

# β-二酸化マンガンナノ粒子の合成 と触媒反応への応用

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

2019年11月19日

## 本日の資料内容

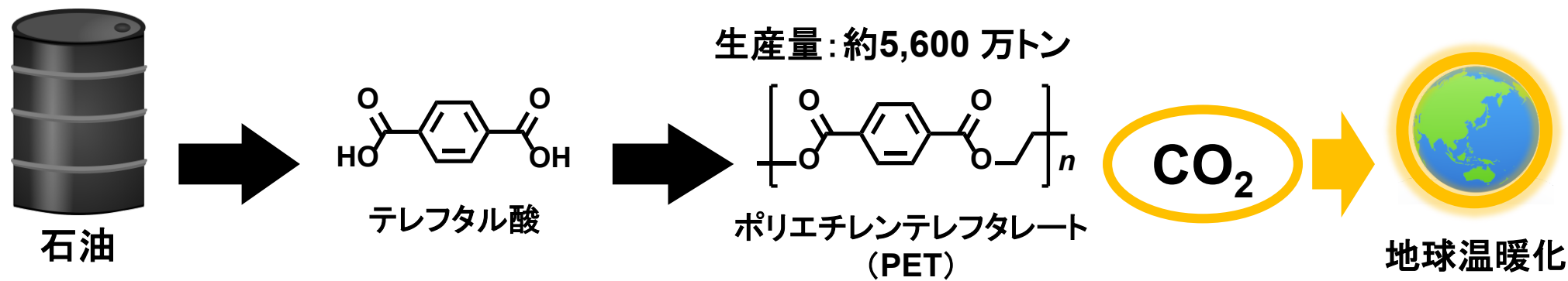
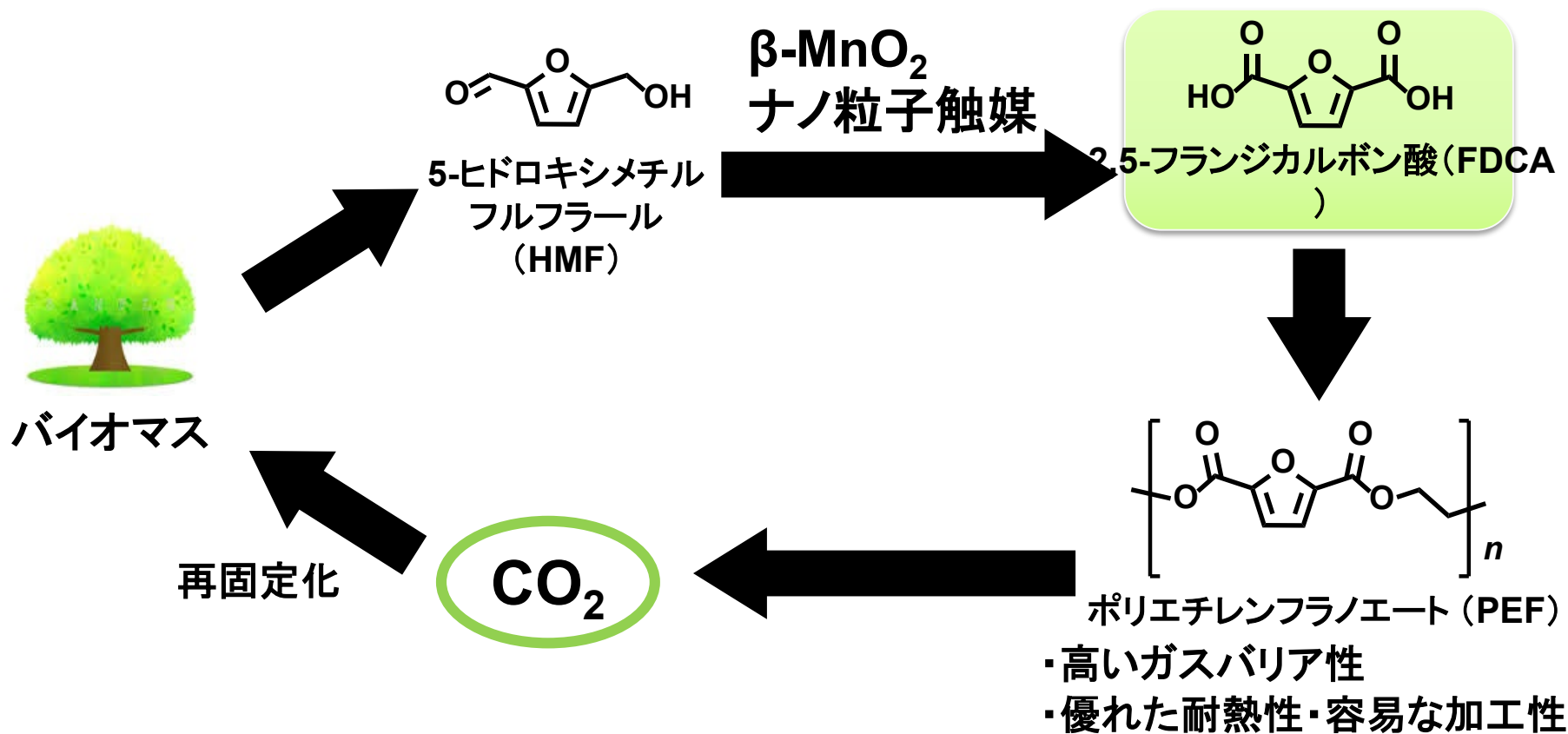
1. 発明の有用性について
2. 技術の内容について
3. その他

# 本日の資料内容

1. 発明の有用性について
2. 技術の内容について
3. その他

# 本願発明のメリット①

“100%”生物由来のプラスチックによるCO<sub>2</sub>排出量削減に貢献

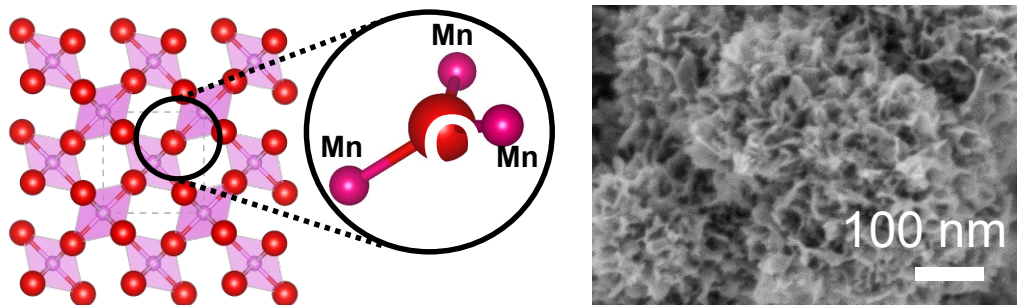


# 本願発明のメリット②

これまで注目されていなかった“ $\beta\text{-MnO}_2$ ”による新機能の開拓

## $\beta\text{-MnO}_2$ ナノ粒子

最も低い酸素の空孔形成エネルギー



## 特長

- 簡便な合成法 (混ぜて焼くだけ!)  
→ 大量合成などへの対応可能
- 表面積・細孔サイズの制御  
→ 要求性能に対してテーラーメイド



電極材料



スーパーキャパシタ



触媒



センサー

# JST 先端的低炭素化技術開発 (ALCA) プロジェクトとの連携技術

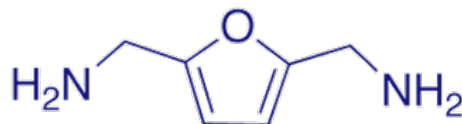
目的: アルドヘキソースからHMF、FDCA、AMFを生産する実用技術の確立

## 商用生産技術の確立(前ALCA課題の発展)

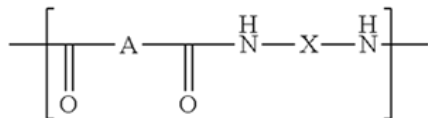


## 生産プロセスの構築(新規挑戦)

2,5-ビス(アミノメチル)フラン

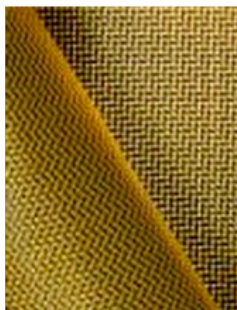


AMF



ポリアミド・アラミド

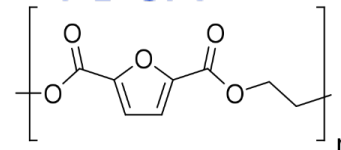
推定市場規模 > 630万トン/年  
推定価格: \$ 2.2~6.7/kg



2,5-フランジカルボン酸



FDCA



PEF: PET代替・高ガスバリアー素材

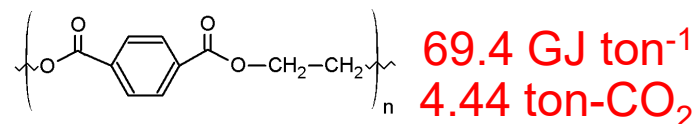
CO<sub>2</sub>削減効果  
2億1,500万トン/年(0.78%)



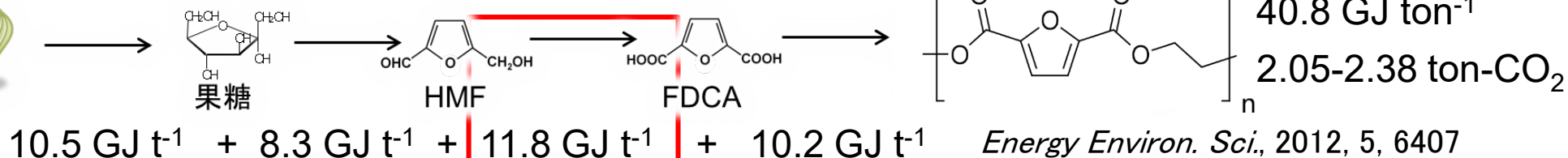
# 温室効果ガス削減効果とシナリオ —製造に伴うCO<sub>2</sub>の削減—

