

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03459

研究課題名(和文) 階層構造を制御した担持合金ナノクラスター触媒の創成と選択的分子変換への展開

研究課題名(英文) synthesis of supported alloy nanoparticle possesses controllable hierarchical structure and application to selective catalytic molecular transform

研究代表者

宍戸 哲也 (Shishido, Tetsuya)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：80294536

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：比較的粒子径の揃ったPdAu合金ナノ粒子の組成比を制御すること、多数の酸化物を担体として効率よく合金ナノ粒子を固定化する方法の開発に成功した。調製した担持PdAu合金触媒は、アンモニアボラン、ギ酸、ギ酸塩等の水素キャリアからの水素生成・固定化反応、ハロゲン化アリールとヒドロシランのカップリングによるアリールシラン合成、ジエンとアレンの付加環化反応による多置換ベンゼン誘導体の合成、内部アルキンのヒドロシリル化等に高い触媒機能を示すことを見出し、構造と活性の相関を明らかとした。さらにPt系の担持合金触媒を合成し、グリセロールからの乳酸一段合成、にメタン選択酸化に展開した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、比較的粒子径および組成の揃った、PdAu合金ナノ粒子を固定化した担持合金触媒を中心に、いくつかの重要な反応に対する触媒機能とその構造、電子状態の相関を明らかとした。さらに、合金ナノ粒子の階層構造を制御する方法の一つとして、金属ナノ粒子の第二成分による表面修飾を行い、金属表面に孤立した合金サイトを形成させ、その触媒機能を検討したところ、ごく少量の第二成分の導入により触媒機能が大幅に向上することを見出した。これらの成果は、階層構造を制御した合金ナノ粒子の優れた触媒機能を明確に示すものであり、さらなる構造・組成の精密制御など今後の展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in controlling the composition ratio of PdAu alloy nanoparticles with well-ordered particle sizes and developed a method to immobilize the alloy nanoparticles efficiently on a series of metal oxides. The prepared supported PdAu alloy catalysts were found to be highly active and selective for 1) hydrogen production and immobilization reactions from hydrogen carriers such as ammonia borane, formic acid and formate, 2) synthesis of arylsilanes by coupling aryl halides with hydrosilanes, 3) synthesis of substituted benzene derivatives by cycloaddition of diene and allene, and 4) hydrosilylation of internal alkynes. The correlation between structure, electronic state and activity of alloy nanoparticles was revealed. Furthermore, a Pt-based supported alloy catalyst was synthesized and applied to one-step synthesis of lactic acid from glycerol, and methane selective oxidation to methanol.

研究分野：触媒化学

キーワード：合金クラスター 担持合金触媒 階層構造 局所構造 選択的物質変換

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

合金ナノ粒子は、構成元素単独では困難な物性・機能や構成元素の協奏効果の発現、稀少元素の使用量の低減が期待できることから興味深い研究対象であり、様々な反応系への適用が試みられている。合金ナノ粒子の(a) 粒子径、(b) モルフォロジー、(c) 組成の制御は、その物性・触媒作用を決定する重要な因子であり、これらの要素を制御するために様々な合成法が検討されてきた。しかし、合金クラスターの触媒機能を含む物性と構造との相関に関する系統的な検討は、未だ不足している。さらに、合金クラスターを酸化物等の固体表面に固定化した場合における固体表面と合金クラスターの協奏的な機能の影響や、両者の界面における電子状態の変化の影響などマクロな環境の影響について不明な点が多い。従って、合金クラスターの原子配列などのミクロ環境に加えクラスター周辺を含めたマクロ環境の精密制御により、合金クラスターの性能を最大限に引き出す手法を確立し、その化学を深化できれば、合金クラスターの構造と物性の相関の解明に対して重要な知見を与えるだけでなく、合金クラスターの高度利用についてもその意義は極めて大きい。

