



Tokyo Tech

2020 年 7 月 31 日

報道機関各位

東京工業大学

複雑な工法を用いず多孔質 β -二酸化マンガン微粒子触媒を合成

— 触媒粒子のナノ空間が化学反応を促進、
触媒や電池の電極材料の効率的な生産に貢献 —

【要点】

- 多孔質 β -二酸化マンガンナノ粒子触媒の簡便かつ高効率な合成手法を開発
- 既存触媒の 9 倍の表面積をもつ β -二酸化マンガン触媒の生成機構を解明
- 微粒子触媒のナノ空間がバイオポリマー原料の合成反応などを促進

【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准教授と原亨和教授らは、多孔質材料を作る際に必要な**鋳型分子**（用語 1）を一切使わず、大きな表面積をもつ**ナノ粒子サイズ**（用語 2）の β -二酸化マンガン（ β - MnO_2 、用語 3）からなる**メソ多孔体**（メソポーラス材料、用語 4）を合成することに成功した。この多孔質ナノ粒子触媒を用い、合成中間体として有用な**カルボニル化合物**（用語 5）や再生可能な**バイオマス**から**プラスチック原料**を合成（用語 6）した。

従来の水熱法により合成した β - MnO_2 は表面積が小さいため応用研究への展開が困難であり、新しいナノ粒子合成手法の開発が望まれていた。今回の研究では市販のマンガン原料の反応から得られる前駆体に着目し、大きな表面積と均質なメソ孔をもつ β - MnO_2 ナノ粒子を簡便かつ効率的に合成することが出来た。本研究で得られた β - MnO_2 は、従来の**水熱法**（用語 7）で合成したものより表面積が大きく比較的分子サイズの大きい有機化合物の選択的反応場となるため、従来の触媒では困難であった有機化合物の合成への応用が期待される。

本技術では、化石資源を使わない化成品の製造やリチウムイオン電池の電極への応用などが期待され、地球温暖化の原因である二酸化炭素の排出低減に直結する効果が期待される。

研究成果は 2020 年 7 月 31 日（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・インターフェイシーズ）」オンライン速報版で公開される。

●研究成果

鎌田准教授と原教授らはマンガン酸化物の合成条件が構造や表面積に与える影響を詳細に検討し、特殊な鋳型分子を用いずにメソ孔というナノメートル(nm)サイズの空間をもつ β - MnO_2 ナノ粒子を簡便に合成できることを明らかにした(図1)。この成果は触媒や電極材料として有望であるにも関わらず高表面積化が困難だった β - MnO_2 の機能開拓を大きく促進する新しい合成手法として有効である。

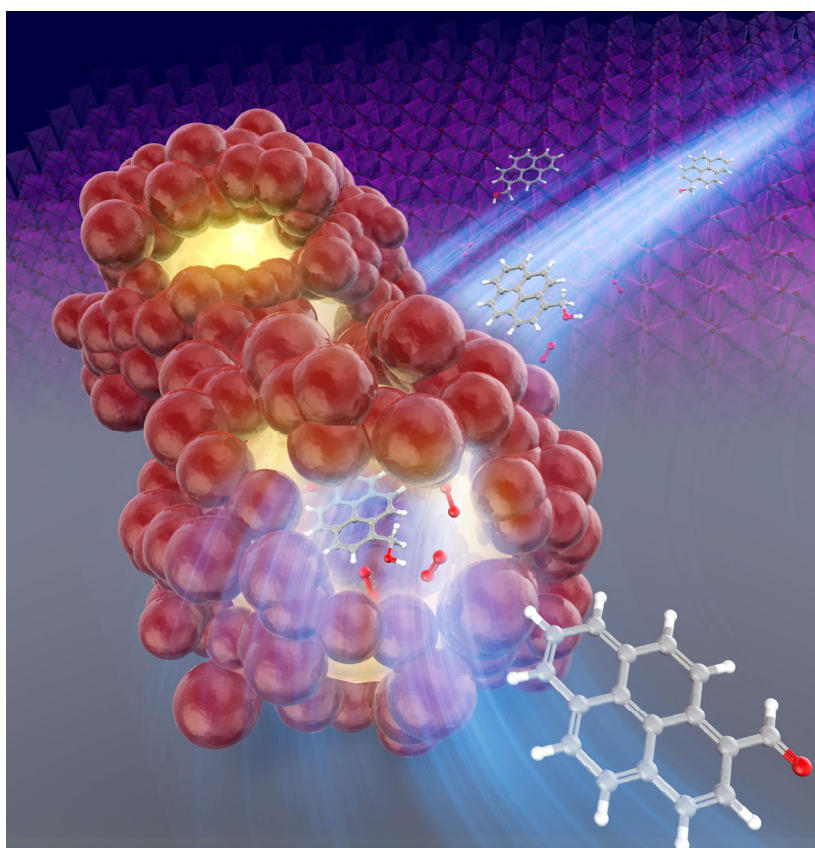


図1. β - MnO_2 微粒子触媒の粒子内のナノ空間における化学反応促進効果の模式図.

