

唯 美津木 (准教授) (2008 年 10 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：触媒化学，物理化学，錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯体の表面固定化による新規固定化金属触媒の調製とその構造 - 機能相関の解明
- b) 表面モレキュラーインプリンティング固定化金属錯体の設計と調製
- c) Ce 系複合酸化物固溶体の界面を利用した金属触媒の活性化とその特性解明
- d) 燃料電池電極触媒の燃料電池作動条件下における in-situ 時間分解 XAFS 構造解析
- e) In-situ 空間分解 XAFS 計測法の開発と in-situ 触媒構造解析への展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) Ir ダイマー，Mn₄ 核オキソクラスター，Ru₃ 核カルボニルクラスターなどの金属錯体を酸化物表面の水酸基と選択的に反応させて，酸化物表面固定化金属錯体を調製した。FT-IR，固体 NMR，XPS，TGA，UV/vis，ラマン分光，XAFS 等の手法により，表面に形成される固定化金属錯体の配位構造を明らかにし，またその触媒特性を検討した。表面の化学修飾により，固定化した金属種の触媒反応条件における安定性を大きく向上させることに成功した。
- b) 酸化物表面に固定化した単核 Pd 錯体の配位子を銑型分子とした表面モレキュラーインプリンティング触媒の設計を行い，鈴木カップリング反応のための表面モレキュラーインプリンティング触媒を調製した。配位子の定量分析，NMR，XAFS などの手法により，固定化した Pd 錯体および表面モレキュラーインプリンティング触媒の構造を明らかにした。
- c) Ce 系酸化物固溶体の界面を利用して Ni 粒子を担持し，メタンスチームリフォーミング，ドライリフォーミング反応の特性と触媒活性構造の相関を明らかにした。
- d) Pt 及び Pt₃Co，Pt₃Ni 合金ナノ粒子カソード触媒を用いた MEA について，燃料電池電圧サイクルにおける in-situ 時間分解 QXAFS を測定した。燃料電池電圧操作時におけるカソード表面の反応，Pt 触媒の構造変化の構造速度論を明らかにした。
- e) SPring-8 の X 線マイクロビームを用いた走査型顕微 XAFS，X 線ラミノグラフィー XAFS により，燃料電池 MEA 内部の Pt/C カソード触媒の 3 次元分布や Pt/CeZrOx 触媒 1 粒内部化学状態の違いを捉えることに成功した。

B-1) 学術論文

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," *Chem. -Eur. J.* **18**, 1142–1153 (2012).

N. MAITY, C. WATTANAKITW, S. MURATSUGU, N. ISHIGURO, Y. YANG, S. OHKOSHI and M. TADA, "Sulfoxidation on a SiO₂-Supported Ru Complex Using O₂/Aldehyde System," *Dalton Trans.* **41**, 4558–4565 (2012).

N. ISHIGURO, T. SAIDA, T. URUGA, O. SEKIZAWA, S. NAGAMATSU, K. NITTA, T. YAMAMOTO, S. OHKOSHI, Y. IWASAWA, T. YOKOYAMA and M. TADA, "Operando Time-Resolved X-Ray Absorption Fine Structure Study for Surface Events on a Pt₃Co/C Cathode Catalyst in a Polymer Electrolyte Fuel Cell during Voltage-Operating Processes," *ACS Catal.* **2**, 1319–1330 (2012).

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,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 9361–9365 (2012). [HOT PAPER]

T. SAIDA, O. SEKIZAWA, N. ISHIGURO, K. UESUGI, M. HOSHINA, T. URUGA, S. OHKOSHI, T. YOKOYAMA and M. TADA, “4D Visualization of a Cathode Catalyst Layer in a Polymer Electrolyte Fuel Cell by 3D-Laminography-XAFS,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 10311–10314 (2012).

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,” *ChemCatChem* **4**, 1783–1790 (2012). [Back Cover of Issue 11].

