

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)			
論文調査委員	主 査	九州大学	准教授	村山 美乃
	副 査	九州大学	教授	徳永 信
	副 査	九州大学	教授	桑野 良一
	副 査	産業技術総合研究所	招聘研究員	藤谷 忠博
	副 査	九州大学	助教	山本 英治

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

邱逸飛氏は、無機材料による酸化反応として、担持金触媒上でのメタクロレイン酸化によるメタクリル酸の合成とリチウムイオン電池正極活物質による電解液溶媒の酸化反応について、反応メカニズムの検討を行った。

メタクリル酸は、アクリル樹脂の原料となるなど工業的に重要な化成品のひとつである。現在、工業的にはメタクロレインを出発物質とした気相接触酸化法で製造されており、高い反応温度 (> 300°C) のために、ヘテロポリ酸触媒の寿命が短いという課題がある。そこで、本研究ではメタクロレインの液相酸化反応によってメタクリル酸を合成する担持金触媒の探索を行い、1 wt% チタニア担持 Au 触媒に助触媒として Mn 種を添加することで、反応温度 50°C という条件下、転化率 94%、メタクリル酸選択率 88%を達成した。さらに、種々の電子顕微鏡観察、X 線回折、X 線光電子分光、水素昇温還元法などの機器分析法を駆使してその活性種と推定反応機構を明らかとした。助触媒の Mn 種は 4 価、3 価、2 価の酸化物の混合状態であり、Au ナノ粒子およびチタニア担体双方との相互作用によって、複数の活性種構造が存在していると推察された。なかでも Mn 添加が 0.6 wt% で活性は最大となり、それよりも添加量が少なくても多くても活性の低下がみられた。Au 種、Mn 種、それぞれの価数の定性的、定量的解析結果と触媒活性の相関より、本酸化反応の活性種は特に高い酸化段階の Au 種であることを明らかにした。

次に、リチウムイオン電池は高エネルギー密度、高電位、急速充放電、メモリー効果がないなどの特長があり、小型のモバイル機器から電気自動車まで、現代生活に欠かせない技術となっている。その安全性を高めるためには、電解液溶媒の分解による気体の発生を抑制することが求められている。充電によってリチウムイオンが脱離し、高酸化状態になった正極活物質（コバルト酸リチウムなど）は、電気化学反応がない状態でも電解液溶媒と接触することで徐々に分解を促進し、最終的にはフッ化水素や二酸化炭素を発生させて、電池パックの膨張などを引き起こしてしまうことが知られている。本研究では、気体発生の最初の段階が電解液溶媒のひとつ、炭酸エチレンの酸化であることを見出した。まず、酸化分解生成物をガスクロマトグラフィーによって同定し、主に炭酸ビニレンが生成することを突き止めた。炭酸エチレンから炭酸ビニレンへの酸化反応のメカニズムについて、重水素標識した炭酸エチレンを用いて速度論的同位体効果と立体特異性を明らかにした。

炭酸ビニレンへの酸化反応は主に立体特異的に *syn* 脱離の反応機構で進行し、非常に制限された遷移状態を経るため活性化エントロピーは大きく負の値となる。

以上のように、担持金触媒による酸化反応ならびにリチウムイオン電池正極活物質による酸化反応について、生成物同定、光電子分光、反応速度式解析、立体特異性の検討によって、反応機構を明らかにした。本研究は、現代社会を支える基盤技術に資する有機化学の重要な業績と認められる。よって、本申請者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものとする。