

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H01341

研究課題名(和文) 二酸化炭素・バイオマスの還元的化学資源化に資する金属/酸化物界面反応場設計

研究課題名(英文) Design of metal/oxide interface for reductive conversion of carbon dioxide and biomass into chemicals

研究代表者

清水 研一 (Kenichi, Shimizu)

北海道大学・触媒科学研究所・教授

研究者番号：60324000

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,100,000円

研究成果の概要(和文)：天然物から直接入手できる炭素資源およびCO<sub>2</sub>から製造可能な炭素源を入手容易な軽分子と反応させて化学品を選択的に合成する下記反応(1)～(8)に有効な触媒法を開発した。(1)カルボン酸水素化によるアルコール合成。(2)カルボン酸(油脂)水素化によるアルカン合成。(3)メタノールをメチル化剤に用いたサステナブルなC-C結合形成。(4)レブリン酸とニトリルからのラクタム合成。(5)油脂、NH<sub>3</sub>からのアミド合成。(6)油脂、NH<sub>3</sub>からのニトリル合成。(7)油脂、NH<sub>3</sub>、水素からのアミン合成。(8)CO<sub>2</sub>水素化によるメタノール合成。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球温暖化の原因と言われている二酸化炭素(以下CO<sub>2</sub>)を削減するだけでなく、発電や産業で排出されるCO<sub>2</sub>や大気中のCO<sub>2</sub>を回収し、回収したCO<sub>2</sub>を利用する技術「CCU(Carbon dioxide Capture & Utilization)」が注目されている。本研究では入手容易なバイオマスや小分子とCO<sub>2</sub>から有用化学品を選択的に合成する反応に有効な固体触媒を開発した。2050年までにCCUを達成するための要素技術として応用展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：We developed effective catalytic methods for the following reactions (1) to (8) to selectively synthesize chemicals by reacting carbon resources that can be obtained directly from natural products and CO<sub>2</sub> with easily available light molecules: (1) Alcohol synthesis by hydrogenation of carboxylic acid, (2) Alkane synthesis by hydrogenation of carboxylic acid (fat), (3) C-C bond formation using methanol as a methylating agent, (4) Lactam synthesis from levulinic acid and nitrile, (5) Amide synthesis from fats and oils and NH<sub>3</sub>, (6) Nitrile synthesis from fats and oils and NH<sub>3</sub>, (7) Amine synthesis from fats and oils, NH<sub>3</sub>, and hydrogen, (8) Methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation.

研究分野：触媒化学

キーワード：二酸化炭素 バイオマス 固体触媒

## 1. 研究開始当初の背景

持続可能な低炭素社会の創成には、CO<sub>2</sub>を renewable な水素で還元して基幹化学品へ変換する触媒技術を確認させる必要がある。CO<sub>2</sub>水素化生成物の中でもメタノールは重要な基幹化学品であり、本反応に対して多くの触媒研究がなされてきた。CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>からのメタノール合成は既に工業化されているが、Cu系触媒を用いる現行プロセスでは高温・高圧(200-300 °C, 5-10 MPa)の厳しい反応条件が課題である。CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>からのメタノール合成は発熱反応であり、反応速度論的に有利な高温条件下ではメタノール収率が低下する。つまりどんなに優れた触媒を用いても、メタノール収率向上のためには大量の未反応ガスのリサイクルが必要となる。このような平衡制約の観点から反応温度の低温化が望まれており、150 °C以下の低温域におけるCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>からのメタノール合成に関する研究が近年精力的になされている。一般に、均一系金属錯体触媒は高い活性を示し穏やかな条件下で作動するが、反応後の生成物の分離の問題や、金属触媒以外の添加物を必要とする等の必要がある。固体触媒を用いた150 °C以下のメタノール合成の報告もいくつかあるが、活性が不十分な場合がほとんどである<sup>7)</sup>。Pt<sub>3</sub>Co オクタポッド触媒、Rh<sub>75</sub>W<sub>25</sub> ナノシート触媒、担持Pt<sub>4</sub>Co ナノワイヤ触媒等、活性の高い固体触媒系も報告されているが、複雑な触媒合成法が必要である。また、低温メタノール合成に有効な固体触媒の活性点構造や反応機構の研究例は少ないため、理屈に基づいた触媒設計は困難である。このような背景の下、我々は、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>から150 °C以下でメタノールを合成する固体触媒系の研究を進めており、TiO<sub>2</sub>にReを担持した触媒(Re(1)/TiO<sub>2</sub>; Re = 1wt.%)とTiO<sub>2</sub>担持MoO<sub>x</sub>担体にPtを担持した触媒(Pt(3)/MoO<sub>x</sub>(30)/TiO<sub>2</sub>; Pt: 3 wt.%, Mo: 30 wt.%)の2種類の触媒系をこれまでに開発してきた。開発した触媒は天然炭素資源であるカルボン酸やアミドの変換反応にも高性能を示した。

