

国際共同研究事業 令和 5(2023)年度実施報告書

令和6年4月30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。

1) 金属表面を被覆した金属ナノ粒子触媒の開発

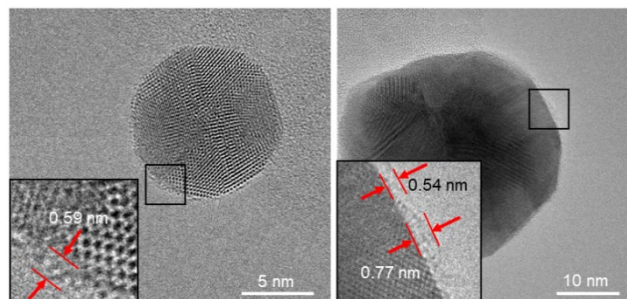


図 1. Co-Al MMO 被覆 Au/SiO₂ 触媒の TEM 像.

本プロジェクトでは前年度までに、組成式 $[M^{2+}_x M^{3+}_x (OH)_2] (CO_3)_{x/2} \cdot yH_2O$ で表される種々の層状複水酸化物(LDH)で金ナノ粒子触媒表面を修飾した触媒を開発した。LDH が単層ナノシートに剥離できることと、焼成によって複合酸化物(MMO)に変換することを利用して、金ナノ粒子表面を厚さ約 1 nm の酸化物層で被覆した

(Fig. 1)。Au/SiO₂ をモデル触媒として用い、この表面に

M-Al LDH (M=Mg, Co, Ni, Zn)単層ナノシートを吸着させた後、400 °C で焼成して LDH を MMO に変換した。得られた触媒(Au/SiO₂@M-Al MMO-400)は、特に Co-Al LDH を用いた場合に、CO 酸化反応において、触媒作動温度を約 250 °C 低下させ、触媒活性が飛躍的に向上した。今年度は、得られた触媒の構造解析を詳細に行い、触媒活性向上の要因を明らかにした。日本側で触媒調製や XRD、TEM などの基本的な構造解析を行い、中国側では XPS などの構造解析を担当した。TEM 観察の結果、金表面には厚さ 0.5–0.7 nm 程度の被覆層が形成されていることを確認した(図 1)。金触媒で評価できない CO パルス法については、Pt/SiO₂ 表面を同様に Co-Al MMO で被覆した触媒を用いて行い、金属ナノ粒子表面の MMO 被覆率は 87%であることを見積もった。日本側で行った CO-DRIFT 結果から、MMO で被覆後は金の電子状態が正に荷電し、Au と MMO との間で密着した接合界面が形成されていることが示唆された。中国側での XPS 測定の結果、MMO 被覆層の Co は、通常の Co₃O₄ に比べて Co²⁺種の割合が高く、Co-Al LDH 単層ナノシートを MMO に変換すると、通常よりも酸素欠陥サイトが多く生成されることを明らかにした。金触媒による CO 酸化では、酸素欠陥サイトが O₂ の活性化に寄与することから、LDH ナノシートを利用した触媒では、Co-Al MMO が金表面を薄く均一に被覆できるだけでなく、より活性な Au-MMO 界面を形成できることを明らかにした。これらの実験結果を中国側と議論し、*ACS. Appl. Mater. Interfaces* に共著論文として発表した。実験結果の議論や、今後の研究計画の打ち合わせについては、2023 年 10 月に日本側研究者が大連を訪問して行った。これらの研究成果を、触媒に関する国際会議である Europacat 2023 (チェコ共和国)、アジア–太平洋地域の研究者が集まる触媒に関する国際会議、The 9th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-9) (中国・杭州)で発表した。また、中国側では、日本側とは異なる手法で Pt 触媒の表面を被覆した触媒を開発し、これについても *ACS. Appl. Mater. Interfaces* に共著論文として発表した(2024.4.8 accepted)。Au/SiO₂@Co-Al MMO-400 と Pt/SiO₂@Co-Al MMO-400 を用いて、H₂ ガス中の微量 CO を選択的に酸化除去する PROX (Preferential oxidation of CO)反応を行った結果、どちらの触媒でも被覆前の Au/SiO₂、Pt/SiO₂ よりも高い触媒活性と O₂ 選択性を示した。しかし、PROX 反応条件下では、通常の CO 酸化に比べて O₂ 濃度が低いため、Au/SiO₂@Co-Al MMO-400 では顕著な活性向上までは行かなかった。一方で、Pt/SiO₂ は燃料電池作動温度範囲である 80–100 °C ではほとんど活性を示さないのに対し、Pt/SiO₂@Co-Al MMO-400 では高い CO 転化率とともに O₂ 選択性も示し、Pt 触媒表面の被覆によって PROX 活性が向上することを

