

機関番号：15501

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15322

研究課題名（和文）バイオマス光触媒反応における担持金ナノ粒子触媒のプラズモン共鳴と助触媒効果

研究課題名（英文）The effect of Au for selective photo-oxidation of Au-supported metal oxides for biomass conversion

研究代表者

望月 ちひろ（Mochizuki, Chihiro）

山口大学・大学院医学系研究科・助教

研究者番号：80831875

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）：5-ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）から2,5-ジホルミルフラン（DFF）、さらにフラン-2,5-ジカルボン酸（FDCA）への選択的酸化反応はバイオマス有効利用の課題である。特にHMFのDFFへの選択的光酸化に焦点を当てた。通常HMFからDFFへの酸化には高温が必要であるが、Auナノ粒子担持/斜方晶系相Nb205（Nb205-T）は、室温でのHMFからDFFへの光酸化に非常に高い選択性（92%）を示した。さらにAu/Nb205-Tは塩基条件下での光照射により、HMFからFDCAへの高い酸化活性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

如何に少ない投入エネルギーでバイオマスから高付加価値材料への変換を実現するかという技術的・学術的な問いは、持続可能な社会の実現のために避けて通れない重要な課題である。AuとNb205の光触媒作用を利用した触媒の高機能化によって、バイオマスから高機能プラスチック原料FDCAの製造がより高効率・低環境負荷で可能となれば、持続可能な社会の実現に大きく寄与できる。今後はNb205で得られた知見を基に種々のAu/MOxに展開することで、これまで困難であった選択的反応を実現し、Au/MOx光触媒特性の有用性を示すことができる。

研究成果の概要（英文）：Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), especially the hydroxymethyl (-CH₂OH) moiety, is vital for synthesizing furan-2,5-dicarboxylic acid (FDCA). Therefore, we focused on selective photo-oxidation of HMF to 2,5-diformylfuran (DFF). Various kinds of metal oxides have been screened in the photocatalytic reaction and the metal nanoparticles were deposited on the metal oxides aiming to improve the photocatalytic activity. Usually, the oxidation of HMF to DFF needs a high temperature. However, the orthorhombic-phase Nb205 (Nb205-T) supported Au nanoparticles (NPs) catalyst showed extremely high selectivity (92%) for the photo-oxidation of HMF to DFF at room temperature. In addition to achieving the selective oxidation of HMF to DFF with high selectivity, Au/Nb205-T also showed high activity of FDCA oxidation from HMF under light irradiation at room temperature with base condition.

研究分野：Auナノ粒子

キーワード：5-ヒドロキシメチルフルフラール 2,5-ジホルミルフラン フラン-2,5-ジカルボン酸 バイオマス 光触媒 酸化ニオブ Auナノ粒子 プラズモン

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

非可食性バイオマス由来の 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) から 2,5-diformylfuran (DFF), さらに 2,5-Furandicarboxylic acid (FDCA) への選択的酸化反応はバイオマス有効利用の課題である. 特にセルロースから誘導できる HMF からバイオプラスチック原料となる FDCA への変換は, 貴金属触媒を用いた高選択的酸化が報告されている (図 1). しかし高い温度・塩基が必要といった課題がある. また担持金ナノ粒子触媒は選択的酸化等に対し優れた触媒活性を有するだけでなく, 局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) の性質を活かした光触媒作用反応も知られている.

