

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」  
研究課題「異種物質との接合を利用した金クラ  
スター触媒の機能設計」

## 研究終了報告書

研究期間 平成18年 10月～平成24年 3月

研究代表者：春田正毅

(首都大学東京大学院都市環境科学研究科教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究では、金をナノ粒子よりさらに小さなクラスター(直径 2 nm 以下、原子数 300 個以内)とすることにより、新しい触媒機能を創出することを目的とした。このような金クラスターは融点が 200–300°C にまで低下するので、触媒特性を調べられる量(通常 100 mg 以上)を合成することは極めて困難とされていたが、以下に例示する多種多様な金クラスターを合成した。

- イ) 厳密に原子数を規定した有機分子保護金クラスター： 原子数 11 個(直径 0.8 nm)まで極小化が可能になった。また、43, 58, 70 量体などの新しい魔法数を初めて見出した。
- 直径 1.4 nm(原子数 55 個位)の銀コア・金シェル構造を持つ二元クラスター：  $\text{NaBH}_4$  を還元剤として用いる同時還元法で、従来困難とされていた逆コア・シェル構造を実現した。直径 1.7 nm(原子数約 147 個)の「Crown Jewel Catalyst」を合成し、新しい金原子触媒の概念を提案した。
- ロ) 新しい物質系を担体とする金クラスター： 従来は卑金属酸化物または活性炭が金ナノ粒子の担体であったが、金属硫化物、ナノカーボン類、多孔性配位高分子などほとんど全ての物質系に、1.6 nm(原子数 100 個)以下の金クラスターを分散・固定化する方法論を構築した。特に、室温で僅かな蒸気圧を有するジメチル金(III)アセチルアセトナートを担体と磨砕混合する方法は、簡便であるがオールマイティーな金クラスター調製法である。
- ハ) 単結晶表面上に直径 1.3 nm の金クラスターを分散・固定化： アークプラズマを用いることにより、金の担持量を同じにして寸法を自在に制御することができるようになり、触媒活性に対するサイズ効果をより厳密に議論できるようになった。
- ニ) 原子数が規定された有機金錯体を出発物質として、酸素プラズマを印加して有機配位子を外し、さらに空气中 300°C 焼成で有機配位子を燃焼除去することにより、11、55、101 量体の金クラスターを卑金属酸化物上に分散・固定化することにほぼ成功した。これにより、水素化反応で高い選択性を有する金クラスターを見出しつつあり、サイズ効果からサイズ特定性へと研究のステージが上がり、触媒開発に大きな飛躍が生まれると期待される。

次に、表面科学および計算科学からの金クラスターの物性解明では、金クラスターと卑金属酸化物担体との接合界面の原子レベル構造を明らかにするとともに、担体表面の化学量論比と結合のエネルギーとの関連を見積もった。その結果、金クラスターの凝集を防ぐためには還元性ガス雰囲気での焼成処理が有効であるという実験結果の解釈が可能になった。また、単結晶  $\text{TiO}_2(110)$  表面上の金クラスターの直径が 2 nm 以下になると水素分子の解離が 200°C 以下でも容易に起こることがわかった。接合界面周縁部の金の原子数で反応速度を割り付けた TOF(turnover frequency)は粒子径に依らず一定であることから、水素分子の解離は接合界面周縁部で起こっていると推察された。これは、触媒反応機構の点からも、水素化反応への応用展開の点からも、有意義な成果である。さらに、CO 酸化でもその反応速度が接合界面周縁部の長さに比例することが明らかになり、金の触媒作用は接合界面周縁部が活性サイトとなって発現するという研究代表者の説が極めて有力となった。奇しくも、2011 年には雪崩を打ったように、この接合界面周縁部説が世界を風靡することになり、CREST における地道な研究の大きな成果と言えよう。

新しい触媒反応の開拓では、プロピレンの気相エポキシ化が酸素分子のみで進行することが見出され、化学工業において高分子合成について大きな分野である選択酸化で、大きなブレークスルーが得られた。その条件は、金がクラスターのサイズであること、担体としてはシリカのマトリックスに  $\text{Ti}^{4+}$  が孤立して組み込まれている TS-1 を用いる、気相に水分を加える の 3 つである。その他、 $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  触媒を用いたシクロヘキサンのヒドロホルミル化によるアルデヒドの合成、ニトロアリールアルキンから液相水素化によりインドールの液相ワンポット合成、酸素も水素も使わない液相ワンポット二級アミン合成( $\text{Au}/\text{ZrO}_2$ )など、固体触媒で実現が難しいといわれていた化学反応を開拓した。また、エタノールの酸素酸化による選択的(97%以上)アセトアルデヒド合成( $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3$ )、グリセリンの酸素酸化によるプロピレングリコールの選択的合成( $\text{Au}/\text{ZrO}_2$ )を見出し、

バイオマス関連化合物の化学変換への応用を開拓した。

上記の成果のいくつかについては、企業との共同研究を通して実用化のための研究開発を進めている。特に、常温空気浄化フィルターや色材などへの応用では明るい見通しが得られている。

## (2) 顕著な成果

1. 論文: T. Fujitani, I. Nakamura, T. Akita, M. Okumura, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 9515-9518 (2009) と T. Fujitani, I. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 10144-10147 (2011)

概要: 素性の明らかな単結晶  $\text{TiO}_2$  を担体に用い、この表面に金の担持量を同じにして直径だけを変えて担持した表面科学モデル触媒を作成した。水素の解離反応の速度および  $\text{CO}$  酸化反応の速度が接合界面周縁部の長さに比例することを世界で初めて報告した。これにより金の触媒作用発現メカニズムに対する長年の論争に終止符を打ち、接合界面周縁部説を樹立した。金触媒研究の歴史に残るランドマークとなった。

2. 論文: X. Liu, B. Hu, K. Fujimoto, M. Haruta, M. Tokunaga, *Appl. Catal. B: Environ.* **92**, 411-421 (2009), X. Liu, M. Tokunaga, *ChemCatChem.*, **2**, 1569-1572 (2010)

概要: 酸化コバルト担持金ナノ粒子を水素や合成ガス(水素+一酸化炭素)の雰囲気下に置くと、金属コバルトが生成し触媒活性種として働き、ヒドロホルミル化、ヒドロアミノメチル化、アミドカルボニル化、ポーソンカーン反応、エポキシドのアルコキシカルボニル化などが、均一系触媒より高いパフォーマンスで行えることがわかった。さらに、フィッシュヤートロブシュ反応も進行し、少量の水の存在下でオクタン価の高い長鎖の炭化水素が多く生成することがわかった。この成果は中国での実用化を目指した研究開発に繋がっている。

3. 論文 J. Huang, T. Akita, J. Faye, T. Fujitani, T. Takei, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7862-7866 (2009)

概要: プロピレンオキシドをプロピレンと酸素だけから合成することは化学者の夢の一つである。金を直径 2 nm 以下のクラスターにすること、水を加えることによりこの反応が 50% の選択率で進行することが見出された。これを契機に、金クラスターがナノ粒子とは異なる興味深い触媒特性を発現することがわかり、さらに水素化反応においてもサイズ特定性を示す例が発見されつつあり、金クラスター触媒の新しい世界を開いた。

4. 論文: H. Zhang, T. Watanabe, M. Okumura, M. Haruta, N. Toshima, *Nature Materials*, **11**, 49-52 (2012).

概要: パラジウム原子 147 個からなるクラスターの頂点位置のパラジウム原子をガルバニック置換反応により金原子に置換したパラジウム・金二元金属クラスターを合成し、「クラウン・ジュエル触媒」と命名した。本触媒の頂点位の金原子は、グルコースの液相酸素酸化反応によるグルコン酸生成の触媒として極めて高い活性(時間当たり TOF = 20 万)を示した。本研究成果は触媒機能設計に新しい指針を提示するものである。

## § 2 研究構想

### (1) 当初の研究構想

#### 1) 背景

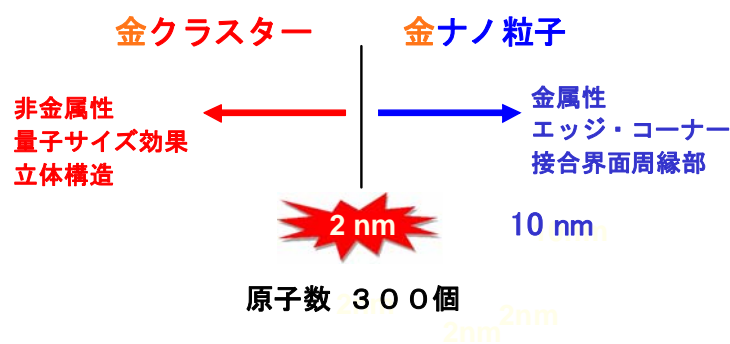
スウェーデンのベルチェリウスが 1836 年に触媒の概念を提唱して以来最近に至るまで、金は触媒活性が著しく乏しい金属と見なされてきた。研究代表者は 1982 年に**金が粒子径 4 nm 前後の半球状ナノ粒子**として卑金属酸化物粒子上に接合・分散されると、 $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$  のような低温でも**一酸化炭素(CO)の酸化**に高い触媒活性を発現することを見出した。この低温活性は、1992 年に常温で働く脱臭触媒として日本の洗浄式トイレに利用され、金が触媒として実用された世界最初の例となった。

以来、金の触媒作用の研究は、粒子径 10 nm 以下の金ナノ粒子触媒の作用機構の解明と応用開発をめざして活発に進められるようになり、最近では**粒子径 2 nm 以下、原子数 300 個以内**というクラスターの触媒機能、さらには金原子 1 個から生成したカチオンの触媒特性に基礎研究の関心がシフトしている。これは、**金クラスター**が上記のサイズを critical point(臨界点)として、多くの**新規な物性を発現する宝庫**であるからである。一方で、金は異種物質との接合効果も格段に大きいことから、サイズ効果と組み合わせることにより新しい触媒性能が続々と発見されることが期待され、**ナノサイエンス、ナノテクノロジーの効用を示す典型例**と成り得る。こうした背景から、各国が果実を求めて競争や連携に熱心になってきている。EU では **AURICAT プロジェクト(4 年間、1.5 百万ユーロ、8 大学と 4 企業)** が 2002 年 8 月から発足しており、最近目覚ましい研究成果を上げている。米国では、多くの大学で基礎研究が盛んになっているだけでなく、**Oakridge National Laboratory** が DOE の資金を得て、気相スパッタ法による耐久性金触媒の調製に対する組織的な取り組みを始めた。このような状況の中、金触媒の創始国である日本では異なる研究機関を結びつける大きな研究プロジェクトがなく、国全体としては EU や米国に大きく水を掛けられている。金触媒の研究が日本で始まってから 25 年が経ち、ようやく科学としても技術としても果実を結ぶ時期となってきたので、わが国の異分野の専門家集団を結集することにより日本の先導的役割の強化と優位性の確保が急務となっている。

#### 2) 研究のねらい・着眼点

金は、標準状態で酸化物の生成に対するギブス自由エネルギーが正であり、**大気中で酸化物の生成が自発的に起こらない**(金属の状態の方が安定な)唯一の金属である。すなわち、金は小さなナノ構造体になっても大気中で安定である可能性が高く、物性研究がやりやすいだけでなく、有益な機能があれば、実用化も容易である。本研究は、中世の錬金術の逆で、**金から新しい機能を生み出そうとする**試みであり、「**ナノサイエンスにより元素の殻を破る現代の錬金術**」の開拓を目指している。

- ① **粒子径 2 nm、原子数 300 個**を境に、その前後で劇的に変化する金の触媒特性を見出すとともに、原子レベル構造および他の物性変化との関連を究明することにより、**触媒機能の原子レベル設計指針**を構築する。このサイズに焦点を当てるのは、それより微小な金クラスターでは電子構造がバルクとは異なり、触媒特性、化学反応性などが劇変する例を既に見出しているからである。



- 特定の原子数と立体構造 (magic number & structure)
- 電荷、酸・塩基、配位子などによる tunability

図1 対象とする金の寸法範囲と研究の狙い

②上記金クラスターの接合対象を従来のハードマテリアル（卑金属酸化物）からソフトマテリアル（有機高分子）へと拡張し、異種物質との接合効果に対する俯瞰的理解を得る。これまで、金ナノ粒子の触媒特性が担体によって顕著に変化することを見出しているため、担体の物質系を幅広く変えることにより、金クラスターのサイズ効果と、立体構造効果および担体効果（金が小さくなるほど顕著になる）との相乗作用を引き出し、革新的な機能を有する触媒の開拓を行う。

