

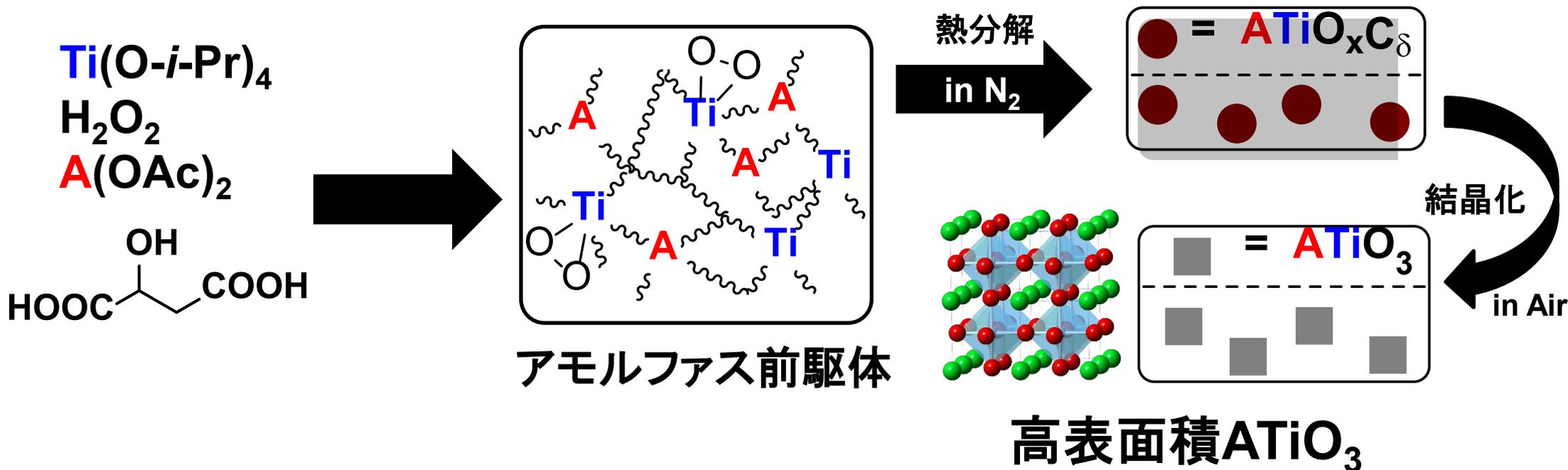
# 酸塩基触媒として機能する ペロブスカイト酸化物 ナノ粒子の合成

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

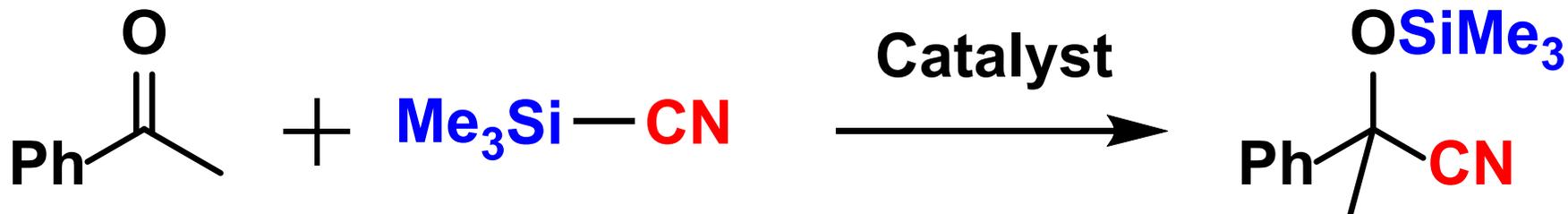
2022年11月15日

# 本技術の概略

## ① $d^0$ 遷移金属からなるペロブスカイト酸化物ナノ粒子の簡便な合成



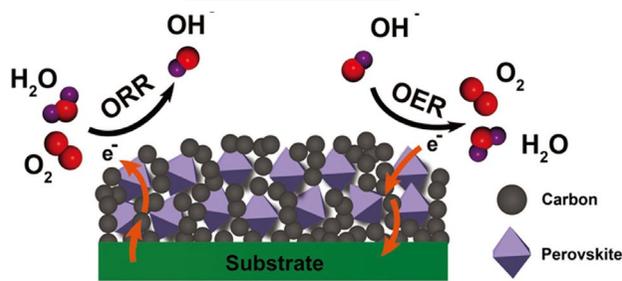
## ② 反応前に触媒の前処理(真空加熱排気)なしでも高活性



反応速度:  $\text{SrTiO}_3$  ナノ粒子 [ $131 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ]  $\gg$   $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [2] ~ 市販  $\text{SrTiO}_3$  [1]

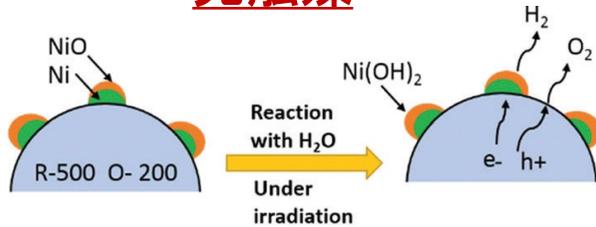
# ペロブスカイト酸化物の特長・応用例

## 電極触媒



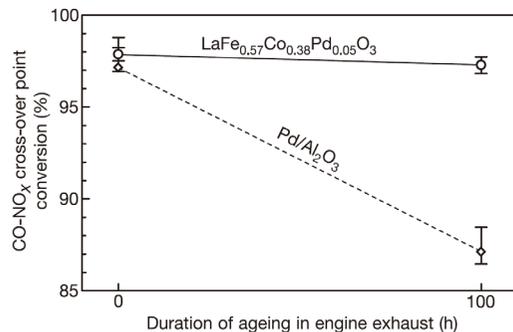
Small 2017, 13, 1603793.

## 光触媒

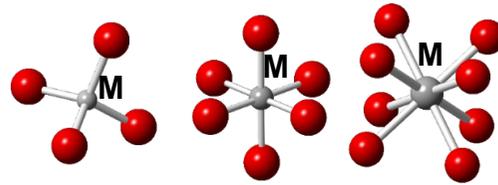


Chem. Soc. Rev. 2016, 45, 5951.

## 排ガス浄化触媒

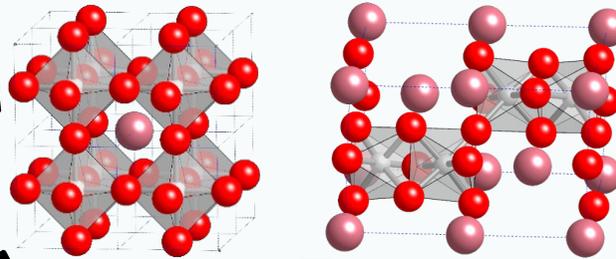


Nature 2002, 418, 164.

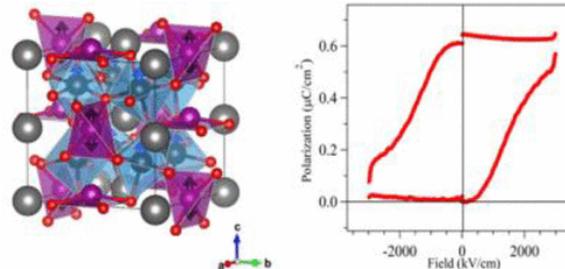


多様な元素の  
組み合わせが可能  
(90%以上の金属元素が導入可)

## ペロブスカイト酸化物 $\text{ABO}_3$

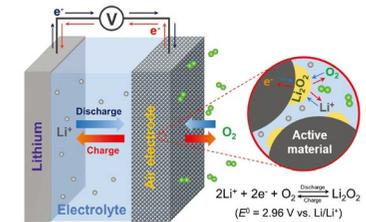


## 圧電材料



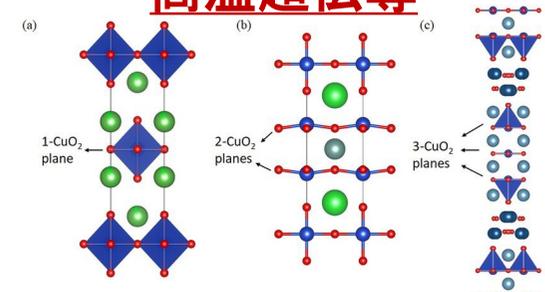
J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 2214.

## 電極材料



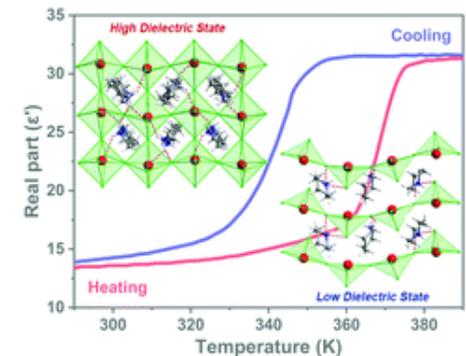
Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1602674.

## 高温超伝導



Condens. Matter 2020, 5, 27.

## 誘電体



Dalton Trans. 2020, 49, 2218.

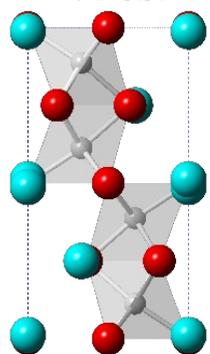
# ペロブスカイト酸化物の触媒設計

**特長** “構造の多様性”, “高い安定性”, “物理化学的性質の制御が可能”

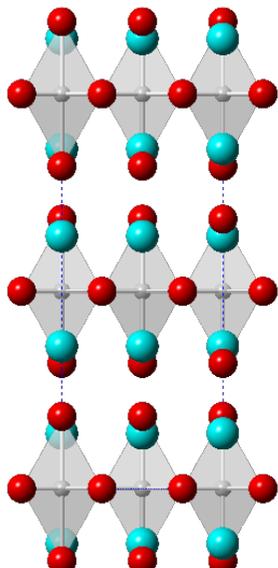
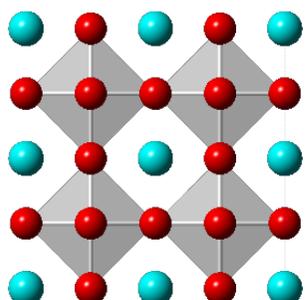
## 化学組成の制御

### 結晶構造

六方晶



立方晶



### 酸素欠陥 ( $V_O$ ) の生成



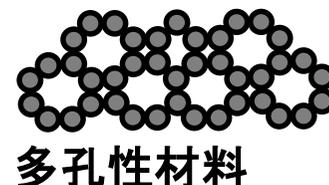
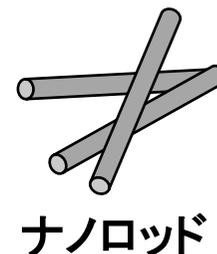
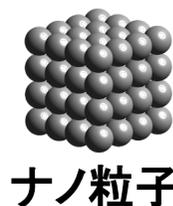
### Bサイト金属の酸化状態の制御



