

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02435

研究課題名(和文) 固体内のイオン・電子伝導を活用した酸化触媒

研究課題名(英文) Oxidation Catalysts Using Oxide Ion and Electron Migration in the Solid

研究代表者

今中 信人 (Imanaka, Nobuhito)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：30192503

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)：固体内の酸化物イオン・電子伝導を活用することにより、酸素貯蔵放出特性を向上させ、酸化反応を促進させた新規触媒を創成した。イオン伝導性は、イオン伝導に適した構造の選択、およびイオン欠陥の導入により制御した。電子伝導(酸化還元能)は価数変化しやすいイオンの導入により付与した。その結果、Pt/La₁₀Si₅Co₂₇- / -Al₂O₃が120℃で気相中のトルエンを完全燃焼し、Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/ZrO₂/SBA-16が常圧80℃で液相中のフェノールを完全除去できることを明らかにした。さらに、CeO₂-ZrO₂系新規触媒において、グリセリンから高付加価値化合物への変換も実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、環境汚染の原因となる有害有機化合物を効率的に酸化分解するため、イオン伝導および電子伝導という新しい観点を取り入れた新規触媒を創成した。その結果、気相中のトルエンを120℃で完全燃焼、また液相中のフェノール類を常圧大気開放下80℃で完全浄化できる触媒を実現した。さらに、近年供給過剰となっているグリセリンを高付加価値化合物(グリセルアルデヒド、グリセリン酸、ジヒドロキシアセトン、ヒドロキシビルビン酸)へと変換できる触媒も創成した。

研究成果の概要(英文)：Novel oxidation catalysts were prepared by artificial control of oxide ion and electron migration property in the solid. Smooth oxide ion conduction and the high redox property increased the oxygen release and storage abilities, which facilitated the catalytic oxidation. Oxide ion conducting property was controlled by selecting the crystal structure suitable for oxide ion migration and introducing oxide ion vacancies in the lattice. Electron conductivity (redox property) was provided by doping ions which can change their valence state. As results, the Pt/La₁₀Si₅Co₂₇- / -Al₂O₃ catalyst can completely oxidize toluene in gas-phase at 120℃, and the Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/ZrO₂/SBA-16 catalyst can completely remove phenol in liquid-phase under the moderate conditions at 80℃ under the atmospheric open-air system. Furthermore, glycerol can be oxidized to value-added compounds by using the CeO₂-ZrO₂-based systems.

研究分野：無機材料化学

キーワード：酸化触媒 環境触媒 イオン伝導 電子伝導 トルエン フェノール類 グリセリン 希土類

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

科学技術の急速な発展により日常生活の利便性や快適性が向上する一方、その豊かさを支える多種多様な有害有機化合物による環境汚染が問題となっている。トルエンに代表される揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds; VOCs) は、有機溶剤として塗料や印刷等で広く用いられているが、揮発した VOCs は大気汚染の原因となるだけでなく、わずかな濃度でもシックハウス症候群といった健康障害を引き起こすことも知られているため、VOCs を効率的に無害化する必要がある。液相中においては、フェノール類が有害有機化合物として挙げられる。フェノール類は、フェノール樹脂や医薬品等の原料として広く用いられているが、環境に対して有害であることから、排水中のフェノール類を除去する必要がある。さらに、近年のバイオディーゼル普及に伴い、副生成物であるグリセリンが供給過剰となっていることから、その処理が問題となっている。

現在までに様々な処理方法が検討されているが、その中でも触媒に接触させるだけで酸化分解できる触媒分解法は、単純な構成でメンテナンスも不要であることから、実用的な手法として注目されている。しかし、従来の触媒では、気相中の VOCs を浄化するためには 150°C 以上の高温が必要であり、液相中での酸化反応に対しては 5~200 気圧および 100°C 以上の高温が必要である。従って、触媒システムの熱劣化やエネルギーコストの観点から、できる限り温和な条件で酸化分解できる高性能触媒が望まれている。

2. 研究の目的

高性能触媒を実現するためには、気相中や液相中の酸素だけでは不十分であることから、格子内からも酸素を供給できる材料を助触媒として用いることが効果的と考えられる。即ち、大気中または水中の酸素を酸化物イオンとして貯蔵し、主触媒 (Pt 等) に供給する、酸素貯蔵放出特性を有していることが求められる。酸素の貯蔵・放出に伴い、格子内の酸化物イオンの移動が生じていることから、酸化物イオン伝導性が向上することにより助触媒の特性も向上すると考えられる。さらに、酸素の貯蔵・放出の際には酸化還元反応が生じていることから、助触媒の酸化還元 (電子伝導) も関与させることが重要と考えられる。従って本研究では、格子内の酸化物イオン伝導および電子伝導の観点から、新規な助触媒材料を設計し、従来触媒よりも温和な条件下で有害有機化合物 (気相中ではトルエン、液相中ではフェノール類) を効率的に浄化できる酸化触媒の創製を目指した。さらに、酸化活性を制御することにより、近年処理が問題となっているグリセリンを、高付加価値化合物へと変換できる触媒の創製も目指した。