S. MURATSUGU, Z. WENG, H. NAKAI, K. ISOBE, Y. KUSHIDA, T. SASAKI and M. TADA, “Surface-Assisted Transfer Hydrogenation Catalysis on a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Supported Ir Dimer,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 16023–16031 (2012).

B-4) 招待講演

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.

M. TADA, “Time-Resolved XAFS Study on Practical Pt-Alloy Cathode Catalysts under Fuel-Cell Operating Conditions,” JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2012, Harima, March 2012.

M. TADA, “Functionalization of Catalyst Surfaces Grafting Metal Complexes for Selective Catalysis,” The 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Fukuoka, August 2012.

唯美津木, 「時間・空間分解X線吸収微細構造法による触媒構造解析」第22回触媒学会キャラクタリゼーション講習会, 大阪, 2012年10月.

M. TADA, “In-Situ Time-Resolved/Space-Resolved XAFS Study for Heterogeneous Catalysis,” Fifth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, October 2012.

唯美津木, 「燃料電池 MEA の時間分解・空間分解 XAFS 構造解析」岩澤コンファレンス2012「サステナブル社会のための最先端触媒化学・表面科学」神戸, 2012年10月.

M. TADA, “Surface/Interface-Mediated Catalysis on Supported Metal Catalysts” 2nd International Symposium on Molecular Activation (ISMA-2), Nara, November 2012.

S. MURATSUGU, “Design and Functionalization of Oxide-Supported Transition Metal Complex Catalysts for Heterogeneous Catalysis,” 2nd International Conference on Molecular and Functional Catalysis (ICMFC-2), Singapore (Singapore), July 2012.

邨次 智, 「酸化物表面を媒体とした固定化金属錯体触媒の創製」第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋, 2012年11月.

邨次 智, 「金属錯体と酸化物表面を駆使した不均一系触媒の創製」錯体化学若手の会中部支部勉強会, 名古屋, 2012年12月.

邨次 智, 「金属錯体の酸化物表面プログラミングによる触媒機能創出」新学術領域研究若手合同シンポジウム「配位プログラム」×「融合マテリアル」東京, 2012年12月.

B-6) 受賞, 表彰

M. TADA, 3rd International Workshop on Oxide Surface Best Poster Award (2003).

M. TADA, 18th North American Catalysis Society Meeting Kokes Travel Award (2003).

唯美津木, 日本化学会学生講演賞 (2004).

M. TADA, 5th World Congress on Oxidation Catalysis Best Oral Presentation Award (2005).

唯美津木, 井上研究奨励賞 (2007).

M. TADA, PCCP Prize (2007).

唯美津木, 日本化学会優秀講演賞 (2007).

唯美津木, 東京大学グローバルCOE 若手海外レクチャーシップ賞 (2008).

唯美津木, 日本化学会進歩賞 (2008).

唯美津木, 東海化学工業会賞技術賞 (2008).

唯美津木, 日本放射光学会奨励賞 (2009).

唯美津木, 井上リサーチアワード (2009).

唯美津木, 化学技術戦略推進機構萌芽技術奨励 (2009).

唯美津木, 守田科学研究奨励賞 (2009).

S. MURATSUGU, 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry *Dalton Transactions* Poster Prize (2009).

邨次 智, 井上研究奨励賞 (2009).

邨次 智, 日本化学会優秀講演賞(学術)(2010).

唯美津木, 触媒学会若手優秀講演賞 (2010).

S. MURATSUGU, The Royal Society of Chemistry Poster Prize (2010).

唯美津木, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2010).

石黒 志, 第14回XAFS 討論会学生講演賞 (2011).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

触媒学会関東地区幹事 (2005).

触媒学会代議員 (2006).

触媒学会若手会代表幹事 (2006).

触媒学会有機金属研究会世話人 (2007–).

触媒学会表面化学と触媒設計の融合研究会世話人 (2009–).

触媒学会西日本地区幹事 (2010–2011).

触媒学会代議員 (2011).

日本放射光学会幹事 (2011–2013).

日本放射光学会放射光サイエンス将来計画特別委員会委員 (2010–2011).

