



Tokyo Tech



平成 30 年 7 月 9 日

報道機関各位

東京工業大学
科学技術振興機構(JST)

硫黄化合物を低温・高効率で酸化する環境型触媒を開発

ーサルファーフリー燃料ほか有用物合成に威力ー

【要点】

- 化学工業において重要な選択酸化反応では、酸素分子のみを用いた環境調和型の触媒プロセスの開発が切望
- ルテニウムを含むペロブスカイト触媒を独自手法で合成。低温・高効率で硫黄化合物を酸化、有用物の合成に成功
- スケールアップ可能で再利用が容易な固体触媒として、広範な応用に期待

【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、鎌田慶吾准教授と元素戦略研究センターの熊谷悠特任准教授、フロンティア材料研究所の大場史康教授らは、ルテニウム酸バリウム (BaRuO_3) 菱面体晶ペロブスカイト (用語 1) 触媒が、硫黄化合物のスルフィド (用語 2) から酸素分子 (O_2) のみを酸素源として有用なスルホキシドやスルホン (用語 2) を合成できることを発見した。

酸素分子のみを酸化剤とする選択酸化反応は高難度反応の一つであり、新しい固体触媒の設計と開発が切望されている。原教授らは、実験と理論計算による反応機構を検討し、 BaRuO_3 触媒中の近接する二つのルテニウムを架橋する酸素原子 (面共有酸素八面体構造、用語 3) が酸化反応に寄与し、温和な条件でも高い触媒性能が発現することを明らかにした。この研究成果は複合酸化物中の反応性の高い特異な酸素原子の活用が高効率酸化反応開発の有用な手法であることを示している。

従来の合成手法では、望みの組成と大きな表面積を併せもつペロブスカイト型酸化物触媒を合成することは困難とされていた。原教授らが独自開発したゾルゲル法 (用語 4) により、大きな表面積をもつ BaRuO_3 ナノ粒子を合成でき、温和な条件下においても高い触媒性能を発現させることに成功した。

研究成果は 2018 年 7 月 9 日 (日本時間 16 時) 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・インターフェイスズ)」オンライン速報版で公開される。

●研究成果

東工大の原教授らは、**リンゴ酸**（用語 5）を用いたゾルゲル法により得られた菱面体晶構造をもつペロブスカイト酸化物（ BaRuO_3 ）のナノ粒子が、従来の固体触媒や他のルテニウム酸化物触媒とは異なり、硫黄化合物であるスルフィドの酸化反応を極めて温和な条件で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）。固体触媒のため、反応後の触媒をろ過により容易に分離回収でき、活性や選択性に变化なく再利用できる。

X 線回折を用いた構造解析から、 BaRuO_3 は近接したルテニウムが酸素原子 3 つで架橋された面共有酸素八面体構造をもっていることがわかった（図 1 左下）。一方、他のルテニウム酸化物（ SrRuO_3 , CaRuO_3 , RuO_2 ）では、近接したルテニウムが酸素原子 1 つで架橋された頂点共有酸素八面体構造（用語 3）のみをもっている（図 1 右下）。また、ゾルゲル法で合成した BaRuO_3 は従来の合成法よりも大きい比表面積をもち、走査型電子顕微鏡を用いた BaRuO_3 の観察からも 20–50 ナノメートル（nm）程度のナノ粒子の集合体であることがわかった。