③上記の触媒探索の中で、Green Sustainable Chemistry (GSC) の開拓を目指して、安価で入手しやすい反応剤を使って、しかも原子利用率の高いシンプルな反応の開発を行う。

5年後の達成目標は、以下の通りである。

①金ナノ粒子および金クラスターと種々の物質系（金以外の金属、卑金属酸化物、炭素、有機高分子）との接合構造を原子レベルで明らかにする。さらに、金と卑金属酸化物との接合界面については、良く規定された (well defined) 異種物質の接合系として、構造・電子状態・表面物性との相互関連について実験的・理論的に徹底して解明を行い、金属触媒の機能設計指針を提示する。

②金クラスターを種々の物質に自在に接合する手法を開発し、金の寸法（原子数）と立体構造を制御し、特異な触媒特性を発現するマジックサイズ、マジック構造を見出す。特に、これまで金ナノ粒子の直接担持が困難であった炭素材料（超高比面積活性炭、ナノカーボンなど）やほとんど実例の無い有機高分子に適用できる新しい手法の開発を行う。

③上記2つの深化（金の触媒作用の発現メカニズムの解明）と拡張（新しい異種物質接合系の開拓による新規高機能触媒、新規反応の探索）の研究展開の接点から、高価な酸化剤の代わりに酸素分子を使って炭化水素や含酸素有機化合物（プロピレン、アルコール、グルコースなど）を選択的に酸化できる触媒を開発し、実用プロセスのシーズを生み出す。

### 3) コンセプト

金触媒に関する研究開発は21世紀になって急速に活発になっている。金ナノ粒子は触媒化学から表面科学、さらには計算科学へと基礎科学のテーマとして深化・発展すると同時に、応用分野も触媒に留まらず自己組織化による材料・デバイス設計、DNA検知など電子機器や医療分野にも裾野を広げつつある。こうした動きの中で、本研究は材料設計の新概

念と環境にやさしい化学 (Green Sustainable Chemistry, 以下 GSC と略す) の具体例を生み出すことで、今後の社会に大きなインパクトをもたらすと期待される。

#### ① 材料設計の新概念：接合界面周縁部説の確立

化学的に不活性と見なされていた金から優れた触媒機能を生み出すナノ構造とその作用原理を原子レベルで明らかにすることができれば、それは「無」から「有」を生む材料設計の新概念となる。こうした概念は、金に対してだけでなく、広くナノサイエンス、ナノテクノロジー全般における普遍的概念の一つになり得るので、科学技術立国を目指すわが国にとって非常に重要な知的資産となる。金触媒の機能発現のサイトとして、研究代表者は、金ナノ粒子と担体との**接合界面が反応サイト**であると提唱している。本研究の実施により、この説が説得力を増し定着すれば、**接合界面の構造設計に基づいた材料機能創出が普遍化**すると期待される。

#### ② 化学プロセスの新概念：Green Sustainable Chemistry の具体例の創出。

本研究により、多様な異種物質と種々のナノ構造で接合された金クラスターが形成されるが、その範囲は世界の研究者の想像の範囲をはるかに越えるものであり、しかもその触媒作用の探索を有機合成の専門家が加わって行う体制がとれている。水溶媒あるいは無溶媒で安価な酸素分子または空気を酸化剤として用いた含酸素有機化合物の高選択的合成、必要な化合物しか作らないシンプルな化学反応、反応基質や官能基に対する選択性の高い反応など、多くの新反応が見出されると期待される。

### (2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

初期の計画では樹枝状高分子も含めてほとんど全ての高分子材料を対象にして金クラスターを担持する計画であったが、高分子担体の場合触媒活性が金属酸化物担体の場合より低い、金クラスターと高分子との相互作用が弱いので液相反応中に脱落が起こる、高分子自身の化学変化がある(特に多孔性金属錯体配位高分子)などの問題があることが判明したので、この方向での研究の縮小を図った。

### § 3 研究実施体制

#### (1) A. 触媒開拓グループ

##### ①研究参加者

| 氏名         | 所属     | 役職     | 参加時期          |
|------------|--------|--------|---------------|
| 春田 正毅      | 首都大学東京 | 教授     | H18.10～H.24.3 |
| 吉田 博久      | 首都大学東京 | 教授     | H18.10～H.24.3 |
| 武井 孝       | 首都大学東京 | 准教授    | H18.10～H.24.3 |
| 石田 玉青      | 首都大学東京 | 助教     | H18.10～H.23.2 |
| 余 運波       | 首都大学東京 | 客員研究員  | H18.10～H20.10 |
| 黄 家輝       | 首都大学東京 | 特任助教   | H18.10～H.24.3 |
| 大橋 弘範      | 首都大学東京 | 特任助教   | H19.4～H.22.3  |
| 竹歳 絢子      | 首都大学東京 | 特任助教   | H23.4～H.24.3  |
| 林 利生       | 首都大学東京 | 博士課程学生 | H19.4～H.24.3  |
| 森川 真由美     | 首都大学東京 | 研究補助者  | H18.11～H.24.3 |
| 岩田 恵子      | 首都大学東京 | 研究補助者  | H18.11～H20.12 |
| 奥田 一平      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H19.4～H20.3   |
| 川原 潤       | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H19.4～H20.3   |
| 黒田 杏子      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H19.4～H20.3   |
| 飯野 浩幸      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H20.4～H21.3   |
| 木下 直人      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H19.4～H21.3   |
| 末永 隼也      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H19.4～H21.3   |
| 塚越 達也      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H20.4～H21.3   |
| 大勝 裕子      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H20.4～H22.3   |
| 桑野 嘉市郎     | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H20.4～H22.3   |
| 堀川 雅功      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H20.4～H22.3   |
| Diaa Obaid | 首都大学東京 | 博士課程学生 | H21.4～H.24.3  |
| 荻原 裕一郎     | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H21.4～H.23.3  |
| 河北 典子      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H21.4～H.23.3  |
| 島田 悟史      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H21.4～H.23.3  |
| 玉懸 未久歩     | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H21.4～H.23.3  |
| 藤田 直人      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H21.4～H.23.3  |
| 渡部 寛人      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H21.4～H.23.3  |
| 王 文奕       | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H21.4～H.23.3  |
| 包 双全       | 首都大学東京 | 研究生    | H21.4～H.22.8  |
| 井口 徳彦      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H22.4～H.24.3  |
| 山田 純平      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H22.4～H.24.3  |
| 高村 玲那      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H22.4～H.24.3  |
| 大沼 雄太      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H22.4～H.24.3  |
| 辛嶋 伸彦      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H22.4～H.24.3  |
| 野本 信也      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H22.4～H.24.3  |
| 于 越        | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H22.4～H.24.3  |
| 秋田 真吾      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H23.4～H.24.3  |
| 稲垣 敦史      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H23.4～H.24.3  |
| 大江 慧       | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H23.4～H.24.3  |
| 永田 裕香      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H23.4～H.24.3  |
| 峰尾 侑希      | 首都大学東京 | 修士課程学生 | H23.4～H.24.3  |

②研究項目

金クラスターの接合と Green Sustainable Chemistry を目指した触媒機能の開拓

- 1)金ナノ粒子・クラスターの分散・固定化手法の開発
- 2)Green Sustainable Chemistry の開拓

(2)B. 構造と触媒探索グループ

①研究参加者

| 氏名             | 所属                      | 役職    | 参加時期         |
|----------------|-------------------------|-------|--------------|
| 秋田知樹           | 産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門 | 主任研究員 | H18.10～H24.3 |
| 香山正憲           | 同上                      | 上席研究員 | H18.10～H24.3 |
| 前田泰            | 同上                      | 研究員   | H18.10～H24.3 |
| 徐 強            | 同上                      | 主任研究員 | H18.10～H24.3 |
| 桜井宏昭           | 同上                      | 主任研究員 | H18.10～H24.3 |
| 木内正人           | 同上                      | 主任研究員 | H18.10～H24.3 |
| 竹内 孝江          | 同上                      | 客員研究員 | H18.10～H24.3 |
| 飯塚 泰雄          | 同上                      | 特別研究員 | H22.4～H24.3  |
| Sanjay Singh   | 同上                      | 特別研究員 | H22.10～H23.2 |
| Hai-Long Jiang | 同上                      | 特別研究員 | H20.4～H21.8  |
| Yan Junmin     | 同上                      | 特別研究員 | H21.10～H22.3 |
| Hao Xianfeng   | 同上                      | 特別研究員 | H21.9～H22.3  |
| 荒井 富士子         | 同上                      | 契約職員  | H22.4～H23.3  |
| 大長亜紀           | 同上                      | 契約職員  | H22.8～H23.3  |
| 深田千恵           | 同上                      | 派遣    | H21.3～H24.3  |

③ 研究項目

電子顕微鏡観察と計算科学の緊密な連携により、Au/金属酸化物系や Au/高分子(ソフト系物質)系について、界面の原子・電子構造や相互作用を解明し、特異な触媒機能のメカニズムを検討し、界面設計理論を構築する。また、新規界面機能材料の開拓と新しい反応への応用をめざして金属錯体メソ多孔体等の合成と金クラスターの分散・固定化を行い、新規触媒の探索を行う。特に硫黄化合物の反応開拓を行う。

(3)C. 表面物理グループ

① 研究参加者

| 氏名                | 所属          | 役職      | 参加時期         |
|-------------------|-------------|---------|--------------|
| 城戸 義明             | 立命館大学理工学研究科 | 教授      | H18.10～H24.3 |
| Visikovskiy Anton | 同上          | 博士研究員   | H21.4～H24.3  |
| 光原 圭              | 同上          | 助手      | H20.4～H24.3  |
| 奥村 英樹             | 同上          | 修士課程学生  | H22.4～H24.3  |
| 田上 正崇             | 同上          | 修士課程学生  | H23.4～H24.3  |
| 松田 太志             | 同上          | 修士課程学生  | H23.4～H24.3  |
| 岡沢 哲晃             | 同上          | 学振特別研究員 | H18.10～H20.3 |
| 岩本 章伸             | 同上          | 修士課程学生  | H19.4～H21.3  |
| 橘堂 恭昌             | 同上          | 修士課程学生  | H19.4～H21.3  |
| 裕 正明              | 同上          | 修士課程学生  | H20.4～H22.3  |
| 松本 悠志             | 同上          | 修士課程学生  | H21.4～H23.3  |
| 西村 智朗             | 同上          | 常勤講師    | H20.4～H21.3  |



② 研究項目

- ・ 分子線エピタキシー法による、金ナノ粒子の作製と成長モードの解明
- ・ 中エネルギーイオン散乱による金クラスターおよびコア(金)・シェル(パラジウム)の分析
- ・ 光電子分光による界面電荷移動と d-band 構造の分析
- ・ 弾性反跳法による高感度水素検出法の確立
- ・ 金と各種担体間の電荷移動の解析
- ・ ルチル表面での酸素および水の吸着と CO 酸化の反応速度論
- ・ ルチル基板上的金クラスター上でのCO酸化の促進とその機構の解明

(4)D. 表面化学グループ

①研究参加者

| 氏名    | 所属        | 役職    | 参加時期         |
|-------|-----------|-------|--------------|
| 藤谷 忠博 | 産業技術総合研究所 | 主幹研究員 | H18.10～H24.3 |
| 阪東 恭子 | 同上        | 主任研究員 | H18.10～H24.3 |
| 伊達 正和 | 同上        | 主任研究員 | H20.4～H24.3  |
| 中村 功  | 同上        | 主任研究員 | H18.10～H24.3 |
| 平野 貴嗣 | 同上        | 契約職員  | H19.4～H19.11 |
| 木村 幸紀 | 同上        | 契約職員  | H20.5～H22.3  |

②研究項目

モデル触媒の in-situ 表面解析と反応速度論

(5)E. 量子化学・状態解析グループ

①研究参加者

| 氏名    | 所属             | 役職       | 参加時期         |
|-------|----------------|----------|--------------|
| 奥村光隆  | 大阪大学大学院理学研究科   | 教授       | H18.10～H24.3 |
| 市川 聡  | 大阪大学大学院基礎工学研究科 | 特任准教授    | H18.10～H24.3 |
| 岡崎 一行 | 大阪大学大学院理学研究科   | CREST研究員 | H21.8～H24.3  |

