

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05152

研究課題名(和文) カチオン性サイトを持つ金ナノ粒子触媒の構築と有用化合物変換反応への展開

研究課題名(英文) Development of Gold Nanoparticle Catalysts Having Cationic Au Sites and Its Application into Chemical Processes for Valuable Organic Compounds

研究代表者

石田 玉青 (Ishida, Tamao)

東京都立大学・都市環境科学研究科・准教授

研究者番号：90444942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：置換ハイドロキシアパタイト(HAP)担持金触媒を酸化的雰囲気下熱処理し、HAPが金表面を被覆する部分的な強い金属-担体相互作用(SMSI)を発現させた。得られた触媒は、SMSIを持たない試料よりも、金のカチオン性が増大した。アルケンの活性化反応を行うと、SMSIありのAu/HAPが、金の粒子径には変化がないにも関わらず、SMSIなしのAu/HAPよりも高い触媒活性を発現することを見出した。また、層状複水酸化物(LDH)単層ナノシートで金表面を被覆後、LDHを複合酸化物に変換することで、金表面を酸化物で修飾した。得られた触媒は、被覆前よりもCO酸化活性が大幅に向上することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金触媒はパラジウムや白金触媒とは異なる触媒特性を示すなど、興味深い特徴を有するが、凝集しやすいなどの問題点がある。SMSIで金表面を一部被覆すると、熱安定性や触媒の耐久性は向上する一方で、初期活性は低下する傾向にあった。本研究では、SMSIによって増大する金のカチオン性を利用することで、触媒の耐久性と同時に触媒活性の向上が図れることを見出した。この知見は、金触媒の実用化に展開する上で有益である。

研究成果の概要(英文)：Cation- or anion-substituted hydroxyapatite (HAP)-supported gold (Au) catalysts were heat-treated in an oxidative atmosphere to exhibit partial SMSI in which HAP thin layers covered the Au surface. Cationic properties of Au was increased by the formation of strong metal-support interaction (SMSI). Au/HAP with SMSI exhibited superior catalytic activity to Au/HAP without SMSI for alkene activation reactions, even though the particle sizes of Au were almost the same.

We also attempted to create Au-oxide interface on the surface of the Au nanoparticles by covering the Au surface by layer-double hydroxide (LDH) monolayer nanosheets, which is converted into mixed metal oxides (MMO). Although Au/SiO₂ showed poor activity for CO oxidation, MMO-coated Au/SiO₂ exhibited remarkable improved catalytic activity, which suggested that Au-MMO interface was formed on the Au particle surface and the interface played an important role as an active site for CO oxidation.

研究分野：触媒化学

キーワード：金ナノ粒子 強い金属-担体相互作用 ソフトルイス酸

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

担持金ナノ粒子触媒は、官能基選択性に優れたアルコール酸化や水素化反応等が報告されている他、アルキンのヒドロアミノ化反応やこれを利用したワンポットインドール合成など、金ナノ粒子のソフトルイス酸性を活かした触媒反応も盛んに研究されている。また、担持金ナノ粒子触媒を用いて、芳香族炭素-水素結合の酸化的カップリング反応が進行し、ビアリールを合成することも可能になっている。この場合、芳香族求電子置換反応型で反応が進行することから、担体酸化物と金粒子との界面に存在するカチオン性の金サイトが活性サイトとなっていると推測される。

一方、担持金属単原子触媒は、担持した金属原子全てが活性点として最大限利用できる触媒として注目が集まっている。金属単原子触媒は、周りが担体酸化物の酸素原子が配位していることからカチオン性が高いことから、カチオン性の金属サイトが鍵となる反応に適していると期待される。しかし、担持金単原子触媒は、安定性が低く金が反応中に凝集しやすい、金単原子のみを担持するには一般的に0.3 wt%と低担持量に制御する必要があるなどの問題がある。また、酸素を酸化剤とする芳香族炭素-水素結合の酸化的カップリング反応においては、均一系 Au(III)錯体触媒では反応が進行せず、触媒活性種は0価の金ナノ粒子であることが分かっている。これらのことから、カチオン性を帯びた金ナノ粒子に電子状態を制御することが、実用的な不均一系金触媒の開発につながると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、金の電子状態をカチオン性に制御するための触媒を開発し、得られた触媒の有用有機反応への応用を検討した。カチオン性金サイトを有する担持金触媒は、ソフトルイス酸触媒として機能することから、均一系金触媒で報告例のあるビニル基交換反応、アルケンの異性化反応をモデル反応として、安定にカチオン性金サイトを有する高活性担持金触媒の開発を行った。

