

新規アモルファス前駆体を利用した ペロブスカイト酸化物の形態制御と触媒特性の検討

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

Morphology Control of Perovskite Oxide Catalysts Prepared
Using Novel Amorphous Precursors

Keigo Kamata

Laboratory for Materials and Structures, Institute of Innovative Research,
Tokyo Institute of Technology

ジカルボン酸であるアスパラギン酸あるいはリンゴ酸を金属分散剤として用いて調製した新規アモルファス前駆体を用いてペロブスカイト酸化物を合成し、これらを触媒として用いた有機化合物の分子状酸素 (O_2) を用いた選択酸化反応への応用について検討した。本報告中に記載した $BaRuO_3$ と $BaFeO_{3-\delta}$ は、本手法を用いることで固相法などの従来法と比較して高表面積を有するナノ粒子集合体として合成可能であることを明らかとした。菱面体晶 9R- $BaRuO_3$ ペロブスカイトが、 O_2 のみを酸化剤とした種々のスルフィドの選択酸化反応に対して優れた固体触媒として機能した。反応後に回収した触媒は、触媒活性に変化なく再利用可能であった。触媒効果、 $^{18}O_2$ を用いた同位体実験、速度論解析による反応機構の検討より、本酸化反応が Mars-van Krevelen 機構により進行していると推定された。また、高原子価鉄種を有する六方晶 6H- $BaFeO_{3-\delta}$ が O_2 のみを酸化剤とした添加剤フリーのアルカン酸化反応に対して効率的かつ再利用可能な固体触媒として機能することを見いだした。

We synthesized perovskite oxides such as $BaRuO_3$ と $BaFeO_{3-\delta}$ using novel amorphous precursors prepared with dicarboxylic acids of aspartic acid and malic acid and examined their catalytic application to selective oxidation of organic substrates with molecular oxygen (O_2) as the sole oxidant. For each material, the aggregate of nanoparticles with high surface area could be synthesized in contrast to conventional methods such as solid-state synthesis. A rhombohedral $BaRuO_3$ nanoperovskite could act as an efficient solid catalyst for the selective oxidation of various aromatic and aliphatic sulfides with O_2 as the sole oxidant. The catalyst could be recovered by simple filtration and reused several times without obvious loss of its high catalytic performance. The catalyst effect, ^{18}O -labeling experiments, and kinetic and mechanistic studies showed that substrate oxidation proceeds with oxygen species caused by the solid. In addition, hexagonal 6H- $BaFeO_{3-\delta}$ containing high valent iron species acted as an efficient and reusable solid catalyst for the aerobic oxidation of alkanes without the need for additives.

1. はじめに

石油に代表される化石資源のみならず、天然ガスやバイオマスなど近年注目されている多様な炭素資源を有用な酸化生成物に変換する選択酸化反応は工業的にも重要かつ基本的な反応の一つである。酸化剤として分子状酸素(O_2)のみを用いるプロセスの優位性にも関わらず、空気酸化の有用性や適用性は未だ限定されている。特に、 O_2 を温和な条件下で活性化でき、かつ広範な基質に適用できる固体触媒系の報告例はほとんど知られていない¹⁻³⁾。

ペロブスカイト型酸化物はその多様な構造と物理化学的性質が制御可能であるという特長から、強誘電体などははじめとする幅広い分野へ応用されている。しかしながら触媒の分野においては、特定の構造(頂点共有八面体 BO_6 をもつ La 系ペロブスカイト型酸化物)が主として研究されており、電気化学反応・光触媒反応・高温での気相反応への応用に限定されている。特に、ペロブスカイト触媒による環境調和型液相有機反応への応用研究例はほとんどない⁴⁻⁶⁾。我々はこれまでに、錯体重合法を用いて合成した六方晶 $SrMnO_3$ ペロブスカイト触媒が O_2 を用いた種々の基質の選択酸化反応に対して、優れた固体触媒として機能することを見いだしている⁷⁾。しかしながら、本合成法はステップ数の多い煩雑な手法であり、広範なアルカリ土類金属を含むペロブスカイト型酸化物合成に適用できないといった問題点がある。そこで、ペロブスカイト合成時のアモルファス前駆体生成の重要性に着目し、アミノ酸(アスパラギン酸)を用いた単純かつ効率的な新合成ルートを開発した。アスパラギン酸と金属酢酸塩を用いることで pH 調整を必要とせずアモルファス前駆体が合成可能であり、これら前駆体の低温焼成により高表面積($\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)な六方晶 $SrMnO_3$ の合成に成功し、錯体重合法で合成したものよりも優れた触媒であることを見いだしている⁸⁾。