②研究項目

金クラスターの反応性予測

- 1) 金クラスターの接合界面の理論的研究
- 2) 金クラスター-担体ヘテロ接合モデル界面の創生とナノレベル観察

(6)F. コア・シェルグループ

①研究参加者

| 氏名    | 所属       | 役職    | 参加時期          |
|-------|----------|-------|---------------|
| 戸嶋 直樹 | 山口東京理科大学 | 教授    | H18.10～H24.3  |
| 白石 幸英 | 同上       | 准教授   | H18.10～ H24.3 |
| 張 海軍  | 同上       | 博士研究員 | H19.07～H23.3  |
| 床波 志保 | 大阪府立大学   | 特別講師  | H23.4～ H24.3  |

②研究項目

多元コア・シェル構造の形成と触媒特性

(7) G. 金クラスターグループ

①研究参加者

| 氏名    | 所属      | 役職    | 参加時期         |
|-------|---------|-------|--------------|
| 佃 達哉  | 北海道大学   | 教授    | H18.10～H23.3 |
| 根岸 雄一 | 分子科学研究所 | 助教    | H18.10～H20.3 |
| 角山 寛規 | 北海道大学   | 助教    | H18.10～H23.3 |
| 柳本 泰  | 分子科学研究所 | 博士研究員 | H18.10～H19.9 |
| 七分 勇勝 | 北海道大学   | 博士研究員 | H18.10～H20.3 |
| 劉 永梅  | 北海道大学   | 博士研究員 | H20.4～H23.3  |

②研究項目

金クラスターのサイズ選別と触媒特性

(8) H. 包接クラスターグループ

①研究参加者

| 氏名    | 所属    | 役職                 | 参加時期         |
|-------|-------|--------------------|--------------|
| 小西 克明 | 北海道大学 | 教授                 | H18.10～H24.3 |
| 末光茂紀  | 北海道大学 | 短時間勤務職員<br>(技術補助員) | H19.4～H20.3  |
| 七分勇勝  | 北海道大学 | 博士研究員              | H20.4～H21.3  |
| 村上嘉崇  | 北海道大学 | 博士課程学生             | H19.1～H21.3  |
| 矢野 寛興 | 北海道大学 | 修士課程学生             | H20.4～H22.4  |

②研究項目

- ・かご状ポルフィリン包接クラスター(ケージ内包型クラスター)の設計
- ・有機無機界面での反応性の検討
- ・酸化触媒活性の評価

(9) I. 有機合成グループ

①研究参加者

| 氏名     | 所属   | 役職                | 参加時期         |
|--------|------|-------------------|--------------|
| 徳永 信   | 九州大学 | 教授                | H18.10～H24.3 |
| 横山 拓史  | 九州大学 | 教授                | H18.10～H24.3 |
| 石田 玉青  | 九州大学 | 准教授(H23、2<br>月着任) | H18.10～H24.3 |
| 劉 小浩   | 九州大学 | 学術研究員             | H19.4～H21.6  |
| 岡上 吉広  | 九州大学 | 助教                | H20.4～       |
| 大橋 弘範  | 九州大学 | 助教                | H22.4～H24.3  |
| 米津 幸太郎 | 九州大学 | 博士課程学生            | H20.4～H24.3  |
| 濱崎 昭行  | 九州大学 | 助教                | H21.3～H24.3  |
| 赤松 美里  | 九州大学 | 修士課程学生            | H20.4～H22.3  |
| 山根 義弘  | 九州大学 | 修士課程学生            | H20.4～H22.3  |
| 原口 慎吾  | 九州大学 | 修士課程学生            | H21.4～H22.3  |
| 西川 裕昭  | 九州大学 | 修士課程学生            | H22.4～H24.3  |
| 則尾 貴史  | 九州大学 | 修士課程学生            | H21.4～H23.3  |
| 柳原 達也  | 九州大学 | 修士課程学生            | H22.4～H24.3  |
| 武藤 亜希子 | 九州大学 | 修士課程学生            | H22.4～H24.3  |
| 川本 大祐  | 九州大学 | 修士課程学生            | H21.4～H24.3  |

|        |      |        |             |
|--------|------|--------|-------------|
| 富田 廉   | 九州大学 | 修士課程学生 | H23.4～H24.3 |
| 西山 修平  | 九州大学 | 修士課程学生 | H23.4～H24.3 |
| 藤丸 由佳  | 九州大学 | 修士課程学生 | H23.4～H24.3 |
| 角田 亮介  | 九州大学 | 修士課程学生 | H23.4～H24.3 |
| 安武 裕太郎 | 九州大学 | 修士課程学生 | H23.4～H24.3 |

②研究項目

- ・ 金ナノ粒子触媒および金錯体触媒を用いた有機合成反応の開発

(10)J. 速度論グループ

①研究参加者

| 氏名    | 所属       | 役職     | 参加時期         |
|-------|----------|--------|--------------|
| 飯塚 泰雄 | 京都工芸繊維大学 | 准教授    | H18.10～H23.3 |
| 三浦 拓巳 | 京都工芸繊維大学 | 修士課程学生 | H19.4～H.21.3 |
| 玉井 敏雄 | 京都工芸繊維大学 | 修士課程学生 | H20.4～H.21.3 |

①研究項目

金クラスターの触媒作用機構

- ・ 銀-金系触媒等での低温 CO 酸化反応機構
- ・ 金触媒によるベンゼン水素化によるシクロヘキセン合成
- ・ 金を高分散担持した金属硫化物触媒の調製とキャラクタリゼーション

(11)K. 実用触媒グループ

①研究参加者

| 氏名    | 所属          | 役職  | 参加時期         |
|-------|-------------|-----|--------------|
| 中山 鶴雄 | NBC メッシュテック | 部長  | H21.11～H24.3 |
| 直原 洋平 | NBC メッシュテック | 研究員 | H21.11～H24.3 |
| 松本 貴紀 | NBC メッシュテック | 研究員 | H21.11～H24.3 |
| 小林 由香 | NBC メッシュテック | 研究員 | H21.11～H24.3 |
| 池上 誠  | NBC メッシュテック | 研究員 | H21.11～H24.3 |

②研究項目

実用触媒フィルターの開発

## § 5 研究実施内容及び成果

### 5.1 金クラスターの接合と Green Sustainable Chemistry を目指した触媒機能の開拓

(首都大学東京大学院 触媒開拓グループ)

#### (1) 研究実施内容及び成果

本研究では、金属酸化物、炭素材料、高分子、有機-無機ハイブリッドで、物性や多孔構造等が異なる様々な物質の表面上に直径 2 nm 以下の金クラスターを直接分散・固定化する方法を開発し、これらの材料を触媒として用い気相酸素酸化、液相酸素酸化、選択的水素化、有機合成等でこれまでにない新しい反応の開拓を行ない Green and Sustainable Chemistry の新たな展開を目指している。多種多様な担体物質に金を直径 2 nm 以下のクラスターとして分散・固定化することが予想以上に順調に進んだので、その後の反応開拓でも科学的にインパクトの大きい成果が得られただけでなく、実用への展開も進んでいる。

#### 1) 金ナノ粒子・クラスターの分散・固定化手法の開発

金は化学的親和性に乏しく、しかも融点が低いので、ナノ粒子やクラスターにすることが困難であった。特に、酸性物質、炭素、有機高分子上に金を直径 2 nm 以下のクラスターとして分散・固定化するのは実現されていなかった。本研究では、次の6つの方法を開発し、ほとんど全ての物質を対象に金をナノ粒子、クラスターとして担持できるようになった。このことは今後の金触媒の研究の裾野を広げる観点から非常に意義深い。

- ア. 析出還元法 (Deposition Reduction): 担体の表面電荷と反対の電荷を持つ金錯イオンを静電引力で担体表面に引き付け、これを還元剤で Au(0)に還元する。液相で還元が起こらない条件を設定することが重要である。
- イ. 表面官能基還元 (Reduction by Surface Functional Groups): 表面アミン基で金アニオン錯体を引き付けておいて還元するので、還元剤が不要でしかも液相での金コロイド生成の恐れが無い。
- ウ. 固相混合法 (Solid Grinding): 室温で僅かな蒸気圧を有するジメチル金(III)アセチルアセトナートの結晶粉末と担体粉末との固相混合は、ほとんど全ての担体物質に有効で、金をクラスターサイズまで微小化できる点で優れている(図 A-1)。
- エ. 硫化物析出沈殿法 (Sulfide Deposition Precipitation): 強酸水溶液中で金を硫化物 ( $\text{Au}_2\text{S}_3$ )として酸性金属酸化物 ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  など)上に析出・沈殿させ、空气中焼成で Au(0)に分解する。
- オ. 水酸化物溶解・析出沈殿法 (Hydroxide Deposition Precipitation): 中和で  $\text{Au}(\text{OH})_3$ の沈殿を作ってから、アルカリや塩化物イオンを除去した後酸を加えて  $\text{Au}(\text{OH})_3$ を溶解させた後、pH を 2-3 にすることにより酸性金属酸化物 ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  など)上に  $\text{Au}(\text{OH})_3$ を析出・沈殿させ、空气中焼成で Au(0)に分解。
- カ. 金の原子数が規定された有機金錯体固定化法 (Organic Gold Cluster Deposition): 金との相互作用の強い担体(例えば、 $\text{CeO}_2$ )上に有機金錯体を分散して、その後酸素プラズマをかけて有機配位子をはずし、さらに空气中 300°Cで焼成して有機配位子を焼却する。この方法で、原子数 11 個、55 個、101 個の金クラスターを凝集させずに担体上に固定化することができる。

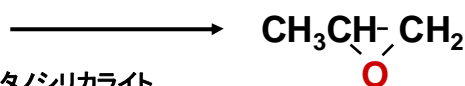
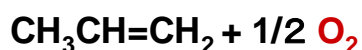
#### 2) Green Sustainable Chemistry の開拓

代表的な高難度反応、バイオマス由来原料を用いた化成品合成、ワンポット有機合成など、非常に注目される金の触媒機能を見出した。その主な反応は以下に示す通りである。

- ア. プロピレンの気相一段エポキシ化(図 A-1): 金クラスター触媒はプロピレンと分子状酸素のみでプロピレンオキシドを気相一段で合成できる。これは実用形態(表面科学のモデル触媒以外)の金触媒では初めての成功例であり、これまでの銅、銀触媒に比べて潜在能力が高い。Angew. Chem. Int. Ed., 2009 で Hot Paper として掲載された。
- イ. グルコース水溶液の酸素酸化によるグルコン酸の超高速合成:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ などを担体とすると、60°C、pH=9.5 におけるグルコース酸化の TOF (Turnover Frequency、表面金属原

子当たりの反応速度)が  $45 \text{ s}^{-1}$  にも達する。これは気相 CO 酸化に対する値  $1 \text{ s}^{-1}$  と比べて非常に大きい。

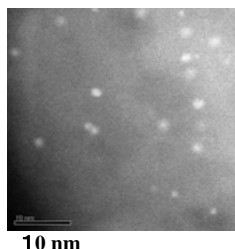
- ウ. エタノールから酢酸の直接合成： 水溶液中でのエタノール酸化はすでに  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  が担体として報告されていたが、それより優れた Cu ドープ  $\text{NiO}$  を見出したことにより、反応温度を  $120^\circ\text{C}$  まで低下させ、選択率 85%以上を維持できた。より生産性の高い気相反応では  $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3$  と  $\text{Au}/\text{MoO}_3$  がアセトアルデヒドを 97%以上の選択率で与え、 $\text{Au}/\text{V}_2\text{O}_5$  または  $\text{Au}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  が酢酸を 90%以上の選択率で与えることを見出し、担体を選ぶことにより金触媒が自在に生成物を制御できることがわかった。
- エ. ベンゼンの部分水素化によるシクロヘキセンの合成：  $\text{Au}/\text{La}(\text{OH})_3$  などベンゼンに水を加えなくてもシクロヘキセンを生成できる担体群を数系見出したが、シクロヘキセンの選択率を 10%以上にすることが困難であったので、研究を中断した。
- オ. 有機合成の新しい道を開拓 (図 A-2)： アニリンとベンジルアルコールから出発して、酸素酸化、酸素酸化、水素化の 3 段階の反応を酸素と水素を使わずに窒素中ワンポットで行い、一段で非対称二級アミンの合成に成功した。これは金ナノ粒子によるアルコールの脱水素、金ヒドリドの生成、イミンの金ヒドリドによる水素化が進行するからであり、省資源でシンプルな化学反応の典型例となる。



①担体:チタノシリカライト

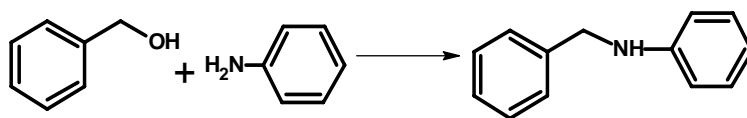
②金クラスター

③  $\text{H}_2\text{O}$



J. Huang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48(2009)7862.

図 A-1 プロピレンのエポキシ化の理想的反応に対する 3 つの条件 (①~③) と金クラスターの電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 写真



| 触媒   | アルコール | アミン | 選択率 | 添加剤                                       |
|--|-------|-----|-----|---|
| $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>1)</sup>              |       | 過剰  | 96% | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>2)</sup> | 過剰    |     | 89% | 無し  |
| $\text{Au}/\text{ZrO}_2$ <sup>3)</sup>                       | 当量    | 当量  | 97% | 無し  |

1) K. Shimizu et al., *ChemCatChem* 2009, 1, 497.

