

令和 2 年 5 月 24 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06912

研究課題名(和文) 界面構造を利用した卑金属ナノクラスターの高機能化に関する研究

研究課題名(英文) Development of the active base metal nanocluster catalyst by using an interfacial structure

研究代表者

一國 伸之 (Ichikuni, Nobuyuki)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40261937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ニッケル、マンガンなどの卑金属元素を数ナノメートル以下という小さな粒子の状態で、高比表面積を有する担体上に担持することでナノクラスター触媒とした。酸化ニッケルナノクラスターでのアルコールのH引き抜きが、活性炭担体上で活性酸素によりC-Hの切断が行われるという担体も含めた協奏的な反応により反応が促進されることを見出した。酸化マンガンナノクラスターの場合、微細化を進めると表面酸素欠損を誘発し、マンガン価数が低くなってしまいアルコール酸化反応には不利に作用するため、サイズ制御だけでなく価数制御も必要であるという触媒設計に対する指針が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ニッケルを微細化し活性炭に固定することで、ニッケルのみならず活性炭の機能を協奏的に発現させ活性の高い触媒を創出することに成功した。また、酸化還元という反応過程に着目し、ナノサイズ化した酸化マンガンを用いた場合は、粒子サイズだけでなく、マンガン種の価数を制御することが触媒機能発現に重要であることを見出した。これらは持続可能社会の実現に向けて、卑金属元素を利用したアルコール酸化反応の高機能化に向けた手法の確立につながるものである。

研究成果の概要(英文)：Base metal, such as nickel and manganese, nanocluster (NC) catalyst was prepared and applied to the catalytic reaction. The cooperative reaction mechanism between NiO-NC and support was found that the OH group was dissociated at NiO-NC and the H at CH was extracted at activated carbon surface. In the case of MnOx-NC, the particle size as well as the valence of manganese affected the 1-phenylethanol oxidation reaction. The smaller size MnOx-NC easily desorbed surface oxygen, and hence, redox cycle did not proceed well. It is expected that the regeneration of lattice oxygen lead to obtain more amount of acetophenone. To develop the effective base metal catalyst, the control of both size and valence is important.

研究分野：触媒化学

キーワード：ナノクラスター XAFS 卑金属元素 酸化ニッケル触媒 酸化マンガン触媒 コロイド 担体界面構造  
アルコール酸化反応

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

持続可能社会の実現に向けて、汚染物質の除去だけでなく、物質生産プロセスにおける効率的なキーテクノロジーの開発が必要である。このためには高効率かつ高選択的な触媒が求められている。今日に至るまで、貴金属の活用は一つの大きな成功例であったが、資源制約という観点に立てば貴金属を代替する触媒が必要なことは明らかである。この命題を解決するためには、埋蔵量が多く、かつ産地の偏在がみられない卑金属元素の活用が期待される。鉄族元素と言われる、鉄、コバルト、ニッケルなど、また同じ周期に属するマンガンや銅などの卑金属元素も、特定の反応などに活性を示すことが知られているが、貴金属元素に比する活性には至っておらず高機能化へ向けたアプローチが必要である。

数個から数百個程度の原子からなる金属ナノクラスターは、表面露出原子割合が高く「原子利用効率が高い」ことと、表面原子が多いことによる「バルクとは異なる特異な触媒作用」を示しうるということから近年注目されている。卑金属元素に対し、このクラスター化学を適用させることで高機能化をはかることは非常に魅力的である。

固体触媒の利用にあたっては、活性種を高比表面積を有する担体上に担持し触媒反応へと適用させることが一般的である。担体は触媒反応には不活性なものが選ばれることが多いが、担体と活性種との構造を制御することで、新たな活性構造の創出へとつながり、卑金属元素の触媒作用に新たな方向性を付与することが可能になると期待され、非常に興味深い。

### 2. 研究の目的

本研究は、ナノスケールでのサイズ制御が可能であるコロイドに着目し、卑金属元素のナノサイズ化ならびに担体上への担持による実用触媒創成への一助とするものである。また、ナノクラスターのみならず担体界面との構造を含めた複合サイトによる触媒反応の促進機構について明らかにしていこうというものである。具体的には酸化ニッケルナノクラスター (NiO-NC)、酸化マンガンナノクラスター (MnO-NC) などを活性種とした。これらを用いて、担体界面マトリックスを含めた卑金属元素の活性サイトの設計、ならびにナノ規定された集合構造の創成が目的である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 卑金属酸化物ナノクラスターの調製