具体的には市販のマンガン原料である過マンガン酸イオン (MnO_4^-) とマンガン 2 価 (Mn^{2+}) 塩との反応で生成した低結晶性の Mn^{4+} 層状酸化物前駆体 (以下“前駆体”) の熱処理により得られたメソ孔 (細孔の直径が 2~50 nm) をもつ β - MnO_2 ナノ粒子が、バイオポリエステルの原料やカルボニル化合物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2)。

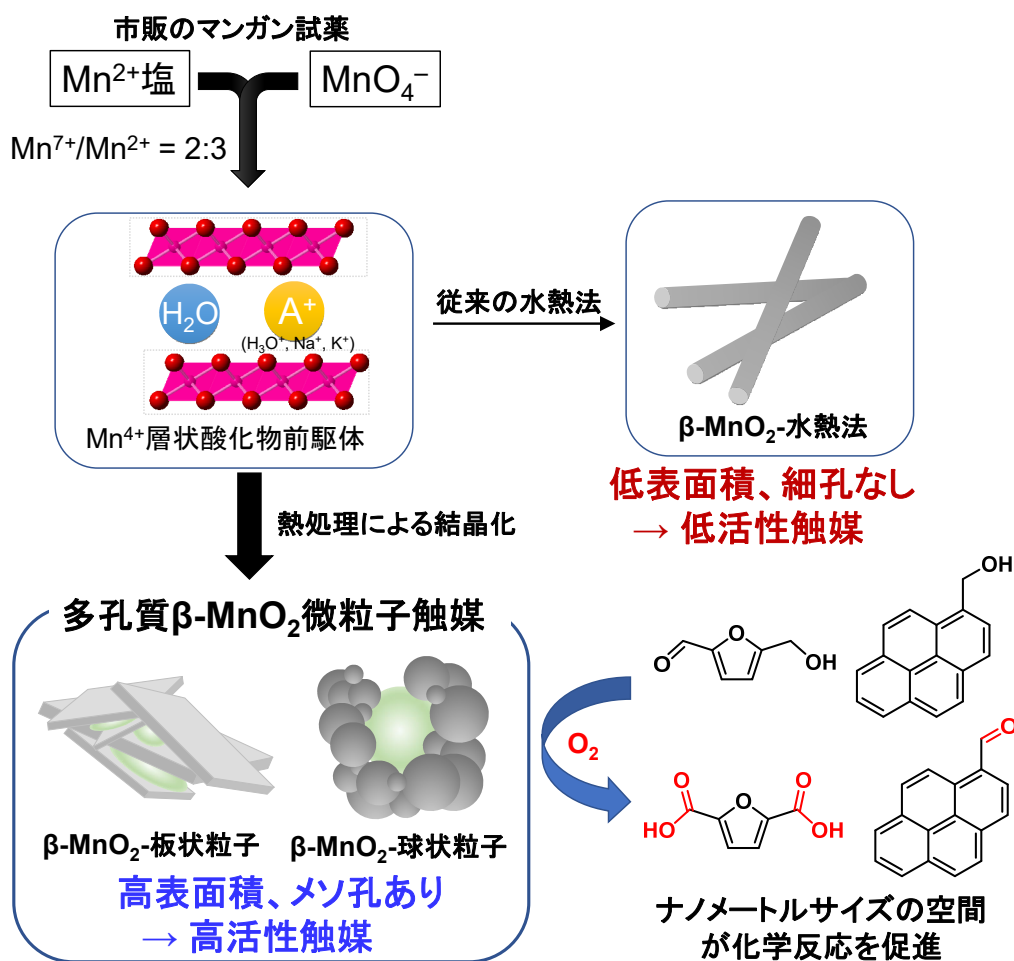


図 2. テンプレートを一切用いない層状前駆体の熱処理によるメソ細孔ポーラス $\beta\text{-MnO}_2$ ナノ粒子の合成スキームと触媒反応への応用。

