

国際共同研究事業 令和3(2021)年度実施報告書

令和 4 年 4 月 12 日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

[日本側代表者所属機関・部局]
東京都立大学・都市環境科学研究科
[職・氏名]
准教授・石田 玉青
[課題番号]
JPJSJRP 20191804

1. プログラム名 中国との国際共同研究プログラム(JRP with NSFC)

2. 研究課題名

(和文) 持続可能な社会実現のための環境調和型化学プロセスの開発

(英文) Development of environmentally benign chemical processes for sustainable society

3. 共同研究実施期間

令和 2 年 1 月 1 日 ~ 令和 6 年 12 月 31 日 (5 年 0 ヶ月)

4. 相手国側代表者(所属機関名・職名・氏名【全て英文】)

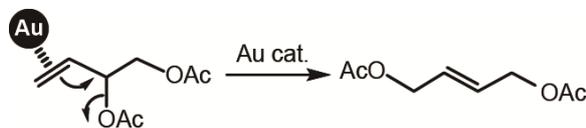
Dalian Institute of Chemical Physics, Professor, Botao Qiao,

5. 当該年度実施状況

- ・当該年度実施計画書の「当該年度実施計画の概要」の内容と対応させつつ、当該年度の実施状況を簡潔に記載してください。再委託又は共同実施を行った場合は、それぞれの実施状況がわかるように記載してください。
- ・当該年度又は前年度(複数年契約を締結し繰越を行った場合)の各費目における増減が研究経費総額の 50% (この額が 300 万円を超えない場合は 300 万円)に相当する額を超えた場合は、その理由と費目の内訳を変更しても計画の遂行に支障がないと考えた理由を記載してください。

中国側は、ハイドロキシアパタイト($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)担持金ナノ粒子触媒を酸化的雰囲気中で熱処理すると、HAPの薄い層が金ナノ粒子の表面を一部覆う **Strong-metal support interaction (SMSI)**が発現することを報告しており、SMSI の発現によって金の電子状態がより正電荷を帯びることが報告されている。SMSI によって金ナノ粒子が一部被覆されることで反応中の金ナノ粒子同士の凝集を防ぎ、耐久性や再利用性が向上する一方、露出金表面が減少するため、初期の触媒活性は SMSI がないものよりも低下する。日本側は、SMSI によって正電荷を帯びた金粒子を利用することで、高活性・高安定性の金触媒を開発できないか、検討を行った。

(1) 置換ハイドロキシアパタイト(HAPs)担持金触媒によるアルケンの異性化

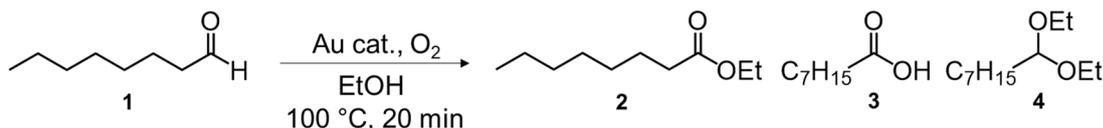


Scheme 1 アルケンの異性化

中国側で HAP の Ca を Sr や、一部 Ce, Mg に置換した置換 HAPs を調製し、Au/置換 HAPs を得た。日本側でこの触媒を用いて 3,4-ジアセトキシ-1-ブテン(34DABE)の異性化反応を検討した(Scheme 1)。34DABE はブタジエンから、テ

