



Tokyo Tech

平成31年1月7日

報道機関各位

東京工業大学
科学技術振興機構(JST)

貴金属触媒を使わずバイオマスからプラスチック原料を合成

ー最適構造の二酸化マンガン触媒の開発に成功ー

【要点】

- β -二酸化マンガン触媒で糖由来化合物からポリマー原料の高効率合成に成功
- 理論計算により、様々な二酸化マンガンから最適な触媒構造 (β 型) を予測
- 既存触媒の6倍の表面積をもつ β -二酸化マンガン触媒合成の新技术を開発

【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原亨和教授、鎌田慶吾准教授、大場史康教授と元素戦略研究センターの熊谷悠特任准教授らは、石油などの有限資源や貴金属触媒を一切使わずにポリエチレンテレフタレート (PET) から代替えが期待されているポリエチレンフラーエート (PEF) の原料「**2,5-フランジカルボン酸 (FDCA、用語 1)**」を効率的に合成することに成功した。 **β -二酸化マンガン (β -MnO₂、用語 2)** を触媒に用い、再生可能なバイオマス由来の**5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF、用語 3)** から FDCA を合成した。

原教授らが開発したアモルファス前駆体の低温結晶化法により、大きな表面積をもつ β -MnO₂ ナノ粒子を合成することが可能になり、従来の MnO₂ 触媒の性能を飛躍的に向上させることを達成した。従来の合成手法では大きな表面積をもつ β -MnO₂ の合成は困難とされていたが、今回の開発技術を用いれば地球温暖化の原因である二酸化炭素 (CO₂) の排出を大幅に低減することが見込まれる。

限られた化石資源を使わずに化成品を製造することは避けられない課題となっており、そのために新しい触媒材料の設計と開発が切望されている。今回の技術開発はこうした社会のニーズに応えるものといえる。

研究成果は2019年1月7日 (日本時間16時) に米国化学会誌「*Journal of the American Chemical Society*」オンライン速報版で公開された。

●研究成果

東工大の原教授らは実験と理論計算から触媒構造と反応機構を検討し、 β -二酸化マンガン (β - MnO_2) 触媒中の三つのマンガンが架橋する酸素原子が酸化反応に寄与すること、さらにこの知見は糖由来化合物 5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) を酸化して 2,5-フランジカルボン酸 (FDCA) を合成する反応に適用できることを明らかにした。この成果は安価で豊富に存在する MnO_2 の精密な構造の制御が希少金属触媒を使わないバイオマス変換反応に有効なことを示している。

具体的には独自に開発したアモルファス前駆体の低温結晶化法により得られた β - MnO_2 ナノ粒子が、HMF からポリエチレンテレフタレート (PET) の代替えポリマーであるポリエチレンフラノエート (PEF) の原料の FDCA への酸化反応を促進する固体触媒として機能することを発見した (図 1 上)。