本研究では、卑金属元素をターゲットとしているが、卑金属元素は貴金属元素と異なり 0 価の状態ではなく容易に酸化状態をとりうる。また、ナノクラスターのような微小粒子は表面エネルギーが高いこともあり、通常バルクと比べて酸化されやすいという特徴がある。すでに以前の研究より、0 価のニッケルコロイドを担体上に担持したのちに、室温で空気に触れさせることで、2 価のニッケルへと酸化されることを見出している。

本研究でもこの手法を活用し、ナノサイズ化した金属コロイドを調製し、これを担体上に担持し、その後、コロイド調製時に用いた保護基の除去ならびに酸化により担体上に卑金属酸化物ナノクラスターを構築することとした。

保護基としてはかさ高いポリビニルピロリドン (PVP)、ポリビニルアルコール (PVA) などの高分子保護基が有効に機能することを見出してきたが、担持後の触媒からこれらの保護基を除去するには洗浄処理だけでは不十分で、焼成処理も組み合わせた。

#### (2) 卑金属酸化物ナノクラスターの構造解析

触媒の構造については、X線吸収微細構造 (XAFS: X-ray absorption fine structure) を主として用いて解析した。XAFS 測定はつくばにある高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設を利用した。XAFS の解析から、ナノクラスターの酸化状態、平均配位数すなわち粒子サイズ、さらには担体との結合による特異構造の形成などに関して情報を得た。また、透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission electron microscopy) によるナノクラスター粒子の直接観察から、粒子形状や粒径分布といった情報を得た。

#### (3) 卑金属酸化物ナノクラスターの触媒作用

酸化型にする前のゼロ価の金属状態のクラスターについては水性ガスシフト反応 (WGS) による評価も行い、酸化型の触媒については 1-フェニルエタノールやベンジルアルコールの酸化反応などを行った。

### 4. 研究成果

#### (1) Ni-NC に配位した PVA 保護基の除去と触媒機能の関係

コロイド調製時に用いられる高分子保護基の有効性と触媒反応時の阻害関係について検討するために、PVA を用いた Ni コロイドを調製し、シリカ担体上に担持後、還元し Ni ナノクラスターとした。得られた触媒は水性ガスシフト反応 (WGS) により活性を評価した。

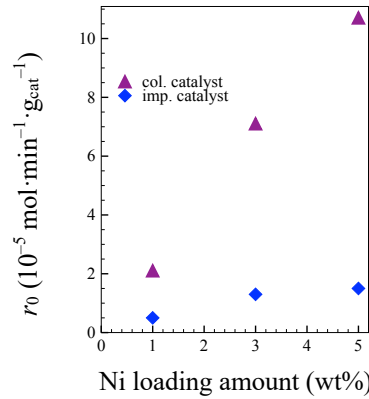


図 1. 水性ガスシフト反応初速度のニッケル担持量依存性: 含浸触媒とコロイド触媒の比較.

PVA コロイドを前駆体とした触媒 (col) と通常の含浸法による触媒 (imp) でシリカへの Ni 担持量を変化させて調製し, WGSR を行った結果を図 1 に示す. col 触媒は担持量にほぼ比例した反応初速度の増加が見られ, 各触媒の Ni 当たりの活性はほぼ同等であることがわかった. 一方, imp 触媒は担持量を 1, 3, 5 wt% と変化させても反応初速度はあまり向上しなかった. これは担持量増加に伴い, 活性種が凝集したため触媒表面の活性種量が増加しなかったためである. コロイド法を用いることで担持量を 5 wt% まで上げて Ni の微粒子状態が保持でき, 高機能化が達成される.

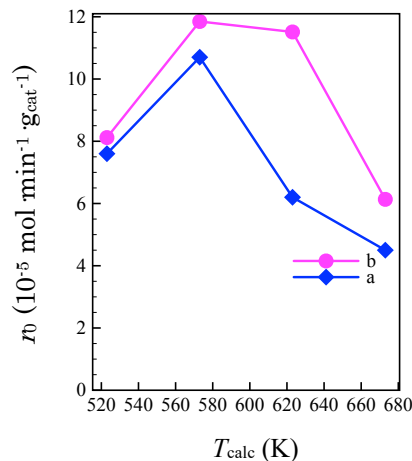


図 2. 水性ガスシフト反応初速度の焼成温度依存性. a: CO 5 Torr, H<sub>2</sub>O 5 Torr,  $T=523$  K; b: CO 5 Torr, H<sub>2</sub>O 10 Torr,  $T=453$  K.