## 2. 研究の目的

CO<sub>2</sub>、カルボン酸、アミドを水素及び入手容易な小分子と反応させて化学品を選択的に合成する下記反応(1)~(8)に有効な触媒法を開発した。(1) CO<sub>2</sub>水素化によるメタノール合成、(2)芳香族のCO<sub>2</sub>+水素によるメチル化、(3)カルボン酸水素化によるアルコール合成、(4)カルボン酸(油脂)水素化によるアルカン合成、(5)レブリン酸とニトリルからのラクタム合成、(6)油脂、NH<sub>3</sub>からのアミド合成、(7)油脂、NH<sub>3</sub>からのニトリル合成、(8)油脂、NH<sub>3</sub>、水素からのアミン合成。本稿では近年特に社会的要請が強いCO<sub>2</sub>の資源化に焦点を絞り、成果を概説する。

## 3. 研究の方法

Re(1)/TiO<sub>2</sub>触媒(Re含有量=1wt.%)は、NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>とTiO<sub>2</sub>(ST-01)を用いて含浸法で調製した前駆体を水素還元(500 °C)して調製した。Pt(3)/MoO<sub>x</sub>(30)/TiO<sub>2</sub>触媒は逐次含浸法により調製した。まずは担体であるMoO<sub>3</sub>(30)/TiO<sub>2</sub>を、(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>・4H<sub>2</sub>OおよびTiO<sub>2</sub>(P25)を前駆体として含浸法で調製した(Mo: 30 wt.%)。Ptの担持は、Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の硝酸水溶液を用いて含浸法で行った(PtO<sub>2</sub>(3)/MoO<sub>3</sub>(30)/TiO<sub>2</sub>; Pt: 3 wt.%)。反応前処理として、H<sub>2</sub>気流下300 °Cで0.5 h還元を行うことでPt(3)/MoO<sub>x</sub>(30)/TiO<sub>2</sub>を得た。

## 4. 研究成果

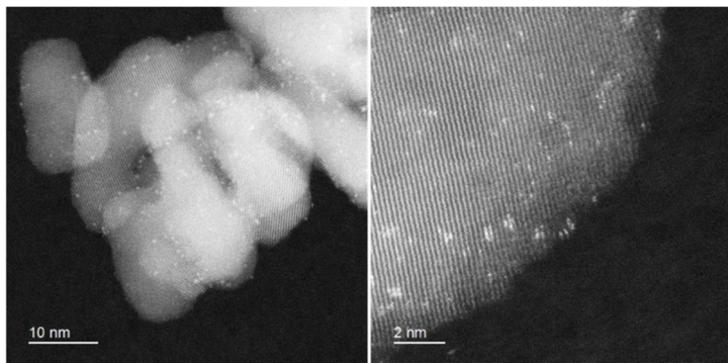


図1 Re(1)/TiO<sub>2</sub>のHAADF-STEM像

XRD測定を行った結果、Re(1)/TiO<sub>2</sub>の回折パターンからはアナターズ型TiO<sub>2</sub>由来のピークのみ観測され、Re由来のピークは見られなかった。HAADF-STEM観察を行ったところ、TiO<sub>2</sub>上のReは数原子~サブナノメートルサイズの微細なクラスターとして担持されていることが確認された(図1)。また、XANESスペクトルから、500 °C還元後の触媒中のReは金属状態~4価の中間の原子価であることがわかった。金属Re、ReO<sub>2</sub>種など酸化数の異なる複数のRe種が混在しているものと考えている。

