

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2024年 5月 27日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 国立大学法人山梨大学
職 名 助教
氏 名 齋藤典生



【提出書類】

- (1) 研究実施概要報告書(本紙)
添付書類(A4版 3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料
- (2) 収支報告書
添付書類: 助成金を充当した経費の領収書
領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

カーボンニュートラルの実現に向けた CO₂変換用固体触媒の開発と反応機構の解明

(2)本研究の期間

(西暦) 2023年4月～2024年3月

(3)本研究の目的

【研究背景】

CO₂とエポキシドの交互共重合による脂肪族ポリカーボネート合成は、今から約50年前に井上祥平博士らによって発見された (*Makromol. Chem.*, **130**, 210, 1969)。この発見以降、本反応に有効な触媒が数多く報告されており、高活性な均一系触媒として、CoやMnなどの金属ポルフィリン錯体や、CoやAlなどのサレン型金属シッフ塩錯体が報告されている (*Green Chem.*, **21**, 406, 2019)。

このように均一系では、様々な高活性触媒が報告されているのに対し、不均一系で高活性を示す触媒はグルタル酸修飾 ZnO (ZnGA) が唯一である。しかしながら、ZnGAは均一系触媒と比べると活性が低いこと、生成した脂肪族ポリカーボネートの分子量分布が10程度と極端に広いため、熱的、機械的な特性が劣ることが課題となっている。一方、工業的には、取り扱いが容易な ZnGA が専ら触媒に使用されており、小規模ではあるものの米国や中国で、国内では住友精化が、セラミックス製造用のバインダーやポリウレタンの原料として製造している。こうした現状を踏まえると、ZnGAをベースとした高活性な触媒の開発や、触媒表面の不均一な構造特有の反応機構解明は、学術的にも工業的にも重要である。

脂肪族ポリカーボネートは、生分解性をもつ柔らかい素材であることから、ドラッグデリバリーシステムの薬物徐放剤や生体適合材料への応用、近年問題となっている海洋分解性プラスチックへの応用に関する研究が注目されている (*Macromol. Res.*, **16**, 473, 2008)。これらの実現には、ポリマー中の触媒除去が必須で、除去が容易な不均一系触媒の強みを活かすことができる。

【研究目的】

こうした背景の下、本研究は CO₂ を直接原料に用いた脂肪族ポリカーボネートの合成反応 (図1) メカニズムを明らかにし、高収率・高選択的な合成を可能にする新規な固体触媒を創出することを目標とした。そのために、CO₂ とエポキシドの交互共重合を特異的に進行させる固体触媒 ZnGA に焦点を当てて、その結晶構造、電子状態、表面状態が反応機構にどのように寄与するかを結晶化学と触媒化学両方の観点から分析し、全容を明らかにすることを本研究の目的とした。

(4)本研究の概要

【実験計画】

本研究は、脂肪族ポリカーボネートの唯一の固体触媒 ZnGA に着目し、結晶構造、電子状態、表面状態が反応機構にどのように寄与するかを結晶化学と触媒化学両方の観点から分析し、全容を明らかにすることを目的とした。実際の研究では、当初の研究計画に加え、メカノケミカル反応を利用した ZnGA の新しい合成手法や、ZnGA と多孔質担体の複合化に関する研究も並行して検討を行った。具体的な実験内容は以下の通り。

(1)ZnGA の合成方法の探査

(1-1) 多結晶 ZnGA を還流法を用いて合成し、生成物の結晶構造、粒子サイズ、比表面積などを評価した。合成条件のパラメーターは、Zn 化合物と反応溶媒の 2 条件とした。生成物を触媒に用いて CO₂ と酸化プロピレンの共重合反応を検討した。

(1-2) 溶媒を一切使用しない低環境負荷な合成手法として、Zn 化合物とグルタル酸のメカノケミカル反応を検討した。触媒活性に優れた ZnGA を得るための反応条件を探査した。

