

先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム) 実施状況報告書(平成 23 年度)

本様式の内容は一般に公表されます

| | |
|----------------|-------------------------------------|
| 研究課題名 | 低炭素社会基盤構築に資するイノベティブ物質変換 |
| 研究機関・ 部局・職名 | 分子科学研究所・ 物質分子科学研究領域 電子構造研究部門・准教授 |
| 氏名 | 唯 美津木 |

1. 当該年度の研究目的

本研究においては、酸化物固体表面を媒体として新しい固定化金属錯体触媒や金属ナノ構造触媒を分子レベルで構築し、XAFS, 赤外分光, ラマン分光などの様々なその場 (in-situ) 表面構造解析手法を使って、それらの表面触媒活性構造とそのダイナミックな触媒構造の変化を捉え、触媒自身の構造速度論を明らかにすることを通じて、様々な有用反応に資する固体触媒表面の創出と理解を目的としている。平成 23 年度は、Mn や Ru、Ir などの多核金属クラスターの表面固定化による固定化金属クラスター、Ce 系複合酸化物を担体とした金属触媒、表面モレキュラーインプリンティング触媒表面の創製を重点的に実施し、また in-situ 放射光 XAFS 等の表面構造解析方法を用いて、固体触媒表面の触媒活性構造の詳細を明らかにすることを目的とした。

2. 研究の実施状況

平成 23 年度は、以下の研究を並行して推進した。

(1) 金属錯体・クラスターの表面固定化による触媒創製

Mn、Ru、Ir 等のクラスターを酸化物表面に固定化し、IR、ラマン分光、固体 NMR、XRF、ICP、XPS、TEM、XAFS 等の構造解析法を用いて、固定化金属クラスターの局所配位構造や担体表面との結合を明らかにした。Mn 4 核オキソクラスターは、シリカ表面に 4 核構造を保ったまま固定化できることを見出し、エポキシ化反応への展開を検討した。また、Ru 3 核クラスターの K-アルミナ表面への固定化では、担持量に応じたナノクラスター構造とニトリル水素化触媒活性の相関を明らかにした。

(2) Ce 系複合酸化物を用いた新しい金属ナノ触媒の調製とその触媒特性の解明

Ce を含む複合酸化物に Ni 等の金属を担持し、Ce のレドックス特性を利用した担持金属ナノ触媒の調製とメタンリフォーミング反応特性の解明を行った。XAFS、TPD 等の構造解析、触媒反応実験を通じて、触媒活性構造、複合酸化物の役割、触媒活性との相関を明らかにした。継続して、調製した触媒系を別の反応系に展開している。

(3) バイメタル金属錯体を用いた新しい表面モレキュラーインプリンティング触媒設計

Ru と Pd の 2 つの金属錯体を連結し、目的合成物に類似した構造を有する配位子を合成し、その配位子で架橋された Ru-Pd 錯体の表面モレキュラーインプリンティング触媒の設計を行った。配位子合成、バイメタル錯体の固定化を行い、表面マトリックスの積層方法と反応活性、選択性の向上を検討している。

(4) In-situ 時間・空間分解 XAFS 法を用いた触媒構造解析

時間分解 XAFS 測定と相補的な情報を与える in-situ 時間分解ラマン分光装置の立ち上げを行った。また、Ce 系複合酸化物担持 Pt, Ni 触媒粒子1粒の構造の違いを捉える顕微 XAFS 測定も行った。