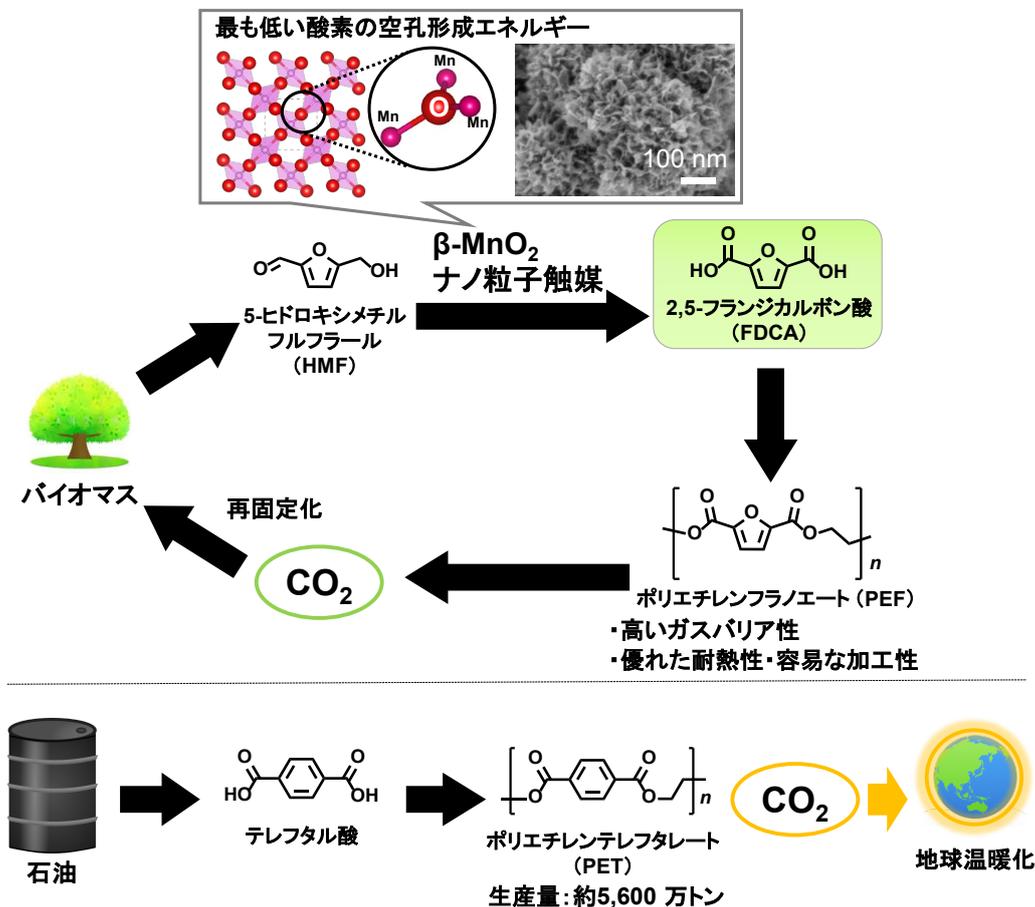


図1 (上) バイオマス資源からのポリエチレンフラノエート (PEF) 合成ルート。本研究で新規に開発した β - MnO_2 ナノ粒子触媒が、HMF から FDCA への酸化反応を効率的に促進する (下) 化石資源からのポリエチレンテレフタレート (PET) 合成ルート。PET 生産量は非常に多いため、バイオマス資源からの合成ルートに置き換えることができれば飛躍的な CO_2 排出抑制につながる

安価で豊富に存在する MnO_2 は多様な結晶構造をもつが、液相酸化反応における反応性の違いについてはこれまで未解明であった (図 2)。そこで、実験と理論計算を用いて、最適構造や反応サイトについての詳細な検討を行った。まず、各二酸化マンガンについて第一原理計算 (用語 4) を用いて結晶構造内の酸素の空孔形成エネルギー (用語 5) を算出したところ、 $\beta\text{-MnO}_2$ の三つのマンガンを架橋する酸素原子が最も空孔になりやすい (=反応しやすい) ことがわかった。

実際に、様々な結晶構造をもつ MnO_2 を合成し、各構造中の酸素の反応性を昇温還元測定 ($\text{H}_2\text{-TPR}$ 、用語 6) により求めたところ、 $\beta\text{-MnO}_2$ の酸素の反応性が最も高いことが示唆された (図 3)。このことは、実際の触媒反応の活性序列とも一致したことから、本研究により初めて $\beta\text{-MnO}_2$ の液相酸化反応への優れた触媒能が明らかとなった。