(2)ZnGA の理論計算

(2-1) 実験 (1) で同定した結晶構造を元に、密度汎関数理論 (DFT) による第一原理バンド計算を行い、結晶構造中の電子密度分布やバンド構造の解明を試みた。

(2-2) ZnGA の結晶表面を再現するモデルを作成し、エネルギー準位や CO₂ やエポキシドの吸着構造に関する計算を検討した。

(3)触媒反応に関する検討

実験 (1) で作製した触媒の触媒活性を評価した。また、作製した触媒のどのような構造や性質が、本反応に対して高活性であるかを明らかにするため、反応条件下において赤外分光 FTIR (DRIFT 法)測定を検討した。触媒を反応温度 (65 °C) に加熱した状態で、反応基質である酸化プロピレンと CO₂ (5 MPa) を導入し、各々の吸着状態、特に触媒のどのサイトに吸着するかを解明することを計画した。また、反応の経時変化を追うことで、反応中間体の解明も検討した。

(4)多孔質担体との複合化の検討

ZnGA の反応面積の向上を狙い、ZnGA のナノ結晶化と、高比表面積な触媒担体への複合化を検討した。Zn²⁺イオンを担持させたメソポーラスシリカを前駆体に用い、GA と反応させることで、メソポーラスシリカと ZnGA の複合体の作製を試みた。

(5)本研究の内容及び成果

(1-1)還流法を用いたグルタル酸 ZnO の合成

グルタル酸 (GA) および Zn 化合物の混合粉 (モル比率 1:1) を温度 55 °C の溶媒中で 4 h 還流し、得られた沈殿をろ過して生成物を得た。Zn 化合物として ZnO, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Zn(OAc)₂·2H₂O, ZnBr₂ の 4 種類, 溶媒として H₂O, トルエン, EtOH, テトラヒドロフラン (THF) の 4 種類を検討した。

各々の合成条件で得られた生成物の粉末 XRD を測定し、結晶相の同定結果を表 1 にまとめた。Zn 化合物や溶媒によって ZnGA が生成しない組み合わせが存在すること、Zn 化合物→ZnGA への変換速度が変化することが判明した。

各々のサンプルについて、高分解能放射光 XRD を用いて結晶構造を分析した。格子定数を算出したところ (表 2)、EtOH や THF を用いて作製した ZnGA の格子体積 (V) は、H₂O やトルエンを用いたサンプルと比較して 2% 程度大きいことが分かった。V が上昇した要因は、結晶構造中に取り込まれた H₂O または溶媒分子と推察される。

(1-2)メカノケミカル反応を用いた合成手法の検討

グルタル酸および Zn 化合物の混合粉 (モル比率 1:1) を、回転ボールミルを用いて室温で粉碎・攪拌処理したところ、ZnGA が生成できることを新規に見出した。Zn 化合物として、ZnO, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Zn(OAc)₂·2H₂O, ZnCO₃, Zn の 5 種類を検討した結果、いずれの条件でも ZnGA を生成することに成功した。

生成物を放射光 XRD で評価した結果、ZnO, Zn(NO₃)₂·6H₂O および ZnCO₃ を用いて作製したサンプルは ZnGA 単相であり、その他は未反応の Zn 原料が混在していた。ZnO を用いて作製したサンプルは、XPS 測定から推定した表面元素濃度比が化学量論に最も近く (表 3)、Quick first shell を用いた Zn K 端の EXAFS 解析では Zn は 4 つの酸素が配位した四面体構造を形成していることが示唆された。これらの結果から、ボールミル処理でも還流法同様の結晶構造を形成できることが分かった。本合成法は、従来法と比較して反応時間 (<30 分) が短く、またトルエンなどの溶媒が不要なことから、環境負荷の面で優れた手法と言える。

(2)ZnGA の理論計算

(1)で得られたサンプルの放射光 XRD データを元にリートベルト法を用いて結晶構造の精密化を実施した。得られた結晶構造データを初期構造に用いて第一原理バンド計算を行い、バンド構造や状態密度を明らかにした。表面のスラブモデルについても検討を進め、4×2×1 のスーパーセルを用いて Zn 終端(100)面のエネルギー準位や基質分子の吸着構造の計算を進めている。