## PET

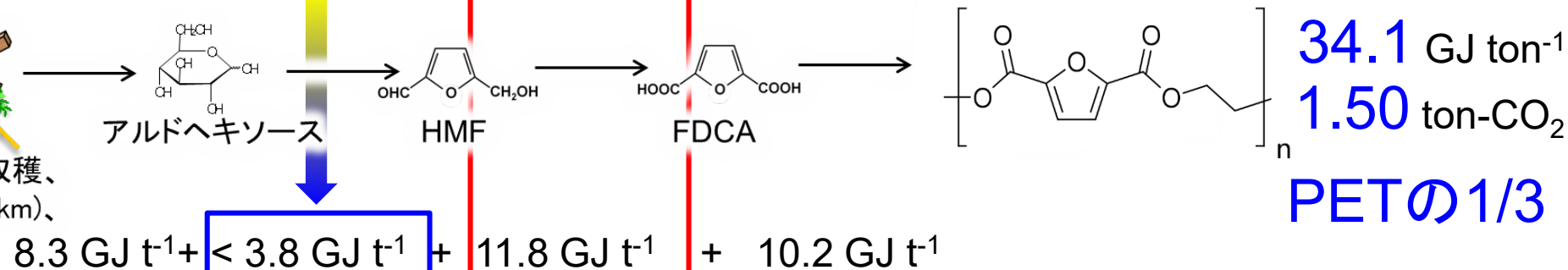
2014年  
CO<sub>2</sub>排出量: 2億1,500万トン  
CO<sub>2</sub>排出総量の0.78%



PET



栽培、収穫、  
輸送(6 km)、  
糖化

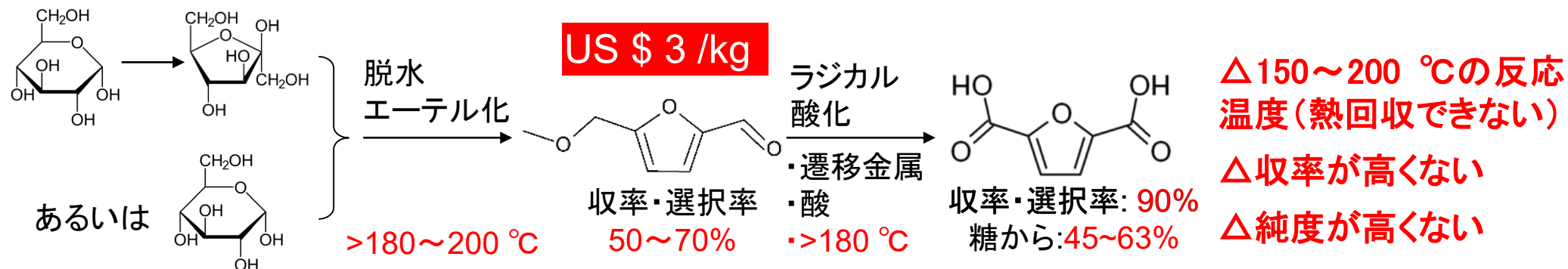


ALCA別成果 既存酸化プロセス

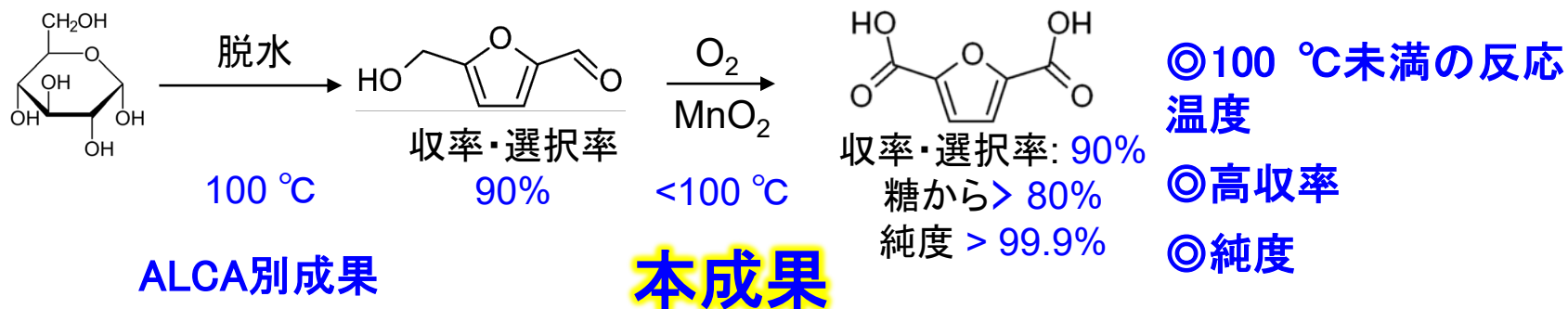
PETの1/3

# 研究の国際的位置

## Avantiumプロセス



## ALCA成果プロセス





# 従来技術に対する特徴比較①

貴金属を使用しない触媒 → 資源が豊富であり、低コストである

Catalyst	Additive (equiv.)	Solvent	Temp. (K)	O <sub>2</sub> (MPa)	Time (h)	FDCA yield (%)	Ref.
MnO <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub> (2)	water	373	1	24	91	this work
1.5CuO-MnO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	—	water	403	2	12	99	(a)
Ni-MnO <sub>x</sub>	NaHCO <sub>3</sub> (4)	water	373	0.8	28	94	(b)
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	MeCN	373	TBHP	5	85	(c)
MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	KHCO <sub>3</sub> (4)	water	348+383	2	15+6	91	(d)
Li <sub>2</sub> CoMn <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	NaBr (0.033)	AcOH	423	5.5	8	80	(e)
Mn <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> O <sub>x</sub>	NaOH (4)	water	363	0.8	24	30	(f)

(a) *Green Chem.* 2018, 20, 3921–3926. (b) *Catal. Sci. Technol.* 2018, 8, 2299–2303. (c) *Catal. Today*, 2018, 309, 119–125. (d) *Green Chem.* 2017, 19, 996–1004. (e) *Catal. Commun.* 2015, 58, 179–182. (f) *Appl. Catal., B* 2016, 180, 751–757.

従来貴金属フリー触媒と比較して…

- 温和な条件下で高いFDCA収率
- 特殊な酸化剤や有機溶媒の不使用
- 塩基やラジカル開始剤の添加が不必要

# 従来技術に対する特徴比較②

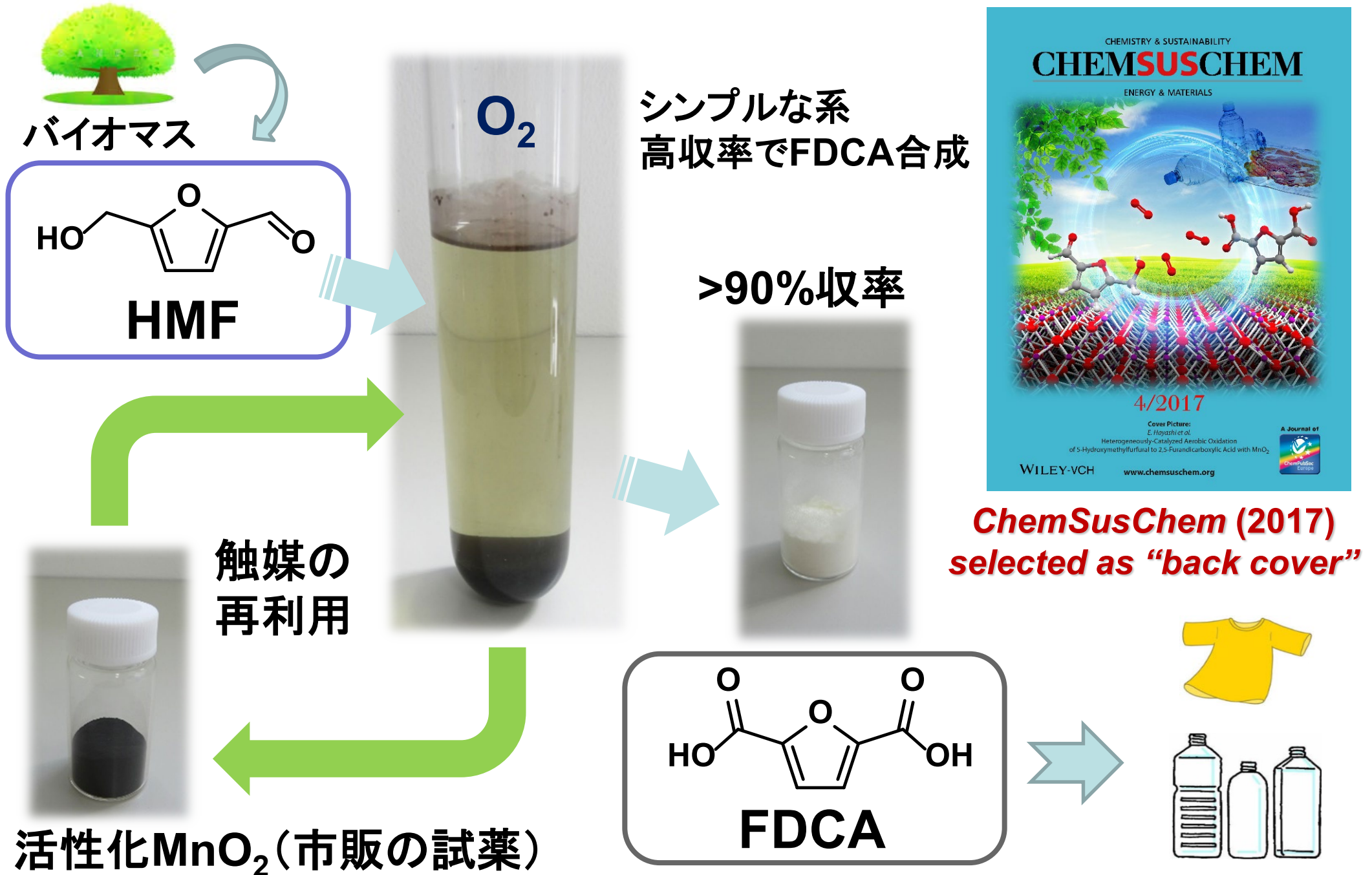
Method	Reagent	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Comment	Ref.
amorphous precursor method	NaMnO <sub>4</sub> , MnSO <sub>4</sub>	80-120	–	This work
hydrothermal method (433 K, 12 h)	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	16	–	(a)
hydrothermal method (413 K, 12 h)	MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	194 (20)	low reproducibility	(b)
precursor calcination at 623 K for 4 h	KMnO <sub>4</sub> , MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Precursor)	85	low crystalline	(c)
chemical reaction	KMnO <sub>4</sub> + mannitol	200	mesoporous	(d)
soft template method	MnNO <sub>3</sub> , CTAB, SDS	195 <sup>a</sup>	mesoporous	(e)
MnCO <sub>3</sub> nanoplate calcination under O <sub>2</sub> at 673 K for 2 h	Mn(OAc) <sub>2</sub> , sodium oleate, oleylamine (MnCO <sub>3</sub> nanoplate)	97	mesoporous	(f)
hard template method	MnNO <sub>3</sub> , SBA-15	68	mesoporous	(g)

(a) *Chem. Eng. J.* 2017, 322, 525; (b) *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 300; (c) *Catal. Commun.* 2009, 10, 1844; (d) *J. Power Sources*, 2014, 270, 411; (e) *J. Photochem. Photobiol., A* 2017, 343, 1; (f) *RSC Adv.* 2016, 6, 26535; (g) *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 996.

