

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) 実績報告書

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交換
研究機関・部局・職名	名古屋大学・物質科学国際研究センター・教授
氏名	唯 美津木

1. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

2. 収支の状況

(単位:円)

	交付決定額	交付を受けた額	利息等収入額	収入額合計	執行額	未執行額	既返還額
直接経費	130,000,000	130,000,000	3,082	130,003,082	130,003,082	0	0
間接経費	39,000,000	39,000,000	0	39,000,000	39,000,000	0	0
合計	169,000,000	169,000,000	3,082	169,003,082	169,003,082	0	0

3. 執行額内訳

(単位:円)

費目	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度	合計
物品費	196,940	47,164,338	8,848,818	24,473,292	80,683,388
旅費	0	1,879,697	1,673,852	1,047,400	4,600,949
謝金・人件費等	0	13,846,598	16,435,297	1,365,847	31,647,742
その他	0	2,285,829	2,503,472	8,281,702	13,071,003
直接経費計	196,940	65,176,462	29,461,439	35,168,241	130,003,082
間接経費計	0	0	28,450,452	10,549,548	39,000,000
合計	196,940	65,176,462	57,911,891	45,717,789	169,003,082

4. 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	ChromeNAV PC-LC101- ノート標準ノ ート型PC I	1	630,000	630,000	2011/7/1	名古屋大学(分子科学研究所より移管)
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	名古屋大学(分子科学研究所より移管)
レーザーラマン分光分析装置 グリーンレーザー	NRS-5100紫外 特注システム 用グリーンレ ーザー一式	1	1,365,000	1,365,000	2012/10/17	名古屋大学(分子科学研究所より移管)
ハイパフォーマンス・コンピューター	HPC5000- XS216TS-D8	1	997,500	997,500	2012/12/26	名古屋大学(分子科学研究所より移管)
有機合成装置	CP-100 φ25 シュレンク管用 柴田科学	1	997,500	997,500	2012/12/27	名古屋大学(分子科学研究所より移管)
ケミストプラザ	柴田科学 CP- 1000S型本体	3	997,500	2,992,500	2013/10/31	名古屋大学
ガスクロマトグラフ	島津製作所 GC-2014sAFsc	1	1,018,500	1,018,500	2013/12/11	名古屋大学
XAFSセル	アドキャップハ キュームテクノロジー Rev1.0	1	656,250	656,250	2013/12/27	名古屋大学
XAFSセル	アドキャップハ キュームテクノロジー Rev1.0	1	656,250	656,250	2014/1/20	名古屋大学

5. 研究成果の概要

固体表面を媒体とした触媒表面の構築として、金属配位構造が規定された金属錯体を前駆体とした表面固定化、表面での選択的な金属配位構造の変換、表面の化学修飾に基づく機能化、表面モレキュラーインプリンティングによる形状選択的な反応場の構築等の触媒表面の構築法を発展させ、固体表面特有の金属活性構造の創出とその触媒特性の解明を行った。具体的には、Ru単核錯体やIrダイマーなどの金属錯体を酸化物表面の水酸基を利用して固定化し、表面特異的な金属配位構造を調製した。また、糖類と会合構造を形成できる有機配位子を触媒固定化表面に修飾し、糖類の選択酸化活性の増幅効果を付加した触媒表面を作成した。シリカ薄層マトリックスなどの無機物の表面修飾では、酸化物表面上に担持された金属種の安定性の増加や、特定の形状の基質の反応を阻害する効果を付加した新しい触媒表面を創製した。複数のCe系複合酸化物の界面を利用した金属触媒の活性化も行った。調製した触媒は、IR、固体NMR、ラマン分光、XRD、XPS、BET、ICP、DFT構造モデリング、XAFS等の解析手法により、表面における金属配位構造や配位子の構造、表面反応場などの評価を行った。

固体触媒の構造はその反応性と密接に関連しているが、固体触媒材料中における構造不均質性や、触媒調製や反応過程における触媒活性構造のダイナミックな変化を捉えることは依然として難しい。In situ時間分解/空間分解XAFSを発展させて、一過性の反応に対して連続して時間分解XAFSスペクトルの計測を行い、合金触媒の酸化過程や触媒活性種となるRuクラスター形成過程の構造解析を行った。また、X線ナノビームを用いた走査型顕微XAFS分光を立ち上げ、メタンリフォーミング触媒粒子1粒における活性金属種の局所配位構造や排ガス浄化触媒粒子内の構成元素の価数分布の空間不均質性を捉えることに成功した。

課題番号	GR090
------	-------

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) 研究成果報告書

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名 (下段英語表記)	低炭素社会基盤構築に資するイノベティブ物質変換
	Innovative Catalysis for Green Sustainable Society
研究機関・部局・ 職名 (下段英語表記)	名古屋大学・物質科学国際研究センター・教授
	Nagoya University/Research Center for Materials Science/Professor
氏名 (下段英語表記)	唯 美津木
	Mizuki TADA

