

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05203

研究課題名(和文) マイクロ波を活用した担持金クラスター触媒の調製と分子状酸素による高選択的分子変換

研究課題名(英文) Preparation of gold clusters deposited catalysts using microwave and application for 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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ波の吸収効率の高い金属酸化物担持金クラスター触媒調製の手法として、マイクロ波照射により金を還元する検討をした。還元度合は5割とまだ不十分ではあるが、保護剤を使用せずに、クラスターサイズの金を分散担持できた。また、香料となるエチルエステル合成にも取り組み、酸化亜鉛担持金触媒を用いることで、反応性の低い脂肪族アルデヒドとエタノールでも酸化的エステル化が進行し、効率よくエチルエステルが得られることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金触媒調製時、担体のマイクロ波吸収効率が高い場合、マイクロ波加熱により還元まで行うことが、クラスターサイズの金を担持するのに有効であるとわかった。今後さらなる条件検討により還元度合を制御できれば、金クラスター触媒の一般的な調製法となることが期待できる。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)：Gold clusters, which are smaller than 2 nm in diameter, could be deposited on metal oxide having high microwave absorption efficiency such as MnO₂ by Deposition-precipitation method followed by microwave irradiation though the degree of reduction is still insufficient at 50%.

Selective esterification of aliphatic aldehydes and alcohols with ethanol in the absence of a base is a more difficult reaction than that with methanol. Gold nanoparticles on ZnO were found to be the most effective catalyst for the oxidative esterification of octanal and 1-octanol to ethyl octanoate without a base. Au/ZnO exhibited the highest catalytic activity in both batch and flow reactors.

研究分野：固体触媒化学

キーワード：触媒 金クラスター 金ナノ粒子 酸素酸化 マイクロ波

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、金触媒とマイクロ波に着目した。金触媒は、 -70 でも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。これまでの報告から考えられる金の触媒活性創出の鍵として、金粒子径の制御が挙げられる。直径5nm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2nm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。そこで、2nm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。既報の金クラスター触媒は、金の担持量が少ない、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。本研究では、保護剤を使用せずに2nm以下のクラスターを種々の金属酸化物に分散担持することをねらった。

3. 研究の方法

研究代表者らは、金触媒の一般的な調製法である析出沈殿法の乾燥過程にマイクロ波を用いることで、オープン乾燥の従来法よりも小さな金粒子が担持できることを見出している。マイクロ波の吸収効率の低い酸化アルミニウムでは、 $\text{Au}(\text{OH})_3$ を担体上に析出させた後、マイクロ波照射により迅速乾燥させることで、平均粒子直径1.4nmの金クラスター触媒となった。しかしながら、マイクロ波吸収効率の高い酸化マンガンでは、従来法よりは小さいものの、焼成後の粒子サイズは4.3nmとなった。乾燥後すでに一部金が還元していることがXAFS測定から判明しており、過剰加熱が起きたと考えられる。マイクロ波吸収効率の高い金属酸化物でも適用可能な方法となるよう、マイクロ波照射条件を検討した。また、酸素を酸化剤とする反応として、香料となるエチルエステル合成にも取り組んだ。

4. 研究成果

(1) マイクロ波加熱による金クラスター触媒の調製

これまででは、乾燥過程にマイクロ波を用いたのちに電気炉による焼成を行っていたが、マイクロ波吸収効率の高い酸化マンガンでは、乾燥後すでに3割ほどの金が還元していることがX線吸収分光法(XAFS)測定からわかった。この際、マイクロ波照射時の最高到達温度は約100だった(図1)。マイクロ波乾燥したサンプルを250で1時間焼成すると、Au(0)は7割、300で4時間焼成すると8割になった。そこで、本研究では酸化マンガンのマイクロ波吸収効率が高いことを利用し、マイクロ波により急速に乾燥から還元まで処理することを検討した。

