

国際共同研究事業 令和2（2020）年度実施報告書

令和 3 年 4 月 26 日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

[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

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（全採用期間）

令和2年1月1日～令和6年12月31日(5年0ヶ月)

4. 研究参加者（代表者を含む）

(1) 日本側参加者 5名

(2) 相手国側参加者 4名

5. 主要な物品明細書（一品又は一組若しくは一式の価格が50万円以上のものを購入した場合は記載）

物品名	仕様 型・性能等	数量	単価(円)	金額(円)	設置研究機関名	備考

※本事業の委託費と他の経費とを合算使用する際は、合算使用した旨を備考欄に記載した上で、金額は本事業の委託費で負担した額のみ記載してください。

※再委託先/共同実施先における支出である場合は、備考欄にその旨を記載してください。

7. 渡航実施状況

(1) 当該年度に相手国又は相手国以外の国を訪問した日本側参加者（委託費から支出した出張のみ記載。相手国以外の国における用務先には下線を付すこと。）

氏名	旅行期間*	用 務 (用務先・用務内容)
計 0 名 (延べ人数)		

* 旅行期間の欄の記入例：「6月10～19日」（旅行開始日～旅行終了日）

(2) 当該年度に受入れた相手国側参加者

氏名	旅行期間*	用 務 (用務先・用務内容)
計 0 名 (延べ人数)		

* 旅行期間の欄の記入例：「6月10～19日」（旅行開始日～旅行終了日）

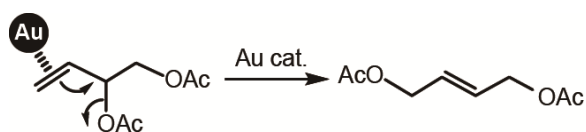
8. 研実施状況

※当該年度実施計画書の「5. 本年度実施計画の概要」の内容と対応させつつ、当該年度の研究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、それぞれの研究の実施状況がわかるように記載してください。

※年度途中で当初計画を変更した場合にはその内容及び理由も記載してください。特に、各費目の増減が研究経費の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、変更理由と費目の内訳を変更しても研究の遂行に支障がなかっ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いるが、高い安定性を付与できる一方、露出金表面が減少することで触媒活性は低下する。日本側は、SMSI を利用した金触媒を用いて有機合成反応の検討を行った。