本申請研究では、我々が独自に開発した“アミノ酸を含むジカルボン酸を金属分散剤とした新規アモルファス前駆体”を調製し、それら前駆体の中低温での熱処理による望みの組成をもつペロブスカイト酸化物材料の形態制御とこれら複合酸化物の特異構造に由来する触媒反応系の開発を目的とした。以降、ペロブスカイト酸化物である $BaRuO_3$ と $BaFeO_{3-\delta}$ について報告する (Fig. 1)。

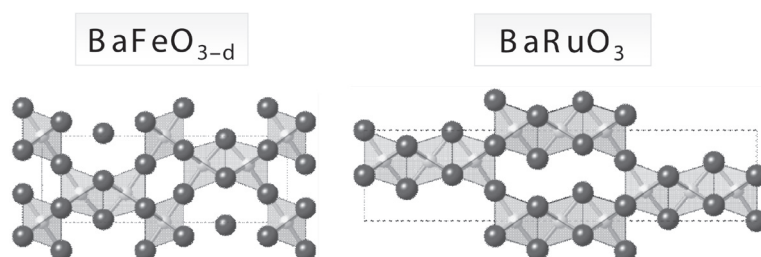


Fig 1. Structures of $BaRuO_3$ と $BaFeO_{3-\delta}$. A site cations are omitted for clarity.

2. 実験方法

2.1 触媒合成

ルテニウムを含むペロブスカイト型酸化物は、リンゴ酸を用いたゾルゲル法により合成した⁹⁾。 $Ba(OAc)_2/Ru(OAc)_n$ /リンゴ酸を蒸留水に溶解させ、蒸発乾固させ前駆体を得た。この前駆体を 550°C で焼成後、余剰の $BaCO_3$ を 0.01 M HNO_3 水溶液で処理・除去するこ

とで BaRuO₃ を得た。BaFeO_{3-δ} はアスパラギン酸を用いたゾルゲル法により合成した¹⁰⁾。触媒のキャラクタリゼーションは、XRD、元素分析、N₂ 吸着、TG-DTA、H₂-TPR、Raman、XPS、SEM、TEM により行った。

2.2 触媒反応

触媒反応は、ガラス製反応容器あるいはテフロン内筒型オートクレーブを用いて行った。詳細な反応条件は、各反応結果を示す Table あるいは Figure の脚注に示す。反応生成物の同定・定量は、GC、GC-MS、¹H 及び ¹³C NMR を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 BaRuO₃ 触媒によるスルフィドの選択酸化反応

合成した BaRuO₃ の XRD パターンは、面共有複核ユニットをもつ菱面体晶 9R-BaRuO₃ (空間群 *R-3m*) のパターンを一致した (Fig. 2)。SEM 像から、20–50 nm のナノ粒子の集合体であることがわかり、(110) 回折線より求めた結晶子径 (26 nm) と同程度であった。TEM 像より、(110) および (104) に帰属される

