

**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 25 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	孤立モデル系を規範とする革新的金属クラスター触媒の開拓
研究機関・ 部局・職名	東京大学・理学系研究科・教授
氏名	佃達哉

1. 当該年度の研究目的

これまでの成果を集約し、最終年度には下記の課題に取り組む。

1. 担持金属クラスターのサイズおよび組成の精密制御と触媒性能の評価
2. 汎用金属クラスター触媒の調製、構造評価と触媒性能の評価
3. 配位子保護金クラスターの精密合成と構造・触媒性能の評価

以上の研究成果を通して、基礎学理に裏打ちされた指導原理に基づいた金属クラスター触媒の開発を目指す。

2. 研究の実施状況

前項で挙げた各項目に対する実施状況は下記の通りである。

1. 担持金属クラスターのサイズおよび組成の精密制御と触媒性能の評価

チオラートで保護された金クラスターAu₂₅をカーボンナノチューブなど様々な炭素材料上で焼成し、担持金クラスター触媒を合成した。焼成条件を最適化し一部のチオラートをクラスター表面に残留させることで、アルコールの空気酸化反応に対して、高い活性と選択性を実現することに成功した。

2. 汎用金属クラスター触媒の調製、構造評価と触媒性能の評価

気相コバルトクラスターと二酸化炭素の反応生成物 Co_n(CO)₂ の構造を光電子スペクトルおよび密度汎関数計算によって調べた。その結果、コバルトクラスターからの電子移動によって CO₂ が活性化されていることを明らかにした。

マグネトロンスパッタ源で発生したアルミニウムクラスターを担体に蒸着し、その構造を原子間力顕微鏡やX線吸収分光法によって調べた。魔法数クラスターAl₁₃を安定化する方法として、PVPによる配位が有効である可能性を密度汎関数計算によって示した。また、魔法数クラスターAl₂₃の安定性の起源として、二つの超原子Al₁₃が面共有して連結した構造をもつ可能性を理論計算によって示した。

PVP保護イリジウムクラスターが、ニトロ芳香族分子を高効率・高選択的に還元する触媒として働くことを見出した。一方、ロジウムクラスターに対して汎用元素の銅をドーブすることで、活性を保ったまま選択性が飛躍的に向上することを見出した。

3. 配位子保護金クラスターの精密合成と構造・触媒性能の評価

かさ高い分子構造をもつチオラートを配位子として、双二十面体構造をもつAu₂₅の合成に成功した。これは、新しいタイプの超原子分子として位置づけられる。また、界面活性剤で安定化された金ナノワイヤー(直径が2nm以下)を合成し、その触媒性能を評価した。チオール保護金クラスターの会合体を熱処理することで、活性サイトが露出した不均一触媒の合成を検討した。