3. 研究の方法

本目的を実現するため、助触媒の酸化物イオン伝導性向上による格子内からの酸素種の供給を促進、助触媒の電子伝導性付与による表面での酸素貯蔵放出を促進、およびこれら酸化物イオン伝導性・電子伝導性の精密制御を行った。高い酸化物イオン伝導性を示す助触媒とするため、格子内に酸化物イオン伝導経路を有するアパタイト型構造の選択、または自動車排ガス用助触媒として知られるセリウム-ジルコニウム複合酸化物に対し、酸化物イオンの移動経路となる酸化物イオン欠陥の導入を行った。また、構成元素として電気陰性度が高いフッ素を含むために陽イオンのイオン性が高く、かつ格子内を酸化物イオンが移動しやすい環境であることが報告されているオキシフッ化ランタンにも着目した。さらに、酸化還元能 (電子伝導性) を付与するために、価数変化しやすいイオンの導入を行った。得られた助触媒に対し、主触媒 (Pt 等) を担持し、触媒活性を調べた。

4. 研究成果

(1) 低温でトルエンを完全燃焼できる新規触媒

格子内の酸素を低温から効率的に供給させるため、格子内に酸化物イオン伝導経路を有し、酸化物イオン伝導体として知られているアパタイト型希土類ケイ酸塩 ($\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$) に着目した。高いトルエン燃焼活性が得られるアパタイト型希土類ケイ酸塩系助触媒の母体を探索するため、様々なアパタイト型希土類ケイ酸塩 $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) の合成を行い、そこに高い酸化活性を有する Pt を担持した 1wt% Pt/ $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (Pt/ $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$) についてトルエン燃焼活性の比較を行った。図 1 に、 $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ 助触媒の 900°C における導電率 (σ) と、Pt/ $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ 触媒のトルエン完全燃焼温度との関係を示す¹⁾。助触媒の導電率が増加するに従い、トルエン完全燃焼温度が低下し、活性が向上することが明らかになった。これは、導電率が増加することにより、 $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ 格子内から Pt へ供給される酸素が多くなったためと考えられる。最大の活性は、

Pt/La₁₀Si₆O₂₇ において得られたことから、助触媒母体としては La₁₀Si₆O₂₇ が適していることがわかった。

La₁₀Si₆O₂₇ は価数変化しにくいイオン (La³⁺, Si⁴⁺, O²⁻) しか含まないことから、酸化還元能 (電子伝導性) を付与するため、Si⁴⁺ サイトを価数変化しやすい Co^{2+/3+} で部分置換した La₁₀Si_{6-x}Co_xO_{27-δ} を合成した。粉末 X 線回折測定を行った結果、固溶限界組成は $x = 1$ であった。そこで、La₁₀Si₅CoO_{27-δ} を助触媒とし、Pt とともに高比表面積を有する γ -Al₂O₃ に分散担持した 10wt%Pt/10wt%La₁₀Si₅CoO_{27-δ}/Al₂O₃ (Pt/La₁₀Si₅CoO_{27-δ}/Al₂O₃) を合成した。図 2 に、Pt/La₁₀Si₅CoO_{27-δ}/Al₂O₃ のトルエン転化率の温度依存性を示す。比較として、Co^{2+/3+} を含まない 10wt%Pt/10wt%La₁₀Si₆O₂₇/Al₂O₃ (Pt/La₁₀Si₆O₂₇/Al₂O₃) および助触媒を含まない 10wt%Pt/ γ -Al₂O₃ (Pt/Al₂O₃) の結果も併せて示す²⁾。Pt/La₁₀Si₅CoO_{27-δ}/Al₂O₃ は、Pt/La₁₀Si₆O₂₇/Al₂O₃ と比較して活性が向上し、トルエンを 120°C で完全燃焼できることがわかった。これは、Co^{2+/3+} の導入により酸化還元能が向上し、酸素が貯蔵・放出されやすくなったためと考えられる。また、Pt/La₁₀Si₅CoO_{27-δ}/Al₂O₃ は、Pt/Al₂O₃ と比較して比表面積が低い (Pt/La₁₀Si₅CoO_{27-δ}/Al₂O₃: 167 m²·g⁻¹, Pt/Al₂O₃: 188 m²·g⁻¹) にもかかわらず、低温でトルエンを完全燃焼した。これは、比表面積の影響よりも La₁₀Si₅CoO_{27-δ} の酸素貯蔵放出特性の影響の方が大きく寄与したためと考えられる。