3. 研究の方法

(1) 置換ハイドロキシアパタイト担持金触媒(Au/sHAP)

Pt/TiO₂では、還元雰囲気下で熱処理すると、一部還元されたTiO_{2-x}層がPt粒子表面を覆うSMSIが発現することが一般的に知られているが、金ナノ粒子ではこのようなSMSIは起こらないとされてきた。しかし最近では、ハイドロキシアパタイト(HAP)に固定化した金ナノ粒子触媒では、酸化的雰囲気下で熱処理すると、HAPの薄い層が金ナノ粒子表面を覆う強い金属-担体相互作用(strong metal-support interaction, SMSI)が発現し、SMSI状態にあるHAP上の金ナノ粒子は元の状態よりもカチオン性が高くなることがWangらによって報告されている。SMSIにより金粒子の凝集が抑えられる結果、触媒の安定性、耐久性は向上するものの、ベンジルアルコールの酸化においては、初期活性はSMSI状態にあるものの方が、SMSIでないものよりも低い結果となっている。また、SMSIによって増大した金のカチオン性を積極的に利用した触媒反応の検討はなされていない。

HAPは組成式Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂で表されるが、CaはMgやCe、Srなどの金属イオン、リン酸基や水酸基も他のアニオンに置換可能であり、種々の置換HAPが合成されている。そこで本研究では、CaをSrに置換したSrHAP、一部をMgもしくはCeに置換したMg_{0.1}CaHAPとCe_{0.1}CaHAP、SrHAPの一部をMgもしくはCeに置換したMg_{0.1}SrHAP、Ce_{0.1}SrHAP、SrHAPのリン酸基をバナジン酸(VO₄)₃基で置換したSrVAP、HAPもしくはSrHAPの水酸基をフッ化物イオンで置換したCaFAP、SrFAPを担体として用い、これらにジメチル金アセチルアセトナート錯体を前駆体として用いる固相混合法により金錯体を担持後(Au 1 wt%)、酸素雰囲気下もしくは水素雰囲気下、300℃で2時間加熱処理をすることによりAu(III)をAu(0)に還元した。得られた触媒は、X線回折(XRD)、高角度暗視野散乱走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)観察、COをプローブ分子とする拡散反射赤外分光法(CO-DRIFT)などによりキャラクタリゼーションを行った。

ビニル基交換反応は、ネジロ試験管に安息香酸、金触媒(Au 1 mol%)、酢酸ビニル、攪拌子を入れてフタを閉め、120℃で攪拌することにより行った。反応後、洗浄、濾過により触媒を除去し、ガスクロマトグラフィー(GC)により転化率と収率を求めた。また、アルケンの異性化反応では、ネジロ試験管に3,4-ジアセトキシ-1-ブテン(34DABE)、金触媒(Au 0.25 mol%)、攪拌子を入れてフタを閉め、150℃で5時間攪拌することにより行った。反応後、洗浄、濾過により触媒を除去し、ガスクロマトグラフィー(GC)により転化率と収率を求めた。

(2) 層状複水酸化物を用いた酸化物被覆金ナノ粒子触媒

金属酸化物担体との界面近傍に存在する金原子は、担体との電子的な相互作用により金はδ+性を帯びることが知られている。従って、金ナノ粒子のサイズを小さくして界面を増大させることで、金の電子状態をカチオン性に制御することが可能になる。一方で、金ナノ粒子表面は0価に近い電子状態であると推測される。この金表面の一部を薄い酸化物層で被覆することが出来れば、金ナノ粒子表面に新たに形成される酸化物との界面に存在する金原子をδ+性にシフトす

ると考えられる。

層状複水酸化物(LDH)は、組成式 $[M^{II}_x M^{III}_y(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]$ で表され、二価の金属イオンの一部が三価もしくは四価の金属イオンで置換した複水酸化物である。水酸化物基本層が正電荷を有するため、層間にアニオンをインターカレートした積層構造を取る。LDHは、厚さ1 nm以下の水酸化物基本層のみの単層ナノシートに剥離可能であり、また、空気焼成することで複合酸化物(MMO)へと変換する。SiO₂などの酸性酸化物は、幅広いpH範囲で表面電位は負になることから、正に帯電した単層LDHナノシートを静電吸着によりAu/SiO₂に吸着させた後、空気焼成することでAu/SiO₂表面を被覆したLDHをMMOに変換し、酸化物被覆Au/SiO₂触媒(Au/SiO₂@MMO)を得た(図1)。得られた触媒は、Au/HAPと同様の手法でキャラクタリゼーションを行った。

