

1. 研究実施計画

課題名：酵素概念模倣による飽和炭化水素選択酸化触媒の研究

研究機関名：独立行政法人 産業技術総合研究所

任期付研究員氏名：山田 裕介

① 研究の意義、目的、必要性

我が国の化学工業は、その原料の大部分をナフサ（原油）に依存している。アジア各国のナフサ需要の急増に伴い、ナフサの価格が変動し化学工業の産業基盤を脆弱なものとしている（注1）。このため、原料オプションとしての新たな炭化水素資源利用プロセスの開発が望まれている。

シベリアや中国に多量に埋蔵されている天然ガスは、東アジア天然ガスパイプライン構想（注2）の浮上とともに、近年新たな炭化水素資源としての期待が高まりつつある。しかしながら天然ガスの主成分は、化学的に安定なメタン、エタン、プロパン等の飽和炭化水素類であり、これらを転換して化学原料として利用することが困難であるため、専ら燃料として利用されているのみである。これらのことから、天然ガスや飽和炭化水素類の効率的な転換技術の開発に対しては、世界的な要望が高まりつつある。旧来技術のわずかな効率向上にさえも大きな関心が寄せられている（注3）。

さらにまた、昨年のCOP3（京都）ではメタンが削減対象（温室効果）ガスの一つに指定された。メタンの自然散逸が懸念される未利用の中小ガス田について、その有効利用という観点からも、簡便で効率的なメタン転換用の新技術の開発が必要となっている。このような社会的背景を反映して、触媒学会が実施した最近の調査結果（本年1月発表）では、「夢の触媒反応」の第1位に「メタンを含む飽和炭化水素類の選択部分酸化」が挙げられている（注4）。

本研究では、生体触媒（注5）であるMMO（メタン酸化酵素）やP-450（一原子酸素添加酵素）が、常温・常圧のマイルドな反応条件で飽和炭化水素を酸化的にアルコール等に転換する能力に着目し、酵素酸化反応における概念を抽出・模倣することにより、飽和炭化水素類選択酸化用の新たな高性能固体触媒の開発に資する基礎・基盤技術の確立を目指す。

② 研究の概要

(1) 酵素概念模倣による活性点の精密合成

これまでの酵素酸化反応を模倣する研究では、酵素に類似したモデル化合物を合成し、その酵素類似化合物を用いてモデル反応で酸化機能を評価すると言ったことが一般に行われて来た。しかしこの方法では、酵素の酸化機能のある程度再現できても、酵素の持つ欠点である「低い生産性」や「不安定性」を改善することは困難であり、上述の目的を具現化するためには技術的なブレークスルーが必要となっている。

そこで本研究では、半導体光触媒の源流である「本多-藤嶋効果」（注6）が光合成の概念を半導体で模倣したように、酵素酸化反応における「概念（コンセプト）」を複数抽出して「高生産性」が期待される「固体触媒」で模倣・検証することにより、新たな酸化触媒の開発に資する基盤技術の確立を目指す。

概念模倣の具体例を以下に示す。

a) 孤立活性点模倣：酸化酵素や酸素運搬酵素はFe, Cu, Coなどの遷移金属イオンを中心金属として、有機物（タンパク質など）がそれを取り囲んだ構造となっている。過度の酸化による反

応生成物の分解を防ぐためには、活性点の孤立化は重要と考えられる。そこで遷移金属イオンが孤立・高分散状態にあることを模倣するため、酸化物や炭酸塩など比較的安定なマトリクスに遷移金属イオン（上記のもの以外にもMn, Ruなど）を微量付与し、遷移金属イオンの孤立構造や分布状態と飽和炭化水素類の酸化特性との関連を明らかにする。

b) 電子構造模倣： 酵素の活性中心では、遷移金属イオンがポルフィリンなどの π 電子共役系を持つ分子と配位結合しており、その組み合わせで酵素の酸化力、還元力を制御し、目的の反応に適した状況を作り出している。そこでポルフィリンなどの π 電子共役系を半導体（酸化物や硫化物等）や導電性高分子の電導帯-価電子帯で模倣し、これらと遷移金属イオンとを組みあわせることにより、酸化力、還元力を制御すると共に飽和炭化水素類の酸化特性への影響を明らかにする。

c) 柔軟反応場模倣： 酵素反応は常温・常圧で進行する。酵素への基質の結合の際に生じる活性中心周辺の構造変化は静電的な緩和をもたらし、酸化・還元を容易にしている。このような「柔らか」な反応場を模倣するため、トンネル構造や層構造を持つ無機化合物、高分子などに誘電率の高い電解液等を結合させ、さらに遷移金属イオンを付与して、飽和炭化水素類の酸化活性を調べる。

d) 反応空間の制御： 酵素反応でみられる高い反応選択性は、活性中心付近の空間構造や基質との親和性などが重要な役割を果たしていると考えられる。ゼオライトなどのマイクロポアを有する材料中に遷移金属イオンを付与し、さらに親水性・疎水性等を制御して、飽和炭化水素類の酸化活性との関連を調べる。

