

国際共同研究事業 令和 4(2022)年度実施報告書

令和 5 年 4 月 19 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】)

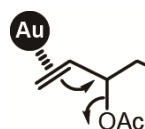
Dalian Institute of Chemical Physics, Professor, Botao Qiao,

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 が無いものよりも低下する傾向がある。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。研究を推進するために今年度はルーティーン実験や簡単な分析をするリサーチアシスタントを雇用した。

(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

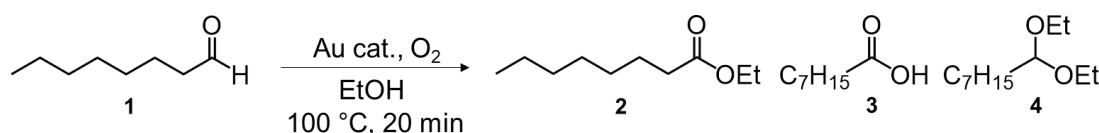


Scheme 1. アルケンの異性化

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)。全ての置換 HAP 担持金触媒にお

いて、SMSI が発現した Au/置換 HAP は、SMSI を有していないものよりも触媒活性が向上し、少なくとも 5 回の再利用において SMSI が維持され、触媒活性も維持できることを明らかにし、共著論文として発表した。

(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

(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、主に横浜国立大学において検討した(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

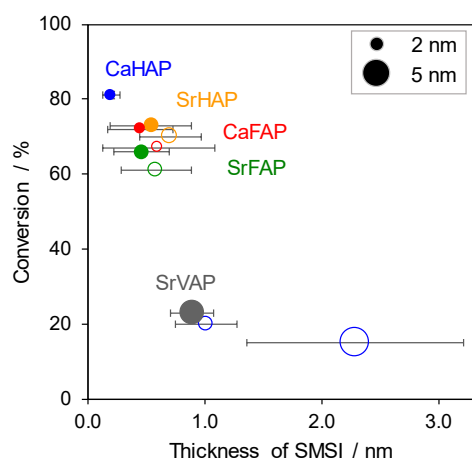


Figure 1. SMSIによって金表面を被覆している HAP 層の厚さと酸化的エステル化転化率との関係

りも、高い触媒活性を示すことを明らかにした。HAP 被覆層の厚さは置換 HAP の種類や熱処理温度によって変化し、無置換 HAP では 500 °C で空気焼成すると HAP 層が厚く変化するのに対し、Sr 置換 HAP などでは同じ処理を行っても、HAP 層の厚さは約 1 nm を維持できることを明らかにした。金表面を被覆している HAP 層の厚さが 1 nm 以下では、金表面が完全に HAP 層で被覆されていても高い触媒活性を維持できる一方で、HAP 層の厚さが 1 nm を超えると急激に触媒活性が低下することを明らかにした(Figure 1)。触媒反応は竹歳が横浜国立大学において実験し、TEM 観察は都立大学にて行った。現在、反応機構に関して計算化学による検討を進めており、共著論文を修正中である。

(3) 被覆金ナノ粒子触媒の開発

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、加熱処理により複合酸化物(MMO)へと変換したり、単層のナノシートに剥離したりするなどの特徴を持つ。Au/SiO₂表面に剥離した単層 LDH ナノシートを吸着後、熱処理により LDH を MMO に変換することにより、触媒表面上に非常に薄い Co-Al 酸化物層を形成させた触媒(Au/SiO₂@Co-Al MMO)の開発を行った(Figure 2a)。併せて比較試料として、SiO₂ 表面に先に薄層 Co-Al MMO を修飾後、金ナノ粒子を担持した触媒(Au/Co-Al MMO/SiO₂, Figure 2b 左)と、Au/SiO₂に従来法である含浸法により Co-Al 酸化物を担持した触媒(Co-Al/Au/SiO₂, Figure 2b 右)を調製し、触媒活性を比較した。

