

Oxidation reactions with inorganic materials:
synthesis of methacrylic acid by supported gold
catalysts and formation of vinylene carbonate
by cathode active materials of lithium-ion
batteries

邱, 逸飛

<https://hdl.handle.net/2324/6787410>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (理学) , 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 邱 逸飛

論 文 名 : Oxidation reactions with inorganic materials: synthesis of methacrylic acid by supported gold catalysts and formation of vinylene carbonate by cathode active materials of lithium-ion batteries

(無機材料による酸化反応:担持金触媒によるメタクリル酸の合成およびリチウムイオン電池の正極活物質による炭酸ビニレンの生成)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

酸化還元領域は石油化学業界、医薬業界などに不可欠な領域の一つである。その中に、多くの有機化合物は気相、または液相で触媒によって合成されている。学界であれ産業界であれ、触媒による反応に大きな関心が持たれている。ガソリンやプラスチックから、農薬や薬品など様々な製品へ、触媒は重要な役割を果たしている。言い換えれば、適切な触媒がないと、それらの製品が作り出せなかったり、高コストになったりするるのであろう。そして、酸化反応によって合成された製品が多くの場合にそのあとのプロセスにおける重要な反応中間体となって、最終製品のコストにかかわっている。例えば、アクリル樹脂の生産プロセスの一部として、メタクロレイン (MAL) をメタクリル酸 (MAA) へ酸化する時に高温 (>300°C) および触媒寿命低下の問題が存在している。その一方で、予想外の酸化還元反応は悪影響を及ぼす可能性がある。例えば、二次電池であるリチウムイオン電池が充電されたら、正極材料は高酸化状態になり、電解液が酸化分解される問題がある。そこで、本論文は、温和な条件下で担持金触媒による MAA の合成およびリチウムイオン電池の高酸化状態の正極による電解液の酸化メカニズムの解明を目標とした。

第一章では、酸化反応の背景、本論文の研究目的を述べた。

第二章では、リチウムイオン電池の電解液を用いて、その酸化分解生成物を同定することにより電解液の酸化分解メカニズムを分析した結果を述べた。リチウムイオン電池はほかの二次電池より高いエネルギー密度があるため、携帯電話などの小型移動式電子製品から、電動自動車などの大型製品へ幅広く利用されている。しかし、リチウムイオン電池は長期的に使用すると、場合によって熱安定性が低い電解液が正極に酸化分解され、ガスの発生や火事などの安全性が依然として未解決な問題となっている。本研究で使われた酸化状態の正極 ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, 4.5V) は、正極材料である LiCoO_2 を原料として、電気化学的脱リチウムを行うことで作製した。それを事前に準備した電解液溶媒 (エチレンカーボネート (EC) /ジメチルカーボネート (DMC)) に入れ、50°Cの環境で電解液からの分解生成物を同定して、EC から VC の生成が確認できた。そして、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ を 4.5V から 4.1V に変化すると、VC の形成速度が低下したので、VC の生成は正極の酸化状態に関わっているとわかった。さらに、電解液添加物とする LiPF_6 が存在する場合に VC の生成加速が観察された。NMR 測定から LiPF_6 の分解生成物である PO_3F^{2-} と PO_2F_2^- が検出され、 PO_2F_2^- が VC の生成を大幅に促進することが分かった。また、重水素標識の EC-D4 とシン位置に重水素を置換した EC-D2 を使用して、GC、GC-MS、NMR および ASAP-MS によって、速度論的同位体効果と立体特異性を分析した。その結果として、EC は、二つの水素が主に立体化学的にシンの位置から脱離されることで、VC を生成した

ことが示され、 $k_H/k_D = 2.9$ と算出された。

第三章では、より温和な条件下で MAL を MAA へ選択的酸化できる触媒を検討して、性能が一番良かった触媒を用いて、特性評価をしたことで、MAL 酸化反応が促進される要因を述べた。近年に、低温でも CO 酸化に高活性な Au 触媒に多く注目されている。私はそれを出発して、単金属 Au 担持触媒から、Au-Mn バイメタル担持触媒まで様々な触媒を評価し、1wt%Au-0.6wt%Mn/TiO₂ が 50°C で反応しても MAL 酸化反応に高活性 (MAL コンバージョン : 94%、MAA 選択率 : 88%) を観察した。そして、0.6wt%Mn/TiO₂ を触媒として使用した場合に、MAA がほとんど生成しないため、活性種が Au であることが分かった。また、1wt%Au-0.6wt%Mn/TiO₂ に対して、TEM、XPS および H₂-TPR によって特性評価が行われた。その結果として、触媒表面の活性種 Au 濃度の増加は MAL 酸化反応を促進する要因の一つだと考えられる。そして、高活性の触媒により多くの酸化状態 Au が観察されたので、酸化状態の Au がこの反応進行に有利であると考えている。

以上より、本研究では、従来の研究方法で報告されていない速度論的同位体効果と立体特異性を分析することで、電解液酸化分解の中間生成物である VC が主に EC のシンの位置にある水素の脱離により生成されたとわかった。そして、メタクロレイン酸化反応に関してほとんど研究されていない Au 触媒を幅広く検討し、従来 300°C 以上の反応温度を 50°C に下げても高活性を持つ触媒を発見した。