鎌田准教授と原教授は石油などの有限資源や貴金属触媒を一切使わずにバイオマス資源からポリエステルの原料を効率的に合成できる $\beta\text{-MnO}_2$ ナノ粒子触媒を開発し、昨年 1 月に発表した [参考文献 1]。しかし、このナノ粒子触媒の合成過程は不明瞭で、さらに高活性な $\beta\text{-MnO}_2$ 触媒の開発には詳細な生成機構の解明が必要だった。そこで合成条件が酸化マンガンの構造に及ぼす効果を検討し、低結晶性の層状構造をもつ前駆体が生成すること、また前駆体生成時の pH（水素イオン指数）が $\beta\text{-MnO}_2$ の形態と細孔構造に大きく影響することを明らかにした。

低 pH 領域で得られた前駆体からはスリット状の細孔をもつ板状粒子の $\beta\text{-MnO}_2$ （以下“ $\beta\text{-MnO}_2$ -板状粒子”）が、弱酸性領域で得られた前駆体からはインクボトル形状の細孔をもつ球状粒子の $\beta\text{-MnO}_2$ （以下“ $\beta\text{-MnO}_2$ -球状粒子”）が得られた。これらメソポーラス $\beta\text{-MnO}_2$ の比表面積は $100\text{--}122\text{ m}^2/\text{g}$ となり、従来の水熱法により合成した細孔をもたないナノサイズのロッド状粒子の集合体（以下“ $\beta\text{-MnO}_2$ -水熱法”）の表面積（ $14\text{ m}^2/\text{g}$ ）よりも大きい値だった（図 2）。

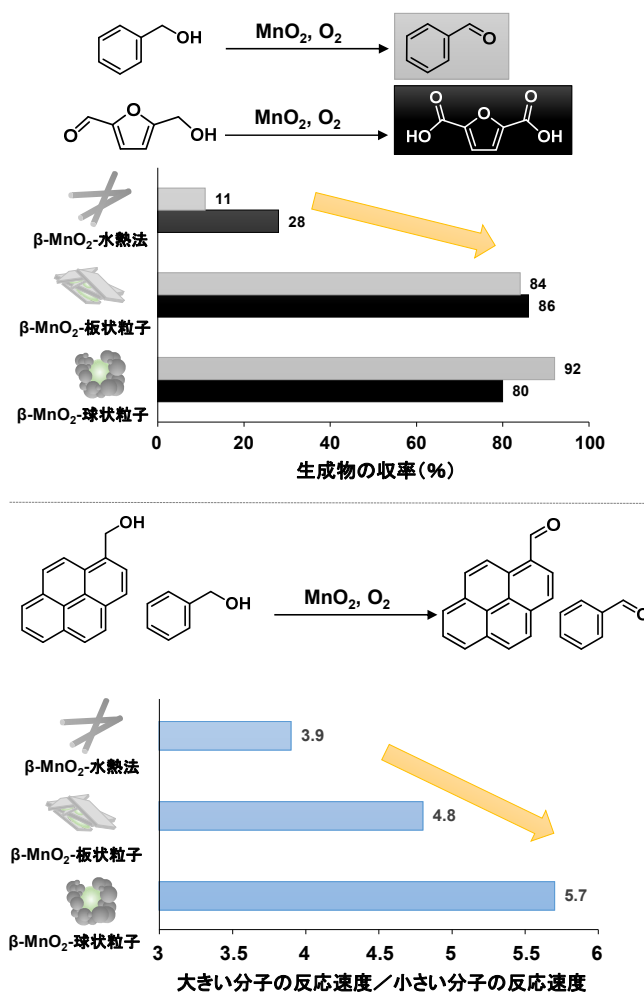


図 3. (上) 酸化反応における触媒性能の比較。(下) 大きい分子と小さい分子の酸化反応における反応速度の比較。

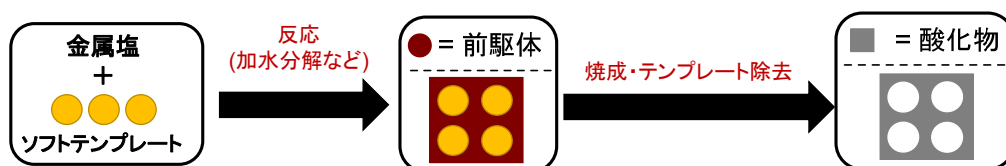
これらメソポーラス $\beta\text{-MnO}_2$ (“ $\beta\text{-MnO}_2$ -板状粒子”、“ $\beta\text{-MnO}_2$ -球状粒子”)は、5-ヒドロキシメチルフurfural (HMF) からバイオプラスチックモノマーである 2,5-フランジカルボン酸 (FDCA) への酸化反応、および芳香族アルコール類から対応するカルボニル化合物への変換反応に対して“ $\beta\text{-MnO}_2$ -水熱法”よりも優れた固体触媒として機能した (図 3 (上))。

