

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05143

研究課題名（和文）分子状酸素による高選択的分子変換のためのソフトルイス酸性担持金触媒の開発

研究課題名（英文）Development of gold deposited catalysts with soft Lewis acidic sites and its application into highly selective functionalization using molecular oxygen

研究代表者

竹歳 絢子（TAKETOSHI, Ayako）

横浜国立大学・大学院工学研究院・非常勤教員

研究者番号：50533056

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：反応基質の活性化に寄与する金表面の +サイトを増やすため、担体として種々の置換ハイドロキシアパタイトを用いて、酸素雰囲気下で生じる担体との強い相互作用(SMSI)を形成することを試みた。いずれもSMSIの形成により、担体による金表面の被覆と金表面の +サイトの増加がおきた。香料となるエチルエステルの合成に適用し、増加したAu +種によって反応性の低い脂肪族アルデヒドの活性化が促進され、SMSIにより金と担体層との接触面積が増えたことで基質の吸着とエタノールの脱プロトン化が助けられ、効率よく反応が進行した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高い触媒性能の発揮には、金粒子サイズの制御のみならず、酸素雰囲気下で生じる担体との強い相互作用(SMSI)により金粒子が被覆される担体層の厚さの制御が重要であることがわかった。今後、担体構造の制御を触媒設計の鍵とすることで、効率的な触媒探索が期待できる。エチルエステル合成については、現行のプロセスではアルデヒドから2工程必要だが、金触媒を用いることにより塩基を添加することなく1工程に短縮でき、化学プロセスのシンプル化につながる。

研究成果の概要（英文）：To increase the number of + sites on the gold surface that contribute to the activation of the reaction substrate, we attempted to form oxidative strong metal - support interaction (SMSI) using various substituted hydroxyapatites as supports. In all cases, the formation of SMSI resulted in the coverage of the gold surface by the support and an increase in the number of + sites on the gold surface. These catalysts were applied to synthesize ethyl esters, which are useful compounds for flavors and fragrances. The increased Au + species promoted the activation of less reactive aliphatic aldehydes. The increased contact area between the gold and the support layer caused by SMSI facilitated the adsorption of substrates and the deprotonation of ethanol, allowing the reaction to proceed efficiently.

研究分野：固体触媒化学

キーワード：触媒 金ナノ粒子 酸素酸化 SMSI

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

大気中豊富にある酸素を酸化剤とする反応は、省資源・省エネルギーにつながる理想的な反応であるが、酸素の化学反応性の制御が難しく、選択性の向上が課題である。高難度酸化反応の実現には、基質の活性化と酸素の還元的活性化が必要になる。その手法として、金触媒、特に金表面の  $\text{Au}^+$  サイトに着目した。金触媒は、 $-70^\circ\text{C}$  でも  $\text{CO}$  を酸化できるなど低温酸化活性が高く、パラジウムや白金とは異なる官能基選択性を示すという特長があり、これらの特長を活かした触媒作用の開拓が期待できる。金触媒では、金粒子と担体との接合界面にある  $\text{Au}^+$  がルイス酸性を示し、反応サイトとなることが多い。出来るだけ小さな粒子が半球状に密着して接合することで、 $\text{Au}^+$  サイトの割合が高い触媒となる。なかでも直径  $5\text{ nm}$  以下の場合が高活性であることが多いが、最近では直径が  $2\text{ nm}$  以下の金クラスター触媒でないと目的物が得られない反応もある。既報の金クラスター触媒は、金の持持量が少ない、前駆体となる有機配位子保護クラスターの配位子が担持後も触媒表面に残存するなどの問題があった。そこで本研究では、保護剤を使用せずに  $2\text{ nm}$  以下のクラスターを分散担持することをねらった。担体にハイドロキシアパタイト(HAP)を選ぶと、他の還元性酸化物担持触媒と異なり、酸素雰囲気下で担体による被覆、水素雰囲気下で担体層の後退が可逆的に起こる。この酸素雰囲気下で生じる強い金属-担体相互作用(SMSI)により、金表面の  $\text{Au}^+$  性が増大することが報告されている(J. Wang, *JACS* **2016**, *138*, 56)。 $\text{Au}^+$  が有効な反応では、SMSI による触媒活性向上が期待できる。本研究では、 $2\text{ nm}$  以下のクラスター領域に焦点を当て、ナノ粒子とは異なる高い反応性や選択性を発現する新たな金触媒の開発を目指した。