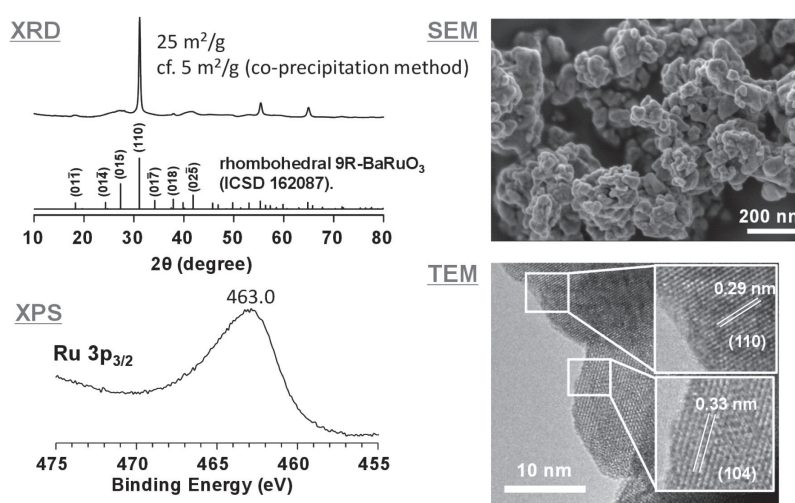


Fig 2. XRD pattern, XPS spectrum, and SEM/TEM images for BaRuO₃.

明瞭な格子縞が確認された。比表面積は 25 m²/g と従来法で合成したものよりも大きかった。元素分析から、Ba/Ru 比は 1/1 であった。Ru 3p XPS スペクトルでは、結合エネルギー 463.2 eV にルテニウム酸化物に帰属されるピークが観測された。

BaRuO₃ 触媒による種々の溶媒中でのチオアニソール(1)の酸化反応を 60°C で O₂ (1 atm) のみを酸化剤として行った (Table 1)。種々の溶媒の中で *t*-BuOH が最も効果的であり、合計収率とスルホキシド選択率はそれぞれ 73% と 79% であった。次に、*t*-BuOH 中の 1 の酸化反応における触媒効果について検討した。触媒を用いない場合、反応は進行しなかった。ARuO₃ (A = Ca, Sr, Ba) の触媒活性は A サイトの種類に依存し、BaRuO₃ が最も高活性であった。RuO₂、他の Ru 塩・ペロ

Table 1. Effect of catalysts on oxidation of thioanisole (1) with O₂.^[a]

Catalyst	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Total yield (%)	Select. (%)	
			2	3
BaRuO ₃	25	73	79	21
BaRuO ₃ ^[b]	25	92	84	16
BaRuO ₃ ^[c]	25	94	<1	>99
SrRuO ₃	25	42	90	10
CaRuO ₃	4	3	>99	<1
RuO ₂	18	9	95	5
Ru(OAc) _x	–	3	>99	<1
Ru(acac) ₃	–	1	>99	<1
SrMnO ₃	42	<1	–	–
MnO ₂	122	23	>99	<1
Without	–	<1	–	–

[a] Reaction conditions: Catalyst (50 mg), **1** (0.25 mmol), *t*-BuOH (1 mL), pO₂ (1 atm), 60°C, 10 h. Yield and selectivity were determined by GC analysis. [b] **1** (0.50 mmol), pO₂ (10 atm), 40°C, 24 h. [c] **1** (0.50 mmol), pO₂ (5 atm), 100°C, 4 h.

ブスカイト型酸化物は不活性であった。BaRuO₃の表面積はスルフィド酸化に有効なMn系酸化物の値よりも小さいにも関わらず、触媒活性は高かった。O₂圧を10 atmにすることで40°Cという温和な条件下においても反応が進行し、スルホキシド選択率が向上した。一方、反応温度を100°Cでスルホンを選択的に得ることができ、反応条件により選択性の制御が可能であった。

反応後のBaRuO₃はろ過により容易に回収でき、触媒の性能に変化なく再利用が可能であった。また、反応中に触媒を除去したところ反応は完全に停止し、金属種の溶液へのリーチングは確認されなかったことから、固体表面で反応が進行していることが明らかとなった。本触媒系は種々の芳香族および脂肪族スルフィドのスルホキシドへの選択酸化反応に適用可能であった(Fig. 3)。また、グラムスケールでの4-メトキシチオアニソールの酸化反応にも応用でき、対応スルホキシドを1.20 g (71%収率)単離回収可能であった。水素化脱硫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が高収率で得られた。