触媒応用

## 触媒の形式

### バルク触媒

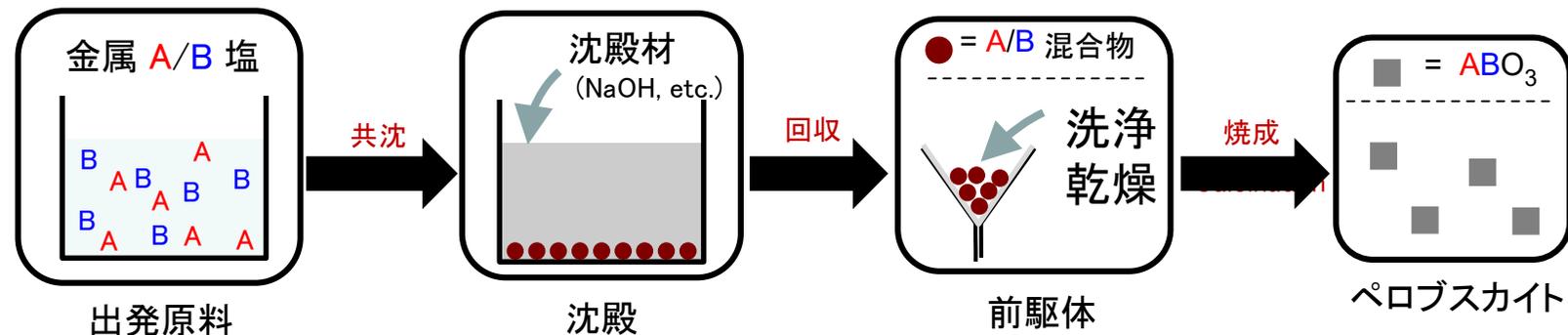


### 担持触媒



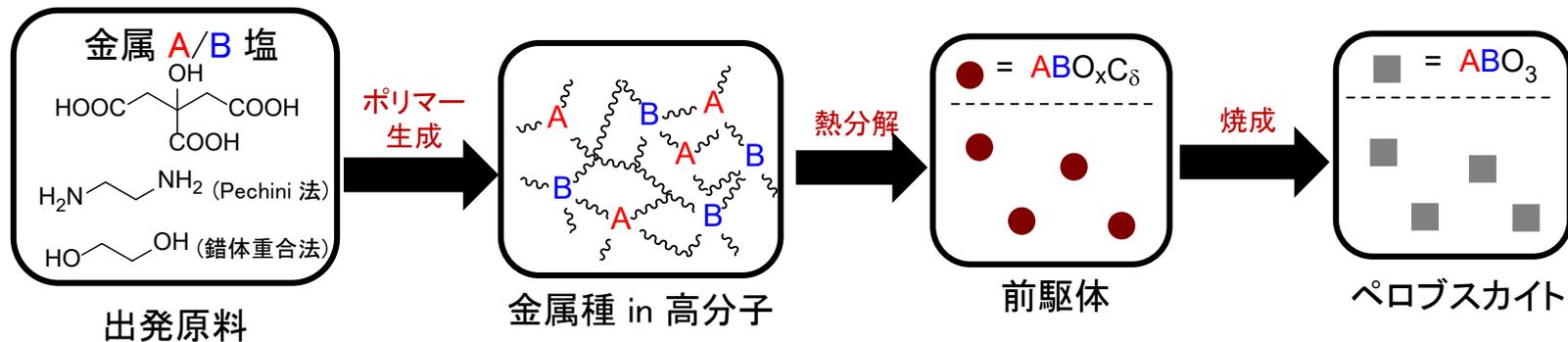
# ペロブスカイト酸化物の合成例

## 共沈法



前駆体調製および  
洗浄時に組成ずれ

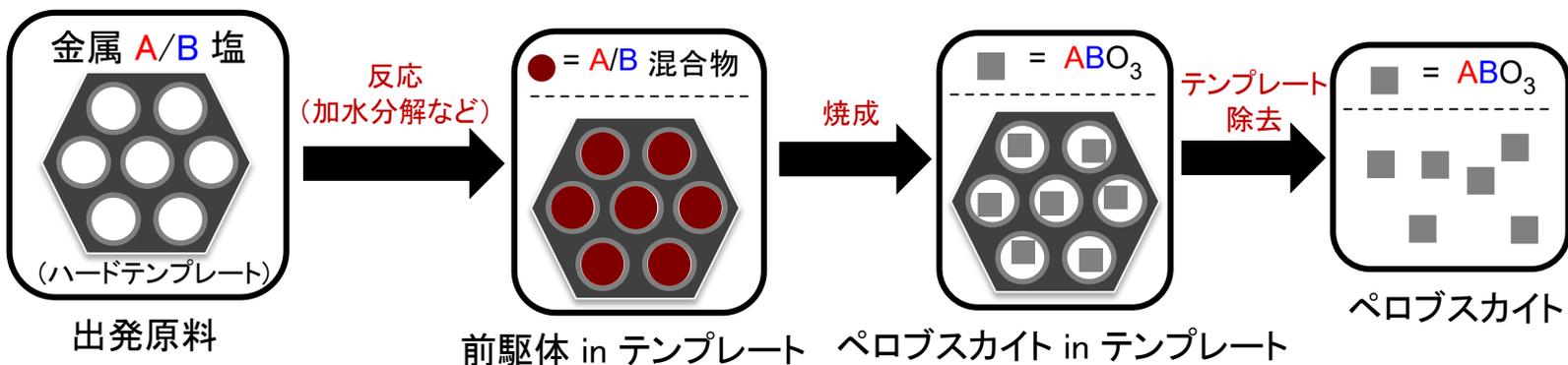
## ゾルゲル法



前駆体の低温焼成  
という簡便な手法

汎用性・効率合成・  
粒子の凝集に課題

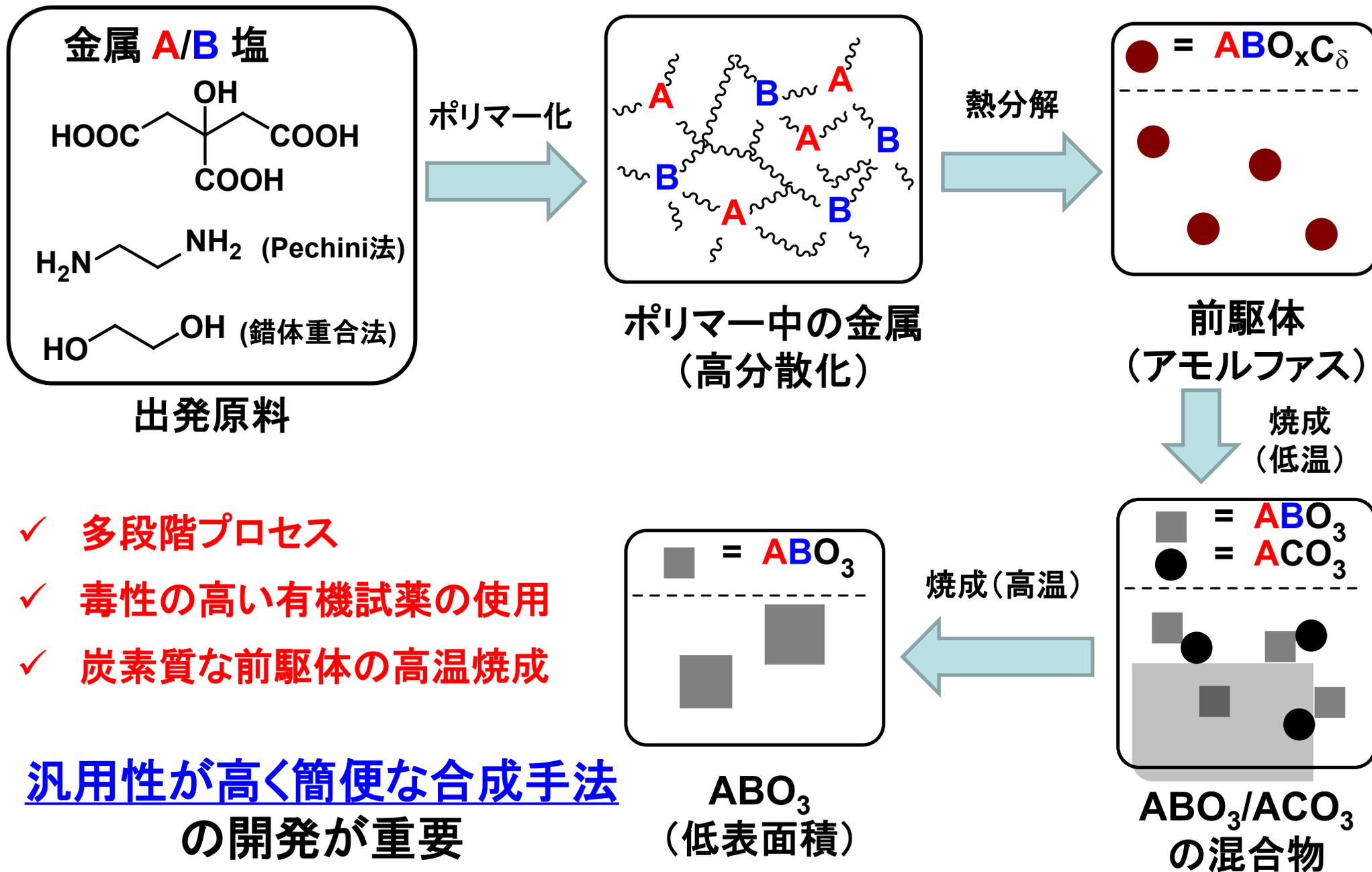
## テンプレート法



メソ孔の導入が可能

テンプレート除去を必要とする多段プロセス、  
洗浄時に組成ずれ

# 従来のゾルゲル法による合成の課題



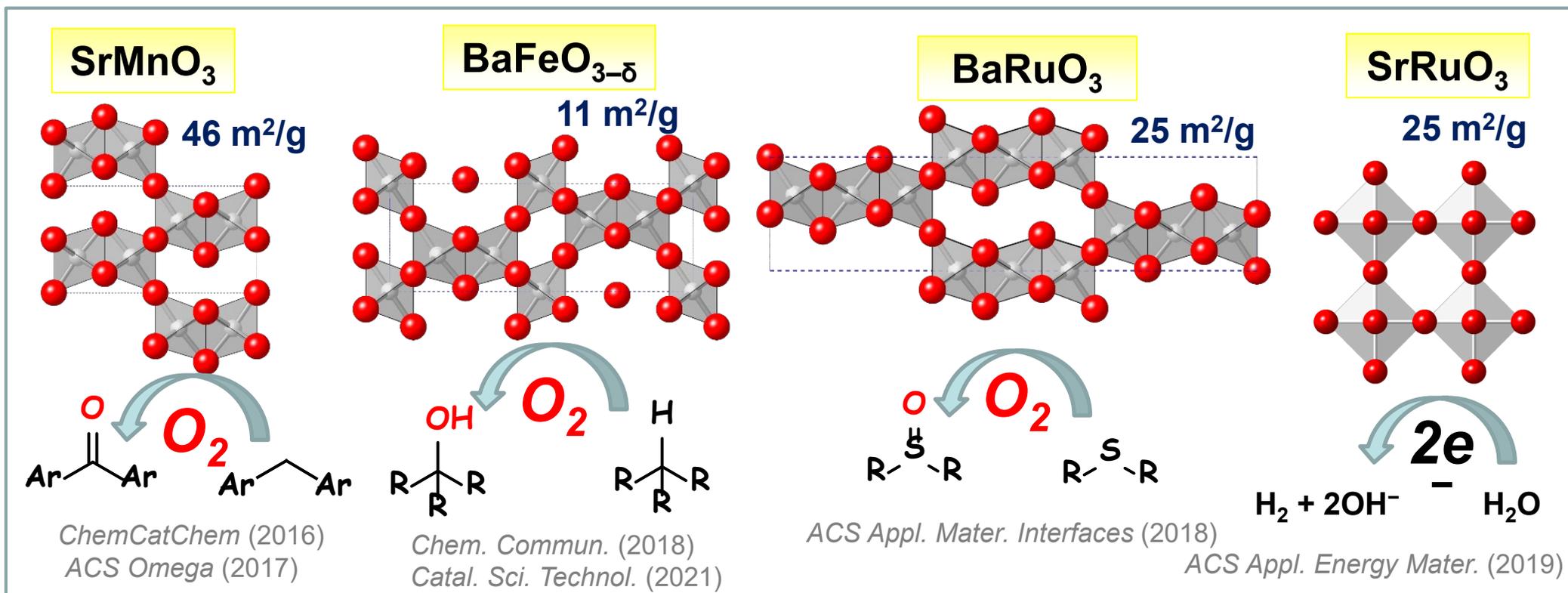
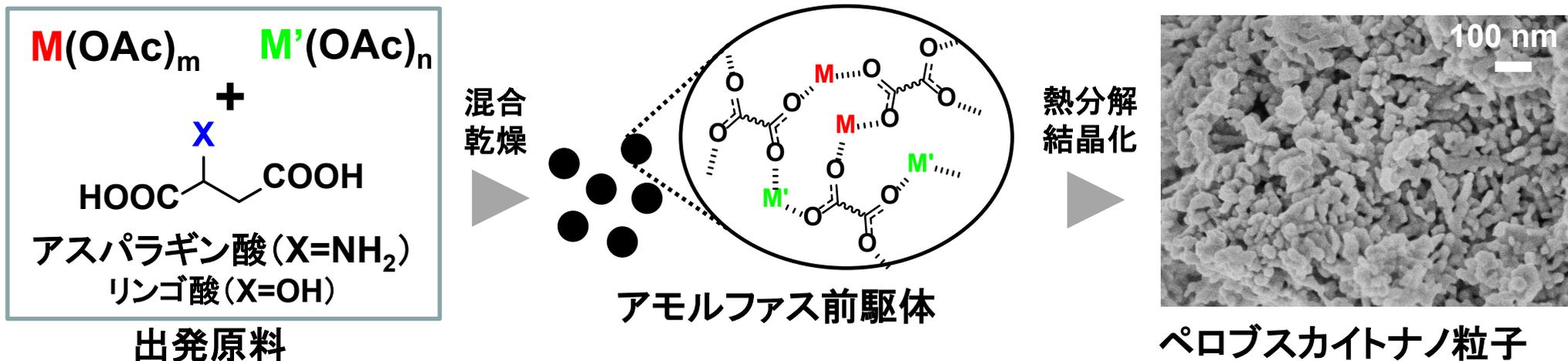
- ✓ 多段階プロセス
- ✓ 毒性の高い有機試薬の使用
- ✓ 炭素質な前駆体の高温焼成

汎用性が高く簡便な合成手法  
の開発が重要

# 当研究グループの独自合成法

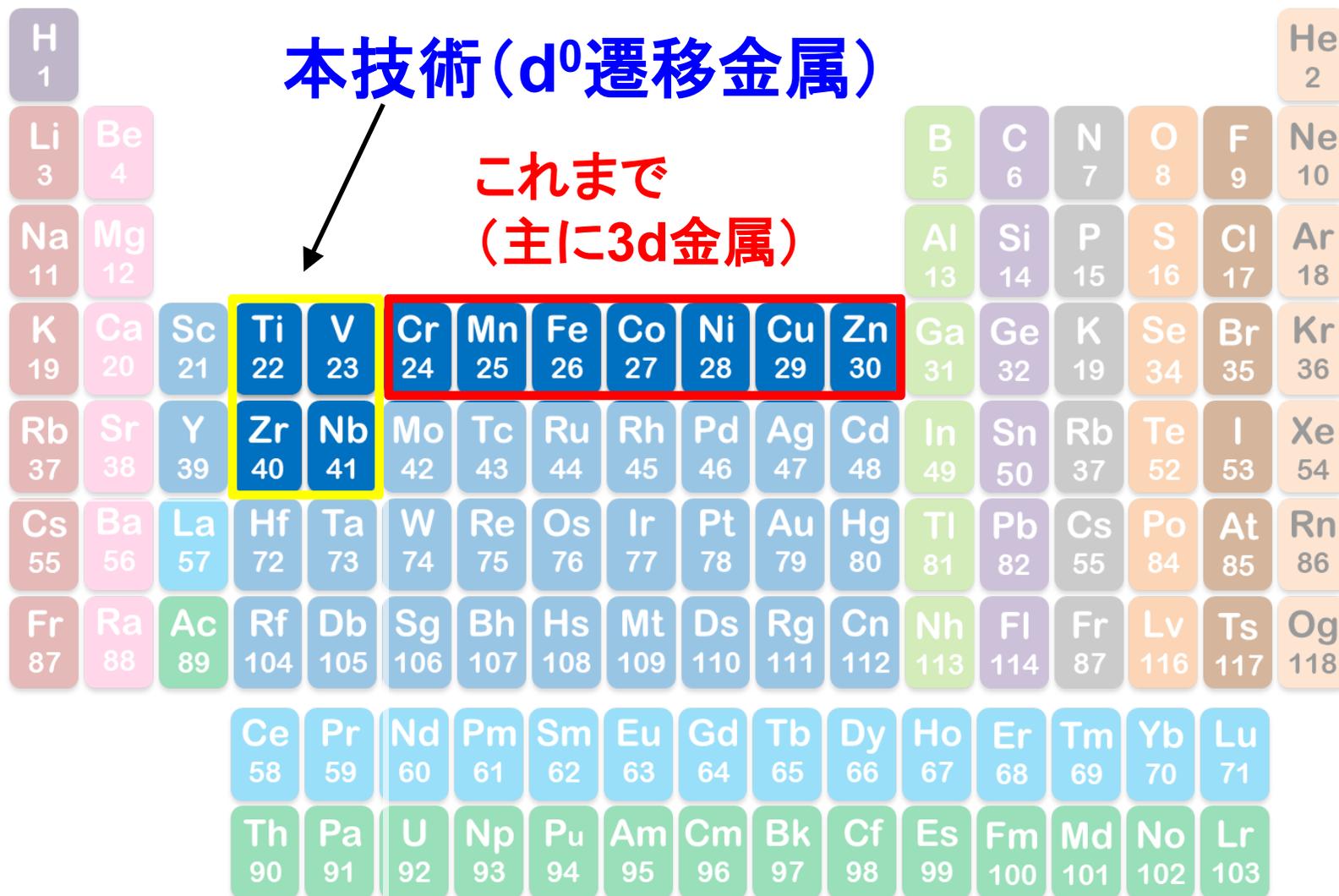
## アミノ酸を金属分散剤としたナノ粒子合成法(アミノ酸法)

特許第6941315号



# 本技術のアプローチ

## Bサイト金属の汎用性拡充



酢酸塩のない $d^0$ 遷移金属を水溶媒に可溶化させる手法の開発がキー

# Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub>の溶解実験

条件: Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub> (0.1 M), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.4 M), ジカルボン酸 (0.4 M), 室温攪拌.



H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	なし	あり	あり	あり
ジカルボン酸	なし	なし	リンゴ酸	アスパラギン酸
結果	白色沈殿	黄色沈殿 一部が溶解	赤色溶液 <b>完全に溶解</b>	黄色沈殿 ほぼ全て沈殿
pH	9.1	3.1	<b>1.36</b>	2.94

他のd<sup>0</sup>遷移金属の可溶化も確認 → 複合酸化物合成に使用可能

- ① **V**: NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>+アスパラギン酸, ② **Zr**: ZrO(OAc)<sub>2</sub>+アスパラギン酸  
③ **Nb**: Nb(OEt)<sub>5</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+リンゴ酸 or Nb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H)<sub>5</sub>+シュウ酸

# 合成手法～BaTiO<sub>3</sub>を例に～

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : リンゴ酸 : Ti : Ba  
= 4 : 4 : 1 : 1 (モル比)

30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
水  
リンゴ酸

← Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>

◆ 攪拌 at rt for ca. 20 min

← Ba(OAc)<sub>2</sub>

◆ pH 2.6

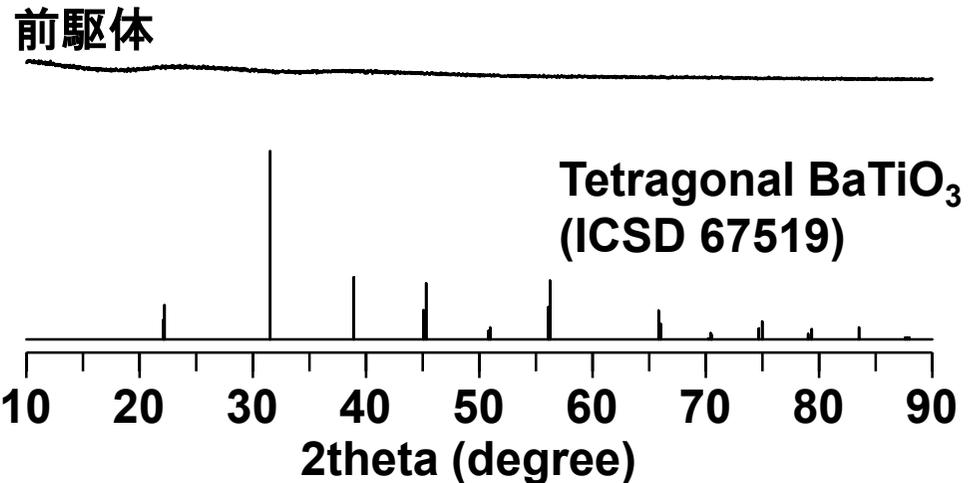
◆ 攪拌 at rt for ca. 10 min

前駆体

◆ 焼成 at 550 °C for 5 h

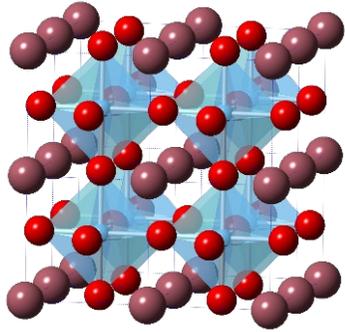
BaTiO<sub>3</sub>

## XRDパターン



簡便に高純度BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子合成に成功

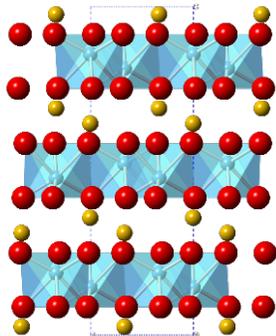
# 合成結果のまとめ —ATiO<sub>3</sub>—



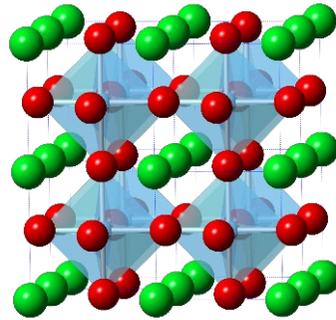
**BaTiO<sub>3</sub> (tetragonal)**  
結晶子径 : 22 nm  
 $S_{\text{BET}}$  : 15 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

↓ リンゴ酸増量

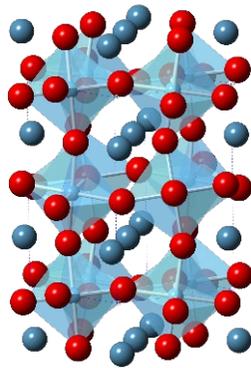
結晶子径 : 19 nm  
 $S_{\text{BET}}$  : 29 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>



**MgTiO<sub>3</sub> (trigonal)**  
結晶子径 : 46 nm  
 $S_{\text{BET}}$  : 25 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

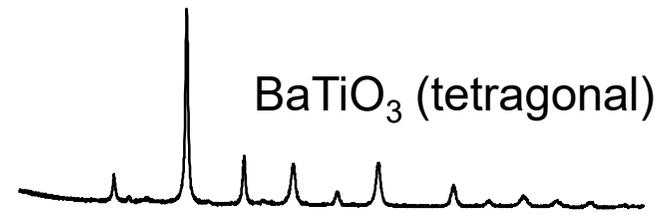
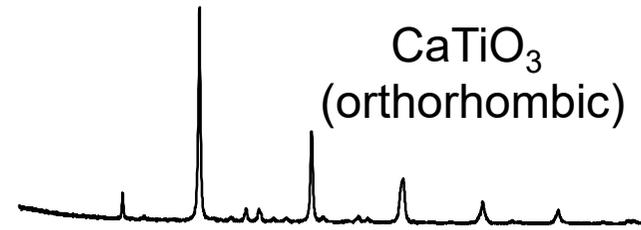
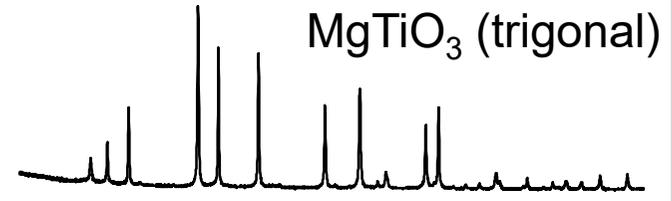


**SrTiO<sub>3</sub> (cubic)**  
結晶子径 : 31 nm  
 $S_{\text{BET}}$  : 34 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>



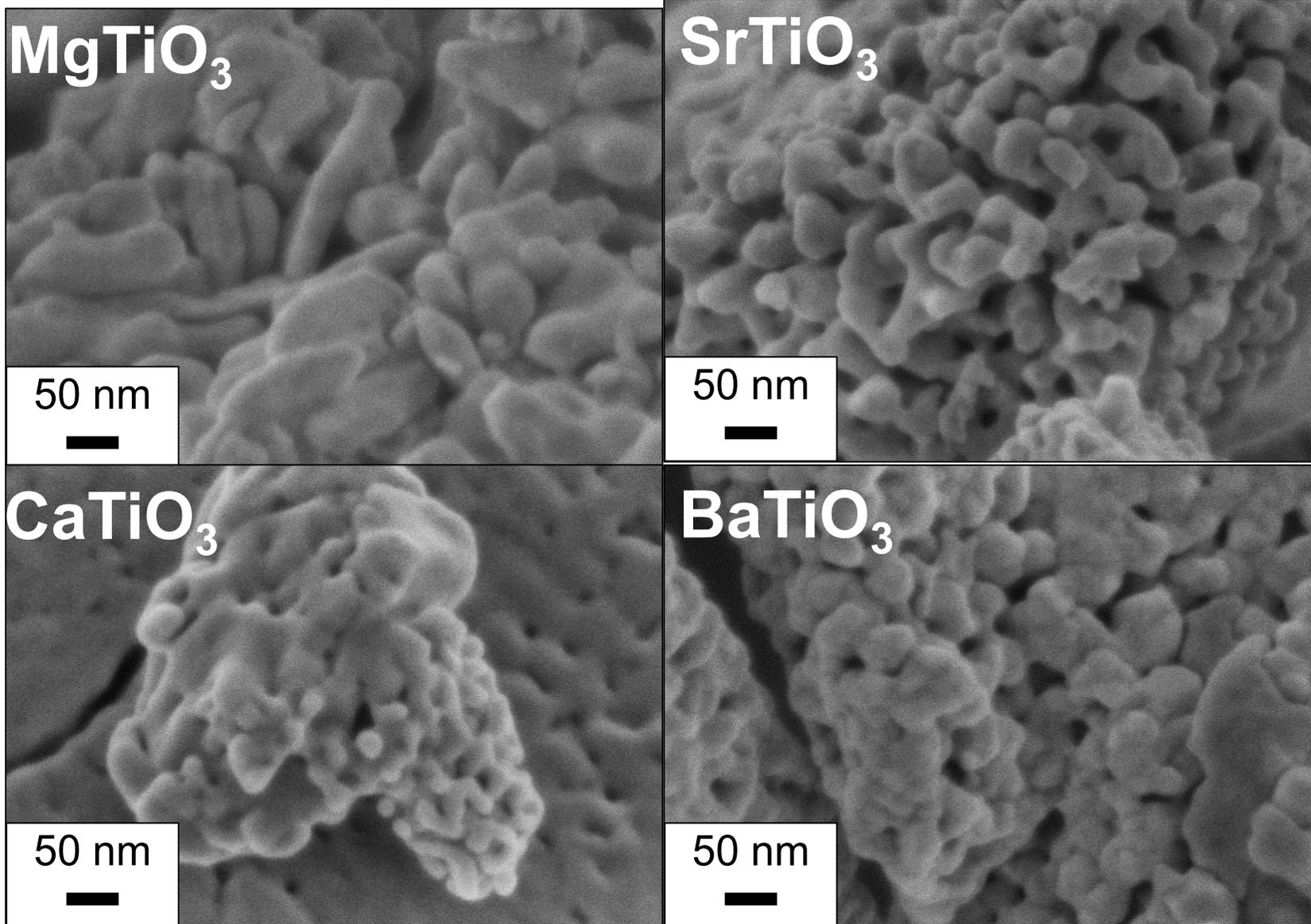
**CaTiO<sub>3</sub> (orthorhombic)**  
結晶子径 : 29 nm  
 $S_{\text{BET}}$  : 26 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