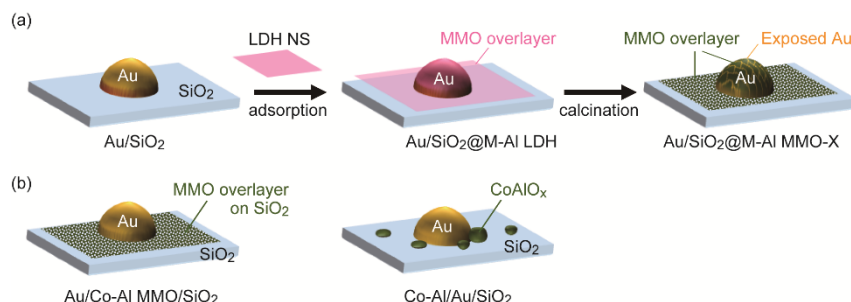


Figure 2. Co-Al LDH 単層ナノシートを用いた被覆金触媒 (Au/SiO₂@Co-Al MMO) (a)と比較触媒 (b)の調製

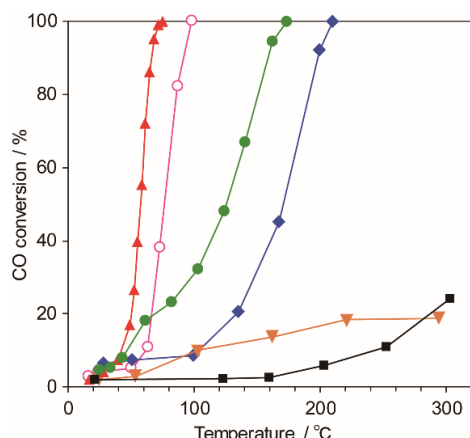


Figure 3. CO 酸化反応結果. ■: Au/SiO₂, ▲: Au/SiO₂@Co-Al MMO, ●: Co-Al/Au/SiO₂, ◆: Au/CoAlO_x, ▼: Au/Co-Al MMO/SiO₂, ○: Au/SiO₂@Co-Al MMO-H. Reaction conditions: 0.15 g catalyst, 1 vol% CO in air, and GHSV: 20,000 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

また、Pt/SiO₂でも同様に LDH 由来の MMO で被覆した触媒を調製し、水素ガスに微量含まれる CO の選択的酸化反応(PROX)で活性を評価した。水素を用いる燃料電池では、水素中の微量 CO によって電極触媒である白金を被毒し、性能低下を引き起こすため、水素を酸化せずに CO だけを選択的に酸化除去する PROX 触媒が重要となる。今年度も昨年度に引き続き新型コロナウイルス感染拡大の影響で、互いの研究機関を訪問することができなかったため、上記内容についてオンラインで研究打合せを行った。また、中国側とはメールで原稿のやり取りを行い、論文内容のブラッシュアップを行った。

得られた触媒を一酸化炭素(CO)の酸化反応で評価したところ、Co-Al MMO で被覆した Au/SiO₂@Co-Al MMO (▲)では、50%転化率温度が被覆前の触媒(Au/SiO₂, ■)よりも 200 °C 以上低下し、大幅に触媒活性が向上した(Figure 3)。また、比較触媒である Au/Co-Al

MMO/SiO₂ (▼)や Co-Al/Au/SiO₂ (●)に加え、バルクの Co-Al 酸化物に固定化した金触媒(◆)よりも高い触媒活性を示した。更に、積層した Co-Al LDH から調製した触媒(Au/SiO₂@Co-Al MMO-H, ○)では、Co 担持量が高くなっているにもかかわらず、触媒活性はわずかに低下した。このことから、単層 LDH ナノシートを用いて、金表面を被覆する複合酸化物層を厚さ 1 nm 以下に制御することが重要であると考えられる。

X 線光電子分光法(XPS)などの触媒の構造解析を中国側が行った。その結果、単層 Co-Al LDH 由来の Co-Al MMO では、バルクの状態よりも、Co(II)の割合が増大していた。これは、Co-Al MMO 被覆層に酸素欠陥が豊富に存在していることを示唆している。CO 酸化反応において酸素の活性サイトとなる酸素欠陥が豊富に存在することで、新たに形成した Au と Co-Al MMO 界面で触媒反応が効率的に進行したと考えられる。