### 2. 研究の目的

本研究では、1) 原子配列を含む構造を階層的に制御した合金クラスターの調製法の確立、2) 各種酸化物、炭素材料をはじめとする固体表面への固定化法の確立、3) メタンなど低級アルカンの C-H 結合活性化ならびに非可食性バイオマス関連物質の化成品への選択的変換における触媒機能と合金クラスター構造・電子状態の相関の解明、4) 選択的物質変換反応への適用を行った。我々は、これまで担持 PdAu 合金クラスターの粒子径、組成の制御ならびに得られた PdAu 合金クラスターの原子配列を含む構造解析、電子状態解析に関する成果を蓄積している。本研究では、これらの研究成果を元に合金クラスターの化学の深化ならびにその高度利用を目的としたものである。

1)、2)では、これまで検討を進めてきた PdAu 合金クラスターの合成法をベースに Pd 系合金を中心に第二成分金属とその比率を変化させた合金クラスターを合成し、その触媒機能を系統的に検討した。次に、遷移金属クラスターをコア構造に導入し、シェル層のみ PdAu 合金とするなど、階層的構造を有する合金クラスターを合成し、コアの電子状態・構造が合金クラスターの電子状態・構造ならびに物性に与える影響を試みた。合わせて、固体表面の物性(酸塩基性・酸化還元特性)と合金クラスターの協奏的な機能や、両者の界面における電子状態の変化について検討を進めた。

3)、4)では、メタン等低級アルカンの部分酸化および非可食性バイオマス由来の化合物の変換反応、ヒドロシリル化を始めとする各種選択的物質変換反応への展開を進めた。

### 3. 研究の方法

本研究では、液相還元選択析出法による液相での合金ナノ粒子コロイド溶液を調製し、これを各種無機担体に固定化することで担持合金ナノ粒子触媒を調製した。この際、溶液の pH を制御し、合金ナノ粒子の担持状態に与える影響について検討を行った。合わせて、逐次含浸法によっても担持合金ナノ粒子触媒を調製した。合金中の元素の組成比、担持量を変化させた。また、遷移金属クラスターをコア構造に導入し、表層に第二成分を添加し、シェル層のみに合金構造を導入するなど、階層的構造を有する合金クラスターを合成した。

合成した合金ナノ粒子および担持合金ナノ粒子触媒について、その構造・電子状態と触媒機能の相関を詳細に検討した。

### 4. 研究成果

(1)担持 PdAu 合金触媒による各種水素キャリアからの水素発生ならびに水素固定化反応

活性炭担持 PdAu 合金触媒は、活性炭担持 Pd 触媒と比較して、炭酸水素アンモニウム水素化、ギ酸アンモニウム脱水素の可逆的反応を利用した水素固定化、生成のサイクルシステムにおいて高い活性を示した。各種構造解析の結果から Au と Pd はランダムに配列した固溶体を形成していることが明らかとなった。また、Pd および Au の電子状態は、Au/Pd 比によって変化すること、Au に囲まれた電子不足な孤立 Pd 種が優れた活性を示すことを明らかとした。速度論的検討より、炭酸水素アンモニウム水素化においては Au が炭酸水素塩を活性化させることによって、全体のギ酸アンモニウム生成速度が向上したと考えられる。一方、ギ酸アンモニウム脱水素では Au が炭酸水素塩を活性化させることによって水分子の求核的付加が促進され、全体の水素生成速度が向上したと考えられる。また、活性炭担持 PdAu 合金触媒は活性炭担持 Pd 触媒と比較して、炭酸水素アンモニウム水素化およびギ酸アンモニウム脱水素の可逆的反応を利用した水素固定化、生成のサイクルシステムにおいて高い活性を示すことが明らかとなった。

活性炭担持 PdAu 合金ナノ粒子は、アンモニアボラン(AB:  $\text{NH}_3\text{-BH}_3$ )のメタノリシスに対しても担持 Pd および Au 触媒よりも高い活性を示した。CO 吸着量で規格化した TOF 値は、Au/Pd 比の増加とともに上昇したことから Au に囲まれた孤立 Pd サイトが反応に有効であることが明らかとなった。速度論的解析から Au、Pd の電子状態と局所構造の変化による活性向上の要因を検討したところ、Au を導入すると合金中の Au 原子上へのアミンの吸着が優先的になることでメタノールのホウ素種への配位による活性化が促進され、水素生成速度が向上したことを明らかとした。