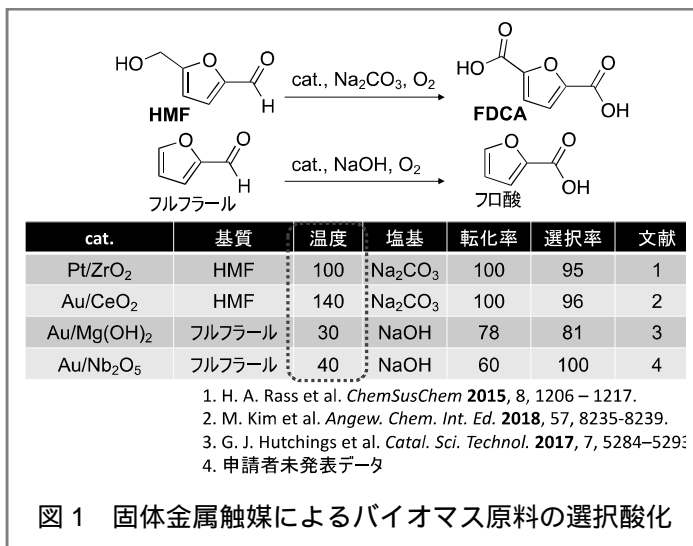


図 1 固体金属触媒によるバイオマス原料の選択的酸化

既報にて, Nb₂O₅ に可視光を照射することで, 塩基フリーで HMF から DFF への変換が可能であることを示されたが変換効率は未だ低い (ACS sustainable Chem. Eng. 2017). また, 金属ナノ粒子担持金属酸化物半導体において光誘起電荷分離 (PICS) が報告されており (Nature Mater. 2003), Au 触媒による酸化反応は金属ナノ粒子表面で選択的に進行し, 光照射によって促進することを示された. これより, Nb₂O₅ の光触媒効果や Au 触媒の光触媒効果には選択性や活性の向上が必要であると考えられる.

2. 研究の目的

担持金ナノ粒子触媒反応に光エネルギーを有効に利用する事で, 光エネルギーが触媒反応に与える効果を明らかにする. とくに, HMF 酸化反応において, 金ナノ粒子-酸化ニオブ (Au/Nb₂O₅) 触媒に光エネルギーを与える事で得られる効果について明らかにする (図 2).

これまで困難であったバイオマスの高選択反応が温和な条件下で可能になれば, 学術的なインパクトが大きい. Nb₂O₅ で得られた知見を基に種々の Au/MO_x に展開することで, これまで困難であった選択的反応を実現し, Au/MO_x 光触媒特性の有用性を明らかにする. 如何に少ない投入エネルギーでバイオマスから高付加価値材料への変換を実現するかという技術的・学術的な問いは, 持続可能な社会の実現のために避けて通れない重要な課題である. Au と Nb₂O₅ の光触媒作用を利用した触媒の高機能化によって, バイオマスから高機能プラスチック原料 FDCA の製造がより高効率・低環境負荷で可能となれば, 持続可能な社会の実現に大きく寄与できる.

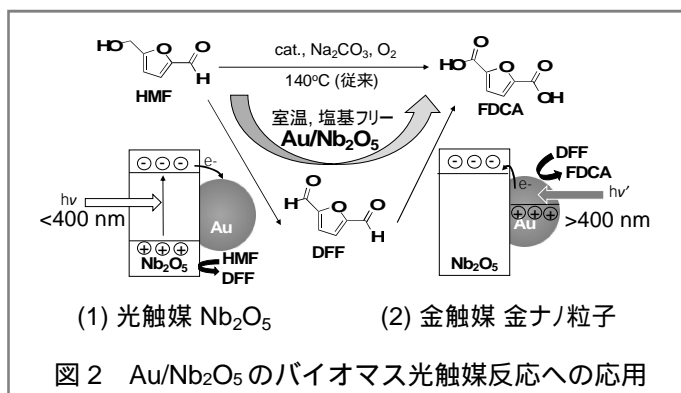


図 2 Au/Nb₂O₅ のバイオマス光触媒反応への応用

3. 研究の方法

Au/Nb₂O₅ 触媒を用いて (1)HMF (アルコール) から DFF (アルデヒド), (2)DFF (アルデヒド) から FDCA (カルボン酸) の 2 段階の反応を, "同一触媒・ワンポット" で促進させる.