このように Pt/La₁₀Si₅CoO_{27-δ}/Al₂O₃ において高い活性が得られているが、Pt は高温に曝されると凝集により失活することに加え、希少かつ高価な金属であることから、貴金属を全く含まない触媒の創成も行った。貴金属フリートルエン燃焼触媒の中でも LaCoO₃ は高い耐熱性を有するだけでなく、比較的高いトルエン燃焼活性を示すが、トルエンを完全燃焼するためには 410°C 以上の高温が必要である⁴⁾。そこで、La₁₀Si₅CoO_{27-δ} を助触媒として用いた 10wt%LaCoO₃/20wt%La₁₀Si₅CoO_{27-δ}/Al₂O₃ を合成した³⁾。その結果、トルエンを 300°C で完全燃焼し、既報触媒 (LaCoO₃: 410°C) と比較して高いトルエン燃焼活性を有することが明らかになった。

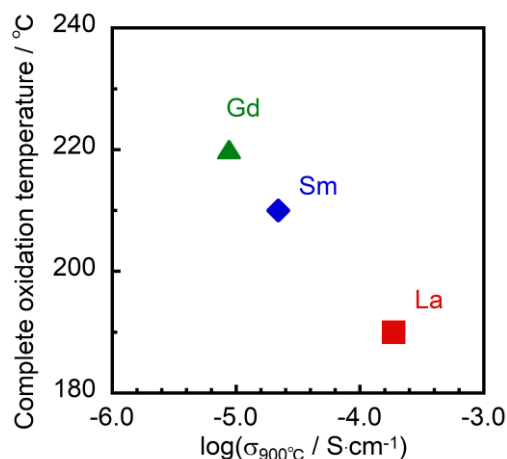


図 1 Ln₁₀Si₆O₂₇ (Ln = La, Sm, Gd) の 900°C における導電率と Pt/Ln₁₀Si₆O₂₇ におけるトルエン完全燃焼温度の関係 (活性測定条件: 触媒 0.1 g、反応ガス 900 ppm トルエン-99.91% 空気、流量 20 mL·min⁻¹)

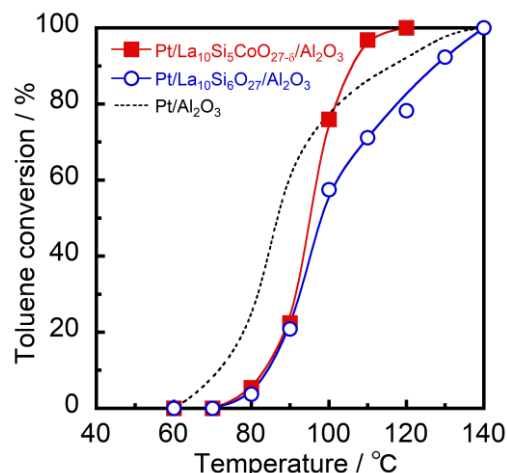


図 2 Pt/La₁₀Si₅CoO_{27-δ}/Al₂O₃、Pt/La₁₀Si₆O₂₇/Al₂O₃、および Pt/Al₂O₃ におけるトルエン転化率の温度依存性 (活性測定条件: 触媒 0.1 g、反応ガス 900 ppm トルエン-99.91% 空気、流量 20 mL·min⁻¹)

(2) 温和な条件で液相中のフェノール類を酸化分解できる新規触媒

自動車排ガス用助触媒として知られている CeO₂-ZrO₂ に、価数変化しやすい Sn^{4+/2+} を導入し、酸化還元能 (電子伝導性) を付与した CeO₂-ZrO₂-SnO₂ を助触媒として使い、これを Pt 主触媒とともに高比表面積担体 (メソポーラスシリカ SBA-16 (SBA-16: Santa Barbara Amorphous No. 16)) に分散担持した Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16 触媒を創成した。その結果、7wt%Pt/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O₂/SBA-16 (Pt/CZSn/SBA) が、常圧、80°C の温和な条件において、液相中のフェノールを 91% (反応時間: 6 時間)、*p*-クレゾールを 100% (反応時間: 4 時間) 除去できることを明らかにした⁵⁾。しかし本触媒は、*p*-クレゾールについては完全浄化を達成したが、フェノールの完全浄化には至っていなかった。