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 9 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Md Jafar Sharif, Prasenjit Maity, Seiji Yamazoe, Tatsuya Tsukuda, "Selective hydrogenation of nitroaromatics by colloidal Iridium nanoparticles", Chemistry Letters, 2013, 42, 1023–1025. 2. Prasenjit Maity, Shinjiro Takano, Seiji Yamazoe, Tomonari Wakabayashi, Tatsuya Tsukuda, "Binding motif of terminal alkynes on gold clusters", Journal of the American Chemical Society, 2013, 135, 9450–9457. 3. Wataru Kurashige, Seiji Yamazoe, Keita Kanehira, Tatsuya Tsukuda, Yuichi Negishi, "Selenolate-protected Au₃₈ nanoclusters: Isolation and structural characterization", Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4, 3181–3185. 4. A. Bruma, F. R. Negreiros, Songhai Xie, Tatsuya Tsukuda, Roy L. Johnston, Alessandro Fortunelli, Ziyou Y. Li, "Direct atomic imaging and density functional theory study of Au₂₄Pd₁ cluster catalyst", Nanoscale, 2013, 5, 9620–9625. 5. Yuichi Negishi, Wataru Kurashige, Yasuhiro Kobayashi, Seiji Yamazoe, Norimichi Kojima, Makoto Seto, Tatsuya Tsukuda, "Formation of a Pd@Au₁₂ superatomic core in Au₂₄Pd₁(SC₁₂H₂₅)₁₈ probed by ¹⁹⁷Au Mössbauer and Pd K-edge EXAFS spectroscopy", Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4, 3579–3583. 6. Jun-ichi Nishigaki, Seiji Yamazoe, Shinji Kohara, Akihiko Fujiwara, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda, "A twisted bi-icosahedral Au₂₅ cluster enclosed by bulky arenethiolates", Chemical Communications, 2014, 50, 839–841. 7. Md Jafar Sharif, Seiji Yamazoe, Tatsuya Tsukuda, "Selective hydrogenation of 4-nitrobenzaldehyde to 4-aminobenzaldehyde by colloidal RhCu bimetallic nanoparticles", Topics in Catalysis, 2014, 57, 1049–1053. 8. Miho Yamauchi, Kazuya Okubo, Tatsuya Tsukuda, Kenichi Kato, Masaki Takata, Sadamu Takeda, "Hydrogen-induced structural transformation of AuCu nanoalloys probed by synchrotron X-ray diffraction techniques" Nanoscale, 2014, 6, 4067–4071. 9. Seiji Yamazoe, Kiichirou Koyasu, Tatsuya Tsukuda, "Nonscalable oxidation catalysis of gold clusters", Accounts of Chemical Research, 2014, 47, 816–824. <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件</p> <p>(未掲載) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Jun-ichi Nishigaki, Kiichirou Koyasu, Tatsuya Tsukuda, "Chemically-modified superatoms and superatomic molecules" Chemical Records, in press (invited account).
<p>会議発表 計 10 件</p>	<p>専門家向け 計 10 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. UT-SNU-NTU Chemistry Department Joint Symposium 2013 "Materials Chemistry and Nanoscience" (Seoul, 2013 年 6 月 9, 10 日), T. Tsukuda, "Controlling the interfacial structure of ligand-protected gold clusters" 2. The 2nd International Workshop on Single Molecule / Nanoparticle Spectroscopy and Imaging, (Hsinchu, Taiwan, 2013 年 6 月 27, 28 日), T. Tsukuda, "Atomically precise synthesis of gold-based clusters" 3. International Symposium on Monolayer-Protected Clusters (ISMPC13) (Pingree Park, Colorado, 2013 年 7 月 31 日–8 月 3 日), P. Maity, J. Nishigaki, <u>T. Tsukuda</u>, "Ligand-protected gold clusters with novel interfacial structure". 4. The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), (Sapporo, 2013 年 8 月 4–9 日), P. Maity, S. Yamazoe, <u>T. Tsukuda</u>,