Ar雰囲気下での反応性、¹⁸O₂を用いた同位体実験、速度論解析の検討から、BaRuO₃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明らかとなった。しかしながら、各ルテニウム酸化物の反応序列はH₂-TPRから求めた還元序列と相関はなかったため、各ルテニウム酸化物について第一原理計算を用いて結晶構造内の酸素の空孔形成エネルギーを算出した。BaRuO₃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こと、また金属Ruへの還元反応のエネルギー変化はBaRuO₃が最も小さいこと、が明らかとなった。以上の結果より、BaRuO₃中の酸素原子が最も反応しやすく、O₂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BaRuO₃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と推測した。

3.2 BaFeO_{3-δ}触媒によるアルカンの選択酸化反応

アミノ法により合成したBaFeO_{3-δ}のXRDパターンは六方晶6H-BaFeO_{3-x}(空間群P6₃/mmc (No.194))のものと良い一致を示した(Fig. 4)。他の鉄系酸化物(FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃、Ba₂FeO₄)に由来する不純物相のパターンは確認されず、ICP-AESを用いたBaFeO_{3-δ}の元素分析からBa:Feのモル比が1:1であった。ヨードメトリーより求めたFe種の平均酸化数は3.8であり、BaFeO_{3-δ}におけるδの値が約0.1であることが明らかとなった。BaFeO_{3-δ}のXPS Fe 2pスペクトルでは、709.7 eVと711.6 eVにそれぞれFe³⁺およびFe⁴⁺種に帰属されるピークが確認された。

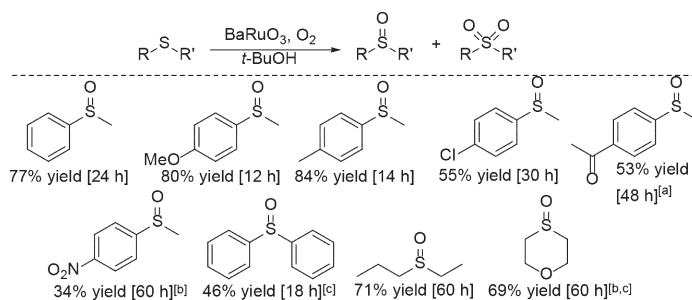


Fig 3. Substrate scope of the BaRuO₃-catalyzed oxidation of sulfides. Reaction conditions: BaRuO₃ (50 mg), sulfide (0.5 mmol), *t*-BuOH (1 mL), *p*O₂ (10 atm), 40°C. [a] 60°C. [b] 80°C. [c] BaRuO₃ (100 mg).

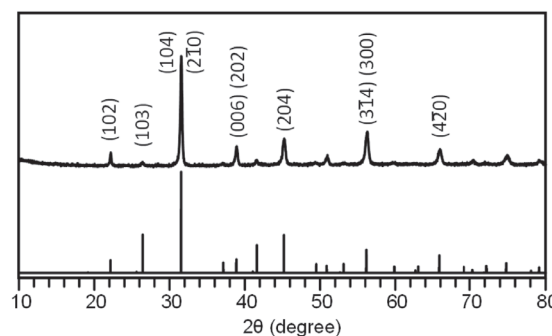


Fig 4. XRD pattern for BaFeO_{3-δ}.

BaFeO_{3-δ}の比表面積は11 m² g⁻¹であり、これまでの報告値(0.2–6.6 m² g⁻¹)よりも大きかった。BaFeO_{3-δ}のSEM像から粒子径は50–200 nm程度であった。