## (2) 極微量の Ni を添加した NiAu 触媒によるアルキンのヒドロシリル化

Au ナノ粒子に極少量の Ni を修飾した担持 NiAu 触媒がアルキンのヒドロシリル化反応に高活性を示し、対応するビニルシランを高収率で与えることを見出した。詳細な触媒の構造解析および速度論に基づく反応機構解析の結果、Au ナノ粒子上に担持された Ni 種が本反応に高活性を示すことを明らかにした。

Ni/Au 比の異なる担持 NiAu 触媒を用いて 4-Octyne と Triethylsilane の反応を検討した。活性炭を担体とする Ni/C 触媒あるいは Au/C 触媒が本反応に対してほとんど触媒活性を示さなかった一方で、Au ナノ粒子に Ni を修飾した触媒を用いた場合に、反応は良好に進行した。興味深いことに Ni 量を減少させるにつれて対応する生成物の収率が向上し、検討したなかでは Au に対して mol 比 1% の Ni を含有する触媒を用いた場合に対応する生成物が最も高い収率で得られた。一方、Au ナノ粒子に対して他の金属種を修飾した触媒は Au 触媒と比較してほとんど触媒活性に差は見られなかった。触媒中の Au に対する Ni 含有量が多い場合に目的生成物の収率が低下したことから、Au ナノ粒子上に高分散に担持された極少量の Ni 種の存在が効率的なヒドロシリル化のために有効であることが示された。

少量の Ni 種の添加効果を明らかにするため、速度論的な反応解析を行った。Au/C 触媒と Ni<sub>0.01</sub>Au/C 触媒を用いた際の本反応に対する 4-Octyne と Triethylsilane の反応次数を算出した結果、Au/C 触媒の場合、反応次数はいずれの基質に対しても 0 次であった。一方、NiAu 触媒の場合、Triethylsilane に対して大きな反応次数が確認された。さらに、D 化した Triethylsilane を用いて反応に対する KIE 値を算出したところ、NiAu/C 触媒では Au/C 触媒よりも大きな KIE の値が算出された。これらの結果から Au のみを担持した触媒と NiAu 触媒ではヒドロシリル化に対する反応機構が大きく異なることを明らかとした。

## (3) 担持 PdAu 合金触媒によるハロゲン化アリーのシリル化反応

担持 PdAu 合金触媒を用いてハロゲン化アリーのシリル化反応を検討した。Pd/Au 比の異なる担持 PdAu 合金触媒を用いてクロロベンゼンとトリエチルシランの反応を、2 当量の炭酸ナトリウム共存下、DMA(N,N-Dimethylacetamide) 溶媒中 100°C で 1 h 検討した。Au のみを担持した触媒を用いた場合では反応は全く進行せず、担持 Pd 触媒を用いたところ、塩化アリーの還元体であるベンゼンが多く生成した。一方、PdAu 合金ナノ粒子を用いた場合、Au 濃度の増加に伴い、アリールシラン選択率が向上し、アリールシランが良好な収率で得られることが分かった。Pd/Au 比が 1/6 の場合に最も選択的にシリル化が進行し、これを ZrO<sub>2</sub> に担持させた触媒が最も高い活性を示した。これを用いて種々のハロゲン化アリーを基質に用いたところ、塩化アリーを用いた場合に高いアリールシラン選択率を示したのに対し、臭化アリールあるいはヨウ化アリールではアリールシラン選択率が低下することが分かった。続いて、本触媒を用いて塩化アリーの適用範囲の検討を行ったところ、電子吸引基・供与基の有無によらず対応するシリルアレン類がそれぞれ良好な収率で得られた。このとき、電子吸引基と比較して、電子供与基を有するアレンを用いた場合に比較的高い選択率でシリル化体が生成した。またピリジン環をはじめとする複素環化合物も適用可能であった。同様にヒドロシランの適用範囲も検討したところ、いずれの場合も選択的にアリールシランが得られた。速度論的・反応機構解析及び分光学的触媒解析の結果、本反応において比較的電子不足な Au 上に形成した求電子性の高い Si 種が、Pd 上に形成した求核性の高いアレンと効率的に反応することで高選択的にアリールシランが生成することが明らかになった。