従来合成法と  
比較して...

- 再現性よく高い表面積を実現“混ぜて焼くだけ!”
- 特殊な試薬を用いた多段プロセスが不必要
- 原料からの収率は、ほぼ100%(金属ロスなし)

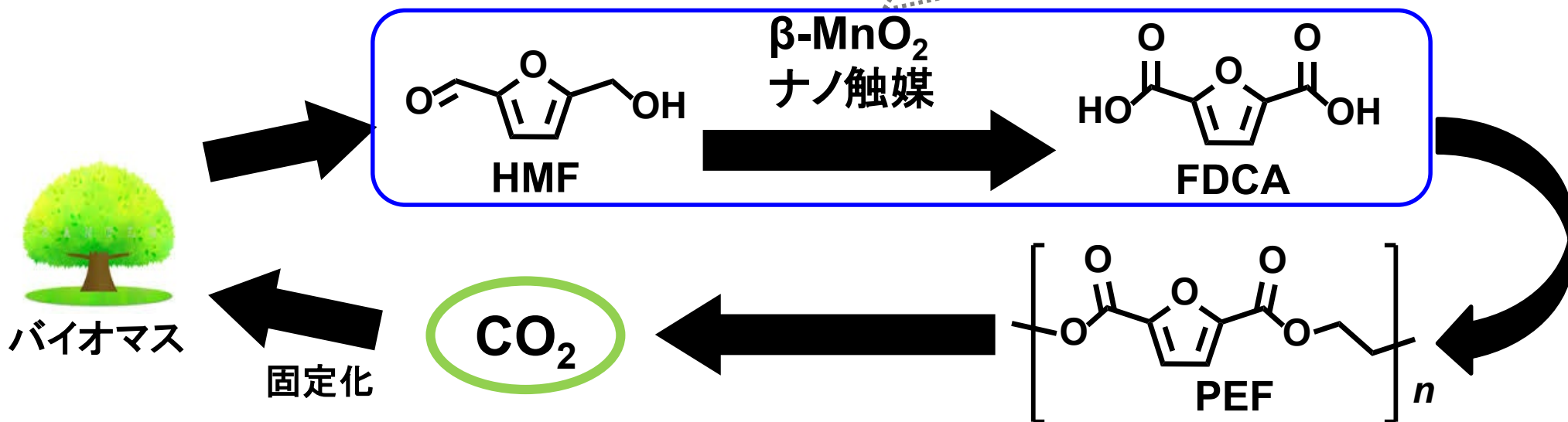
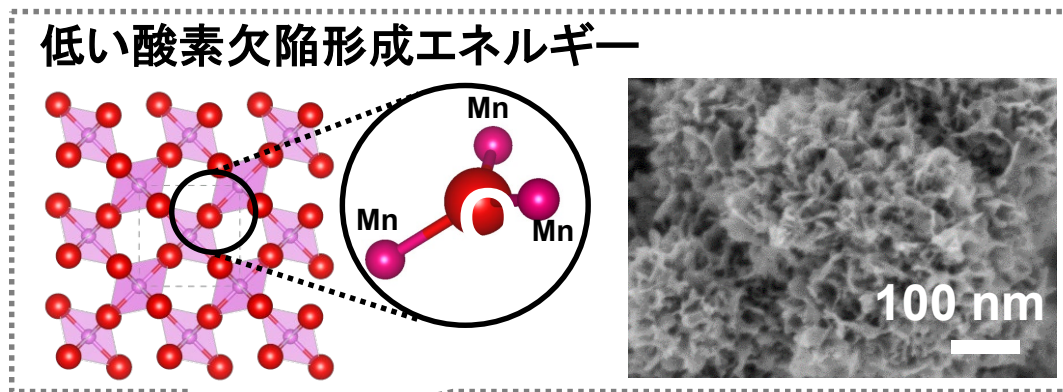
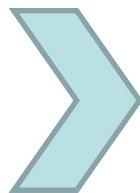
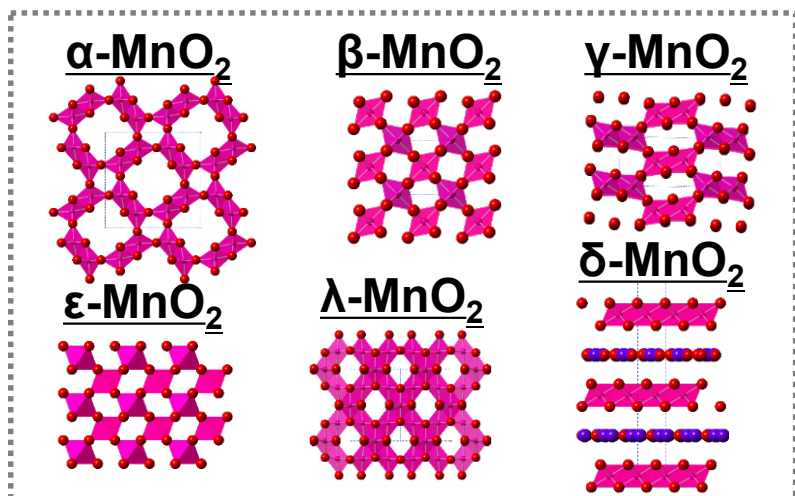
# 本発明の基盤となった技術の概要



# 本発明に関する技術の概要

理論計算から最適構造を予測

高表面積  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  の  
新しい合成法を開拓



高表面積化による  
飛躍的な触媒性能の向上

- ・高いガスバリア性
- ・優れた耐熱性・容易な加工性

*J. Am. Chem. Soc.* (2019)

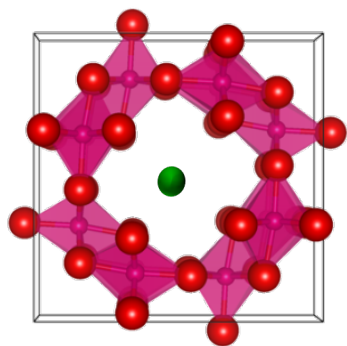
## 本日の資料内容

1. 発明の有用性について
2. 技術の内容について
3. その他

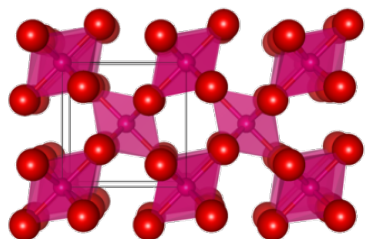
# MnO<sub>2</sub>の結晶構造と応用

## MnO<sub>2</sub>

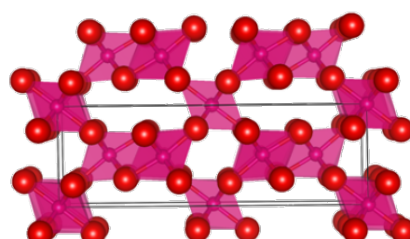
- ◎ 低コストかつ資源が豊富
- ◎ 構造の違いにより異なる物理的及び化学的性質



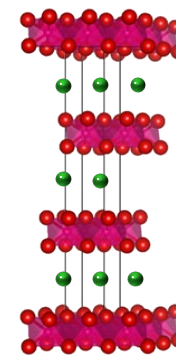
α-MnO<sub>2</sub>



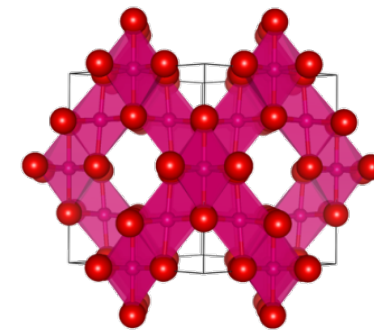
β-MnO<sub>2</sub>



γ-MnO<sub>2</sub>



δ-MnO<sub>2</sub>



λ-MnO<sub>2</sub>

## MnO<sub>2</sub>の用途



電極材料



スーパーキャパシタ



触媒



センサー

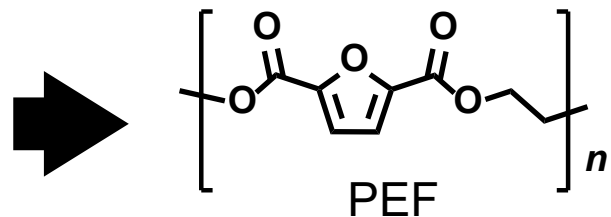
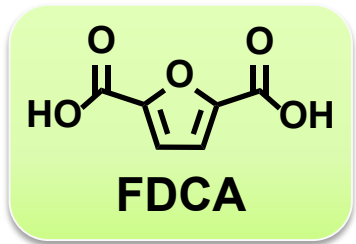
**MnO<sub>2</sub> は様々な分野に応用**

# FDCAの有用性と合成

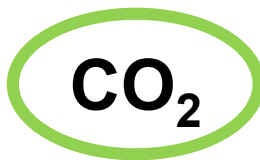
## FDCAの有用性



バイオマス



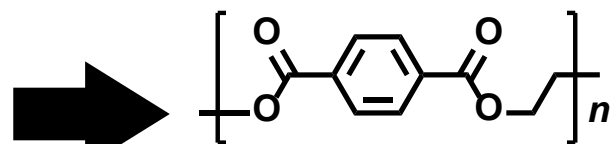
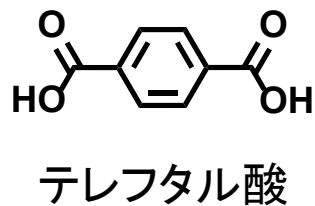
- ・高いガスバリア性
- ・優れた耐熱性・容易な加工性



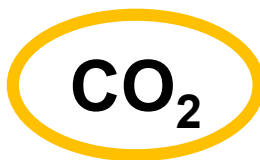
再固定化



石油



生産量: 5,600 万トン  
(2013年)