(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

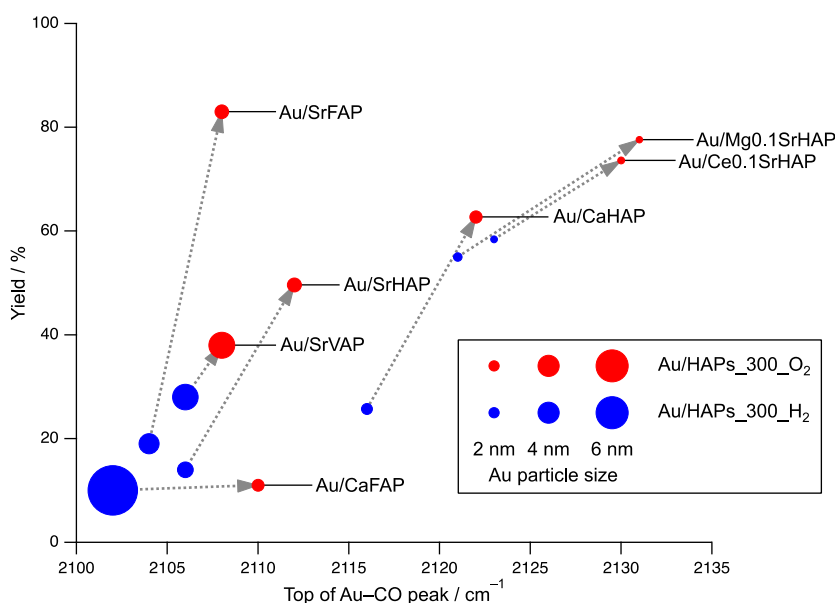


Figure 1. Au/置換 HAPs 触媒における金表面に吸着した CO の IR 吸収ピークと 1,4-DABE 収率との関係

持後酸化的雰囲気中で還元した金触媒の方が、水素還元で調製した金触媒よりも金粒子径が小さくなる傾向が得られた。また、酸化雰囲気中で調製した金触媒は、いずれの置換 HAP においても CO の吸収ピークが高波数側にシフトし、金がよりカチオン性になることが明らかになった。また、金がよりカチオン性になることで、SMSI によって表面露出金原子数が減少したにも関わらず、1,4-DABE 収率が向上し、金粒子のカチオン性質が高いものほど触媒活性が向上することを明らかにした。現在論文を執筆中である。

(2) 金触媒による CO₂ を用いた有用化合物の合成

CO₂ の資源化を目的として、アミン、CO₂、H₂ を基質とするホルムアミド合成を検討した。まず種々の酸化物担持金触媒をスクリーニングした結果、Au/Nb₂O₅ が既報の Au/TiO₂ よりも高い触媒活性を示すことを見出

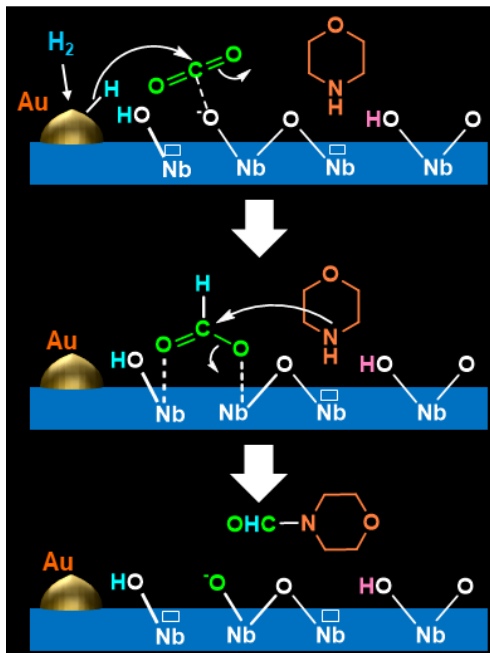


Figure 2 Au/Nb₂O₅上での H₂ と CO₂ を用いたモルホリンの N-ホルミル化

した。CO₂の水素化活性自体は Au/Nb₂O₅が Au/TiO₂よりも劣ることと、Nb₂O₅は結晶構造の違いによって酸量に変化し、酸量の多い Nb₂O₅に担持した金触媒が最も触媒活性が高かったことから、Nb₂O₅の酸点が N-ホルミル化に重要な役割を果たすと推測された (Figure 2)。Au/HAP では高い触媒活性が得られなかったことから、本反応では、金の電子状態よりも担体の酸性質が大きく影響することが分かった。

今年度は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くなったこと、学会がオンライン開催になったことにより国内旅費と外国旅費に変更が生じた。中国側との研究打ち合わせはオンラインで行い、互いの研究成果について発表、質疑応答を行い、今後の触媒試料の交換や研究の進め方についてディスカッションした。

今年度は、研究代表者と共同研究者が所属していた金の化学研究センターが設置期間満了となって閉鎖されたことに伴い、入居していたフロンティア研究棟から移転する必要が生じた。そのため計上していた旅費を、移転先の電源工事費等に費目変更を行った。移転先の実験室には既に他の機器が設置されており、既存の電源だけでは搬入するガスクロ、液クロを同時に稼働できないことから、隣の実験室から電源を引っ張ってきたり、電源を増設したりする必要が生じたため、電源工事を行った。当初、ガスクロは2つの実験室に分けて移動する予定であったため、水素ガス発生機が必要となると考えて設備備品費として水素ガス発生機を計上していた。しかし、1つの部屋で水素ガスの集中配管工事が行われたことから、水素集中配管のある部屋に水素ガスを必要とするガスクロをまとめた。その結果、新たに水素ガス発生機を購入する必要がなくなったため、変更を行った。また、人件費は当初10か月の雇用を予定していたが、12か月に変更した。