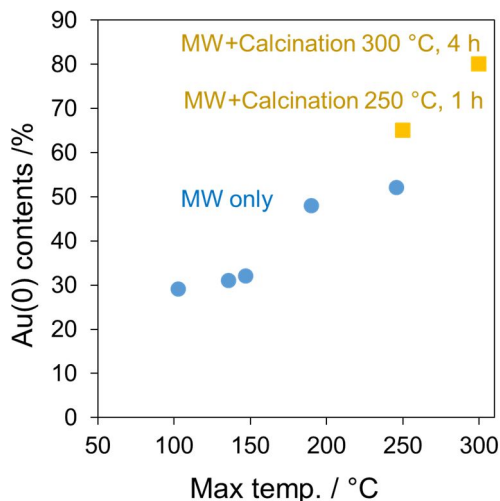


図1 最高熱処理温度と金の還元割合

マイクロ波照射時間やワット数を変えて、最高到達温度の異なる金/酸化マンガンを調製した。これらの金の状態(価数)をXAFSにより調べたところ、Au(0)に還元された割合は、マイクロ波照射時の最高到達温度に応じて、高くなった(図1)。250のとき、5割がAu(0)だったことから、電気炉による焼成と同程度還元するには、さらなる条件検討が必要であることがわかった。マイクロ波加熱処理のみのサンプルを電子顕微鏡で観察したところ、いずれも10nm以上の粗大粒子は見当たらなかった。還元された金が少ないため、観察できる粒子は100個程度と少なかったが、金の平均粒子直径は、1.3nmや1.6nmだった。還元割合はまだ不十分ではあるが、本研究のマイクロ波により還元処理まで行う手法で、保護剤を使用せずに、クラスターサイズの金を分散担持できた。

(2) 金ナノ粒子触媒によるエチルエステルの効率合成

香料となるエステルの一時的製法は、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。本研究では、反応性の低い脂肪族アルデヒドであるオクタナールとエタノールからのエチルエステル合成をモデル反応として検討を行った。メチルエステル合成では高い選択性が報告されているが、エチルエステル合成ではエタノールの酸化による酢酸エステルの副生を抑える必要があり、より難易度が高くなる。金触媒では、固定化する金属酸化物の種類により、触媒活性だけでなく選択性も変わるなど金属酸化物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。そこでまず、種々の金属酸化物担持金触媒を用いてスクリーニングを行った。強い酸性を示す酸化物である酸化タンゲステンや酸化モリブデンなどに担持した金ナノ粒子触媒では、酸触媒存在下で進行するアセタール化が促進され、目的のエチルエステルよりもオクタナールジエチルアセタールが主生成物として得られた。また、酸化マンガンや酸化銅など酸化能の高い酸化物担体では、原料のオクタナールが酸化されてオクタン酸が副生したため、エチルエステルの選択性は低かった。一方、酸化亜鉛や酸化アルミニウムのような両性酸化物を担体とすると、エチルエステルが90%と高い収率、選択性で得られた。

次に、スクリーニングで最も高活性となった酸化亜鉛を担体に、金の担持効果を確認した。アセタールは、触媒添加無しの条件でも生成したが、貴金属の担持により抑制された。白金触媒の場合は、目的のエステルはほとんど得られなかった。パラジウム触媒はエステルが生成したものの、反応性、選択性ともに金触媒には及ばず、この反応には酸化亜鉛担持金ナノ粒子触媒が最も効果的であることが明らかになった。