4. 研究成果

各種金属酸化物 (MO_x) による HMF の DFF への光酸化反応

Au 担持していない各種金属酸化物 (MO_x) (TiO₂, Nb₂O₅, WO₃, ZnO) の光触媒活性を, 光照射下 (>350 nm) で触媒活性試験した. この結果, TiO₂ と ZnO は DFF の選択率が低かった. TiO₂ はバンドギャップ (E_g) ~3.2eV の半導体であるため, 光照射によりヒドロキシルラジカルが発生し, 非選択的な触媒反応が進行した為だと考えられる. 一方, Nb および W 基 (Nb₂O₅-HD, Nb₂O₅-T, Nb₂O₅-P, WO₃, W-TiO) は TiO₂ と ZnO より高い選択性を示した. 通常, Nb 基と W 基は酸性 MO_x

に分類される。先の報告では、酸性 MO_x は、 Nb_2O_5 の Nb^{5+} サイトにアルコール酸種が吸着し、アルコールの選択的酸化反応を進行させるため、高い触媒活性を示す。これらの結果は、HME 変換の触媒活性を高めるための酸サイトの効果を示唆するものであった。

HMF の DFF への光酸化に対する Nb_2O_5 -T への異なる金属 NPs 担持の影響

Nb_2O_5 -T の光触媒活性に及ぼす金属 NPs の影響を確認するため、1 (w/w) % の異なる金属 (Au, Ag, Cu, In, Pd, Pt, Ru) を Nb_2O_5 -T 上に担持させた (図 3)。HMF 転化率において、 $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T, $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T, $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T は、金属を含まない Nb_2O_5 -T よりも高い触媒活性を示した。特に、 $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T は Nb_2O_5 -T と比較して高い転化率を示した。DFF 選択性では、 $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T, $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T, $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T, $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T が高い選択性を示した。一方、 $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T および $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T 触媒の HMF 転化率は非常に低く、Cu および Ru が Nb_2O_5 -T の活性サイトを覆っている可能性が示唆された。しかし、DFF 選択性はほぼ 100% であった。In/ Nb_2O_5 -T は触媒活性が低く、In が Nb_2O_5 -T の活性サイトを覆い、担持した In がわずかに副反応を進行させたと考えられる。これらの結果から、 Nb_2O_5 -T に Au と Pt を担持することで、HMF 転化率と DFF 選択性を向上させることができた。また、 $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T 触媒は、最も高い DFF 収率を示した。

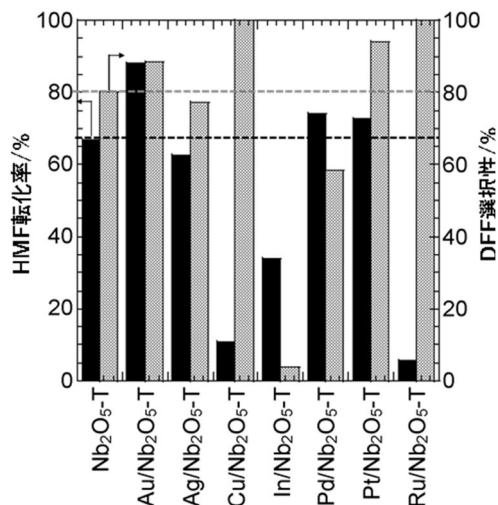


図 3 異なる金属 NPs 担持の影響
Reaction conditions; 1 mM HMF, 10 mL MeCN, Au/ MO_x = 50 mg, P_{O_2} = balloon, T = R.T., t = 0 - 5 h.

HMF の DFF への光酸化に対する Au NPs 担持効果

MO_x のスクリーニング試験で DFF の高い選択性を示した Nb_2O_5 -HD, Nb_2O_5 -T, WO_3 , W-Ti-0 について、Au NPs 担持効果を検討した。

$\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -HD, $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T, Au/WO_3 , および $\text{Au}/\text{W-Ti-0}$ の電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果、 $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -HD および $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T 上の Au NPs の平均直径は、それぞれ 2.6 nm (SD, 0.9 nm) および 2.7 nm (SD, 0.9 nm) で、 WO_3 (6.1 nm; SD, 6.3 nm) および W-Ti-0 (6.5 nm; SD, 3.1 nm) より小さいことがわかった。一般に、酸性 MO_x 担体は、Au NPs 触媒の一般的な調製方法では、