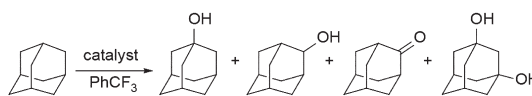
1 atmのO₂のみを酸化剤とした添加剤フリーなアダマンタンの酸化反応をトリフルオロベンゼン(PhCF₃)溶媒中に行い、種々のペロブスカイト酸化物および鉄酸化物の触媒効果について検討した(Table 2)。主に4つの生成物(1-アダマンタノール、2-アダマンタノール、2-アダマンタノンおよび1,3-アダマンタンジオール)が確認され、触媒なしの条件下では、反応は進行しなかった。種々の触媒の中でも、Fe⁴⁺を含むBaFeO_{3-δ}とSrFeO₃が高い触媒活性を示し、面共有ユニットをもつBaFeO_{3-δ}の表面積当たりの活性は、頂点共有ユニットをもつSrFeO₃の2倍程度高かった。CaFeO_{2.5}、LaFeO₃、BaFe₂O₄のようなFe³⁺/Fe²⁺を含む酸化物や単純鉄酸化物(FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃)、

Fe(OAc)₂やBa(OAc)₂などの触媒前駆体は活性を示さなかった。BaあるいはMnベースのペロブスカイト酸化物(BaBO₃ (B = Mn, Co, Ru)とAMnO₃ (A = CaとSr))を用いた場合も、酸化反応は進行しなかった。反応条件の最適化を行ったところ合計収率は67%に達し、この値は添加物フリーな不均一系の中で2番目に高かった。また、C–H結合数で標準化した3級/2級選択比(3°/2°)は29であり、金属触媒によるラジカル酸化の値と同程度であった。BaFeO₃触媒はこれまでにCH₄やCOの完全酸化、NO_x分解、および電気化学反応について研究されているが、液相での有機反応へ応用は報告されていない。添加剤を必要としないアダマンタンの空気酸化を可能とする自然界に豊富に存在する鉄酸化物ベースの固体触媒の初めての報告例である。

アダマンタンの酸化反応中にろ過により触媒を除去し、ろ液のみを酸素雰囲気下で加熱したが、反応は進行しなかった。また、ICP-AES分析から反応溶液中へのFeまたはBaの種の溶出は確認されなかったことから、本酸化反応がBaFeO_{3-δ}固体表面上で進行していることが示唆された。反応後触媒はろ過により容易に回収可能であり、回収触媒のXRDパターンにおける大きな変化はなかった。回収触媒は活性および選択性に变化なく2回再利用可能であり、BaFeO_{3-δ}の高い安定性が確認された。

本触媒系はO₂のみを酸化剤とした種々の炭化水素類の酸化反応に適用可能であった

Table 2. Catalyst effect on the oxidation of adamantane with O₂.^[a]



Catalyst	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Yield (%)	Selectivity (%)			
			1- ol	2- ol	2- one	1,3- diol
BaFeO _{3-δ}	11	29	76	7	11	6
BaFeO _{3-δ} ^[b]	11	30	82	7	6	5
BaFeO _{3-δ} ^[b,c]	11	30	79	7	7	7
BaFeO _{3-δ} ^[b,d]	11	31	77	8	7	7
SrFeO ₃	20	27	76	8	10	6
CaFeO _{2.5}	28	<1	–	–	–	–
LaFeO ₃	18	<1	–	–	–	–
BaFe ₂ O ₄	14	<1	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃	39	<1	–	–	–	–
Fe ₃ O ₄	12	<1	–	–	–	–
FeO	1	<1	–	–	–	–
BaCoO ₃	19	<1	–	–	–	–
BaMnO ₃	25	<1	–	–	–	–
SrMnO ₃	47	<1	–	–	–	–
CaMnO ₃	11	<1	–	–	–	–
BaRuO ₃	25	1	>99	–	–	–
without	–	<1	–	–	–	–

[a] Reaction conditions: catalyst (0.1 g), adamantane (0.5 mmol), PhCF₃ (1 mL), pO₂ (1 atm), 90 °C, 48 h. Yield and selectivity were determined by gas chromatography (GC) analysis. [b] Adamantane (1 mmol). [c] Reuse (1st). [d] Reuse (2nd).