研究成果の概要

(和文): 固体表面を媒体として、金属配位構造の規定された金属錯体・金属クラスターを前駆体とした表面固定化・金属配位構造変換や固定化表面の化学修飾による機能化を検討し、選択触媒反応制御に向けた金属活性点構造と反応場を有する触媒表面の分子レベル構築と物質変換反応への展開を行った。また、モデル系ではないリアル系触媒に対して、触媒構造と反応特性の相関を解明すべく、in situ 時間・空間分解 XAFS 構造解析を発展させ、固体触媒のダイナミックな動きや不均一系触媒のミクロ構造を明らかにした。

(英文): Molecular-level design and preparation of solid catalyst surfaces with active metal sites and selective reaction space have been performed by the attachment of metal complexes/clusters, the selective transformation of attached metal coordination, and the chemical functionalization of catalyst surfaces. We have also developed in situ time-resolved/space-resolved XAFS characterization techniques to investigate relationship between local structures of practical metal catalysts and their catalytic behaviors, and the dynamic transformation of metal catalysts and the micro-structures of heterogeneous solid catalysts were visualized.

様式21

1. 執行金額 169,003,082 円
(うち、直接経費 130,003,082 円、 間接経費 39,000,000 円)

2. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

3. 研究目的

多くの化学合成プロセスが固体触媒を用いて実現されている中で、不均質な固体触媒表面で反応活性を担う触媒活性構造とそのダイナミックな触媒作用を分子レベルで理解することは今日でも難しく、選択的な触媒反応制御に向けた分子レベルでの合理的な触媒表面の設計・構築も依然として確立されていない。本研究では、金属配位構造が規定された金属種である金属錯体や金属クラスターを前駆体として用い、これらを酸化物表面の水酸基を利用して表面に選択的に固定化し、その金属配位構造の変換によって触媒活性構造を作り出し、また固定化表面を化学修飾による機能性することによって、活性・選択性・安定性等を併せ持つ触媒表面の構築を行った。金属活性構造の構造解析や物質変換特性の解明を通じて、構築した触媒表面の構造－機能相関を理解することを目指した。また、Ce 系複合酸化物を担体としてその特性を生かした物質変換触媒の創製も行った。

また、合目的な触媒表面の自在設計には、触媒活性構造やそのダイナミックな動きや働きを理解し、触媒設計へとフィードバックしていくことが求められるが、不均質な固体触媒の構造を理解することは容易でなく、構造解析のためのモデル触媒系の研究が多くなされてきた。本研究では、時間・空間の2つの軸に着目し、リアル系触媒に対して in situ 時間分解・空間分解 XAFS 構造解析法を発展させ、そのダイナミックな動きや不均一な固体触媒におけるマイクロ構造を明らかにすることに取り組んだ。

4. 研究計画・方法

本研究においては、具体的に以下の計画を実施した。

- (1) 金属錯体・金属クラスターの表面固定化による新規触媒活性構造の構築
- (2) 固定化表面の化学修飾による触媒機能化
- (3) 表面モレキュラーインプリンティング触媒の創製と選択的触媒反応への展開
- (4) Ce 系複合酸化物の酸素吸蔵・放出能を利用した物質変換
- (5) X 線集光ビームを用いた走査型顕微 XAFS 法の開発と触媒材料への応用
- (6) in situ 時間分解 XAFS 法による触媒活性構造形成過程の動的構造解析
- (7) 空間分解 XAFS 法による固体触媒粒子 1 粒内部の化学状態の可視化

5. 研究成果・波及効果

- (1) 金属錯体・金属クラスターの表面固定化による新規触媒活性構造の構築
シリカやアルミナなどの酸化物表面の水酸基を利用して Ru, Ir 錯体、クラスター等の複数の金属

錯体を表面固定化し、表面上に孤立化した固定化金属錯体を調製した。IR、ラマン分光、XPS、UV/vis、XRD、TEM、XAFS、DFT 理論計算等の手法を多角的に用いて、固定化された金属種の局所配位構造を明らかにした。固定化界面との化学結合が分子の活性化に関わる反応系や、固定化表面での金属錯体のクラスター化による微小ナノクラスターの合成などを実現した。

(2) 固定化表面の化学修飾による触媒機能化

触媒活性種を固定化した固定化表面を空間的に化学修飾することで、触媒安定性や選択性、基質捕捉能などの性質を付加できると考え、固定化表面の化学修飾による触媒機能化に取り組んだ。例えば、六単糖類と相補的に結合する有機分子を Pt 触媒固定化表面に修飾することで、Pt 触媒上で起こる六単糖類の選択酸化活性が増大することを見出し、修飾分子と反応基質の間で会合構造が形成され表面でキラリティーが誘起されることを明らかにした。また、固定化 Mn クラスターの周辺の空間をシリカマトリックスで修飾し、活性サイトをマトリックスで空間的に孤立化することで、表面上に固定化された Mn 種の選択酸化反応における安定性(溶出抑制)を向上できることを見出した。