Re(1)/TiO<sub>2</sub>と同様の手法で調製した各種担持Re触媒およびTiO<sub>2</sub>担持金属触媒を用いて、パッ

チ式反応器内で CO<sub>2</sub> の水素化反応を行った結果を表 1 に示す。反応は、水素還元(500 °C)後の触媒、反応ガス(CO<sub>2</sub> = 1 MPa, H<sub>2</sub> = 5 MPa)、溶媒(1,4-dioxane, 1 mL)を耐圧反応容器に加え、150 °C、500 rpm で加熱攪拌することにより行った。本検討で試した触媒のうち、Re(1)/TiO<sub>2</sub> が最も高いメタノール生成量を与え、Re 基準のメタノール生成に対する TON は 42 となった。

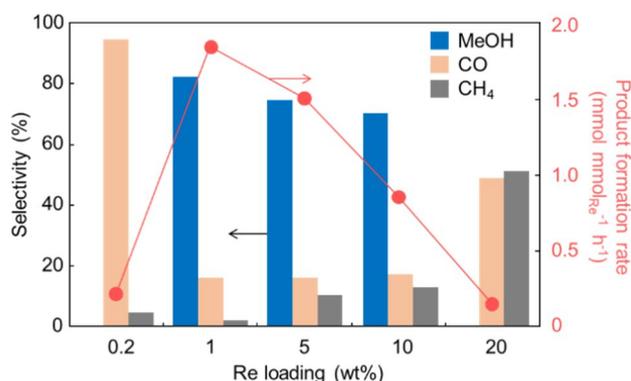


図 2 Re(x)/TiO<sub>2</sub> (x = 0.2、1、5、10、20 wt.% ; 500 °C 還元体)上での CO<sub>2</sub> 水素化反応

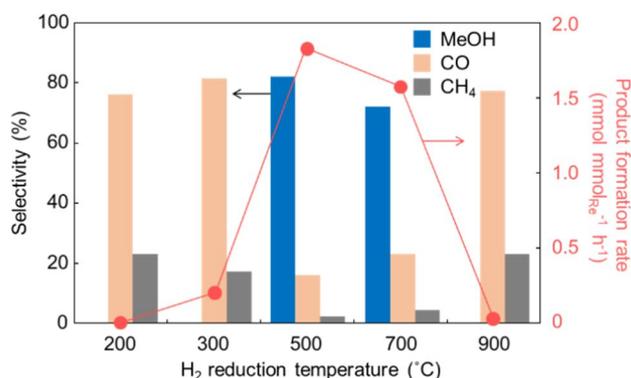


図 3 種々の温度で水素還元した Re(1)/TiO<sub>2</sub> 上での CO<sub>2</sub> 水素化反応

さらに、Re の担持量が異なる Re(x)/TiO<sub>2</sub> (x = 0.2、5、10、20 wt.%) を調製し、CO<sub>2</sub> の水素化を行った(図 2)。低担持量(0.2 wt.%)では CO が主生成物であり、メタノールは生成しなかった。1 wt.% 以上の担持量では、Re 担持量の増加に伴いメタノール選択率が減少し、メタン選択率が増加した。メタノール合成に対しては Re(1)/TiO<sub>2</sub> 触媒が最も有効であった。さらに、Re(1)/TiO<sub>2</sub> の還元温度依存性を調査したところ、還元温度が 500 °C の場合に最も高いメタノール選択率およびメタノール生成速度を示した(図 3)。HAADF-STEM より、低担持量(0.2 wt.%)や低温(200 °C)還元した Re(1)/TiO<sub>2</sub> では単原子状 Re が主な Re 種であり、高担持量(5 ~ 20 wt.%)や高温(900 °C)還元した Re(1)/TiO<sub>2</sub> では粒子径 1 ~ 5 nm の金属ナノ粒子が主な Re 種であることがわかっている。反応結果と併せて考察すると、本系に高活性・高選択性を示す Re 種は 1 nm 以下の Re クラスター(金属 Re と低原子価 Re 酸化物の混合状態)であると結論した。