9. 研究発表（当該年度の研究成果）

【雑誌論文】 計（ 12 ）件 うち査読付論文 計（ 11 ）件

通番	共著の有無*1	論文名、著者名等*2
1	無	“Elucidation of Active Sites of Gold Nanoparticles on Acidic Ta ₂ O ₅ Supports for CO Oxidation”, M. Lin, C. Mochizuki, B. An, Y. Inomata, T. Ishida, M. Haruta, T. Murayama, <i>ACS Catal.</i> , 10 , 9328-9335(2020).
2	無	“Oxidation of β-Nicotinamide Adenine Dinucleotide (NADH) by Au Cluster and Nanoparticle Catalysts Aiming for Coenzyme Regeneration in Enzymatic Glucose Oxidation”, J. Nishigaki, T. Ishida, T. Honma, M. Haruta, <i>ACS Sustainable Chem. Eng.</i> , 8 , 10413-10422(2020).
3	無	“Ligand Effect of Gold Colloid in the Preparation of Au/Nb ₂ O ₅ for CO Oxidation”, M. Lin, C. Mochizuki, B. An, T. Honma, M. Haruta, T. Ishida, T. Murayama, <i>J. Catal.</i> , 389 , 9-18(2020).
4	無	“Features of Nb ₂ O ₅ as a Metal Oxide Support of Pt and Pd Catalysts for Selective Catalytic Oxidation of NH ₃ with High N ₂ Selectivity”, M. Lin, B. An, T. Takei, T. Shishido, T. Ishida, M. Haruta, T. Murayama, <i>J. Catal.</i> , 389 , 366-374(2020).
5	無	“Influence of the Support in Aqueous Phase Oxidation of Ethanol on Gold/Metal Oxide Catalysts Studied by ATR-IR Spectroscopy Under Working Conditions”, A. Waheed, X. Wang, N. Maeda, D. M. Meier, T. Ishida, T. Murayama, M. Haruta, A. Baiker, <i>Catal. Commun.</i> , 148 , 106183(2021).
6	無	“Gold Nanoparticles Supported on Nb ₂ O ₅ for Low-Temperature CO Oxidation and as Cathode Materials for Li-ion Batteries”, L. X. Dien, Q. D. Truong, T. Murayama, H. D. Chinh, A. Taketoshi, I. Honma, M. Haruta, T. Ishida
7	無	“Adsorption Behavior of Mono-Cationic Pyridinium Salts on the Clay Surface”, T. Takigawa, Y. Yoshida, T. Fujimura, T. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> , 93 , 1046-1049 (2020).
8	無	“Unique Enzyme Activity of Peroxidase on the Clay-Nanosheet”, T. Arai, M. Tabuchi, Y. Sato, T. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, <i>Langmuir</i> , 36 , 8384–8388 (2020).
9	無	“Anisotropic Energy Transfer in the Clay-Porphyrin Layered System with Environment-Responsiveness”, H. Nishina, S. Hoshino, Y. Ohtani, T. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 22 , 14261-14267 (2020).
10	無	“Two-Electron Oxidation of Water to Form Hydrogen Peroxide Initiated by One-Electron Oxidation of Tin (IV)-Porphyrins”, Y. Ohsaki, A. Thomas, F. Kuttassery, S. Mathew, S. Remello, T. Shimada, T. Ishida, S. Takagi, H. Tachibana, H. Inoue, <i>J. Photoch. Photobio. A</i> , 401 , 112732-112740 (2020).
11	無	“Optically Transparent Colloidal Dispersion of TiO ₂ Nanoparticles Storable for Longer Than One Year Prepared by Sol / Gel Progressive Hydrolysis / Condensation”, K. Sano, F. Kuttassery, T. Shimada, T. Ishida, S. Takagi, B. Ohtani, A. Yamakata, T. Honma, H. Tachibana, H. Inoue, <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 12 , 44743–44753 (2020).
12	無	“Adsorption Orientation Control of Di-Cationic Porphyrin on Titania-Nanosheet”, S. Tominaga, K. Sano, Y. Hirade, T. Shimada, T. Ishida, S. Takagi, <i>Tetrahedron Lett.</i> , 61 , 152494-152497 (2020).