担持 Au 系触媒を用いることで、ヒドロシランを還元剤ではなくケイ素源として適用することに成功し、特異的なシリル化反応による有機ケイ素化合物の合成を達成した。

## (4) 担持 Pt-Bi 触媒によるグリセロールの選択酸化

グリセロールの二級水酸基の選択的酸化によるジヒドロキシアセトンの合成について白金-ビスマス系触媒が、温和な条件において高い活性・選択性を示すことを見出した。この要因としてビスマス種とグリセロールの相互作用によって、高い活性・選択性が実現することを実験・理論計算の両面から明らかとした。実験からは、Bi の分散状態・化学状態を明らかとし、得られたモデル構造をもとに理論計算を行い、Bi 種がグリセロールと特異な配位構造を取ることが高い二級水酸基の選択的な酸化につながることを見出した。

## (5) 担持 Pt 系合金触媒によるメタン選択酸化

穏和な条件下で安定なメタン(CH<sub>4</sub>)の C-H 結合を活性化し、有用化成品に変換する反応は、極めて難度の高い反応である。特に、分子状酸素を用いたメタン部分酸化によるメタノール合成(CH<sub>4</sub>+0.5O<sub>2</sub>→CH<sub>3</sub>OH)は、「夢の触媒反応」と呼ばれている。本反応の困難さは、安定な CH<sub>4</sub> の C-H 結合の活性化、生成物である CH<sub>3</sub>OH の高い反応性による逐次反応などに起因する。本研究では、反応系に種々の酸化剤を添加し、CH<sub>3</sub>OH 生成の効率の向上を試みた。また、CH<sub>4</sub> の活性化サイトと酸素の活性化に必要なサイトを併せ持つバイメタル合金触媒の調製と、その構造と活性の相関について検討した。共存浸法により調製した合金触媒(Ni-Pt)と、Pt と Ni の担持量が等しくなるように Pt 触媒と Ni 触媒による生成速度を合計したものを比較すると Ni-Pt 合金触媒(Ni/Pt モル比=4)では、HCHO 生成速度が向上し、CO<sub>2</sub> と CO の生成速度が低下した。これは Ni-Pt 合金ナノ粒子の構造や表面状態の差異によると推定し