### 2. 研究の目的

高難度酸化反応が可能となる新しい金触媒の開発を目的としている。反応基質の活性化に寄与する金表面の  $\text{Au}^+$  サイトを増やすため、金のクラスター化や酸素雰囲気下で生じる担体との強い相互作用(SMSI)を形成することを試み、ナノ粒子にはない触媒特性の発現をねらう。

### 3. 研究の方法

金触媒では、固定化する担体の種類により、触媒活性だけでなく選択性も変わるなど担体表面の果たす役割が大きいことから、反応に応じて最適な担体を選択することが必要になる。本研究で着目した HAP ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ : CaHAP)は、構成イオン種を容易に置換できる。カチオン( $\text{Ca}^{2+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  に: SrHAP)やアニオン( $\text{PO}_4^{3-}$  を  $\text{VO}_4^{3-}$  に: SrVAP、 $\text{OH}^-$  を  $\text{F}^-$  に: CaFAP, SrFAP)を置換した HAP (sHAPs)でも、酸素雰囲気下で SMSI が生じ、金表面の  $\text{Au}^+$  性が増大するのかが検討した。調製した触媒は、香料となるエチルエステル的一段合成に適用し、活性評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 置換 HAP 担持金触媒における SMSI の発現

金は表面エネルギーが小さく、SMSI は起こらないと考えられてきたが、2012 年の Mou らの ZnO ナノロッド上の金ナノ粒子での SMSI 発現の報告以来、様々な担体との間の SMSI が報告されている。なかでも Wang らの Au-HAP 間に酸化的雰囲気下で生じる SMSI は金表面のカチオン性が強まる点だが、本研究のねらいと合致している。また HAP は、構成イオン種を容易に置換でき、表面の酸塩基性質を制御できる。そこで本研究では、HAP のカチオンやアニオンを置換した sHAPs に金ナノ粒子を析出沈殿法により担持し、酸素雰囲気下  $300^\circ\text{C}$  (Au/sHAPs\_300\_0<sub>2</sub>)および  $500^\circ\text{C}$  (Au/sHAPs\_500\_0<sub>2</sub>)、水素雰囲気下  $300^\circ\text{C}$  (Au/sHAPs\_300\_H<sub>2</sub>)の 3 つの条件で熱処理した。まず、

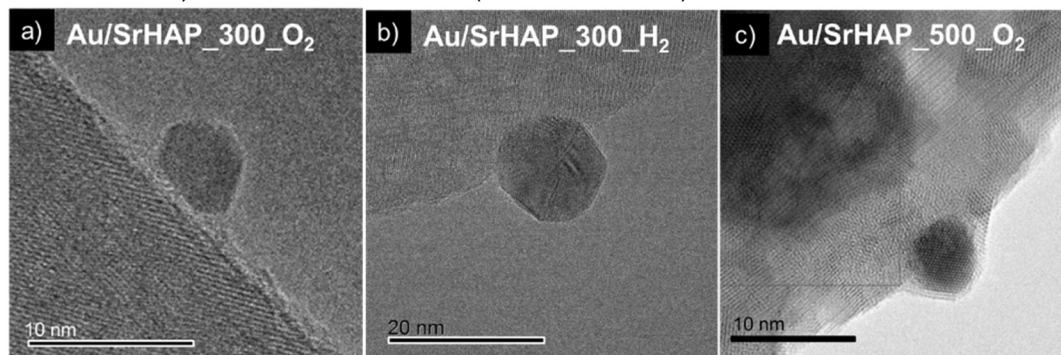


図 1 Au/SrHAP の TEM 画像 a)  $\text{O}_2$  下  $300^\circ\text{C}$  処理, b)  $\text{H}_2$  下  $300^\circ\text{C}$  処理 c)  $\text{O}_2$  下  $500^\circ\text{C}$  処理