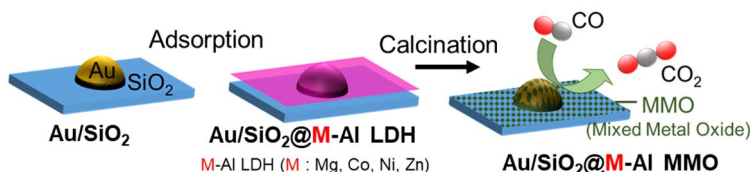


図1. Au/SiO₂@M-AI MMOの触媒イメージ図。

金はその表面でO₂やH₂を解離吸着できないため、CO酸化反応では、金表面がCO吸着サイトとして働く一方で、O₂の活性化は界面近傍の酸化物担体の酸素欠陥サイトが担う。MMOで金表面を被覆することで、新たなAu-MMO界面を形成できれば、CO酸化反応に対する触媒活性が向上すると考えられたので、CO酸化反応により触媒活性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 置換HAP担持金触媒(Au/sHAP)

還元条件を酸素もしくは水素雰囲気下にするすることで、それぞれAu/CaHAP_O₂ (with SMSI)とAu/CaHAP_H₂ (without SMSI)を得た。触媒のキャラクタリゼーションは走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察により行い、高角散乱環状暗視野(HAADF)-STEM観察より金平均粒子径がそれぞれ2.4、2.1 nmと見積もられ、還元ガス雰囲気の違いによる金粒子径の違いは見られなかった。また、SMSIの有無はSTEM観察より、O₂で加熱処理した全てのAu/置換HAP_O₂で金ナノ粒子の一部がHAPによって被覆されていることが確認され、H₂で加熱処理したAu/置換HAP_O₂ではAu/SrVAP以外ではHAPによる被覆は確認されなかった。Au/SrVAP_H₂では一部の金ナノ粒子で被覆されている様子が観察されたが、Au/SrVAP_O₂のほうが被覆されている金ナノ粒子の割合が高かった。また、酸素下で500 °Cまで加熱処理温度を上げると金ナノ粒子全体がHAPで被覆されることを確認した(図2)。

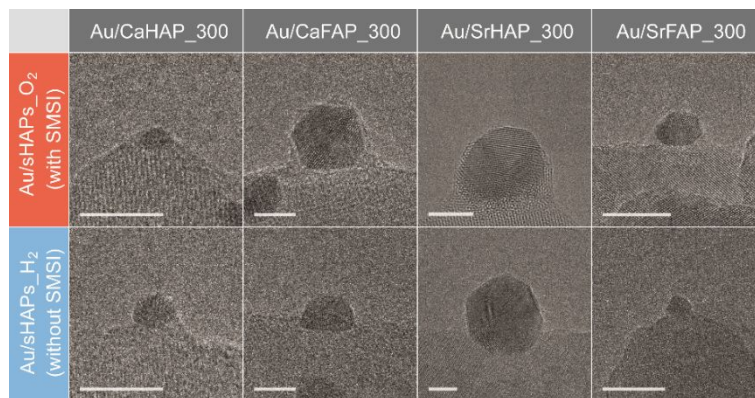


図2. Au/置換HAP_O₂とAu/置換HAP_H₂のSTEM像。スケールバーは全て5 nm。

Au/置換HAPの内、Au/CaFAP、Au/SrVAPでは金平均粒子径が大きくなり、HAP中のリン酸基や水酸基が金ナノ粒子の安定化に寄与していることが示唆された。また、Au/Ce0.1CaHAP、Au/Mg0.1CaHAP、Au/Ce0.1SrHAP、Au/Mg0.1SrHAPのようなMgやCeで一部置換したHAPでは金平均粒子径が直径1.1–1.7 nmと非常に小さな金クラスターとして担持できることを見出した。

また、SMSIの有無での金の電子状態変化はCOをプローブ分子とする拡散反射赤外分光(CO-DRIFT)法によって見積もった。Au/Mg0.1CaHAPのように金粒子径が小さいものほど、金表面に吸着したCOの赤外吸収ピークが高波数側にシフトし、表面金原子がよりカチオン性を帯びていることが示唆された。これは、金粒子が小さくなったことで担体に接している金原子が増えたためと考えられる。また、全てのAu/置換HAPにおいて、酸素下で加熱処理したSMSIありのものの方が、水素化で処理したSMSIのものよりもCOピークが高波数側にシフトし、表面金原子