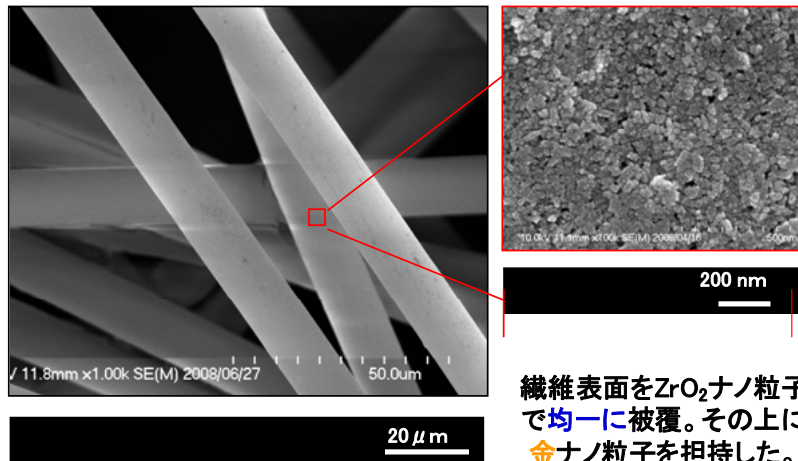
2) N. Mizuno et al., *J. Catal.* 2009, 263, 205.

3) 本研究

図 A-2 金クラスターを担持した多孔性配位高分子による非対称アミンのワンポット合成

## (2) 研究成果の今後期待される効果

金触媒は低温 CO 酸化反応に対して抜群に高い触媒活性と水分による促進効果があるので、常温空気浄化に有効であるが、常温では種々の雑ガスが吸着するので一時的な活性劣化が起こることが実用上のネックであった。これを克服するために、金触媒を PET 不織布に担持して、酸素プラズマと組み合わせたものを企業が試作しており 2012 年の上市を目指している。



**NBC** NBCメッシュテック(株)との共同研究： 2012年上市予定。

**室温でCOとHCHOを酸化分解できる世界最初の高分子触媒フィルター**

図 A-5 PET(ポリエチレンテレフタレート)不織布を支持体とした金触媒： 室温空気浄化

## 5.2 界面微細構造観察と計算科学、および新規金クラスター触媒の調製

(産業技術総合研究所関西センター 構造と触媒探索グループ)

### (1) 研究実施内容及び成果

#### a) 電子顕微鏡による金微粒子の構造観察

電子顕微鏡観察では  $Au/TiO_2$ 、 $Au/ZrO_2$ 、 $Au/NiO$ 、 $Au/CeO_2$  の界面構造について TEM、HAADF-STEM 観察を行い、原子分解能の Profile-view HAADF-STEM 像を得ることができた。 $Au/TiO_2$  界面の観察結果から金-Ti の原子間距離を評価し、0.33 nm の値を得た。この原子層間距離と第一原理計算の結果から、層間には酸素が存在することが示唆された。また、 $Au/NiO$  の系では、金微粒子と NiO 担体結晶の間に強い優先方位関係が見られた。界面において構造の乱れが観察され、一部合金化した界面が存在することが示唆された。

単結晶基板を用いた  $Au-TiO_2$  モデル試料において、金粒子の成長過程を連続的に電子顕微鏡観察し、成長様式がオストワルド成長であり、大気中で加熱した場合と水素中で加熱した場合では粒子径に大きな差異が認められ、水素中では粒子の成長が抑制されることがわかった。これは第一原理計算から予想されている、 $TiO_2$  の酸素欠陥表面では金の吸着エネルギーが大きくなる結果を反映したものである。

電子顕微鏡におけるガス導入実験では Au 触媒に対するガス導入では顕著な構造変化を観察することができなかったが、Pt粒子に対する観察を行い、酸素による酸化と CO による還元現象が観察され、ガス導入による可逆的な構造変化を観察することができた。電子線照射による影響が残るものの、ガス種による変化を追うことができた点は今後の電子顕微鏡によるガス導入下での触媒材料観察の研究展開にとって重要な成果である。

#### b) 走査プローブ顕微鏡による構造観察

金ナノ粒子と担体との接合界面における電荷移動を明らかにするために、走査型トンネル顕微鏡

と走査型ケルビンプローブ顕微鏡とを用いて、個々のナノ粒子に対する電位測定を行った。実験は Au/TiO<sub>2</sub> モデル触媒を対象として、超高真空の極めて清浄な環境で実施した。その結果、界面での電荷移動はナノ粒子の量子サイズ効果と密接な相関があることを見出し、その時の界面電荷密度はバルクの接触電位差から予測される値とよく一致していた。量子サイズ効果が発現するようなサイズ領域(クラスターと呼ぶ、直径 2 nm 以下)での電荷移動の挙動は、原子・分子の吸着またはバルク同士の接合界面に比べて不明な点が多く、今回得られた結果は金触媒の機能発現メカニズム、特に微小領域のサイズ効果を明らかにする上で重要な知見となる。

また、計算科学の結果より、金と担体との結合は担体表面の化学量論性が重要であることが明らかになったが、これを実験的に検証するために、反応ガス雰囲気における *in-situ* STM 観察を行った。その結果、Tiリッチな表面では金ナノ粒子は安定化するが、酸化雰囲気では不安定化することが明らかになった。これは、金ナノ粒子の構造に対して担体表面の化学量論性が重要な役割を果たすこと、界面の相互作用を議論する場合にはおかれた雰囲気についても考慮することが重要であることなどを示唆している。

#### c) Au/TiO<sub>2</sub> 界面の原子・電子構造と触媒特性

Au/TiO<sub>2</sub> 系触媒について、電子顕微鏡で観察される界面優先方位関係 Type I (TiO<sub>2</sub>(110) || Au(111)、TiO<sub>2</sub>[001] || Au[1-10]、TiO<sub>2</sub>[1-10] || Au[11-2]) と Type II (TiO<sub>2</sub>(110) || Au(11-2)、TiO<sub>2</sub>[001] || Au[1-10]、TiO<sub>2</sub>[1-10] || Au[111]) について、界面構造モデルを構築し、原子配列、電子構造、界面エネルギーの第一原理計算(密度汎関数理論に基づく第一原理分子動力学法)を行った。界面での TiO<sub>2</sub> 側の終端原子種に着目し、化学量論比界面、TiO<sub>2</sub> 表面に O-欠陥を含む Ti-rich 界面、O 終端面に Au を接合した O-rich 界面の三種について、雰囲気(酸素の化学ポテンシャル)依存の相対的安定性と、界面の金の電子状態に着目した解析を行った。その結果、化学量論比界面では Au と TiO<sub>2</sub> 間の相互作用が弱い、Ti-rich や O-rich では、各々 Au-Ti 間、Au-O 間に強い相互作用が生じ、安定で強固な界面が形成されること、真空中では Ti-rich 界面が安定だが、大気中では O-rich 界面も存在しうることがわかった。また、Ti-rich 界面、O-rich 界面の Au 原子は特異な電子状態であり、特に O 原子と接する Au 原子は、s 電子が酸素側に移動し、酸素の p 軌道と強い p-d 混成を形成することがわかった。この見地から、ロッドモデルを考察し、Ti-rich 界面や O-rich 界面の特異な Au 原子が接合界面周縁部(perimeter, periphery)で表面に出現することが触媒特性に関わるとするモデルを提案した。

#### d) Au/TiO<sub>2</sub> 系での接合界面周縁部の水素分子解離挙動

水素分子の解離反応が Au/TiO<sub>2</sub> 接合界面周縁部で起きる可能性を示した藤谷らの表面科学実験の機構を検討するため、電顕観察に基づく Au/TiO<sub>2</sub> 界面構造モデル(ロッドモデル)上での水素分子挙動の第一原理計算を行った。Au 表面、TiO<sub>2</sub> 表面、perimeter 付近の様々な位置での水素分子の吸着・解離挙動を探った。その結果、Au-O-Ti 構造を持つ periphery site で、水素分子の解離が起きやすい傾向が見られた。一方、様々な Au 表面上での水素分子の解離反応パスの第一原理計算から、Au に吸着した水素原子が逆に水素分子を形成する場合のエネルギー障壁が、実験で観察される HD 形成反応のエネルギー障壁に対応する可能性が示された。以上により、perimeter での水素の解離に基づく HD 形成反応のモデルを提案した。

#### e) 多孔性金属配位高分子(MOF)に高分散・固定化した金クラスター触媒

物理混合という簡便な手法により、優れた熱的・化学的安定性を有するゼオライト型多孔性金属配位高分子 ZIF-8 への金クラスターの高分散・固定化に成功した。Au@ZIF-8 は、CO の酸化反応に活性を示す MOF 担持貴金属ナノ粒子触媒の初めての例である。金クラスターは触媒反応中において ZIF-8 における高分散を維持し、高い安定性を示した。

連続沈積・還元法により、コア・シェル構造を有する Au@Ag クラスターを ZIF-8 に固定化した。クラスターサイズが極めて小さく、MOF の細孔及び細孔に起因する表面構造は微細な Au@Ag クラスターの高分散・固定化に効果を発揮していることがわかった。Au/Ag 比によってクラスターの組成が変化し、また、Au/Ag の沈積順序の逆転によってクラスターの構造変化がもたらされ、さらに、熱

処理により、Au@Ag クラスタは AuAg 合金クラスタに変わることを明らかにした。NaBH<sub>4</sub> を還元剤とする 4-nitrophenol (4-NPh) の還元反応では、コア・シェル Au@Ag クラスタは金属間協同効果を発揮し、単金属や AuAg 合金クラスタよりも高い触媒活性を示すことがわかった。

#### f) 多元金属による接合を利用した金クラスタ触媒

アンモニアボラン(AB, NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>)の中強度の還元力と、Au<sup>3+</sup>と Co<sup>2+</sup>間の還元電位の差を利用して、Au<sup>3+</sup>と Co<sup>2+</sup>の PVP 水溶液に AB を加えるだけという極めて簡便な方法で、一段でコア・シェル構造を有する Au@Co クラスタを合成した。Au<sup>3+</sup>は AB によって容易に還元され、金クラスタコアを形成し、さらに、Au クラスタの触媒作用によって AB が加水分解され、金クラスタの表面に活性な Au-H 種が生成される。卑金属の還元には還元力を不足する AB のみでは Co<sup>2+</sup>の還元が難しいが、Au クラスタ表面に形成された活性 Au-H 種によって Co<sup>2+</sup>が容易に還元され、Co シェルを形成することを見出した。同原理を利用して、さらに3重層のコア・シェル構造を有する Au@Co@Fe クラスタの合成に成功した。これらのコア・シェルクラスタは、金属間協同効果によって、AB の加水分解反応に高い触媒活性を示し、高効率に水素を発生させることができ、さらに、クラスタが磁性を持つため、磁石を利用して反応溶液から容易に触媒を分離・回収することができる。

前駆体 Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> と Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> を用いて、逆ミセル法によってシリカナノ球に閉じ込められた Au-Ni クラスタ(Au-Ni@SiO<sub>2</sub>)を調製した。Au-Ni@SiO<sub>2</sub>は、Au-Ni 間協同効果によって、アンモニアボラン(AB)の加水分解・水素発生反応に高い触媒活性を示し、さらに、SiO<sub>2</sub> シェルの保護作用により、Au-Ni クラスタは高い耐久性を有することを見出した。