(3)触媒反応に関する検討

(1) で作製した ZnGA 触媒を用いて CO₂ と酸化プロピレン (PO) の交互共重合反応を実施し、結果を表 4 にまとめた。(1-1) で作製したサンプルについて 65 °C で 24 h 反応させたところ、ZnO/トルエンの組み合わせで比較的良好な触媒活性が得られた。一方、その他のサンプルは PO 変換率が 1.0% 以下と活性が低いことが分かった。(1-2) で作製したサンプルでも触媒活性を評価したところ、表 5 の結果が得られた。ZnO を原料に用いたサンプルの触媒活性が他条件と比較して優れているものの、還流法で作製したサンプル (ZnO/トルエン) よりも活性が低かった。両者の比表面積は約 20 m²/g でほぼ同じことから、活性の差異は触媒の表面状態に由来すると考えられる。

(4)多孔質担体との複合化の検討

既報 (*Colloids Surf. A*, **610**, 125664, 2021) の手法を用いてメソポーラスシリカ (MPS) を合成した。TEOS 添加時に Si に対して 10-30 モル%の Zn(NO₃)₂·6H₂O を共添加し、Zn 含有メソポーラスシリカ (Zn-MPS) を作製した。次いで、Zn-MPS を GA を添加したトルエン中で 55 °C で 4 h 還流処理することで ZnGA を結晶化させた。粉末 XRD を用いて ZnGA の結晶化を確認しており、TEM や EDX などを用いてのナノ構造・組成の評価を行っているところである。

(6) 本研究の考察

触媒活性と理論計算の結果に焦点を絞り、考察を記載する。

(A) 触媒活性に関する考察

最もデータが集まったメカノケミカル反応で作製した ZnGA を中心に触媒活性を考察する。表 4b に示したように、これらの触媒は 65 °C ではわずかな触媒活性しか示さず、100 °C 以上で活性を示した。ZnO を用いて作製したサンプルは、その他と比較して最も高い触媒活性を示し、 $M_n = 25,000$, $M_w/M_n = 5.27$ の PPC (PPC:CC=70:30) を選択的に生成した。本触媒の BET 比表面積 (20.4 m^2/g) は他のサンプルよりも低いにも関わらず高い活性を示した。このことから、表面積が必ずしも触媒活性と相関しておらず、触媒の表面化学状態が高活性化の重要因子である可能性が示唆された。

触媒の再利用性についても検討を行った。共重合反応後に採取した触媒の粉末 XRD パターンを測定したところ、ZnGA の回折パターンと一致し、重合反応前後で結晶構造が維持されていることを確認した。しかしながら、2 回目の触媒サイクルにおける PO 転化率は 3% まで低下した。GPC 曲線は二峰性を示し、 M_n は 16,000 に減少、 M_w/M_n は 11.5 に増加した。GPC 曲線の高分子量ピークの保持時間は 1 サイクル目と同程度であったのに対し、低分子量ピークの面積が増大していた。このことから、触媒が部分的に再生され活性な状態が存在するものの、他の部分は失活していたと推察される。触媒活性の低下は ZnGA 触媒の表面状態が反応前後で変化したためと考えられる。

ZnGA の触媒活性を向上させるため、今後は当初予定していた in-situ DRIFT 測定を検討し、反応基質の吸着状態を明らかにする必要がある。また、触媒表面の活性サイト数を増加させるための表面処理を検討する。

(B) 理論計算に関する考察

ZnGA のバンド構造は k 空間に依らずフラットであり、バンド計算から予測されるバンドギャップは 4.8 eV であった。Bader 法を用いて Zn の有効電荷を計算したところ、0.75(e) であった。スラブモデルの計算は、仕事関数の異なる二つの表面を扱う必要があり、双極子補正を考慮した構造最適化計算に時間を要している。

