

唯 美津木 (准教授) (2008 年 10 月 1 日 ~ 2013 年 3 月 31 日) *)

A-1) 専門領域：錯体化学，触媒化学，物理化学

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) 表面分子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) 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。更に，表面の化学修飾を利用して，固定化した金属種の安定性や選択性を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分子インプリンティング触媒の調製を行った。鈴木カップリング反応の反応特性を調べ，表面分子インプリンティングによる形状選択性の効果を検討した。
- c) Ce 系酸化物をドーブした Ni/SBA-16 触媒を調製し，メタンドライリフォーミング反応の特性と Ce のドーブによる Ni 粒子のシンタリングの違いを明らかにした。
- 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，実膜厚の MEA に対して，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。その解析を通じて，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，第 2 金属の添加による構造速度論の変化を明らかにした。
- e) SPring-8 の X 線ナノビームを用いた in situ 走査型顕微 XAFS，in situ X 線ラミノグラフィー XAFS を立ち上げ，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 粒内部の化学状態の空間分布の計測を行った。

B-1) 学術論文

S. MURATSUGU and M. TADA, "Molecularly Imprinted Ru Complex Catalysts Integrated on Oxide Surfaces," *Acc. Chem. Res.* **46**, 300–311 (2013).

M. WAKI, S. MURATSUGU and M. TADA, "Rate Enhancement for Hexose Sugar Oxidation on an Ethynylpyridine-Functionalized Pt/Al₂O₃ Catalyst with Induced Chirality," *Chem. Commun.* **49**, 7283–7285 (2013). [Inside Back Cover]

S. MURATSUGU, M. H. LIM, T. ITHO, W. THUMRONGPATANARKS, M. KONDO, S. MASAOKA, T. S. A. HOR and M. TADA, "Dispersed Ru Nanoclusters Transformed from a Grafted Trinuclear Ru Complex on SiO₂ for Selective Alcohol Oxidation," *Dalton Trans.* **42**, 12611–12619 (2013). [Inside Front Cover]

S. ZHANG, S. MURATSUGU, N. ISHIGURO and M. TADA, "Ceria-Doped Ni/SBA-16 Catalysts for Dry Reforming of Methane," *ACS Catal.* **3**, 1855–1864 (2013).

S. MURATSUGU, Z. WENG and M. TADA, “Surface Functionalization of Supported Mn Clusters to Produce Robust Mn Catalysts for Selective Epoxidation,” *ACS Catal.* **3**, 2020–2030 (2013).

S. NAGAMATSU, T. ARAI, M. YAMAMOTO, T. OHKURA, H. OYANAGI, T. ISHIZAKA, H. KAWANAMI, T. URUGA, M. TADA and Y. IWASAWA, “Potential-Dependent Restructuring and Hysteresis in the Structural and Electronic Transformations of Pt/C, Au(Core)-Pt(Shell)/C, and Pd(Core)-Pt(Shell)/C Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Characterized by In Situ X-Ray Absorption Fine Structure,” *J. Phys. Chem. C* **117**, 13094–13107 (2013).

N. ISHIGURO, T. SAIDA, T. URUGA, O. SEKIZAWA, K. NAGASAWA, K. NITTA, T. YAMAMOTO, S. OHKOSHI, T. YOKOYAMA and M. TADA, “Structural Kinetics on a Pt/C Cathode Catalyst with Practical Catalyst Loading in an MEA for PEFC Operating Conditions Studied by In Situ Time-Resolved XAFS,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 18827–18834 (2013).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

O. SEKIZAWA, T. URUGA, M. TADA, K. NITTA, K. KATO, H. TANIDA, K. TAKESHITA, S. TAKAHASHI, M. SANO, H. AOYAGI, A. WATANABE, N. NARIYAMA, H. OHASHI, H. YUMOTO, T. KOYAMA, Y. SENBA, T. TAKEUCHI, Y. FURUKAWA, T. OHATA, T. MATSUSHITA, Y. ISHIZAWA, T. KUDO, H. KIMURA, H. YAMAZAKI, T. TANAKA, T. BIZEN, T. SEIKE, S. GOTO, H. OHNO, M. TAKATA, H. KITAMURA, T. ISHIKAWA, T. YOKOYAMA and Y. IWASAWA, “New XAFS Beamline for Structural and Electronic Dynamics of Nanoparticle Catalysts in Fuel Cells under Operating Conditions,” *J. Phys. Conf. Ser.* **430**, 012020 (6 pages) (2013).

T. TSUJI, T. URUGA, K. NITTA, K. KAWAMURA, M. MIZUMAKI, M. SUZUKI, O. SEKIZAWA, N. ISHIGURO, M. TADA, H. OHKOSHI, H. YAMAZAKI, H. YUMOTO, T. KOYAMA, Y. SENBA, T. TAKEUCHI, Y. TERADA, N. NARIYAMA, K. TAKESHITA, A. FUJIWARA, S. GOTO, M. YAMOTO, M. TAKATA and T. ISHIKAWA, “Development of Fast Scanning Microscopic XAFS Measurement System,” *J. Phys. Conf. Ser.* **430**, 012019 (6 pages) (2013).

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, “A Hard X-Ray Nanospectroscopy Station at SPring-8 BL39XU,” *J. Phys. Conf. Ser.* 012017 (4 pages) (2013).

B-3) 総説, 著書

M. TADA, “Hard X-Ray Time-Resolved/Space-Resolved XAFS Analysis for Heterogeneous Metal Catalysts,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021013 (8 pages) (2013).

唯美津木, 「問題 3.19 燃料電池」, 「問題と解説で学ぶ表面科学」, 共立出版, p. 122 (2013).

唯美津木, 石黒 志, 「白金合金カソード触媒の in situ リアルタイム XAFS 構造解析」, 「次世代燃料電池開発の最前線」, シーエムシー出版, p. 148–154 (2013).

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」, 「触媒の設計・反応制御事例集」, (株) 技術情報協会, p. 727–733 (2013).

邨次 智, 唯美津木, 「位置選択的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」, ナノ学会会報 **11**, 71–77 (2013).

才田隆広, 唯美津木, 「固体高分子形燃料電池における電極接合体内部における白金触媒の分布・化学状態の観察」*放射光* **26**, 72–83 (2013).

B-4) 招待講演

唯美津木, 「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」分子研研究会, 岡崎, 2013年 1月.

M. TADA, “Surface/Interface-Mediated Catalysis on Oxide-Supported Metal Catalysts,” I²CNER International Workshop Advanced Materials Transformations, Fukuoka, January 2013.

唯美津木, 「表面を媒体とした触媒反応場の構築」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」草津, 2013年 3月.

唯美津木, 「放射光 XAFS を利用した燃料電池 MEA の時間分解・空間分解構造解析」日本化学会第93回春季年会特別企画「化学者のための放射光ことはじめ——XAFS 解析 応用とその成果」草津, 2013年 3月.

唯美津木, 「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」日本化学会第93回春季年会(女性化学者奨励賞受賞講演)草津, 2013年 3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).

唯美津木, 第1会日本化学会女性化学者奨励賞 (2013).

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).

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).
- 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).
- 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トラメ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的高効率物質変換」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,表面モレキュラー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。

*) 2013年4月1日名古屋大学物質科学国際研究センター教授