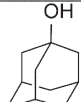


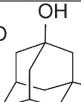




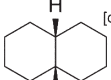




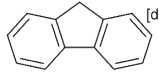

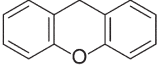

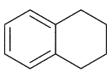


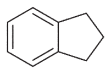


(Table 3)。アダマンタン誘導体 (1-エチルアダマンタン、1,3-ジメチルアダマンタン) の3級 C-H 結合が選択的に酸化され、対応する3級アルコール類をそれぞれ42%および31%収率で与えた。*cis*-デカロールの反応では9-デカロール (*cis/trans* = 26/74) の立体異性体混合物が得られ、9-デカリルラジカル中間体の生成と立体反転が示唆された。低収率ではあるものの、シクロオクタンの2級 C-H 結合も酸化され対応するアルコールとケトンが得られた。また、本系はアルキルアレン類の酸化にも有効であり、フルオレンとキサテンから対応するケトンがそれぞれ59%と95%収率で生成した。テトラリンとインダンでは、アルコールとケトンの混合物が得られた。

BaFeO_{3-δ} 触媒によるアダマンタン酸化反応では反応初期に誘導期が確認され、ラジカル捕捉剤 (2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール) 添加により反応の進行は完全に抑制された (Fig. 6)。Ar 雰囲気では酸化反応が進行しないことから、BaFeO_{3-δ} が量論酸化剤ではなく触媒として機能することが示唆された。芳香族炭化水素類の水素数で標準化した反応速度の対数 ($\log R_0'$) と C-H 結合解離エネルギーとの間に良い相関が確認され、フルオレンとフルオレン-*d*₁₀ との酸化反応における速度論的同位体効果 (k_H/k_D) は5.0であった。触媒効果、3°/2°比、9-デカロールの立体特異性を含むデータから、本酸化反応はラジカル機構で進行し、BaFeO_{3-δ} の高原子価鉄オキシ種による水素引き抜きが律速段階であると推測される。1 atm の ¹⁸O₂ (97 atom%) を用いたアダマンタン酸化における1-アダマンタノール中の高い ¹⁸O 含有率 (96–97%) から、本反応機構を支持するものと考えられる。

4. 結論

ジカルボン酸を金属分散剤に用いて調製したアモルファス前駆体を低温焼成することで、高表面積をもつペロブスカイト酸化物ナノ粒子を合成できた。中でも、BaRuO₃ と BaFeO_{3-δ} はスルフィドおよびアルカン類の選択酸化反応に有効な固体触媒として機能す

Table 3. Substrate scope of the BaFeO_{3-δ}-catalyzed oxidation of alkanes.^[a]

Substrate	Time (h)	Product (Yield (%))
	96	 (48)  (3)  (5)  (11)
 [b]	72	 (36)
 [c]	96	 (36)
 [c]	96	 (14) <i>cis/trans</i> = 26/74
	72	 (3)  (11)
 [d]	96	 (59)
	96	 (95)
	30	 (12)  (39)
	30	 (6)  (37)

[a] Reaction conditions: BaFeO_{3-δ} (0.2 g), alkane (1.0 mmol), PhCF₃ (1 mL), *p*O₂ (1 atma), 90 °C. [b] Ketones (6% yield). [c] Ketones (5% yield). [d] *n*-Octane (1 mL), 80 °C.