#### g) 金触媒の担体効果に関する考察

銀により表面汚染された無担持且つ粒子径 100nm 以上の一連の金微粉末が CO 酸化反応に低温高活性を示し、表面銀が活性サイトとして働くことを見出し、CREST 研究の出発点とした。銀表面偏析の著しい金微粉末試料について CO 酸化反応の速度論的解析を行い、銀と金との接合界面で O<sub>2</sub> が CO との共吸着で CO<sub>3</sub> 中間体を作り、分解され CO<sub>2</sub> 分子を生成する機構を報告した。これらの金微粉末試料の Ag K 端 EXAFS 解析から Ag 原子は Ag-Ag 配位数約 2、Ag-Au 配位数約 6 の配位環境にあり、銀が金表面上、原子レベルで分散されていることを見出した。

M-O 結合力の異なる一連の金属酸化物に担持した金触媒の CO 酸化反応活性を測定し、金無担持のそれらと比較し、M-O 結合力の順に配列したところ、CuO 担体のところで金を担持することによる活性向上効果が最初に表れることを見出した。種々の金属酸化物担持金触媒を用いて、ベンゼン水素化反応を行わせたところ、収率は低いもののシクロヘキセンが高選択的に生じることを見出し、特許出願した。PVP 保護 AuAg コロイドが pH10 の水溶液中で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体に吸着し、その後のデカンテーションにより PVP 保護剤の大部分と分離出来ることを見出し、コロイド化学と気相触媒反応をつなぐ知見として発表した。金を金属硫化物に担持すると硫黄イオンが低温で還元剤として働き、硫化物の種類によっては金がクラスタレベルで高分散することを見出し、特許出願した。

#### h) 金触媒を用いた吸着脱硫

卑金属酸化物、特に CeO<sub>2</sub> に金クラスタを担持すると、液体燃料中の難除去性硫黄化合物であるジベンゾチオフェン(DBT)類を選択的に吸着し、吸着脱硫剤として使用可能であること、使用後の吸着剤は加熱により再生し、繰り返し使用できるという従来の脱硫剤に無い特徴を有することがわかった。

吸着脱硫-吸着剤加熱再生の繰り返しによる実用的脱硫プロセスの構築が可能であると考えられ、国内及び国際特許出願を行った。PCT 出願の際の国際調査報告においては、「すべての請求項について、新規性、進歩性、産業上の利用可能性が有り」との評価を受けている、現在ロシア及び日本において審査請求中である。

脱硫剤の実用性向上のため新規の調製法を開発した。通常用いられる塩化金酸に代えて、触媒被毒の原因となる塩素を含まない酢酸金から得た金ヒドロキソ陰イオン錯体溶液を用いるのが特徴である。この溶液を担体に含浸し焼成、水洗すると金クラスタが表面に均一に担持された。SiO<sub>2</sub>



やハニカム状担体など、他の液相法では担持が困難な担体にも担持できる。CeO<sub>2</sub> を担体とする場合が特に触媒活性が高く、DBT 吸着量も従来法の2倍以上に増大させることができた。

### 加熱再生して使用できる吸着脱硫剤

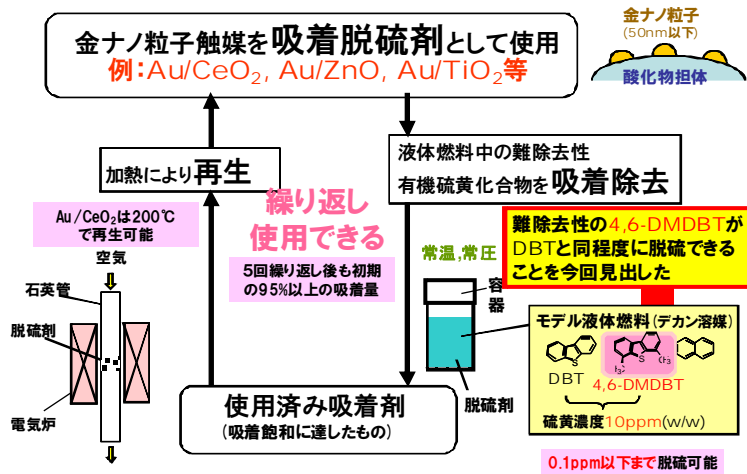


図 B-1 金ナノ粒子触媒を用いた吸着脱硫

#### (2)研究成果の今後期待される効果

金触媒の活性点は金微粒子と担体との接合界面であるとの結論が得られつつある。電子顕微鏡、走査プローブ顕微鏡、第一原理計算によりこれまでに得られたナノ界面での電子状態や原子配列、担体ストイキオメトリや雰囲気による影響などに関する知見は、触媒反応をより深く理解するために不可欠であり、新規触媒開発の指針を得る上でますます重要になる。また、銀を逆担持した金微粉末の銀の化学環境は、CO 酸化反応の速度論的研究から導き出された活性サイトモデルと調和している。金が他の金属と原子レベルで接触するサイトが活性点として働くとするモデルは、金と種々の金属酸化物の接合界面が活性サイトとして働くとする接合界面周縁部説を支持しており、今後の界面構造を制御した金触媒開発・研究の指針となり得る。新規触媒開発で得られたAu/MOF触媒、Au合金触媒では、今後、金微粒子のナノ・原子スケールの合金化とともにMOF担体の多様な機能化により様々な触媒反応への応用研究が期待できる。

吸着脱硫-吸着剤加熱再生プロセスについては、今後企業との共同研究が開始される可能性がある。金クラスターを用いた吸着脱硫では、他の脱硫剤と比べまだ吸着容量が少ないが、硫黄濃度を 10ppm から 0.1ppm 以下まで低減することが可能である。他の脱硫法と組み合わせると相補的に用いることで、将来必要となるゼロサルファー燃料製造にも対応できると考えられる。

### 5.3 金クラスターモデル触媒の表面構造、電子状態、化学結合状態

(立命館大学 表面物理グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

研究実施項目は下記の7項目にわたるが、いずれも、立命館大学SRセンターの BL-8 において、超高真空ベース *in situ* で測定解析を行った。

##### ① 分子線エピタキシー法による、金クラスターの作製と成長モード

分子線エピタキシー法によって、0.01 - 0.05 nm/min の蒸着速度でAuクラスターを室温で、各種担体の清浄表面上に成長させた。担体として、グラファイト、アモルファス・カーボン(カソード・アーク放電)、スパッターされたグラファイト表面、化学量論的、酸素リッチおよび還元されたルチル(110)表面、NiO(001)、SrTiO<sub>3</sub>(001)表面を使用した。Au クラスターの成長モードは、担体種および担体表面の構造に強く依存することが判明した。例えば、グラファイト上では、非常に大きなサイズの2次元島が成長するが、スパッターされた表面では、非常に小さなクラスター(原子数ケ含む)が

形成される。後者は、非常に大きな Au 4f の高結合エネルギー側へのシフトでも確認できた。また、酸素リッチなルチル表面では、最初2次元島が成長し、次いで3次元島が成長を始める。このとき面内方向の成長では1.5 nmの臨界サイズが存在し、これが半球形に成長した後、面内および高さ方向に3次元成長が始まる。一方、還元された表面では臨界サイズは存在せず、初期段階より、3次元島成長が起こる。このように、臨界サイズの存在や、基板種およびその表面の構造に強く依存した成長モードを定量的に明らかにした意義は大きい。金クラスターのサイズは、多くの場合、透過電顕観察によるが、試料作製の手間や電子線照射で構造が変化するなどの困難が付きまとうことに注意する必要がある。

② 中エネルギーイオン散乱による金クラスターおよびコア(金)・シェル(パラジウム)の分析:  
種基板上に担持した金クラスターのサイズ・形状を、高分解能イオン散乱によって決定する手法を確立した(分析ソフト開発)。対象サイズは1-5 nmで、精度は~0.05 nmが得られた。一方、コア・シェル・グループでは、構造を電子顕鏡によって観察してきたが、外径が5 nm以下のコア・シェルを

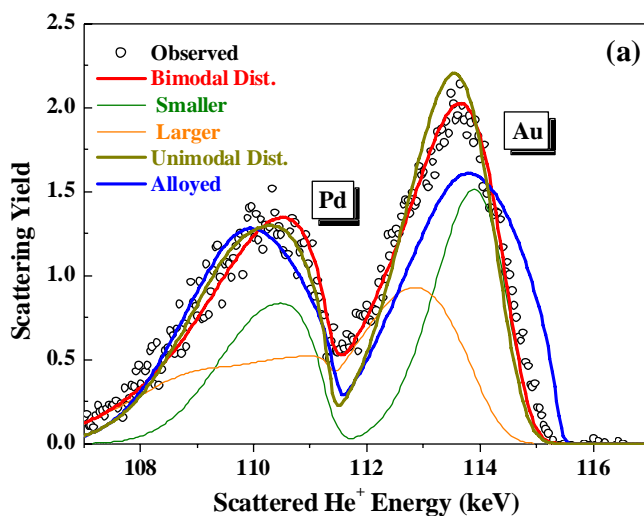


図 C-1.  
ZnS 基板上に担持した Au (コア)・Pd (シェル) からの高分解能イオン散乱スペクトル。測定スペクトルは、(i) 比較的小さなサイズ(コアの平均径: 1.8 nm、シェルの平均外径: 2.4 nm)群と大きなサイズ(コアの平均径: 3.0 nm、平均外径: 4.0 nm)群を仮定するとベスト・フィットできる。なお青線は、合金化した場合のスペクトルを表している。

通常の電顕で観察するのは極めて困難である。この分析は、一般に球面収差補正を施した最新の電子顕微鏡によらねばならない。また、2種の金属の合金化の有無の判定も難しい。高分解能イオン散乱法と精密な解析ソフトの開発によって、シェル(Pd)平均外径 2.5 - 5 nm、コア(Au)平均径 1.5 - 4 nmの構造・サイズ決定が可能であることが実証された(精度:0.05 nm)。実際、イオン散乱で決められたサイズは、試料作製条件から期待された値とほぼ合致し、シェルの外径は、電顕の観察結果とも一致した。また、合金化の有無の判定も同時に行うことができる。コア・シェル試料は、コア・シェル・グループの戸嶋直樹教授(山口東京理科大)の提供による。

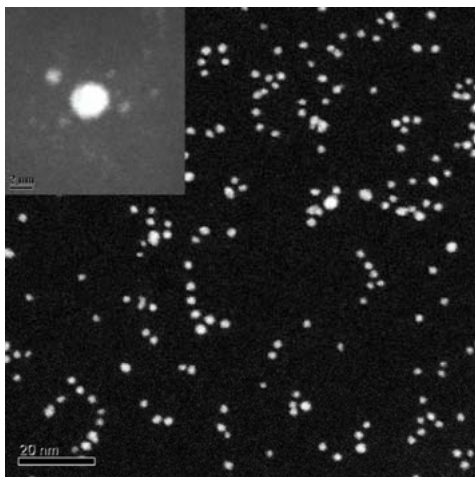


図 C-2.  
上記コア・シェルの 300 kV 電子顕微鏡像。(産総研: 秋田知樹博士)

③ 光電子分光による界面電荷移動、d-band 構造の分析

アモルファス炭素膜上に担持した Au ナノ粒子の d-バンド構造のサイズ依存性を精密測定した。d-band 構造は Au のサイズが約 2.5 nm (150 atoms/cluster) 以下で急激に変化する。しかしながら d-band center は、d-band model の予言とは逆に、サイズ減少とともに徐々に Fermi Level から遠ざかった。第 1 原理計算より、これは、サイズの減少とともに Au-Au ボンド長が縮むためであることが示された。これは、金属ナノ粒子に一般的に起こることから、Au ナノ粒子の触媒活性化は d-band model では説明できないことが明らかとなった。