(3) 表面モレキュラーインプリンティング触媒の創製と選択的触媒反応への展開

複数の Ru 単核錯体や Pd 錯体をシリカ表面上に固定化し、その配位子を鑄型分子とした表面モレキュラーインプリンティングにより、活性中心である金属種の近傍に鑄型分子由来の反応空間を有するモレキュラーインプリンティング触媒の設計を行った。エポキシ化反応や水素化反応、クロスカップリング反応の生成物類似のテンプレートを配位させた金属錯体を固定化し、表面薄層マトリックスを積層させて、インプリンティング触媒を調製した。サイズや形状の異なる基質に対して、サイズ・形状選択性が発現することを見出し、この手法が位置選択的な分子変換にも有効であることを明らかにした。

(4) Ce 系複合酸化物の酸素吸蔵・放出能を利用した物質変換

Ce のレドックス能は自動車排ガス浄化触媒をはじめとする様々な触媒への利用がなされており、各種 Ce 系複合酸化物が合成されている。Ce 複合酸化物上に金属種を担持し、その界面での酸素吸蔵・放出能を生かして、メタンリフォーミング触媒を調製した。Ce₂Zr₂O_x 酸化物固溶体や NaCeTi₂O₆, Ce ドープ SBA-16 表面に Ni を担持した触媒系において、メタンスチームリフォーミングにおける反応特性を明らかにし、固溶体結晶バルク内部の酸素含有量が表面の Ni 上で起こる触媒活性を決定づける現象等を見出した。

(5) X 線集光ビームを用いた走査型顕微 XAFS 法の開発と触媒材料への応用

SPring-8 と共同で、Kirkpatrick-Baez ミラー集光による硬 X 線マイクロビーム・ナノビームを利用した走査型顕微 XAFS 法を立ち上げ、実触媒粒子の構造解析への展開を行った。走査型 2 次元 XAFS 計測に伴う測定系と解析系を整備し、メタンスチームリフォーミング反応の触媒活性・不活

性に対応する2つの Ni 担持 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ 触媒粒子に対して、その Ni 触媒の酸化状態の違いを捉えることに成功した。また、顕微 XAFS 法で、触媒粒子1粒のレベルでの EXAFS 解析を初めて実現した。

(6) in situ 時間分解 XAFS 法による触媒活性構造形成過程の動的構造解析

触媒活性種となる金属種が形成される過程や反応過程では、活性金属種がダイナミックに構造を変化させており、それらの局所構造の動的変化を追跡できる時間分解 XAFS 法を用いて、触媒活性構造形成過程の in situ 時間分解 XAFS 構造解析を行った。本研究で調製した塩基性酸化物担持 Ru ナノ粒子触媒に対して、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ クラスターが固定化され、ニトリル水素化の活性種であるナノ粒子へと変換させる過程では、3 段階のプロセスを経て、表面上で触媒活性種が形成されることを見出した。

(7) 空間分解 XAFS 法による固体触媒粒子 1 粒内部の化学状態の可視化

固体触媒粒子内部における構造不均質性は、固体触媒の多様な性質の根源として作用している可能性もあり、これまで粒子集合体の平均情報としてしか得られなかった固体触媒の構造をミクロな視点から明らかにすることに取り組んだ。触媒粒子サイズよりも絞ったビーム径の X 線ナノビームを用いた走査型顕微 XAFS 法により、Pt を担持した $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ 酸化物固溶体触媒粒子内の Ce の酸化組成を 2 次的に可視化することに成功した。 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ 担体の酸素吸蔵・放出によって、異なる平均化学組成の Pt/ $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ 粒子を調製し、その Ce L_{III} 端走査型顕微 XAFS 解析から、1 粒子内部においても、Ce の化学状態に空間的な不均質性が存在することを明らかにした。