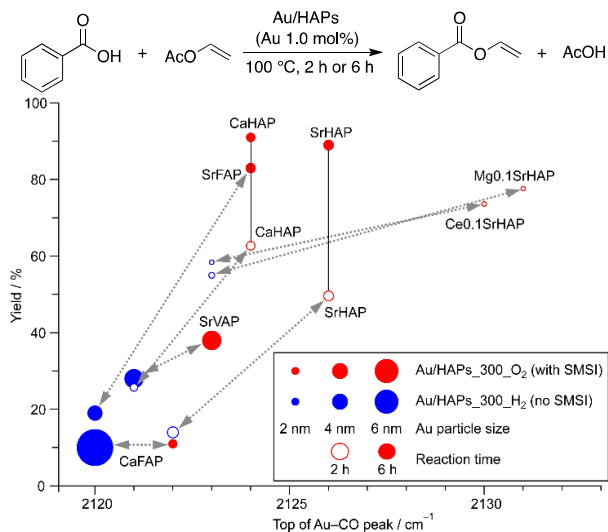


図 3. Au/HAP によるビニル基交換反応の触媒活性と金のカチオン性との関係。

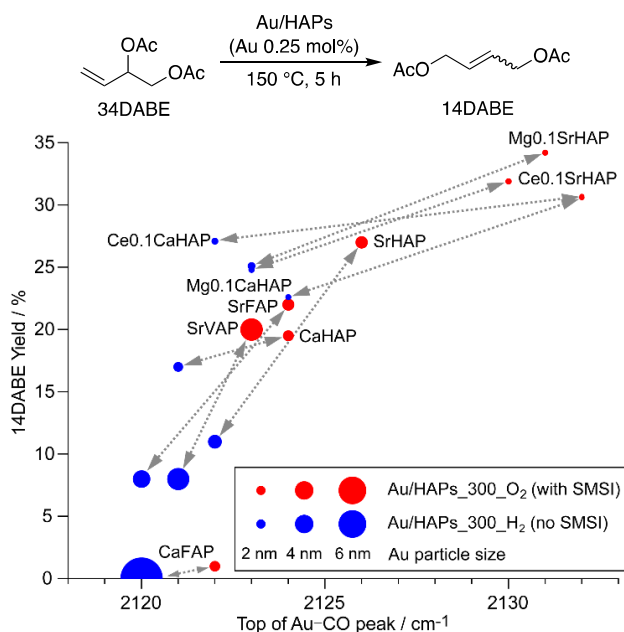


図 4. Au/HAP によるビニル基交換反応の触媒活性と金のカチオン性との関係。

オン性が徐々に向上したことが明らかになった。

以上の通り、触媒反応点となる表面露出金原子が SMSI によって一部被覆されても、SMSI によって金のカチオン性の増大効果が上回った結果、高い触媒活性が発現できたと考えられる。酸素雰囲気下 500 °C で加熱処理して完全に金ナノ粒子が HAP で被覆されると大きく触媒活性が低下したことから、部分的な SMSI の構築が触媒活性の制御に重要であることが示唆された。

(2) 層状複水酸化物を用いた酸化物被覆金ナノ粒子触媒

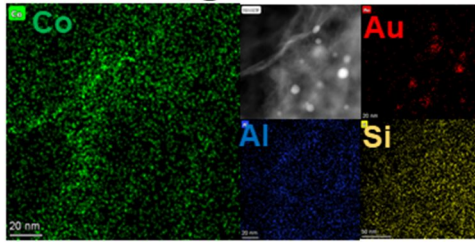
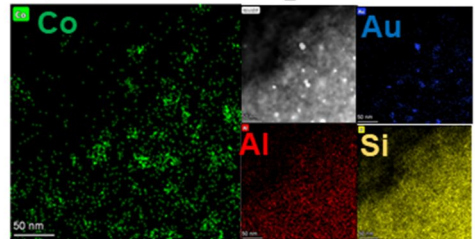
M-Al LDH (M: Mg, Co, Zn, Ni) を既報に従って調製し、ホルムアミド溶液中で単層 LDH ナノシートに剥離した。剥離は動的光散乱(DLS)測定、原子間力顕微鏡(AFM)観察などにより確認した。単層 LDH ナノシート溶液に 1 wt% Au/SiO₂ を加えて攪拌後濾過、乾燥することにより、Au/SiO₂ 表面に LDH ナノシートを吸着させた Au/SiO₂@M-Al LDH を調製した。表面ゼータ電位は、LDH ナノシートでは正、Au/SiO₂ では負であり、Au/SiO₂@M-Al LDH では Au/SiO₂ よりも表面ゼータ電位が正側にシフトしたことから、LDH が吸着したことが示唆された。Co, Al の担持量は誘導結合プラズマ発光(ICP-AES)分析により求めた。また、Au/SiO₂@M-Al LDH を 400 °C で焼成し、LDH を複合酸化物(MMO)に変換した Au/SiO₂@M-Al MMO を得た。比較試料として、Au/SiO₂@M-Al LDH と同量の Co, Al 酸化物を Au/SiO₂ に含浸法で担持した Co-Al/Au/SiO₂ を調製した。