Au NPs の小さなサイズを担持させることが困難であった。しかし SI 法を用いることで、表面積の大きい酸性 MO_x 上に小さなサイズの Au NPs を担持させる方法が報告されている。 Au/MO_x の粉末 X 線回折法 (XRD) の結果、Au NP 担持は Nb_2O_5 -HD と Nb_2O_5 -T の結晶構造を変化させず、さらに Au(111) の回折ピーク ($2\theta = 38^\circ$) はいずれの Au/MO_x でも観測されないことから、Au NP が MO_x 上に小さなサイズで高分散していることが示唆された。また、拡散反射スペクトル測定の結果 (図 4 (a)), Au NPs のプラズモンに由来する可視領域の吸収帯が全ての Au/MO_x で確認された。また、 MO_x への Au NPs の析出による HMF 転化の失活は確認されず、Au NPs の析出による MO_x の酸性の消失は起こらないことが示唆された (図 4 (b))。

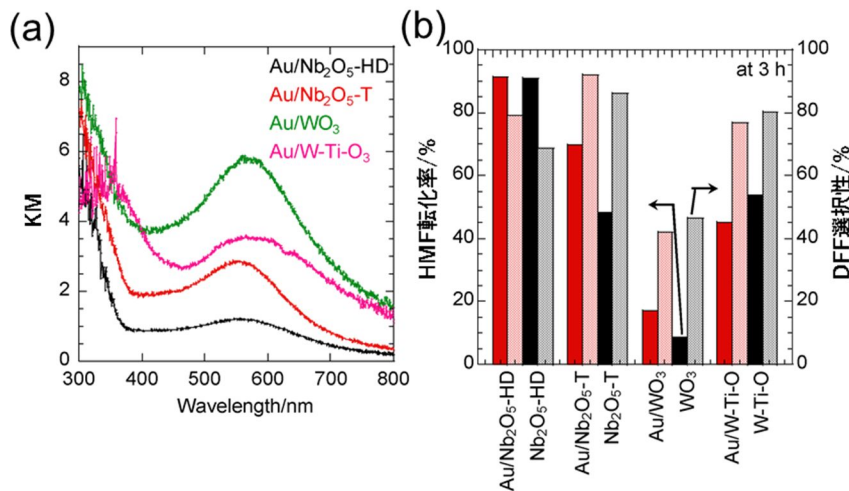


図 4 (a) 拡散反射スペクトル (b) 光照射下での HMF 光酸化反応。
Reaction condition; the black results showed the before Au deposition, and the red one showed the after Au deposition, Filling indicates HMF conversion, and shading indicates DFF selectivity.
Reaction conditions; 1 mM HMF, 10 mL MeCN, catalyst = 50 mg, P_{O_2} = balloon, T = R.T., t = 3 h.

さらに Nb_2O_5 -T と $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T の光照射 (>350 nm) 有無による触媒活性の評価を行い、 Nb_2O_5 -T への Au NPs 担持効果を確認した。暗所条件では $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -T では反応が進行しなかった。これ

は、光照射しない状態では、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ と Au NPs の上で DFF の HMF 酸化が起きないことを意味する。一方、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ は光照射下で触媒活性を示し、Au/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ は光照射条件下で転化率および選択性が向上した。さらに、Au/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ に対する光の波長の影響を調べた。350nm 以上の光を照射することで、高い HMF 変換触媒活性が確認された。一方、410nm 以上、430nm 以上の光照射でも反応は進行し、DFF の選択性が高い (99% 以上) ことが確認された。特に、Au/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ では、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ に由来する 430 nm 以上の吸収帯は存在しないが、430 nm 以上の可視光照射で DFF の高い選択性が確認された (転化率 14%, 選択性 >99%)。また、これらの結果は、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ への Au 担持による HMF 転化率向上が、金ナノ粒子の LSPR 効果によって進行している可能性を示している。