地球温暖化

## FDCA合成のための触媒

### 担持貴金属触媒

○ 高いFDCA収率

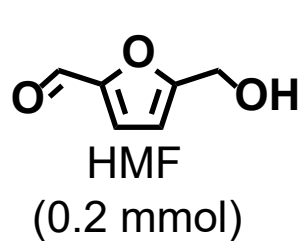
- × 過剰量の強塩基の使用
- × 金属種が容易に溶出

### 非貴金属触媒

- × 低いFDCA収率
- × 厳しい反応条件
- × 特殊な酸化剤や有機溶媒の使用

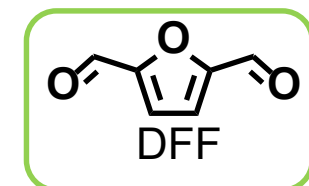
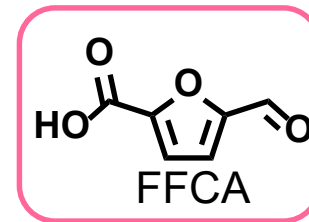
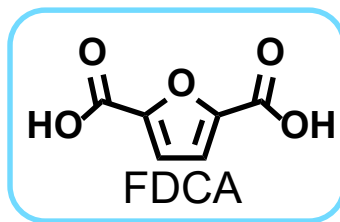
シンプルかつ効果的なFDCA合成反応系の開発が必要

# 触媒効果

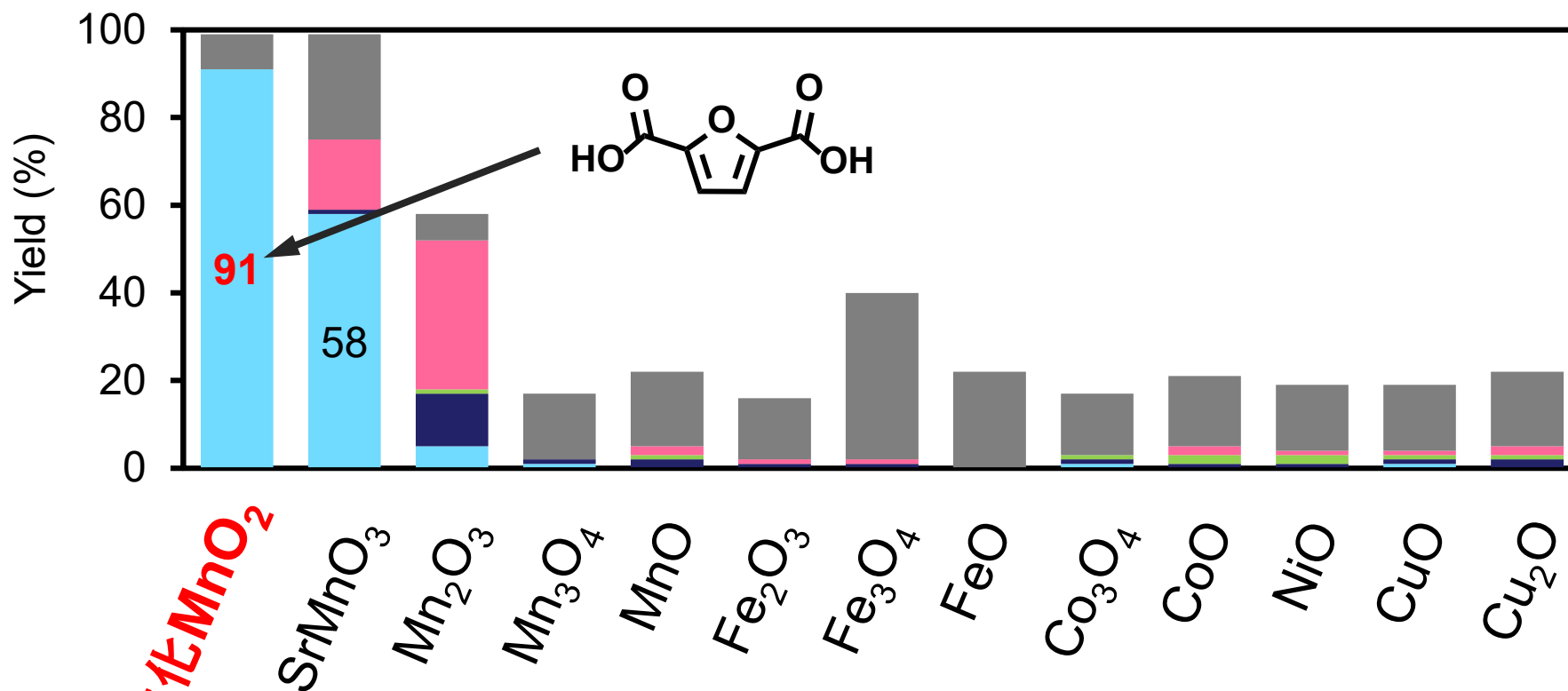


Catalyst (0.1 g),  
NaHCO<sub>3</sub> (0.6 mmol)

H<sub>2</sub>O (5 mL), 100°C,  
pO<sub>2</sub> (1 MPa), 24 h



その他

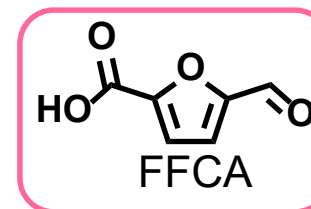
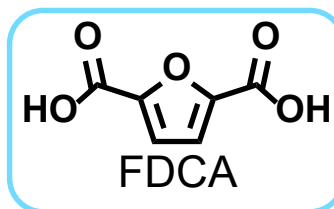
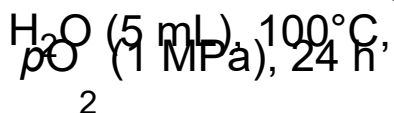
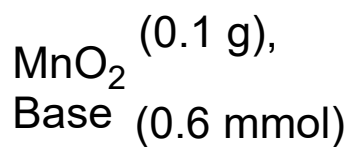
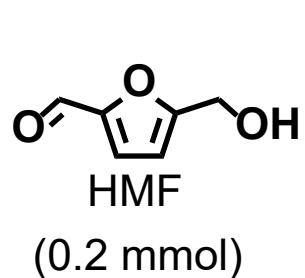


活性化MnO<sub>2</sub>

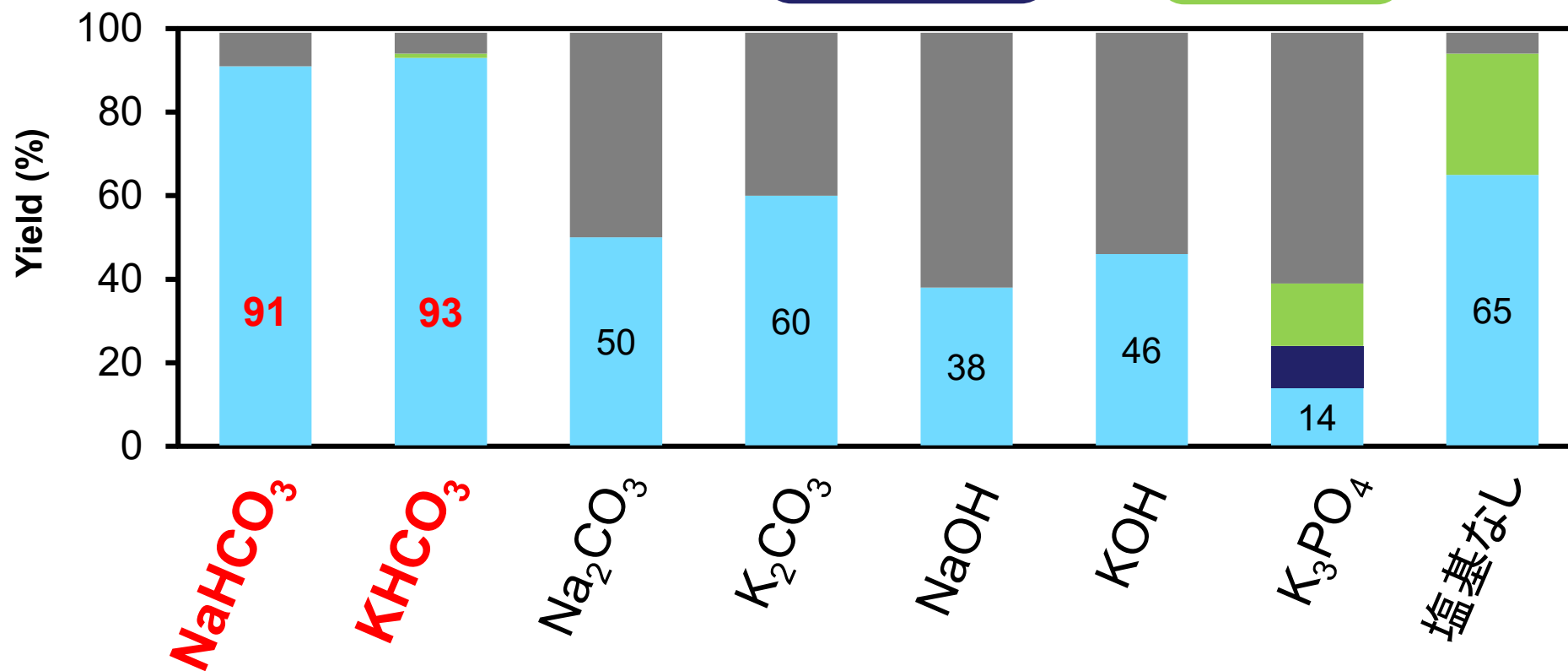
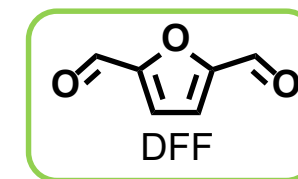
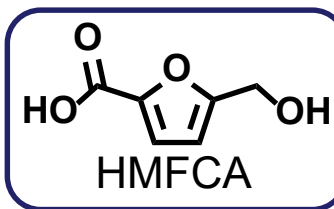
MnO<sub>2</sub>はFDCA合成に最も高活性