た。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Miura Hiroki, Kameyama Shutaro, Komori Daiki, Shishido Tetsuya	4. 巻 141
2. 論文標題 Quantitative Evaluation of the Effect of the Hydrophobicity of the Environment Surrounding Bronsted Acid Sites on Their Catalytic Activity for the Hydrolysis of Organic Molecules	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1636 ~ 1645
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b11471	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 Miura Hiroki, Kimura Yuriko, Terajima Sachie, Shishido Tetsuya	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Isoindolinones via Amide-Directed Addition of Aromatic C-H Bonds to Aldimines	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201801755	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 Miura Hiroki, Terajima Sachie, Shishido Tetsuya	4. 巻 8
2. 論文標題 Carboxylate-Directed Addition of Aromatic C-H Bond to Aromatic Aldehydes under Ruthenium Catalysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 6246 ~ 6254
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.8b00680	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 Miura Hiroki, Nagao Masahiro, Hosokawa Saburo, Shishido Tetsuya, Inoue Masashi, Wada Kenji	4. 巻 91
2. 論文標題 Generation of Active Ruthenium Catalysts for Hydroarylation of C-C Multiple Bonds from Isolated Ru(IV)=O Species Supported on CeO <sub>2</sub>	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1397 ~ 1401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180144	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 Nakajima Kengo, Tominaga Mitsuhiro, Waseda Moe, Miura Hiroki, Shishido Tetsuya	4. 巻 7
2. 論文標題 Highly Efficient Supported Palladium-Gold Alloy Catalysts for Hydrogen Storage Based on Ammonium Bicarbonate/Formate Redox Cycle	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 6522 ~ 6530
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.8b04698	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 Miura, H.; Sasaki, S.; Ogawa, R.; Shishido, T	4. 巻 2018
2. 論文標題 Hydrosilylation of Allenes over Palladium-Gold Alloy Catalysts: Enhancing Activity and Switching Selectivity by the Incorporation of Palladium into Gold Nanoparticles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1858-1862
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201800224	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 Feng, S.; Nagao, A.; Aihara, T.; Miura, H.; Shishido, T	4. 巻 303
2. 論文標題 Selective Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol over Pt/WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> Catalysts: Effect of WO <sub>3</sub> loading amount on activity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 207-212
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2017.08.058	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 Miura, H.; Nakahara, K.; Kitajima, T.; Shishido, T	4. 巻 2
2. 論文標題 Concerted Functions of Surface Acid-Base Pairs and Supported Copper Catalysts for Dehydrogenative Synthesis of Esters from Primary Alcohols	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 6167-6173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.7b01142	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Aihara, T.; Kobayashi, H.; Feng, S.; Miura, H.; Shishido, T	4. 巻 46
2. 論文標題 Effect of W03 loading on the activity of Pt/W03/Al2O3 catalysts in selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1497-1500
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170601	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 Deng, L.; Arakawa, T.; Ohkubo, T.; Miura, H.; Shishido, T.; Hosokawa, S.; Teramura, K.; Tanaka, T	4. 巻 56
2. 論文標題 Highly active and stable Pt-Sn/SBA-15 catalyst prepared by direct reduction for ethylbenzene dehydrogenation: Effects of Sn addition	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 7160-7172
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.7b01598	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 Deng, L.; Miura, H.; Shishido, T.; Hosokawa, S.; Teramura, K.; Tanaka, T	4. 巻 53
2. 論文標題 Strong metal-support interaction between Pt and SiO2 following high-temperature reduction: a catalytic interface for propane dehydrogenation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6937-6940
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CC03859C	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 H.; Endo, K.; Ogawa, R.; Shishido, T	4. 巻 7
2. 論文標題 Supported Palladium-Gold Alloy Catalysts for Efficient and Selective Hydrosilylation under Mild Conditions with Isolated Single Palladium Atoms in Alloy Nanoparticles as the Main Active Site	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 1543-1553
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.6b02767	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73件（うち招待講演 15件 / うち国際学会 19件）

