を構造中に含む種々のペロブスカイト酸化物に着目し、高純度・高表面積なナノ粒子材料の合成に着手した。

●研究成果

鎌田教授と相原助教らの研究グループは、独自に開発したジカルボン酸を用いたゾル-ゲル法を拡張し、原料を水中で反応させ得られた前駆体を空気中で処理することで、純度の高いペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成に成功した (図 1)。さらに、前駆体を処理する過程で雰囲気を変化させて二段処理させることで、さらなる微粒子化を実現した。今回開発した二段処理手法によって得られた SrTiO₃ ナノ粒子の表面積は、一段処理の材料の約 1.5 倍、購入品の 10 倍以上大きく、高純度かつ高表面積なペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成手法として有用であると考えられる。また本合成法は、チタン (Ti) やニオブ (Nb)、ジルコニウム (Zr) を含むさまざまなペロブスカイトの合成に適用可能であることを見出した。

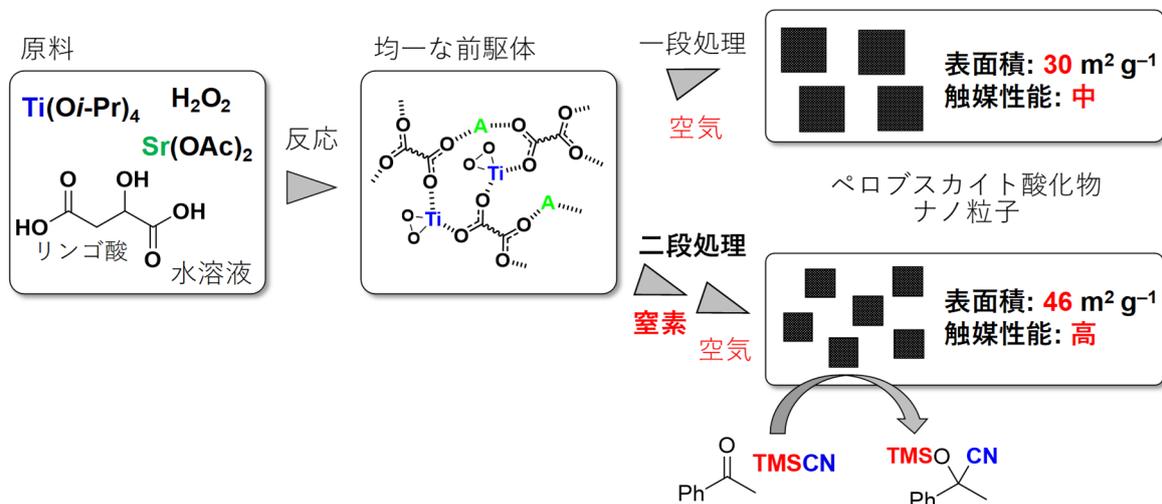


図 1. SrTiO₃ ナノ粒子触媒の合成と触媒反応

本合成法で得られた SrTiO₃ ナノ粒子触媒を用いて、高価な化合物の出発原料として利用されるシアノヒドリンの合成を行った (図 2a)。一般的に本反応は、材料表面に吸着した水分や二酸化炭素によって進行が阻害されるため、使用前に触媒を熱処理する必要がある。しかし、今回合成した SrTiO₃ ナノ粒子ではその様な特別な処理をせずに反応が進行することがわかり、二段処理した SrTiO₃ ナノ粒子は、一段処理より優れた触媒性能を示すことが明らかとなった。さらに、二段処理した SrTiO₃ ナノ粒子は、容易に回収・再使用が可能であり、2 g 以上という比較的多量のシアノヒドリンを一度に合成可能であることが分かった。なお、熱処理を必要としない固体触媒はこれまでも報告されていたが、それと比べても、今回得られた SrTiO₃ 触媒は高い性能を示すことが無溶媒反応の結果から明らかとなった。以上のことから、今回見出した SrTiO₃ 触媒は、幅広い応用性が期待される (図 2b)。