6. 研究発表等

雑誌論文 計 26 件	<p>(掲載済み一査読有り) 計 19 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 $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_y$ 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 Pt_3Sn 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 $[\text{M}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]$ (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 NH_2 Binding Site on a SiO_2 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 SiO_2-supported Ru Complex Using O_2/Aldehyde System” <i>Dalton Trans.</i> 41, 4558–4565 (2012).</p> <p>(6) M. Tada, S. Zhang, S. Malwadkar, N. Ishiguro, J. Soga, Y. Nagai, K. Tezuka, H. Imoto, S. O.-Y.-Matsuo, S. Ohkoshi, and Y. Iwasawa, “The Active Phase of Nickel/Ordered $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ Catalysts with a Discontinuous ($x = 7-8$) in Methane Steam Reforming” <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 51, 9361–9365 (2012). [Hot Paper]</p> <p>(7) S. Zhang, S. Muratsugu, N. Ishiguro, S. Ohkoshi, and M. Tada, “Perovskite $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$-Supported Ni Catalysts for CH_4 Steam Reforming” <i>ChemCatChem</i> 4, 1783–1790 (2012). [Back Cover].</p> <p>(8) S. Muratsugu, Z. Weng, H. Nakai, K. Isobe, T. Sasaki, and M. Tada, “Surface-Assisted Transfer Hydrogenation Catalysis on a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$-Supported Ir Dimer” <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 14, 16023–16031 (2012).</p> <p>(9) S. Muratsugu and M. Tada, “Molecularly Imprinted Ru Complex Catalyst Systems Integrated on Oxide Surfaces” <i>Acc. Chem. Res.</i> 46, 300–311 (2013).</p> <p>(10) M. Tada, “Hard X-ray Time-resolved/Space-resolved X-ray Absorption Fine Structure Analysis for Heterogeneous Metal Catalysts” <i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> 82, 021013 (2013).</p> <p>(11) T. Tsuji, T. Uruga, K. Nitta, K. Kawamura, M. Mizumaki, M. Suzuki, O. Sekizawa, N. Ishiguro, M. Tada, H. Ohashi, H. Yamazaki, H. Yumoto, T. Koyama, Y. Senba, T. Takeuchi, Y. Terada, N. Nariyama, K. Takeshita, A. Fujiwara, S. Goto, M. Yamamoto, M. Takata, and T. Ishikawa, “Development of Fast Scanning Microscopic XAFS Measurement System” <i>J. Phys.: Conf. Ser.</i> 430, 012019 (2013).</p> <p>(12) M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, Y. Terada, T. Uruga, A. Fujiwara, H. Yamazaki, H. Yumoto, T. Koyama, Y. Sebna, T. Takeuchi, H. Ohashi, N. Nariyama, K. Takeshita, H. Kimura, T. Matsushita, Y. Furukawa, T. Ohata, Y. Kondo, J. Ariake, J. Richter, P. Fons, O. Sekizawa, N. Ishiguro, M. Tada, S. Goto, M. Yamamoto, M. Takata, and T. Ishikawa, “A Hard X-ray Nanospectroscopy Station at SPring-8 BL39XU” <i>J. Phys.: Conf. Ser.</i> 430, 012017 (2013).</p> <p>(13) M. Waki, S. Muratsugu, and M. Tada, “Rate Enhancement for Hexose Sugar Oxidation on an Ethynylpyridine-Functionalized $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst with Induced Chirality” <i>Chem. Commun.</i> 49, 7283–7285 (2013). [Inside Back Cover].</p> <p>(14) S. Muratsugu, M. H. Lim, T. Itoh, W. Thumrongpatanarks, M. Kondo, S. Masaoka, T. S. A. Hor, and M. Tada, “Dispersed Ru Nanoclusters Transformed from a Grafted Trinuclear Ru Complex on SiO_2 for Selective Alcohol Oxidation” <i>Dalton Trans.</i> 42, 12611–12619 (2013). [Inside Front Cover].</p> <p>(15) L. Wang, S. Yamamoto, S. Malwadkar, S. Nagamatsu, T. Sasaki, K. Hayashizaki, M. Tada, and Y. Iwasawa, “Direct Synthesis of Phenol from Benzene and O_2, Regulated by NH_3 on Pt/β and $\text{Pt-Re}/\text{ZSM-5}$ Catalysts” <i>ChemCatChem</i> 5, 2203–2206 (2013).</p> <p>(16) S. Zhang, S. Muratsugu, N. Ishiguro, and M. Tada*, “Ceria-doped $\text{Ni}/\text{SBA-16}$ Catalysts for Dry Reforming of Methane” <i>ACS Catal.</i> 3, 1855–1864 (2013).</p> <p>(17) S. Muratsugu, Z. Weng, and M. Tada, “Surface Functionalization of Supported Mn Clusters to</p>
----------------	---