様式19 別紙1

	<p>“Dendrimer-encapsulated Cu cluster as a chemoselective and regenerable hydrogenation catalyst”.</p> <p>5. ナノ粒子・構造応用研究会 第7回公開講演会「～触媒と電池材料におけるナノ粒子・構造の世界～」(東京, 2013年9月12日), 佃達哉, 「金属クラスターの精密合成と触媒作用」</p> <p>6. UTokyo Forum 2013 (Santiago, 2013年11月7, 8日), T. Tsukuda, “Atomically-controlled synthesis and catalytic application of gold clusters”.</p> <p>7. 触媒学会つくば地区講演会(つくば, 2013年12月19日), 佃達哉, 「金属クラスターの精密合成と触媒作用」</p> <p>8. Spring-8 ワークショップ「SPring8 とユーザーのさらなる連携を目指して」(兵庫, 2014年2月1日), 佃達哉, 「超原子および超原子分子の創製と構造評価」</p> <p>9. 触媒学会「表面化学と触媒設計の融合研究会」主催ワークショップ「金担持触媒の反応活性の起源を探る」(東京, 2014年3月5日), 佃達哉, 「金クラスターのサイズ特異的触媒機能」</p> <p>10. 247th ACS National Meeting, “Molecular-Like Metal Nanoparticles: New Opportunities for Energy and Healthcare Technologies” (Dallas, 2014年3月19日), T. Tsukuda, “Ligand-protected superatoms and superatomic molecules: Synthesis & characterization”.</p> <p>一般向け 計0件</p>
<p>図書</p> <p>計1件</p>	<p>1. Seiji Yamazoe, Tatsuya Tsukuda, “Metal clusters in catalysis” in “Functional nanometer-sized clusters of transition metals: Synthesis, properties and applications” (W. Chen, S. Chen, RSC Smart Materials Series) submitted.</p>
<p>産業財産権 出願・取得状 況</p> <p>計0件</p>	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計0件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>東京大学 大学院理学系研究科化学専攻 物理化学講座 佃研究室 (http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/index.html)</p>
<p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p>	
<p>新聞・一般雑 誌等掲載</p> <p>計0件</p>	
<p>その他</p>	

4. その他特記事項

(1) 研究成果に関連して、下記の受賞があった。

山添誠司、第7回分子科学討論会分子科学会優秀講演賞、「担持金 25 量体へのパラジウム 1 原子ドーブによる触媒活性の向上」

高畑遼、第7回分子科学討論会分子科学会優秀ポスター賞、「金ナノワイヤーの光学特性」

様式19 別紙1

(2) 下記の論文が、**Chemistry Letters** 誌（日本化学会）の Editor's choice に選出された。

Md Jafar Sharif, Prasenjit Maity, Seiji Yamazoe, Tatsuya Tsukuda, "Selective hydrogenation of nitroaromatics by colloidal Iridium nanoparticles", **Chemistry Letters**, 2013, 42, 1023–1025.

(3) 下記の論文が、**Nanoscale** 誌（英国王立化学会）の表紙に採用された。

A. Bruma, F. R. Negreiros, Songhai Xie, Tatsuya Tsukuda, Roy L. Johnston, Alessandro Fortunelli, Ziyou Y. Li, "Direct atomic imaging and density functional theory study of Au₂₄Pd₁ cluster catalyst", **Nanoscale**, 2013, 5, 9620–9625.

(4) **Journal of Physical Chemistry** 誌（米国化学会）の特集号"**Current Trends in Clusters and Nanoparticles**"のゲストエディターとして、関連分野の成果の取りまとめを行う（平成 26 年度）。

(5) Frontiers of Nanoscience シリーズ（Elsevier）として"**Protected Metal Clusters: From fundamentals to Applications**"のエディターとして、関連分野の成果の取りまとめを行う（平成 26 年度）。

実施状況報告書(平成25年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

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	121,000,000	99,380,000	21,620,000	0	0
間接経費	36,300,000	29,814,000	6,486,000	0	0
合計	157,300,000	129,194,000	28,106,000	0	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	38,189	21,620,000	0	21,658,189	21,658,189	0	0
間接経費	12,204,000	6,486,000	0	18,690,000	18,690,000	0	0
合計	12,242,189	28,106,000	0	40,348,189	40,348,189	0	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	7,067,702	HiPace300/TC400 ターボポンプセット等
旅費	2,316,197	国際学会への出席及び招待講演等
謝金・人件費等	9,829,334	特任研究員、技術補佐員、講演謝金、講義謝金
その他	2,444,956	ターボ分子ポンプ載せ換え工事等
直接経費計	21,658,189	
間接経費計	18,690,000	
合計	40,348,189	

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
HiPace300/TC400 ターボポンプセット CF152	ファイファー社	1	871,500	871,500	2013/5/31	東京大学
Amイオン化源	アドキャップバ キュームテクノ ロジー社	1	517,072	517,072	2013/10/18	東京大学