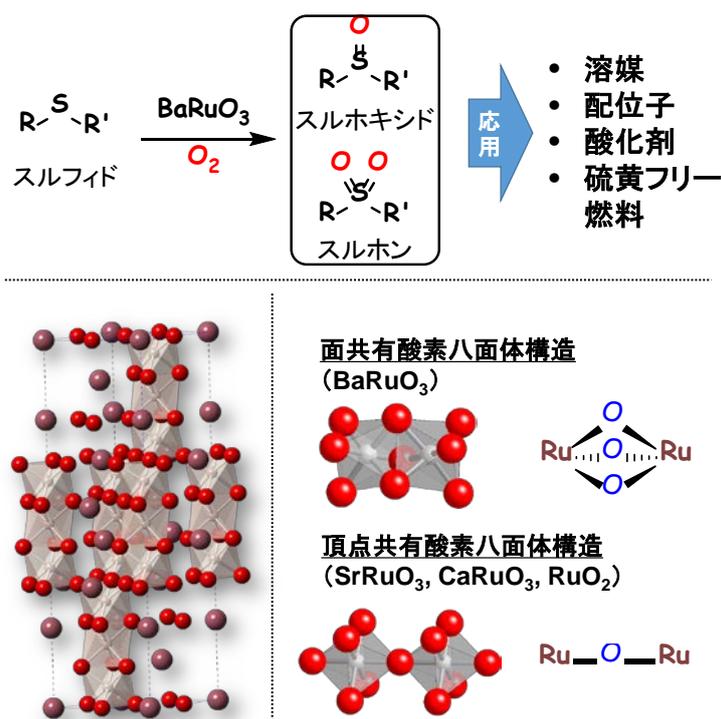
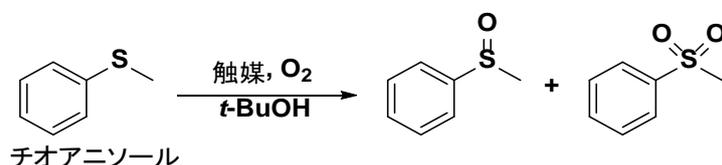


図 1（上）酸素分子のみを酸化剤とした BaRuO_3 触媒によるスルフィドの選択酸化反応。
（左下） BaRuO_3 の構造（紫色、灰色、赤色の球はそれぞれバリウム、ルテニウム、酸素原子を示している）。（右下）面共有酸素八面体構造と頂点共有酸素八面体構造の模式図。

種々の触媒を用いたチオアニソール（用語 6）の酸化反応結果を表 1 に示す。ペロブスカイト型酸化物 ARuO_3 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の中でも、面共有酸素八面体構造をもつ BaRuO_3 が最も高い活性を示した。ルテニウムの単純酸化物や原料である塩は不活性であった。また BaRuO_3 は、酸化反応に有効なマンガン系酸化物よりも表面積が小さいにも関わらず高い活性を示した。特に、 40°C という温和な条件下においてスルホキシドへの酸化反応が効率的に進行し、従来の固体触媒では高い反応温度 ($100\text{--}150^\circ\text{C}$) を必要とするのと比較してプロセスの低エネルギー化に成功した。

表 1 酸素分子のみを酸化剤としたチオアニソールの酸化反応および触媒効果比較^a



触媒	比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	収率 (%)	選択率 (%)	
			スルホキシド	スルホン
BaRuO_3	25	73	79	21
BaRuO_3^b	25	92	84	16
SrRuO_3	25	42	90	10
CaRuO_3	4	3	>99	<1
RuO_2	18	9	95	5
酢酸ルテニウム	—	3	>99	<1
MnO_2	122	23	>99	<1
なし	—	<1	—	—

^a反応条件: 触媒 (50 mg), チオアニソール (0.25 mmol), 溶媒 $t\text{-BuOH}$ (1 mL), O_2 圧力 (1 気圧), 60°C , 10 h. ^b BaRuO_3 は 40°C という温和な条件で酸化反応を効率的に促進 (反応条件: チオアニソール (0.50 mmol), $p\text{O}_2$ (1.0 MPa), 40°C , 24 h) .