PVA の凝集抑制効果は, 反応の際には触媒表面を被覆し反応を阻害する可能性があるため焼成処理による除去を試みた. WGSR 活性の焼成処理温度依存性を図 2 に示す. 反応温度 523 K (H<sub>2</sub>O: 5 Torr, CO: 5 Torr) の場合(図 2a), 未焼成の触媒は CO<sub>2</sub> の生成初速度は  $r_0 = 5.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  であったが, 焼成することで触媒活性が向上し, 焼成温度 573 K で最も高い触媒活性を示した. 焼成により PVA が除去され, Ni metal が反応の有効に機能できるようになったためと考えられる. 一方, それ以上の焼成温度では触媒活性が低下した. 高温焼成により, 粒子凝集が起こる, もしくは, SiO<sub>2</sub>-Ni ナノクラスター間に形成される Ni silicate の存在が考えられる. 実際に焼成温度上昇に伴って, XANES や EXAFS FT から Ni silicate に類似のスペクトル形状が見られることを確認しており, これにより表面 Ni metal 量が減少し, 触媒活性が低下したと考えられる.

## (2) 担体と NiO-NC の協同的触媒作用の解明

アルコレートを保護基としたニッケルコロイドを前駆体とし, シリカ(SiO<sub>2</sub>), アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 活性炭(AC)上に酸化ニッケルナノクラスターを構築した. いずれも, 微細なニッケル酸化物が構築されていることが XAFS 解析の結果から明らかとなった (図 3)

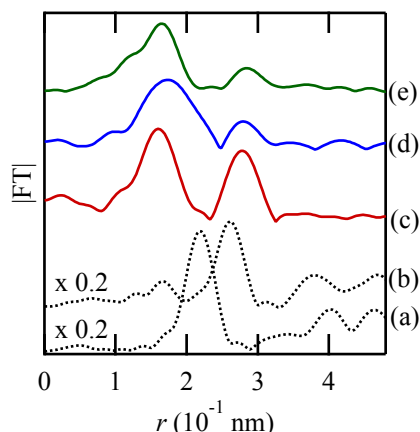


図 3. Ni K 端 EXAFS の FT 図. a: Ni foil, b: NiO, c: *col* NiO/SiO<sub>2</sub>, d: *col* NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e: *col* NiO/AC.

ところが、これらの触媒上で 1-フェニルエタノールを 423 K で空気雰囲気中で 24 時間反応させたところ、アセトフェノン収率は *col* NiO/SiO<sub>2</sub> で 2.7 %、*col* NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で 3.2 %、*col* NiO/AC で 36 % となり、活性炭を担体とした時だけ活性の向上が見られることがわかった。XPS の測定からもいずれの担体上でも Ni 種の化学状態に変化は見られず、活性炭が触媒反応を協奏的にアシストしていることが考えられる。

触媒反応中の構造について検討するために、*col* NiO/AC に 1-フェニルエタノールを吸着 XAFS を測定したところ、ニッケルに最近接する酸素の配位数が  $7.4 \pm 1.1$  から  $8.7 \pm 1.3$  へとおよそ 1 だけ増加することがわかった。この配位数の変化は可逆的であり、反応中に 1-フェニルエタノールのヒドロキシ基の酸素がニッケルに配位して反応が進行することがわかった。活性炭上では酸素の活性化が進行することが報告されていることから、酸化ニッケルナノクラスター上で OH 結合の切断が生じ、CH 結合に含まれる H が活性炭により活性化された酸素により引き抜かれて反応が進行していることが明らかとなった (図 4)。

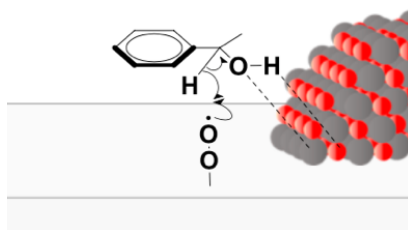


図 4. 活性炭担体上の酸化ニッケルナノクラスターへの 1-フェニルエタノールの吸着と活性炭との協奏的な触媒作用。

すなわち、活性炭担体との協奏効果により水素分子の生成を伴いながら 1-フェニルエタノールの脱水素反応が促進されており、界面構造の制御により触媒機能の有効化ができることを見出した。