これらの結果より予測される反応機構は、HMF 由来のアルコキシドは Nb^{5+} サイトに吸着し、光照射により Nb バンドが励起されると同時にアルコキシドからアルデヒドへの変換が進行する。また、 Nb^{4+} は酸素によって Nb^{5+} に酸化される。ここで Au/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-HD}$ 、Au/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ は、それぞれ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-HD}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ と比較して触媒活性が向上し、さらに Au/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-HD}$ および Au/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ の Au NPs のプラズモンバンドに由来する可視光領域周辺の吸収ピークは、Au/ WO_3 および Au/W-Ti-O と比較して明らかでなかったことより、Au のサイズが小さいほど触媒活性が向上したと考えられる。さらに、430nm 以上の光を照射すると、Au NPs のプラズモンにより Nb_2O_5 の光触媒活性が誘導されることが確認された。これらの結果は、Au NPs が Nb^{4+} から Nb^{5+} への再酸化と伝導帯への電子移動の促進において有用な役割を果たすことを示唆した。

Au/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ による塩基を用いた HMF の FDCA への光酸化反応

HMF の FDCA への光酸化は、 Na_2CO_3 水溶液の条件において行った。暗所では、HMF の -CHO が酸化された 5-ヒドロキシメチル-2-フランカルボン酸 (HMFC) が 80% の収率で得られた。これまでの報告では、Au は HMF を選択的に HMFC に変換する触媒である。一方、光照射下では、Au/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ 上で - CH_2OH の酸化が進行するため、FDCA が高収率で得られたと考えられる。これらの結果から、Au/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ は塩基存在下で、光照射により HMF を FDCA に酸化する活性を持つことがわかった。

総括

HMF の DFF への光酸化反応は、Au/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ により室温で選択的に進行した。また、Au/ Nb_2O_5 では、Au NP の LSPR により、可視光エネルギーを利用して室温で HMF の DFF への酸化を促進することができた。また、Au/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-T}$ は、塩基を有する室温での光照射下での HMF の FDCA への光酸化に対して高い活性を示した。一方で塩基フリー条件での HMF から FDCA への酸化反応の達成には至らず課題が残った。塩基添加条件では反応後の中和により塩が副生するため、塩基フリーでの反応は重要となる。光触媒作用で塩基フリーの酸化が実現できればバイオマス選択酸化のブレイクスルーになるため今後の課題とする。Au NPs と光触媒の組み合わせは、実用的な光触媒として応用できるものと考えている。

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 0件/うちオープンアクセス 3件）

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Mochizuki Chihiro, Nakamura Junna, Nakamura Michihiro | 4. 巻 7 |
| 2. 論文標題 Preparation of Fetal Bovine Serum-Copper Phosphate Hybrid Particles under Cell Culture Conditions for Cancer Cell Treatment | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 ACS Omega | 6. 最初と最後の頁 29495 ~ 29501 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c04096 | 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 Mochizuki Chihiro, Nakamura Junna, Nakamura Michihiro | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 Effects of Au States in Thiol-Organosilica Nanoparticles on Enzyme-like Activity for X-ray Sensitizer Application: Focus on Reactive Oxygen Species Generation in Radiotherapy | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 ACS Omega | 6. 最初と最後の頁 9569 ~ 9582 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.3c00096 | 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 Mochizuki Chihiro, Nakamura Junna, Nakamura Michihiro | 4. 巻 4 |
| 2. 論文標題 Photostable and Biocompatible Luminescent Thiol-Terminated Organosilica Nanoparticles with Embedded Au(I)-Thiolate Complexes for Fluorescent Microscopic Imaging | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials | 6. 最初と最後の頁 13305 ~ 13318 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsanm.1c02826 | 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 C. Mochizuki, J. Nakamura, M. Nakamura | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Development of Non-Porous Silica Nanoparticles towards Cancer Photo-Theranostics | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Biomedicines | 6. 最初と最後の頁 73 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/biomedicines9010073 | 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 - |

〔学会発表〕 計0件

〔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 |
|---------|---------|
|---------|---------|