トラヒドロフランの原料となる 1,4-ジアセトキシ-2-ブテン(14DABE)の合成時に副生し、現在は焼却処分されている。34DABE を有用な 14DABE に変換できれば、焼却処理される廃棄物を削減できる。全ての置換 HAP 担持金触媒において、酸化的雰囲気下 300 °C で熱処理することで SMSI が発現することを、透過型電子顕微鏡(TEM)観察で確認し、CO 分子をプローブとする拡散反射赤外吸収分光法(CO-DRIFT)で金がよりカチオン性を示した。CO-DRIFT と生成物(14DABE)収率との関係を見ると、よりカチオン性になった Au/置換 HAP 触媒ほど高収率を与えた。最も高活性を示した Au/Mg0.1SrHAP、Au/Ce0.1SrHAP を用いて反応時間を延ばすと、触媒が失活することなく、収率は平衡転化率に近い 51%まで向上した。触媒回転頻度(TON)は 259 となり、先行文献(Au/ZrO₂)の TON 67 を大きく上回る結果が得られた。再利用性について検討した結果、SMSI を有する Au/Mg0.1SrHAP では 5 回の再利用で触媒活性の低下は認められなかった。更に、SMSI を有していない Au/Mg0.1SrHAP では、再利用回数が増えるほど触媒活性が向上した。TEM 観察の結果、反応を空気下で行っていることにより、反応中に一部 SMSI が発現しており、このことが触媒活性向上につながったと考えられる。現在論文の修正稿を投稿中である。

(2) 置換ハイドロキシアパタイト(HAPs)担持金触媒によるアルデヒドの酸化的エステル化



Scheme 2 オクタナールの酸化的エステル化によるオクタン酸エチルの合成

脂肪酸エステル、中でもエチルエステルは香料となる重要な有機化合物である。工業的にはアルデヒドをカルボン酸に酸化後、酸触媒によるエステル化を経て、二段階で合成される。これを一段階にすることで、エネルギーや資源の削減が可能になる。(1)と同様に Au/置換 HAP を用いて、エタノール存在下オクタナールの酸化的エステル化反応を

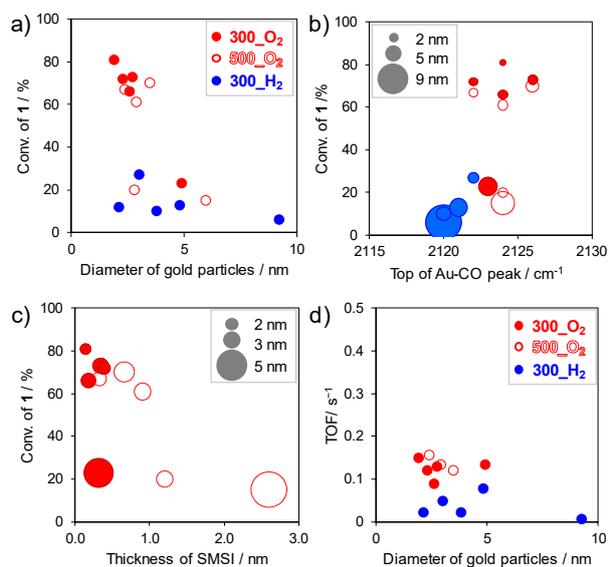


Figure 1. (a) 金粒子径とオクタナール(1)転化率との関係, (b) CO-DRIFT の Au に吸着した CO 吸収ピークの波数と転化率との関係, (c) 金表面の HAP 層の厚さと転化率との関係, (d) 金粒子径と turnover frequency との関係. ●: 酸素下 300 °C 処理, ○: 酸素下 500 °C 処理, ●: 水素下 300 °C 処理.

これらの結果について、中国側と議論を行い、現在論文を執筆中である。

(3) SMSI を利用した機能性金触媒の開発

層状複水酸化物(Layered double hydroxide, LDH)は、組成式 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot yH_2O$ で表される、2 価の金属水酸化物に 3 価の金属イオンが固溶した材料である。LDH 担持金ナノ粒子は、加熱処理により LDH が複合酸化物(MMO)へと変換する過程で SMSI が発現し、金ナノ粒子表面を複合酸化物が被覆することが報告されている。今年度は、Au/SiO₂表面に剥離した単層 LDH ナノシートを吸着後、加熱処理により LDH を複合酸化物に変換することにより、触媒表面上に非常に薄い酸化層を形成させた触媒の開発を行った。TEM 観察の結果、LDH 由来の Mg, Al が Au/SiO₂表面全体に均一に存在していることを確認した。CO 酸化反応で触媒活性を評価した結果、Au/SiO₂では 300 °C でも転化率は 20%程度であるのに対し、LDH 由来の MMO で被覆した Au/SiO₂では、50%転化率温度が約 40 °C まで低下し、大幅な活性向上が認められた。LDH 被覆時点では Au 表面は完全に覆われていると考えられるが、MMO への変換過程で、一部金表面が露出し、新たに金ナノ粒子表面で CO 酸化活性に有効な Au-複合酸化物界面が形成されたと考えられる。日本側の CO-DRIFT では定量的な CO 吸着量の評価が難しいため、触媒のキャラクタリゼーションを中国側で行う予定である。