(2) 酵素による酸素活性化反応の模倣

a) 電子供与源の利用： 酵素反応による酸素付加反応では、活性中心を介して酸素分子に電子が供給されることで極めて反応性の高い酸素種が生成し、常温付近でも反応が進行する。類似の高活性酸素種は、過酸化物や亜酸化窒素を酸化剤に用いた場合にも見られる。「(1) 酵素概念模倣による活性点の精密合成」で得られる各種の固体触媒候補について、電子供与剤等による高活性酸素種の生成や飽和炭化水素類の酸化活性との関連を研究する。

b) 基質の電子の利用： 反応基質である炭化水素類は、それ自身が電子供与剤として働く可能性がある。外部からの電子供与剤や特殊な酸化剤を用いることなく、基質自身の還元能力を利用した酸素の活性化を試みる。

③ 研究目標

(1) 酵素概念模倣による活性点の精密合成

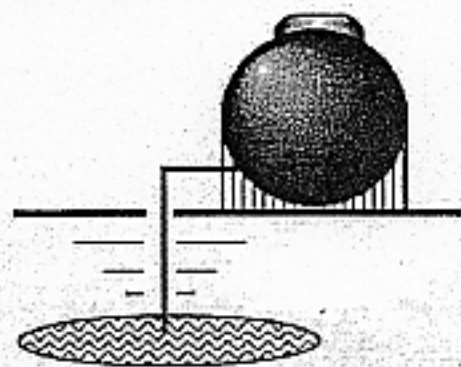
酵素を固体触媒で模倣するための合理的な概念抽出を行うとともに、各々の概念の検証に適した固体触媒候補（モデル活性点）を精密合成する。

(2) 酵素による酸素活性化反応の模倣

合成した固体触媒候補（モデル活性点）で飽和炭化水素類の酸化反応を行い、酸素付加生成物（アルコール、アルデヒド、カルボン酸等）がもっとも高効率で得られる酸素活性化条件や酸化剤の選択を行う。現状では、固体触媒を用いた飽和炭化水素類の酸化反応で酸素付加生成物の選択率合計が60%を超えるのは難しいため、60%以上の酸素付加生成物選択率を目標に研究を進める。

酵素概念模倣による飽和炭化水素選択酸化触媒の研究

ガス田や油井からの天然ガス、石油ガスはメタン、エタン、プロパン等の飽和炭化水素が主成分である。



飽和炭化水素類は燃料として用いられるが、



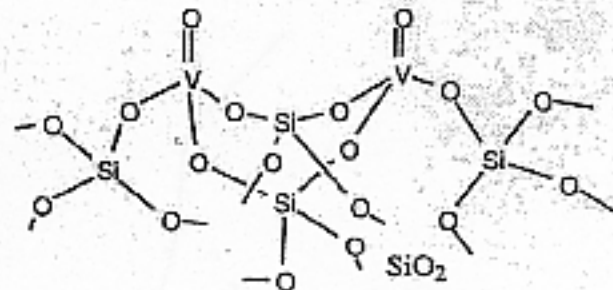
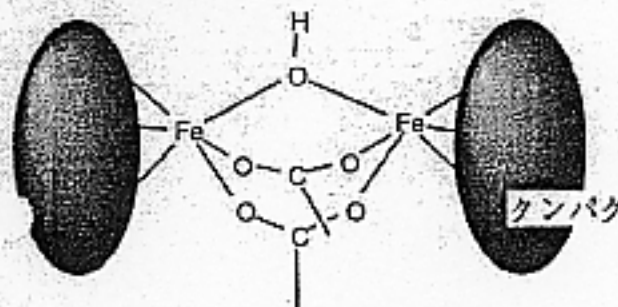
化学原料に転換するのは容易でない。

(飽和炭化水素：二重結合、三重結合がない炭化水素の総称で、化学的に安定なため転換反応が難しい。)

新しい視点の触媒開発が不可欠

メタン酸素化酵素 (MMO) の中心付近の構造：Fe (鉄原子) ペアが孤立して存在する。

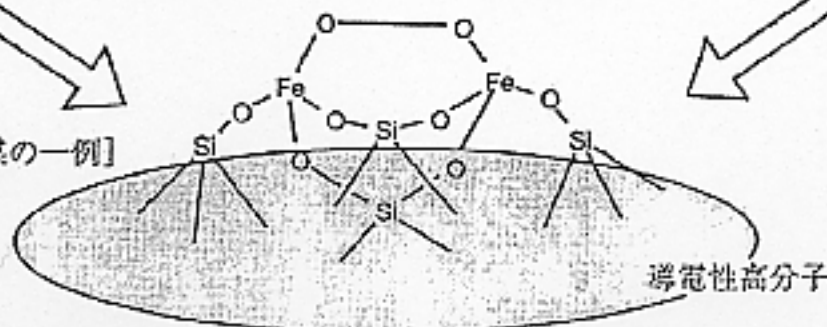
代表的な選択酸化用固体触媒
酸化バナジウム/シリカ触媒



常温・常圧でメタン (CH₄) をメタノール (CH₃OH) に転換するが、反応速度や安定性に問題があり、天然ガス転換反応への応用は難しい。

メタンをホルムアルデヒド (HCHO) に転換する。安定で反応速度も比較的速いが、高温反応 (>600℃) であるため、生成物が分解しやすい。

[酵素概念模倣触媒の一例]



