

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本－中国共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「二次元ナノシートを基材に用いた環境触媒の開発」
2. 研究期間：令和元年 4 月～令和 4 年 3 月
3. 主な参加研究者名：

日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	伊田進太郎	教授	熊本大学 産業ナノマテリアル研究所	研究総括
研究参加者	栗屋恵介	特任助教	熊本大学 産業ナノマテリアル研究所	触媒評価
研究参加者	徐鉅威	特任助教	熊本大学 産業ナノマテリアル研究所	触媒評価
研究参加者	石原達己	教授	九州大学 大学院工学研究院	触媒開発
研究期間中の全参加研究者数			4 名	

相手側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	張玲霞	教授	中国科学院上海シリケート研究所	研究総括
主たる共同研究者	郭利民	教授	華中科学技術大学	触媒開発
主たる共同研究者	董晓平	教授	浙江理工大学	触媒評価
研究期間中の全参加研究者数			3 名	

4. 国際共同研究の概要

中国は急速な発展を遂げているが、産業活動で排出される有害物質の無害化技術の開発はそのスピードよりも遅く、労働環境問題が顕在化しつつある。特に、塗装、印刷工場等から放出される揮発性有機物質は濃度が低く体積が大きいいため、既存の凝縮回収・触媒燃焼術では安価かつ低温で高速に処理できない課題がある。その解決には、触媒性能の向上と貴金属フリー化が求められており、これを実現できる新しい多孔性触媒の開発が必要である。これらの課題に対し、本研究ではナノシートを基材に用いて低濃度揮発性有機物質を低温で高速・無害化する二酸化炭素排出を抑えた触媒技術の開発を実施した。日本側は

新規なナノシート開発、実反応機構の解析、理想的な触媒構造の設計を行い、中国側は貴金属フリー触媒や多孔質構造触媒の開発を実施した。具体的には、中国側は得意とする貴金属フリーの酸化物ナノシートやグラファイト炭素窒化物合成技術を用いて、ホルムアルデヒドやベンゼン系の揮発性有機物質分解の触媒や二酸化炭素有効利用触媒の開発を行い、日本側は、ナノシート触媒を用いて貴金属フリーのトルエン熱分解触媒や光照射による揮発性有機化合物の分解も併用するために、可視光応答性のナノシート光触媒の開発を実施した。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

トルエンなどの VOCs の除去技術としては、直接加熱、触媒燃焼、吸着除去、光触媒的酸化などが挙げられるが、特に触媒燃焼法は他の手法と比較してエネルギー消費量が低く、かつ CO₂ への完全酸化が起こり易いという利点がある。VOCs 分解触媒としては、白金やパラジウムといった貴金属をアルミナやゼオライト表面に担持したものが広く用いられるものの、高騰する貴金属価格を鑑みると、将来的には貴金属フリーな触媒に代替していく必要がある。そこで、価格・活性の両面において優れる遷移金属酸化物が多く研究され、中でも酸化マンガンは高い酸化還元能力および多様な結晶構造を有するとして最も注目されている。国際共同研究の主な成果として、VOC の一種であるトルエンの熱分解触媒の開発結果を紹介する。本研究では、 γ 型、 δ 型、 ϵ 型の酸化マンガン(MnO₂)を作製し、トルエン分解反応に対する触媒活性を比較した。その結果、最も活性が高かったのは δ -MnO₂ であり、195°C でトルエンを分解できることが明らかとなった。 δ -MnO₂ は高湿度下の使用にも耐え得ることが分かった。さらに、温度を 195 °C に保持し、12 h 連続でトルエン触媒反応試験を実施したが、転化率に大きな減少は見られなかった。