Au/sHAPsにおけるSMSI発現の有無をTEMにより観察した。いずれのsHAPsも酸素雰囲気下300で処理すると、金ナノ粒子表面が部分的に薄いHAP層で覆われており、Au/CaHAPと同様にSMSIが発現することを確認した(図1a)。一方、水素雰囲気下300で処理すると、SrVAP以外のHAPでは、全くSMSIは観察されなかった(図1b)。酸素雰囲気下500で処理すると、金ナノ粒子はsHAP層でほぼ完全に覆われていた(図1c)。Au/CaHAPの場合は、金粒子が凝集し平均粒径が6nmになったが、その他のsHAPsでは500で加熱してもSMSIによる被覆により金粒子の凝集が抑制されていた。Au/CaHAPも加熱時間を3時間から1時間にすることで、金粒径3nm以下に保つことができた。いずれも2nm以下のクラスターサイズとはならなかったが、置換イオンの金粒径への影響を比較すると、カチオンについてはCa<sup>2+</sup>をSr<sup>2+</sup>にすると比表面積が小さくなり金粒径がやや大きくなった(1.9nmから2.7nm)。アニオンのPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>をVO<sub>4</sub><sup>3-</sup>にすると、平均粒径が5nm程と他のsHAPsよりも大きく、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>の方が金粒子の安定化に効果的であることがわかった。OH<sup>-</sup>をF<sup>-</sup>にすると、SMSIの有無で粒径が大きく異なったが、OH<sup>-</sup>ではSMSIがなくても金の凝集を抑制できており、OH<sup>-</sup>の方が金ナノ粒子の安定化に適していると考えられる。

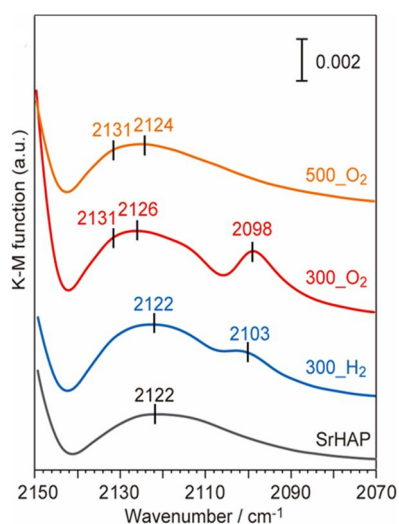


図2 Au/SrHAPのCO-DRIFTスペクトル

次に、CO分子をプローブとする拡散反射赤外吸収分光法(CO-DRIFT)により、金表面の電子状態を評価した。Au<sup>0</sup>とAu<sup>+</sup>種に吸着したCOは、それぞれ2102 cm<sup>-1</sup>と2110 cm<sup>-1</sup>に観測されることが報告されている。Au/SrHAP\_300\_H<sub>2</sub>では、Au<sup>0</sup>とAu<sup>+</sup>種に吸着したCOに起因するピークは、それぞれ2103 cm<sup>-1</sup>と2122 cm<sup>-1</sup>だった(図2)。担体のSrHAPでも2122 cm<sup>-1</sup>に観測されたが、ピーク強度は、金粒子に吸着したCOに起因してAu/SrHAP\_300\_H<sub>2</sub>の方が高かった。Au/SrHAP\_300\_O<sub>2</sub>では、Au<sup>+</sup>種に吸着したCOピークが300\_H<sub>2</sub>やSrHAPの2122 cm<sup>-1</sup>から2126 cm<sup>-1</sup>へブルーシフトした。このシフトはAu<sup>+</sup>種の数が増えたことを反映しており、Au/CaHAPで報告されている様に、SMSIにより形成されたSrHAP薄層への金粒子からの電子移動を示唆している。300\_O<sub>2</sub>のピーク面積は300\_H<sub>2</sub>よりも減少しており、露出した表面金原子数が減ったことがわかる。500\_O<sub>2</sub>では、担体による被覆でさらに表面金原子数が減少し、ピーク強度、ピーク面積がより小さくなった。これらの現象は、その他のsHAPsにおいても観察され、SMSIがあると、金表面がよりカチオン性を示していた。置換イオンの種類よりもSMSIの有無により電子状態が大きく変わることがわかった。