### (3) シリカへの PVP-MnOx-NC の構築と液相アルコール酸化反応

PVP を保護基としたマンガンコロイドを合成し、シリカ上に保持し、その後洗浄処理により PVP を除去した (*col* 触媒)。比較のために通常の場合による触媒も調製した (*imp* 触媒)。

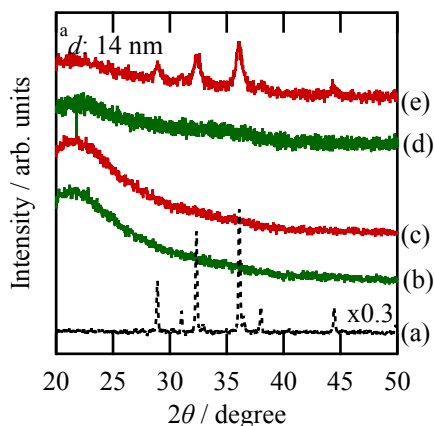


図 5. XRD パターン. a: Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, b: 3wt% *col* MnOx/SiO<sub>2</sub>, c: 3wt% *imp* MnOx/SiO<sub>2</sub>, d: 20wt% *col* MnOx/SiO<sub>2</sub>, e: 20wt% *imp* MnOx/SiO<sub>2</sub>.

マンガン担持量を 3 wt% としたときは、両調製法でも XRD パターンにマンガン種のピークは

見られなかったが、20 wt%に増加させた場合は、*col* 触媒は低担持量と同様であったにも関わらず、*imp* 触媒は  $Mn_3O_4$  に帰属されるピークが観測された (図5)。

XAFS により *col* 触媒のマンガン種の局所構造について検討したところ、0.23 nm 付近に見られる Mn-(O)-Mn ピークが弱いことから、マンガン種がナノクラスター化して担持されていることがわかる。ただ、マンガン担持量を 3 wt%から 20 wt%へと増加させることで、このピーク強度が強くなっていることから、担持量の増加に伴い、マンガン種のクラスターサイズが増大したことがわかる (図6)。

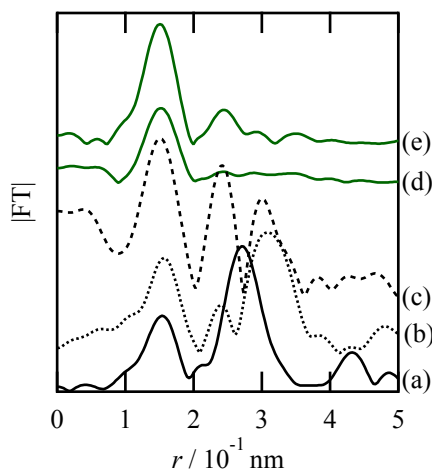


図 6. Mn K 端 EXAFS の FT 図. a:  $Mn_3O_4$ , b:  $Mn_2O_3$ , c:  $MnO_2$ , d: 3wt% *col* MnOx/SiO<sub>2</sub>, e: 20wt% *col* MnOx/SiO<sub>2</sub>.

このことは、XAFS の Mn-(O)-Mn 配位のカーブフィッティング解析結果や透過電子顕微鏡像によるマンガン種の粒径分布からも支持された。

これらの触媒上で 1-フェニルエタノールの酸化反応を行ったところ、表 1 のような結果が得られた。

表 1 1-フェニルエタノール酸化反応の収率

触媒	収率 (%)
1 20wt% <i>col</i> MnOx/SiO <sub>2</sub>	21.5
2 20wt% <i>imp</i> MnOx/SiO <sub>2</sub>	3.6
3 3wt% <i>col</i> MnOx/SiO <sub>2</sub>	12.9
4 3wt% <i>imp</i> MnOx/SiO <sub>2</sub>	10.3
5 SiO <sub>2</sub>	trace

1-フェニルエタノール/触媒=18, 反応時間 6 h, 反応温度 373 K, アセトフェノン収率.

含浸触媒は担持量が増加することで、活性種であるマンガン種が XRD で観測できる程度に凝集していることから収率が低下することが理解しうるが、興味深いことにコロイド触媒においては、サイズがわずかながら増大しているにも関わらずアセトフェノン収率が向上するという結果が得られた。

Mn K 端の XANES スペクトルをパターンフィッティング解析することにより酸化物種の定量を試みたところ、表 2 のような結果が得られた。

表 2 XANES パターンフィッティングによる *col* MnOx/SiO<sub>2</sub> 触媒の組成分析

担持量	組成 (%)			
	MnO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO
20wt%	28	39	33	0
3wt%	8	51	31	10

フィッティング範囲: 6,535-6,580 eV.