そこで、触媒担体の酸点に着目した。多くの酸点 (電子が不足している状態) を有する触媒担体を用いることにより、金属酸化物を担持する際に、金属酸化物内の酸化物イオンの電子が酸点に引き寄せられ、金属酸化物と担体の結合が強くなるため、金属酸化物同士の凝集が抑制され、分散性が向上すると考えられる。即ち、酸性度が高い担体に CZSn を担持することにより、分散

性が向上するために酸素貯蔵放出特性が向上し、高い活性が得られると期待できる。そこで、酸点を有する酸化ジルコニウム (ZrO_2) を SBA-16 上に担持することにより、酸点を付与した $\text{ZrO}_2/\text{SBA-16}$ を創製し、そこに Pt および $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$ を担持した $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SBA-16}$ を合成した。16wt% $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_2/24\text{wt}\%\text{ZrO}_2/\text{SBA-16}$ の酸素貯蔵能を測定したところ、 $121 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、16wt% $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_2/\text{SBA-16}$ ($98 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) より高い値を示したことから、酸素貯蔵放出特性が向上したと考えられる。7wt% Pt/16wt% $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_2/24\text{wt}\%\text{ZrO}_2/\text{SBA-16}$ (Pt/CZSn/ZrO₂/SBA) を用い、常圧大気開放下 80°C においてフェノール液相酸化反応を行った。その結果を図 3 に示す⁶⁾。比較として、Pt/CZSn/SBA および 7wt% Pt/SBA-16 (Pt/SBA) の結果も併せて示す。Pt/CZSn/SBA は、Pt/SBA と比較して高い活性であるが、8 時間反応させた場合においても除去率は 94% であった。一方、Pt/CZSn/ZrO₂/SBA を用いることによりさらに高い活性が得られ、8 時間反応させることによりフェノール除去率が 100%、即ち、フェノールを完全に除去できることが明らかになった。比表面積を測定したところ、Pt/CZSn/ZrO₂/SBA ($138 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) の方が Pt/CZSn/SBA ($283 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) より低い値であった。従って、活性の向上は、比表面積ではなく、 ZrO_2 導入による酸性度の増加により、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$ の分散性が向上し、酸素供給能が増加したためと考えられる。なお、従来報告されていた触媒 (Pt/CeO₂-ZrO₂⁷⁾ においては、フェノールを 92% 除去するために 20 気圧、160°C が必要であったことから、本触媒 (Pt/CZSn/ZrO₂/SBA) は極めて温和な条件 (常圧大気開放下、80°C) で高活性であることもわかった。さらに、触媒の再利用性を調べるため、反応後の Pt/CZSn/ZrO₂/SBA を回収し、80°C で乾燥させた後、再度反応に用いた。その結果を図 4 に示す。5 回反応させた場合においても、フェノール除去率は約 97% であり、高い値を維持できることが明らかになった。

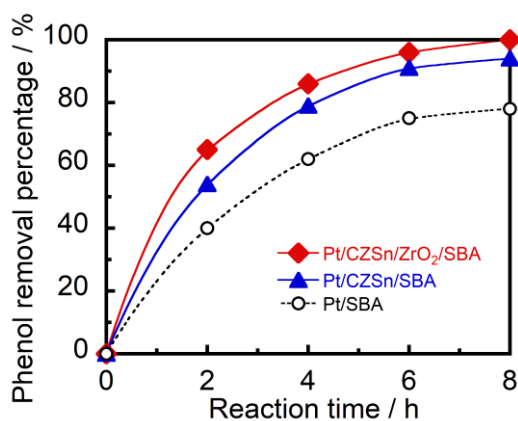


図 3 Pt/CZSn/ZrO₂/SBA、Pt/CZSn/SBA、および Pt/SBA を用いた場合のフェノール除去率の経時変化 (活性測定条件：触媒 0.4 g、反応溶液 1000 ppm フェノール水溶液 10 mL、常圧大気開放下、80°C)

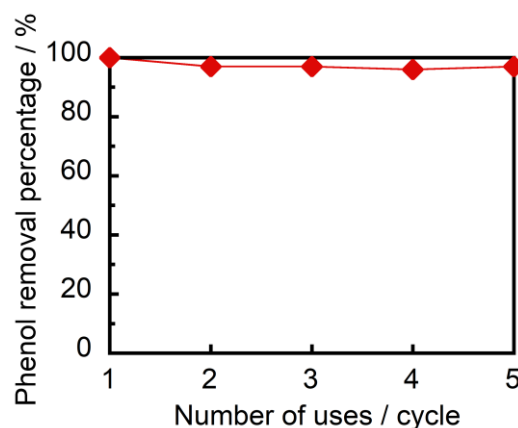


図 4 Pt/CZSn/ZrO₂/SBA の触媒再利用性評価 (反応時間：8 時間)