その他、酸化マンガンコバルトナノシートを基材とした揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOCs) 分解触媒の開発を実施した。具体的には、カリウムマンガンコバルトアルミニウム酸化物層状結晶を単層剥離して得た酸化マンガンコバルトナノシート (MnCoO) を各種遷移金属イオン (Mn²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺) と共に再積層し、トルエン分解反応に対する触媒活性を調査した。塩基性溶液処理により、層状結晶中のアルミニウムサイト (AlO_x) を溶出させることで、厚さ 0.8 nm のナノシート格子内に数 nm オーダーのナノ細孔を形成することに成功した。粉末 XRD パターンより、同再積層体の構造は 400 °C まで安定であり、一般的なトルエン分解温度下において十分に安定であることが分かった。各再積層体の 50%トルエン転化温度 (T₅₀) を比較したところ、Cu²⁺再積層体 (Cu²⁺/MnCoO) で最低値の 217 °C を記録した。この値は剥離処理前の層状結晶の T₅₀ 値は 450 °C (カリウム型) および 235 °C (プロトン型) よりも低く、ナノシート化することで触媒活性が向上することを確認した。また、触媒管温度を 240 °C に固定し (T₉₀)、Cu²⁺/MnCoO のトルエン分解触媒活性を連続的に評価したところ、5 日間以上においてトルエン転化率に大きな低下はみられなかった (86-94%)。さらに、Cu²⁺/MnCoO の触媒活性について、H₂-TPR, O₂-TPD, XPS を用いて議論した。各測定の結果より、Cu²⁺/MnCoO が高い酸化還元性および多量の酸素欠陥を有することが示唆され、高いトルエン分解活性に寄与してい

るものと考えた。このように、貴金属フリーで VOCs を分解する触媒を開発した。

5-2 国際共同研究による相乗効果

本プロジェクトには研究者だけでなく、日本、中国の学生も参画し研究を推進した。中国側の研究者が所属する大学から 2 名の学生が日本の研究者が所属する大学の博士後期課程に入学する研究者交流が実現した。これは両国の研究者からインパクトが高い成果が得られたことによる相乗効果であり、今後もこのような相乗効果を活かすことで、研究国際ネットワークがより強化されると期待される。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

国内の家電メーカーが本研究成果に関して興味を示し、共同研究がスタートしている。このように開発した触媒は、社会実装を見据えた点からも波及効果がある。今後はさらなる低温化が実現できれば、VOC を無害化できる空気清浄フィルターの開発等に繋がる可能性も見えてきた。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
Japan – China Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「Development of environmental catalysis using two-dimensional nanosheet」
2. Research period : April 2019 ~ March 2022
3. Main participants :

Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Shintaro Ida	Prof.	Kumamoto University	Research Supervisor
Collaborator	Tatsumi Ishihara	Prof.	Kyushu University	Experiment
Collaborator	Keisuke Awaya	Dr.	Kumamoto University	Experiment
Collaborator	Chu Wei, HSU	Dr.	Kumamoto University	Experiment
Total number of participants throughout the research period:				4

Partner-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Lingxia Zhang	Prof.	State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure	Research Supervisor
Co-PI	Limin Guo	Prof.	Huazhong University of Science and Technology	Experiment
Co-PI	Xiaoping Dong	Prof.	Zhejiang Sci-Tech University	Experiment
Total number of participants throughout the research period:				3

4. Summary of the international joint research

Although China is developing rapidly, the development of detoxification technology for harmful substances emitted from industrial activities is slower than that, and labor environment problems are becoming apparent. In particular, volatile organic substances discharged from painting factories and printing factories have a low concentration and a large amount, so there is a problem that existing condensation recovery and catalyst combustion technologies

cannot be used at low cost and high speed. In order to solve this problem, it is necessary to improve the catalyst performance and make it free of precious metals, and it is necessary to develop a new porous catalyst that can realize this. To address these issues, in this research, we have developed a catalyst technology that suppresses carbon dioxide emissions by detoxifying low-concentration volatile organic compounds at high speed and low temperature using nanosheets as raw materials. The Japanese side developed a new nanosheet, analyzed the actual reaction mechanism, designed an ideal catalyst structure, and the Chinese side developed a catalyst containing no precious metal and a catalyst with a porous structure. Specifically, we have developed catalysts that decompose formaldehyde and benzene-based volatile organic substances and catalysts that make effective use of carbon dioxide, using oxide nanosheets that do not contain precious metals and graphite carbon nitride synthesis technology, which the Chinese side is good at. It is. The Japanese side has developed a visible light responsive nanosheet photocatalyst to decompose volatile organic compounds by light irradiation in combination with a noble metal-free toluene thermal decomposition catalyst using nanosheet catalysts.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