特に、9 nm 程度の狭い細孔分布をもつ $\beta\text{-MnO}_2$ -球状粒子を用いた場合、4~10 nm 付近に幅広の細孔分布をもつ $\beta\text{-MnO}_2$ -板状粒子や細孔のない $\beta\text{-MnO}_2$ -水熱法よりも、大きなアルコール分子の酸化反応を促進することが明らかとなった (図 3 (下))。このことは $\beta\text{-MnO}_2$ -球状粒子のもつ均質なナノメートルサイズの空間が化学反応を促進する反応場として機能していることを示している。

●背景と研究の経緯

ナノメートルサイズで構造制御された材料は、その構造に由来した特異的な機能により様々な分野で注目を集めている。2～50 nm の範囲に細孔径分布をもつメソ多孔体（メソポーラス材料）は大きな細孔をもつため吸着材や触媒への応用展開だけでなく電氣的・磁氣的・光学的な特性を利用した応用への期待も高まっている。一般的には、鑄型分子を用いたテンプレート法より合成され、優れた機能をもつメソポーラス材料が数多く報告されている。

ソフトテンプレート法



ハードテンプレート法

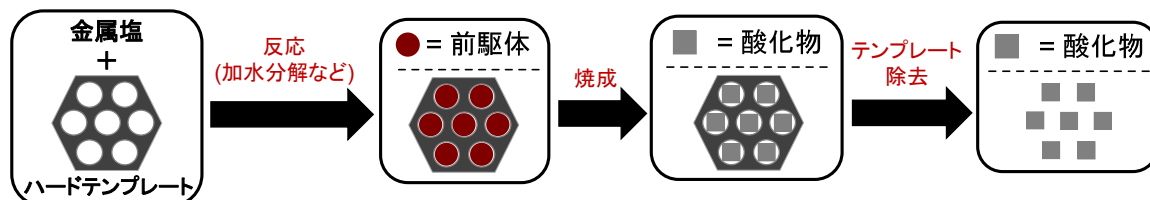


図 4. 一般的なテンプレート法によるメソ多孔体合成スキーム。

二酸化マンガンは多様な結晶構造や酸化状態をもつため、触媒・エネルギー貯蔵材料・磁性体・センサーなど幅広い用途をもつ重要な機能性酸化物材料である。 β - MnO_2 は様々な結晶構造の中で熱力学的に最も安定であるにも関わらず、他のマンガン酸化物からの変換反応に大きなエネルギーを必要とするため、高い反応温度や長い反応時間を要する水熱合成が用いられ、表面積が小さくなることが知られていた。テンプレート法を用いることで表面積の大きいメソポーラス β - MnO_2 材料を合成可能であるが、高価で特殊な試薬の使用やテンプレートの除去などを伴う多段プロセスが必要だった（図 4）。

このような研究背景のもと、簡便かつ効率的な高表面積をもつ多孔性 β - MnO_2 ナノ粒子の合成に着手した。これまで注目されていなかった前駆体が低結晶性の層状構造であること、前駆体合成時の pH と層間金属量が“結晶構造・粒子の形態・細孔構造”を決定する重要な因子であることを実験的に明らかにした。テンプレートを用いることなく大きな表面積をもつメソポーラス β - MnO_2 ナノ粒子を合成し固体触媒として利用した例はこれまでになく、今回の研究が初めての報告例となる。

●今後の展開

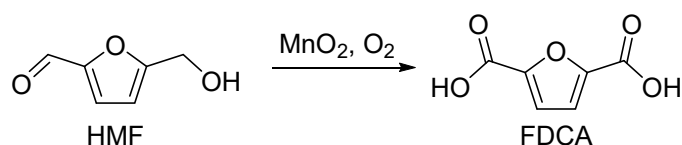
今回開発したメソポーラス β - MnO_2 ナノ粒子触媒は、バイオポリエステルのモノマー合成反応だけでなく、その特異的なナノ空間が比較的大きな分子の触媒反応に有効である。そのため、高付加価値な化成品（ファインケミカルズ）の合成反応やワンポット合成反応（用語 8）^{〔参考文献 2〕} といった液相での触媒反応や、その高い酸化力を生かした有害物質の完全酸化除去といった気相での触媒反応など、幅広い化学反応へ適用できる可能性が高い。さらに、 MnO_2 はスーパーキャパシタやリチウムイオン電池の電極材料^{〔参考文献 3〕} としても多くの研究がなされており、触媒以外の広範な応用用途展開も期待される。