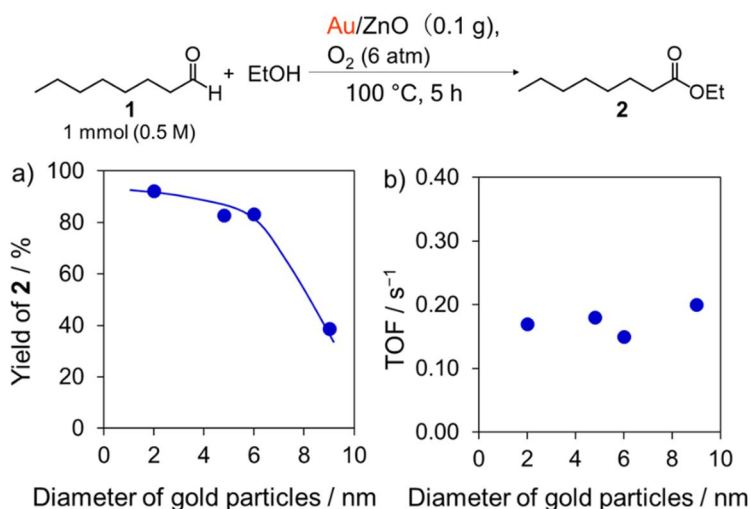


図2 金ナノ粒子のサイズ効果 a) オクタン酸エチル(2)の収率。 b) 表面金原子あたりの反応速度。

(TOF: 0.15~0.20 s⁻¹)(図2b)。これにより、表面の金原子が活性部位であり、金粒径が小さくなり表面金原子数が増えるにつれて触媒活性が向上したと言える。

金/酸化亜鉛による酸化的エステル化の適用基質範囲を広げるため、他の脂肪族アルデヒドやアルコールとの反応も行った。エタノールの代わりに、メタノールやプロパノールを用いても、対応するエステルが高い選択性で収率よく得られた。しかし、第二級アルコールの2-プロパノールの場合は、その立体障害から、転化率、選択性ともに低下した。次に、アルデヒドを炭素数6のヘキサナールや2位に置換基のある2-メチルペンタナール、不飽和アルデヒドの2-*trans*-ヘキサナールに変え、エタノールとの反応を行ったところ、いずれも90%と高い選択性で目的のエチルエステルが得られた。

これまで用いてきたバッチ式の反応器よりも、より実用条件に近い、連続流通式反応装置を用いる検討を行った。酸素圧を0.1 MPaから0.5 MPaまで変えたが、いずれも目的のエステルが収率よく得られ、酸素圧の影響は小さかった。反応液の流速を遅くすればするほど、触媒との接触時間が長くなるため、転化率が上がった。その際、選択性は維持された。反応温度を60、80、100と変えても、各温度とも200分の反応中、触媒活性は維持された。100で長時間の反応を行ったところ、触媒活性は少なくとも20時間は安定して維持され、5gのエチルエステルが得られた(図3)。バッチ式と流通式の結果を比較すると、流通式の方が反応の初速度は小さいものの、長時間反応により最終的に得られるエステルの量は多くなった。また、流通式の方が、カルボン酸の副生が抑制され、エチルエステルの選択性が高いことがわかった。カルボン酸は、エステル化により生成する水がアルデヒドに水和し、酸化されることで副生していると考えら

さらに金ナノ粒子の粒径が異なる金/酸化亜鉛を調製し、金のサイズ効果を検討した(図2)。電子顕微鏡観察によって推定された金ナノ粒子の平均直径に対するエチルエステルの収率を示した(図2a)。6 nm以下が活性で、5時間の反応では2-6 nmの範囲で金粒子サイズの影響はわずかであった。金ナノ粒子触媒の反応サイトを明確にするために、触媒量を変えて転化率を15%以下に制御した実験を行い、表面の金原子あたりの触媒回転頻度(TOF)を算出した。表面金原子あたりの触媒活性は2-9 nmの範囲でほぼ一定だった