安定な無機材料 (Fe/SiO₂) で活性点を構築し、電子プールを持ち「柔らかい」導電性高分子に固定化することで、低温活性が高く安定な新規触媒となることが期待される。

2. 研究成果の概要

①研究成果

シリカ表面上での孤立鉄イオン濃度増大のための調製法の確立 金属酸化物上で起こる触媒反応は、触媒担体上での金属酸化物のサイズに大きく依存することが知られている。これまで、金属酸化物のサイズを制御する手法として、様々な触媒調製法が開発されてきた。しかし、触媒担体上に金属イオンを原子単位で完全に孤立させた系の系統的研究はほとんどなく、その触媒活性に関して未知の部分が多い。触媒担体表面に金属イオンを孤立固定化することは、CVD法のような特殊な合成法を用いると可能である。しかし、CVD法では担体表面に固定化される金属イオンの濃度制御が難しい、前駆体が高価である、反応ラインの操作に習熟が必要である、反応条件の決定に手間がかかるといった欠点がある。系統的研究を行うには、より簡便かつ確実な触媒調製手法の開発が望まれる。そこで、本研究では、錯体化学の知識を生かして、溶液中での金属イオンの挙動の考察を行いながら、簡便な触媒調製手法である含浸法を用いて触媒担体上に孤立金属イオンを固定化する触媒調製手法の開発を行った。通常、触媒調製時に使われる金属硝酸塩は硝酸イオンが焼成によって除きやすいといった長所がある一方、水中での解離定数が大きいと、金属イオンが水によって囲まれたアコ錯体になりやすい。その結果、金属イオンは含浸担持後もクラスター化しやすい、と考えられる。特に今回、孤立担持を目的とする鉄は、水との親和性が高く、この傾向が顕著である。そのため、孤立に有利な高表面積担体であるシリカを用いても、鉄を原子レベルで孤立させ、濃度を上げることは非常に困難であった。そこで、キレート型の配位子により水中でも複核化しにくい単核鉄錯体を原料に用いて、鉄シリカ触媒の調製を行った。(Scheme 1) この Fe/SiO_2 の可視紫外吸収スペクトル(UV/Vis)ならびに電子スピン共鳴スペクトル(ESR)の測定を行ったところ、酸化物クラスターの生成が抑えられ、孤立鉄イオンの濃度が増大していることが確認できた。これらの触媒のメタン、エタン、プロパン酸化反応における触媒活性を調べたところ、硝酸鉄を原料に用いた触媒にくらべ、転化率が増大することが分かった。以上より、鉄イオンの水溶液中での構造を制御することにより、焼成後のシリカ表面上での鉄イオンの構造が制御でき、触媒活性を向上させることが可能であることが明らかとなった。

鉄イオンの溶液構造の制御は前駆体の配位子のみではなく溶媒によっても可能である。水分子には酸素上に2組の非共有電子対があるので、それぞれが1つずつ、鉄イオンに配位し、鉄イオンをクラスター化させる。アセトニトリルは酸素に比べてドナー性の弱い窒素原子しか含まず鉄イオンとは相互作用しにくい。しかも、誘電率が高く多くの錯体を可溶化することが可能である。また、有機配位子を用いた前駆体を固体表面に固定化する場合には表面水酸基と配位原子との間での水素結合のような相互作用を妨げないことが必要である。アセトニトリルはこのような水素結合を妨げない。そこで、嵩高い有機配位子である鉄(III)アセチルアセトナトを用いてアセトニトリル中で鉄シリカ触媒の調製を行った。ESR測定、可視紫外吸収スペクトル測定の結果から(図1)、従来調製法の二倍の濃度で孤立鉄イオンをシリカ表面に固定化することに成功したことが明らかとなった。

アセチルアセトナト鉄(III)錯体を原料としてアセトニトリル中で調製した触媒の活性を

従来法である硝酸鉄を用いて水中で調製した触媒の活性と比べると、担持量がケイ素に対して 0.03atm%程度までは従来法で調製したものとほぼ同じ活性であったが、0.06atm %では同じ温度での転化率は 2 - 4 倍となった。同じメタン転化率を得るための反応温度を比較すると、0.03atm% Fe/SiO₂ では 610 °C 以上の高温が必要であったのに対し、0.10atm% Fe/SiO₂ では、530 °C と 80 °C の反応温度低下が見られた。このような低温での反応活性化は、熱的に不安定である含酸素化合物の安定化に寄与し、選択性の向上につながると考えられた。しかし、反応の絶対温度が高いため、含酸素化合物への選択性は大きくは改善されなかった。また、含酸素化合物への選択率の転化率依存性を比較すると、調製法にかかわらず、同一であることから、同じ反応機構で反応が進行していると考えられる。このことから、活性点の構造も同じであり、数の違いにより転化率が変化していることも分かった。また、シリカ上にクラスター化した鉄が全く活性を示さないことも明らかとなった。今後、さらに孤立活性点を増やすことで低温での反応活性化が進むと考えられる。