## XRDパターン



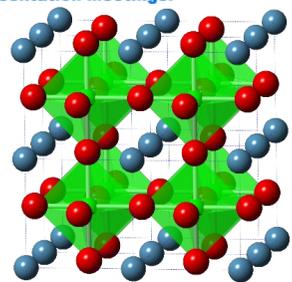
10 30 50 70 90  
2θ / degree

# SEM像 — $\text{ATiO}_3$ —

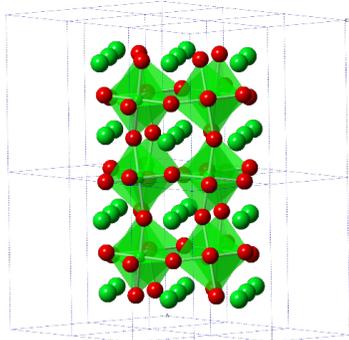


ナノ粒子の集合体が観察・結晶子サイズと良い一致

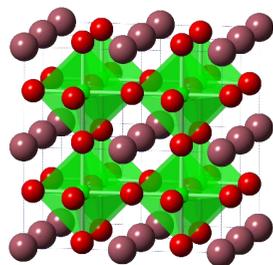
# 合成結果のまとめ —AZrO<sub>3</sub>—



CaZrO<sub>3</sub> (orthorhombic)  
結晶子径 : 48 nm  
S<sub>BET</sub> : 9 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

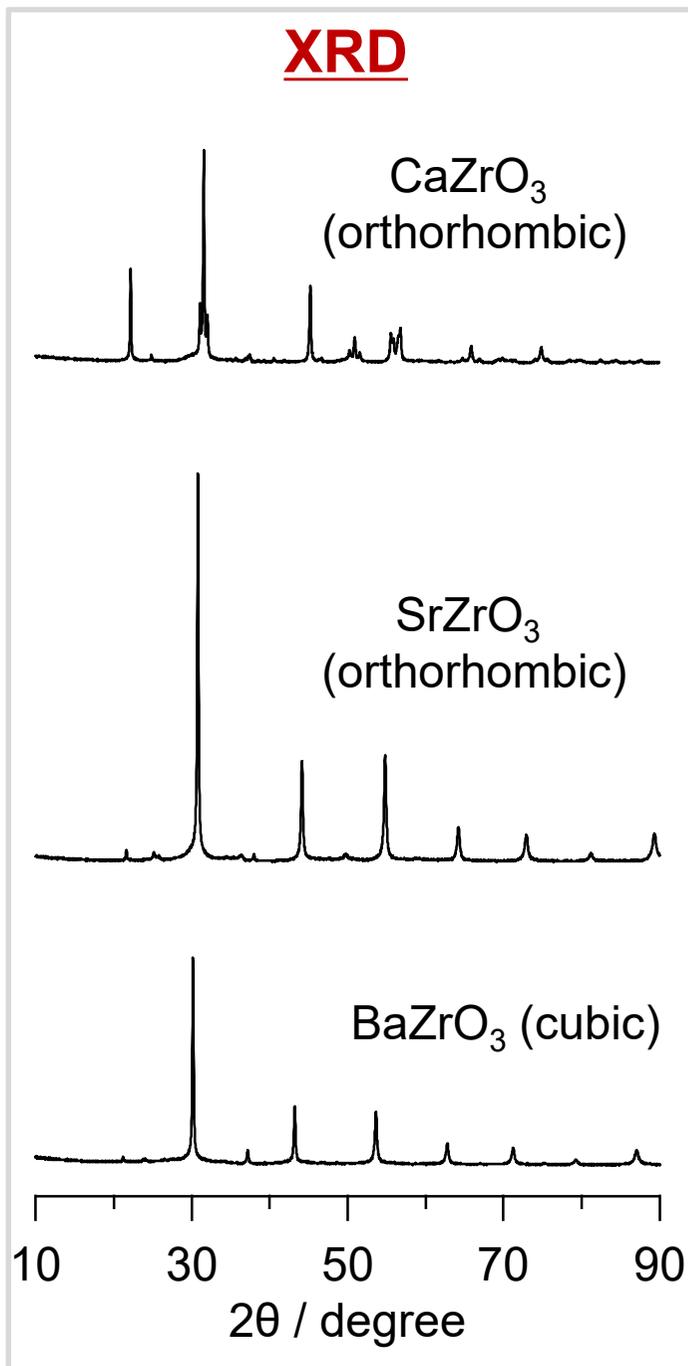


SrZrO<sub>3</sub> (orthorhombic)  
結晶子径 : 43 nm  
S<sub>BET</sub> : 4 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

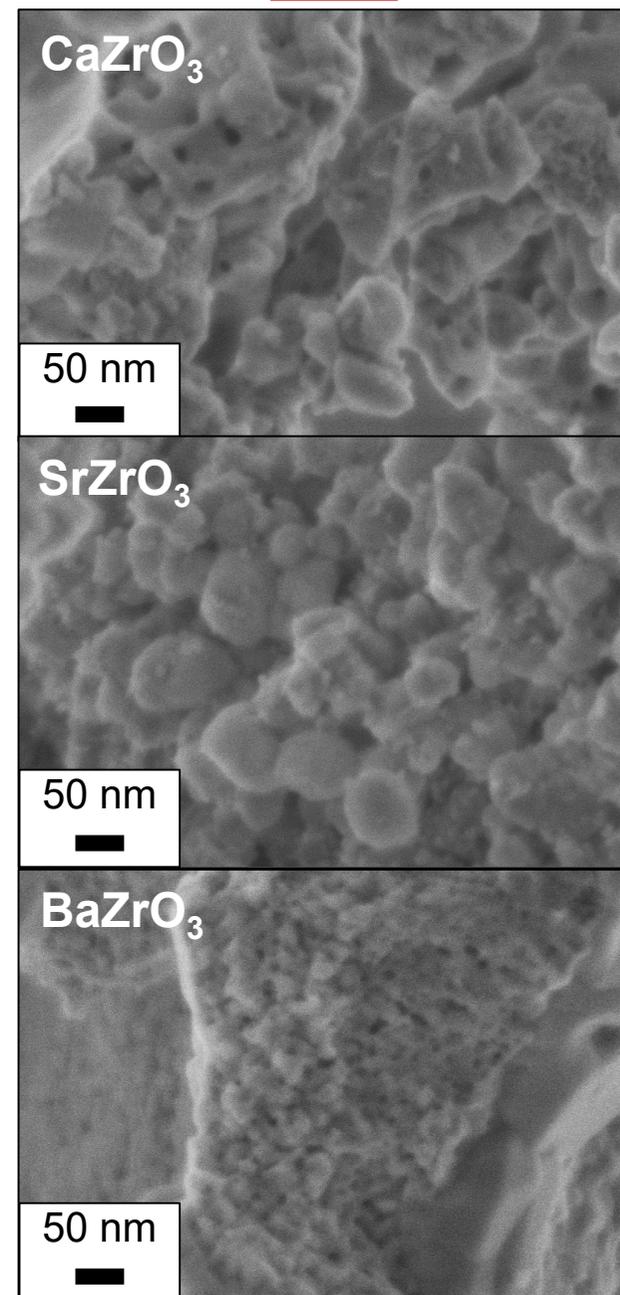


BaZrO<sub>3</sub> (cubic)  
結晶子径 : 44 nm  
S<sub>BET</sub> : 16 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

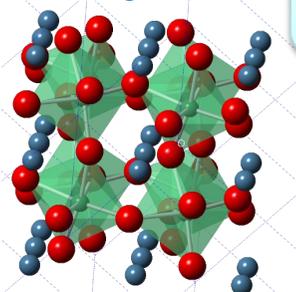
## XRD



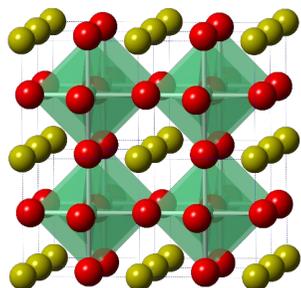
## SEM



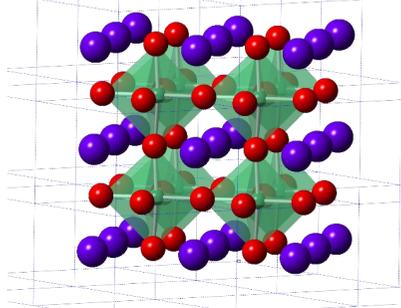
# 合成結果のまとめ —ANbO<sub>3</sub>—



LiNbO<sub>3</sub> (trigonal)  
結晶子径 : 48 nm  
S<sub>BET</sub> : 15 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

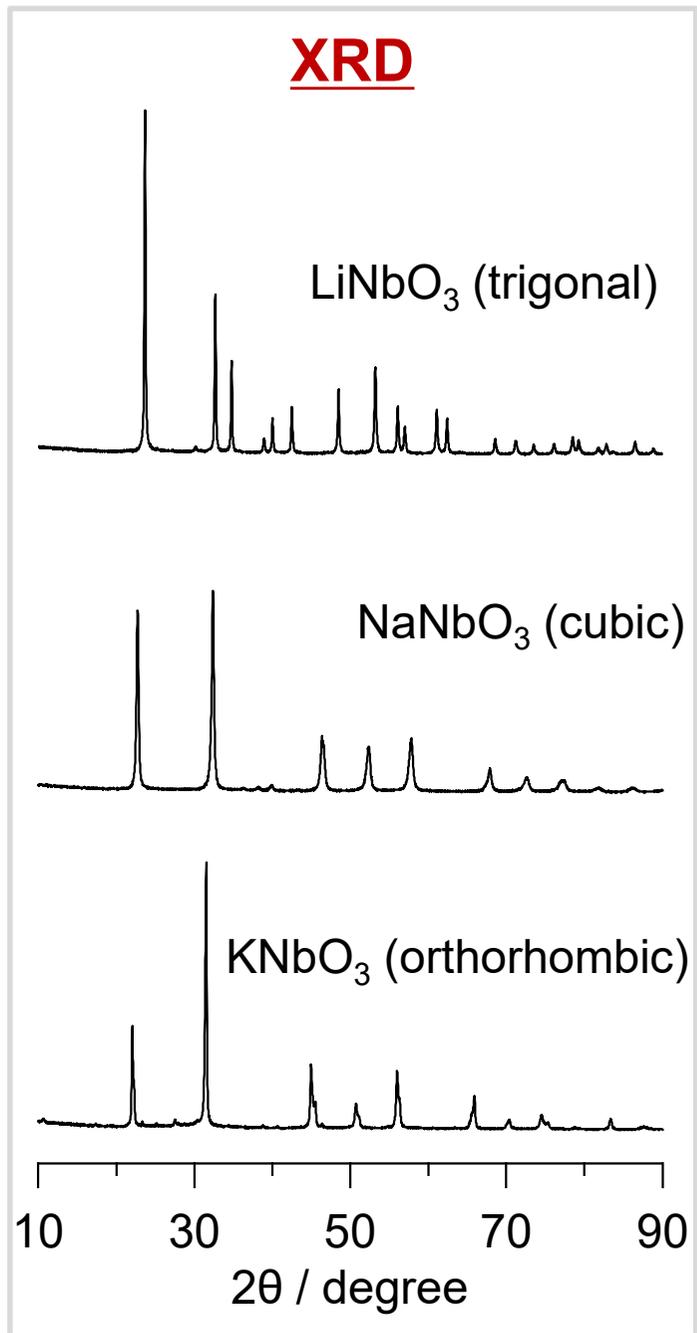


NaNbO<sub>3</sub> (cubic)  
結晶子径 : 29 nm  
S<sub>BET</sub> : 23 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