見出した。

2) 有用化合物合成のための環境調和型プロセスの開発

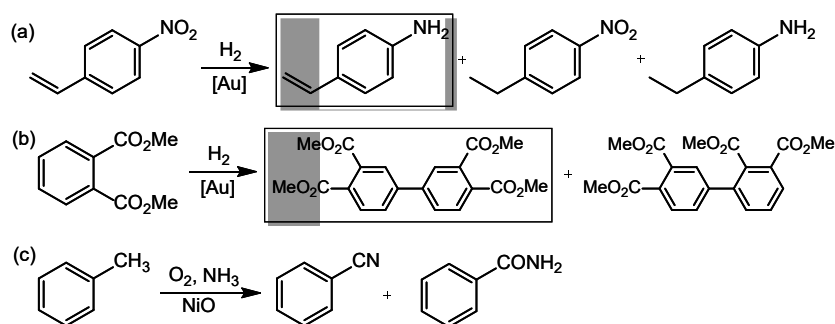
環境調和型合成プロセスの開発としては、CO₂の資源化、現行の化成品合成プロセスの不均一系触媒への転換を主たる目標として行う。CO₂の水素化による選択的メタノール合成については、ドイツとの共同研究により Au-Cu 合金触媒である Au₇Cu₉₃/ZnO が高い触媒活性、メタノール選択性を示すことを明らかにした。CO₂の水素化反応過程を含む CO₂, H₂ を用いたアミンの *N*-ホルミル化反応では、層状構造を有する Nb₂O₅-DO に金を担持した触媒が最も高い活性、*N*-ホルムアミド選択性を示した。有機溶媒中で CO₂の水素化反応を行った結果、Au/ZnO ではメタノールが主生成物で得られた一方で、Au/Nb₂O₅-DO ではギ酸メチルが主生成物で得られた。どちらの触媒でも CO は生成しなかったことから、系中で生成したギ酸メチルがアミンと反応することで進行しており、Au/ Nb₂O₅-DO の高いギ酸メチル選択性により、*N*-ホルムアミドが高収率で得られたことが明らかになった。

前年度までに、Mg-Al LDH ナノ粒子を担体に用いると、金を単原子と直径 2 nm 以下のクラスターとして担持できることを明らかにしている。今年度は、この触媒の構造解析を詳細に行った。Mg-Al LDH ナノ粒子に金を固定化すると、LDH ナノ粒子に豊富に存在する表面水酸基によって金が単原子状態でも安定化されることを SPring-8 での XAFS 測定より明らかにした。またこれを SiO₂ に固定化した Au@LDH/SiO₂ 触媒をアルコール酸化反応に適用した。更に、Au@LDH/CeO₂ を用いて 4-ニトロスチレンのニトロ基選択的水素化反応を行うと、従来の Au/TiO₂ よりも高い触媒活性を示すことを見出した(Scheme 1a)。これらの結果をまとめて、現在論文を投稿中である。

また前年度までに、フタル酸ジメチルの酸化的カップリングによるビアリアル誘導体の合成反応において、Au/ZrO₂ が既報の Au/Co₃O₄ を上回る触媒活性を示すことを明らかにしている(Scheme 1b)。しかし、触媒を回収して再利用すると反応が進行せず、再利用性の向上が課題であった。そこで今年度は、再利用性の向上を目的に検討を行った。触媒活性が低下する最大の要因は、反応中の金ナノ粒子の凝集であったことから、Au/ZrO₂ 表面を種々の酸化物で被覆した触媒を調製した。日本側では含浸法により ZrO₂, CeO₂, NiO で被覆した触媒を調製し、中国側では日本側とは異なる手法により ZrO₂ 層で被覆した Au/ZrO₂ を調製し、それぞれの触媒活性を比較した。中国側で調製した Au/ZrO₂ は初期活性自体が低下してしまった。日本側で調製した触媒では、ZrO₂, CeO₂ 被覆の場合に、初期活性は低下せずに 2 回目でも反応が進行することを明らかにした。しかし、2 回目で触媒活性は低下してしまうため、更なる再利用性の向上を 2024 年度に検討する。中国側からは種々の単原子触媒の提供も受けており、今後これら触媒についても検討を行っていく。