さらに全く新しい助触媒として、オキシフッ化ランタン (LaOF) に着目した。ここで、オキシフッ化物は構成元素であるフッ素の電気陰性度が高い (F : 3.98, O : 3.44) ため、陽イオンと酸化物イオン (O^{2-}) との結合力が弱くなっていることから、陽イオンのイオン性が高く、かつ格子内を酸化物イオンが移動しやすい環境であることが報告されている。陽イオンのイオン性が高い場合は、フェノールのヒドロキシ基の対電子が引きつけられやすくなるため、触媒へのフェノールの吸着能向上が期待できる。なお、オキシフッ化物の中でも、LaOF は化学的安定性が高く、酸化ランタン (La_2O_3) やフッ化ランタン (LaF_3) と比較しても安定であることから、触媒材料として適した材料である。さらに、LaOF は価数変化しにくいイオン (La^{3+} , O^{2-} , F⁻) しか含まないことから、還元されやすい性質を持つ Bi^{3+} を導入した、 $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{OF}$ を合成した。これを Pt とともに SBA-16 に担持した 7wt% Pt/16wt% $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{OF}/\text{SBA-16}$ 触媒とし、フェノールの液相酸化活性を調べたところ、Bi 添加量が $x=0.01$ である 7wt% Pt/16wt% $\text{La}_{0.99}\text{Bi}_{0.01}\text{OF}/\text{SBA-16}$ において最大の活性が得られ、常圧大気開放下 80°C で 6 時間反応させることにより、97% のフェノールを除去できることが明らかになった⁸⁾。同条件において、Pt/CZSn/SBA を用いた場合はフェノール除去率 91% であったことから、 $\text{La}_{0.99}\text{Bi}_{0.01}\text{OF}$ が優れた助触媒であることがわかった。

(3) グリセリンを高効率で高付加価値化合物へと変換できる新規酸化触媒

グリセリンはバイオディーゼル製造の際に副生することから、バイオディーゼルの製造量の増加に伴い供給過剰となっている。このため、図 5 に示すような高付加価値化合物 (グリセルア

ルデヒド、グリセリン酸、ジヒドロキシアセトン、ヒドロキシピルビン酸など) への変換が望まれている。これらは、グリセリンの1位や2位のヒドロキシ基が酸化された化合物であり、近年様々な生物活性が報告され、生化学分野において注目されている。

本研究では、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ に添加するイオンとして、酸化物イオンの伝導経路となる酸化物イオン欠陥を形成のために低価数イオン ($\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Bi^{3+} 、 Pb^{2+})、および酸化還元能 (電子伝導性) 向上のために価数変化しやすいイオン ($\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 $\text{Sn}^{2+/4+}$ 、 $\text{Pb}^{2+/4+}$) を選択した。得られた助触媒を、Pt とともに SBA-16 に担持した新規触媒を合成し、常圧大気開放下 30°C の条件下でグリセリン液相酸化反応を行った。得られた結果を表 1 にまとめた⁹⁻¹²⁾。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を助触媒とした場合において、グリセリンの1位のヒドロキシ基の酸化が促進され、効率的にグリセルアルデヒドやグリセリン酸を生成できることが明らかになった。一方、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ を用いた場合はジヒドロキシアセトンが主生成物として得られた。これは、グリセリン、Pt、および助触媒中の Bi との間のキレート効果により、グリセリンの2位のヒドロキシ基の酸化反応が促進されたためと考えられる。Bi³⁺に加え、低価数でありかつ価数変化しやすい Pb^{2+/4+} を共添加した $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ においては、グリセリンの1位と2位のヒドロキシ基がともに酸化されたヒドロキシピルビン酸を効率的に生成できることがわかった。従来触媒においては、空気または純酸素の流通および 60°C までの加熱等が必要であったのに対し、本研究で得られた触媒は、常圧大気開放下、30°C という極めて温和な条件において、従来触媒よりも高い活性を示していることがわかる。