Techniques for removing VOCs such as toluene include direct heating, catalytic combustion, adsorption removal, photocatalytic oxidation, etc. In particular, the catalytic combustion method has the advantage of lower energy consumption than other methods. As VOCs decomposition catalysts, those in which precious metals such as platinum and palladium are supported on the surface of alumina and zeolite are widely used, but considering the rising price of precious metals, it is necessary to replace them with precious metal-free catalysts in the future. Therefore, many transition metal oxides, which are excellent in terms of both price and activity, have been studied, and manganese oxide has attracted the most attention because of its high redox ability and various crystal structures. As a major result of international joint research, we will introduce the development results of a pyrolysis catalyst for toluene, which is a type of VOC. In this study, γ -type, δ -type, and ϵ -type manganese oxide (MnO_2) were prepared and their catalytic activities for the toluene decomposition reaction were compared. As a result, it was clarified that δ - MnO_2 , which had the highest activity, could decompose toluene at 195 °C. It was found that δ - MnO_2 can withstand use under high humidity. Furthermore, the toluene-catalyzed reaction test was carried out continuously for 12 h while keeping the temperature at 195 °C, but no significant decrease in the conversion rate was observed. And we also developed a noble-metal-free VOCs combustion catalyst based on manganese cobalt oxide (MnCoO) nanosheet. A layered potassium manganese cobalt aluminum oxide was delaminated into monolayer manganese cobalt oxide nanosheets and then the nanosheet was restacked with transition metal cations such as Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , and Cu^{2+} . The layered potassium manganese cobalt aluminum oxide was added into basic solutions to dissolve AlO_x sites and to form nanopores in the monolayer manganese cobalt oxide nanosheet, which the thickness was around 0.8 nm. The powder XRD pattern of $\text{Cu}^{2+}/\text{MnCoO}$

confirmed that the restacked structure was thermally stable below 400 °C, which was high enough for toluene combustion reaction. The 50%-toluene conversion temperature (T_{50}) of $\text{Cu}^{2+}/\text{MnCoO}$ recorded the lowest value of 217 °C of all restacked samples. The T_{50} value of $\text{Cu}^{2+}/\text{MnCoO}$ was lower than that of the layered crystals without delamination process (450 °C for K^+ phase and 235°C for H^+ phase). When the long-term durability test for $\text{Cu}^{2+}/\text{MnCoO}$ was performed at 240 °C (T_{90}), no significant decrease was observed for the toluene conversion (86-94%) over 5 days. Additionally, H_2 -TPR, O_2 -TPD, XPS was employed for further discussion on the catalytic activity of $\text{Cu}^{2+}/\text{MnCoO}$. The results indicated that the $\text{Cu}^{2+}/\text{MnCoO}$ possessed high reducibility and large amount of oxygen vacancy, which contributed to its high catalytic activity.

5-2 Synergistic effects of the joint research

Not only researchers but also Japanese and Chinese students participated in this project and promoted their research. Researcher exchanges have been realized in which two students from the university to which the Chinese researchers belong are enrolled in the doctoral program at the university to which the Japanese researchers belong. This is a synergistic effect of the impactful results obtained from researchers in both countries, and it is expected that the international research network will be further strengthened by utilizing this synergistic effect in the future.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

Domestic home appliance manufacturers are interested in the results of this research and have started joint research. In the future, it has become clear that if even lower temperatures can be achieved, it may lead to the development of air purification filters that can detoxify VOCs.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文 (相手側研究チームとの共著論文) 発表件数 : 計 8 件

