

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Study on Nanostructure Control and Oxidation Catalysis of Manganese Dioxide
著者(和文)	林愛理
Author(English)	Eri Hayashi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11449号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鎌田 慶吾,原 亨和,北野 政明,野村 淳子,本倉 健
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11449号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	林 愛理	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	鎌田 慶吾	准教授	審査員	本倉 健	准教授
	審査員	原 亨和	教授			
		野村 淳子	准教授			
		北野 政明	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Study on Nanostructure Control and Oxidation Catalysis of Manganese Dioxide (二酸化マンガンのナノ構造制御と酸化触媒作用に関する研究)」と題し、 O_2 のみを酸化剤とした MnO_2 触媒による選択酸化反応系の開発とナノ構造制御による最適 MnO_2 構造の高機能化に関して述べたものであり、英文で書かれ、全4章より構成されている。第1章では、選択酸化反応プロセスの概要、種々の二酸化マンガンの合成と応用、また課題について説明するとともに、本研究の意義と目的について述べた。第2章では、activated MnO_2 による5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) からの2,5-フランジカルボン酸 (FDCA) 合成反応系の開発を行った。種々の遷移金属酸化物の中でも activated MnO_2 が最も高い活性を示し、弱塩基である $NaHCO_3$ を用いることで高い FDCA 収率 (>90%) が得られた。本反応系がフラン環を有する化合物の酸化およびラージスケールの FDCA 合成反応に適用可能であり、activated MnO_2 が高活性かつ再利用可能な不均一系触媒として機能することが明らかとなった。また、Ar 雰囲気下での反応を含む機構検討の結果から、本反応は Mars-van-Krevelen 機構で進行していることが示唆された。第3章では、HMF 酸化における最適 MnO_2 構造を明らかにするため、種々の結晶構造の MnO_2 の合成と DFT 計算や速度論解析を用いた反応機構の解明を行った。さらに、最適構造である β - MnO_2 のナノ構造制御による高機能化を行った。速度論解析から5-ホルミル-2-フランカルボン酸 (FFCA) から FDCA への酸化が律速段階であり、種々の MnO_2 触媒による FFCA 酸化速度の序列は H_2 -TPR から求めた初期還元速度の序列とよい相関があることが明らかとなった。FFCA の酸化に対する表面積当たりの活性は β - MnO_2 が最も高く、DFT 計算から求めた酸素欠陥生成エネルギーからも β - MnO_2 が高活性な酸化触媒として機能することが示唆された。表面積が低く十分な FDCA 収率が得られない従来の水熱合成法に代わる手法として、前駆体の低温結晶化という新しい β - MnO_2 ナノ構造制御法を開発し、高表面積をもつ β - MnO_2 (β - MnO_2 -HS) の合成に成功した。 β - MnO_2 -HS が水熱法で合成した β - MnO_2 や activated MnO_2 よりも高い触媒活性を示すことを見いだした。第4章では、 β - MnO_2 -HS によるチオール、アンモニア、 O_2 からのワンポットスルホンアミド合成反応系の開発を行った。種々の遷移金属酸化物の中でも β - MnO_2 -HS が最も高い触媒活性を示し、本反応は DMF/water 混合溶媒中で効率的に進行した。 β - MnO_2 -HS は反応溶液への Mn 種の溶出なく再利用可能な不均一系触媒として機能し、種々の芳香族およびヘテロ芳香族チオールのスルホンアミド化およびラージスケール反応に適用可能であった。反応機構の検討から、強い酸化力とルイス酸性質を併せもつ β - MnO_2 -HS が二元機能触媒として作用することで、本ワンポットスルホンアミド合成を達成したと推測した。最後に、本研究を総括した。本研究では液相酸化触媒として MnO_2 触媒の最適構造が β - MnO_2 であることを実験および理論計算の両面から明らかとし、また、新しいアプローチにより高表面積をもつ β - MnO_2 ナノ粒子の合成法を確立した。さらに、これらナノ構造制御された β - MnO_2 を用いた O_2 のみを酸化剤としたバイオマス変換および有機合成ワンポット反応の開発にも成功した。これらの成果は MnO_2 触媒のみならず複合酸化物触媒全般の高性能化を実現する上で、工学上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。