一般にナノクラスターはサイズが小さくなることで表面エネルギーが増大し、それにより表面の酸素が脱離しやすくなり結果として価数が小さくなるものと考えられる。20 wt%の場合は、サイズは小さいものの、そこまで酸素の脱離が生じず、結果として活性な 4 価のマンガン種を多く保持することが可能になったものと考えられる。酸化マンガンナノクラスター触媒の場合、サイズを小さくすることだけでは低価数状態の維持につながり、redox サイクルを含むアルコール酸化反応に対しては不利になることを意味しており、価数制御という概念で構造設計が必要になるという指針が得られた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7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 Sasaki Takuro, Ichikuni Nobuyuki, Hara Takayoshi, Shimazu Shogo	4. 巻 48
2. 論文標題 Enhancement of Oxidative Dehydrogenation of Alcohols by Utilizing Hydrotalcite as Support of NiO Nanocluster Catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 374 ~ 377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.181040	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 Sasaki Takuro, Devred Francois, Eloy Pierre, Gaigneaux Eric M., Hara Takayoshi, Shimazu Shogo, Ichikuni Nobuyuki	4. 巻 92
2. 論文標題 Development of Supported NiO Nanocluster for Aerobic Oxidation of 1-Phenylethanol and Elucidation of Reaction Mechanism via X-ray Analysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 840 ~ 846
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180387	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 Sasaki Takuro, Ichikuni Nobuyuki, Hara Takayoshi, Shimazu Shogo	4. 巻 307
2. 論文標題 Study on the promoting effect of nickel silicate for 1-phenylethanol oxidation on supported NiO nanocluster catalysts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 29 ~ 34
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2017.05.076	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 Nakamura Kyoko, Ichikuni Nobuyuki, Hara Takayoshi, Kojima Takashi, Shimazu Shogo	4. 巻 352
2. 論文標題 The catalytic oxidation of 1-phenylethanol over SiO <sub>2</sub> supported manganese oxide nanocluster prepared by PVP stabilized colloidal Mn as precursor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 250 ~ 254
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2019.10.020	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31件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 12件）