今年度も昨年度に引き続き新型コロナウイルス感染症拡大の影響で、互いの研究機関を訪問することができなかつたため、(1)および(2)の研究成果について、中国側とはメールを主として原稿のやり取りと議論を行い、論文内容のブラッシュアップを行った。(1)については、現在論文の修正稿を投稿中である。(2)についても論文内容について原稿のやり取りを行って議論し、現在論文の投稿を準備中である。

主に横浜国立大学において検討を行った(Scheme 2)。その結果、SMSI を有する Au/置換 HAP が、SMSI を発現していない同じ触媒よりも、金粒子径にほとんど違いがなくても高い触媒活性を示すことを明らかにした(Figures 1a and 1d)。酸化的エステル化においても、SMSI によって正電荷を帯びた金が触媒活性向上に寄与することが分かった(Figure 1b)。また、(1)の 34DABE 異性化反応では、酸化的雰囲気下 500 °C で熱処理すると、SMSI によって金表面がほぼ全て被覆されるために触媒活性が大きく低下したのに対し、酸化的エステル化においては、興味深いことに 500 °C で熱処理した Au/置換 HAP でも、金粒子径が小さければ高い触媒活性を示すことを見出した。注意深く TEM 画像を分析すると、金表面を被覆している HAP 層の厚さが 1 nm 以下では高い触媒活性を示す一方で、HAP 層の厚さが 1 nm を超えると急激に活性が低下することが分かった(Figure 1c)。このことは、HAP 層の厚さが 1 nm 以下では、基質であるオクタナール、エタノールが HAP 層を通過して、金表面で反応できることが示唆される。

7. 研究発表(当該年度において本共同研究の一環として本事業による支援を受けたことを明示して発表したものについて記載してください)

[雑誌論文] 計(6)件 うち査読付論文 計(6)件

通番	共著の有無*1	著者名、論文標題等*2
1	無	A. Waheed, X. Wang, N. Maeda, D. M. Meier, T. Ishida, T. Murayama, M. Haruta, A. Baiker, "Influence of the support in aqueous phase oxidation of ethanol on gold/metal oxide catalysts studied by ATR-IR spectroscopy under working conditions", <i>Catal. Commun.</i> 2021 , <i>148</i> , 106183.
2	無	S. Chen, A. M. Abdel-Mageed, A. Hauble, T. Ishida, T. Murayama, M. Parlinska-Wojtan, R. J. Behm, "Performance of Au/ZnO catalysts in CO ₂ reduction to methanol: Varying the Au loading / Au particle size", <i>Appl. Catal. A: Gen.</i> 2021 , <i>624</i> , 118318.
3	無	S. Chen, A. M. Abdel-Mageed, C. Mochizuki, T. Ishida, T. Murayama, J. Rabeah, M. Parlinska-Wojtan, A. Brückner, R. J. Behm, "Controlling the O-CVacancy Formation and Performance of Au/ZnO Catalysts in CO ₂ Reduction to Methanol by the ZnO Particle Size", <i>ACS Catal.</i> 2021 , <i>11</i> , 9022-9033.
4	無	H. Wang, M. Lin, T. Murayama, S. Feng, M. Haruta, H. Miura, T. Shishido, "Ag Size/Structure-Dependent Effect on Low-Temperature Selective Catalytic Oxidation of NH ₃ over Ag/MnO ₂ ", <i>ACS Catal.</i> 2021 , <i>11</i> , 8576-8584.
5	無	H. Wang, M. Lin, T. Murayama, S. Feng, M. Haruta, H. Miura, T. Shishido, "Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen over Zeolite-Supported Pt-Au Catalysts: Effects of Alloy Formation and Acid Sites", <i>J. Catal.</i> 2021 , <i>402</i> , 101-113.
6	無	T. Murayama, M. Lin, "Development of Solid Acid-supported Gold Nanoparticle Catalysts for Air Purification at Room Temperature", <i>J. Jpn. Petrol. Inst.</i> 2022 , <i>65</i> , 58-66.