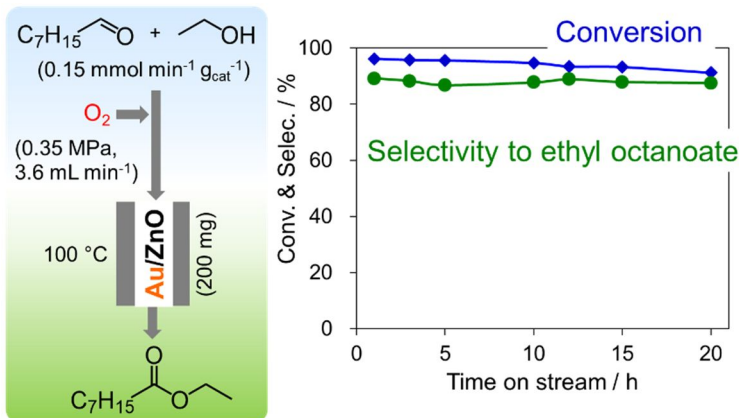


図 3 連続流通式反応装置を用いた長時間反応

反応の一つに、アルコールの酸化反応がある。そこで、反応性の低い長鎖脂肪族アルコールである 1 - オクタノールからの直接エステル化を検討し、種々の金属酸化物に担持した金触媒を用いてスクリーニングを行った。酸化亜鉛担持金触媒を用いたメタノールとの反応ではオクタン酸メチルが選択率 94% で得られた。一方、エタノールとの反応では、エタノールの酸化も同時に起こり、アセトアルデヒドを経由して、酢酸エチルや酢酸オクチルが副生したものの、オクタン酸エチルが主生成物として得られた(転化率 68%, 選択性 51%)。オクタノールから直接オクタン酸エチルを得る反応は、これまで塩基存在下での報告しかなかったが、酸化亜鉛担持金触媒により塩基無添加での反応を達成できた。今後、脂肪族アルコールとエタノールとの反応性を制御できる触媒を開発できれば、脂肪族アルコールを金触媒により酸化し、系中で生成したアルデヒドとエタノールとのエステル化も金触媒が促進することになり、現行の三工程から一工程への短縮が期待される。

れる。バッチ式では、反応中生成した水と基質、触媒が常に共存した状態となっている。流通式では、生成した水は触媒層から速やかに排出されることから、副反応が抑制できた。酸化的エステル化は流通式のメリットを活かせる反応の一つである。

本研究により金ナノ粒子触媒を用いることで、反応性の低い脂肪族アルデヒドとエタノールでも酸化的エステル化が進行し、効率よくエチルエステルが得られることがわかった。また、金触媒が得意としている