詳細な反応機構の検討から、 BaRuO_3 中の酸素原子が直接スルフィドと反応して酸化反応が進行することがわかった。そこで、各ルテニウム酸化物について第一原理計算 (用語 7) を用いて結晶構造内の酸素の空孔形成エネルギー (用語 8) を算出したところ、 BaRuO_3 の面共有酸素八面体構造の酸素が最も空孔になりやすい (=反応しやすい) ことがわかった。また、金属 Ru への還元反応のエネルギー変化は BaRuO_3 が最も小さいことがわかった。これらの結果は、 BaRuO_3 中

の酸素原子が最も反応しやすく、酸素分子により再び活性な酸化状態に戻りやすいことを示しており、このような性質をもつ BaRuO_3 が本反応において従来触媒とは異なる役割を果たしていることがわかった。

BaRuO_3 の酸化触媒能は、種々の原料（基質）を用いたスルフィドの酸化反応に適用できる。芳香族および脂肪族スルフィド化合物の選択酸化反応を効率的に促進する触媒として機能し、10 種の化合物合成に適用できた。また、大きなスケールでの反応にも応用できるため、対応する生成物をグラムスケールで単離回収することができる。水素化脱硫（用語 9）が困難なジベンゾチオフェンの酸化反応では、対応するスルホンを高収率で得られることがわかった（図 2）。

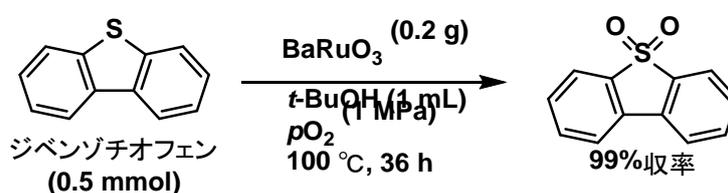


図 2 BaRuO_3 触媒によるジベンゾチオフェンの酸化反応

●背景と研究の経緯

化学プロセスの 3 割を占める選択酸化反応は、汎用化成品・プラスチックや医薬品原料などの高付加価値製品の製造において重要な反応である。毒性が高く、廃棄物を大量に副生する酸化剤を用いたプロセスとは大きく異なり、酸素分子のみを酸化剤とした選択酸化反応は最も理想的な反応である。しかしながら、反応制御において今なお多くの課題を抱えている高難度反応の一つであり、温和な条件で選択的に原料を酸化できる新しい触媒の開発が急務となっている。

スルフィドを酸化して得られるスルホキシドやスルホンは、生合成における中間体、不斉反応での配位子、酸素ドナーとして有用な有機硫黄化合物である。しかし、不活性な芳香族スルフィド類を、添加物を用いず酸素分子のみを酸化剤として選択酸化反応させる固体触媒の報告例はほとんどなかった。

このような研究背景のもと、構成元素により化学的性質を制御できるペロブスカイト型酸化物が優れた酸化触媒として機能すると考えた。原教授らが独自に開発したゾルゲル法を用いることで、従来合成法の問題点であった低い表面積・元素適用性を解決することに成功した。ペロブスカイト型酸化物は、電気化学反応、光触媒反応、高温での気相反応の触媒としては研究されているが、環境調和型反応を含む液相反応への応用研究例はほとんどなかった。 BaRuO_3 触媒は、これまでに硫黄化合物の選択酸化反応を含む液相反応における固体触媒としての利用はなく、今回の研究が初めての報告例となる。

●今後の展開

BaRuO₃触媒は、様々なスルホキンド・スルホン化合物合成に適用できる優れた固体触媒として機能し、得られた生成物は、溶媒、ファインケミカル（高付加価値の化学物質）、配位子、サルファーフリー燃料など広範な製品への応用が期待される。

今回の結果は、錯体や金属塩では合成困難な特異構造（高原子価金属からなる面共有酸素八面体構造）をもつ固体触媒の開発が重要であ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、さらなる活性向上や他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できる。