現在、バルクのバンド構造とスラブモデルのエネルギー準位データを用いて、ZnGA のイオン化エネルギー (IP) と電子親和力 (EA) の予測を検討している。金属の有効電荷や EA のエネルギー準位はルイス酸性度の指標と捉えることができ、触媒活性を予測するための定量的データに活用できる。今後はこれらのデータを、Mg や Co など Zn 以外の金属種と比較していくことで、触媒活性に適した組成の探索を行う。また、CO₂ やエポキシド分子を吸着させた表面モデルについて最適化計算を引き続き検討し、ZnGA 表面の反応基質の吸着構造を明らかにしていく。

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

東京理科大学、講師、本田正義

(8)本研究の成果の公表先

- ZnGA のメカノケミカル合成に関する原著論文を *Journal of Solid State Chemistry* に投稿、査読中。
- 触媒活性の原理や理論計算に関する成果を原著論文にまとめて、*Polymer Journal* などの専門誌に投稿予定。

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。

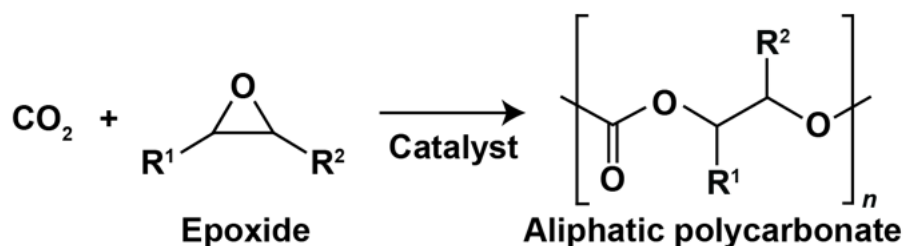


図1. CO₂とエポキシドの共重合反応による脂肪族ポリカーボネートの合成

表1. 還流法で作製したサンプルの結晶相の同定結果

溶媒 / Zn化合物	ZnO	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	ZnBr ₂
H ₂ O	ZnGA + 原料 (14.0)	ZnGA単相	沈殿なし	沈殿なし
EtOH	ZnGA + 原料 (0.10)	ZnGA + 原料 (0.30)	ZnGA単相	沈殿なし
THF	ZnGA + 原料 (0.03)	ZnGA + 原料 (0.04)	ZnGA単相	沈殿なし
TOL	ZnGA + 原料 (16.6)	ZnGA単相	沈殿なし	沈殿なし

() の数字は、ZnGAとZn原料の最強線ピークの強度比 ($I_{\text{ZnGA}} / I_{\text{Zn原料}}$)

表2. 還流法で作製したZnGAの格子定数

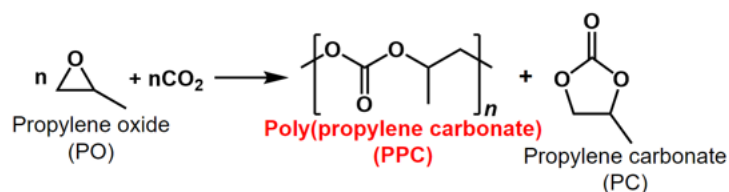
Zn化合物	溶媒	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\beta / ^\circ$	$V / \text{Å}^3$
<u>ZnO</u>	H ₂ O	13.929(2)	4.780(1)	9.269(2)	90.66(2)	617.1(1)
	EtOH	14.188(70)	4.759(12)	9.307(27)	90.27(20)	628.4(7)
	THF	14.30(21)	4.751(47)	9.304(76)	89.49(57)	632.1(37)
	TOL	13.906(7)	4.785(3)	9.255(6)	90.37(5)	615.8(3)
<u>Zn(OAc)₂</u>	H ₂ O	13.975(3)	4.776(1)	9.267(3)	90.35(3)	618.6(1)
	EtOH	14.175(65)	4.768(11)	9.305(25)	90.47(18)	628.9(7)
	THF	14.231(13)	4.741(58)	9.410(80)	88.92(66)	634.8(9)
	TOL	13.914(28)	4.775(11)	9.282(24)	90.34(3)	616.7(2)