	<p>Produce Robust Mn Catalysts for Selective Epoxidation” <i>ACS Catal.</i> 3, 2020–2030 (2013).</p> <p>(18) M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W.-J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, and S. Inagaki, “A Solid Chelating Ligand: Periodic Mesoporous Organosilica Containing 2,2’-Bipyridine within the Pore Walls” <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 136, 4003–4011 (2014).</p> <p>(19) N. Ishiguro, T. Uruga, O. Sekizawa, T. Tsuji, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, K. Nitta, T. Yokoyama, and M. Tada, “Visualization of the Heterogeneity of Cerium Oxidation States in Single Pt/Ce₂Zr₂O_x Catalyst Particles by Nano-XAFS” <i>ChemPhysChem</i>, 15, 1563–1568 (2014).</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計 6 件</p> <p>(20) 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>(21) 唯美津木, “クラスター触媒”, <i>表面技術</i> 62-10, 491–495 (2011).</p> <p>(22) 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>(23) 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>(24) 唯美津木, “第 3 節 時間・空間分解 X 線吸収微細構造法による触媒構造解析”, <i>触媒の設計・反応制御事例集</i>, <i>技術情報協会</i>, p.727–733 (2013).</p> <p>平成 25 年度</p> <p>(25) 邨次智, 唯美津木, “位置選択的の反応を指向した表面モレキュラーインプリンティング Ru 錯体触媒の創製”, <i>ナノ学会会報</i> 11-2, 71–77 (2013).</p> <p>(未掲載) 計 1 件</p> <p>(26) S. Muratsugu, S. Tajima, and M. Tada, “Dispersed RhMo Nanoclusters Prepared from Oxide-Supported Rh₂Mo Heterometallic Complexes as Catalysts for Selective Alcohol Oxidation” <i>Chem. Lett.</i>, accepted.</p>
<p>会議発表 計 70 件</p>	<p>専門家向け 計 69 件</p> <p>(1) “Selective Sulfide Oxidation Using O₂/Aldehyde System on Silica Supported Ru Complex”, N. Maity, C. Wattanakit, Y. Yang, S. Muratsugu, M. Tada, 第 91 回日本化学会春季年会, 神奈川, 2011 年 3 月 26–29 日.</p> <p>(2) “Re-Pt 触媒によるフェノール合成反応の高選択反応機構の密度汎関数法による研究”, 佐々木岳彦, 唯美津木, 永松伸一, 王林勝, S. Malwadkar, 岩澤康裕, 第 91 回日本化学会春季年会, 神奈川, 2011 年 3 月 26–29 日.</p> <p>(3) “走査型顕微 XAFS 法による Ni 担持セリア-ジルコニア固溶体触媒粒子構造解析”, 石黒志, 宇留賀朋哉, 谷田肇, 寺田靖子, 大越慎一, 唯美津木, 第 91 回日本化学会春季年会, 神奈川, 2011 年 3 月 26–29 日.</p> <p>(4) “固定化 Ru₃ 核クラスター触媒を用いたニトリル類の水素化反応特性”, 王飛, 石黒志, 邨次智, 唯美津木, 第 91 回日本化学会春季年会, 神奈川, 2011 年 3 月 26–29 日.</p> <p>(5) 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>(6) 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> <p>(7) 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.</p> <p>(8) M. Tada, “Design of Molecularly Imprinted Metal-Complex Catalysts for Selective Catalysis” EuropaCat X, Glasgow, UK, Aug. 28–Sep. 2, 2011 (Keynote Lecture).</p> <p>(9) 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.</p> <p>(10) 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).</p> <p>(11) S. Muratsugu, Z. Weng, N. Ishiguro, and M. Tada, “Preparation and Selective Catalytic Behavior</p>

<p>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.</p> <p>(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.</p> <p>(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.</p> <p>(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.</p> <p>(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.</p> <p>(16) M. Tada, “Preparation and Catalysis of Oxide-Supported Metal Complexes”, 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry, New Delhi, India, Oct. 17–20, 2011.</p> <p>(17) 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.</p> <p>(18) 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.</p> <p>(19) 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.</p> <p>(20) 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.</p> <p>(21) 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.</p> <p>(22) 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.</p> <p>(23) 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>(24) 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>(25) 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>(26) “Preparation and Surface-Mediated Transfer Hydrogenation Catalysis on Ir Dimer Supported on γ-Al₂O₃ Surface” S. Muratsugu, Z. Weng, H. Nakai, K. Isobe, T. Sasaki, M. Tada, International Association of Colloid and Interface Scientists Conference 2012, Sendai, May 13–18, 2012.</p> <p>(27) “Fabrication of Novel Re–Pt Clusters in the Pores of ZSM-5 and Beta Zeolites for Direct Phenol Synthesis from Benzene Promoted with Water” L. Wang, M. Tada, T. Sasaki, S. Nagamatsu, Y. Iwasawa, International Association of Colloid and Interface Scientists Conference 2012, Sendai, May 13–18, 2012.</p> <p>(28) “Development of Fast Scanning Microscopic XAFS Measurement System” T. Tsuji, T. Uruga, K. Nitta, N. Kawamura, M. Mizumaki, M. Suzuki, O. Sekizawa, N. Ishiguro, and M. Tada, The 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Beijing, China, July 22–28, 2012.</p> <p>(29) “Hard X-ray Nano-spectroscopy Station at SPRING-8 BL39XU” M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, Y. Terada, T. Uruga, A. Fujiwara, H. Yamazaki, H. Yumoto, T. Koyama, Y. Senba, T. Takeuchi, H. Ohashi, N. Nariyama, K. Takeshita, H. Kimura, T. Matsushita, Y. Furukawa, T. Ohata, Y. Kondo, J. Ariake, J. Richter, P. Fons, O. Sekizawa, N. Ishiguro, M. Tada, S. Goto, M. Yamamoto, M. Takata, and T. Ishikawa, The 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure,</p>
--