次に、より低温で作動する触媒を探索した結果、Pt(3)/MoO<sub>x</sub>(30)/TiO<sub>2</sub> 触媒を発見し、以下の結果を得た。Pt(3)/MoO<sub>x</sub>(30)/TiO<sub>2</sub> 触媒の HAADF-STEM 観察および EDX マッピングから、酸化 Mo 種は粒子を形成せず、TiO<sub>2</sub> 上に高分散に分布していることが明らかになった。Pt は酸化 Mo 種に被覆された担体上に平均粒径 2.7 nm のナノ粒子として担持されている。Pt L<sub>3</sub> 殻 XAFS 測定より、H<sub>2</sub> 還元によって Pt 種は金属 Pt へ還元されていることがわかった。また、Mo K 殻 XANES より MoO<sub>3</sub> の一部も Pt 種と同時に還元され、4 価より若干低酸化数の Mo 酸化物として存在することが確認された。

CO<sub>2</sub> の水素化による低温メタノール合成の結果を表 1 に示す。反応は、水素雰囲気下 300 °C で還元処理を行った触媒(300 mg)、反応ガス(CO<sub>2</sub> = 1 MPa, H<sub>2</sub> = 5 MPa)、溶媒(1,4-dioxane, 1 mL)を耐圧反応容器に加え、150 °C、500 rpm で加熱攪拌することにより行った。種々の金属を MoO<sub>x</sub>(30)/TiO<sub>2</sub> に担持した触媒のうち、Pt(3)/MoO<sub>x</sub>(30)/TiO<sub>2</sub> 触媒が最も高いメタノール収率(66 %)を与えた。また、Pt に対する担体の効果を検討したところ、MoO<sub>x</sub>(30)/TiO<sub>2</sub> が最も有効な担体として働くことがわかった。

Pt(3)/MoO<sub>x</sub>(30)/TiO<sub>2</sub> 触媒上での CO<sub>2</sub> 水素化反応の反応機構を調査するため、*In situ* FT-IR 測定を行った。水素還元後の触媒に CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合ガスを導入すると、ギ酸塩種に由来する吸収が観測された。種々の対照実験と併せて、Pt(3)/MoO<sub>x</sub>(30)/TiO<sub>2</sub> 触媒上でのメタノール合成はこのギ酸塩

種を經由して進行することが明らかとなった。CO<sub>2</sub> 気流下での *In situ* Mo K 殻 XANES 測定も行った。Pt(3)/MoO<sub>x</sub>(30)/TiO<sub>2</sub> 触媒に 150 °C で CO<sub>2</sub> を導入すると、XANES は高エネルギーシフトしたことから、MoO<sub>x</sub> 種が CO<sub>2</sub> により酸化されることがわかった。つまり、CO<sub>2</sub> は酸化剤として働いており、本反応が逆 Mars–van Krevelen 機構で進行することが示唆された。詳細は不明であるが、Mo 酸化物の酸素欠陥が CO<sub>2</sub> の吸着・活性化を、金属 Pt 表面が H<sub>2</sub> の解離を担う協働触媒作用で本反応が進行していると考えている。

表 1. 150 °C における CO<sub>2</sub> の水素化反応.<sup>a</sup>

Catalyst	Yield / %		
	MeOH	CO	CH <sub>4</sub>
Pt(3)/MoO <sub>x</sub> (30)/TiO <sub>2</sub>	66	<1	4
Re(3)/MoO <sub>x</sub> (30)/TiO <sub>2</sub>	6	<1	1
Ru(3)/MoO <sub>x</sub> (30)/TiO <sub>2</sub>	<1	<1	4
Ir(3)/MoO <sub>x</sub> (30)/TiO <sub>2</sub>	3	1	19
Rh(3)/MoO <sub>x</sub> (30)/TiO <sub>2</sub>	14	1	5
Pd(3)/MoO <sub>x</sub> (30)/TiO <sub>2</sub>	<1	<1	4
Ni(3)/MoO <sub>x</sub> (30)/TiO <sub>2</sub>	<1	<1	4
MoO <sub>x</sub> (30)/TiO <sub>2</sub>	<1	<1	<1
Pt(3)/Carbon	<1	<1	<1
Pt(3)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<1	1	<1
Pt(3)/CeO <sub>2</sub>	<1	2	<1
Pt(3)/TiO <sub>2</sub>	<1	6	1
Pt(3)/MoO <sub>3</sub>	5	4	2
Pt(3)/WO <sub>x</sub> (30)/TiO <sub>2</sub>	9	3	3
Pt(3)/VO <sub>x</sub> (30)/TiO <sub>2</sub>	<1	7	<1
Pt(3)/MoO <sub>x</sub> (30)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33	1	5
Pt(3)/MoO <sub>x</sub> (30)/SiO <sub>2</sub>	4	4	1
Pt(3)/MoO <sub>x</sub> (30)/C	8	2	8
Pt(3)/MoO <sub>x</sub> (30)/ZrO <sub>2</sub>	42	<1	5
Cu/Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	20	2	<1