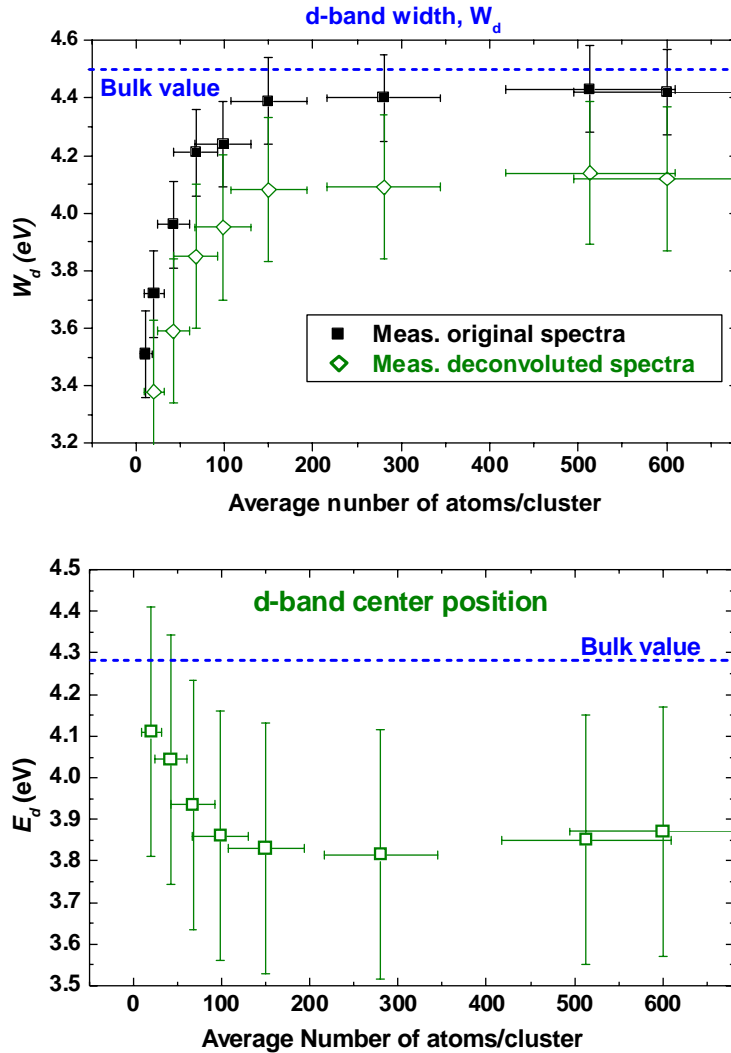


図 C-3. アモルファス炭素膜に担持した金クラスターの d-band 構造のサイズ依存性

④ 弾性反跳による高感度水素検出法の確立

各種金属酸化物担体上の OH 基の存在は、触媒活性発現において重要である。一般に、表面水素の高感度検出は困難であるが、中エネルギー  $Ne^+$  照射による弾性反跳法によって、高感度で水素を検出できることを実証することができた。右図は、Si(111)-1x1-H に、135.4 keV  $Ne^+$  を照射して得られた反跳スペクトルである。ルチル(110)表面では、 $\sim 0.01$  原子層の感度が得られている。

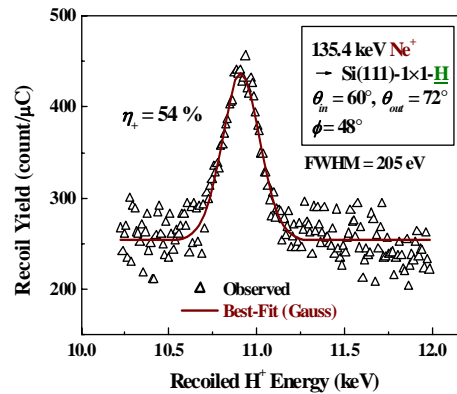


図 C-4 弾性反跳法による高感度水素検出

### ⑤ 金と各種担体間の電荷移動

金とカーボン担体間の相互作用は弱く、金は初期段階より3次元成長し、金/担体間で、電荷移動は起こらない。一方、 $\text{SrTiO}_3(001)$ および還元された $\text{TiO}_2(110)$ 表面では、基板から金へ電荷移動が生じる。ところが、還元された $\text{TiO}_2(110)$ 表面を室温で酸素暴露した表面は酸素リッチ( $\text{O-TiO}_2$ )で、これを担体とした場合、金から基板へ電荷移動が起こることを見出した。この酸素リッチ表面には、5配位の Ti 列上に酸素原子が吸着し(0.1 原子層以下)、これは暴露した CO と反応し、室温で $\text{CO}_2$ を形成する。金クラスターは、この CO 酸化反応と、5配位 Ti 列上の酸素解離吸着に対するポテンシャル障壁を低くする効果を生み出す。我々は、この顕著な金クラスターの効果は、電荷移動による表面ダイポール形成に起因するものであることを明らかにした。

### ⑥ ルチル表面での酸素および水の吸着と CO 酸化の反応速度論

我々は、酸素リッチな $\text{TiO}_2(110)$ 表面では室温で CO 酸化が起こることを見出した。これは、5配位 Ti 列上に解離吸着した酸素原子が CO と反応し $\text{CO}_2$ を形成する過程による。CO 分子は、5配位 Ti 列に沿ってマイグレーションし、吸着酸素原子と出会い酸化される。その活性化障壁高さは、 $\sim 0.3$  eV と見積もられた。

下図は、酸素リッチ $\text{TiO}_2(110)$ 表面を CO 暴露 (12000 L) し、その後 $^{18}\text{O}_2$ を暴露した試料からのイオン散乱スペクトルを示す。検出された $^{18}\text{O}$ は、5配位 Ti 列上に吸着されたものであるが、さらに同量の CO 暴露によって $^{18}\text{O}$ はほぼ消失する。これはまさに、5配位 Ti 列上に吸着された酸素が CO と反応して離脱することを示している。

還元された $\text{TiO}_2(110)$ 表面を $\text{H}_2\text{O}$ に晒すと、ObrH ペア (Obr:ブリッジング酸素)が形成される。先に述べた弾性反跳法によって H の絶対量を検出できるので、その半分が Obr の欠陥として求まる。こうして、 $^{18}\text{O}_2$ 暴露後のイオン散乱による $^{18}\text{O}$ 検出と $\text{H}_2\text{O}$ 暴露後の弾性反跳による H 検出によって、5配位 Ti 列上に吸着した酸素原子と、Obr の欠陥の絶対量が測定できる。これより、5配位 Ti 列上に吸着する酸素原子が引っ張る電荷が  $0.8e$

( $e$ : 電子の電荷) (第一原理計算)の結果を使うと、Obr の欠陥形成で下層 Ti に分配される電荷は  $1.45 \pm 0.3e$  と見積もられた。これによって、価電子帯スペクトルに見られるギャップ内準位は、シート抵抗の小さい基板では格子間 Ti の寄与が、シート抵抗の大きな基板では、Obr の欠陥からの寄与が優勢になることが判明した。(Physical Review Letters に投稿)

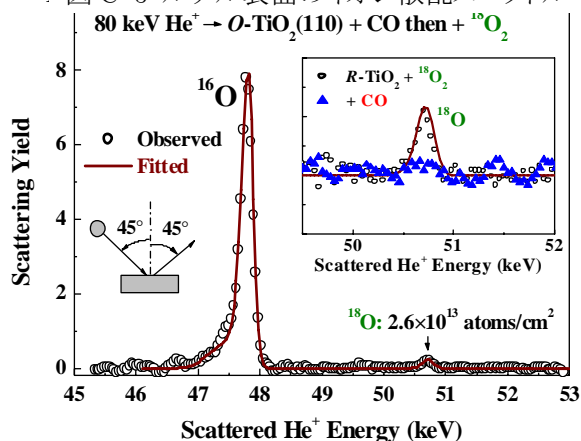
### ⑦ ルチル基板上、金ナノ・クラスターのCO酸化の促進とその機構の解明

先に述べたように、酸素リッチ $\text{TiO}_2(110)$ 表面では、5配位 Ti 列上に吸着した酸素原子と CO が室温で反応し $\text{CO}_2$ となって離脱する。この酸素リッチ $\text{TiO}_2(110)$ 表面に金ナノ・クラスターを担持すると、酸素吸着と CO との反応の障壁を低くし、反応を促進する。現在その再現性をチェックしており、近々論文投稿を行う予定である。

### (2)研究成果の今後期待される効果

我々の最大の関心は、金クラスターの触媒活性化機構の解明である。 $\text{TiO}_2(110)$ 単結晶モデル触媒による研究より、室温において、吸着酸素と CO が反応する一つの酸化反応のパスを見出した。そして、金ナノ・クラスターは酸素リッチ基板上では電荷移動によってカチオニック(正)となり、これによって誘起される表面双極子によって、酸素の解離吸着および CO との反応バリアを低くすることを定量的に明らかにした。金クラスターには、さらにその周縁部に CO をトラップする効果や、酸

1 図 C-5 ルチル表面のイオン散乱スペクトル



素分子の解離吸着を促進する機能を併せ持つ可能性がある。従って、今後、超高真空ベースで、Q-Mass を使って実際の反応レートを測定する必要がある。この場合、金のサイズ・形状および担体依存性や、OH 基の果たす役割についても系統的に調べることで、本研究の核心に到達できると考えている。反応速度測定装置設計・製作は完了しており、2012 年 3 月を目途に、本研究を完了する。この一連の研究は、金ナノ粒子の実触媒における活性化機構の解明に大きな寄与をなすと期待している。

#### 5.4 研究項目4: モデル触媒の in-situ 表面解析と反応速度論

(産業技術総合研究所つくば 表面化学グループ)

##### (1)研究実施内容及び成果

###### モデル触媒の in-situ 表面解析

金を酸化チタンなどの金属酸化物担体上にナノ粒子として担持させると、低温雰囲気下で高い CO 酸化活性を発現するだけでなく、その他の酸素酸化反応に対しても高い触媒活性と優れた選択性が発現する。また、様々な不飽和化合物の水素化反応では Pd や Pt とは違うユニークな選択性を示すなど、特異な触媒活性が発現することが知られている。これまで、Au/TiO<sub>2</sub> 触媒における触媒作用発現の原因に関して多くの研究が行われてきているが、今なお触媒活性点や酸化チタン担体の影響に対して一致した見解が得られていない。特に、水素化反応における重要な素過程の一つである、水素分子の解離サイトや CO 酸化に対する活性化サイトや酸素の活性化を含む反応機構については十分には明らかになっていない。

そこで本研究グループでは、酸化チタン単結晶上に金クラスターを蒸着した Au/TiO<sub>2</sub>(110)モデル触媒および Au 単結晶上に酸化チタンを蒸着した TiO<sub>x</sub>/Au 単結晶逆担持モデル触媒を用いて、① 金上の CO の吸着特性と金クラスターの電子状態、② 水素分子の解離サイト、③ CO 酸化の活性点と水の添加効果について検討した。金単結晶には、Au(111), Au(100), Au(311)の 3 つの結晶面を使用し、Au/TiO<sub>2</sub>(110)モデル触媒は、TiO<sub>2</sub>(110)上に同軸型真空アーク蒸着器を用いて金クラスターを担持することにより作製した。このとき、蒸着器のコンデンサ容量を制御することで、Au 担持量を一定に保ちつつ、粒子径を精密に制御した金クラスター・ナノ粒子 (1~10 nm) を再現よく蒸着することに成功した。水素分子の解離活性については、H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 交換反応 (H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> = 6 Torr/6 Torr, 425 K) により調べ、CO 酸化は CO/O<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>O = 25/625/0-0.5 Torr のガスを用いて 250 K から 450 K で行った。反応生成物は、四重極質量分析計により測定した。

##### ① 金上の CO の吸着特性と金クラスターの電子状態

Au(111), Au(100), Au(311)の 3 つの結晶面の金単結晶表面上での CO 吸着特性を調べた。273 K において、CO 圧力が 0.01 Torr 以下では、どの結晶面でも CO 吸着は観察されなかったが、0.5 Torr 以上では、Au(111)と Au(100)表面で 2080 cm<sup>-1</sup> 付近に atop サイト上に吸着した CO (atop-CO) のピークが観察された。CO 吸着量は、吸着圧と共に増加し、5 Torr 付近で飽和に達した。これに対して、Au(311)では 0.01 Torr の低圧でも 2117 cm<sup>-1</sup> にステップサイト上に吸着した atop-CO のピークが観察されたが、0.5 Torr 以上になるとピーク強度は減少し、新たにテラスサイト上に吸着した atop-CO のピークが観察された。5 Torr 以上でテラスサイト上に吸着した atop-CO のみとなった。このことから、金表面上において、吸着圧が低い場合 (0.5 torr 以下)、CO は優先的にステップサイトに吸着するが、吸着圧が高い場合、テラスサイト上に優先的に吸着することがわかる。すなわち実際の CO 酸化反応条件下では、金上での CO の吸着サイトは、ステップやコーナーではなく、テラス上に吸着していることが予想される。

金上に吸着した CO の吸着ピーク位置から TiO<sub>2</sub>(110)上の金クラスターの電子状態を検討した。Au/TiO<sub>2</sub>(110)表面上に吸着した CO のピーク位置は、金クラスターのサイズ (1~10 nm) に関わらず 2080 cm<sup>-1</sup> 付近に観察された。この吸着ピーク位置は、金単結晶のテラス上の atop-CO のピーク位置 (2070-2080 cm<sup>-1</sup>) とほぼ同じである。したがって、Au/TiO<sub>2</sub> 上の CO 吸着サイトは、ほぼ金属状態に近い金であることが考えられた。