汎用金属元素の酸化物触媒で有用化成品を合成できれば、元素戦略や触媒耐久性の観点からも環境調和型化学プロセスとして有用性が高い。トルエンのアンモ酸化において、窒素源としてアンモニアを用いた酸化物触媒の報告では、反応温度が 350 °C 以上の高温が必要となっている。横浜国立大学・竹歳准教授は、前年度までにトルエンのアンモ酸化によるベンズニトリルやベンズアミドの合成において、金属酸化物(NiO)のみで 150 °C で触媒反応が進行することを見出した(Scheme 1c)。今年度は、NiO を触媒に用いて、圧力条件の検討を行った。その結果、

Scheme 1. 今年度検討した触媒反応(四角内が目的生成物).



NH₃ (0.05 MPa), O₂ (0.5 MPa)の酸素リッチ条件にすることで、ベンゾニトリルやベンズアミドの収量が向上した。さらに、触媒探索として、NiO を種々の金属酸化物上に担持した NiO/MO_x を用いる検討を行ったが、いずれも NiO を上回る収量は得られなかった。次に、

さらなる活性向上のため金を担持した Au/NiO を用いたが、NiO とほとんど違いがなく、担持効果は見られなかった。一方、Co₃O₄ は酸化物単独では NiO よりも活性が低かったが、Au/Co₃O₄ は NiO を上回る触媒活性を示し、金の担持効果が大きいことが分かった。2024 年度は、金触媒も視野に入れた触媒開発の他、スチレンなど他の基質を用いたアンモ酸化反応について検討を進める。

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(8)件 うち査読付論文 計(7)件

通番	共著の有無 ^{*1}	著者名、論文標題等 ^{*2}
1		M. Lin, C. Mochizuki, T. Ishida, Y. Zhang, M. Haruta, T. Murayama, “Effect of Poly (<i>N</i> -Vinylpyrrolidone) Ligand on Catalytic Activities of Au Nanoparticles Supported on Nb ₂ O ₅ for CO Oxidation and Furfural Oxidation”, <i>Catal. Today</i> 2023 , <i>410</i> , 143–149. DOI:10.1016/j.cattod.2022.03.034.
2		M. Lin, H. Wang, T. Takei, H. Miura, T. Shishido, Y. Li, J. Hu, Y. Inomata, T. Ishida, M. Haruta, G. Xiu, T. Murayama, “Selective Formation of Acetate Intermediate Prolongs Robust Ethylene Removal at 0°C for 15 Days”, <i>Nat. Commun.</i> 2023 , <i>14</i> , 2885–2892. DOI:10.1038/s41467-023-38686-0.
3	○	A. Taketoshi, Y. Gangarajula, R. Sodenaga, A. Nakayama, M. Okumura, N. Sakaguchi, T. Murayama, T. Shimada, S. Takagi, M. Haruta, B. Qiao, J. Wang, T. Ishida, “Gold/Substituted Hydroxyapatites for Oxidative Esterification: Control of Thin Apatite Layer on Gold Based on Strong Metal-Support Interaction (SMSI) Results in High Activity”, <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> 2023 , <i>15</i> , 34290–34302. DOI:10.1021/acsami.3c05974.
4		X. Wang, C. Xiao, Y. Li, T. Murayama, T. Ishida, M. Lin, G. Xiu, “ <i>In-situ</i> Raman unveiled Nb-O-bond-dependency selectivity for methanol electro-oxidation at high current density”, <i>Appl. Catal. A, Gen.</i> 2023 , <i>664</i> , 119341. DOI: 10.1016/j.apcata.2023.119341.
5		A. Takahashi, A. Nakayama, T. Murayama, N. Sakaguchi, T. Shimada, S. Takagi, T. Ishida, “Au Clusters Supported on Defect-Rich Ni-Ti Oxides Derived from Ultrafine Layered Double Hydroxides (LDHs) for CO Oxidation at Ambient Temperature”, <i>catalysts</i> 2023 , <i>13</i> , 1155–1169. DOI:10.3390/catal13081155.
6		M. Hidaka, M. Lin, H. Yamakawa, A. Nakayama, T. Murayama, T. Shimada, S. Takagi, T. Ishida, “Au/Nb ₂ O ₅ -Catalyzed N-Formylation of Amines Utilizing High Selectivity to Formate Intermediate in CO ₂ Hydrogenation”, <i>Chem. Lett.</i> 2023 , <i>52</i> , 874–877. DOI:10.1246/cl.230365.
7		J. Mosrati, T. Ishida, H. Mac, M. Al-Yusufi, T. Honma, M. Parliniska-Wojtan, Y. Kobayashi, A. Klyushin, T. Murayama, A. M. Abdel-Mageed, “Low-Temperature Hydrogenation of CO ₂ to Methanol in Water on ZnO-Supported CuAu Nanoalloys”, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2023 , <i>62</i> , e202311340–e202311350. DOI:10.1002/anie.202311340.
8	○	K. Okayama, A. Nakayama, T. Murayama, N. Sakaguchi, F. Hong, B. Qiao, J. Wang, T. Shimada, S. Takagi, T. Ishida, “Decoration of Gold and Platinum Nanoparticle Catalysts by 1-nm-thick Metal Oxide Overlayer and its Effect on CO Oxidation”, <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> 2024 , <i>16</i> , 4570–4580. DOI:10.1021/acsami.3c14935.