がよりカチオン性を帯びていることが示唆された。

安息香酸のビニル基交換反応で触媒活性を評価したところ、Au/CaHAP_O₂ は Au/HAP_H₂ と金粒子径はほとんど変わらないにもかかわらず、大きく触媒活性が向上した(図 3)。横軸に CO-DRIFT から求めた金表面に吸着 CO ピークの波数、縦軸に安息香酸ビニルの収率を取ると、金のカチオン性が増大するほど(グラフの右側に行くほど)、収率が向上し、また、同じ種類の Au/置換 HAP で金粒子径に大きな違いがなくても、Au/HAP_O₂ の方が Au/HAP_H₂ より収率が高くなった。また、Au/置換 HAP の種類で比べると、より金が小さく担持された(金がよりカチオン性になった)Au/HAP が、より高い触媒活性を示す傾向が見られた。Au/HAP_O₂ は金表面の一部が HAP に覆われ活性サイトが減少しているにもかかわらず、触媒活性が向上したことは、金のカチオン性が向上したことが影響したと考えられる。

Au/置換 HAP を用いて、3,4-DABE の異性化反応でも検討を行った。ビニル基交換反応と同様の結果が得られ、最も金粒子径が小さく、また SMSI により金がカチオン性になった Au/Mg0.1CaHAP、Au/Ce0.1CaHAP、Au/Mg0.1SrHAP、Au/Ce0.1SrHAP で最も高い触媒活性が得られた(図 4)。

Au/Mg0.1SrHAP_O₂ を用いて触媒の再利用試験を行ったところ、5 回の再利用でも触媒活性が低下することなく使用可能であった。更に、Au/Mg0.1SrHAP_H₂ で再利用試験を行ったところ、反応回数とともに徐々に触媒活性が向上した。反応後の触媒の STEM 観察を行うと、5 回反応後の触媒では、HAP が金粒子を被覆している様子が観察された。3,4-DABE 異性化反応は空気下で反応を行ったおり、反応中に存在する空気によって徐々に SMSI が起こり、それによって金のカチ

(a) Au/SiO₂@Co-Al MMO(b) Co-Al/Au/SiO₂

(c)

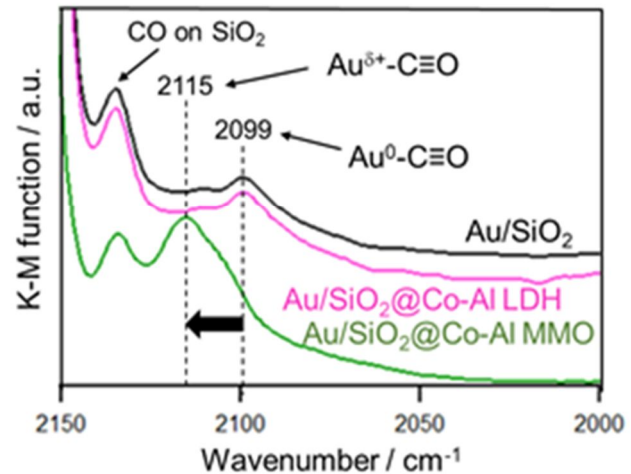


図 5. Au/SiO₂@Co-Al MMO の STEM 元素マッピング像(a)、Co-Al/Au/SiO₂ の STEM 元素マッピング像(b)、CO-DRIFT スペクトル(c)。

Au/SiO₂@M-Al LDH の HAADF-STEM 観察より、LDH、MMO の被覆前後で金粒子径は変化していないことを確認した。元素マッピング像(図 5a)より、LDH 由来の Co と Al は触媒表面上に均一に分散している様子が見られた。一部 Co が多く見られる場所は、LDH ナノシートがよれてしまっている部分と考えられる。比較試料の Co-Al/Au/SiO₂ では、Co がナノ粒子上に偏析している様子が観察され(図 5b)、LDH で被覆した方が均一に Co を担持できることを明らかにした。また、CO-DRIFT 測定の結果、Au/SiO₂ では 0 価金に吸着した CO 吸収ピークが 2099 cm⁻¹ に観測されたのに対し、Au/SiO₂@Co-Al MMO では吸収ピークが高波数シフトし、金のカチオン性が増大していることが示唆された(図 5c)。また、LDH や MMO 被覆後も金に吸着した CO ピークが観測されることから、露出した表面金原子の存在が確認できた。