【学会発表】 計（ 9 ）件 うち招待講演 計（ 0 ）件

通番	共著の有無*1	標題、発表者名等*2
1	○	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)効果—, 中山晶皓・袖永竜生・Y. 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・J. Wang・石田玉青, 第126回触媒討論会, Online, 2020年9月.
2	○	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3,4-diacetoxybut-1-eneの異性化反応—強い金属—担体相互作用(SMSI)効果と置換イオンの効果—, 中山晶皓・袖永竜生・Y. 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・J. Wang・石田玉青, 第10回CSJ化学フェスタ2020, Online, 2020年10月. *優秀ポスター発表賞受賞

3	無	金クラスター触媒を用いたNADH酸化反応における金粒子のサイズと担体の効果, 西垣潤一・石田玉青・本間徹生・春田正毅, 第126回触媒討論会, Online, 2020年9月.
4	無	Role of acid sites for selective catalytic oxidation of NH ₃ : the case of niobium oxide supported precious metals catalysts, M. Lin, B. An, T. Takei, T. Shishido, T. Ishida, M. Haruta, T. Murayama, 第50回石油・石油化学討論会, 熊本城ホール, 2020年11月
5	無	Effect of the Ag particle size on selective catalytic oxidation of NH ₃ to N ₂ over Ag/MnO ₂ catalysts at low temperatures, H. Wang, M. Lin, H. Mogi, Y. Fukui, Y. Jikihara, T. Nakayama, S. Yasui, M. Haruta, T. Murayama, H. Miura, T. Shishido, 第126回触媒討論会, Online, 2020年9月.
6	無	Effects of solid acidity of the support on the selective catalytic oxidation of NH ₃ by the niobium oxide supported precious metals catalysts, M. Lin, B. An, Y. Jikihara, Y. Fukui, T. Nakayama, S. Yasui, T. Takei, T. Shishido, T. Ishida, M. Haruta, T. Murayama, 第126回触媒討論会, Online, 2020年9月.
7	無	Optically transparent dispersion of titanium and tin oxide nanoparticle, SANO Keito・FAZALURA HMAN Kuttassery・OHTANI Bunsho・YAMAKATA Akira・SHIMADA Tetsuya・ISHIDA Tamao・TACHIBANA Hiroshi・INOUE Haruo・TAKAGI Shinsuke, 2020光化学討論会, Online, 2020年9月.
8	無	可視域で透明な酸化チタン・酸化スズナノ粒子分散液の調製と光触媒材料への応用, 佐野奎斗・Kuttassery Fazalurahman・石田玉青・嶋田哲也・立花宏・高木慎介・井上晴夫, 第10回CSJ化学フェスタ2020, Online, 2020年10月.
9	無	析出還元法及び光析出法で合成したPt/TNSのH ₂ 光還元能の比較, 瀧本宝生・平出有吾・嶋田哲也・石田玉青・高木慎介, 第10回CSJ化学フェスタ2020, Online, 2020年10月.

〔図書〕 計 (1) 件

通番	共著の有無*1	題名、著者名等*2
1	無	“Gold Nanoparticles for Oxidation Reactions: Critical Role of Supports and Au Particle Size”, T. Ishida, A. Taketoshi, M. Haruta, <i>Topics in Organometallic Chemistry</i> , S. Kobayashi, Ed., Springer, 2020.

*1 相手国側参加者との共著（共同発表）がある場合は○、相手国側参加者との共著であり謝辞等に事業名を明記している場合は◎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、論文名、著者名、掲載誌名、巻号や頁等、発表年（西暦）、学会発表の場合は標題、発表者名、学会等名、発表年（西暦）、著書の場合はその書誌情報、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。