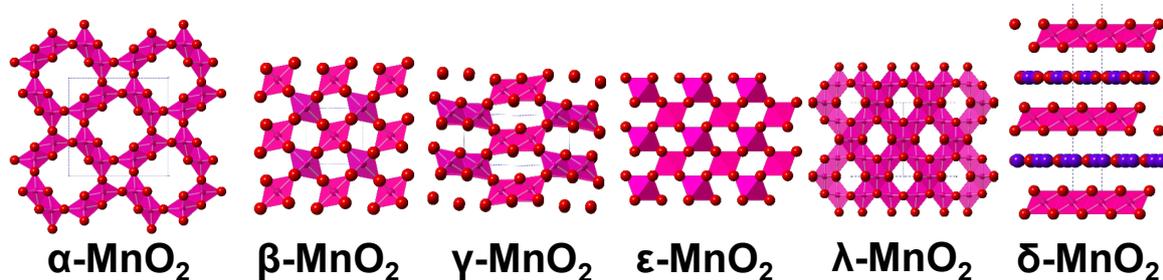


図 2 MnO_2 のもつ多様な結晶構造。ピンク色の八面体は MnO_6 ユニットである

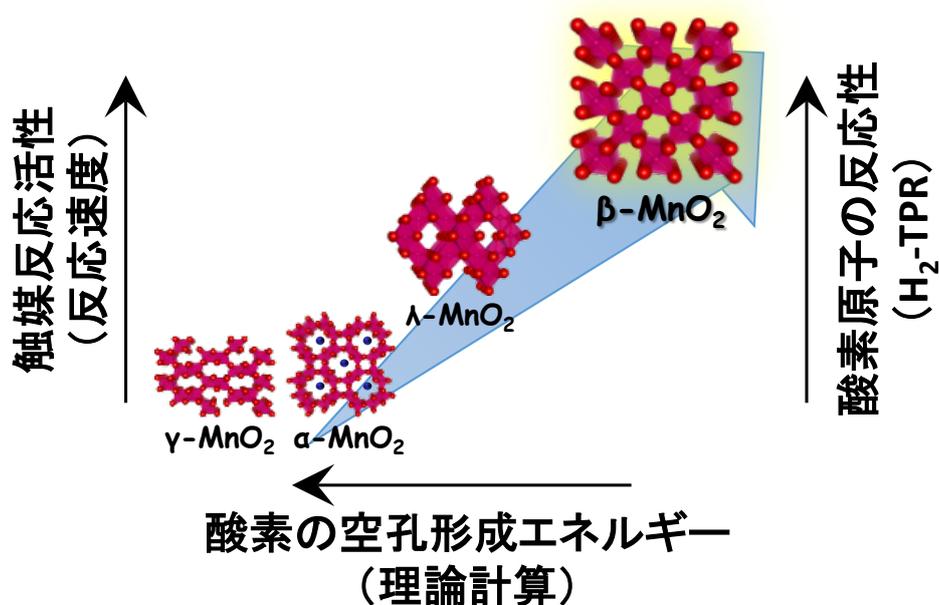


図 3 実験結果 (触媒反応活性・酸素原子の反応性) と理論計算結果 (酸素の空孔形成エネルギー) の関係

これまでに水熱法（用語 7）による β - MnO_2 の合成が報告されているが、表面積が小さいために触媒性能の向上を大きく制限していた。そこで、4 価のマンガン種を含むアモルファス前駆体を低温で結晶化する新しい合成手法を開発し、従来の水熱法で合成したサンプルの約 6 倍の表面積をもつ β - MnO_2 ナノ粒子を合成することに成功した。HMF の酸化反応を行うと FDCA 収率が大きく向上し、高表面積化による飛躍的な触媒性能の向上が確認された（図 4）。

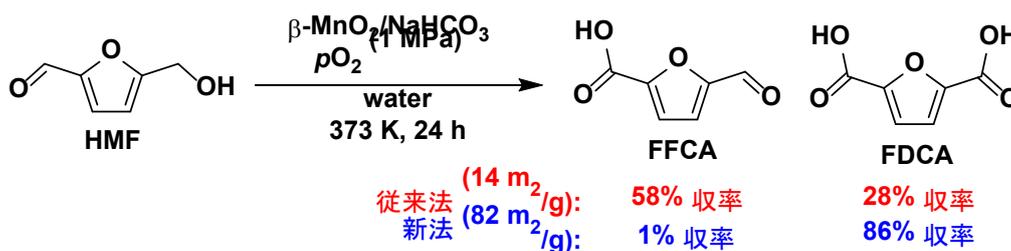


図 4 従来法（水熱法）および新法（本研究）により合成した β - MnO_2 を用いた HMF の酸化反応。新法により合成した β - MnO_2 の表面積は従来法のものよりも約 6 倍になり、中間生成物 5-ホルミル-2-フランカルボン酸（FFCA）の生成はほとんど観測されず FDCA 収率が向上した

●背景と研究の経緯

近年、汎用化学品・バイオプラスチック・燃料などの高付加価値製品の製造に、化石資源の代わりとなる生物由来の再生可能なバイオマス資源が注目されている。これらは化石資源と異なり、生成した CO_2 が光合成で再びバイオマス資源へと変換されるため CO_2 排出低減にも大きく寄与する（図 1）。しかし反応制御において今なお多くの課題を抱えており、優れた触媒系の開発が急務となっている。

糖や炭水化物から生成される 5-ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）を酸化して得られる 2,5-フランジカルボン酸（FDCA）は、ポリエチレンテレフタレート（PET）の代替えポリマーであるポリエチレンフタレート（PEF）の原料として注目されている。さらに、PEF は PET よりも優れたガスバリア性、熱安定性、低温での熱可塑性をもつため、容器や電子材料の封止材として高いポテンシャルが示唆されている。

特に、PEF ボトルは東京オリンピックでの大幅な使用増が視野に入れられるなど、今後の FDCA 製品市場の開発と拡大の可能性は極めて高いと考えられている。固体触媒を用いた HMF 酸化による FDCA 合成反応は貴金属担持触媒の研究が主だが、過剰量の強塩基（ NaOH ）の添加や反応溶液への金属の溶出といった問題点がある。一方、貴金属フリーな触媒系は一般的に活性が低く、高収率で FDCA を得られる反応系はなかった。