3. 研究発表等

| | |
|------------------------|--|
| <p>雑誌論文 計 10 件</p> | <p>(掲載済み一査読有り) 計 5 件</p> <p>(1) M. Tada, N. Ishiguro, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, S. Nagamatsu, S. Ohkoshi, and Y. Iwasawa, “μ-XAFS of A Single Particle of A Practical NiO_x/Ce₂Zr₂O_y Catalyst”, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 13, 14910–14913 (2011). [Front Cover of Issue 33]</p> <p>(2) Y. Uemura, Y. Inada, K. K. Bando, T. Sasaki, N. Kamiuchi, K. Eguchi, A. Yagishita, M. Nomura, M. Tada, and Y. Iwasawa, “<i>In situ</i> Time-Resolved XAFS Study on the Structural Transformation and Phase Separation of Pt₃Sn and PtSn Alloy Nanoparticles on Carbon in the Oxidation Process”, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 13, 15833–15844 (2011).</p> <p>(3) S. Muratsugu, K. Sodeyama, F. Kitamura, S. Tsukada, M. Tada, S. Tsuneyuki, and H. Nishihara, “Normal and Inverted Redox Potentials and Structural Changes Tuned by Medium Effects in [M₂Mo(η^5-C₅Me₅)₂(S₂C₆H₄)₂(CO)₂] (M: Co, Rh)”, <i>Chem. Sci.</i> 2, 1960–1968 (2011).</p> <p>(4) Y. Yang, Z. Weng, S. Muratsugu, N. Ishiguro, S. Ohkoshi, and M. Tada, “Preparation and Catalytic Performances of a Molecularly Imprinted Ru-Complex Catalyst with an NH₂ Binding Site on a SiO₂ Surface”, <i>Chem. Eur. J.</i> 18, 1142–1153 (2012).</p> <p>(5) N. Maity, C. Wattanakit, S. Muratsugu, N. Ishiguro, Y. Yang, S. Ohkoshi, and M. Tada, “Sulfoxidation on a SiO₂-supported Ru Complex Using O₂/Aldehyde System”, <i>Dalton Trans.</i> 41, 4558–4565 (2012).</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計 4 件</p> <p>(1) 唯美津木, “表面固定化金属錯体を利用したモレキュラーインプリンティング触媒”, <i>化学工業</i> 62-6, 28–34 (2011).</p> <p>(2) 唯美津木, “クラスター触媒”, <i>表面技術</i> 62-10, 491–495 (2011).</p> <p>(3) 唯美津木, “触媒”一粒”の構造を捉える!? –極細 X 線ビームが解き明かす触媒の謎”, <i>化学</i> 66, 33–36 (2011).</p> <p>(4) 唯美津木, “X 線マイクロビームを用いた触媒粒子の顕微 XAFS 構造解析”, <i>SPring-8 利用者情報</i>, Vol. 16, No.4, 2011 年 11 月, p. 81–84.</p> <p>(未掲載) 計 1 件</p> <p>(1) S. Zhang, S. Muratsugu, N. Ishiguro, S. Ohkoshi, and M. Tada, “Perovskite NaCeTi₂O₆-Supported Ni Catalysts for CH₄ Steam Reforming”, <i>ChemCatChem</i>, accepted.</p> |
| <p>会議発表 計 21 件</p> | <p>専門家向け 計 21 件 [招待講演]</p> <p>(1) 唯美津木, “エックス線吸収微細構造法で探る固体触媒の化学変化”, 第 5 回分子科学シンポジウム, 岡崎, 2011 年 6 月 28–29 日.</p> <p>(2) M. Tada, “CH₄ Activation and In-situ Space-resolved XAFS Analysis of Ni-supported Ce₂Zr₂O_x Solid-solution Catalysts”, Japan-Korea Molecular Science Symposium, Pusang, July 5–8, 2011.</p> |