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(5)件 うち査読付論文 計(5)件

通番	共著の有無 ^{*1}	著者名、論文標題等 ^{*2}
1	無	Efficient non-volatile organogold complex for TiO ₂ -supported gold cluster catalysts: preparation and catalytic activity for CO oxidation, L. X. Dien, T. Murayama, N. T. Hung, Q. D. Truong, H. D. Chinh, M. Yoshimura, M. Haruta, T. Ishida, <i>J. Catal.</i> , 408 , 236–244 (2022).
2	○	Enhancement effect of strong metal-support interaction (SMSI) on the catalytic activity of substituted-hydroxyapatite supported Au clusters, <u>Akihiro Nakayama</u> , Ryusei Sodenaga, <u>Yuvaraj Gangarajula</u> , <u>Ayako Taketoshi</u> , <u>Toru Murayama</u> , Norihito Sakaguchi, Tetsuya Shimada, Shinsuke Takagi, Ms atake Haruta, <u>Botao Qiao</u> , <u>Junhu Wang</u> , <u>Tamao Ishida</u> , <i>J. Catal.</i> , 410 , 194–205 (2022).
3	無	Defective NiO as a Stabilizer for Au Single-Atom Catalysts, C. Mochizuki, Y. Inomata, S. Yasumura, M. Lin, A. Taketoshi, T. Honma, N. Sakaguchi, M. Haruta, K.-i. Shimizu, T. Ishida, T. Murayama, <i>ACS Catal.</i> , 12 , 6149–6158 (2022).
4	無	Effect of poly(N-vinylpyrrolidone) ligand on catalytic activities of Au nanoparticles supported on Nb ₂ O ₅ for CO oxidation and furfural oxidation, M. Lin, C. Mochizuki, T. Ishida, Y. Zhang, M. haruta, T. Murayama, <i>Catal. Today</i> , 410 , 143–149(2023).
5	無	Development of Solid Acid-supported Gold Nanoparticle Catalysts for Air Purification at Room Temperature, T. Murayama, M. Lin, <i>J. Jpn. Petrol. Inst.</i> , 65 , 58–66 (2022) (Review article)