今回の研究結果は MnO_2 のようなありふれた金属酸化物であってもその生成機構の本質を追求することで、機能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、層状構造前駆体の層間金属カチオンを制御し様々なチャンネル構造をもつマンガン酸化物合成にも応用することで、触媒機能の向上や様々な反応への展開だけでなく、構造特異的な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) **鋳型分子**：多孔性の固体材料を液相で調製する手法（テンプレート法）で鋳型として規則的な微細構造を作り出すために用いられる、界面活性剤（ソフトテンプレート）あるいは微粒子やゼオライト（ハードテンプレート）などのこと。テンプレートとも呼ばれる。鋳型として使用した後に、熱処理や試薬による処理で取り除く必要がある。
- (2) **ナノ粒子サイズ**：ナノメートル（nm）は 100 万分の 1 ミリメートル（mm）の大きさを有する粒子サイズ
- (3) **β -二酸化マンガン**：様々な結晶構造をもつ 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。優れた酸化力をもつため、酸化触媒として有用である。^{〔参考文献 1、2〕} 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。
- (4) **メソ多孔体**：2～50 nm（メソ孔）の範囲に細孔径分布をもつ多孔性材料のことであり、メソポーラス材料とも呼ばれる。既存のミクロ多孔体では困難とされる比較的分子サイズの大きい有機化合物の選択的反応場として期待されている。
- (5) **カルボニル化合物**： $-\text{C}(=\text{O})-$ で表される官能基をもつ有機化合物。カルボニル炭素が求核剤の攻撃を受けて付加反応を起こすため、様々な化合物合成の中間体として有用である。
- (6) **バイオマスからプラスチック原料を合成**：ここでは、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ネート

(PEF) の原料である 2,5-フランジカルボン酸 (FDCA) を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) から合成する反応のことをいう (下図)。^[参考文献 1]



- (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。
- (8) **ワンポット合成反応**：複数の反応物を同一の反応容器内で反応させ、一挙に生成物を得る合成手法。多段階合成プロセスで行う中間体生成物の単離・精製などを必要せず、消費エネルギーや試薬を最小限にとどめることができる。

【参考文献】

[1] 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 (東京工業大学プレスリリース：2019 年 1 月 8 日付け)

<https://www.titech.ac.jp/news/2019/043316.html>

[2] E. Hayashi, Y. Yamaguchi, Y. Kita, K. Kamata, M. Hara, “One-pot Aerobic Oxidative Sulfonamidation of Aromatic Thiols with Ammonia by a Dual-functional Beta-MnO₂ Nanocatalyst”, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 2095–2098.

<http://dx.doi.org/10.1039/c9cc09411c>

[3] Y. Ren, A. R. Armstrong, F. Jiao, P. G. Bruce, “Influence of size on the rate of mesoporous electrodes for lithium batteries”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 996–1004. ,

<http://dx.doi.org/10.1021/ja905488x>

【謝辞】

本成果は、JACI (新化学技術推進協会) の第 7 回新化学技術研究奨励賞と JSPS (日本学術振興会) の基盤研究 B の研究支援によって得られた。

研究開発課題名：「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」

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
准教授 鎌田 慶吾

研究開発実施場所：東京工業大学

研究開発課題名：「金属とオキソアニオンの共同作用を利用した高効率触媒反応系の開発」

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
准教授 鎌田 慶吾

研究開発実施場所：東京工業大学

研究開発期間：2018 年 4 月～2021 年 3 月

【論文情報】

掲載誌：*ACS Applied Materials & Interfaces*

論文タイトル：Template-free Synthesis of Mesoporous β -MnO₂ Nanoparticles:
Structure, Formation Mechanism, and Catalytic Properties

著者：Yui Yamaguchi, Ryusei Aono, Eri Hayashi, Keigo Kamata, Michikazu Hara

DOI：10.1021/acsami.0c08043

【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

【取材申し込み先】

東京工業大学 総務部 広報・社会連携課

Email: media@jim.titech.ac.jp

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