- (3) M. Tada, "In-situ XAFS Study for Heterogeneous Catalysts", 2011 Gordon Conference on X-Ray Science, Colby College in Waterville, ME, US, August 7-12, 2011.
- (4) M. Tada, "Design of Molecularly Imprinted Metal-Complex Catalysts for Selective Catalysis" EuropaCat X, Glasgow, UK, Aug. 28-Sep. 2, 2011 (Keynote Lecture).
- (5) M. Tada, "Time/Space-Resolved XAFS Characterization of Heterogeneous Catalysts", 15th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Berlin, Germany, Sep. 11-16, 2011 (Keynote Lecture).
- (6) M. Tada, "Preparation and Catalysis of Oxide-Supported Metal Complexes", 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry, New Delhi, India, Oct. 17-20, 2011.
- (7) 唯美津木, "In-situ 時間・空間分解 XAFS による触媒構造解析", 第 7 回日本表面化学会放射光表面科学部会・SPRING-8 利用者懇談会顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム, 大阪, 2011 年 11 月 25-26 日.
- (8) M. Tada, "Advanced Design of Heterogeneous Catalyst Surfaces", Germany-Japan Round Table - From the early universe to the evolution of life -, Heidelberg, Germany, Dec. 1-3, 2011.
- (9) 唯美津木, "触媒開発戦略と放射光ナノアプリケーション", 第 5 回放射光連携ワークショップ-SPRING-8 のナノアプリケーションが拓くイノベーション-, 東京, 2012 年 2 月 23 日.
- [一般講演]
- (10) L. Wang, M. Tada, S. Malwadkar, T. Sasaki, S. Nagamatsu, and Y. Iwasawa, "Direct Phenol Synthesis from Benzene on Re-M (M: Pt, Pd, Ir, etc.)/Zeolite Catalysts: Active Structures and Catalytic Property", 第 63 回コロイドおよび界面化学討論会, 京都, 2011 年 9 月 7-9 日.
- (11) S. Muratsugu, Z. Weng, N. Ishiguro, and M. Tada, "Preparation and Selective Catalytic Behavior of Molecularly Imprinted Ru Catalysts on a SiO₂ Surface Acting in Water Media", International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Berlin, Germany, Sep. 11-16, 2011.
- (12) 邨次智, 翁志換, 唯美津木, "表面を媒体とした新しい Mn クラスタ-選択酸化触媒の創出", 第 61 回錯体化学討論会, 岡山, 2011 年 9 月 17-19 日.
- (13) "Ru₃ 核クラスタ-固定化触媒を用いたニトリル類の水素化反応"
王飛, 石黒志, 邨次智, 唯美津木, 第 61 回錯体化学討論会, 岡山, 2011 年 9 月 17-19 日.
- (14) 王林勝, 唯美津木, マルワドカルサチン, 佐々木岳彦, 永松伸一, "Re-Pt/ゼオライト触媒を用いたベンゼンからのフェノール直接合成: 活性構造と触媒特性", 岩澤康裕, 第 108 回触媒討論会, 北見, 2011 年 9 月 20-22 日.
- (15) N. Maity, C. Wattanakit, S. Muratsugu, N. Ishiguro, S. Ohkoshi, and M. Tada, "Sulfide Oxidation Performances using O₂/Aldehyde Systems on SiO₂-Supported Ru-Complex Catalysts", 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry, New Delhi, India, Oct. 17-20, 2011.
- (16) 石黒志, 宇留賀朋哉, 谷田肇, 寺田靖子, 大越慎一, 唯美津木, "走査型顕微 XAFS 法による Ni 担持セリア-ジルコニア酸化物固溶体触媒粒子構造解析", 第 47 回 X 線分析討論会, 福岡, 2011 年 10 月 28-29 日.
- (17) S. Zhang, S. Muratsugu, N. Ishiguro, M. Tada, "Steam Reforming of Methane on Ni-loaded Perovskite NaCeTi₂O₆", International Symposium and the Third Iwasawa Conference on Catalysis and Surface Science for Efficient Utilization of Carbon Resources and Related Topics, Xiamen, Dec. 2-5, 2011.
- (18) 邨次智, 翁志換, 唯美津木, "表面マトリックスで保護された酸化物表面固定化 Mn クラスタ-触媒の調製とそのエポキシ化反応特性", 第 92 回日本化学会春季年会, 東京, 2012 年 3 月 25-28 日.