得られた触媒について、CO 酸化反応で触媒活性評価を行った。Au/SiO₂ では 300 °C でも CO 転化率は 30%程度であったのに対し、Au/SiO₂@Co-Al LDH では、Co-Al LDH が 250 °C 付近で急

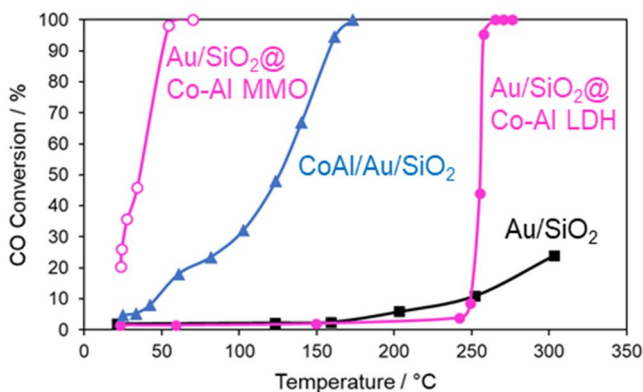


図 6. CO 転化率曲線。1 vol% CO in air, SV 20,000 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹。

激に CO 転化率が上昇した(図 6)。Co-Al LDH から MMO への変換温度が 250 °C 付近であることから、MMO に変換したことで CO 酸化活性が発現したと考えられる。更にこの触媒を室温まで冷却してから CO 酸化を行うと、50% CO 転化率温度が約 40 °C まで大幅に低下した。このことから、CO 酸化に適した Au-Co₃O₄ 界面が金表面に新たに形成したことが示唆された。含浸法で調製した Co-Al/Au/SiO₂ では、50% CO 転化率温度は約 120 °C であり、LDH を前駆体とする酸化物被覆 Au 触媒の有用性が明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 18件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 M. Lin, C. Mochizuki, B. An, Y. Inomata, T. Ishida, M. Haruta, T. Murayama	4. 巻 10
2. 論文標題 Elucidation of Active Sites of Gold Nanoparticles on Acidic Ta2O5 Supports for CO Oxidation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 9328-9335
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c01966	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 Nishigaki Jun-ichi, Ishida Tamao, Honma Tetsuo, Haruta Masatake	4. 巻 8
2. 論文標題 Oxidation of β -Nicotinamide Adenine Dinucleotide (NADH) by Au Cluster and Nanoparticle Catalysts Aiming for Coenzyme Regeneration in Enzymatic Glucose Oxidation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 10413 ~ 10422
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.0c01893	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 Lin Mingyue, Mochizuki Chihiro, An Baoxiang, Honma Tetsuo, Haruta Masatake, Ishida Tamao, Murayama Toru	4. 巻 389
2. 論文標題 Ligand effect of gold colloid in the preparation of Au/Nb2O5 for CO oxidation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Catalysis	6. 最初と最後の頁 9 ~ 18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcat.2020.05.014	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 Lin Mingyue, An Baoxiang, Takei Takashi, Shishido Tetsuya, Ishida Tamao, Haruta Masatake, Murayama Toru	4. 巻 389
2. 論文標題 Features of Nb2O5 as a metal oxide support of Pt and Pd catalysts for selective catalytic oxidation of NH3 with high N2 selectivity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Catalysis	6. 最初と最後の頁 366 ~ 374
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcat.2020.05.040	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 Waheed Ammara, Wang Xianwei, Maeda Nobutaka, Meier Daniel.M., Ishida Tamao, Murayama Toru, Haruta Masatake, Baiker Alfons	4. 巻 148
2. 論文標題 Influence of the support in aqueous phase oxidation of ethanol on gold/metal oxide catalysts studied by ATR-IR spectroscopy under working conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Communications	6. 最初と最後の頁 106183 ~ 106183
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.catcom.2020.106183	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 Rezvani Azita, Abdel-Mageed Ali M., Ishida Tamao, Murayama Toru, Parlinska-Wojtan Magdalena, Behm R. J?rgen	4. 巻 10
2. 論文標題 CO2 Reduction to Methanol on Au/CeO2 Catalysts: Mechanistic Insights from Activation/Deactivation and SSITKA Measurements	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3580 ~ 3594
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b04655	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 Dien Luong Xuan, Truong Quang Duc, Murayama Toru, Chinh Huynh Dang, Taketoshi Ayako, Honma Itaru, Haruta Masatake, Ishida Tamao	4. 巻 603
2. 論文標題 Gold Nanoparticles Supported on Nb2O5 for Low-Temperature CO Oxidation and as Cathode Materials for Li-ion Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 117747 ~ 117747
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2020.117747	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 Takigawa Tomoaki, Yoshida Yuma, Fujimura Takuya, Ishida Tamao, Shimada Tetsuya, Takagi Shinsuke	4. 巻 93
2. 論文標題 Adsorption Behavior of Mono-Cationic Pyridinium Salts on the Clay Surface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1046 ~ 1049
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200100	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 Arai Tatsumi, Tabuchi Masahiro, Sato Yurina, Ishida Tamao, Shimada Tetsuya, Takagi Shinsuke	4. 巻 36