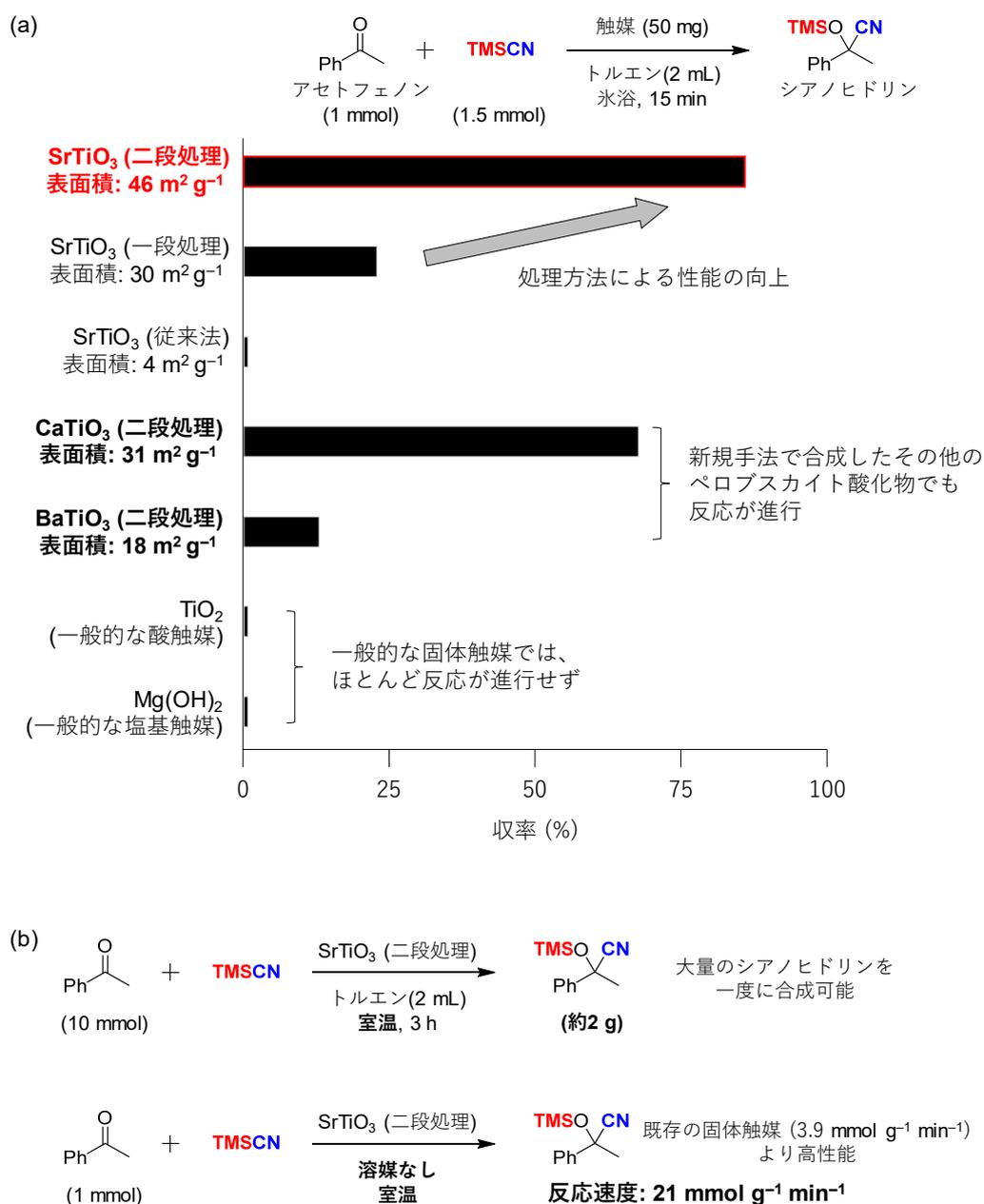


図 2. (a) シアノヒドリン合成における触媒の性能比較と (b) その応用

二段処理した SrTiO₃ ナノ粒子が高い触媒性能を示した要因を調査するために、2種類の添加剤をそれぞれ加えて反応を行ったところ、いずれの添加剤を加えた場合にも触媒性能の低下が確認された。これは材料表面上の活性点(酸点と塩基点)に添加剤が作用し、反応を妨げたためだと考えられる(図3)。以上の結果より、二段処理した SrTiO₃ ナノ粒子は、大きな表面に2種類の活性点が豊富に存在しており、これらが協奏的に作用したため高い触媒性能が実現したと結論づけた。