本成果は、JST（科学技術振興機構）の戦略的創造研究推進事業さきがけおよびJSPS（日本学術振興会）の基盤研究（B）によって得られた。

戦略的創造研究推進事業 さきがけ

研究領域：「革新的触媒の科学と創製」（研究総括：北川 宏 京都大学 教授）

研究課題名：「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 鎌田 慶吾

研究実施場所：東京工業大学

研究期間：平成 27 年 12 月～平成 31 年 3 月

基盤研究(B)

研究開発課題名：「セラミックス材料の構造制御に立脚した高機能選択酸化触媒の開発」

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 鎌田 慶吾

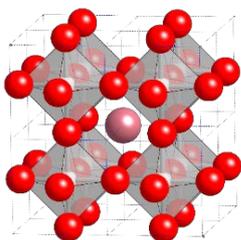
研究開発実施場所：東京工業大学

研究開発期間：平成 27 年 4 月～平成 30 年 3 月

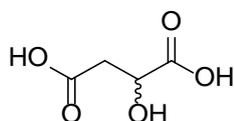
【用語説明】

- （1）ペロブスカイト：一般的にABO₃という組成式をもつ遷移金属酸化物などの結晶。元素の構成により物理・化学的性質を制御できるため、圧電体、強誘電体、磁性体、超伝導体、触媒などの分野で広く研究されている。理想的には頂点共有酸素八面体構造（用語3）のBO₆の間に12配位

のAがある立方晶構造（下図参照）をとるが、Aが大きなアルカリ土類金属イオンの場合に面共有酸素八面体構造（用語3）をもつ六方晶あるいは菱面体晶構造をとることがある。



- (2) **スルフィド、スルホキシド、スルホン**：スルフィドは-2 価の硫黄原子が2 個の有機官能基と結合した有機化合物である。スルフィドが酸化され、硫黄原子に酸素原子が1 および2 個結合したものをそれぞれスルホキシド、スルホンという。スルホキシドやスルホンは、溶媒、ファインケミカル（高付加価値の化学物質）合成の中間体、錯体触媒の配位子、酸化反応の酸素源などとして使われる。（図1 参照）
- (3) **面共有酸素八面体構造、頂点共有酸素八面体構造**：酸素原子6 個に囲まれた金属 M は、頂点と中心にそれぞれ酸素と金属を位置させた正八面体 MO_6 で表すことができる。 MO_6 八面体同士が頂点で結合したもの（金属同士が酸素原子1 個で架橋）を頂点共有酸素八面体構造、面で結合したもの（金属同士が酸素原子3 個で架橋）を面共有酸素八面体構造という。
- (4) **ゾルゲル法**：コロイドの一種であるゾルをゲル化する手順を経る、固体材料を液相で調製する手法の一つ。
- (5) **リンゴ酸**：ヒドロキシ酸の一種で、以下の構造をもつ。金属酢酸塩と反応させて得られたアモルファス前駆体を焼成することで、高い表面積をもつ多様なペロブスカイトを合成できる。



- (6) **チオアニソール**：芳香族スルフィドの一種。酸素雰囲気下において触媒を用いなくても酸化反応が進行する脂肪族スルフィドと比較して、一般的に反応性は低い。
- (7) **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。
- (8) **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。

(9) **水素化脱硫**：石油製品から不純物として含まれる硫黄を触媒の存在下で水素と反応させ、硫化水素として除去するプロセス。燃料燃焼後に生成する硫黄酸化物による大気汚染を抑制する上で重要である。

【論文情報】

掲載誌：ACS Applied Materials & Interfaces

論文タイトル：Heterogeneously Catalyzed Aerobic Oxidation of Sulfides with a BaRuO₃ Nanoperovskite

著者：Keigo Kamata, Kosei Sugahara, Yuuki Kato, Satoshi Muratsugu, Yu Kumagai, Fumiyasu Oba, Michikazu Hara

DOI：10.1021/acsami.8b05343

【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 戦略研究推進部
中村 幹

E-mail: presto@jst.go.jp

TEL: 03-3512-3531 FAX: 03-3222-2066

【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