# 塩基効果



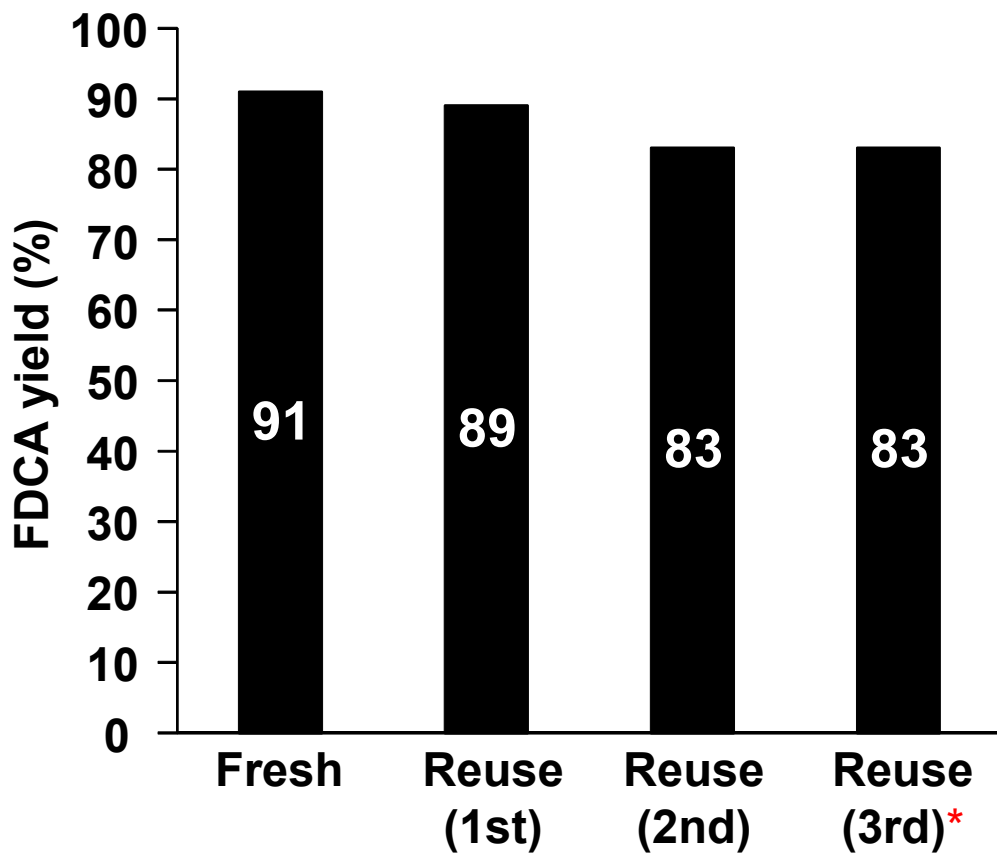
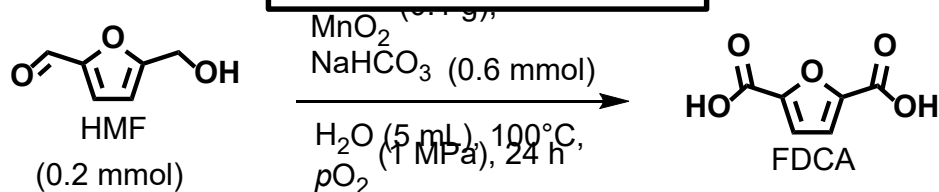
その他



炭酸水素塩はFDCA合成を促進

# 触媒の再利用・大スケールでの合成反応

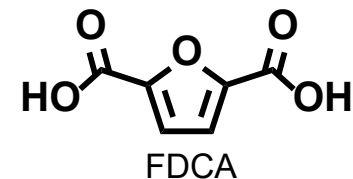
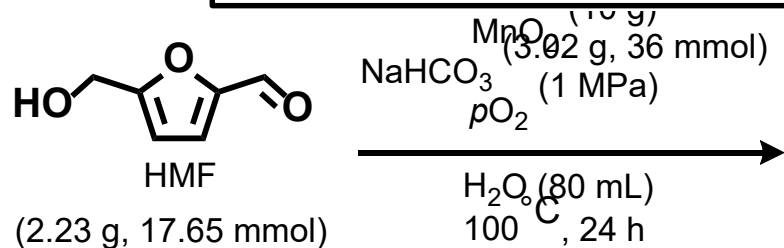
## 触媒の再利用



\*反応後300°C, 1 h焼成

**MnO<sub>2</sub>は再利用可能**

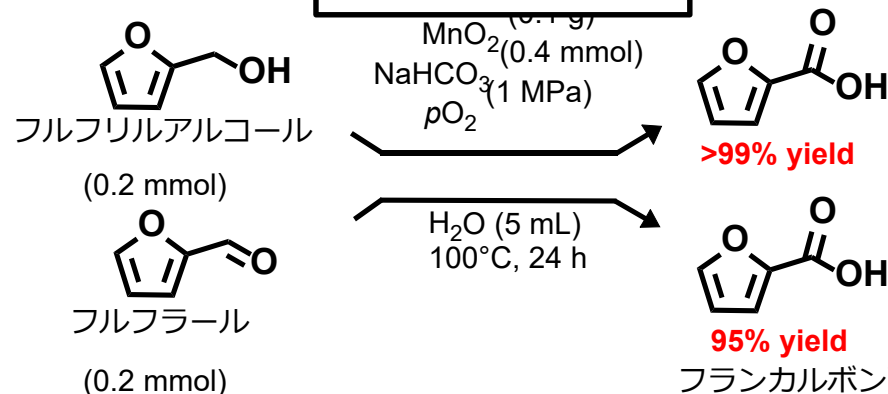
## ラージスケール反応



(2.36 g, 86% isolated yield)

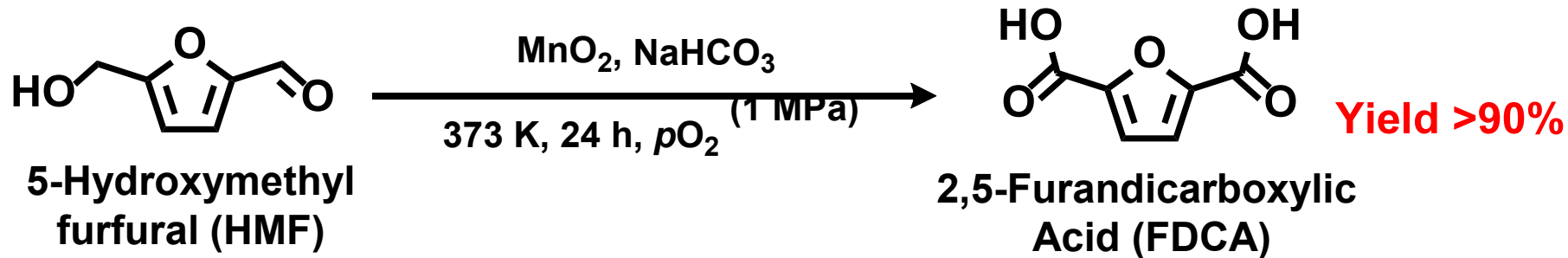


## 基質適応性



**フラン環を有する化合物  
大スケール反応にも適応可能**

# 活性化MnO<sub>2</sub>触媒のまとめ

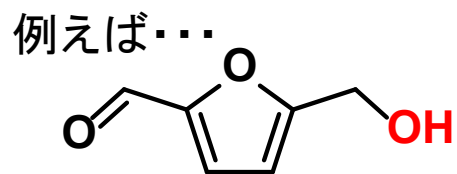


- ・高いFDCA収率
- ・金属種の溶出なく再利用可能
- ・他のバイオマス由来化合物、ラージスケール反応へ適用可能

詳細な反応メカニズム、活性と構造の相関は不明

“最適構造の予測”と“微粒子合成法”の確立により、  
高機能触媒の開発が可能に！

# 活性化MnO<sub>2</sub>触媒の反応機構

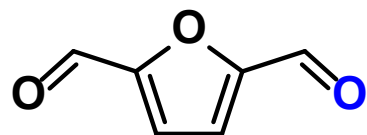


基質

MnO<sub>2</sub>  
(活性)

Step1  
遅い

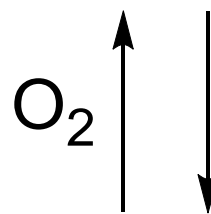
Step2  
速やかに  
再酸化



生成物

MnO<sub>2-δ</sub>

O<sub>2</sub>



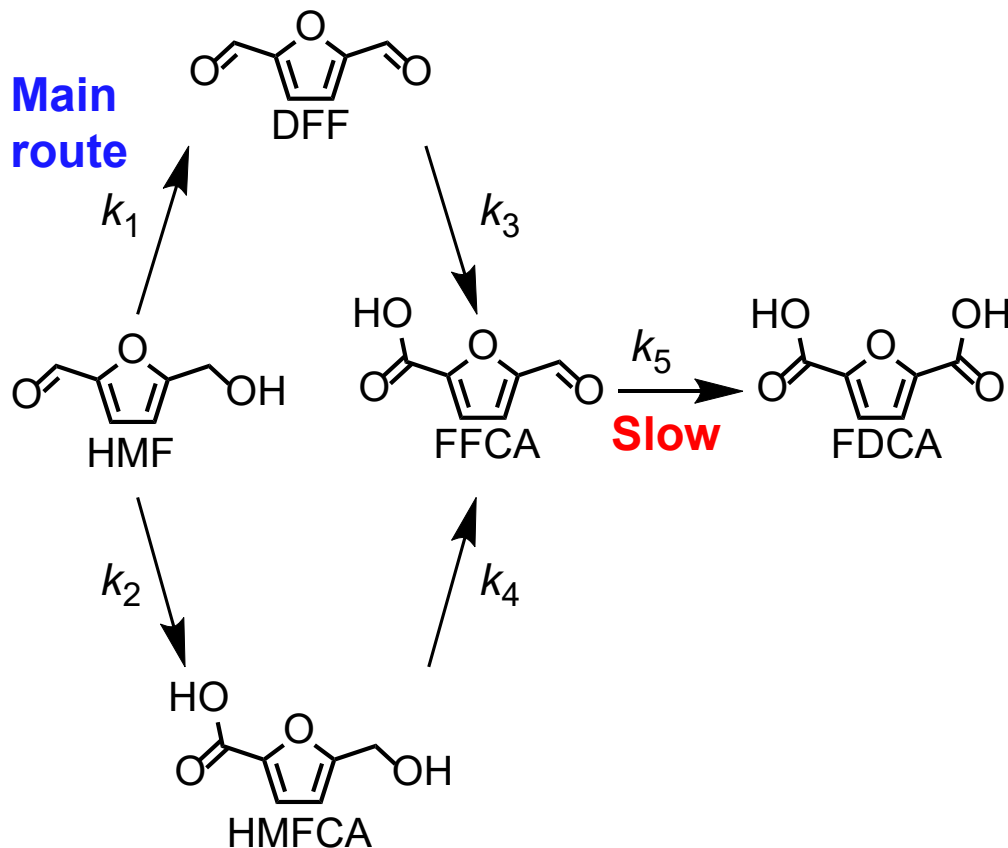
MnOOH (不活性)