推定反応機構 飽和炭化水素を酸化する酵素として、メタンを酸化するメタンモノオキシゲナーゼ (MMO) ヒドロキシラーゼや樟脳を酸化する P-450 が知られているが、P-450 ではメタン、エタンなどの低級飽和炭化水素の酸化を行うことは出来ない。P-450 ではヘム鉄により酸素の活性化が行われるが、基質の樟脳は活性化された酸素の近傍に固定化されるが、C-H 結合の活性化が行われているという報告は今のところ行われていない。一方、MMO ヒドロキシラーゼは活性中心の二核の鉄で酸素の活性化とメタンの活性化の両方を行っていると考えられている。これらの報告から、メタンなどの低級アルカン類の酸化反応においては酸素の活性化よりもアルカンの活性化が重要であることが考えられる。鉄イオンを含む酵素による酸素活性化には NADH などの還元剤が必要である。これは鉄イオンに配位した酸素分子を活性化するのに、鉄イオンが酸素分子への電子供与体として働くためである。現在 MMO ヒドロキシラーゼで推定されている反応機構でも二つの鉄イオンがどちらも還元状態 (二価) で酸素分子を取り込み、三価あるいは四価の高原子価状態でメタンの活性化を行う機構が提案されている。

今回調製した Fe/SiO₂ 触媒では、鉄イオンは前駆体のアセチルアセトナト錯体において三価であり、その後、焼成を含めて還元過程は存在しない。また、反応前に 1 % 水素を含む窒素ガス流通による還元操作を行ってからの反応活性も調べたが、その活性は還元操作を行わない場合とほぼ同一のものであった。この結果から鉄イオンは低級アルカンの酸化反応過程において常に三価以上の価数を保っていることが考えられ、この鉄イオンは酸素活性化よりもメタンの活性化に寄与していると考えられる。シリカ表面の鉄イオンが酸素活性化に寄与していないとすると、シリカ表面で酸素活性化が生じていると考えられる。シリカ上の欠陥サイトへの酸素の吸着はガラス研究などから多数報告されている。以上の考察から以下に示すような反応機構が推定される。(scheme 2) この反応機構に従えば、メタンに σ -insertion が可能である金属イオンが高活性化の鍵となると考えられる。 σ -insertion が可能な金属としては白金、パラジウムなどの貴金属がよく知られているが、これらの金属を担持した場合には燃焼が起こる。これはこれらの貴金属が同時に酸素の活性化も行うためである。鉄-シリカ触媒を用いたエタンやプロパンの酸化反応がメタンの場合よりもかなり低温から始まることから、酸素分子の活性化はより低温で起こっていることがわかる。これらの事実から炭素-酸素結合の活性化を行うが、酸素分子の活性化を行わない金属イオンと温和に酸素を活性化する金属酸化物担体を用いることにより高活性の選択酸化触媒を得ることが可能であると考えられる。

選択酸化触媒迅速評価法の開発 (アルカリ/Fe/SiO₂ の最適化) 金属、酸化物担体を探索しようとする、その可能な組み合わせは膨大なものとなる。従来のガスクロマトグラフによる評価は正確ではあるが長時間を要する。新規の担持金属と、その構造、金属酸化物担体

の組み合わせを探索する場合には正確な測定よりもむしろ多少不正確であっても迅速な評価法が必要である。これまでに触媒活性評価のスクリーニングにはIR温度計による反応熱の観測、質量分析法や赤外分光法による反応生成物の定量が行われてきた。本研究では将来的にコンビナトリアルケミストリが固体触媒開発研究においても主流になることを主眼に入れ、迅速評価法としてこれまでに報告されている方法よりも小型で安価なガスセンサ利用の検討を行った。本研究ではアルデヒド、アルコール、ケトンなどの含酸素化合物が主目的生成物である。そのため、利用するガスセンサもこれらの化合物に対して選択的でなければならない。アルデヒド類はシックハウス症候群の原因として知られているホルムアルデヒドのように匂いを持つものが大半である。そこで、ニオイ識別センサに利用されているガスセンサを用いて選択酸化触媒の活性評価ができるのではないかと考えた。

図3に示すようにガスセンサは含酸素化合物に対して選択的であり、副生成物である一酸化炭素やプロパン化合物に対しては非常に感度が低いことが分かった。また、2種のセンサを比較してみるとセンサ1はアルコールとアルデヒドの両方にほぼ同じくらいの出力を与えるのに対し、センサ2はアルコールに対して感度が鈍く、両者を比較することによりトータルのアルデヒド、ケトン収量、アルコール収量を計算することが可能である。また、非目的生成物の一酸化炭素と二酸化炭素濃度は定電位電解式一酸化炭素センサ、非分散赤外型二酸化炭素センサを用いて計算を行った。