## (2) 置換HAP担持金触媒によるエチルエステルの効率合成：SMSIの効果

触媒活性の評価は、エステル的一段合成により行った。香料となるエステルの一般的製法は、アルデヒドを酸化してカルボン酸とした後、酸触媒存在下、アルコールと脱水縮合する二段階反応である。これに対し、アルデヒドから一段でエステル化できれば、有用な反応となる。反応性の低い脂肪族アルデヒドであるオクタナール(1)とエタノールからのエチルエステル化をモデル反応として検討した。酸素圧0.5 MPa、100で20分間の反応を行った。Au/sHAPs\_300\_O<sub>2</sub>の触媒活性を比較すると、金粒径が他に比べて大きかったAu/SrVAP\_300\_O<sub>2</sub>(23%)以外は、中程度から高い転化率だった(68-81%)。Au/CaFAP\_300\_O<sub>2</sub>は、触媒活性は高かったが、アセタール4

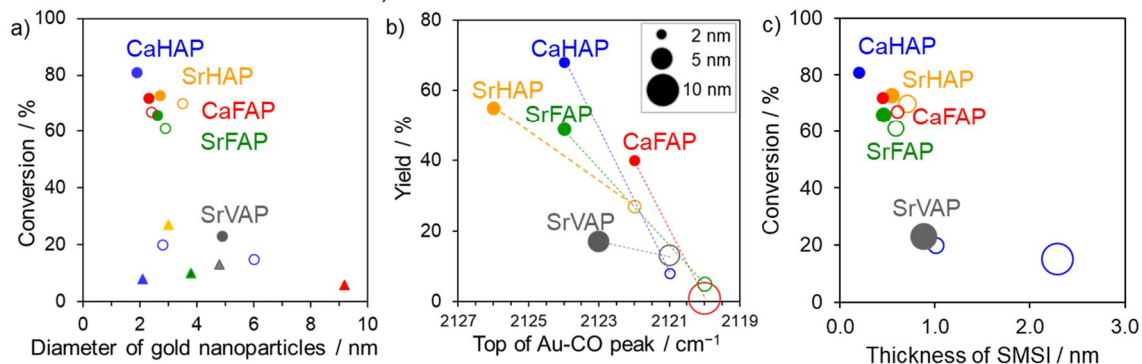
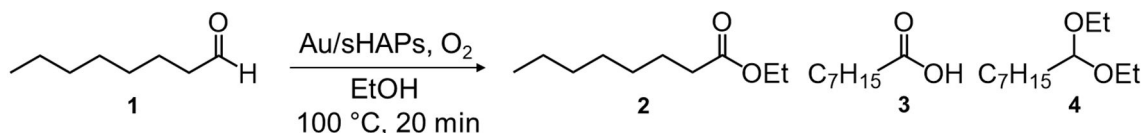


図3 Au/sHAPsによるオクタナールとエタノールの酸化的エステル化における金粒径と熱処理条件の影響 a)金の平均粒子径 300\_O<sub>2</sub>, 300\_H<sub>2</sub>, 500\_O<sub>2</sub>, b)金のカチオン性 300\_O<sub>2</sub>, 300\_H<sub>2</sub>, c)SMSIの厚さ 300\_O<sub>2</sub>, 500\_O<sub>2</sub>.

が副生し、目的のエチルエステル2の選択性が低かった。CaFAPは酸量が多く、酸触媒によるアセタール生成が促進された。酸化的エステル化には、酸点と塩基点の両方が関与するため、それぞれの適切な量と強度が重要である。

図3aに金粒子サイズと触媒の熱処理条件の触媒活性への影響を示した。Au/sHAPs<sub>02</sub>では、金の平均粒子径が5 nmより小さいとオクタナール(1)の転化率が高くなったが、Au/sHAPs<sub>300\_H2</sub>やAu/CaHAP<sub>500\_02</sub>では5 nm以下でも転化率が低かった。これはSMSIが触媒活性に有効であり、Au/CaHAP以外は金粒子がsHAP層で被覆されていても反応基質が表面金原子にアクセスできることを示している。次に、金のカチオン性の指標としてAu<sup>+</sup>種に吸着したCOピークを用いて触媒活性への影響を比較した(図3b)。いずれのsHAPsもSMSIを形成しカチオン性が高い300\_02の方が300\_H2よりも高活性だった。300\_02では、SMSIにより増えたAu<sup>+</sup>種が反応性の低い脂肪族アルデヒドの活性化を促進したと考えられる。つづいてAu/CaHAP<sub>500\_02</sub>で低活性となる要因を解明するため、SMSIの強度、すなわちSMSIにより形成される金粒子上のsHAP層の厚さに注目した(図3c)。sHAP層の厚さが1 nmを超えると、触媒活性が急激に低下することが分かった。また、sHAP層の厚さが1 nm未満でも、金粒径が5 nmより大きいAu/SrVAP<sub>300\_02</sub>は低活性となった。