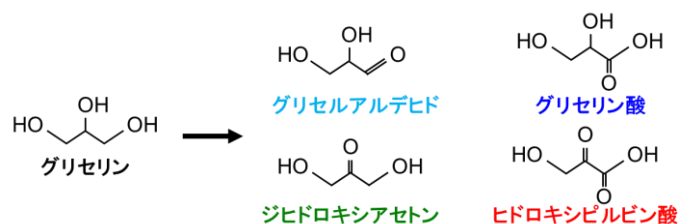


図 5 グリセリンから得られる高付加価値化合物

表 1 本研究で得られた酸化触媒によるグリセリン酸化活性 (活性測定条件: 触媒 0.3 g、反応溶液 1wt% グリセリン水溶液 10 mL、常圧大気開放下、30°C)

触媒	得られた高付加価値化合物およびその収率
7wt%Pt/16wt% $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{SBA-16}$	グリセルアルデヒド、収率 22% ⁹⁾ (従来触媒: 純酸素流通下 60°C で収率 23% ¹³⁾)
7wt%Pt/40wt% $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{SBA-16}$	グリセリン酸、収率 68% ¹⁰⁾ (従来触媒: 空気流通下 60°C で収率 55% ¹⁴⁾)
7wt%Pt/16wt% $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.15}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}/\text{SBA-16}$	ジヒドロキシアセトン、収率 53% ¹¹⁾ (従来触媒: 純酸素流通下 60°C で収率 45% ¹⁵⁾)
7wt%Pt/16wt% $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.15}\text{Bi}_{0.2}\text{Pb}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}/\text{SBA-16}$	ヒドロキシピルビン酸、収率 25% ¹²⁾ (従来触媒: 3 気圧純酸素中 30°C、NaOH 添加で収率 22% ¹⁶⁾)

引用文献

- 1) K. Matsuo, N. Nunotani, and N. Imanaka, *J. Asian Ceram. Soc.*, **9**, 1466 (2021).
- 2) K. Matsuo, N. Nunotani, and N. Imanaka, *Funct. Mater. Lett.*, **12**, 1950074 (2019).
- 3) K. Matsuo, N. Nunotani, and N. Imanaka, *Funct. Mater. Lett.*, **13**, 2050035 (2020).
- 4) M. Alifanti, M. Florea, S. Somacescu, and V.I. Parvulescu, *Appl. Catal. B: Environ.*, **60**, 33 (2005).
- 5) 例えば、今中信人, 布谷直義, *触媒*, **6**, 163 (2020). など
- 6) A.R. Supandi, N. Nunotani, and N. Imanaka, *Funct. Mater. Lett.*, **13**, 2050030 (2020).
- 7) S. Noursir, S. Keav, J. Barbier Jr., M. Bensitel, R. Brahmi, and D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.*, **84**, 723 (2008).
- 8) N. Nunotani, Z. Li, and N. Imanaka, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **19**, 746 (2022).
- 9) Y.B. Choi, N. Nunotani, and N. Imanaka, *Mater. Lett.*, **278**, 128392:1-4 (2020).
- 10) Y.B. Choi, N. Nunotani, K. Morita, and N. Imanaka, *J. Asian Ceram. Soc.*, **10**, 178-187 (2022).
- 11) N. Nunotani, M. Takashima, P.G. Choi, Y.B. Choi, and N. Imanaka, *J. Asian Ceram. Soc.*, **8**, 470-475 (2020).
- 12) Y.B. Choi, N. Nunotani, K. Morita, and N. Imanaka, *Catalysts*, **12**, 69:1-8 (2022).
- 13) J. Lei, X. Duan, G. Qian, X. Zhou, and D. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 16309 (2014).
- 14) R. Garcia, M. Besson, and P. Gallezot, *Appl. Catal. A: Gen.*, **127**, 165 (1995).
- 15) L. Dan, C. Shiyu, G. Jing, W. Junhua, C. Ping, and H. Zhaoyin, *Chin. J. Catal.*, **32**, 1831 (2011).
- 16) N. Dimitratos, F. Porta, and L. Prati, *Appl. Catal. A: Gen.*, **291**, 210 (2005).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13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 6件）