これまでに当研究室ではアルカリを添加した鉄シリカ触媒が高い含酸素化合物収量を与えることを見出している。しかし、そのアルカリ種の最適化や濃度の最適化は行われていない。そこで、0.05wt% Fe/SiO₂にアルカリまたはアルカリ土類金属を加えた場合の触媒活性の評価をガスクロマトグラフとガスセンサシステムの両方で行った。結果を図4に示す。このようにガスセンサシステムで得られた結果とガスクロマトグラフで得られた結果はほぼ一致しており、ガスセンサシステムが従来のガスクロマトグラフ法に比べて10倍速い速度で触媒活性を評価できることを明らかとした。

これらの結果からアルカリ金属は鉄シリカの触媒活性を向上させることが明らかとなったが、アルカリ土類金属は低下させることが明らかとなった。そこで、アルカリ金属の添加に絞って含酸素化合物収量のアルカリ濃度依存性を調べた。その結果、アルカリイオン濃度はLi, Naで0.5atm%, K, Rb, Csで1%程度で最大となることが分かった。そこで、次にセシウムイオンに絞ってセシウムイオンと鉄イオンの濃度変化における含酸素化合物の収量変化を調べた。その結果、セシウムイオン濃度が2%、鉄イオン濃度が0.2atm%で最大となることが分かった(図5)。これらの触媒活性をすべてガスクロマトグラフで測定すると一月程度かかると思われるが、ガスセンサを用いると数日で測定が完了した。

②波及効果、発展方向、改善点等

孤立金属イオンを金属酸化物上に効率的に作る調製法を開発したことにより、孤立金属イオンがクラスター化した金属種と異なり、選択酸化反応に有効であることを明らかとした。孤立金属種は、クラスター化した金属酸化物よりも、担体効果などで容易に電子状態が変化し、その反応性を大きく変えることが予想され、選択酸化に必要な微妙な活性点の電子状態制御が期待できる。今後、より多くの担体との組み合わせを探っていくことにより、反応生成物の選択性の飛躍的向上が望まれる。

また、選択酸化触媒の迅速評価手法としてガスセンサを用いることにより、短時間で触媒活性の最適化を行い、有用含酸素化合物の収量を改善することができた。天然酵素に倣った、より精密な触媒表面を設計しても、実際に触媒性能を最適化するためには、第三成分の添加など、多くの試行錯誤が必要となる。本研究で開発した触媒性能迅速評価法を用いて、天然酵素の概念を取り入れつつ、触媒性能の最適化にコンビナトリアルケミストリの手法を取り入れ、新規触媒系の創出を目指す。

注3：日経新聞1998.02.25朝刊 天然ガス転換技術
(従来技術の改良であり、専門家の間では実用化は困難との見通しである。)

天然ガスから 石油製品合成

米エンロンなど商業化

米エンロン社が、天然ガスを原料として、石油製品を合成する技術を開発した。この技術は、天然ガスをメタンと水素に分解し、メタンを炭化水素と水に分解する。炭化水素は、石油製品を合成するための原料となる。この技術は、従来の石油製品合成技術よりも、コストが低く、環境に優しいとされている。

【米エンロン社が、天然ガスを原料として、石油製品を合成する技術を開発した。この技術は、天然ガスをメタンと水素に分解し、メタンを炭化水素と水に分解する。炭化水素は、石油製品を合成するための原料となる。この技術は、従来の石油製品合成技術よりも、コストが低く、環境に優しいとされている。】

2001年から日量800万バレル生産

天然ガスから石油製品を合成する技術は、従来の石油製品合成技術よりも、コストが低く、環境に優しいとされている。この技術は、天然ガスをメタンと水素に分解し、メタンを炭化水素と水に分解する。炭化水素は、石油製品を合成するための原料となる。この技術は、従来の石油製品合成技術よりも、コストが低く、環境に優しいとされている。

この技術は、天然ガスをメタンと水素に分解し、メタンを炭化水素と水に分解する。炭化水素は、石油製品を合成するための原料となる。この技術は、従来の石油製品合成技術よりも、コストが低く、環境に優しいとされている。

この技術は、天然ガスをメタンと水素に分解し、メタンを炭化水素と水に分解する。炭化水素は、石油製品を合成するための原料となる。この技術は、従来の石油製品合成技術よりも、コストが低く、環境に優しいとされている。

注4：触媒学会誌1998.01 アンケート結果
夢の触媒反応；メタンを含むアルカン（飽和炭化水素）の選択部分酸化が第一位

II-3. 夢の触媒反応

前項II-2と同様環境・エネルギー(太陽光利用)関連の反応が多くあげられましたが、これにもまして酸化反応が多く、会員の関心を集めていることがわかります。回答数100(重複回答)。