<p>Beijing, China, July 22–28, 2012.</p> <p>(30) “Metal Complexes Supported on Silica Surface for Catalysis” C. R. R. Gan, S. Muratsugu, M. Tada, and T. S. A. Hor, 2nd International Conference on Molecular and Functional Catalysis in Singapore, Singapore, July 29–31, 2012.</p> <p>(31) “Functionalization of Catalyst Surfaces Grafting Metal Complexes for Selective Catalysis” M. Tada, The 9th Japan–China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Fukuoka, Aug. 13–16, 2012.</p> <p>(32) “ニトリル三重結合活性化のための表面固定化 Ru クラスターの創出と触媒特性” 邨次智, 王飛, 石黒志, 大越慎一, 唯美津木, 第 62 回錯体化学討論会, 富山, 2012 年 9 月 21–23 日.</p> <p>(33) “金属配位子を有するメソポーラス有機シリカ細孔表面上での金属錯体形成” 脇稔, 前川佳史, 石黒志, 邨次智, 唯美津木, 稲垣伸二, 第 62 回錯体化学討論会, 富山, 2012 年 9 月 21–23 日.</p> <p>(34) “時間・空間分解 X 線吸収微細構造法による触媒構造解析” 唯美津木, 第 22 回触媒学会キャラクター化セッション講習会, 大阪, 2012 年 10 月 12 日.</p> <p>(35) “In-situ Time-resolved/Space-resolved XAFS Study for Heterogeneous Catalysis” M. Tada, Fifth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Oct. 22–24, 2012.</p> <p>(36) “Surface/Interface-Mediated Catalysis on Supported Metal Catalysts” M. Tada, 2nd International Symposium on Molecular Activation, Nara, Nov. 10–12, 2012.</p> <p>(37) “表面シリカマトリックスによる固定化 Mn クラスター触媒の安定化とアルケン類の選択的エポキシ化反応特性” 邨次智, 翁志換, 唯美津木, 第 45 回酸化反応討論会, 名古屋, 2012 年 11 月 16–17 日.</p> <p>(38) “ピリジン系配位子含有メソポーラス有機シリカ表面上での金属錯体形成とその構造解析” 脇稔, 前川佳史, 石黒志, 邨次智, 唯美津木, 稲垣伸二, 第 28 回ゼオライト研究発表会, 船橋, 2012 年 11 月 29–30 日.</p> <p>(39) “Ce 系複合酸化物固溶体-金属界面でのメタンリフォーミング” 唯美津木, 分子研研究会, 岡崎, 2013 年 1 月 17–19 日.</p> <p>(40) “Preparation, Characterization, and Selective Nitrile Hydrogenation on Potassium-doped γ-Al₂O₃-supported Ru Catalysts” F. Wang, S. Kityakarn, S. Muratsugu, N. Ishiguro, and M. Tada, Asian Core Winter School, Busan, Korea, Jan. 27–31, 2013.</p> <p>(41) “Surface/Interface-Mediated Catalysis on Oxide-Supported Metal Catalysts” M. Tada, I²CNER International Workshop Advanced Materials Transformations, Fukuoka, Jan. 31, 2013.</p> <p>(42) “表面を媒体とした触媒反応場の構築” 唯美津木, 日本化学会第 93 回春季年会特別企画「配位プログラミングの化学—超構造体創製から化学素子への展開」, 滋賀, 2013 年 3 月.</p> <p>(43) “固体表面での分子レベル触媒構造の構築とその機能の可視化” 唯美津木, 日本化学会第 93 回春季年会, 滋賀, 2013 年 3 月.</p> <p>(44) “Preparation of a Molecularly Imprinted Pd-Complex Catalyst for Suzuki Coupling Reaction” N. Maity, S. Muratsugu, and M. Tada, 第 93 回日本化学会春季年会, 琵琶湖, 2013 年 3 月 22–25 日.</p> <p>(45) “糖捕捉部位を固定化した Pt/Al₂O₃ 触媒の調製とグルコース選択酸化反応” 脇稔, 邨次智, 唯美津木, 第 93 回日本化学会春季年会, 琵琶湖, 2013 年 3 月 22–25 日.</p> <p>(46) “酸化物表面固定化 Ru クラスター触媒によるニトリル類の水素化反応特性の検討” 王飛, 邨次智, 石黒志, 唯美津木, 第 93 回日本化学会春季年会, 琵琶湖, 2013 年 3 月 22–25 日.</p> <p>(47) “Surface-Mediated Catalysis on Oxide-Supported Metal Catalysts” M. Tada, The 15th Joint Seminar University of Munster – Nagoya University, Nagoya, May 20–21, 2013.</p> <p>(48) “固体表面空間アーキテクチャによる物質変換” 唯美津木, 配位アーキテクチャ研究会, つくば, 2013 年 8 月 1 日.</p> <p>(49) “Space-Resolved XAFS Characterization of Heterogeneous Catalysts” M. Tada, The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo, Japan, Aug. 4–9, 2013 (Keynote Lecture).</p> <p>(50) “DFT Study for Phenol Synthesis by Pt Cluster from Benzene and Oxygen in the Presence of Ammonia” T. Sasaki, M. Tada, and Y. Iwasawa, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo, Aug. 4–9, 2013.</p> <p>(51) “Selective Nitrile Hydrogenation to Primary Amine on K-Al₂O₃-Supported Ru Catalyst” S.</p>
--