<sup>a</sup>前処理条件: H<sub>2</sub> (20 mL min<sup>-1</sup>), 300 °C, 0.5 h; 反応条件: Catalyst (300 mg), 1,4-dioxane (1 mL), CO<sub>2</sub> (1 MPa), H<sub>2</sub> (5 MPa), 150 °C, 24 h. <sup>b</sup>MDC-7 (Clariant; 34 wt% of Cu).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計25件（うち査読付論文 25件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sharmin Sultana Poly, Md. A. R. Jamil, Abeda S. Touchy, Shunsaku Yasumura, S. M. A. Hakim Siddiki, Takashi Toyao, Zen Maeno, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 479
2. 論文標題 Acetalization of glycerol with ketones and aldehydes catalyzed by high silica H zeolite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 110608
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2019.110608	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 Takashi Toyao, Kah Wei Ting, S. M. A. Hakim Siddiki, Abeda S. Touchy, Wataru Onodera, Zen Maeno, Hiroko Ariga-Miwa, Yasuharu Kanda, Kiyotaka Asakura and Ken-ichi Shimizu	4. 巻 9
2. 論文標題 Mechanistic study of the selective hydrogenation of carboxylic acid derivatives over supported rhenium catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catal. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 5413-5424
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CY01404G	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 Takashi Toyao, Shingo Kayamori, Zen Maeno, S. M. A. Hakim Siddiki, and Ken-ichi Shimizu	4. 巻 9
2. 論文標題 Heterogeneous Pt and MoO <sub>x</sub> Co-Loaded TiO <sub>2</sub> Catalysts for Low-Temperature CO <sub>2</sub> Hydrogenation To form CH <sub>3</sub> OH	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catal. 2019	6. 最初と最後の頁 8187-8196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b01225	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 Md. A.R. Jamil, Abeda Sultana Touchy, Sharmin Sultana Poly, Md. Nurnobi Rashed, S.M.A. Hakim Siddiki, Takashi Toyao, Zen Maeno, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 197
2. 論文標題 High-silica H zeolite catalyzed methanolysis of triglycerides to form fatty acid methyl esters (FAMES)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Fuel Processing Technology	6. 最初と最後の頁 106204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fuproc.2019.106204	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 Md. Nurnobi Rashed, S.M.A.H. Siddiki, Abeda S. Touchy, Md. A. R. Jamil, Sharmin S. Poly, Takashi Toyao, Zen Maeno, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 25
2. 論文標題 Direct Phenolysis Reactions of Unactivated Amides into Phenolic Esters Promoted by a Heterogeneous CeO <sub>2</sub> Catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 10594-10605
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201901446	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 Kah Wei Ting, Takashi Toyao, S.M.A.H. Siddiki, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 9
2. 論文標題 Low-Temperature Hydrogenation of CO <sub>2</sub> to Methanol over Heterogeneous TiO <sub>2</sub> -Supported Re Catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3685-3693
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.8b04821	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 Md. A. R. Jamil, S. M. A. Hakim Siddiki, Abeda Sultana Touchy, Md. Nurnobi Rashed, Sharmin Sultana Poly, Yuan Jing, Kah Wei Ting, Takashi Toyao, Zen Maeno, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 12
2. 論文標題 Selective Transformations of Triglycerides into Fatty Amines, Amides, and Nitriles by using Heterogeneous Catalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 3115-3125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.201900365	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 , S. M. A. Hakim Siddiki, Md. Nurnobi Rashed, Md. A. Ali, Takashi Toyao, Pussana Hirunsit, Masahiro Ehara, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 11
2. 論文標題 Lewis Acid Catalysis of Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> for Reactions of Carboxylic Acid Derivatives in the Presence of Basic Inhibitors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 383-396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201801239	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 該当する