1. 発表者名 穴戸哲也・中嶋健吾・三浦大樹
2. 発表標題 炭酸水素アンモニウム/ギ酸アンモニウムの相互変換による水素供給・貯蔵システムに有効な担持Pd系合金触媒の開発
3. 学会等名 石油学会第61回年会（第67回研究発表会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 相原健司・三浦大樹・穴戸哲也
2. 発表標題 Pt/WO3/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 触媒を用いた水素化分解における反応機構に関する検討
3. 学会等名 第 39回触媒学会若手会「夏の研修会」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 正木洋佑・三浦大樹・穴戸哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒を用いたハロゲン化アリールのシリル化反応
3. 学会等名 第 39回触媒学会若手会「夏の研修会」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三浦大樹・田中友海・中原花梨・穴戸哲也
2. 発表標題 [2+2+2] Cycloaddition of Alkynes by Concerted Catalysis of Adjacent Pd/Au in Alloy Nanoparticles
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Kimura, S. Terajima, H. Miura, T. Shishido
2. 発表標題 Ruthenium-catalyzed [3+2] Cycloaddition of Aromatic Acid Derivatives with Carbon-Heteroatom Double Bonds
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 相原健司・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 Pt/WO3/Al2O3触媒を用いた水素化分解における反応機構に関する検討
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中友海・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒を用いるジインとアルケンの還元的付加環化反応
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 正木洋佑・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒を用いたハロゲン化アリールのシリル化反応
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 早稲田萌・中嶋健悟・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒による炭酸水素アンモニウム/ギ酸アンモニウムの相互変換
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 蜂屋祐香・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒を用いるジインとアレンの交差付加環化反応
3. 学会等名 第48回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Aihara, H. Miura, T. Shishido
2. 発表標題 Study on the reaction mechanism of hydrogenolysis on Pt/WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts
3. 学会等名 第48回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 相原健司・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 Pt/WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 触媒を用いた水素化分解における反応機構に関する検討
3. 学会等名 第8回CSJ 化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 亀山周太郎・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 高い疎水性表面を有するブレンステッド酸ゲル触媒によるシリルエーテルの加水分解的脱シリル化
3. 学会等名 第8回CSJ 化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村悠倫子・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 Ru触媒を用いる芳香族アミドとイミンの[3+2]付加環化反応
3. 学会等名 第8回CSJ 化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 正木洋佑・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒を用いたハロゲン化アリールのシリル化反応
3. 学会等名 第8回CSJ 化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 正木洋佑・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金ナノ粒子触媒をハロゲン化アリールのシリル化反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田要平・小川亮一・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 担持NiAu触媒によるアルキンのヒドロシリル化：Ni導入による活性の向上
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Aihara, H. Miura, T. Shishido
2. 発表標題 Kinetic study on reaction mechanism of hydrogenolysis over Pt/WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 正木洋佑・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒を用いたハロゲン化アリールのシリル化の反応機構解析
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 相原健司・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 Pt/WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 触媒上での水素化分解の速度論的反応機構解析
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shixiang Feng · Kanori Takahashi · Hiroki Miura
2. 発表標題 Promising glycerol conversion to dihydroxyacetone under mild conditions over supported Pt-Bi assemble
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三浦大樹
2. 発表標題 Ru触媒による効率的分子変換：酸化物と錯体の双方から
3. 学会等名 平成30年度 触媒学会 ファインケミカルズ合成触媒セミナー「ファインケミカルズ合成の現在と新しいアプローチ」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三浦大樹
2. 発表標題 合金表面の異種元素協奏作用による高効率不均一系触媒反応
3. 学会等名 第1回 ハイブリッド触媒 若手道場(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Shishido, H. Miura
2. 発表標題 Design of High-Performance Alloy catalysts: Enhancing Activity and Switching Selectivity by the Incorporation of Palladium into Gold Nanoparticles
3. 学会等名 The 2nd Japanese-Spanish Symposium on Organic Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1 . 発表者名 K. Nakajima, H. Miura, T. Shishido
2 . 発表標題 Supported Gold-Palladium Alloy Catalysts for Highly Efficient Hydrogen Storage System Based on Ammonium Bicarbonate/FormateRedox Equilibrium
3 . 学会等名 Gold2018 ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 H. Miura, Y. Tanaka, K. Nakahara, K. Endo, T. Shishido
2 . 発表標題 [2+2+2] cycloaddition of alkynes over supported Pd?Au alloy catalysts
3 . 学会等名 The Eighth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 S. Kameyama, H. Miura, T. Shishido