様式19 別紙1

| | |
|----------------------------------|--|
| | <p>(19) 王飛, 邨次智, 石黒志, 唯美津木, “Ru クラスタ固定化触媒を用いたニトリル類の水素化反応特性”, 第 92 回日本化学会春季年会, 東京, 2012 年 3 月 25-28 日.</p> <p>(20) 張勝紅, 石黒志, 邨次智, 唯美津木, “Ni/NaCeTi₂O₆を用いた CH₄スチームリフォーミング”, 第 92 回日本化学会春季年会, 東京, 2012 年 3 月 25-28 日.</p> <p>(21) 王林勝, 唯美津木, 佐々木岳彦, 永松伸一, 岩澤康裕, “Re-Pt クラスタ/ゼオライト触媒を用いたベンゼンと水からのフェノール合成”, 第 92 回日本化学会春季年会, 東京, 2012 年 3 月 25-28 日.</p> <p>一般向け 計 0 件</p> |
| <p>図書 計 1 件</p> | <p>(一般向け) 唯美津木, 第8章「安全・環境を支える放射光」, 放射光が解き明かす驚異のナノ世界, 講談社ブルーバックス, p.241-243 (2011).</p> |
| <p>産業財産権 出願・取得状況 計0件</p> | <p>(取得済み) 計0件 (出願中) 計0件</p> |
| <p>Webページ (URL)</p> | <p>http://groups.ims.ac.jp/organization/tada_g/index.html</p> |
| <p>国民との科学・技術対話の実施状況</p> | <p>平成24年1月17日に、愛知県岡崎市立六ツ美中学校1年生に、出前授業を実施した。 標題:「魔法の物質「触媒(しょくばい)」ってなんだろう?」, 参加者数: 中学1年生31名 内容: 様々な化合物を作り出す反応の手助けをする触媒の性質を講義し、またその一例としてグリーンプロセスに使われる触媒や排ガス浄化触媒、燃料電池の触媒などについて、実物を紹介しながら学習してもらいました。 http://www.ims.ac.jp/topics/2011/120201.html</p> |
| <p>新聞・一般雑誌等掲載 計 3 件</p> | <p>(1) 平成 23 年 6 月 10 日 化学工業日報 (4 面) 掲載 “触媒「1 粒」の構造解析 NINS など活性の詳細理解に道” (2) 平成 23 年 6 月 17 日 科学新聞 (1 面) 掲載 “メタンから水素作る触媒”1 粒”の構造 極細 X 線ビームで捉える 分子研グループが世界初” (3) 平成 23 年 6 月 東進教育情報 Express, TOSHIN TIMES 紹介 “憧れの職業を追え! 研究者編”</p> |
| <p>その他</p> | |

4. その他特記事項

実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

| | ①交付決定額 | ②既受領額 (前年度迄の 累計) | ③当該年度受 領額 | ④(=①-②- ③)未受領額 | 既返還額(前 年度迄の累 計) |
|------|-------------|------------------------|--------------|-------------------|-----------------------|
| 直接経費 | 130,000,000 | 67,600,000 | 0 | 62,400,000 | 0 |
| 間接経費 | 39,000,000 | 20,280,000 | 0 | 18,720,000 | 0 |
| 合計 | 169,000,000 | 87,880,000 | 0 | 81,120,000 | 0 |

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

| | ①前年度未執 行額 | ②当該年度受 領額 | ③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く) | ④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入 | ⑤当該年度執 行額 | ⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額 | 当該年度返還 額 |
|------|--------------|--------------|----------------------------------|---------------------------|--------------|-------------------------|-------------|
| 直接経費 | 67,403,060 | 0 | 0 | 67,403,060 | 65,176,462 | 2,226,598 | 0 |
| 間接経費 | 20,280,000 | 0 | 0 | 20,280,000 | 0 | 20,280,000 | 0 |
| 合計 | 87,683,060 | 0 | 0 | 87,683,060 | 65,176,462 | 22,506,598 | 0 |

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

| | 金額 | 備考 |
|---------|------------|-----------------------------|
| 物品費 | 47,164,338 | ラマン分光装置, 試薬類, ガスボンベ, ガラス器具他 |
| 旅費 | 1,879,697 | 成果発表, 放射光実験 |
| 謝金・人件費等 | 13,846,598 | 博士研究員, 技術支援員雇用 |
| その他 | 2,285,829 | 装置修理, 論文英文校閲, 学会参加登録料 他 |
| 直接経費計 | 65,176,462 | |
| 間接経費計 | 0 | |
| 合計 | 65,176,462 | |

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

| 物品名 | 仕様・型・性能 等 | 数量 | 単価 (単位:円) | 金額 (単位:円) | 納入 年月日 | 設置研究機関 名 |
|---------------------------------|---|----|--------------|--------------|-----------|-------------|
| クロマトグラフィー データステーション | ChromNAV PC- LC-101-ノート 標準ノート型PCI | 1 | 630,000 | 630,000 | 2011/7/1 | 分子科学研究所 |
| In-situ時間分解レー ザーラマン分光光度 計 | NRS-5100 | 1 | 31,951,500 | 31,951,500 | 2012/3/6 | 分子科学研究所 |
| | | | | 0 | | |