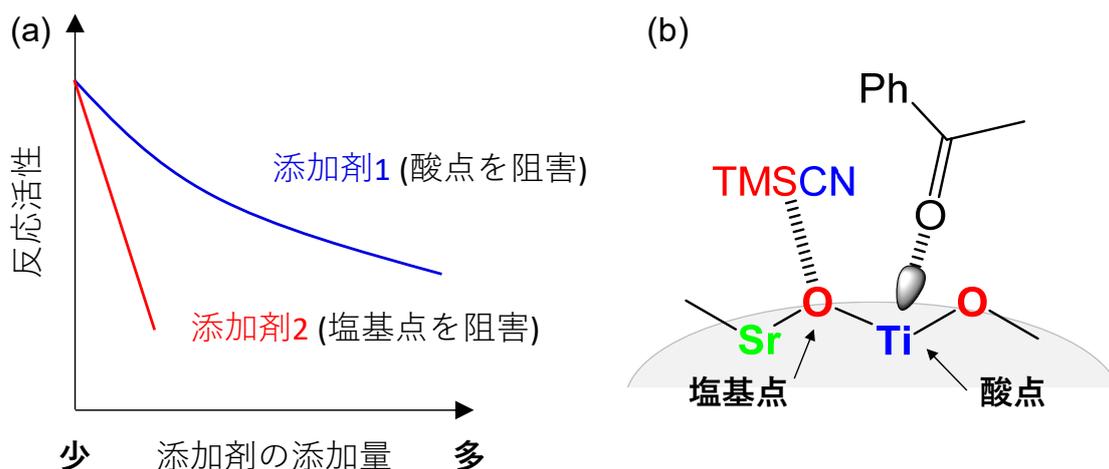


図3. (a) 添加剤が与える触媒性能への影響と (b) SrTiO₃ 触媒の表面のイメージ

●社会的インパクト

高純度で高表面積なペロブスカイト酸化物を合成する手法を開発したことで、これまで適用例が少なかった液体中での有機合成反応への応用が期待される。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が見込まれる。また SrTiO₃ ナノ粒子は、材料表面に2種類の活性点を併せ持つため、この酸塩基協奏作用を生かした高難易度な反応への応用も期待される。

●今後の展開

ペロブスカイト酸化物の特徴の一つとして、種々の異種金属を容易に取り込めることが知られている。この性質と本成果であるナノ粒子合成の新規手法を組み合わせることで、材料表面の性質を制御し、さらなる性能の向上や他の反応への応用が可能だと考えられる。さらに、本新規手法をペロブスカイト酸化物以外のさまざまな複合酸化物の合成に適応することで、高付加価値な有機化合物の合成に貢献できると考えている。

●付記

本成果は、科学技術振興機構 (JST) 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP 産学共同 (育成型) (JPMJTR20TG)、CREST (JPMJCR2201)、日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費助成事業 研究活動スタート支援 (21K20482)、国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクトの支援を受けて得られた。

【参考文献】

- (1) 硫黄化合物を低温・高効率で酸化する環境型触媒を開発（東工大ニュース：2018年7月13日付）
<https://www.titech.ac.jp/news/2018/041921>
- (2) 理想とされる C-H 結合の直接酸化反応を低温・高効率で達成（東工大ニュース：2022年2月2日付）
<https://www.titech.ac.jp/news/2022/062999>

【用語説明】

- (1) **高表面積**：表面積が大きいこと。一般的に高表面積の材料は、触媒性能が高い。
- (2) **ペロブスカイト酸化物**：一般的に ABO_3 という組成式を持つ酸化物材料の総称。圧電体・強誘電体・磁性体・超伝導体・触媒など広い野で研究されている。
- (3) **ナノ粒子**：ナノメートル（100 万分の 1 ミリメートル）オーダーの大きさを有する粒子。
- (4) **チタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$)**：ペロブスカイト酸化物の一種であり、構造中にストロンチウム (Sr) とチタン (Ti) を含む材料。組成式 $SrTiO_3$ で表され、セラミックコンデンサや水から水素を発生させる光触媒など、さまざまな分野で利用される。
- (5) **固体触媒**：それ自体は変化せずに、他の分子の化学反応を促進する作用を持つ物質の総称。固体であるがゆえ、反応後に容易に回収・再利用が可能。
- (6) **シアノヒドリン**：構造中にシアノ基 (CN) とヒドロキシ基 (OH) を持つ有機化合物の総称。医薬品等に含まれる化合物の原料になり、有機化学的に価値の高い化合物。
- (7) **リンゴ酸**：ヒドロキシ酸の一種。金属原料と反応させて得られた前駆体を焼成することで、多様な結晶性複合酸化物を合成できる。構造は図 1 に示す。
- (8) **ゾル-ゲル法**：原料物質を溶解させた溶液「ゾル」をゲル化させる過程を経て、固体材料の合成や結晶成長をさせる手法。
- (9) **結晶性複合酸化物**：2 種類以上の金属と酸素が結び付き、3 次元に規則的な構造を持つ酸化物の総称。

【論文情報】

掲載誌：*ACS Applied Materials & Interfaces*

論文タイトル：Nanosized Ti-Based Perovskite Oxides as Acid-Base Bifunctional Catalysts for Cyanosilylation of Carbonyl Compounds

著者：Takeshi Aihara, Wataru Aoki, Shin Kiyohara, Yu Kumagai, Keigo Kamata, Michikazu Hara

DOI：10.1021/acsami.3c01629

【問い合わせ先】

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 教授
鎌田慶吾

Email: kamata.k.ac@m.titech.ac.jp

TEL/FAX: 045-924-5338

【取材申し込み先】

東京工業大学 総務部 広報課

Email: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661