2 . 発表標題 Preparation of Br?nsted acid gel catalysts with highly hydrophobic surface and their application to acid-catalyzed reactions
3 . 学会等名 The Eighth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 M. Tominaga, K. Nakajima, H. Miura, T. Shishido
2 . 発表標題 Methanolysis of ammonia borane over supported AuPd alloy catalys
3 . 学会等名 The Eighth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Sasaki, H. Miura, T. Shishido
2. 発表標題 Hydrosilylation of Allenes over Palladium-Gold Alloy Catalyst
3. 学会等名 The Eighth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Waseda, K. Nakajima, H. Miura, T. Shishido,
2. 発表標題 Interconversion between bicarbonate and formate over supported Pd alloy catalyst
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Hydrogen Energy-based Society (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Tominaga, K. Nakajima, H. Miura, T. Shishido
2. 発表標題 Methanolysis of ammonia borane over supported AuPd alloy catalyst
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Hydrogen Energy-based Society (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 六戸哲也
2. 発表標題 担持合金触媒における特異な触媒機能の発現
3. 学会等名 第39回触媒学会若手会「夏の研修会」 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1 . 発表者名 H. Miura, S. Hosokawa, K. Wada, T. Shishido
2 . 発表標題 CeO <sub>2</sub> -supported Ru catalysts effective for selective syntheses of fine chemicals
3 . 学会等名 3rd Fundamentals and Application of Cerium Dioxide in Catalysis (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 H. Miura, K. Endo, R. Ogawa, S. Sasaki, T. Shishido
2 . 発表標題 Hydrosilylation of unsaturated organic molecules over supported PdAu catalysts
3 . 学会等名 International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC18) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 T Aihara, H Miura, T Shishido
2 . 発表標題 Role of perimeter interfaces between WO <sub>3</sub> monolayer domain and Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in hydrogenolysis of glycerol by Pt/WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts
3 . 学会等名 International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC18) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 Y. Tanaka, K. Nakahara, K. Endo, H. Miura, T. Shishido
2 . 発表標題 [2+2+2] cycloaddition of alkynes over supported Pd-Au alloy catalysts
3 . 学会等名 International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC18) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Feng, K. Takahashi, H. Miura, T. Shishido
2. 発表標題 Catalytic conversion of glycelol to dihydroxyacetone in moderate conditions
3. 学会等名 International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC18) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Shishido, H. Miura, K. Nakajima
2. 発表標題 Supported Gold-Palladium Alloy Catalysts for Highly Efficient Hydrogen Storage System Based on Ammonium Bicarbonate/FormateRedox Equilibrium
3. 学会等名 The 2018 International Symposium on Advancement and Prospect of Catalysis Science & Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 穴戸哲也
2. 発表標題 混ぜる・混ぜるが拓く化学と超ハイブリッド材料の極み、 複数の金属を混ぜることであらわれた新たな触媒機能 "現代の錬金術!?"
3. 学会等名 第8回CSJ 化学フェスタ2018 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Shishido, H. Miura
2. 発表標題 Design of High-Performance Alloy Catalysts: Enhancing Activity and Switching Selectivity by the Incorporation of Palladium into Gold Nanoparticles
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 宍戸 哲也
2. 発表標題 ナノ構造を制御した担持合金触媒の特異な触媒作用
3. 学会等名 第86回 フロンティア材料研究所講演会 「高機能材料・触媒による反応場制御」 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三浦大樹
2. 発表標題 合金表面の異種元素協奏作用による高効率不均一系触媒反応
3. 学会等名 近畿大学 表面設計化学セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三浦 大樹・遠藤 圭介・小川 亮一・宍戸 哲也
2. 発表標題 高選択的ヒドロシリル化に有効な担持PdAu合金触媒の開発
3. 学会等名 石油学会第60回年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三浦 大樹
2. 発表標題 環境調和型分子変換を可能にする担持合金ナノ粒子触媒の開発
3. 学会等名 TIRIクロスミーティング (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 相原 健司・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 Pt/WO3/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 触媒による選択的グリセロール水素化分解
3. 学会等名 第15回触媒化学ワークショップ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三浦 大樹・野口 啓太郎・宍戸 哲也
2. 発表標題 微量Pt添加Ni/TiO <sub>2</sub> 触媒による選択的水素化
3. 学会等名 第15回触媒化学ワークショップ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐々木 英・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒を用いたアレンの選択的ヒドロシリル化
3. 学会等名 第15回触媒化学ワークショップ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中 友海・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒を用いるアルキンの[2+2+2]付加環化反応
3. 学会等名 第15回触媒化学ワークショップ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中 友海・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒によるアルキンの[2+2+2]付加環化反応