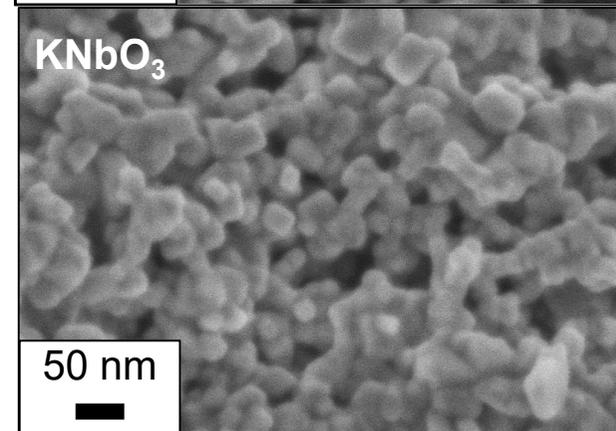
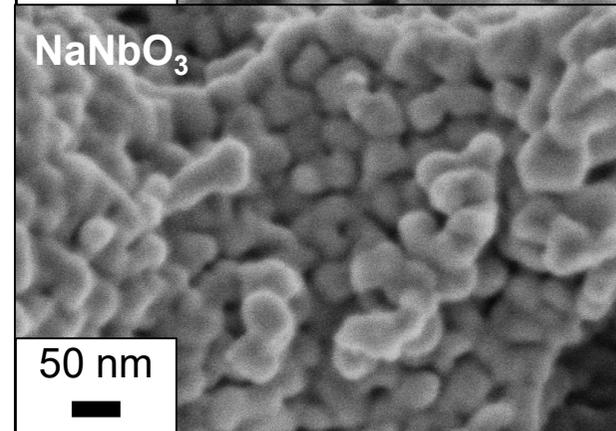
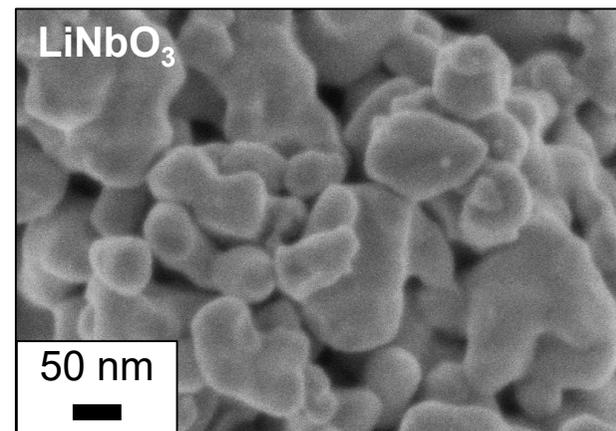


KNbO<sub>3</sub> (orthorhombic)  
結晶子径 : 47 nm  
S<sub>BET</sub> : 4 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

XRD



SEM



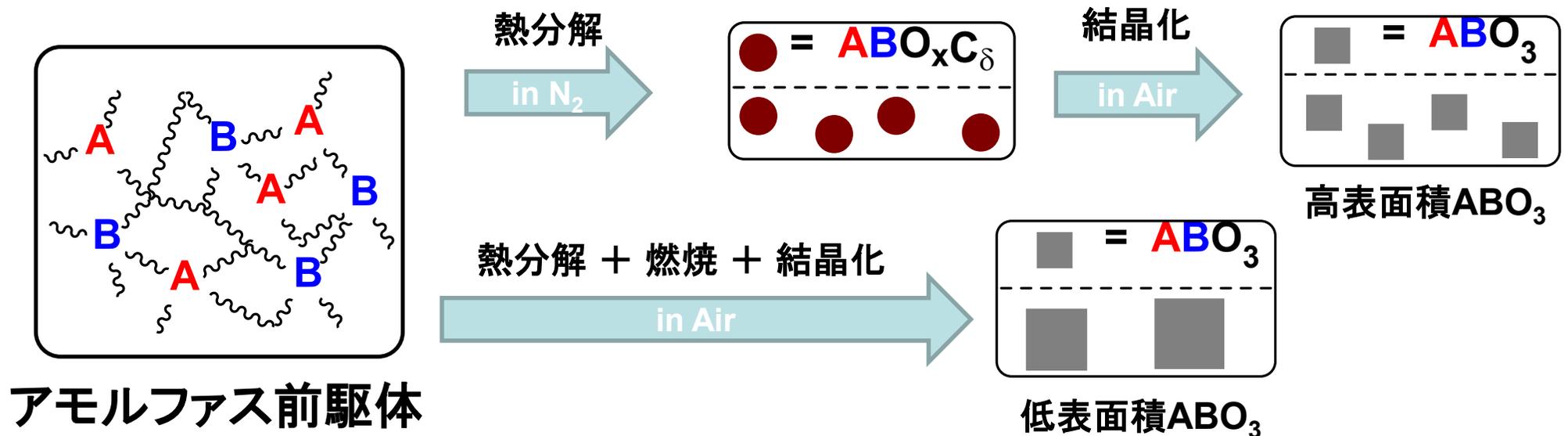
# 焼成条件変更による高表面積化

## これまでのまとめ

- 特長
- 1段で調製した前駆体焼成という、多段ステップを必要としない合成法
  - 元素の組み合わせ・組成比の変更により、多様な酸化物合成が可能

課題 → ナノ粒子の凝集に伴う比表面積の低下 (分散性を更に上げる必要あり)

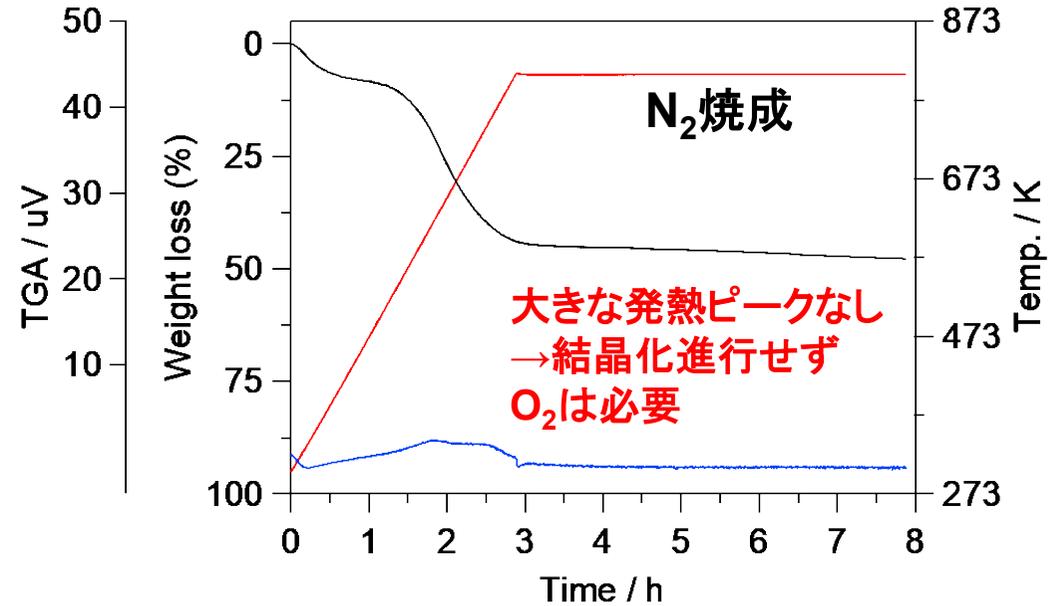
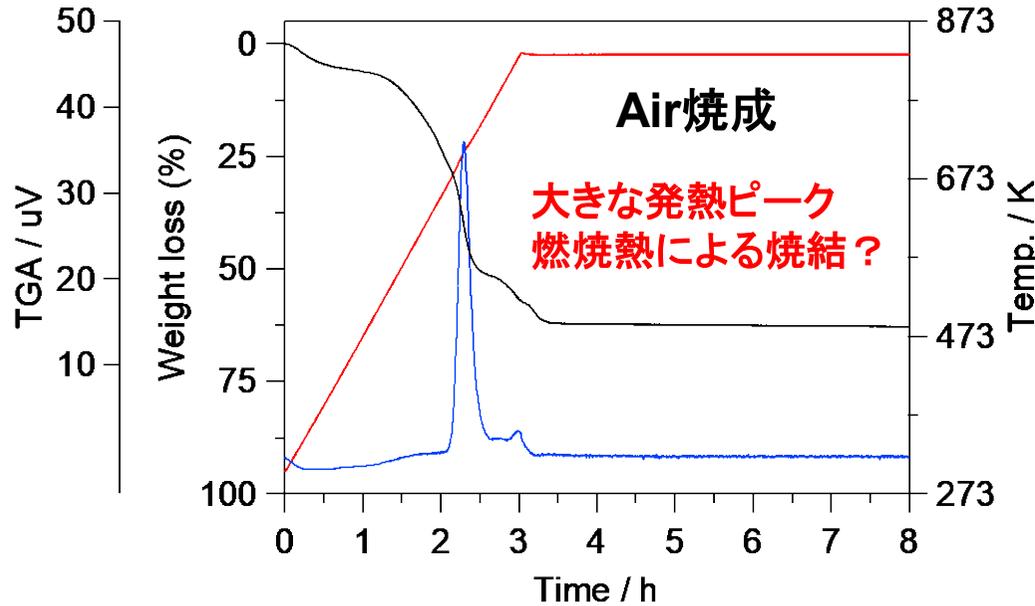
## 今回提案する“雰囲気制御焼成(=流すガスを切り替えるだけ)”の概要



# 焼成条件の検討 —SrTiO<sub>3</sub>—

Conditions: Rate (3 K min<sup>-1</sup>), Gas flow (200 mL min<sup>-1</sup>)