表3. XPS測定から推定した元素濃度比

Synthesis method	Zn source	Solvent	Peak area			Atomic ratio	
			C1s	O1s	Zn2p	C/Zn	O/Zn
Reflux	<u>ZnO</u>	H ₂ O	24,211	41,352	120,428	5.77	3.37
		EtOH	27,479	53,161	130,727	6.04	3.99
		THF	31,393	55,779	141,332	6.38	3.87
		TOL	29,651	58,759	167,050	5.10	3.45
	<u>Zn(OAc)₂</u>	H ₂ O	29,540	58,007	145,792	5.82	3.90
		EtOH	16,891	31,244	107,515	4.51	2.85
		THF	15,431	28,527	100,448	4.41	2.78
		TOL	31,413	61,093	162,801	5.54	3.68
Mechanochemical	<u>ZnO</u>	-	19,732	39,098	109,270	5.19	3.51
	Zn(NO ₃) ₂	-	24,720	49,553	140,877	4.95	3.45
	ZnCO ₃	-	28,261	51,371	113,994	7.12	4.42
	<u>Zn(OAc)₂</u>	-	26,669	45,693	115,732	6.62	3.87
	Zn	-	27,958	46,789	111,900	7.18	4.10

ZnGA ([Zn(C₃(COO)₂)]化学量論比: C/O/Zn = 5/4/1

表4. 還流法で作製したZnGAの触媒特性



Catalyst	PO conv. ^{a)} / %	PPC:PC ^{a)}	Carbonate linkages ^{a)}	M_n ^{b)}	M_w / M_n ^{b)}
ZnO/H ₂ O	0	–	–	–	–
ZnO/EtOH	<1	56:44	>99	–	–
ZnO/THF	1	72:28	>99	–	–
ZnO/toluene	12	>99:<1	>99	45,000	5.1
Zn(OAc) ₂ /H ₂ O	0	–	–	–	–
Zn(OAc) ₂ /EtOH	<1	65:35	>99	–	–
Zn(OAc) ₂ /THF	0	–	–	–	–
Zn(OAc) ₂ /toluene	0	–	–	–	–
Zn(NO ₃) ₂ /THF*	1	69:31	>99	–	–

Reaction conditions:

Catalyst 0.1 g, propylene oxide 200 mmol (=14 mL), CO₂ 5 MPa, 65 °C, 24 h, *120 h.

^{a)} calculated by ¹H NMR, ^{b)} Determined by GPC in THF relative to polystyrene standards.

表5. メカノケミカル法で作製したZnGAの触媒特性

Catalyst No.	Zinc source	BET surface area / m ² g ⁻¹	Temperature / °C	Time / h	PO conv. ^{a)} / %	PPC : PE : PC ^{a)}	M_n ^{b)}	M_w / M_n ^{b)}
1	ZnO	20.4	65	24	<1	70 : <1 : 30	–	–
			100	24	19	67 : 5 : 28	25,000	5.27
d)			100	24	3	69 : <1 : 31	16,000	11.5
			100	24	<1	59 : <1 : 41	–	–
2	Zn(NO ₃) ₂ ^{c)}	36.8	100	24	<1	59 : <1 : 41	–	–
			130	24	1	25 : <1 : 75	3,900	2.17
3	ZnCO ₃	21.9	100	24	<1	59 : <1 : 41	–	–
			130	24	1	25 : <1 : 75	–	–
4	Zn(OAc) ₂	28.1	65	24	<1	65 : <1 : 35	–	–
			100	24	9	49 : 15 : 36	28,000	3.43
			100	48	14	54 : 17 : 29	22,000	5.13
5	Zn	16.0	65	24	<1	74 : <1 : 26	–	–
			100	24	9	64 : 8 : 28	8,000	12.41

CC: , Reaction conditions: Catalyst, 0.1 g; PO, 200 mmol (=14 mL); CO₂, 5 MPa; 24 h. a) calculated by ¹H NMR; b) determined by gel permeation chromatography in THF relative to polystyrene standards; c) 0.014 g. d) 2nd run.