3. 学会等名 第38回触媒学会若手会「夏の研修会」
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 相原 健司・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 Pt/WO3/AI2O3触媒による選択的グリセロール水素化分解
3. 学会等名 第 38回触媒学会若手会「夏の研修会」
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 相原 健司・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 Pt/WO3/AI2O3触媒によるグリセロール水素化分解におけるタングステン酸化物種の役割
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中原 花梨・田中 友海・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒を用いるモノインとジインの交差付加環化反応
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐々木 英・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒によるアレンの選択的ヒドロシリル化
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中 友海・中原 花梨・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒によるアルキンの[2+2+2]付加環化反応
3. 学会等名 第120回触媒学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 富永 光宏・中嶋 健悟・三 浦大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 担持Pd系合金触媒によるアンモニアボランからの水素生成反応
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 相原 健司・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 Pt/W03/Al2O3触媒による選択的グリセロール水素化分解
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中 友海・中原 花梨・三浦 大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒を用いるアルキンの[2+2+2]付加環化反応
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐々木 英・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 担持PdAu合金触媒を用いたアレンの選択的ヒドロシリル化
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 富永 光宏・中嶋 健悟・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 担持AuPd合金触媒を用いたアンモニアボランからの水素生成反応
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中嶋 健悟・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 炭酸水素アンモニウム/ギ酸アンモニウムの相互変換による水素供給・貯蔵システムに有効な担持Pd系合金触媒
3. 学会等名 第47回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小川 亮一・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 担持 NiAu触媒を用いるアルキンのヒドロシリル化
3. 学会等名 第47回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中嶋 健悟・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 炭酸水素アンモニウム/ギ酸アンモニウムの相互変換に有効な担持Pd系合金触媒
3. 学会等名 第38回水素エネルギー協会大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 富永 光宏・中嶋 健悟・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 担持AuPd合金触媒によるアンモニアボランの脱水素反応
3. 学会等名 第37回水素エネルギー協会大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐々木 英・三浦 大樹・宍戸 哲也
2. 発表標題 アレンの選択的ヒドロシリル化に対するPdとAuの合金化効果
3. 学会等名 第121回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1 . 発表者名 T Aihara, H Kobayashi, S Feng, H Miura, T Shishido
2 . 発表標題 Hydrogenolysis of glycerol to C3 diols over Pt/WO3/Al2O3 and Pd/L-Nb2O5
3 . 学会等名 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis (16KJSC, Sapporo) (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 H. Miura, K. Endo, R. Ogawa, S. Sasaki, T. Shishido
2 . 発表標題 Hydrosilylation of Alkynes and $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones by Supported PdAu Catalysts
3 . 学会等名 EUROPACAT 2017 (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 K. Noguchi, H. Miura, T. Shishido
2 . 発表標題 Promotion effect of a tiny amount of platinum on the activity of Ni/TiO2 catalyst for the selective hydrogenation
3 . 学会等名 EUROPACAT 2017 (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 Feng, Shixiang・Nagao, Aiko・Miura, Hiroki・Shishido, Tetsuya
2 . 発表標題 The effect of WO3 loading on the activity ofPt/WO3/ZrO2 catalysts for hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol
3 . 学会等名 4th International Congress on Catalysis for Biorefineries (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1. 発表者名 Shishido, Tetsuya
2. 発表標題 Synthesis and characterization of nano-sized alloy catalyst
3. 学会等名 Zasshikai seminar 1709th, (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shishido, Tetsuya
2. 発表標題 ニオブとタンタル触媒の魅力と新展開～馴染みは薄いですが、実は凄いんです！～, 酸化ニオブ・酸化タンタルの不均一系酸触媒ならびに光酸化触媒としての機能
3. 学会等名 2. 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 穴戸 哲也
2. 発表標題 水素エネルギーを中軸とする低炭素社会の実現に向けた取り組み
3. 学会等名 第120回触媒討論会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 穴戸 哲也
2. 発表標題 酸化ニオブの触媒作用 酸塩基触媒ならびに光酸化触媒としての機能と特徴
3. 学会等名 第4回機能性ナノ酸化物研究拠点コロキウム (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 H. Miura, K. Endo, R. Ogawa, S. Sasaki, T. Shishido
2. 発表標題 Hydrosilylation of Unsaturated Organic Molecules over Supported PdAu Alloy Catalysts
3. 学会等名 16th Japan-Taiwan Joint Symposium on Catalysis (招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>Key evidence associating hydrophobicity  <a href="https://www.eurekaalert.org/pub_releases/2019-03/tmu-kea032019.php">https://www.eurekaalert.org/pub_releases/2019-03/tmu-kea032019.php</a></p>
---

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	三浦 大樹  (Miura Hiroki)  (20633267)	首都大学東京・都市環境科学研究科・助教    (22604)	