[学会発表] 計(12)件 うち招待講演 計(3)件

通番	共著の有無 ^{*1}	発表者名、発表標題等 ^{*2}
1		T. Ishida, “Modification of Noble Metal Nanoparticle Surface by Thin Metal Oxide Layer Improves Catalytic Activity and Stability”, East China University of Science and Technology, November 2023, Shanghai, China. (Invited)
2		T. Ishida, “Modification of Gold Nanoparticle Surface by Thin Metal Oxides Aiming at Improvement of Catalytic Activity and Stability”, Dalian Institute of Chemical Physics, November 2023, Dalian, China. (Invited)
3		T. Ishida, “Enhanced Activity of Au Nanoparticles Covered by Hydroxyapatites”, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (C&FC2023), December 2023, Tokyo, Japan. (Invited)
4		A. Nakayama, A. Yoshida, T. Honma, N. Sakaguchi, A. Taketoshi, T. Murayama, T. Shimada, S. Takagi, T. Ishida, “Development of Supported Gold Cluster Catalysts Utilizing Layered Double Hydroxide (LDH) Nanoparticles”, EuropaCat2023, August 2023, Prague, Czech Republic.

5		K. Okayama, A. Nakayama, T. Murayama, N. Sakaguchi, T. Shimada, S. Takagi, T. Ishida, "Decoration of Au/SiO ₂ by Thin Metal Oxide Layer Derived from Layered Double Hydroxides (LDHs), EuropaCat2023, August 2023, Prague, Czech Republic.
6		K. Arata, A. Nakayama, T. Murayama, T. Shimada, S. Takagi, T. Ishida, "Oxidative Coupling Reaction of Dimethyl Phthalate over Supported Gold Catalysts", 9th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-9), October 2023, Hangzhou, China.
7		A. Nakayama, A. Yoshida, T. Honma, N. Sakaguchi, T. Murayama, T. Shimada, S. Takagi, T. Ishida, "Catalytic Properties of Supported Gold Catalysts Utilizing Layered Double Hydroxide (LDH) Nanoparticles", 9th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-9), October 2023, Hangzhou, China.
8		K. Okayama, A. Nakayama, N. Sakaguchi, T. Shimada, S. Takagi, T. Ishida, "Thin Metal Oxide Layer-Coated Au/SiO ₂ Using Layered Double Hydroxide Nanosheets", 9th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-9), October 2023, Hangzhou, China.
9		K. Arata, A. Nakayama, T. Murayama, T. Shimada, S. Takagi, T. Ishida, "Oxidative Homocoupling Reaction of Dimethyl Phthalate over Metal Oxide Supported Au Catalysts", International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (C&FC2023), December 2023, Tokyo, Japan.
10		中山晶皓・吉田彩乃・本間徹生・坂口紀史・村山徹・嶋田哲也・高木慎介・石田玉青, 「微小な層状複水酸化物(LDH)を利用した担持金クラスター触媒によるCO-PROX反応」, 第132回触媒討論会, 北海道大学, 2023年9月.
11		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, 「層状複水酸化物を変換したNi-Ti複合金属酸化物担持金触媒を用いたCO-PROX反応」, 第132回触媒討論会, 北海道大学, 2023年9月.
12		荒田晃生・中山晶皓・村山徹・嶋田哲也・高木慎介・石田玉青, 「Au/ZrO ₂ 触媒によるフタル酸ジメチルの酸化的C-Hカップリング反応」, 第132回触媒討論会, 北海道大学, 2023年9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。