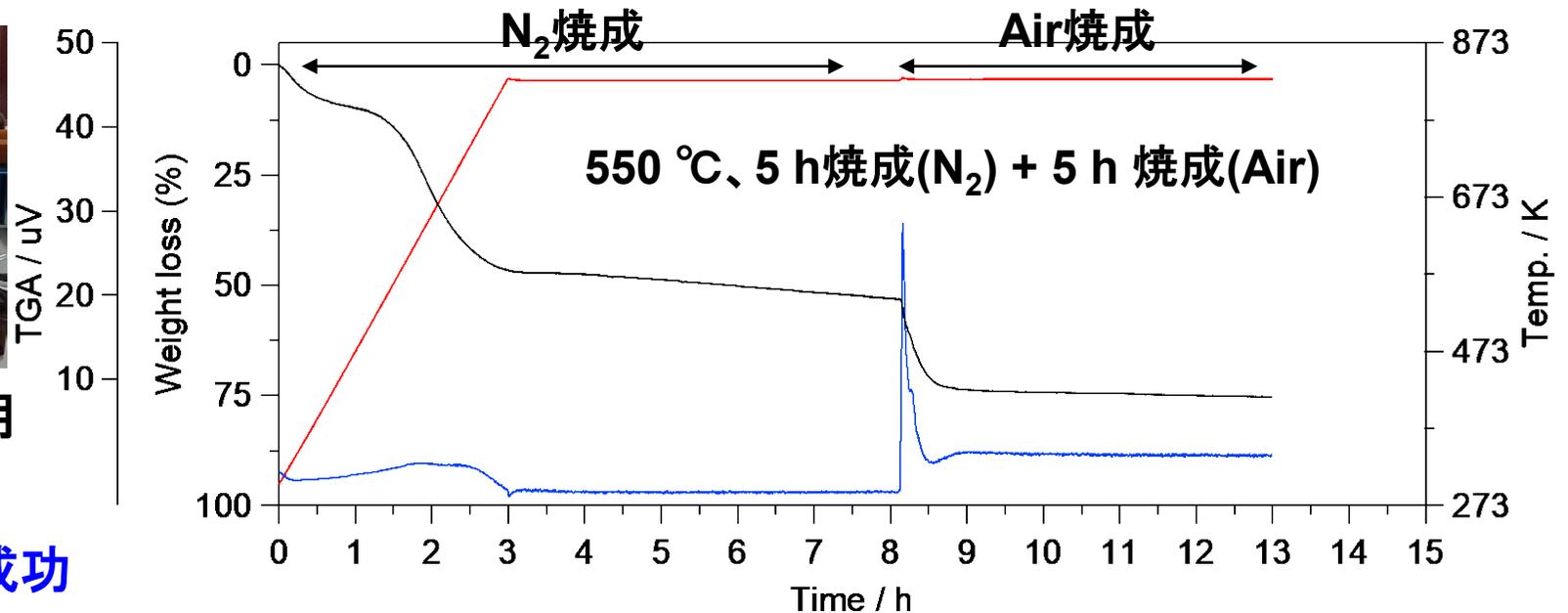
—: Weight loss, —: Temp., —: DTA



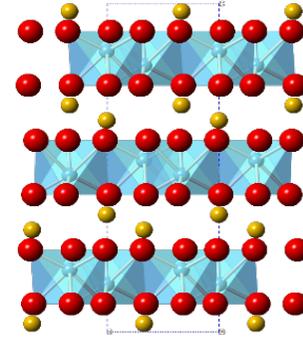
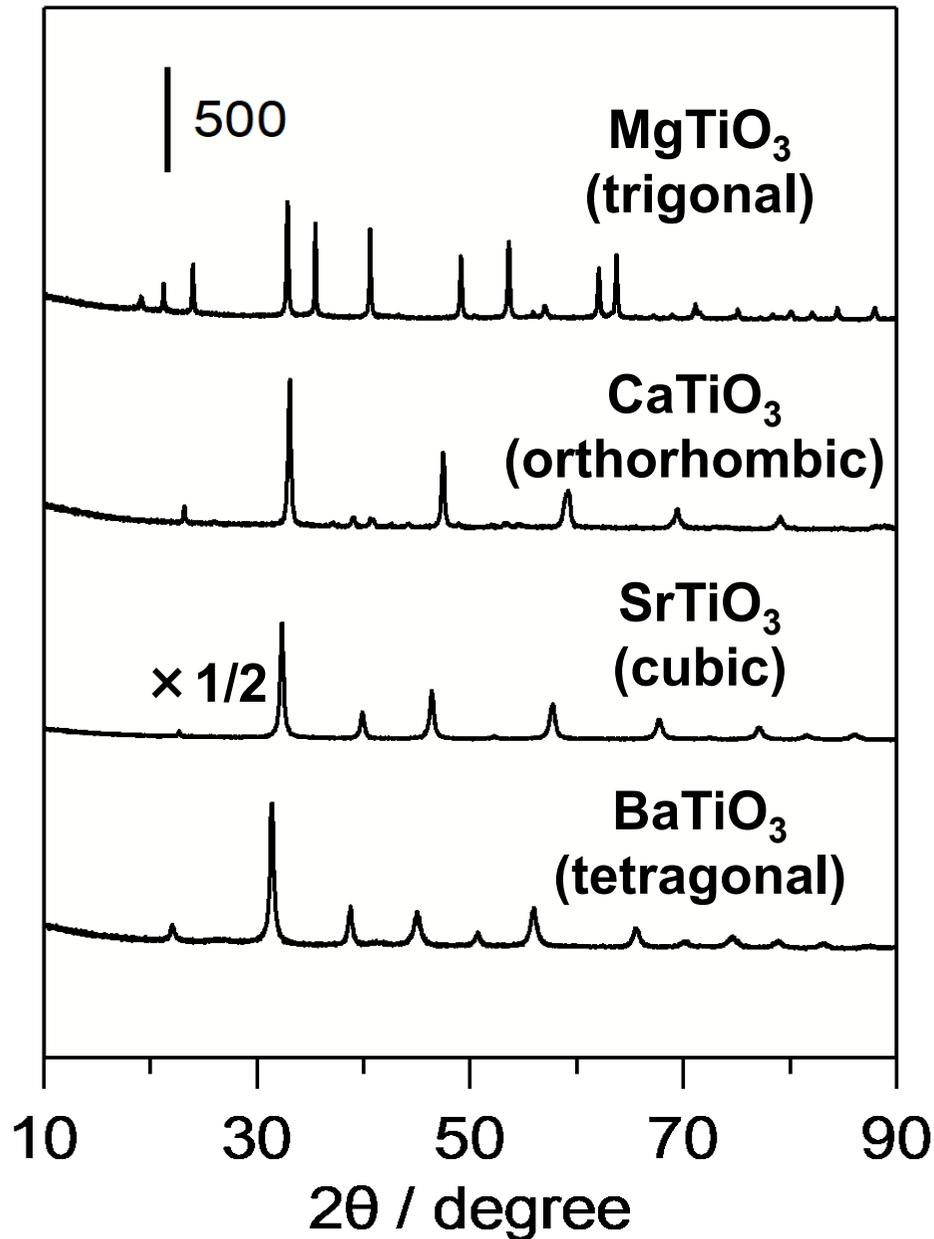
ガス置換炉を使用

流量の最適化

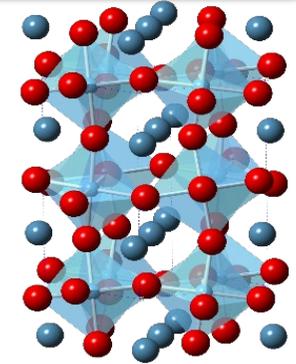
→スケールアップに成功



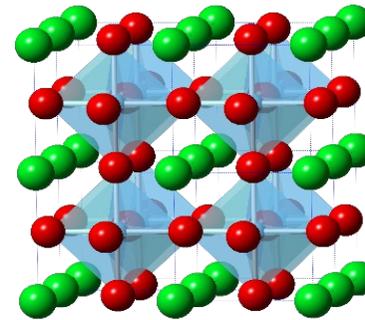
# 合成結果まとめ 焼成条件: N<sub>2</sub>-Air



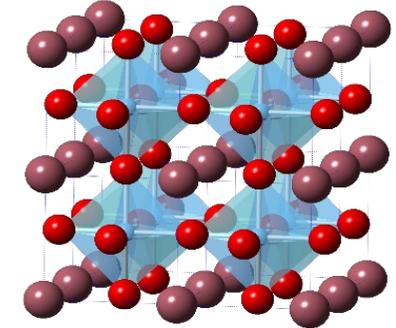
MgTiO<sub>3</sub> (trigonal)  
結晶子径: 43 nm  
S<sub>BET</sub> = 27 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>



CaTiO<sub>3</sub>  
(orthorhombic)  
結晶子径: 33 nm  
S<sub>BET</sub> = 31 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>



SrTiO<sub>3</sub> (cubic)  
結晶子径: 23 nm  
S<sub>BET</sub> = 46 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>



BaTiO<sub>3</sub> (tetragonal)  
結晶子径: 21 nm  
S<sub>BET</sub> = 18 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

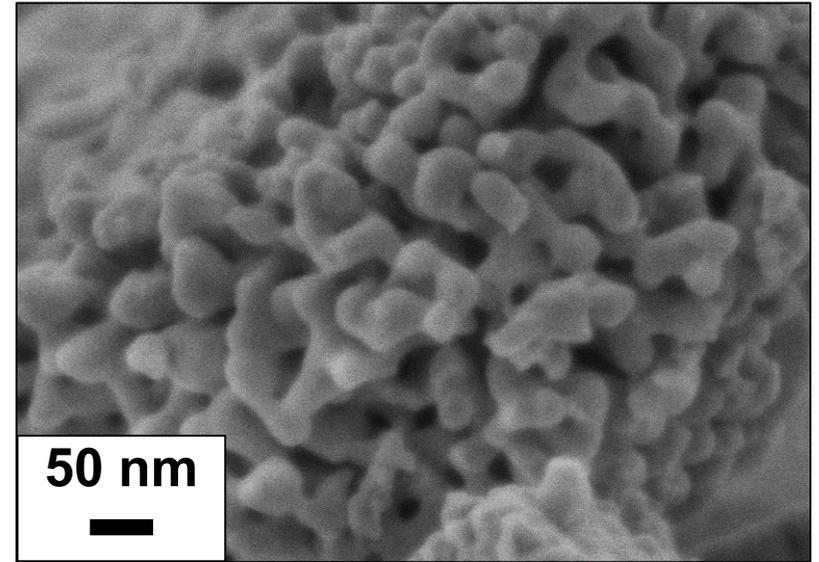
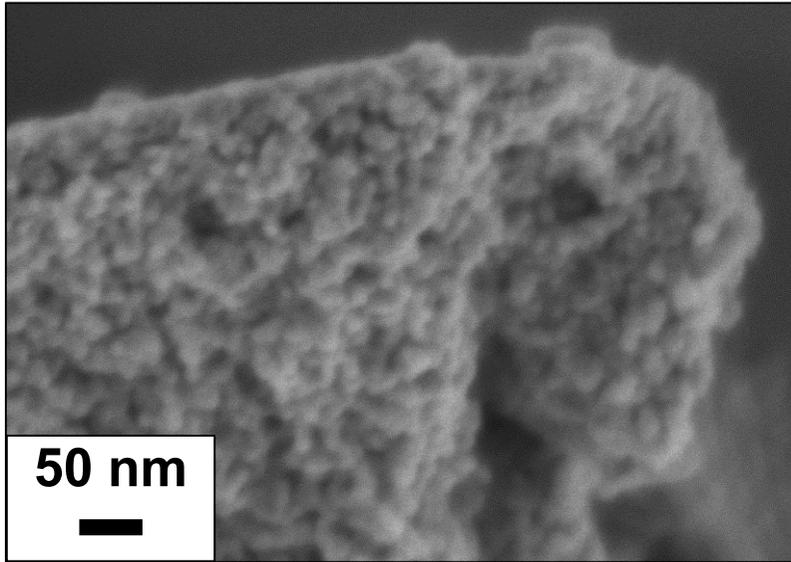
比表面積の向上

# SrTiO<sub>3</sub> —SEM・TEM測定—

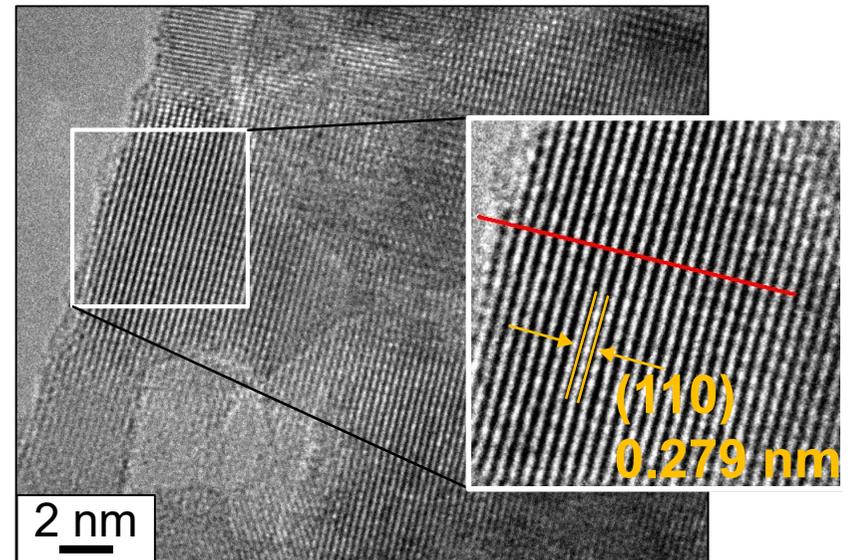
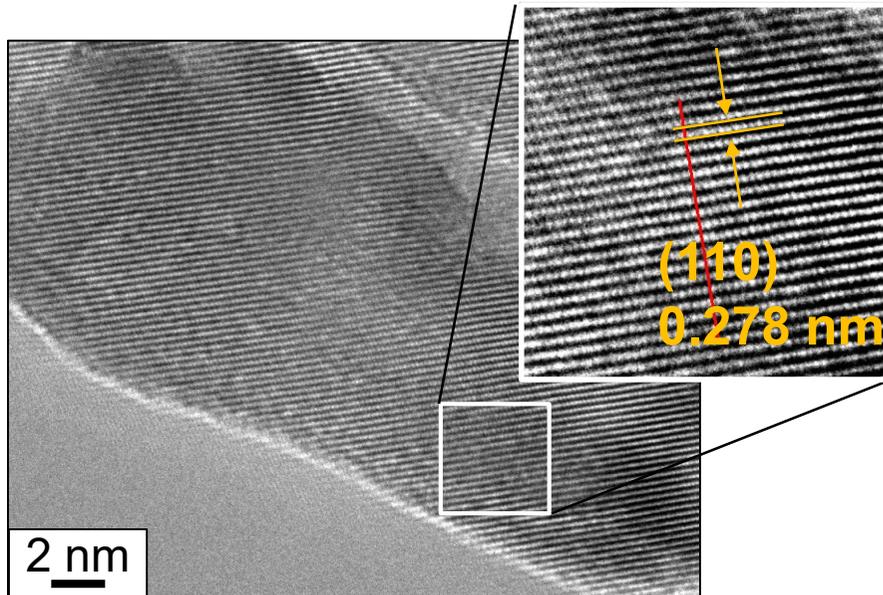
N<sub>2</sub>-Air 46 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 微粒子化

Air 30 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

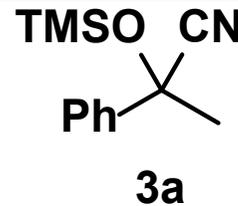
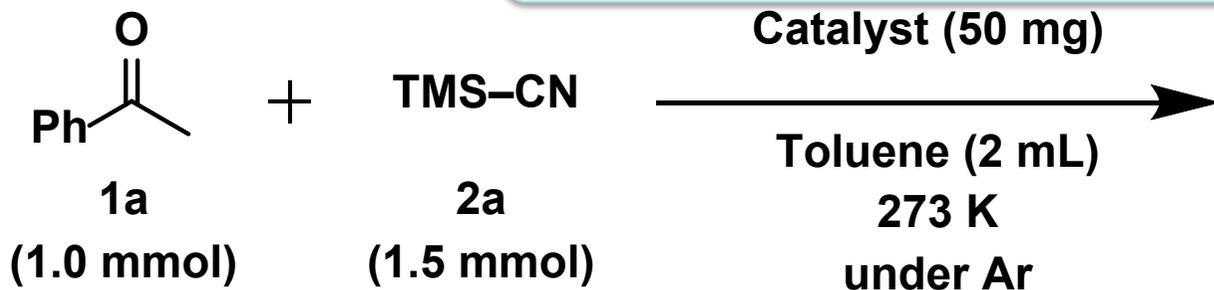
**SEM**