[学会発表]計(7)件 うち招待講演 計(0)件

通番	共著の有無*1	発表者名、発表標題等*2
1	有	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, <u>中山晶皓</u> ・ <u>袖永竜生</u> ・Yuvaraj Gangarajura・ <u>竹歳絢子</u> ・ <u>村山 徹</u> ・本間徹生・坂口紀史・嶋田哲也・高木慎介・春田正毅・Junhu Wang・ <u>石田玉青</u> , 第128回触媒討論会, Online, 2021年9月.
2	無	層状複水酸化物(LDH)を用いたAu/SiO ₂ 表面の修飾とCO酸化活性に及ぼす効果, 岡山夏帆・中山晶皓・村山 徹・嶋田哲也・高木慎介・石田玉青, 第128回触媒討論会, Online, 2021年9月.
3	有	強い金属—担体相互作用(SMSI)を利用した触媒の高活性化—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, <u>中山晶皓</u> ・ <u>袖永竜生</u> ・Yuvaraj Gangarajla・ <u>竹歳絢子</u> ・ <u>村山徹</u> ・本間徹生・坂口紀史・嶋田哲也・高木慎介・春田正毅・Botao Qiao・Junhu Wang・ <u>石田玉青</u> , 日本化学会第102春季年会, Online, 2022年3月.
4	無	層状複水酸化物(LDH)を用いた酸化物担持金ナノ粒子複合触媒の開発, 吉田彩乃・岡山夏帆・中山晶皓・村山 徹・藤田隆史・坂口紀史・嶋田哲也・高木慎介・石田玉青, 日本化学会第102春季年会, Online, 2022年3月.
5	無	層状複水酸化物(LDH)を用いたAu/SiO ₂ 表面への新たなCO酸化活性界面の形成, 岡山夏帆・中山晶皓・村山 徹・坂口紀史・嶋田哲也・高木慎介・石田玉青, 第129回触媒討論会, Online, 2022年3月.
6	無	金属—有機構造体で被覆した Au/TiO ₂ 触媒によるアルコール酸化, 門脇伸太郎・村山 徹・高木慎介・嶋田哲也・石田玉青・中山晶皓, 第129回触媒討論会, Online, 2022年3月.

7	有	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, 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・Botao Qiao・Junhu Wang・石田玉青, 第129回触媒討論会, Online, 2022年3月.
---	---	---

[図 書] 計(0)件

通番	共著の有無*1	著者名、著書名等*2
1		

*1 相手国側参加者との共著(共同発表)がある場合は○と記入。

*2 当該発表等を同定するに十分な情報を記載すること。例えば学術論文の場合は、著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年(西暦)、最初と最後の頁、掲載論文の DOI、学会発表の場合は発表者名、発表標題、学会等名、発表年(西暦)、発表地(国名、国外開催の場合のみ)、図書の場合は著者名、著書名、出版社名、発行年(西暦)、総ページ数、ISBN、など(順番は入れ替わってもよい)。相手国側参加者との共著となる場合は、著者名が複数であっても省略せず、その氏名を記入し下線を付すこと。

*3 足りない場合は適宜行を追加すること。

8. 本事業による産業財産権の出願・取得状況(当該年度に出願又は取得したもの)

[出 願] 計(0)件

通番	産業財産権の名称、発明者、権利者、産業財産権の種類、番号、出願年、国内・外国の別
1	

[取 得] 計(0)件

通番	産業財産権の名称、発明者、権利者、産業財産権の種類、番号、取得年、国内・外国の別
2	

* 必要に応じて、欄を追加してください。