MnO<sub>2</sub>構造内の酸素が反応に寄与

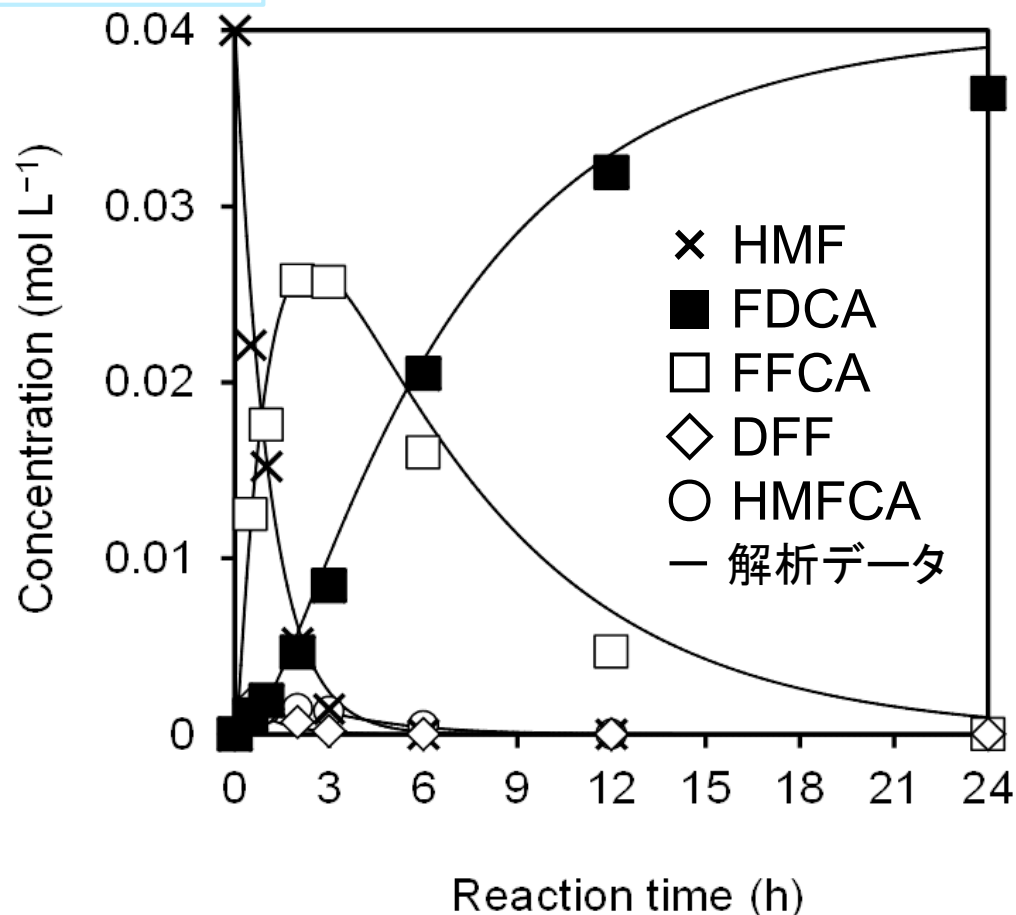
→ 結晶構造内の酸素原子の反応性を予測する必要あり

# 反応速度の解析結果

## HMF酸化の反応経路



## 速度論解析



$$k_1 = 2.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad k_2 = 2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

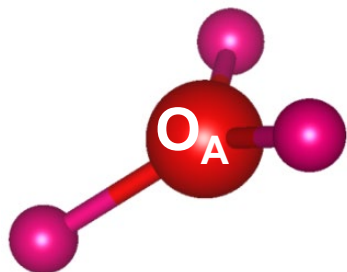
$$k_3 = 4.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \quad k_4 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad k_5 = 4.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

**FFCAからFDCAへの酸化が最も遅いステップ**

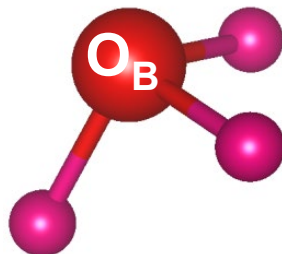
# MnO<sub>2</sub>の酸素欠陥生成エネルギー

計算方法: VASP-PAW法-SCAN meta-GGA

平面配位酸素



歪んだ配位酸素



## 酸素欠陥生成反応



α-MnO<sub>2</sub>

O<sub>A</sub>(3.95 eV, 50%)  
O<sub>B</sub>(3.25 eV, 50%)

β-MnO<sub>2</sub>

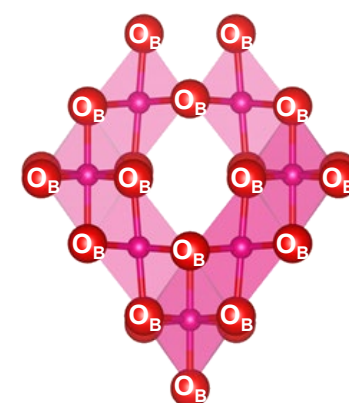
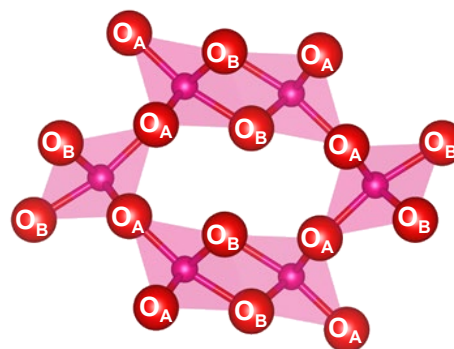
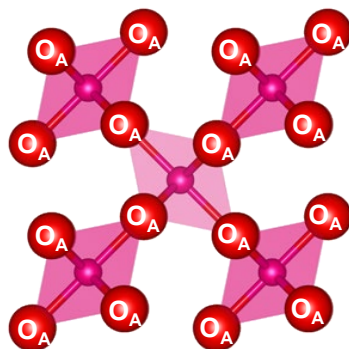
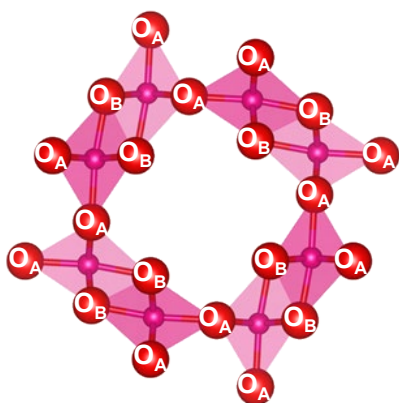
O<sub>A</sub>(**3.25 eV, 100%**)

γ-MnO<sub>2</sub>

O<sub>A</sub>(3.84 eV, 50%)  
O<sub>B</sub>(3.15 eV, 50%)

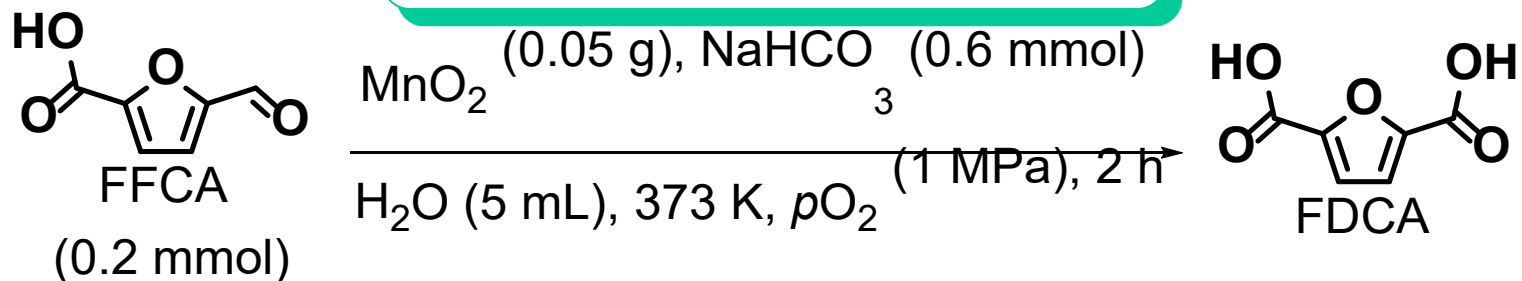
λ-MnO<sub>2</sub>

O<sub>B</sub>(3.44 eV, 100%)



酸素欠陥生成エネルギー:  $\beta < \lambda < \alpha \approx \gamma$   
FFCA反応速度:  $\beta > \lambda > \alpha \approx \gamma$