本研究によりsHAPsでも酸素雰囲気下でSMSIが生じ、カチオン性の表面金の数が増えること、増加したAu<sup>+</sup>種によりアルデヒドの活性化が促進されること、SMSIにより金と密接しているsHAP層が基質の吸着とエタノールの脱プロトン化を助けることが明らかになった。しかし、過剰なSMSI(厚い被覆)では触媒活性が低下した。この反応では、金粒子を3.5 nmより小さく、かつsHAP層の厚さを1 nmより小さくできると、表面金原子の8-9割が露出した状態になり、高い触媒性能を発揮することがわかった。これらの結果は、金の粒子サイズの制御のみならず、金粒子と担体との接触面積を最大化することの重要性を示している。今後、担体構造の制御を触媒設計の鍵とすることで、効率的な触媒探索が期待できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mochizuki Chihiro, Inomata Yusuke, Yasumura Shunsaku, Lin Mingyue, Taketoshi Ayako, Honma Tetsuo, Sakaguchi Norihito, Haruta Masatake, Shimizu Ken-ichi, Ishida Tamao, Murayama Toru	4. 巻 12
2. 論文標題 Defective NiO as a Stabilizer for Au Single-Atom Catalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 6149 ~ 6158
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c00108	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakayama Akihiro, Sodenaga Ryusei, Gangarajula Yuvaraj, Taketoshi Ayako, Murayama Toru, Honma Tetsuo, Sakaguchi Norihito, Shimada Tetsuya, Takagi Shinsuke, Haruta Masatake, Qiao Botao, Wang Junhu, Ishida Tamao	4. 巻 410
2. 論文標題 Enhancement effect of strong metal-support interaction (SMSI) on the catalytic activity of substituted-hydroxyapatite supported Au clusters	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Catalysis	6. 最初と最後の頁 194 ~ 205
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcat.2022.04.015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sudhakaran Swetha, Taketoshi Ayako, Siddiki S. M. A. Hakim, Murayama Toru, Nomura Kotohiro	4. 巻 7
2. 論文標題 Transesterification of Ethyl-10-undecenoate Using a Cu-Deposited V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Catalyst as a Model Reaction for Efficient Conversion of Plant Oils to Monomers and Fine Chemicals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 4372 ~ 4380
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c06157	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Taketoshi Ayako, Gangarajula Yuvaraj, Sodenaga Ryusei, Nakayama Akihiro, Okumura Mitsutaka, Sakaguchi Norihito, Murayama Toru, Shimada Tetsuya, Takagi Shinsuke, Haruta Masatake, Qiao Botao, Wang Junhu, Ishida Tamao	4. 巻 15
2. 論文標題 Gold/Substituted Hydroxyapatites for Oxidative Esterification: Control of Thin Apatite Layer on Gold Based on Strong Metal-Support Interaction (SMSI) Results in High Activity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 34290 ~ 34302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscami.3c05974	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