<p>Kityakarn, F. Wang, S. Muratsugu, and M. Tada, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo, Aug. 4-9, 2013.</p> <p>(52) “In situ Time/Space-resolved XAFS for Fuel Cell Catalysts” M. Tada, The 15th Asian Chemical Congress, Singapore, Singapore, Aug. 20-23, 2013.</p> <p>(53) “Space-Resolved XAFS Analysis of Solid Catalysts” M. Tada, Light and Particle Beams in Materials Science 2013, Tsukuba, Aug. 29-31, 2013.</p> <p>(54) “In situ XAFS Characterization of Pt Catalysts for PEFC” M. Tada, X-ray Absorption Spectroscopy: New Insights at the Interface between Homogeneous, Heterogeneous and Hybrid Catalysis, An EPSRC Dial-a-Molecule Grand Challenge Theme Meeting, Oxford, UK, Sep. 19, 2013 (Plenary Lecture).</p> <p>(55) “メソ多孔有機シリカの細孔表面に形成された金属錯体の構造解析” 白井聡一, 前川佳史, 脇稔, 邨次智, 唯美津木, 稲垣伸二, 第7回分子科学討論会, 京都, 2013年9月24-27日.</p> <p>(56) “密度汎関数法によるPtクラスター上のアンモニア存在下でのベンゼン-酸素からのフェノール生成に関する研究” 佐々木岳彦, 唯美津木, 岩澤康裕, シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア 2013」, 京都, 2013年9月27-28日.</p> <p>(57) “Catalyst Surface Design by Molecular Imprinting of Oxide-Supported Ru Complex Catalyst for Regioselective Epoxidation” S. Muratsugu, Y. Yang, M. Kinoshita, and M. Tada, 2nd International Conference and Exhibition on Materials Science & Engineering, Las Vegas, USA, 7-9 Oct., 2013.</p> <p>(58) “酸化物表面固定化 Ru ナノクラスター触媒の調製とニトリル類の水素化反応特性” 王飛, S. Kityakarn, 邨次智, 石黒志, 唯美津木, 第3回化学フェスタ, 船橋, 2013年10月21-23日.</p> <p>(59) “Rh₂Mo 三核錯体を用いた新規表面固定化異種金属触媒の創製と触媒反応開拓” 田島峻一, 邨次智, 唯美津木, 第3回化学フェスタ, 船橋, 2013年10月21-23日.</p> <p>(60) “Surface-Mediated Catalysis on Supported Metal Catalysts” 唯美津木, 第2回日本-カナダ錯体化学二国間会議, 沖縄, 2013年11月1-2日.</p> <p>(61) “固定化 Ru₃ 核オキソクラスターの表面構造変換による高分散 Ru ナノクラスターの創出と選択酸化触媒特性” 邨次智, L. M. Hwee, 伊東貴宏, W. Thumrongpatanaraks, 近藤美欧, 正岡重行, T. S. A. Hor, 唯美津木, 第63回錯体化学討論会, 沖縄, 2013年11月2-4日.</p> <p>(62) “Functionalization of Solid Catalyst Surfaces with Metal Complexes and Metal Nanoparticles” M. Tada and S. Muratsugu, 4th Asian Conference on Coordination Chemistry, Jeju, Korea, Nov. 4-7, 2013.</p> <p>(63) “X線ナノビームを用いた顕微 XAFS 法による Pt/Ce₂Zr₂O_x 触媒粒子内の Ce 酸化状態のイメージング” 石黒志, 宇留賀朋哉, 関澤央輝, 辻卓也, 鈴木基寛, 河村直己, 水牧仁一朗, 横山利彦, 唯美津木, 第27回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 広島, 2014年1月11-13日.</p> <p>(64) “シリカ固定化 Ru₃ 核クラスターからの高分散 Ru ナノクラスターへの構造変換と選択酸化触媒反応特性” 邨次智, L. M. Hwee, 伊東貴宏, W. Thumrongpatanaraks, 近藤美欧, 正岡重行, T. S. A. Hor, 唯美津木, 第94回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014年3月27-30日.</p> <p>(65) “K-Al₂O₃ 固定化 Ru クラスター触媒を用いたアミン類からのニトリル合成” 王飛, 邨次智, 唯美津木, 第94回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014年3月27-30日.</p> <p>(66) “硬 X線ナノ集光ビームを用いた走査型顕微 XAFS 法による Pt/Ce₂Zr₂O_x 触媒粒子内の Ce 酸化状態イメージング” 石黒志, 宇留賀朋哉, 関澤央輝, 辻卓也, 鈴木基寛, 河村直己, 水牧仁一朗, 新田清文, 横山利彦, 唯美津木, 第94回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014年3月27-30日.</p> <p>(67) “バイメタリックナノクラスターの組成制御を指向した新規金属ポルフィリン Ru₁₂ 核錯体の合成と酸化物表面への固定化” 前野智亮, 邨次智, 唯美津木, 第94回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014年3月27-30日.</p> <p>(68) “カーボン表面孤立化 Pt クラスター触媒の創製に向けた新規 Pt₄ 核錯体の合成とカーボンナノチューブへの固定化” 宮本翔太, 邨次智, 唯美津木, 第94回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014年3月27-30日.</p> <p>(69) “形状選択酸化反応を指向した新規 Ru ポルフィリン錯体の合成とシリカ表面固定化” 谷本達哉, 邨次智, 唯美津木, 第94回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014年3月27-30日.</p> <p>一般向け 計1件</p> <p>(70) “Design of Molecularly Imprinted Metal Complex Catalysts” (Poster) S. Muratsugu, Y. Yang, Z.</p>

