

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)	要約
Type(English)	Outline

# 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

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。選択酸化反応は酸化剤を用いて、炭化水素原料を工業的に有用な含酸素化合物に変換する重要な反応である。分子状酸素 ( $O_2$ ) は資源的に豊富、高い活性酸素量、有害な副生成物を排出しないため低環境負荷、という利点を有する最も理想的な酸化剤である。二酸化マンガ ( $MnO_2$ ) は様々な結晶構造を有しており、それら構造の違いにより異なる化学的及び物理的性質を示すということ、低コストかつ資源が豊富といったことから触媒、センサー、磁性体、電極材料など様々な用途で使用されている。特に、 $MnO_2$  の結晶構造はその物理化学的特性を決定する上で重要な役割を果たしているため、気相酸化反応や電気化学反応に対する  $MnO_2$  触媒の結晶構造依存性は広く議論されている。一方、液相選択酸化反応における最適  $MnO_2$  構造については確立されていなかった。本研究では分子状酸素を酸化剤とした  $MnO_2$  触媒による酸化反応系の開発とナノ構造制御による最適  $MnO_2$  構造の高機能化を行った。

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  $\beta$ - $MnO_2$  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  $\text{MnO}_2$  触媒による FFCA 酸化速度の序列は  $\text{H}_2$ -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  $\beta\text{-MnO}_2$  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  $\beta\text{-MnO}_2$  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  $\beta\text{-MnO}_2$  ナノ構造制御法を開発し、高表面積をもつ  $\beta\text{-MnO}_2$  ( $\beta\text{-MnO}_2\text{-HS}$ ) の合成に成功した。 $\beta\text{-MnO}_2\text{-HS}$  が水熱法で合成した  $\beta\text{-MnO}_2$  や activated  $\text{MnO}_2$  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、 $\beta\text{-MnO}_2\text{-HS}$  によるチオール、アンモニア、 $\text{O}_2$  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  $\beta\text{-MnO}_2\text{-HS}$  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。 $\beta\text{-MnO}_2\text{-HS}$  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  $\beta\text{-MnO}_2\text{-HS}$  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  $\text{MnO}_2$  触媒の最適構造が  $\beta\text{-MnO}_2$  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  $\beta\text{-MnO}_2$  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  $\beta\text{-MnO}_2$  を用いた  $\text{O}_2$  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。