## ② 水素分子の解離サイト

異なる大きさのAu粒子(1~10 nm)を蒸着したAu/TiO<sub>2</sub>(110)モデル触媒上でH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応(H<sub>2</sub> + D<sub>2</sub> → 2HD)を行い、水素分子の解離サイトについて調べた。ここで、TiO<sub>2</sub>(110)表面やAu(111)およびAu(311)表面ではHDの生成は認められず、TiO<sub>2</sub>単独およびAu単独では水素解離が進行しないことを確認している。Au/TiO<sub>2</sub>(110)モデル触媒上でのHD生成速度は、金粒子径の減少に伴い増大し、2 nm以下から急激に上昇した。このとき、生成速度は金粒子径のマイナス2乗に比例することが示された。この結果は、水素解離速度が金粒子の界面の長さに依存していることを示しており、解離の活性点はAu粒子とTiO<sub>2</sub>の接合界面であることが推察された。そこで、Au-TiO<sub>2</sub>界面に存在する金原子数あたりの速度を求めた結果、金粒子径とは無関係にほぼ一定であった。この結果は、水素解離の活性点は、AuとTiO<sub>2</sub>の接合界面であることを強く示している。また、水素解離の活性化エネルギーを調べたところ、金の粒子径に関係なく同じ値(約36 kJ/mol)が得られたことから、AuとTiO<sub>2</sub>の接合界面の特性は金粒子径が異なっても同質であることが示された。これらの結果は、金クラスターと担体との接合界面が反応サイトとなることを定量的なデータで支持するものであり、金触媒における触媒作用発現メカニズムの解明につながる重要な知見である。

水素解離の活性点を形成している接合界面のチタン酸化状態を明らかにするために、Au(111)単結晶表面上に種々の酸化状態のチタン(TiO<sub>x</sub> (x = 0~2))を被覆させたTiO<sub>x</sub>/Au(111)逆担持モデル触媒を用いてH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応を行った。その結果、化学量論のTiO<sub>2</sub>で覆われたAu(111)表面上でのみHD生成が認められ、その活性化エネルギーおよびTiO<sub>2</sub>アイランドと金基板の接合界面に存在するAu原子あたりの速度はAu/TiO<sub>2</sub>(110)モデル触媒で得られた値と一致した。したがって、Au/TiO<sub>2</sub>触媒における水素解離の活性点は、化学量論のTiO<sub>2</sub>とAuとの間で形成する接合界面であることを明らかにした。

## ③ CO酸化に対する活性点と水の添加効果

Au/TiO<sub>2</sub>(110)モデル触媒を用いて、CO酸化反応に対する活性点と水の添加効果を調べた。CO酸化活性を反応温度300 Kで検討したところ、水が共存しない場合には、CO<sub>2</sub>の生成は認められず、この温度では全くCO酸化反応が進行しないことがわかる。H<sub>2</sub>Oを0.01 Torr共存させるとCO<sub>2</sub>の生成が確認された。CO<sub>2</sub>生成速度は、H<sub>2</sub>O圧が0.1 Torrまで増大し0.5 Torrでは減少することが分かる。一方、400 Kの場合には、H<sub>2</sub>Oが共存しなくてもCO<sub>2</sub>の生成が確認され、H<sub>2</sub>Oを加えてもCO<sub>2</sub>生成速度には全く影響は見られない。すなわち、室温付近の低温では、CO酸化反応には水分子が必須であり、一方、高温では、水分子の効果は全く認められず、低温域と高温域では、CO酸化反応の反応メカニズムが異なることが考えられる。これは、温度により酸素の活性化過程が異なる。高温域では、触媒上で酸素分子が直接活性化しているが、低温では、水の存在が酸素分子の活性化に関与していると考えられる。これまで、CO酸化反応において、水の効果についてはいくつか報告されているが、本実験の結果は、触媒上に存在する水が酸素分子を直接活性化している可能性を示唆している。

CO酸化反応において、反応温度域により反応メカニズムが異なる可能性は春田らにより示されている。粉体Au/TiO<sub>2</sub>触媒のアレニウスプロットの結果、320 Kを境にして活性化エネルギーの値が大きく変化することが報告されている。320 K以下の低温側では、反応の活性化エネルギーが約34 kJ/molであったのに対し、320 K以上では、その値が約4 kJ/molと減少する。すなわち、320 K付近でCO酸化反応のメカニズムが異なっていることを意味している。今回使用したAu/TiO<sub>2</sub>(110)表面を用いて同様の検討を行ったところ、H<sub>2</sub>Oを0.1 Torr共存させたAu/TiO<sub>2</sub>(110)表面上でのアレニウスプロットの傾きは、320 Kを境に変化しており、活性化エネルギーは、低温側では、約24 kJ/mol、高温側では、約3 kJ/molと見積もられた。これは、粉体触媒で報告されている結果とほぼ一致していることが分かる。この結果は、今回調製したAu/TiO<sub>2</sub>(110)表面は、Au/TiO<sub>2</sub>粉体触媒のモデルとして妥当であることを強く支持するもので、また、実触媒系においても低温での一酸化炭素の酸化反応には、水の共存効果が存在し、温度域で一酸化炭素の反応メカニズムが異なっていることをよく説明できる。

一酸化炭素の酸化反応における活性サイトの検討を行うため、粒子径の異なるAu/TiO<sub>2</sub>(110)表面上で一酸化炭素の酸化反応を行った結果、反応温度が異なっても、二酸化炭素の生成速

度は、Au 粒子径が 2 nm 以下に伴い急激に増大した。低温域と高温域における CO 酸化の活性点を検討するため、300 K および 400 K における (i) Au 粒子の露出 Au 原子あたりの CO<sub>2</sub> 生成速度 (TOF-S)、および (ii) 接合界面に存在する Au 原子あたりの CO<sub>2</sub> 生成速度 (TOF-P) を求め、Au 粒子径との関係を調べた。その結果、300 K では TOF-S は Au 粒子径の増加と共に減少したが、TOF-P は Au 粒子径に関わらず一定であった。一方、400 K では TOF-P は Au 粒子径が大きくなるにつれて増加し、TOF-S は Au 粒子径とは無関係に一定であった。以上の結果から、320 K 以下の低温域では Au-TiO<sub>2</sub> 接合界面が活性点となり、320 K 以上の高温域では露出した Au 表面が活性点となっていると推定される。

Au/TiO<sub>2</sub> 触媒における CO 酸化の活性点に関する知見をさらに得るために、TiO<sub>2</sub>/Au(111)逆担持モデル触媒を用いて CO 酸化の反応速度を測定した。清浄な Au(111)表面上において、300 K では CO<sub>2</sub> の生成は認められなかったが、400 K では CO の酸化が進行した。ここで得られた表面 Au 原子あたりの速度と高温域での活性化エネルギーは Au/TiO<sub>2</sub>(110)モデル触媒の結果と同じであったことから、高温域での CO 酸化は金属の Au 表面上で進行することが示された。これに対して、TiO<sub>2</sub>/Au(111)逆担持モデル触媒上では 300 K でも反応が進行した。チタン被覆率が 0.65 の時最大速度とする CO<sub>2</sub> 生成が認められ、TOF-P および活性化エネルギーは Au/TiO<sub>2</sub>(110)モデル触媒で得られた値と一致していた。したがって、低温域の CO 酸化反応では水の存在が必須で、Au-TiO<sub>2</sub> 接合界面が活性点となり、高温域の反応では Au 表面が活性点となっていることを明らかにした。

本研究では、金-チタニア触媒上での CO 酸化反応における活性発現機構に関する本質を明らかにした。これは、これまでの論争に終止符を打つ貴重な事実を提供した。

## (2)研究成果の今後期待される効果

金クラスターの特異的な性質は、担体との相互作用を精密に制御することで出現することを解明してきた。これらの知見を活用し、種々の異種物質担体へと拡張し、金ナノ粒子との間で形成する接合界面の構造・電子状態・触媒特性の間の相互関連について解明すると共に、接合界面の化学的・物理的性質の精密制御法を確立する。これにより、難度の高い水素化反応または酸化反応に特異的に優れた活性と選択性を有する新たな金クラスター触媒を創出する触媒設計指針を得る。一方では、これまで知見を集積したクラスターをさらに深化させ、さらに微細化した金属サブナノクラスターに注目し研究を展開する。超微粒子の金属は、我々の予想を超えた化学的な性質を示す可能性を持っている。例えば、均一触媒と不均一触媒の中間的な性質を出現させ、両者の持つ長所を兼ね備えた新規触媒を創製できる可能性ある。そのためには、金属サブナノクラスター固有の化学的な性質の解明が必要となることから、表面化学的分析手法や *in-situ* 計測・分析技術を駆使して、実反応条件下での金属サブナノクラスターの電子状態・構造および触媒反応速度論を中心に原子レベルでの金属サブナノクラスターの解析を行う。これら知見を設計指針とし、狙った機能をもつ金属クラスター触媒を開発し、環境にやさしい触媒プロセスを実現することで、グリーンイノベーションに貢献する。

## 5.5 研究項目5:金クラスターの反応性予測

(大阪大学 量子化学・状態解析グループ)

### (1)研究実施内容及び成果

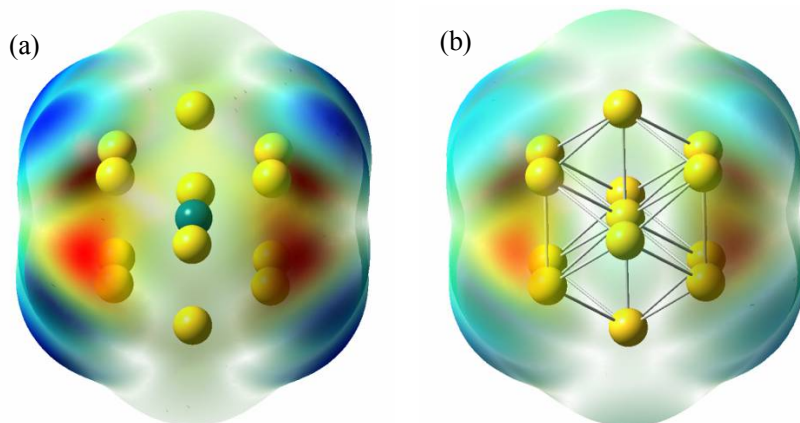
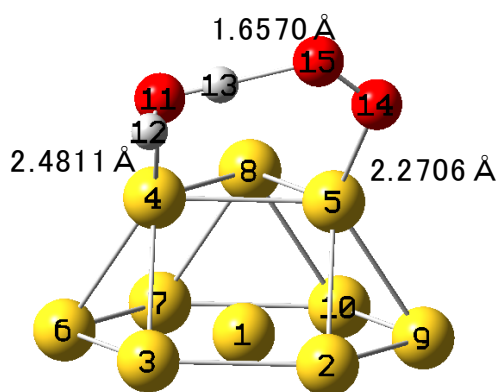


図 E-1 (a) Au<sub>12</sub>Pd コア・シェルクラスターと (b) Au<sub>13</sub> クラスターの静電ポテンシャル

量子化学計算を行い、まず構造と物性の関係を検討した。その結果、300 原子程度までのサイズのシェル構造のクラスターを比較すると、クラスター内部と表面で電荷分極が起こる傾向があり、サイズの増大と共に表面近傍の電荷分極は増大するという結果が得られた。また、半球状などのクラスター

構造では電荷分極

にも不均一性が発現することが明らかになった。Au<sub>10</sub> クラスターでは半球状の底辺部(所謂、ペリメーター)に負電荷が局在する傾向が示された。さらに、このような電荷分極はクラスター内にヘテロ原子を導入することでも発現可能である。本課題では、Au<sub>12</sub>Pd や PtPd 等のコア・シェルクラスターを検討した。その結果、クラスターに導入されている原子の電気陰性度の序列にしたがって電荷分極が変化する。例えば、Au<sub>12</sub>Pd クラスターの場合では、Au<sub>13</sub> クラスターに比べてクラスター内部に Pd 原子を導入したコア・シェルクラスターでは表面 Au 原子の負電荷が増大することが明らかになった。この分極は静電ポテンシャルにも影響し図 E-1 のように静電ポテンシャルも大きく変化することを示している。この結果は、戸嶋グループが報告しているコア・シェルクラスターの触媒活性の増大を定性的に説明できる。



$$\angle \text{O}_{11}\text{-Au}_4\text{-Au}_5 = 87.32^\circ$$

$$\angle \text{Au}_4\text{-Au}_5\text{-O}_{14} = 108.28^\circ$$

図 E-2 Au<sub>10</sub> アニオンクラスター上での共吸着構造

次に、表面担持クラスターのモデル構造として半球状の Au<sub>10</sub> クラスターを検討した。この際に担体との相互作用の効果を正孔・電子の導入で代用した。これらのモデル構造に対して酸素分子、水分子との相互作用について検討を行った(図 E-2)。その結果、酸素分子は、クラスターの電荷状態が中性及びカチオンでは相互作用が弱いものに対して、アニオンでは若干ではあるが活性化されることが明らかになった。また、水分子は3つのいずれの電荷状態のクラスターに対しても吸着し、クラスターと電荷移動相互作用することがわかった。この際、水分子は金クラスターに対して常に電子供与体となる。さらに、水分子と酸素分子は、アニオン性金クラスター上で表面錯体を形成する。この時に水分子と酸素分子の間には水素結合が存在し、水分子の金クラスターに対する電子供与、金クラスターから酸素分子への