様式21

	Weng, N. Ishiguro, and M. Tada, 7th Japanese-French Frontiers of Science Symposium, 大津, 2013年1月24-27日.
図書 計4件	(一般向け) (1) 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). 平成25年度 (2) M. Tada and S. Muratsugu (Eds. K. Wilson and A. F. Lee), “Site-Isolated Heterogeneous Catalysts”, Heterogeneous Catalysts for Clean Technology, Spectroscopy, Design, and Monitoring, Wiley-VCH, p.173-191 (2014). (3) 唯美津木, “第11章 触媒の構造変化を捉える”, 放射光が拓く化学の現在と未来, 化学同人, p. 99-103 (2014). (4) S. Muratsugu and M. Tada (Eds. C. Alvarez-Lorenzo), “Molecularly Imprinted Polymers as Catalysts toward Artificial Enzymes” Molecularly Imprinted Polymers: A Handbook for Academia and Industry, iSmithers, in press.
産業財産権 出願・取得 状況 計0件	(取得済み) 計0件 (出願中) 計0件
Webページ (URL)	http://cat.chem.nagoya-u.ac.jp/
国民との科学・技術対話の実施状況	(1) 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 (2) 平成24年6月29日愛知県岡崎市岩津中学校において、出前授業を行い、触媒の不思議と最先端の研究について、中学2年生全員(145名)に授業を行った。 (3) 平成25年7月14日 河合塾千種校にて、高校生向けに講義(名大の授業 IN 河合塾) 「触媒の不思議に迫る」高校生約100名に大学での先端研究について紹介。 (4) 平成25年8月31日 サイエンスカフェ・イン・高輪 を実施 「触媒のふしぎ」一般向け(参加者約30名)に、研究内容を紹介。
新聞・一般雑誌等掲載 計6件	(1) 平成23年6月10日 化学工業日報 “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 “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 “憧れの職業を追い！研究者編” (4) 平成24年7月30日 化学工業日報 夢化学21特集号 (5) 平成24年9月号 選択 日本の科学アラカルト にて研究紹介 (6) 平成25年3月18日 化学工業日報 日本化学会第93春季年会 2013女性化学者奨励賞
その他	

7. その他特記事項

- (1) 研究代表者が、第1回日本化学会女性化学者奨励賞に選ばれた。
- (2) 2011年に発表した研究成果 (*Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 14910–14913 (2011), Front cover of issue 33) が *Nature Chem.* **4**, 873–886 (2012)の記事において紹介された。
- (3) *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 9361–9365 (2012) の論文が *Angew. Chem. Int. Ed.*の Hot Paper に選ばれた。
- (4) *ChemCatChem* **4**, 1783–1790 (2012) の論文が当該雑誌の Back Cover Picture に選ばれた。
- (1) *Chem. Commun.* **49**, 7283–7285 (2013) の論文が当該雑誌の Inside Back Cover に選ばれた。
- (2) *Dalton Trans.* **42**, 12611–12619 (2013) の論文が当該雑誌の Inside Front Cover に選ばれた。