酸化反応	総数
・メタンを含むアルカンの選択的部分酸化	19
・ベンゼンからのフェノール	10
・選択的部分酸化	5
・C3からプロピレンオキシド	4

	総数
光関係	23
・光合成・人工光合成	10
・水の光分解	9
・太陽光有効利用	4
CO ₂ 関係(除去、水素化等)	10
NO _x 分解	9
高選択的反応	8

注5：生体触媒 = 酵素

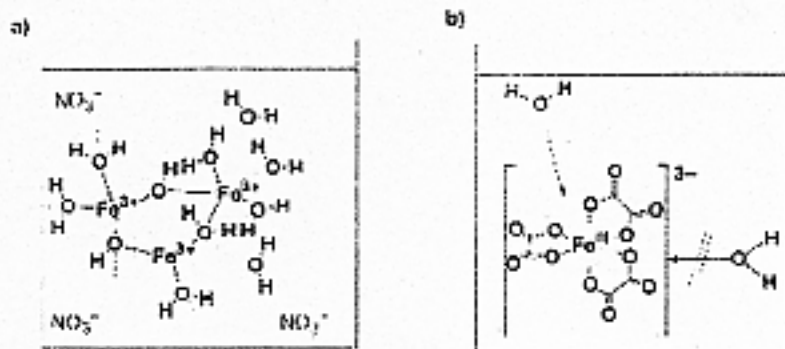
化学工業で化学反応を早めたり、不要な生成物を作らないように化学反応を制御する材料が触媒であり、また自動車排ガスの浄化(触媒コンバータ)等にも利用されている。これに対し、生物は生体内で生存のために必要な化学反応を行っているが、この生体内化学反応を制御するのに用いているのが「酵素」=生体触媒である。一般に「酵素」=生体触媒は、常温・常圧で作用し選択性は高いが、反応速度が遅く、安定性にも乏しいため、そのまま工業触媒に用いることは困難である。

注6：本多-藤嶋効果

光照射した半導体を用いて、水を分解して酸素と水素を取り出す技術。植物の光合成で、クロロフィルが光を吸収して電子励起をおこない、酸素発生と炭酸同化作用を起こす現象を「概念」として模倣し、半導体に光を吸収させ電子励起を行い、酸素発生と水素発生を行わせた。生体作用の模倣ではあるが、クロロフィルのモデル化合物を合成するという手法ではなく、全く異なる無機物質(半導体)を利用して「概念模倣」を行ったところに大きなブレイクスルーがあった。現在「光触媒反応」として多くの研究が行われている。

選択酸化反応

炭化水素類と酸素とを反応させて、アルコールやアルデヒドなどの有用化学物質に転換する反応。部分酸化反応や選択部分酸化反応とも言う。酸化反応では、生成物であるアルコールやアルデヒドがさらに酸化されて一酸化炭素や炭酸ガスになりやすいため、アルコールやアルデヒドの選択性を向上させるのが難しい。



Scheme 1. 水溶液中での鉄(III)イオンの状態の違い a) 水合鉄、b) トリス(オキsalato)鉄(III)錯体

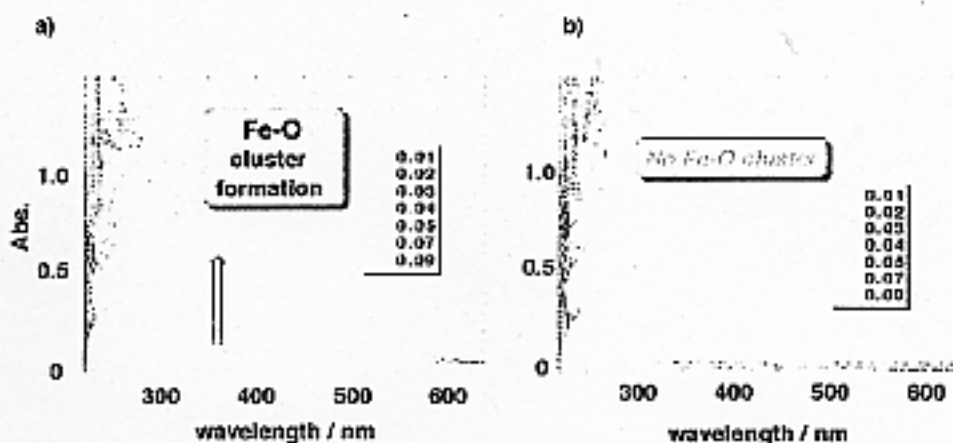


図1. 測定法の異なる鉄(III)イオン種の可視紫外吸収スペクトル (a) 水合鉄(水溶液)を前駆体として用いた場合 (b) [Fe(ox)₃]³⁻ (シリカ担上)を前駆体として用いた場合