・査読有り : 発表件数 : 計 8 件

- 1 Awaya, K., Koyanagi, Y., Hatakeyama, K., Ohyama, J., Guo, L., Masui, T., Ida, S. Catalytic Toluene Combustion over Metastable Layered Manganese Cobalt Oxide Nanosheet Catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 60 (47), pp. 16930-16938, 2021.
- 2 Li, R., Zhang, L., Zhu, S., Fu, S., Dong, X., Ida, S., Zhang, L., Guo, L., Layered δ -MnO₂ as an active catalyst for toluene catalytic combustion, *Applied Catalysis A: General*, 602, 117715, 2020.
- 3 Li, L., Yang, B., Gao, B., Wang, Y., Zhang, L., Ishihara, T., Qi, W., Guo, L. CO₂ hydrogenation selectivity shift over In-Co binary oxides catalysts: Catalytic mechanism and structure-property relationship, *Chinese Journal of Catalysis*, 43 (3), pp. 862-876 (2022).
- 4 Wang, Y., Wu, J., Wang, G., Yang, D., Ishihara, T., Guo, L. Oxygen vacancy engineering in Fe doped akhtenskite-type MnO₂ for low-temperature toluene oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 285, art. no. 119873 (2021).
- 5 Wang, Y., Liu, K., Wu, J., Hu, Z., Huang, L., Zhou, J., Ishihara, T., Guo, L. Unveiling the Effects of Alkali Metal Ions Intercalated in Layered MnO₂ for Formaldehyde Catalytic Oxidation, *ACS Catalysis*, 10 (17), pp. 10021-10031 (2020).
- 6 Huang, S., Deng, W., Zhang, L., Yang, D., Gao, Q., Tian, Z., Guo, L., Ishihara, T. Adsorptive properties in toluene removal over hierarchical zeolites, Microporous and Mesoporous Materials, 302, art. no. 110204 (2020).
- 7 Yang, D., Fu, S., Huang, S., Deng, W., Wang, Y., Guo, L., Ishihara, T. The preparation of hierarchical Pt/ZSM-5 catalysts and their performance for toluene catalytic combustion, *Microporous and Mesoporous Materials*, 296, art. no. 109802 (2020).
8. Li, S., Guo, L., Ishihara, T. Hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/AlCeO catalyst, *Catalysis Today*, 339, pp. 352-361 (2020).

・査読無し : 発表件数 : 計 0 件

*原著論文 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文) : 発表件数 : 計 2 件

・査読有り : 発表件数 : 計 2 件

1. Hsu, C.-W., Awaya, K., Tsushida, M., Sato, T., Koinuma, M., Ida, S. Preparation of Ta₃N₅ Nanosheet by Nitridation of Monolayer Tantalum Oxide Nanosheet, *ChemistrySelect*, 5 (43), pp. 13761-13765. 2020.
2. Hsu, C.-W., Ideta, T., Awaya, K., Tsushida, M., Sato, T., Yanagisawa, K.-I., Kimoto, K., Hatakeyama, K., Koinuma, M., Ida, S. Preparation of Multifunctional Metal Oxynitride 2D Crystals and Oriented Transparent Free-Standing Oxynitride Films, *Chemistry of Materials*, 33 (15), pp. 6068-6077 (2021).

・査読無し：発表件数：計 0 件
該当なし

*その他の著作物（相手側研究チームとの共著総説、書籍など）：発表件数：計 0 件
該当なし

*その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）：発表件数：計 0 件
該当なし

2. 学会発表

*口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 0 件（うち招待講演：0 件）

*口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 6 件（うち招待講演：4 件）

*ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 0 件

*ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 0 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

1. “2021 International Symposium on Catalysis for Renewable Energy and Air Pollution Control-Virtual Symposium”、主催者：郭利民、伊田進太郎、張玲霞、Web 開催、2021/11/12、参加人数 60 名程度

2. “中日青少年科学技術交流プログラム（さくらサイエンスプログラム—日本学術振興会(JSPS)主催)”、日本、北九州/福岡、主催者：郭利民、石原達己、2020 年 1 月 15—21 日（ポスドク（博士研究員）、博士後期課程、博士前期課程、学部生共 10 名）

3. “日中環境触媒シンポジウム”（日本学術振興会（JSPS）北京代表処主催）、中国武漢、2019 年 6 月 24 日 主催者：郭利民、伊田進太郎、Web 開催、2019/6/24、参加人数 60 名程度

4. 研究交流の実績（主要な実績）

【研究打ち合わせ】

- ・ 2019 年 7 月 3—9 日 中国側の研究者が来日し、対面でミーティングを実施した。
- ・ 研究打ち合わせメールベースで実施し成果論文の内容を議論した。3 件/年

【研究者の派遣、受入】

- 2019年6月～7月：中国から学生1名（張雨婷）が、1ヶ月日本側研究機関に留学し、ナノシート合成技術を習得した。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：0件

6. 受賞・新聞報道等

該当なし。

7. その他

該当なし。