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6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 Taketoshi Ayako, Ishida Tamao, Murayama Toru, Honma Tetsuo, Haruta Masatake	4. 巻 585
2. 論文標題 Oxidative esterification of aliphatic aldehydes and alcohols with ethanol over gold nanoparticle catalysts in batch and continuous flow reactors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 117169 ~ 117169
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2019.117169	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 Ishida Tamao, Murayama Toru, Taketoshi Ayako, Haruta Masatake	4. 巻 120
2. 論文標題 Importance of Size and Contact Structure of Gold Nanoparticles for the Genesis of Unique Catalytic Processes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Reviews	6. 最初と最後の頁 464 ~ 525
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemrev.9b00551	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 竹歳絢子, 石田玉青	4. 巻 20
2. 論文標題 金ナノ粒子触媒によるエチルエステルの効率合成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AROMA RESEARCH	6. 最初と最後の頁 10 ~ 11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 竹歳絢子, 石田玉青	4. 巻 63
2. 論文標題 金触媒：ナノ粒子の世界	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 理科教室	6. 最初と最後の頁 82 ~ 85
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 竹歳絢子, 石田玉青	4. 巻 62
2. 論文標題 担持金ナノ粒子触媒を用いる高選択的酸化反応	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 99 ~ 105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Dien Luong Xuan, Ishida Tamao, Taketoshi Ayako, Truong Duc Q., Dang Chinh Huynh, Honma Tetsuo, Murayama Toru, Haruta Masatake	4. 巻 241
2. 論文標題 Supported gold cluster catalysts prepared by solid grinding using a non-volatile organogold complex for low-temperature CO oxidation and the effect of potassium on gold particle size	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 539-547
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2018.09.053	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 Luong Dien Xuan, Quang Truong Duc, Toru Murayama, Huynh Chinh Dang, Ayako Taketoshi, Itaru Honma, Masatake Haruta, Tamao Ishida	4. 巻 603
2. 論文標題 Gold Nanoparticles Supported on Nb2O5 for Low-Temperature CO Oxidation and as Cathode Materials for Li-ion Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 117747 ~ 117747
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2020.117747	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 1件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 中山晶皓, 袖永竜生, Yuvaraj, Gangarajura, 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, Junhu Wang, 石田玉青
2. 発表標題 置換ハイドロキシアパタイト担持金触媒による3,4-diacetoxybut-1-eneの異性化反応 - 強い金属 担体相互作用(SMSI)の効果 -
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中山晶皓, 袖永竜生, Yuvaraj, Gangarajura, 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, Junhu Wang, 石田玉青
2. 発表標題 置換ハイドロキシアパタイト担持金ナノ粒子触媒によるアルケンの異性化反応 - 強い金属 担体相互作用(SMSI)と置換イオンの効果 -
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Chihiro Mochizuki, Mingyue Lin, Ayako Taketoshi, Hiroki Miura, Kiyotaka Nakajima, Tamao Ishida, Tetsuya Shishido, Masatake Haruta, Toru Murayama
2. 発表標題 Selective oxidation of furfural derivatives over Au/Nb2O5
3. 学会等名 TMU-CU Symposium 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Chihiro Mochizuki, Mingyue Lin, Ayako Taketoshi, Tamao Ishida, Masatake Haruta, Toru Murayama
2. 発表標題 Effects of the size of nanoparticulate gold and their support on selective oxidation of furfural to furoic acid
3. 学会等名 The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 望月ちひろ, 竹歳絢子, 石田玉青, 春田正毅, 村山 徹
2. 発表標題 フルフラール選択的酸化反応における担持金ナノ粒子触媒の担体・サイズ効果
3. 学会等名 第62回石油学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 望月ちひろ, Lin Mingyue, 竹歳絢子, 石田玉青, 中島清隆, 春田正毅, 村山徹
2. 発表標題 担持金ナノ粒子触媒における金ナノ粒子の電子状態がフルフラール酸化反応に与える影響
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹歳絢子, GANGARAJULA, Yuvaraj, 袖永竜生, 村山徹, WANG, Junhu, 春田正毅, 石田玉青
2. 発表標題 ハイドロキシアパタイト担持金ナノ粒子触媒による脂肪酸アルデヒドの酸化的エステル化 - カチオンおよびアニオン置換効果 -
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 望月ちひろ, Lin Mingyue 竹歳絢子, 石田玉青, 宍戸哲也, 中島清隆, 春田正毅, 村山徹
2. 発表標題 担持金ナノ粒子触媒を用いたフルフラール酸化反応における担体が与える影響と金粒子サイズの効果
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ayako Taketoshi, Tamao Ishida, Toru Murayama, Masatake Haruta
2. 発表標題 Oxidative Esterification of Aliphatic Aldehydes or Alcohols with Ethanol Catalyzed by Gold Nanoparticles
3. 学会等名 International Symposium on Gold Chemistry 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chihiro Mochizuki, Ayako Taketoshi, Tamao Ishida, Masatake Haruta, Toru Murayama
2. 発表標題 Catalytic oxidation of furfural by nanoparticulate gold catalysts
3. 学会等名 International Symposium on Gold Chemistry 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ayako Taketoshi, Tamao Ishida, Toru Murayama, Masatake Haruta
2. 発表標題 Oxidative Esterification of Aliphatic Aldehydes by Gold Nanoparticle Catalysts in a Continuous Flow Reactor
3. 学会等名 The 8th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications (GOLD2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chihiro Mochizuki, Ayako Taketoshi, Tamao Ishida, Masatake Haruta, Toru Murayama
2. 発表標題 Effect of the Support and the Size of Gold Nanoparticles on Catalytic Oxidation of Furfural
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Hydrogen Energy-based Society (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹歳絢子, 石田玉青, 村山 徹, 春田正毅
2. 発表標題 担持金ナノ粒子触媒による脂肪族アルデヒド、アルコールの酸化的エステル化
3. 学会等名 第 122 回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 望月ちひろ, 竹歳絢子, 石田玉青, 春田正毅, 村山 徹
2. 発表標題 フルフルール酸化における金ナノ粒子触媒の担体・サイズ効果
3. 学会等名 第 51 回酸化反応討論会 2018
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Tamao Ishida, Ayako Taketoshi, Masatake Haruta	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer International Publishing	5. 総ページ数 Chapter 1
3. 書名 "Gold Nanoparticles for Oxidation Reactions: Critical Role of Supports and Au Particle Size" in "Nanoparticles in Catalysis"	

〔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