[学会発表] 計14件(うち招待講演 0件/うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Nakayama Akihiro, Sodenaga Ryusei, Gangarajula Yuvaraj, Taketoshi Ayako, Murayama Toru, Honma Tetsuo, Sakaguchi Norihito, Shimada Tetsuya, Takagi Shinsuke, Haruta Masatake, Qiao Botao, Wang Junhu, Ishida Tamao
2. 発表標題 Enhanced catalytic activity utilizing strong metal-support interactions (SMSI)- isomerization of alkenes over hydroxyapatite supported gold catalysts
3. 学会等名 The 9th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications (GOLD2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ayako Taketoshi, Yuvaraj Gangarajula, Ryusei Sodenaga, Akihiro Nakayama, Norihito Sakaguchi, Toru Murayama, Masatake Haruta, Botao Qiao, Junhu Wang, Tamao Ishida
2. 発表標題 Effect of Strong Metal-Support Interaction (SMSI) on Gold/Substituted-Hydroxyapatites for Oxidative Esterification of Aliphatic Aldehydes
3. 学会等名 The 9th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications (GOLD2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akihiro NAKAYAMA, Ryusei SODENAGA, Yuvaraj GANGARAJURA, Ayako TAKETOSHI, Toru MURAYAMA, Tetsuo HONMA, Norihito SAKAGUCHI, Tetsuya SHIMADA, Shinsuke TAKAGI, Masatake HARUTA, Botao QIAO, Junhu WANG, Tamao ISHIDA
2. 発表標題 Influence of strong metal-support interaction (SMSI) on catalytic properties of substituted-hydroxyapatite supported Au nanoparticles
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Ishida, A. Nakayama, Y. Gangarajula, A. Taketoshi, T. Murayama, T. Honma, N. Sakaguchi, T. Shimada, S. Takagi, M. Haruta, B. Qiao, J. Wang,
2. 発表標題 Effect of Covering Au Surface by Thin Layer of Hydroxyapatite on Alkene Isomerization
3. 学会等名 Tateshina Conference on Organic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中山晶皓・吉田彩乃・青野智香・岡山夏帆・本間徹生・坂口紀史・竹歳絢子・藤田隆史・村山徹・嶋田哲也・高木慎介・石田玉青
2. 発表標題 層状複水酸化物(LDH)ナノ粒子を用いた担持金クラスター触媒の開発
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中山晶皓・吉田彩乃・青野智香・本間徹生・坂口紀史・竹歳綾子・藤田隆史・村山徹・嶋田哲也・高木慎介・石田玉青
2. 発表標題 ナノ粒子状の層状複水酸化物(LDH)を利用した担持金クラスター触媒の開発
3. 学会等名 第131回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中山晶皓, 袖永竜生, GANGARAJULA Yuvaraj, 竹歳絢子, 村山徹, 本間徹生, 坂口紀史, 嶋田哲也, 高木慎介, 春田正毅, QIAO Botao, WANG Junhu, 石田玉青
2. 発表標題 強い金属 担体相互作用 (SMSI) を利用した触媒の高活性化 置換ハイドロキシアパタイト担持金触媒によるアルケンの異性化反応
3. 学会等名 日本化学会 第102回春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sudhakaran Swetha、竹歳 絢子、村山 徹、野村 琴広
2. 発表標題 銅担持酸化バナジウム触媒による長鎖不飽和脂肪酸エステルのトランスエステル化反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中山 晶皓、袖永 竜生、GANGARAJURA Yuvaraj、竹歳 絢子、村山 徹、本間 徹生、坂口 紀史、嶋田 哲也、高木 慎介、春田 正毅、WANG Junhu、石田 玉青
2. 発表標題 ハイドロキシアパタイト担持金触媒における強い金属 担体相互作用 (SMSI) が触媒特性に与える影響
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中山晶皓, 袖永竜生, GANGARAJULA Yuvaraj, 竹歳絢子, 村山徹, 本間徹生, 坂口紀史, 嶋田哲也, 高木慎介, 春田正毅, QIAO Botao, WANG Junhu, 石田玉青
2. 発表標題 ハイドロキシアパタイト担持貴金属触媒における強い金属 担体相互作用 (SMSI) の効果
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹歳絢子, 平野英司, 木村友星, 村山徹, 山口佳隆
2. 発表標題 担持酸化ニッケル触媒を用いたスチレン類のマルコフニコフ選択的ヒドロホウ素化反応
3. 学会等名 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 竹歳絢子, 平野英司, 村山徹, 山口佳隆
2. 発表標題 担持酸化ニッケル触媒によるスチレン類のマルコフニコフ選択的ヒドロホウ素化反応
3. 学会等名 第84回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2023年



1. 発表者名 竹歳絢子, 平野英司, 木村友星, 村山徹, 山口佳隆
2. 発表標題 スチレン類のマルコフニコフ選択的ヒドロホウ素化反応のための担持酸化ニッケル触媒の開発
3. 学会等名 日本プロセス化学会2023サマーシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Nakayama, A. Yoshida, T. Honma, N. Sakaguchi, A. Taketoshi, T. Murayama, T. Shimada, S. Takagi, T. Ishida
2. 発表標題 Development of Supported Gold Cluster Catalysts Utilizing Layered Double Hydroxide (LDH) Nanoparticles
3. 学会等名 EuropaCat2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
中国	大連化学物理研究所		