**TEM**

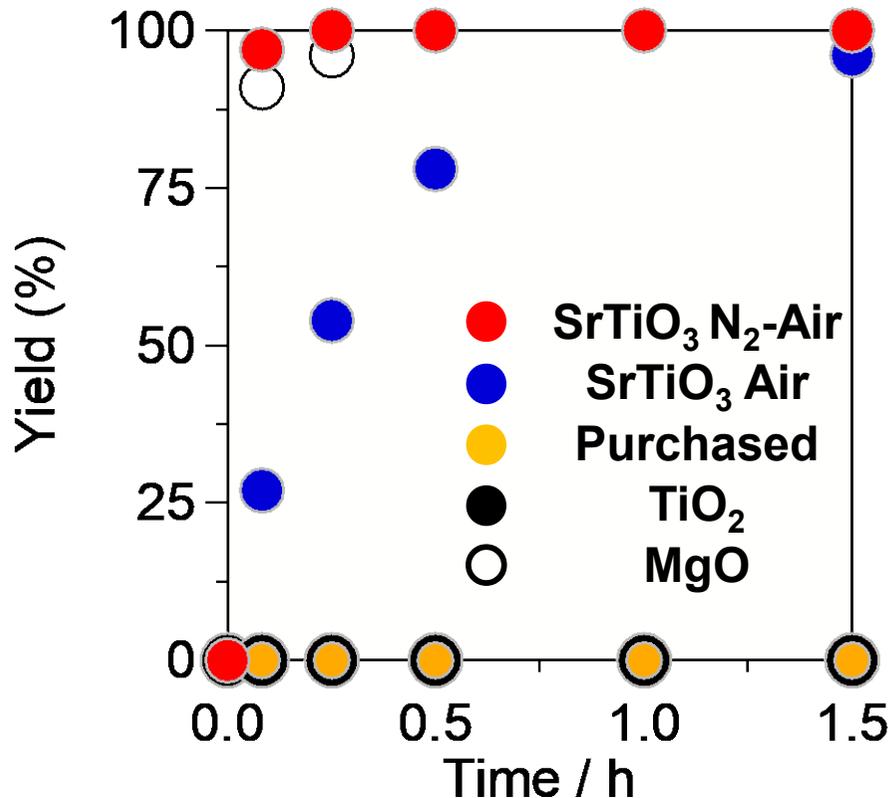


# 酸塩基特性 —触媒効果1—



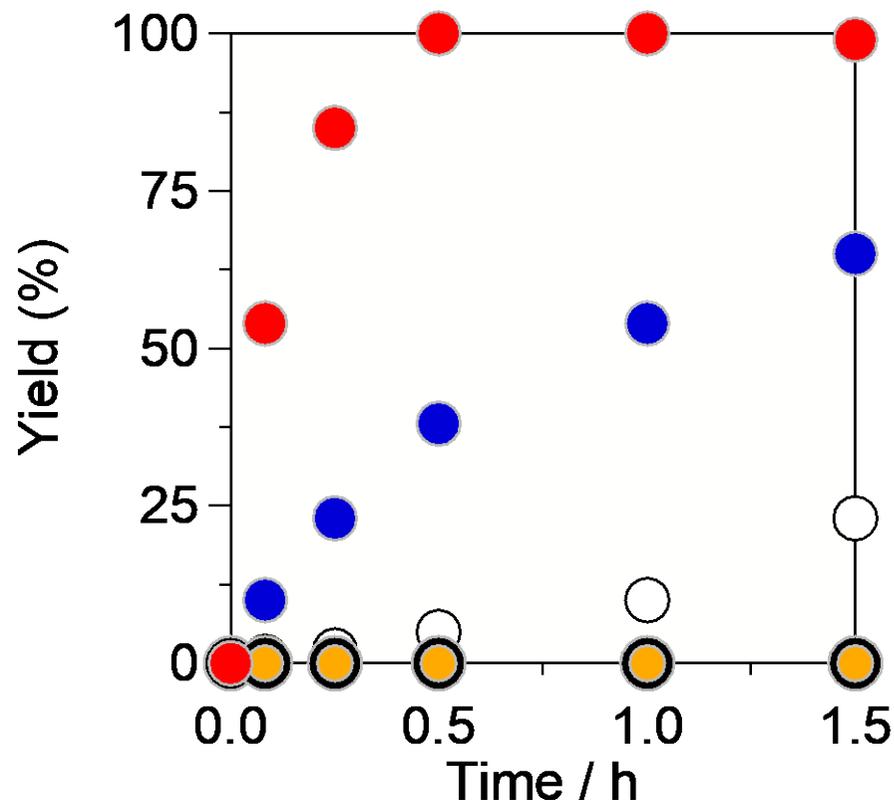
シアノヒドリン:  
α-ヒドロキシ酸、α-ヒドロキシアルデヒド、β-アミノアルコール等への重要な合成中間体

前処理あり (573 K, 1 h, *in vacuo*)



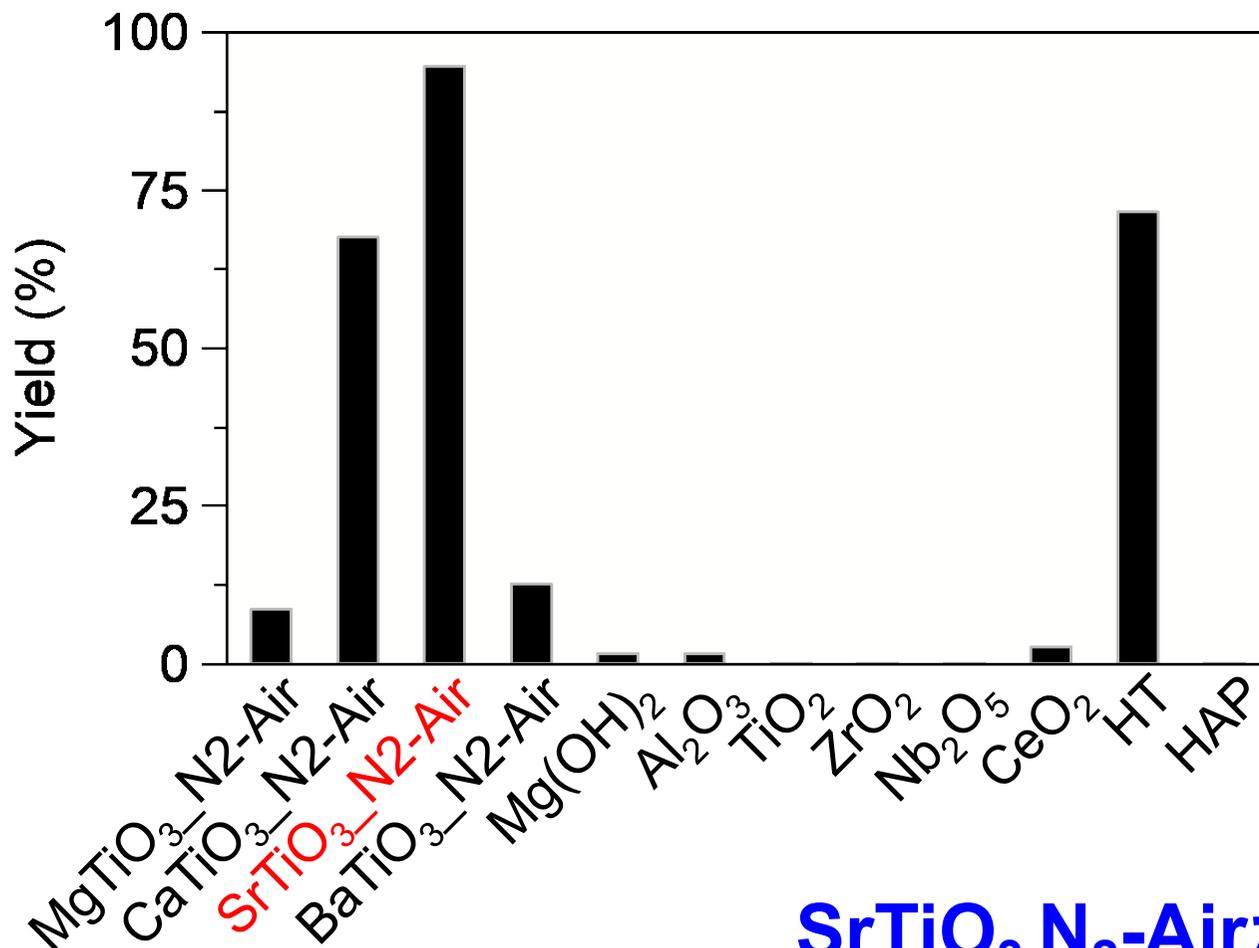
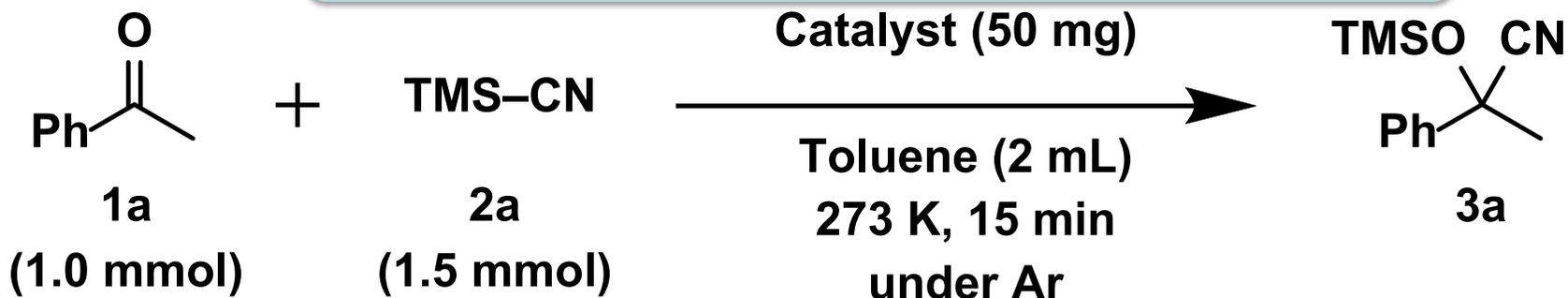
**SrTiO<sub>3</sub> N<sub>2</sub>-Air** ~ MgO > **SrTiO<sub>3</sub> Air**  
 反応速度: **243 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>** ~ 233 > 65

前処理なし



**SrTiO<sub>3</sub> N<sub>2</sub>-Air** > **SrTiO<sub>3</sub> Air** >> Mg(OH)<sub>2</sub>  
 反応速度: **131 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>** > 23 >> 2

# 酸塩基特性 —触媒効果2—



HT: ハイドロタルサイト  
Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O

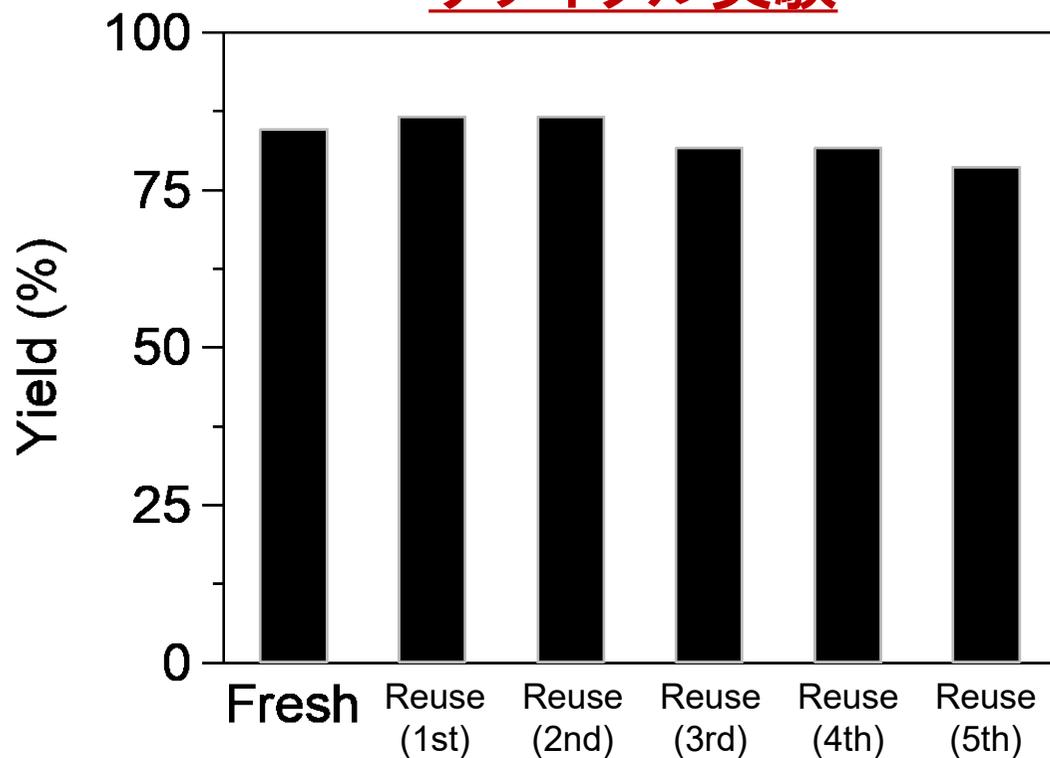
HAP: ヒドロキシアパタイト  
Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>