1. 著者名 S. S. Poly, SMA H. Siddiki, A. S. Touchy, K. W. Ting, T. Toyao, Z. Maeno, Y. Kanda, K. Shimizu	4. 巻 8
2. 論文標題 Acceptorless Dehydrogenative Synthesis of Pyrimidines from Alcohols and Amidines Catalyzed by Supported Pt Nanoparticles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 11330-11341
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.8b04821	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 S. S. Poly, SMA H. Siddiki, A. S. Touchy, S. Yasumura, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu	4. 巻 368
2. 論文標題 High-silica H Zeolites for Catalytic Hydration of Hydrophobic Epoxides and Alkynes in Water	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Catal.	6. 最初と最後の頁 145-154
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcat.2018.10.004	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 T. Kamachi, SMA H. Siddiki, Y. Morita, Md. N. Rashed, K. Kon, T. Toyao, K. Shimizu, K. Yoshizawa	4. 巻 303
2. 論文標題 Combined Theoretical and Experimental study on Alcoholysis of Amides on CeO <sub>2</sub> Surface: A Catalytic Interplay between Lewis Acid and Base Sites	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Catal. Today	6. 最初と最後の頁 256-262
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2017.09.006	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 SMA H. Siddiki, T. Toyao, K. Shimizu	4. 巻 20
2. 論文標題 Acceptorless dehydrogenative coupling reactions with alcohols over heterogeneous catalysts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Green Chem.	6. 最初と最後の頁 2933-2952
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8GC00451J	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 T. Toyao, SMA H. Siddiki, K. Kon, K. Shimizu	4. 巻 18
2. 論文標題 The Catalytic Reduction of Carboxylic Acid Derivatives and CO <sub>2</sub> by Metal Nanoparticles on Lewis-Acidic Supports	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 1374-1393
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.201800061	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 S. M. A. Hakim Siddiki, Md. Nurnobi Rashed, Md. A. Ali, Takashi Toyao, Pussana Hirunsit, Masahiro Ehara, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 11
2. 論文標題 Lewis Acid Catalysis of Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> for Reactions of Carboxylic Acid Derivatives in the Presence of Basic Inhibitors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 383-396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201801239	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 該当する