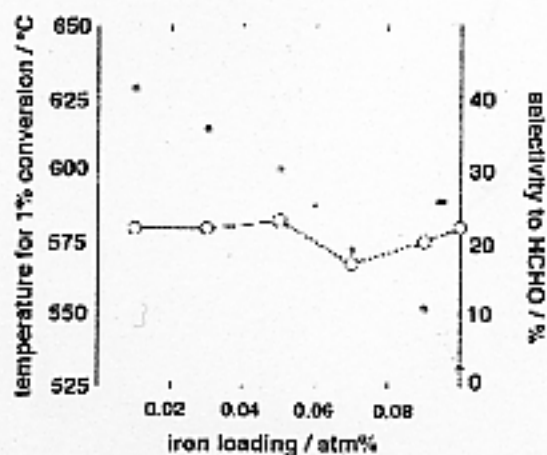


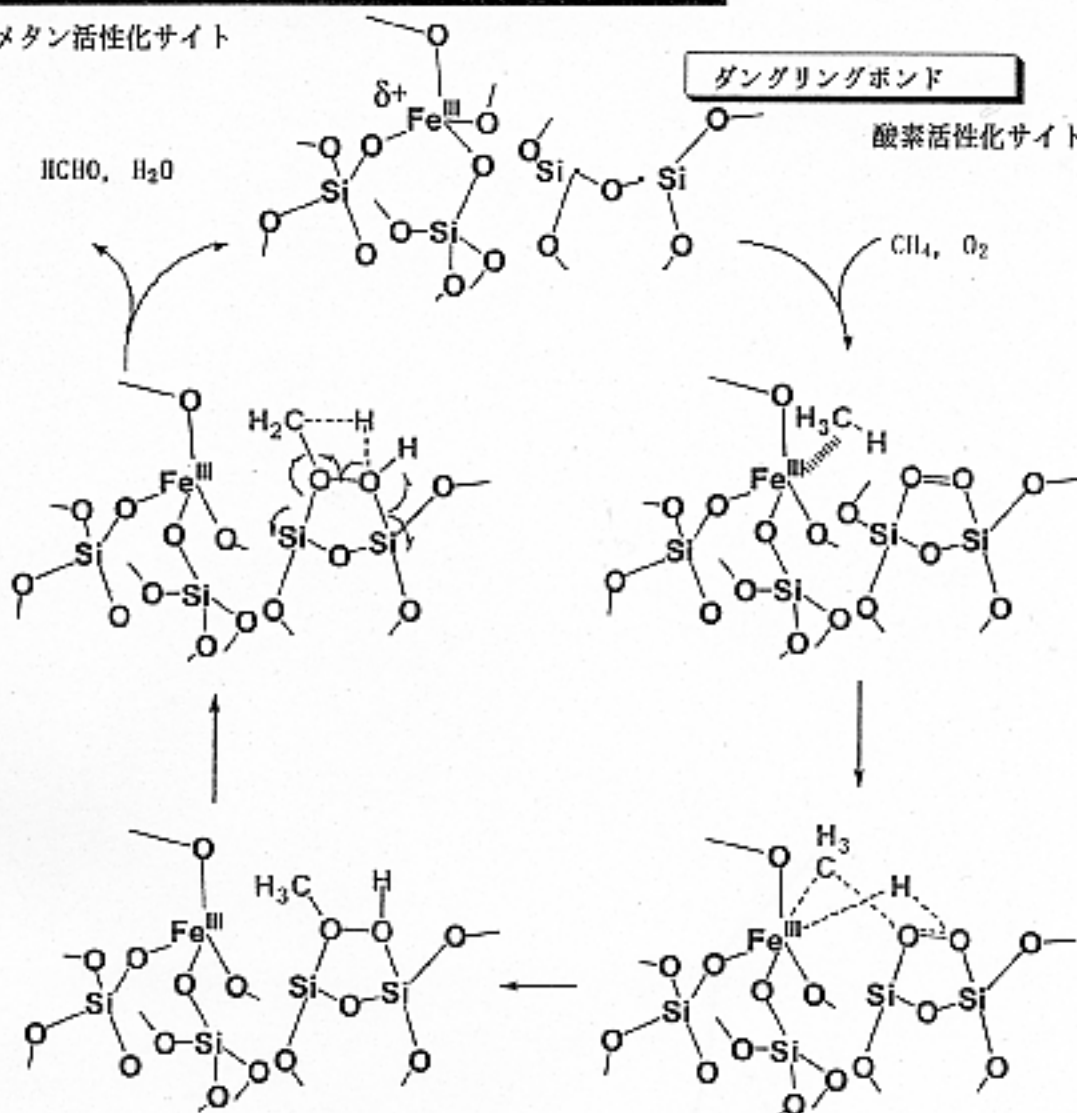
図2. 1%メタン転化率を得るのに必要な温度の担上鉄イオン濃度(シリカ表面)依存性

配位不飽和かつ Si^{4+} に囲まれた鉄- Fe^{4+} likeな構造

メタン活性化サイト

ダングリングボンド

酸素活性化サイト



Scheme 2. 鉄シリカ触媒表面上でのメタン酸化反応機構(推定)