1. 著者名 Matsuo Kenji, Nunotani Naoyoshi, Imanaka Nobuhito	4. 巻 12
2. 論文標題 Catalytic toluene combustion over Pt loaded on lanthanum silicate with apatite-type structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Functional Materials Letters	6. 最初と最後の頁 1950074 ~ 1950074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1793604719500747	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 Nunotani Naoyoshi, Saeki Shohei, Matsuo Kenji, Imanaka Nobuhito	4. 巻 258
2. 論文標題 Novel catalysts based on lanthanum oxyfluoride for toluene combustion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 126802 ~ 126802
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2019.126802	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 Supandi Abdul Rohman, Nunotani Naoyoshi, Imanaka Nobuhito	4. 巻 8
2. 論文標題 Effective p-cresol removal through catalytic liquid-phase oxidation under moderate conditions using Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -SnO ₂ /SBA-16 as a catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Asian Ceramic Societies	6. 最初と最後の頁 116 ~ 122
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/21870764.2020.1712800	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 Nunotani Naoyoshi, Takashima Masanari, Choi Pil-Gyu, Choi Yeon-Bin, Imanaka Nobuhito	4. 巻 8
2. 論文標題 Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone using CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ -SnO ₂ -supported platinum catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Asian Ceramic Societies	6. 最初と最後の頁 470 ~ 475
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/21870764.2020.1753915	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 Supandi Abdul Rohman, Nunotani Naoyoshi, Imanaka Nobuhito	4. 巻 8
2. 論文標題 Particle size effect of ZrO ₂ supports on catalytic liquid-phase oxidation of phenol over Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ /ZrO ₂ catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Asian Ceramic Societies	6. 最初と最後の頁 745 ~ 752
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/21870764.2020.1786238	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 Supandi Abdul Rohman, Nunotani Naoyoshi, Imanaka Nobuhito	4. 巻 13
2. 論文標題 Complete phenol removal in liquid-phase under moderate condition over Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -SnO ₂ /ZrO ₂ /SBA-16 catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Functional Materials Letters	6. 最初と最後の頁 2050030 ~ 2050030
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1793604720500307	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 Choi Yeon-Bin, Nunotani Naoyoshi, Imanaka Nobuhito	4. 巻 278
2. 論文標題 Glyceraldehyde production from glycerol over Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Fe ₂ O ₃ /SBA-16 catalysts around room temperature in open air system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 128392 ~ 128392
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2020.128392	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 Matsuo Kenji, Nunotani Naoyoshi, Imanaka Nobuhito	4. 巻 13
2. 論文標題 Noble-metal-free catalysts based on apatite-type lanthanum silicate for complete toluene combustion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Functional Materials Letters	6. 最初と最後の頁 2050035 ~ 2050035
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1793604720500356	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 今中信人、布谷直義	4. 巻 6
2. 論文標題 液相中の有害有機化合物分解のための固体触媒	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 163 ~ 166
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Matsuo Kenji, Nunotani Naoyoshi, Imanaka Nobuhito	4. 巻 9
2. 論文標題 Effect of oxide-ion conductivity of apatite-type Ln10Si6O27 on catalytic activity for toluene combustion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Asian Ceramic Societies	6. 最初と最後の頁 1466 ~ 1472
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/21870764.2021.1992850	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 Choi Yeon-Bin, Nunotani Naoyoshi, Morita Kunimitsu, Imanaka Nobuhito	4. 巻 12
2. 論文標題 Production of Hydroxypyruvic Acid by Glycerol Oxidation over Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ -PbO/SBA-16 Catalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 69 ~ 69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal12010069	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 Nunotani Naoyoshi, Li Zhuowei, Imanaka Nobuhito	4. 巻 19
2. 論文標題 Novel Pt/La _{1-x} Bi _x O _F /SBA 16 catalysts for liquid phase phenol oxidation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Applied Ceramic Technology	6. 最初と最後の頁 746 ~ 752
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/ijac.13877	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 Choi Yeon-Bin、Nunotani Naoyoshi、Morita Kunimitsu、Imanaka Nobuhito	4. 巻 10
2. 論文標題 Selective glycerol oxidation to glyceric acid under mild conditions using Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Fe ₂ O ₃ /SBA-16 catalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Asian Ceramic Societies	6. 最初と最後の頁 178 ~ 187
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/21870764.2022.2028980	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 -

[学会発表] 計24件(うち招待講演 0件/うち国際学会 6件)