学会の組織委員等

International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science 組織委員会委員 (2006).

第22回日本放射光学会年会実行委員会委員 (2007–2008).

第89回日本化学会春季年会特別企画企画担当 (2008–2009).

International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science, Program Committee Member (2009–2010).

ナノ学会第8回大会実行委員会委員 (2009–2010).

International Symposium on Surface Science—Focusing on Nano-, Green, and Biotechnologies— (ISSS-6), Program Committee Member (2010–2011).

第14回XAFS 討論会実行委員会委員 (2011).

International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference 2012 Program Committee Member (2011–2012).

16th International Symposium Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Vice Program Chair (2012–2013).

Advisory Board Member of ISHHC (2012–).

学会誌編集委員

Catalysis Letters, Editorial Board Member (2010–).

Topics in Catalysis, Editorial Board Member (2010–).

Catalysis Science & Technology, Editorial Board Member (2010–).

Journal of Molecular and Engineering Materials, Editorial Board Member (2011–).

Journal of Molecular and Engineering Materials, Associate Editor (2011–).

B-8) 大学での講義，客員

名古屋大学大学院理学研究科，客員准教授，2012年–2013年.

B-10) 競争的資金

科研費特別研究員奨励費，「表面モレキュラーインプリンティング法による不斉金属錯体触媒の構築と不斉触媒作用」唯美津木 (2003年–2004年).

科研費若手研究(B)，「モレキュラーインプリンティングマンガン錯体触媒の表面設計と不斉光酸化反応の制御」唯美津木 (2005年–2006年).

科研費特定領域研究「配位空間の化学」(公募研究)「固定化金属錯体の不斉自己組織化を利用した多機能不斉触媒空間の構築と触媒反応制御」唯美津木 (2006年–2007年).

科研費特定領域研究「協奏機能触媒」(計画研究)「表面を媒体とする選択酸化触媒機能の創出と高度反応制御に関する研究」唯美津木 (2006年–2009年).

科研費若手研究(A)，「ベンゼン及び炭化水素類の高選択酸化反応を実現する担持レニウムクラスター触媒の開発」唯美津木 (2008年–2011年).

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業研究シーズ探索プログラム(物質・機能探索分野)「酵素インスパイアード触媒表面の創製によるテ일러メイド触媒反応空間の設計と選択触媒反応制御」唯美津木 (2010年).

科研費新学術領域研究「配位プログラム」(公募研究)「テンプレート電気化学法を駆使した合金ナノ粒子超構造体触媒表面の創製」邨次 智 (2010年–2011年).

科研費新学術領域研究「分子活性化」(計画研究)「固体表面での高反応性活性構造の創出と触媒の高効率物質変換」唯美津木 (2010年–2014年).

NEDO 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発「基盤技術開発」MEA 材料の構造・反応物質移動解析,「時空間分解 X線吸収微細構造(XAFS)等による触媒構造反応解析」唯美津木(2010年-2011年).

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)「低炭素社会基盤構築に資するイノベティブ物質変換」唯美津木(2011年-2014年).

C) 研究活動の課題と展望

効率的な触媒反応を目指した新しい固体触媒表面の分子レベル設計のために,金属錯体の表面固定化,表面化学修飾,表面分子インプリンティング等の触媒表面の構築法を用いて,固体表面上に電子的,立体的に制御された新しい金属錯体触媒活性構造とその上の選択的反応空間の構築を目指している。調製した固定化金属錯体触媒の構造を固体NMR,IR,ラマン分光,XPS,XAFSなどの手法によって明らかにすることで,表面の触媒活性構造とその触媒作用の相関を分子レベルで解明したい。

また,硬X線放射光を用いたin-situ 時間分解XAFS,X線マイクロビームを用いたin-situ 空間分解顕微XAFS,X線ラミノグラフィー XAFS法の触媒系への展開を推進しており,触媒反応条件におけるその場(in-situ)XAFS構造解析によって,触媒自身の動きやマイクロ構造情報を明らかにしたい。