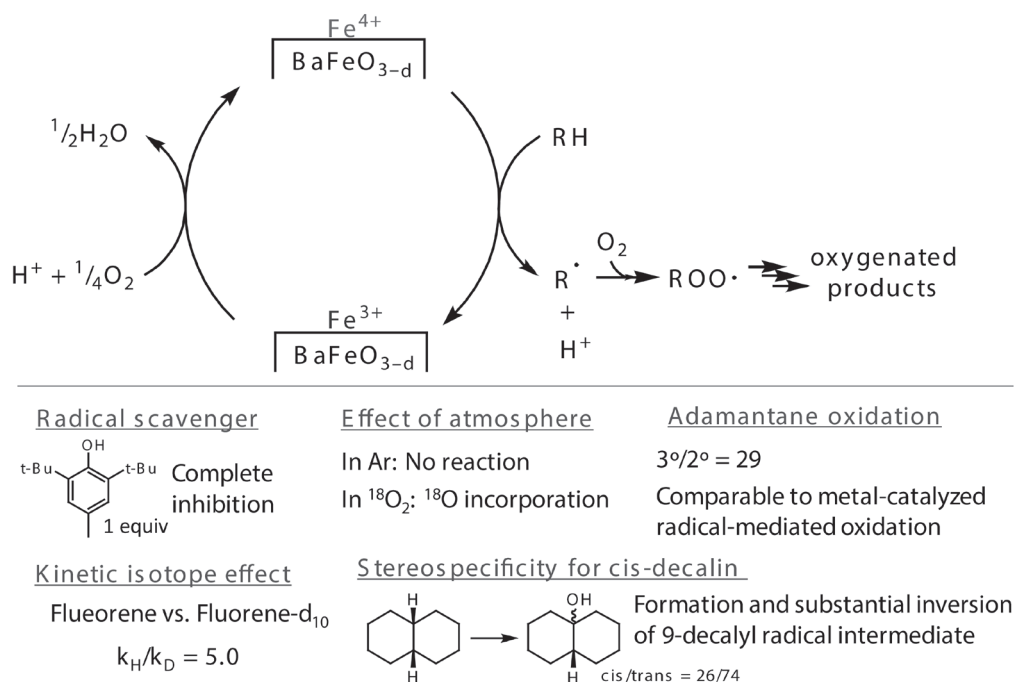


Fig 6. Proposed reaction mechanism and mechanistic studies on the aerobic oxidation of alkanes with $\text{BaFeO}_{3-\delta}$.

ることを見いだした。本手法で得られたペロブスカイト酸化物は有機合成用の触媒としてのみならず、水素発生用電極触媒としても有用であることがわかりつつある¹¹⁾。また、本研究を通して得られた酸化物の酸素欠陥形成エネルギーという新しい触媒設計指針を基に、新しい酸化物ナノ粒子触媒や反応開発にも成功しつつある^{12,13)}。今後は、これらナノ構造制御された金属酸化物による、触媒のみならず広範な材料応用が期待される。

5. 謝 辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) P. J. Smeets, J. S. Woertink, B. F. Sels, E. I. Solomon, and R. A. Schoonheydt, *Inorg. Chem.*, 49, 3573 (2010).
- 2) Q. Gao, C. Giordano, and M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 11740 (2012).
- 3) E. Roduner, W. Kaim, B. Sarkar, V. B. Urlacher, J. Pleiss, R. Glaeser, W.-D. Einicke, G. A. Sprenger, U. Beifuss, E. Klemm, C. Liebner, H. Hieronymus, S.-F. Hsu, B. Plietker, and S. Laschat, *ChemCatChem*, 5, 82 (2013).
- 4) S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, and H. Alamdari, *Chem. Rev.* 114, 10292 (2014).
- 5) J. Zhu, H. Li, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao, and J. Li, *ACS Catal.*, 4, 2917 (2014).
- 6) K. Kamata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 92, 133 (2019).

- 7) S. Kawasaki, K. Kamata, and M. Hara, *ChemCatChem*, 8, 3247 (2016).
- 8) K. Sugahara, K. Kamata, S. Muratsugu, and M. Hara, *ACS Omega*, 2, 1608 (2017).
- 9) K. Kamata, K. Sugahara, Y. Kato, S. Muratsugu, Y. Kumagai, F. Oba, and M. Hara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 23792 (2018).
- 10) S. Shibata, K. Sugahara, K. Kamata, and M. Hara, *Chem. Commun.*, 54, 6772 (2018).
- 11) Y. Sugawara, K. Kamata, and T. Yamaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2, 956 (2019).
- 12) E. Hayashi, Y. Yamaguchi, K. Kamata, N. Tsunoda, Y. Kumagai, F. Oba, and M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, 890 (2019).
- 13) E. Hayashi, Y. Yamaguchi, Y. Kita, K. Kamata, and M. Hara, *Chem. Commun.* 56, 2095 (2020).