1. 発表者名 布谷直義、Jeong Minchan、今中信人
2. 発表標題 CeO ₂ -ZrO ₂ 系助触媒の伝導性及び酸素貯蔵放出特性が触媒活性に与える影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Abdul Rohman Supandi、布谷直義、今中信人
2. 発表標題 Catalytic p-Cresol Oxidation Using Pt Loaded on CeO ₂ -ZrO ₂ -SnO ₂ /SBA-16
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Abdul Rohman Supandi、布谷直義、今中信人
2. 発表標題 Catalytic Liquid-phase Oxidation of p-Cresol Using Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -SnO ₂ /SBA-16
3. 学会等名 第35回希土類討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高島正成、布谷直義、Pil-Gyu Choi、今中信人
2. 発表標題 Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ -SnO ₂ 系触媒を用いたグリセリンの選択的酸化によるジヒドロキシアセトンの生成
3. 学会等名 第35回希土類討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 布谷直義、Abdul Rohman Supandi、今中信人
2. 発表標題 Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -SnO ₂ /SBA-16を用いたクレゾールの液相酸化
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenji Matsuo, Naoyoshi Nunotani, Nobuhito Imanaka
2. 発表標題 Catalytic Combustion of Toluene over Novel Catalysts Based on Apatite-type Lanthanum Silicate
3. 学会等名 The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (J-K Ceramics 36) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Abdul Rohman Supandi, Naoyoshi Nunotani, Nobuhito Imanaka
2. 発表標題 Catalytic Liquid-phase Oxidation of Phenol in Facile Condition Using Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -SnO ₂ /SBA-16
3. 学会等名 The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (J-K Ceramics 36) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高島正成、布谷直義、今中信人
2. 発表標題 オキシフッ化ランタン系触媒を用いたグリセリンの選択的酸化によるジヒドロキシアセトンの生成
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yeon-Bin Choi, Naoyoshi Nunotani, Nobuhito Imanaka
2. 発表標題 Selective Oxidation of Glycerol to Glyceraldehyde over Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Fe ₂ O ₃ /SBA-16
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松尾健司、布谷直義、今中信人
2. 発表標題 アバタイト型ランタンシリケートを母体に用いた貴金属フリー触媒によるトルエンの完全燃焼
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松尾健司、布谷直義、今中信人
2. 発表標題 ランタンシリケート系貴金属フリー触媒を用いたトルエンの完全燃焼
3. 学会等名 第36回希土類討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松尾健司、布谷直義、今中信人
2. 発表標題 アバタイト型ケイ酸ランタン系貴金属フリー触媒によるトルエンの完全燃焼
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 布谷直義、Abdul Rohman Supandi、今中信人
2. 発表標題 Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ /ZrO ₂ 触媒を用いたフェノールの液相酸化
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Zhuowei Li, Naoyoshi Nunotani, Nobuhito Imanaka
2. 発表標題 Novel Catalysts Based on Lanthanum Oxyfluoride for Liquid-phase Oxidation of Phenol
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柿花健仁朗、松尾健司、布谷直義、今中信人
2. 発表標題 アバタイト型ランタンシリケート系貴金属フリー触媒によるトルエンの完全燃焼
3. 学会等名 第37回希土類討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柿花健仁朗、松尾健司、布谷直義、今中信人
2. 発表標題 ケイ酸ランタンを母体とした貴金属フリー触媒のトルエン完全燃焼特性
3. 学会等名 第10回JAC1/GSCシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 布谷直義、Abdul Rohman Supandi、今中信人
2. 発表標題 Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -SnO ₂ /ZrO ₂ /SBA-16触媒によるフェノールの液相酸化
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoyoshi Nunotani, Abdul Rohman Supandi, Nobuhito Imanaka
2. 発表標題 Catalytic Liquid-phase Oxidation of Phenol over Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -SnO ₂ /ZrO ₂ /SBA-16 Catalysts
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (18JKSC) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoyoshi Nunotani, Abdul Rohman Supandi, Nobuhito Imanaka
2. 発表標題 Catalytic Liquid-phase Oxidation of p-Cresol by Using Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -SnO ₂ /SBA-16
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kenji Matsuo, Naoyoshi Nunotani, Nobuhito Imanaka
2. 発表標題 Noble-metal-free Catalysts for Toluene Combustion Based on Apatite-type Lanthanum Silicate
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoyoshi Nunotani, Abdul Rohman Supandi, Nobuhito Imanaka
2. 発表標題 Catalytic Liquid-phase Oxidation of p-Cresol over Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -SnO ₂ /SBA-16
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柿花健仁朗、松尾健司、布谷直義、今中信人
2. 発表標題 貴金属を含まないランタンシリケート系触媒によるトルエンの完全燃焼
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 布谷直義、Yeon-Bin Choi、今中信人
2. 発表標題 Selective Oxidation of Glycerol to Glyceraldehyde Using Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Fe ₂ O ₃ /SBA-16 Catalysts
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 布谷直義、Yeon-Bin Choi、今中信人
2. 発表標題 Pt/CeO2-ZrO2-Fe2O3/SBA-16触媒を用いたグリセリンからグリセルアルデヒドへの選択的酸化
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022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
研究分担者	布谷 直義 (Nunotani Naoyoshi) (40715314)	大阪大学・工学研究科・助教 (14401)	

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