1. 発表者名 Kyoko Nakamura, Nobuyuki Ichikuni, Takayoshi Hara, Shogo Shimazu
2. 発表標題 Preparation of manganese oxide nanocluster on SiO <sub>2</sub> by using PVP stabilized colloidal Mn precursor
3. 学会等名 The 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nobuyuki Ichikuni, Hiroyuki Oide, Takayoshi Hara, Shogo Shimazu
2. 発表標題 XAFS study on the supported Fe oxide nanocluster catalyst for benzyl alcohol oxidation reaction
3. 学会等名 French Conference on Catalysis (FCCat2) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 一國伸之, Sudrajat Hanggara, 周以重, 佐々木拓朗, 大西洋
2. 発表標題 LaとCrをダブルドープしたNaTaO <sub>3</sub> 光触媒のXAFSによる構造解析
3. 学会等名 第22回XAFS討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井村貴洸, COMBEMALE, Lionel, 原孝佳, 島津省吾, 一國伸之
2. 発表標題 シリカ担持Taカーバイド触媒のカーバイド化過程におけるCoの添加効果に関する研究
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中山大雅, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾
2. 発表標題 CoOxナノクラスター調製時の前駆体の違いがベンジルアルコール酸化反応へ与える影響
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柴野浩, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾
2. 発表標題 アルミナ担持NiOナノクラスター触媒のベンジルアルコール酸化反応中の構造変化に関する研究
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西村学, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾
2. 発表標題 PVA保護Niコロイドを用いたシリカ担持Niナノクラスターの水性ガスシフト反応への応用とXAFSによる構造解析
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nobuyuki Ichikuni, Takuro Sasaki, Takayoshi Hara, Shogo Shimazu
2. 発表標題 Development of Base Metal Nanocluster Catalysts for Liquid Phase Aerobic Oxidation of Alcohol
3. 学会等名 International Symposium on Spectro-Microscopy of Functional Materials and Interfaces (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Manabu Nishimura, Nobuyuki Ichikuni, Takayoshi Hara, Shogo Shimazu
2. 発表標題 Preparation of SiO <sub>2</sub> -supported Ni nanoparticle catalyst for water gas shift reaction and XAFS analysis
3. 学会等名 International Symposium on Spectro-Microscopy of Functional Materials and Interfaces (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田野文也, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾
2. 発表標題 酸性官能基を導入した活性炭を担体とする鉄酸化物ナノクラスター触媒の構築
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村恭子, Pierre Eloy, Francois Devred, Eric Gaigneaux, 原孝佳, 島津省吾, 一國伸之
2. 発表標題 マンガン酸化物ナノクラスター触媒の1-フェニルエタノール酸化反応における担体効果
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Nobuyuki Ichikuni, Hiroyuki Oide, Takayoshi Hara, Shogo Shimazu
2. 発表標題 REPARATION OF COLLOID-DERIVED IRON OXIDE NANOCLUSTER CATALYST AND APPLICATION FOR OXIDATION OF BENZYL ALCOHOL
3. 学会等名 PREPA12 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nobuyuki ICHIKUNI, Hiroyuki OIDE, Takayoshi HARA, Shogo SHIMAZU
2. 発表標題 Structural analysis of iron oxide nanocluster catalyst and its application to benzyl alcohol oxidation reaction
3. 学会等名 The 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuro SASAKI, Nobuyuki ICHIKUNI, Takayoshi HARA, Shogo SHIMAZU
2. 発表標題 Study on the effect of the interfacial structure of supported NiO nanocluster catalysts to 1-phenylethanol oxidation reaction
3. 学会等名 The 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 一國伸之, Sudrajat Hanggara, 佐々木拓朗, 大西洋
2. 発表標題 LaとFeをドーブしたNaTaO <sub>3</sub> 光触媒のドーブサイトに関する研究
3. 学会等名 第21回XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐々木拓朗, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾
2. 発表標題 アルコール酸化反応に有効な酸化ニッケルナノクラスターの活性起源に関する研究
3. 学会等名 第21回XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐々木拓朗，一國伸之，原孝佳，島津省吾
2. 発表標題 PVP保護ニッケルコロイドを用いた1-フェニルエタノール酸化反応に有効な酸化ニッケルナノクラスターの開発
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西村学，一國伸之，原孝佳，島津省吾
2. 発表標題 PVA保護Niコロイドを用いたシリカ担持Niナノクラスター触媒の調製と水性ガスシフト反応への応用
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柴野浩，一國伸之，原孝佳，島津省吾
2. 発表標題 アルミナ担持酸化ニッケルナノクラスター触媒の調製とベンジルアルコール酸化反応活性に関する研究
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中山大雅，一國伸之，原孝佳，島津省吾
2. 発表標題 PVP保護コロイドを用いたCoO <sub>x</sub> ナノクラスターの焼成がベンジルアルコール酸化反応に与える影響
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐々木直人, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾
2. 発表標題 アルコキシドを保護基とした酸化コバルトナノクラスター触媒の調製とXAFSによる構造解析
3. 学会等名 第20回XAFS討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐々木拓朗, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾
2. 発表標題 1-フェニルエタノール酸化反応に有効な担持NiOナノクラスター触媒の表面化学種の解析
3. 学会等名 第20回XAFS討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Nobuyuki ICHIKUNI, Yuya TAKEISHI, Takayoshi HARA, Shogo SHIMAZU
2. 発表標題 Characterization of Ni nanocluster on silica support derived from PVP-stabilized Ni colloid and its application to water gas shift reaction
3. 学会等名 19th International Sol-Gel Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takuro SASAKI, Nobuyuki ICHIKUNI, Takayoshi HARA, Shogo SHIMAZU
2. 発表標題 Construction of a clean process with colloid derived NiO nanocluster catalysts for oxidation of 1-phenylethanol
3. 学会等名 19th International Sol-Gel Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 生出裕幸, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾
2. 発表標題 ベンジルアルコールの選択酸化反応に有効な担持酸化鉄ナノクラスター触媒の調製
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroyuki Oide, Nobuyuki Ichikuni, Takayoshi Hara, Shogo Shimazu
2. 発表標題 Preparation of iron oxide nanocluster catalyst and application for selective oxidation of benzyl alcohol
3. 学会等名 International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 一國伸之
2. 発表標題 卑金属ナノクラスター触媒によるベンジルアルコール酸化反応
3. 学会等名 第9回岩澤コンファレンス2017「サステイナブル社会のための最先端触媒化学・表面科学」(招待講演)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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