このような研究背景のもと、希少金属触媒を使わずに HMF を FDCA へと効率的に変化できる触媒系の開発に着手した。安価で豊富に存在するマンガン酸化物

の多様な結晶構造を精密に制御し、FDCA 合成に最適な構造が β - MnO_2 であることを実験および理論計算により明らかにした。 β - MnO_2 の新しい合成手法を用いることで、従来合成法の問題点 (β - MnO_2 の表面積は小さく触媒性能が低い) を解決することに成功した。

電気化学反応の分野では MnO_2 触媒の結晶構造依存性は広く検討・議論されている一方、液相での有機反応に対して系統的な検討や活性-構造の相関に関する議論が行われた例はほとんどなかった。 β - MnO_2 触媒の有用性実証およびバイオマス変換反応における固体触媒としての利用はこれまでになく、今回の研究が初めての報告例となる。

●今後の展開

今回開発した高機能 β - MnO_2 触媒は、HMF の酸化反応による FDCA 合成反応だけでなく、様々な液相での選択酸化反応や気相での完全燃焼反応など広範な化学反応に適用できる可能性がある。さらに、 MnO_2 は触媒以外にも化学センサー、磁性材料、スーパーキャパシタや電極材料としても研究されているため、広範な用途応用への展開も期待される。

今回の結果は、ありふれた MnO_2 という物質であっても精密な理論計算・構造制御により、固体触媒の活性を大きく向上させることができることを示している。今後、本アプローチを他の (複合) 酸化物触媒にも応用することで、機能を予測して触媒をつくることができるため、さらなる活性向上や別の反応への展開が可能となり、温和な条件下での高効率触媒反応開発に大きく貢献することが期待される。

【用語説明】

- (1) **2,5-フランジカルボン酸**：両末端にカルボキシ基を有するフラン化合物。
PET の原料であるテレフタル酸と類似の構造を有しているため、PET 代替ポリマーの原料として注目されている。
- (2) **β -二酸化マンガン**：様々な構造をもつ MnO_2 の中の一種で、一次元の (1×1) のチャンネル構造をもつ。結晶性 MnO_2 は MnO_6 八面体ユニットが頂点共有あるいは稜共有することで、様々なトンネル構造や層状構造を形成する。
- (3) **5-ヒドロキシメチルフルフラール**：水酸基とホルミル基を有するフラン化合物。グルコースから得られるためバイオマス由来原料として、モノマーや燃料として検討されている。
- (4) **第一原理計算**：実験で得られた結果を参照しないで構成元素と構造のみをパラメーターとし、系の電子状態やエネルギーなどを求める計算手法。

- (5) **酸素の空孔形成エネルギー**：酸化物の結晶構造から酸素原子が酸素分子として抜けて酸素空孔（本来酸素原子がある場所が空の状態）が形成する際のエネルギー変化。
- (6) **昇温還元測定**：H₂-TPR は金属酸化物の物性評価のひとつで、酸化物の還元性について定量的な情報を与える。
- (7) **水熱法**：高温高压の熱水中で化合物を合成あるいは結晶成長する手法。

【謝辞】

本成果は主に科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発（ALCA）によって得られた。

研究開発課題名：「多機能不均一系触媒の開発」

研究代表者：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 原亨和

研究開発実施場所：東京工業大学

研究開発期間：2012年10月～2020年3月

【論文情報】

掲載誌：*Journal of the American Chemical Society*

論文タイトル：Effect of MnO₂ Crystal Structure on Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid

著者：Eri Hayashi, Yui Yamaguchi, Keigo Kamata, Naoki Tsunoda, Yu Kumagai, Fumiyasu Oba, and Michikazu Hara

DOI：10.1021/jacs.8b09917

【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
准教授 鎌田慶吾

E-mail: kamata.k.ac@m.titech.ac.jp

TEL: 045-924-5338 FAX: 045-924-5338

【JST 事業に関すること】

科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部 低炭素研究推進グループ
調査役 江森正憲

E-mail: alca@jst.go.jp

TEL: 03-3512-3543 FAX: 03-3512-3533

【取材申し込み先】

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

E-mail: media@jim.titech.ac.jp

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

科学技術振興機構 広報課

E-mail: jstkoho@jst.go.jp

TEL: 03-5214-8404 FAX: 03-5214-8432