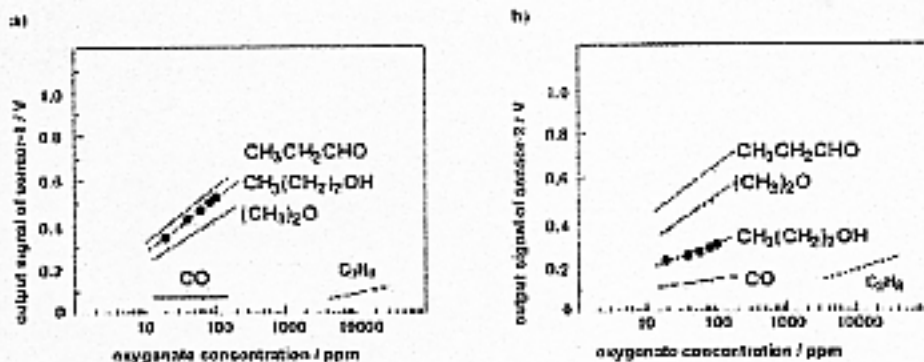


図3. 一オキ選別センサの酸素化合物への選択的応答 a) TiO_2 基加 SnO_2 b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 基加 SnO_2

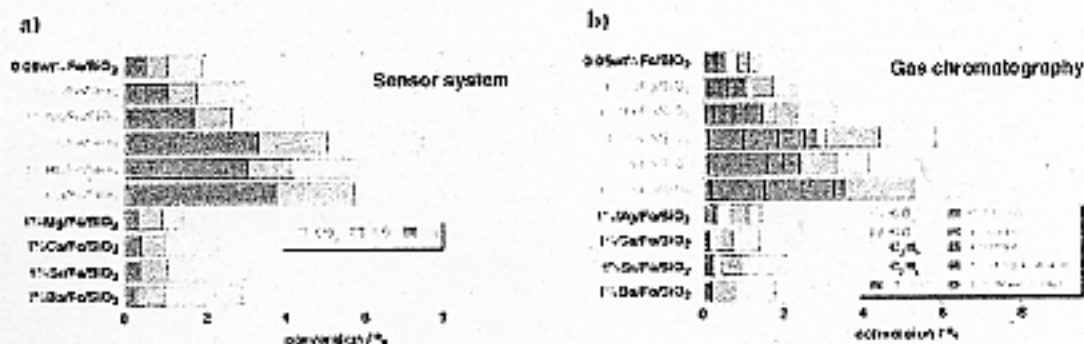


図4. プロパン酸化反応におけるアルカリ添加 Fe_2O_3 の触媒反応生成物分布 a) ガスセンサによる評価 b) ガスクロマトグラフによる評価

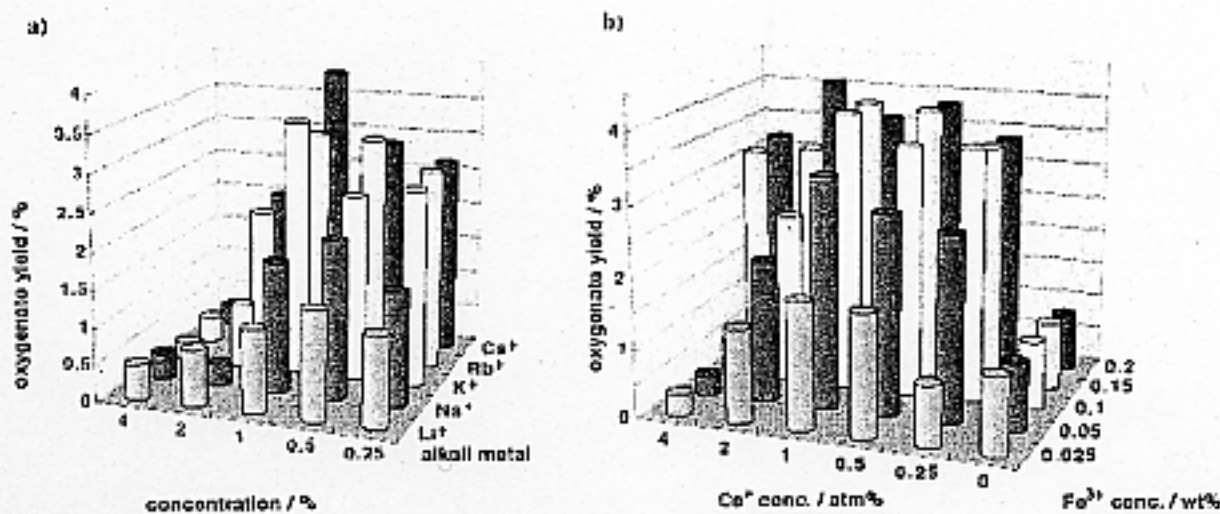


図5. プロパン酸化反応におけるアルカリ/ Fe_2O_3 比の最適化 a) アルカリ種と濃度の最適化 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.038/100$) b) センサーと鉄イオン濃度の最適化