# FFCA酸化反応

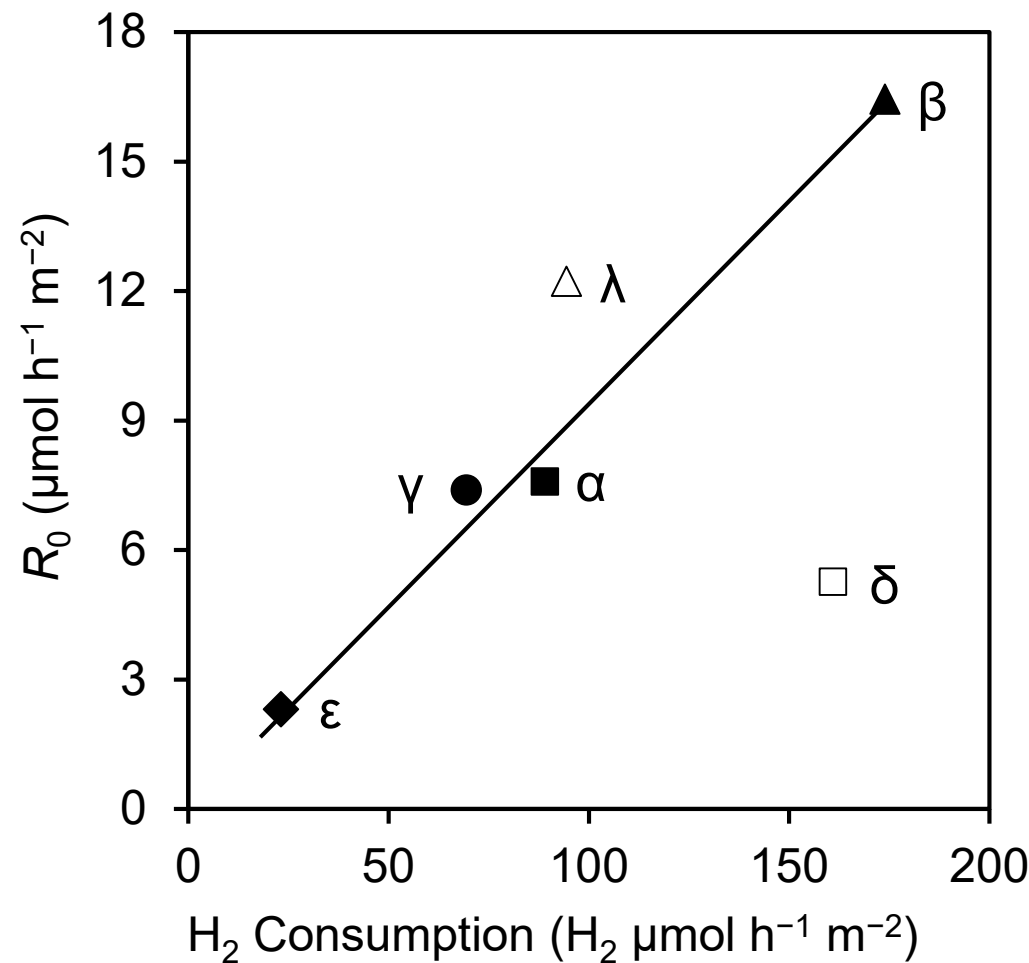
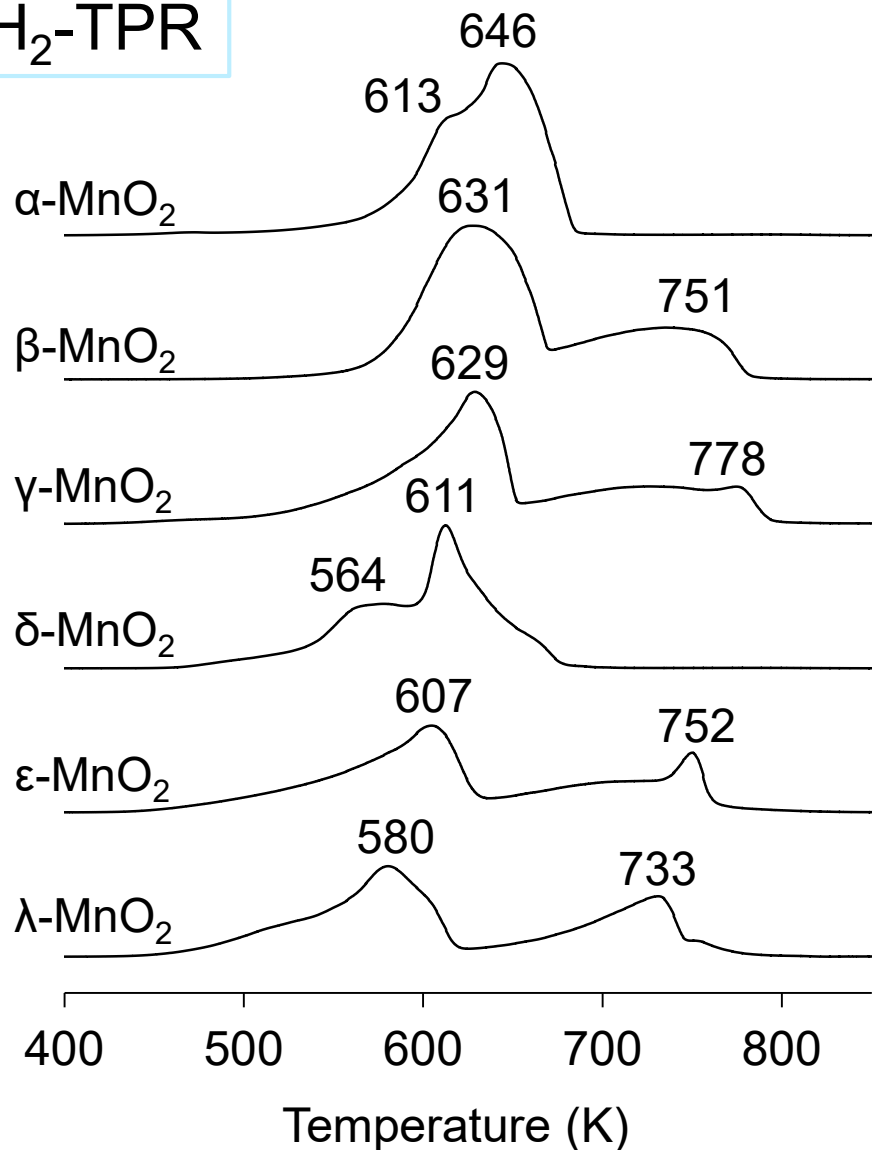


Catalyst	Conv. (%)	FDCA yield (%)	Reaction rate ( $\mu\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2}$ )
activated $\text{MnO}_2$	30	34	5.6
$\alpha$ - $\text{MnO}_2$	8	12	7.6
$\beta$ - $\text{MnO}_2$	7	12	16.4
$\gamma$ - $\text{MnO}_2$	10	14	7.4
$\delta$ - $\text{MnO}_2$	6	9	5.3
$\epsilon$ - $\text{MnO}_2$	16	21	2.3
$\lambda$ - $\text{MnO}_2$	47	50	12.2

**$\beta$ - $\text{MnO}_2$ で最も速いFFCA酸化速度**

# FFCA酸化速度と還元速度の相関性

H<sub>2</sub>-TPR

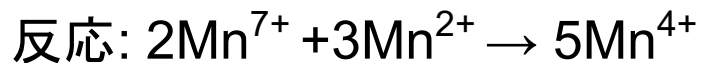


**FFCA酸化速度 ∝ 初期還元速度**



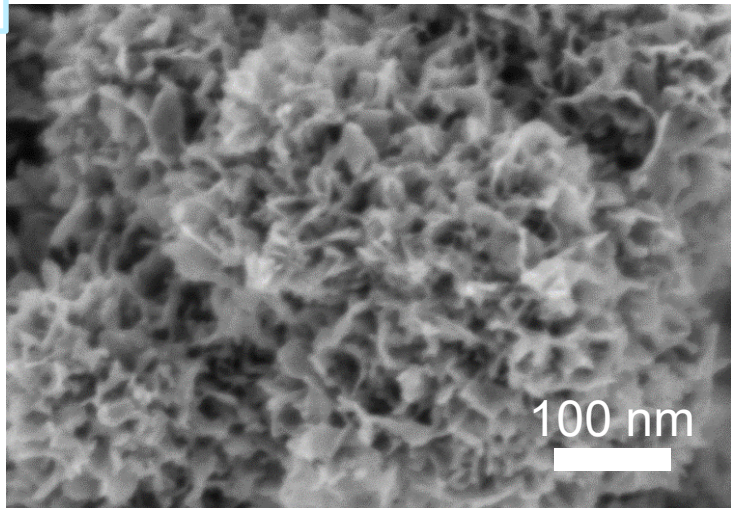
# 高表面積β-MnO<sub>2</sub>の合成

## 高表面積β-MnO<sub>2</sub> (β-MnO<sub>2</sub>-HS)の合成

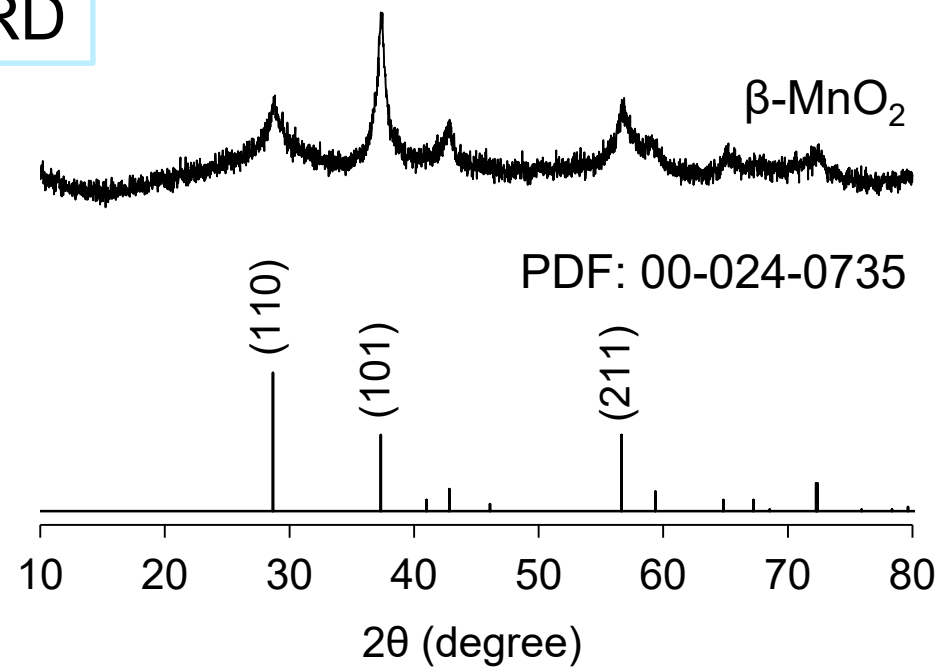


高比表面積化に成功  
(14 → 82 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)