2. 論文標題 Unique Enzyme Activity of Peroxidase on a Clay Nanosheet	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 8384 ~ 8388
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c00607	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 Nishina Haruka, Hoshino Shota, Ohtani Yuta, Ishida Tamao, Shimada Tetsuya, Takagi Shinsuke	4. 巻 22
2. 論文標題 Anisotropic energy transfer in a clay?porphyrin layered system with environment-responsiveness	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 14261 ~ 14267
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP02263B	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 Ohsaki Yutaka, Thomas Arun, Kuttassery Fazalurahman, Mathew Siby, Remello Sebastian Nybin, Shimada Tetsuya, Ishida Tamao, Takagi Shinsuke, Tachibana Hiroshi, Inoue Haruo	4. 巻 401
2. 論文標題 Two-electron oxidation of water to form hydrogen peroxide initiated by one-electron oxidation of Tin (IV)-porphyrins	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 112732 ~ 112732
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2020.112732	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 Sano Keito, Kuttassery Fazalurahman, Shimada Tetsuya, Ishida Tamao, Takagi Shinsuke, Ohtani Bunsho, Yamakata Akira, Honma Tetsuo, Tachibana Hiroshi, Inoue Haruo	4. 巻 12
2. 論文標題 Optically Transparent Colloidal Dispersion of Titania Nanoparticles Storable for Longer than One Year Prepared by Sol/Gel Progressive Hydrolysis/Condensation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 44743 ~ 44753
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c12951	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 Tominaga Shota, Sano Keito, Hirade Yugo, Shimada Tetsuya, Ishida Tamao, Takagi Shinsuke	4. 巻 61
2. 論文標題 Adsorption orientation control of porphyrin on titania-nanosheet	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 152494 ~ 152494
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2020.152494	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. Fujita, T. Ishida, K. Shibamoto, T. Honma, H. Ohashi, T. Murayama, M. Haruta	4. 巻 9
2. 論文標題 CO Oxidation over Au/ZnO: Unprecedented Change of the Reaction Mechanism at Low Temperature Caused by a Different O ₂ Activation Process	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 8364-8372
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b02128	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. Ishida, T. Honma, K. Nakada, H. Murayama, T. Mamba, K. Kume, Y. Izawa, M. Utsunomiya, M. Tokunaga	4. 巻 374
2. 論文標題 Pd-catalyzed decarbonylation of furfural: Elucidation of support effect on Pd size and catalytic activity using in-situ XAFS	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Catal.	6. 最初と最後の頁 320-327
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcat.2019.04.041	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 A. Taketoshi, T. Ishida, T. Murayama, T. Honma, M. Haruta	4. 巻 585
2. 論文標題 Oxidative esterification of aliphatic aldehydes and alcohols with ethanol over gold nanoparticle catalysts in batch and continuous flow reactors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Appl. Catal. A, Gen.	6. 最初と最後の頁 117169
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2019.117169	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. Ishida, T. Murayama, A. Taketoshi, M. Haruta	4. 巻 120
2. 論文標題 Importance of Size and Contact Structure of Gold Nanoparticles for the Genesis of Unique Catalytic Processes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Rev.	6. 最初と最後の頁 464-525
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemrev.9b00551	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 A. Rezvani, A. M. Abdel-Mageed, T. Ishida, T. Murayama, M. Parlinska-Wojtan, R. J. Behm	4. 巻 10
2. 論文標題 CO2 Reduction to Methanol on Au/CeO2 Catalysts: Mechanistic Insights from De-Activation and SSITKA Measurements	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 3580-3594
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b04655	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