1. 著者名 Md. A. R. Jamil, A. S. Touchy, Md. N. Rashed, K. W. Ting, SMA. H. Siddiki, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu	4. 巻 371
2. 論文標題 N-Methylation of Amines and Nitroarenes with Methanol Using Heterogeneous Platinum Catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Catal.	6. 最初と最後の頁 47-56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcat.2019.01.027	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 T. Toyao, Md. N. Rashed, Y. Morita, T. Kamachi, SMA H. Siddiki, Md. A. Ali, A. S. Touchy, K. Kon, Z. Maeno, K. Yoshizawa, K. Shimizu	4. 巻 11
2. 論文標題 Esterification of Tertiary Amides by Alcohols Through C-N Bond Cleavage over CeO <sub>2</sub>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 449-456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201801098	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 S. M. A. Hakim Siddiki, Abeda. S. Touchy, Md. A. R. Jamil, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 8
2. 論文標題 C-Methylation of Alcohols, Ketones, and Indoles with Methanol Using Heterogeneous Platinum Catalysts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3091-3103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.7b04442	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 Takashi Kamachi, S. M. A. Hakim Siddiki, Yoshitsugu Morita, Md. Nurnobi Rashed, Kenichi Kon, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu, Kazunari Yoshizawa	4. 巻 303
2. 論文標題 Combined theoretical and experimental study on alcoholysis of amides on CeO <sub>2</sub> surface: A catalytic interplay between Lewis acid and base sites	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 256-262
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2017.09.006	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 S. M. A. H. Siddiki, Abeda S. Touchy, Ashvini Bhosale, Takashi Toyao, Yuji Mahara, Junya Ohyama, Atsushi Satsuma, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 10
2. 論文標題 Direct Synthesis of Lactams from Keto Acids, Nitriles, and H <sub>2</sub> by Heterogeneous Pt Catalysts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 789-795
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201701355	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 Takashi Toyao, SMAH Siddiki, Yoshitsugu Morita, Takashi Kamachi, Abeda. S. Touchy, Wataru Onodera, Kenichi Kon, Shinya Furukawa, Hiroko Ariga, Kiyotaka Asakura, Kazunari Yoshizawa, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 23
2. 論文標題 Rhenium-loaded TiO <sub>2</sub> : A highly versatile and chemoselective catalyst for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives and the N-methylation of amines using H <sub>2</sub> and CO <sub>2</sub>	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 14848-14859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201702801	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 Kenichi Kon, Takashi Toyao, Wataru Onodera, S. M. A. H. Siddiki, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 9
2. 論文標題 Hydrodeoxygenation of Fatty Acids, Triglycerides, and Ketones to Liquid Alkanes by a Pt-MoOx/TiO2 Catalyst	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 2822-2827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201700219	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 S. M. A. Hakim Siddiki, Abeda S. Touchy, Kenichi Kon, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 9
2. 論文標題 Oxidant-free Dehydrogenation of Glycerol to Lactic Acid by Heterogeneous Platinum Catalysts	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 2816-2821
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201700099	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 Md. N. Rashed, S.M.A.H. Siddiki, Md. A. Ali, Sondomoyee K. Moromi, Abeda S. Touchy, Kenichi Kon, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 19
2. 論文標題 Heterogeneous catalysts for cyclization of dicarboxylic acids to cyclic anhydrides as monomers for bioplastics	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 3238-3242
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7GC00538E	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 Kaoru Takeishi, Yutaro Wagatsuma, Hiroko Ariga, Kenichi Kon, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 5
2. 論文標題 Promotional Effect of Water on Direct Dimethyl Ether Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen Catalyzed by Cu - Zn/Al2O3	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chem. Eng.	6. 最初と最後の頁 3675-3680
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.6b02915	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 Andrey Lyalin, Ken-ichi Shimizu, Tetsuya Taketsugu	4. 巻 121
2. 論文標題 Interface Effects in Hydrogen Elimination Reaction from Isopropanol by Ni <sub>13</sub> Cluster on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (010) Surface	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 3488-3495
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b00839	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 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 清水研一
2. 発表標題 Heterogeneous catalysis for selective transformations of alcohols, carboxylic acid derivatives and CO <sub>2</sub>
3. 学会等名 IUPAC 2019, Paris, France (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清水研一
2. 発表標題 Ce <sub>3+</sub> -catalyzed transformations of amides, esters, and nitriles
3. 学会等名 ACS Fall 2019 National Meeting, San Diego, USA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清水研一
2. 発表標題 不均一系遷移金属触媒の活性種と作用機構 ケーススタディ
3. 学会等名 第48回石油・石油化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 清水研一
2. 発表標題 Heterogeneous Catalysis for Selective Transformations of Carboxylic Acid Derivatives and CO <sub>2</sub>
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 清水研一
2. 発表標題 マテリアルズインフォマティクスの触媒への展開
3. 学会等名 第 121 回触媒討論会, 特別シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 清水研一
2. 発表標題 酸化ニオブのルイス酸性を利用した不均一系触媒作用
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ2017 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kenichi Shimizu
2. 発表標題 Reductive Transformations of Carboxylic Acid Derivatives and CO <sub>2</sub> by Lewis Acid-Assisted Catalysis of Metal Nanoparticles
3. 学会等名 TU/e-ICAT Joint International Symposium on Catalysis for Sustainable Society (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

触媒材料研究部門  
http://www.cat.hokudai.ac.jp/shimizu/index.html  
北海道大学 触媒科学研究所 触媒材料研究部門  
http://www.cat.hokudai.ac.jp/shimizu/  
北海道大学触媒科学研究所 触媒材料研究部門 清水研究室  
http://www.cat.hokudai.ac.jp/shimizu/

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
研究分担者	古川 森也  (Shinya Furukawa)  (10634983)	北海道大学・触媒科学研究所・准教授    (10101)	
研究分担者	S i d d i k i H a k i m  (Siddiki Hakim)  (60722650)	北海道大学・触媒科学研究所・特任助教    (10101)	
研究分担者	鳥屋尾 隆  (Toyao Takashi)  (80775388)	北海道大学・触媒科学研究所・助教    (10101)	

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
---------	---------