[学会発表] 計(16)件 うち招待講演 計(1)件

通番	共著の有無 ^{*1}	発表者名、発表標題等 ^{*2}
1	○	Enhanced Cationic Properties of Au on Hydroxyapatites Induced by Strong Metal-Support Interaction, <u>T. Ishida</u> , <u>A. Nakayama</u> , <u>Y. Gangarajula</u> , <u>A. Taketoshi</u> , <u>T. Murayama</u> , T. Honma, N. Sakaguchi, T. Shimada, S. Takagi, M. Haruta, <u>B. Qiao</u> , <u>J. Wang</u> , 第32回日本MRS年次大会, 神奈川, 2022年12月, 2022. 招待講演
2	無	Development of gold nanoparticle catalyst supported on Ni-Ti mixed metal oxides using layered double hydroxides, A. Takahashi, A. Nakayama, T. Murayama, N. Sakaguchi, T. Shimada, S. Takagi, T. Ishida, GOLD2022, Quebec, Canada, July, 2022.
3	○	Effect of strong metal-support interaction (SMSI) on gold/substituted-hydroxyapatites for oxidative esterification of aliphatic aldehydes, <u>A. Taketoshi</u> , <u>Y. Gangarajula</u> , R. Sodenaga, <u>A. Nakayama</u> , N. Sakaguchi, <u>T. Murayama</u> , M. Haruta, <u>B. Qiao</u> , <u>J. Wang</u> , <u>T. Ishida</u> , GOLD2022, Quebec, Canada, July, 2022.
4	○	Enhanced catalytic activity utilizing strong metal-support interactions (SMSI) –Isomerization of alkenes over hydroxyapatite supported gold catalysts, <u>A. Nakayama</u> , R. Sodenaga, <u>Y. Gangarajula</u> , <u>A. Taketoshi</u> , <u>T. Murayama</u> , T. Honma, N. Sakaguchi, T. Shimada, S. Takagi, M. Haruta, <u>B. Qiao</u> , <u>J. Wang</u> , <u>T. Ishida</u> , GOLD2022, Quebec, Canada, July 2022.
5	○	Influence of Strong Metal-Support Interaction (SMSI) on Catalytic Properties of Substituted-Hydroxyapatite Supported Au Nanoparticles, <u>A. Nakayama</u> , R. Sodenaga, <u>Y. Gangarajula</u> , <u>A. Taketoshi</u> , <u>T. Murayama</u> , T. Honma, N. Sakaguchi, T. Shimada, S. Takagi, M. Haruta, <u>B. Qiao</u> , <u>J. Wang</u> , <u>T. Ishida</u> , The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) Fukuoka, July, 2022.
6	無	Deposition of gold clusters on Ni-Ti mixed metal oxide/SiO ₂ having abundant oxygen vacancies and its catalytic performance for CO oxidation, A. Takahashi, A. Nakayama, T. Murayama, N. Sakaguchi, T. Shimada, S. Takagi, T. Ishida, The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9), Online (Japan), July, 2022.
7	無	Surface Modification of Au/SiO ₂ Using Layered Double Hydroxides (LDH) and Effect on CO Oxidation, K. Okayama, A. Nakayama, T. Murayama, N. Sakaguchi, T. Shimada, S. Takagi, T. Ishida, The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9), Online (Japan), July, 2022.

8	無	Decoration of Au/TiO ₂ surface by thin layer of metal-organic framework and its catalytic activity, S. Kadowaki, A. Nakayama, N. Sakaguchi, T. Murayama, S. Takagi, T. Shimada, T. Ishida, The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9), Online (Japan), July, 2022.
9	無	Development of Suported Au Catalysts Toward the Optimization of the Electronic State of Au, A. Nakayama, The Röntgen-Angström Cluster (RAC) International Summer School 2022 (Focal theme: Advanced Materials Design at X-ray and Neutron Facilities), Varberg (Sweden), August, 2022.
10	○	Effect of Covering Au Surface by Thin Layer of Hydroxyapatite on Alkene Isomerization, T. Ishida, A. Nakayama, Y. Gangarajula, A. Taketoshi, T. Murayama, T. Honma, N. Sakaguchi, T. Shimada, S. Takagi, M. Haruta, B. Qiao, J. Wang, Tateshina Conference on Organic Chemistry, Nagano (Japan), November, 2022.
11	無	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, 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, 第130回触媒討論会, 富山, 2022年9月.
12	無	層状複水酸化物ナノシートを用いた金属ナノ粒子触媒表面の修飾とその触媒活性, 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130回触媒討論会, 富山, 2022年9月.
13	無	Ni-Ti層状複水酸化物から変換したNi-Ti複合酸化物担持Auクラスター触媒によるCO酸化反応, 高橋あゆ・中山晶皓・村山徹・坂口紀史・嶋田哲也・高木慎介・石田玉青, 第130回触媒討論会, 富山, 2022年9月.
14	無	金属-有機構造体で被覆した金属酸化物担持金ナノ粒子触媒の調製とアルコール酸化触媒活性, 門脇伸太郎・中山晶皓・坂口紀史・村山徹・高木慎介・嶋田哲也・石田玉青, 第130回触媒討論会, 富山, 2022年9月.
15	無	Ni-Ti層状複水酸化物から変換した複合酸化物を用いた担持金クラスター触媒のCO酸化活性評価, 高橋あゆ・中山晶皓・村山徹・坂口紀史・嶋田哲也・高木慎介・石田玉青, 第131回触媒討論会, 神奈川, 2023年3月.
16	無	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, 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, 第131回触媒討論会, 神奈川, 2023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。