**SrTiO<sub>3</sub> N<sub>2</sub>-Airが最も高活性**

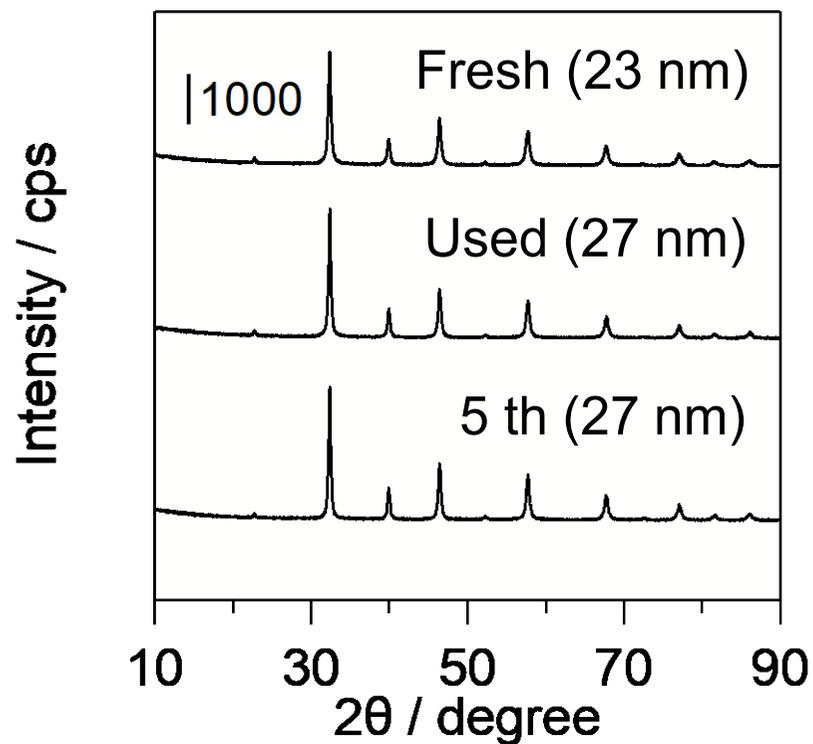
# SrTiO<sub>3</sub>触媒の再利用



## リサイクル実験



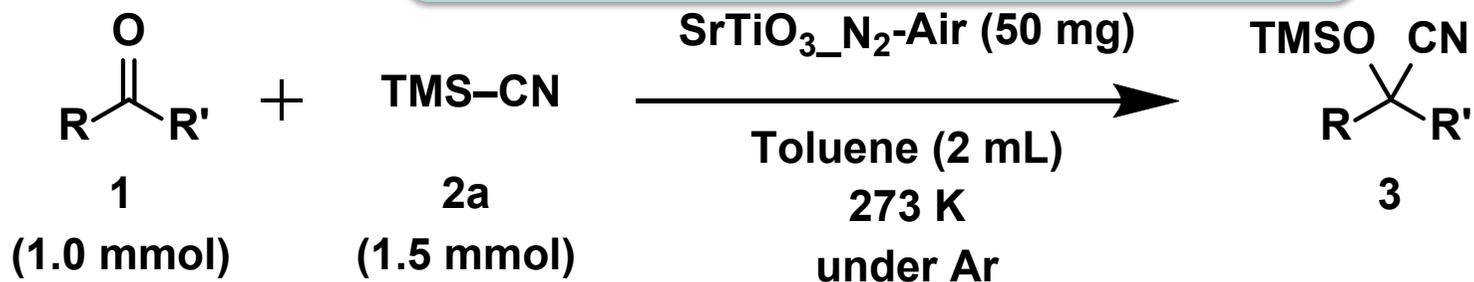
## XRDパターン



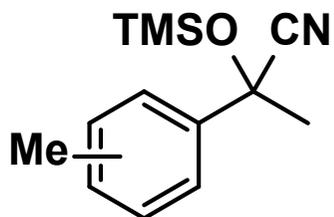
SrTiO<sub>3</sub> N<sub>2</sub>-Airは再利用可能

反応前後で構造変化なし

# SrTiO<sub>3</sub> 基質適応性



**3a: 99% (30 min)**



**3b: o- 99% (90 min)**

**3c: m- 97% (30 min)**

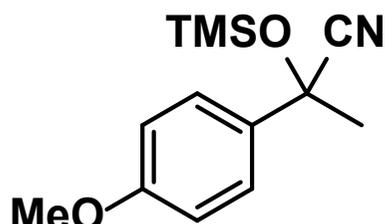
**3d: p- 92% (30 min)**



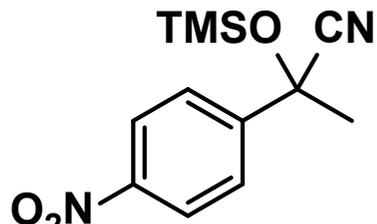
**3e: 97% (45 min)**



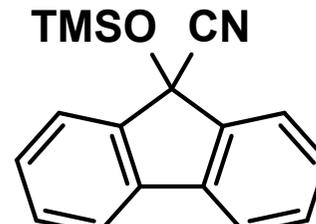
**3f: 88% (90 min)**



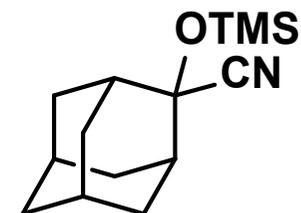
**3g: 99% (90 min)**



**3h: 99% (60 min)**



**3i: 99% (60 min)**



**3j: 99% (60 min)**

Isolated yields were given.

# 酸塩基特性のまとめ

触媒	反応速度 <sup>a</sup> / $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$	Lewis酸量 <sup>b</sup> / $\mu\text{mol g}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ <sub>c</sub> / $\text{cm}^{-1}$	塩基量 <sup>d</sup> / $\mu\text{mol g}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{H})$ <sub>e</sub> / $\text{cm}^{-1}$
SrTiO <sub>3</sub> _N <sub>2</sub> -Air	131	19	1673	157	2997
TiO <sub>2</sub>	0	132	1665	13	3007
Mg(OH) <sub>2</sub>	2	4	1677	440	2973

a: Initial rate of cyanosilylation at 273 K without pretreatment.

b: Band corresponding to  $\nu_{16b}$  mode of coordinated pyridine (  $\epsilon(1450) = 2.22 \text{ cm}^2 \mu\text{mol}^{-1}$  ).

c: Band corresponding to  $\nu(\text{C}=\text{O})$  mode of acetophenone.

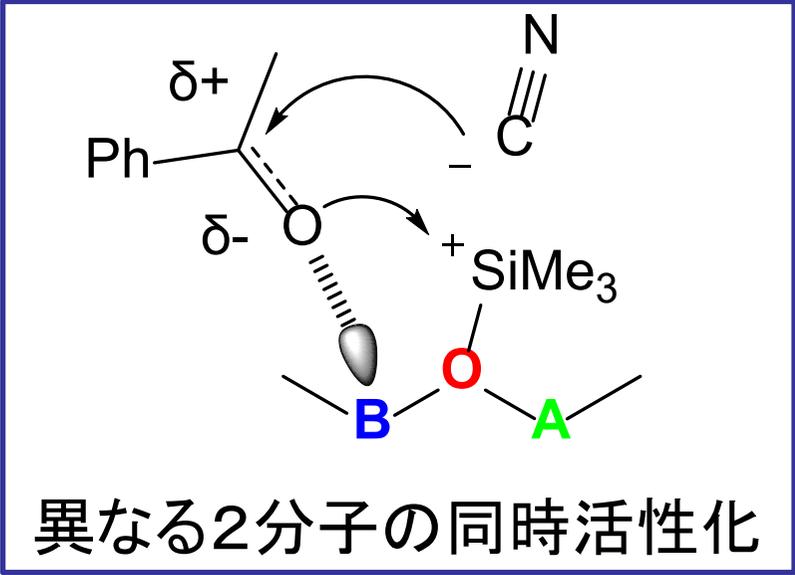
d: CO<sub>2</sub>-TPD, catalysts were pretreated at 773 K.

e: Band corresponding to  $\nu(\text{C}-\text{H})$  mode of CHCl<sub>3</sub>.

#: Catalysts were evacuated at 573 K for 90 min before IR measurement.

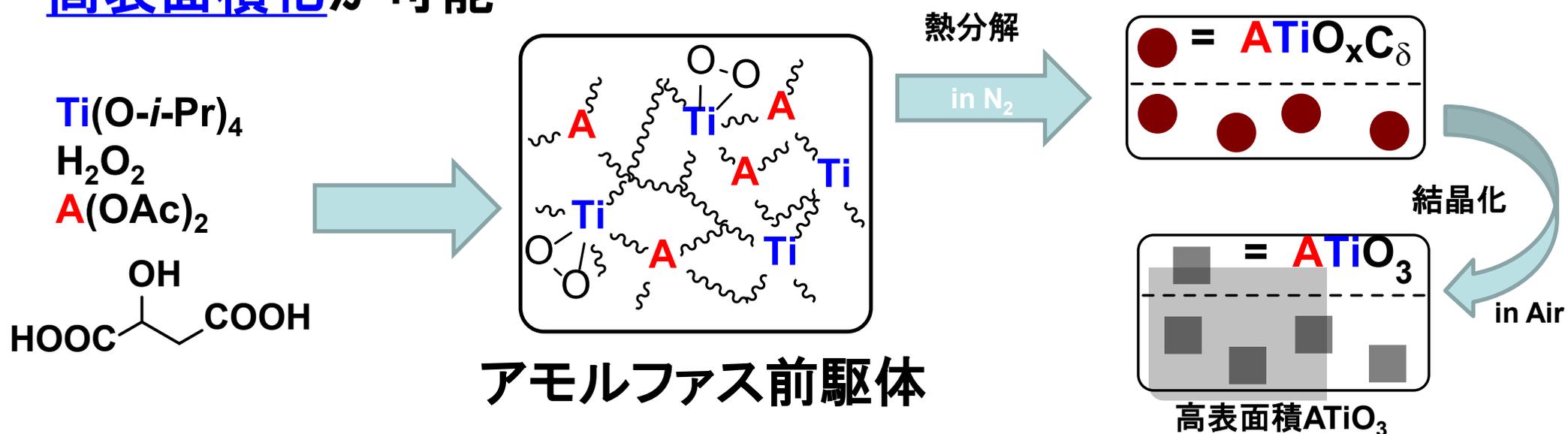
強い酸点のみ (TiO<sub>2</sub>)  
強い塩基点のみ (Mg(OH)<sub>2</sub>) } → 低活性

中程度の強度の酸点と塩基点  
の両方が存在 (SrTiO<sub>3</sub> N<sub>2</sub>-Air) } → 高活性

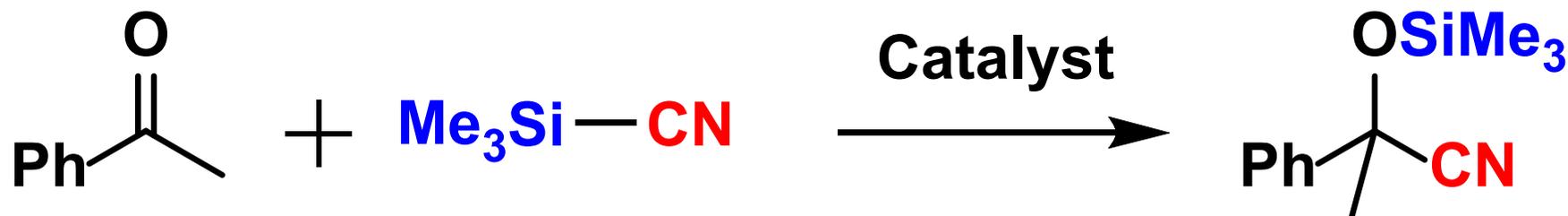


# 本技術のまとめ

- 可溶化したTi種を用いて1段で前駆体調製が可能
- 雰囲気制御焼成法を併用することで、様々な複合酸化物を高表面積化が可能



- 酸塩基触媒反応(シアノシリル化反応)に対して、触媒の前処理を必要とせずにベンチマーク触媒や市販品よりも高活性



## 新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来合成技術の問題点であった、多段合成・低表面積化を改良することに成功した。
- 従来触媒は反応前に熱処理を必要としていたが、本触媒は前処理することなく性能を単一酸化物の50-100倍まで向上できた。
- 本合成技術の適用により、ペロブスカイト酸化物のみならず多様な元素組成からなる複合酸化物ナノ粒子を低コストで合成できる。

## 想定される用途

- 本合成技術の特徴を生かした、触媒・誘電体・電極材料・熱電変換ナノ材料の製造。
- 特異的な分子活性化能を利用することで、多様な反応開発への応用展開が期待。

## 企業への期待

- 複合酸化物ナノ材料探索や新触媒反応開発への展開を考えている企業には、本技術が有効と思われる。

## 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ペロブスカイト酸化物の製造方法
- 出願番号 : 特願2022-122525
- 出願人 : 東京工業大学
- 発明者 : 鎌田 慶吾、原 亨和、相原 健司

## 産学連携の経歴

本研究成果は、JST研究成果最適展開支援プログラム A-STEP産学共同(育成型)「ペロブスカイト酸化物ナノ粒子の実用的合成手法の開発と触媒応用(JPMJTR20TG)」の支援を受けて得られた。

# 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)**