[学会発表] 計22件(うち招待講演 1件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 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
2. 発表標題 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 -
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 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
2. 発表標題 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 -
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西垣潤一・石田玉青・本間徹生・春田正毅
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Lin, B. An, T. Takei, T. Shishido, T. Ishida, M. Haruta, T. Murayama
2. 発表標題 Role of acid sites for selective catalytic oxidation of NH ₃ : the case of niobium oxide supported precious metals catalysts
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Lin, B. An, Y. Jikihara, Y. Fukui, T. Nakayama, S. Yasui, T. Takei, T. Shishido, T. Ishida, M. Haruta, T. Murayama
2. 発表標題 Effects of solid acidity of the support on the selective catalytic oxidation of NH ₃ by the niobium oxide supported precious metals catalysts
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ANO Keito・FAZALURAHMAN Kuttassery・OHTANI Bunsho・YAMAKATA Akira・SHIMADA Tetsuya・ISHIDA Tamao・TACHIBANA Hiroshi・INOUE Haruo・TAKAGI Shinsuke
2. 発表標題 Optically transparent dispersion of titanium and tin oxide nanoparticle
3. 学会等名 2020光化学討論会
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 T. Ishida
2 . 発表標題 Anti-inflammatory effect of metal oxide supported Au catalysts
3 . 学会等名 Ausdarc-YTU Symposium on Gold Catalysis 2019 (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 C. Mochizuki, T. Shishido, T. Ishida, H. Masatake, T. Murayama
2 . 発表標題 Effect of the deposition of gold to Nb2O5 for photocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural
3 . 学会等名 The 4th International Symposium on Hydrogen Energy-based Society (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 C. Mochizuki, M. Lin, A. Taketoshi, T. Ishida, M. Haruta, T. Murayama
2 . 発表標題 Effects of the size of nanoparticulate gold and their support on selective oxidation of furfural to furoic acid
3 . 学会等名 The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 J.-i. Nishigaki, T. Ishida, M. Haruta
2 . 発表標題 Mutual Redox Conversion of NAD ⁺ and NADH by Gold Catalysts
3 . 学会等名 The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 望月ちひろ・竹歳絢子・石田玉青・春田正毅・村山徹
2. 発表標題 フルフルール選択的酸化反応における担持金ナノ粒子触媒の担体・サイズ効果
3. 学会等名 第62回石油学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田玉青・袖永竜生・Y. Gangarajura・竹歳絢子・村山徹・春田正毅
2. 発表標題 強い金属 担体相互作用をもつハイドロキシアパタイト担持金ナノ粒子触媒によるビニル基交換反応
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹歳絢子・Y. Gangarajura・袖永竜生・村山徹・J. Wang・春田正毅・石田玉青
2. 発表標題 ハイドロキシアパタイト担持金ナノ粒子触媒による脂肪酸アルデヒドの酸化的エステル化：カチオンおよびアニオン置換効果
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田隆史・石田玉青・芝本幸平・本間徹生・大橋弘範・村山徹・春田正毅
2. 発表標題 酸化亜鉛に担持した金ナノ粒子触媒によるCO酸化-低温における酸素の活性化過程の変化-
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西垣潤一・石田玉青・春田正毅
2. 発表標題 金クラスターおよび金合金クラスター触媒による補酵素NAD+の還元反応
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 望月ちひろ・宍戸哲也・石田玉青・春田正毅・村山徹
2. 発表標題 Au/Nb2O5による5-ヒドロキシメチルフルフラールの選択的光酸化
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 望月ちひろ・M. Lin・竹歳絢子・石田玉青・中嶋清隆・春田正毅・村山徹
2. 発表標題 担持金ナノ粒子触媒における金ナノ粒子の電子状態がフルフラール酸化反応に与える影響
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 蔡騰輝・貝沼修弥・高久遼介・村山美乃・小林康浩・石田玉青・大橋弘範
2. 発表標題 XAFSと ¹⁹⁷ Au Mossbauer分光法を用いた活性炭担持金触媒中の金の状態分析
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安渡佳典・林亮秀・川上貴資・山中秀介・石田玉青・徳永信・奥村光隆
2. 発表標題 Au-Ni触媒のヘテロ接合効果に関する理論的研究
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 望月ちひろ・宍戸哲也・春田正毅・石田玉青・村山徹
2. 発表標題 17.酸化ニオブによる5-ヒドロキシメチルフルフラールの選択的光酸化における金ナノ粒子担持効果
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 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
2. 発表標題 強い金属 担体相互作用(SMSI)を利用した置換ヒ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
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 望月ちひろ・林明月・竹歳絢子・石田玉青・宍戸哲也・中嶋清隆・春田正毅・村山徹
2. 発表標題 担持金ナノ粒子触媒を用いたフルフラール酸化反応における担体が与える影響と金粒子サイズの効果
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 T. Ishida, A. Taketoshi, M. Haruta	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 314
3. 書名 Nanoparticles in Catalysis, Topics in Organometallic Chemistry	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 正極活物質，リチウムイオン電池用正極及び，リチウムイオン電池	発明者 村山徹・石田玉青・ ルーン スオン ディ エン・春田正毅	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-082603	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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