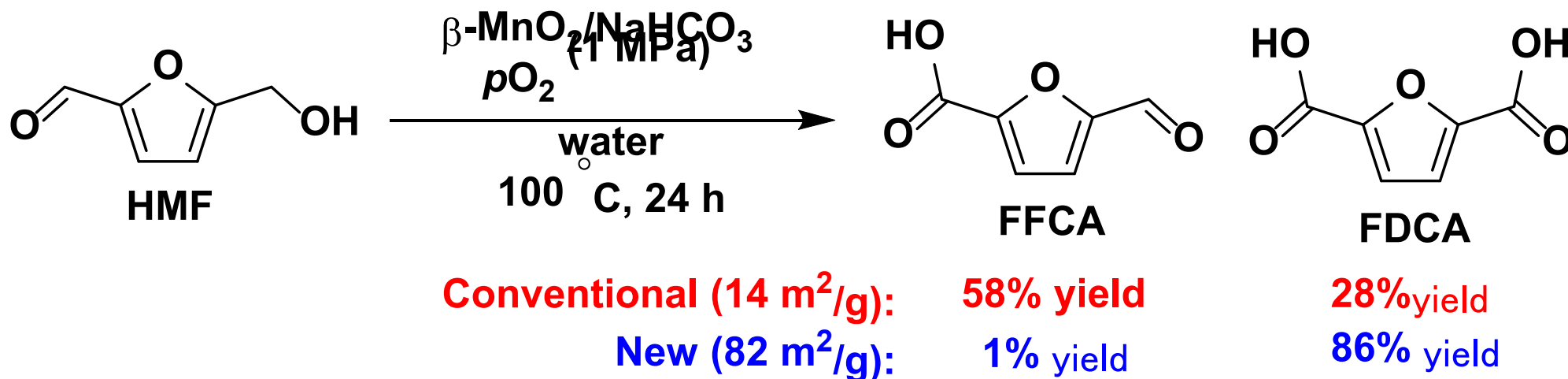
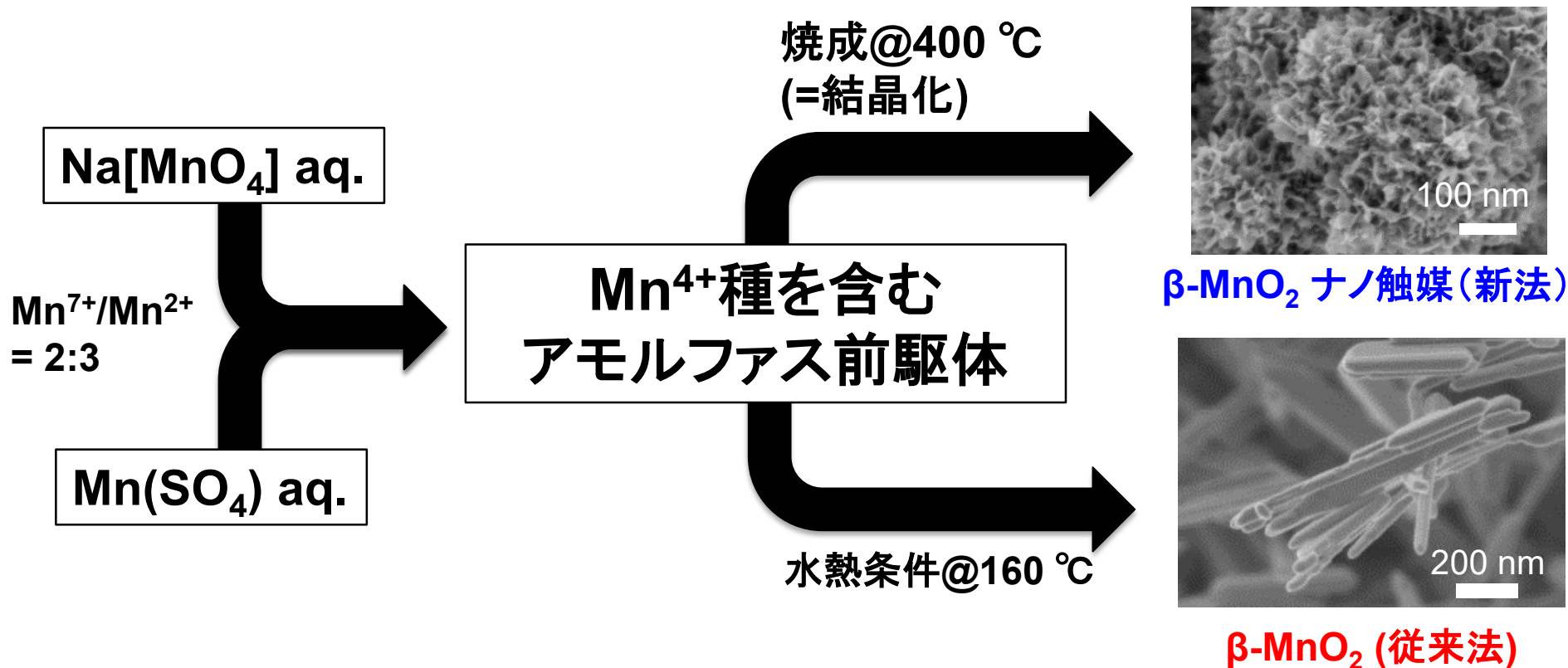
SEM



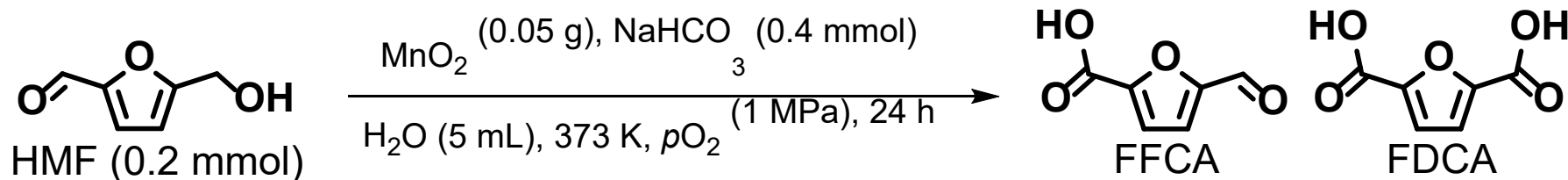
XRD



# 高比表面積 $\beta$ - $MnO_2$ の新・旧合成ルート



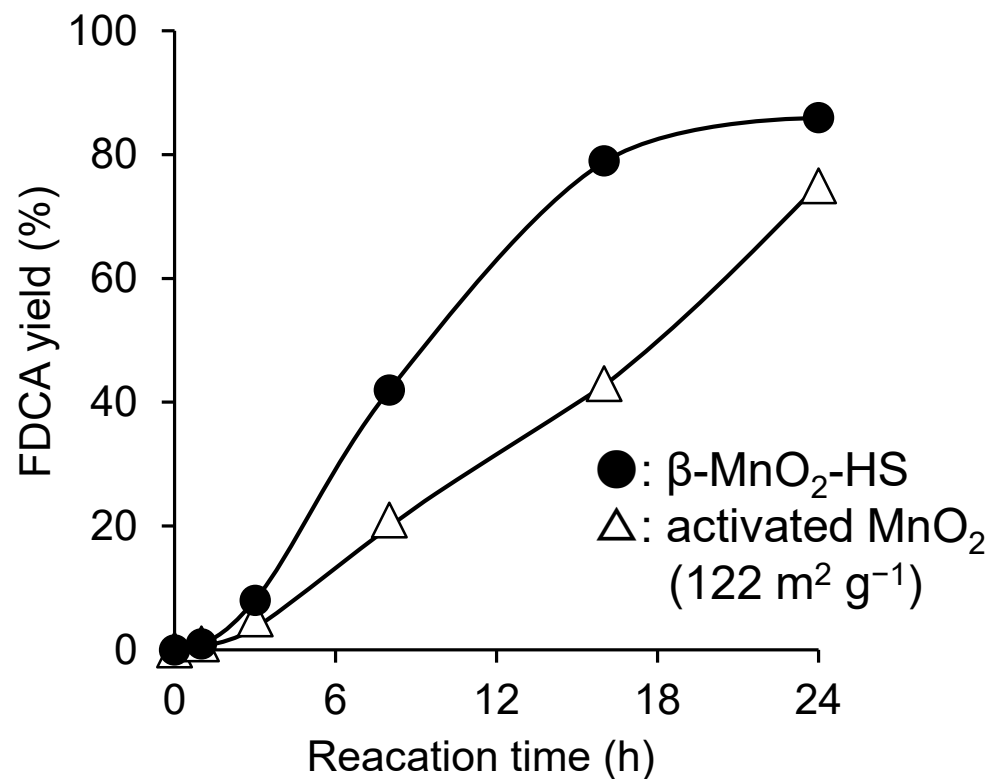
# $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-HSによるFDCA合成



## $\beta$ -MnO<sub>2</sub> vs. $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-HS

Catalyst	Conv. (%)	Yield (%)	
		FFCA	FDCA
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> (14 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	>99	58	28
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> -HS (82 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	>99	1	86

## activated MnO<sub>2</sub><sup>1)</sup> vs. $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-HS



1) E. hayashi, et al., *ChemSusChem* **2017**, *10*, 654-658.

FDCA収率:  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-HS > activated MnO<sub>2</sub>

## 本日の資料内容

1. 発明の有用性について
2. 技術の内容について
3. その他

# 研究成果への社会からの反響

権威ある米国化学会誌(JACS)掲載およびプレスリリースに伴い、以下のメディアに掲載。

化学工業日報 2019年1月9日付朝刊1面  
財經新聞 2019年1月9日  
ゴムタイムスWEB 2019年1月10日  
日経産業新聞 2019年1月17日  
Tickertech.com 2019年1月7日  
Benzinga 2019年1月7日  
PR Newswire 2019年1月7日  
KUAM NEWA 2019年1月7日  
CBS8.com 2019年1月7日  
Wfmj.com 2019年1月7日  
THE BUSINESS JOURNALS 2019年1月7日  
Nanowerk Mews 2019年1月7日  
Phys.org 2019年1月8日  
BIONITY.COM 2019年1月10日  
CHEMEUROPE.COM 2019年1月10日  
Materials Today 2019年1月16日  
Asian Scientist 2019年1月23日

国内外から研究内容の問い合わせ多数

→ 将来的には事業化を視野に入れた共同研究を目指す

## 実用化に向けた課題

- 現在、ラボスケールで安定した物質合成が可能なところまで開発済み。合成条件の精査により、細孔・表面積・モルフォロジー制御が可能。しかし、より大きなスケール化は未検討。
- FDCA合成反応にだけでなく、幅広い反応への応用は課題。実際に、ファインケミカルズ合成や官能基変換反応への応用は成功しつつある。

## 企業への期待

- 大スケールでの物質合成の実証ができれば、様々な技術への応用検討が可能になると考えている。
- 触媒のみならず、様々な応用用途を視野に。我々のナノ構造制御技術を積極的に自社技術へ応用したい企業との共同研究を希望。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 :  $\beta$ -二酸化マンガンを用いた酸化物の製造方法
- 出願番号 : PCT/JP2019/034432
- 出願人 : 東京工業大学
- 発明者 : 原亨和、鎌田慶吾、  
林愛理、山口ゆい



# 産学連携の経歴

- 2012年 JST ALCA事業に採択 【原】
- 2015年 JSTさきがけ事業に採択 【鎌田】
- 2017年 JST A-STEP事業に採択 【原】
- 2018年 大学発ベンチャーグリーンケミカル設立 【原】
- 2019年 JST CREST事業(分担)に採択 【鎌田】

# お問い合わせ先

**東京工業大学**  
**研究・産学連携本部**

**TEL 03-5734-2445**

**FAX 03-5734-2482**

**E-mail [sangaku@sangaku.titech.ac.jp](mailto:sangaku@sangaku.titech.ac.jp)**