電荷移動の3つの相互作用により酸素分子上の負電荷がさらに増大し酸素分子の活性化が促進されることが明らかになった。この計算結果は、CO酸化反応が水分存在下で促進されるという金触媒の特性を理論的に説明したものである。



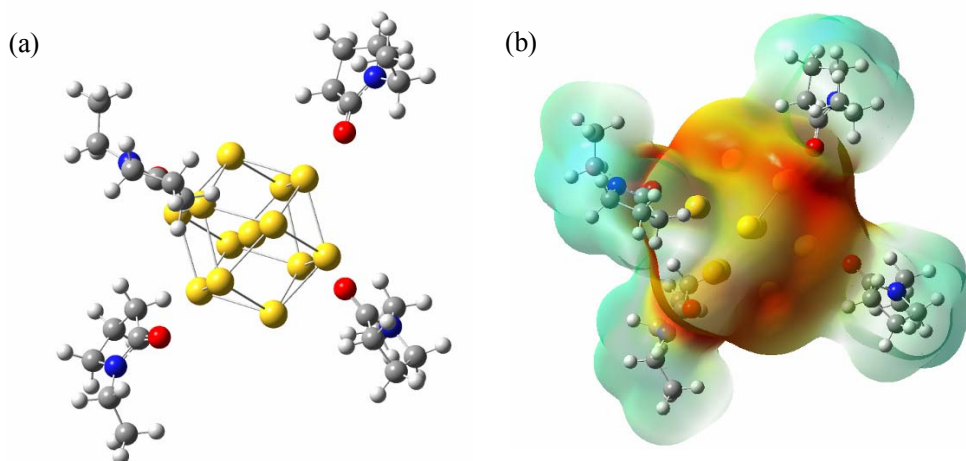
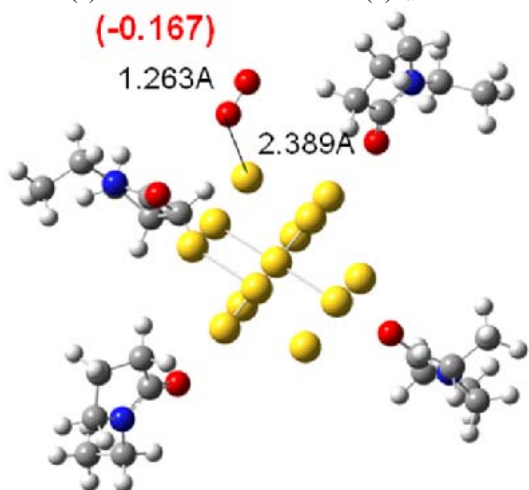


図 E-3 (a) Au13PVP4 の安定構造と (b) 静電ポテンシャル(赤いところが負電荷の存在を示す)



図E-4 酸素の吸着構造(括弧内が酸素上の負電荷)

これまでの研究で、金クラスタの電子状態が触媒機能発現に重要な役割を果たすことが明らかになってきた。そこで、実際の系の触媒機能発現の解明に向けて金クラスタを高分子である PVP (poly(*N*-vinylpyrrolidone)) で保護した Au:PVP 触媒について電子状態と酸素分子活性化機構の解明を理論計算によって行った。モデル構造の金クラスタのサイズをまず 13 個の cubo-octahedron にして検討を行った。この金クラスタに PVP を吸着させることになるが、実際の PVP は長鎖の高分子であるために理論計算で直接取り扱うことが困難である。そこで PVP を図 E-3 に示すようなモデル構造に簡略化して金クラスタとの相互作用を検討した。まず 1 つの PVP モデル分子との相互作用を検討した結果、比較的強い物理吸着程度の吸着エネルギーを有することがわかった。また、この相互作用は電荷移動相互作用であり PVP モデル分子から金クラスタに対して電子が移動していることが明らかになった。次に 2 個、4 個と吸着させ PVP 分子の数を増やしていくと、金クラスタ上の負電荷が増大していくことが明らかになった。次に、金クラスタのサイズを 55 個にして検討を行った。この場合にも同様の結果が得られた。つまり、実在の系でもこのような PVP から金クラスタへの電荷移動が起こり、金クラスタがアニオン性になっていると想定される。さらに、酸素分子の吸着を Au13 クラスタと PVP が 1 分子及び 4 分子吸着したモデルで比較を行った。PVP を 1 分子吸着させたモデルでは、酸素分子と金クラスタは非常に弱くしか相互作用せず酸素分子上の電荷も殆ど中性であった。次に PVP を 4 分子吸着させたモデルでは酸素分子が金クラスタにより強く吸着するとともに酸素分子上の電荷も大きな負電荷を有することが示された。このことから PVP は金クラスタの凝集を防ぐ保護コロイドとして存在しているだけでなく、金クラスタの電子状態を負にするという電子供与体としての機能も有しており、酸化物などの担体がなくとも金クラスタに触媒活性を発現させることが可能であることを示した。さらに、保護コロイドに PVP と PAA を用いた際に、PAA が PVP よりも低い活性しか得られないことが実験から報告されているが、これに関しても PAA が金クラスタに接合しているサイトに金クラスタに接合していない PAA のアミノ基が配位して金クラスタ表面の活性点を被覆してしまう可能性があることを理論計算から解明した。

以上、研究計画に沿って実験研究との連携を進めながら成果を挙げる事ができた。アニオン性金クラスタの重要性を理論的に提案したのは、我々のグループと米国の Landman のグループであり、同時期に同様の提案を行っている。また、保護高分子の有する金クラスタの活性化の

これまでの研究で、金クラスタの電子状態が触媒機能発現に重要な役割を果たすことが明らかになってきた。そこで、実際の系の触媒機能発現の

解明に向けて金クラスタを高分子である PVP (poly(*N*-vinylpyrrolidone)) で保護した Au:PVP 触媒について電子状態と酸素分子活性化機構の解明を理論計算によって行った。モデル構造の金クラスタのサイズをまず 13 個の cubo-octahedron にして検討を行った。この金クラスタに PVP を吸着させることになるが、実際の PVP は長鎖の高分子であるために理論計算で直接取り扱うことが困難である。そこで PVP を図 E-3 に示すようなモデル構造に簡略化して金クラスタとの相互作用を検討した。まず 1 つの PVP モデル分子との相互作用を検討した結果、比較的強い物理吸着程度の吸着エネルギーを有することがわかった。また、この相互作用は電荷移動相互作用であり PVP モデル分子から金

効果については、我々のグループが世界に先駆けて提案しており、実験結果を説明可能にする最も重要な提案となっている。

次に、孤立クラスターの反応性であるが、Au<sub>6</sub> 量体クラスターをもとに、HybridDFT 法である B3LYP 法を用いて理論計算を実施した。その結果、始原物質からの活性化酸素分子による水素原子引き抜きが活性化エネルギーで 17.5kcal/mol 程度で進行することを明らかにした。また、この反応で生じた HOO 基は、液相中に存在するプロトンが金クラスターに吸着すると 13.9kcal/mol の活性化エネルギーで過酸化水素が発生することを示した。この過酸化水素が後に酸化剤となり始原物質の酸化に関与することも可能となると考えられる。これらの結果は、所定の反応が室温域で十分に進行することを示しているとともに、始原物質の有する余剰電子が、酸素活性化に寄与することも示唆している。

平面波基底第一原理擬ポテンシャル法を用いて、金の単結晶表面への反応種の吸着特性や反応特性を調べた。まずは、酸化反応の反応種である O 原子の Au(111)と(100)表面への吸着特性を調べた。低被覆率(被覆率 0.5 以下)では、O 原子は両表面へ安定に吸着することができることを明らかにした。また、吸着状態では金表面から O 原子への電子の移動があり、負に帯電した状態で吸着していることが分かった。被覆率が増加すると、負に帯電した O 原子間の静電的相互作用のために不安定化し、Au(111)表面上では安定に存在できなくなる。一方で(100)表面では、表面原子間に O 原子が入り込むことにより酸化膜のような構造が形成されることを明らかにした。この構造は負電荷を帯びた O 原子と正電荷を帯びた Au 原子が交互に配置されることによって、静電的相互作用によるエネルギー損失が小さく、Au(111)への O 原子吸着と比較して安定である。[Chem. Phys. Lett. 492 (2010) 266.]

つぎに、CO 酸化の反応機構を明らかにするために、CO と O 原子や OH 基との共吸着特性を調べた。OH 基は CO 酸化反応への関与が報告されており、その共吸着特性を調べることは CO 酸化反応を調べる上で重要である。その結果、CO と O が Au 表面上で共吸着すると、CO と O は近づくことができず、吸着 CO と吸着 O の直接反応による CO 酸化は難しい。CO と OH の共吸着では、CO と OH は結合し、COOH 種を Au 表面上で形成している方が安定であることを明らかにした。

これまでは、Au 表面上への吸着の静的特性を調べていたが、CO 酸化の反応機構を明らかにするためには、動的特性を調べる必要がある。そこで、第一原理分子動力学法を用いて、Au(111)表面上で CO と OH が離れて吸着している状態から COOH の形成までの動力学を調べた。その結果、温度 300 K では CO ではなく、OH が Au 表面上を拡散し、COOH が形成されることを明らかにした。また、Nudged Elastic Band 法を用いて Au(111)-2×2 表面に CO と OH が1分子ずつ吸着しているときの拡散・反応の活性化障壁を見積もったところ、約 0.04 eV と非常に低いことが分かった。このことから、Au 表面上で、CO と OH が共吸着している場合は、低温でも COOH の形成が起こることがわかる。しかし、この活性化障壁は CO や OH の被覆率に依存している可能性があり、そこまでを明らかにする必要がある。

構造解析では、炭化チタン上に担持した金クラスターとチタン酸ストロンチウム上に担持した金クラスターの電子線ホログラフィー法による物性の解析を行った。

前者では、金の面心立方晶と類似した結晶構造を有する炭化チタンを担体としたモデル触媒において炭化チタンの非極性面である(001)面上に担持された金クラスター、および極性面である(111)面に担持された金クラスターについて重点的に、界面近傍の高分解能観察および電子線ホログラフィー法による平均内部ポテンシャル測定を行った。観察は、炭化チタンナノ結晶粉末に、真空中で金を蒸着することで、Au/TiC ナノヘテロモデル触媒試料を作製し、加速電圧 300 kV の透過電子顕微鏡を用いて行った。炭化チタン上に担持された金クラスターは、(111)面上および(001)面上のもの双方とも、金の粒子サイズに依存して平均内部ポテンシャルが変化することが見いだされた。平均内部ポテンシャルの粒子サイズ依存性の挙動は真空プロセスにて作製した酸化チタン担体のものと類似していた。また、極性面、非極性面の違いにもかかわらず、(111)面上および(001)面上の両者の違いは見いだせなかった。一方炭化チタンは大量の炭素欠損を含むことが知られている、また、炭化チタンの(111)面はチタン面になることが知られている。これらのことから、炭

化チタン上の金クラスターは(111)面と(001)面双方ともチタンリッチな界面上に担持していると推定された。

後者では Au と担体の結晶構造の関係、特に格子定数の差に着目し、Au よりも格子定数の大きい TiC と金よりも小さい SrTiO<sub>3</sub> に、真空蒸着によって Au を担持し、透過電子顕微鏡を用いてそのナノ構造および平均内部ポテンシャルについて評価した。

TiC の非極性面である(001)面上に担持された Au ナノ粒子は、格子定数が約 6%異なるにも関わらず、(002)[010]Au// (002)[010]TiC な方位関係を有し、コヒーレントな界面を形成することが見いだされた。また界面近傍で Au ナノ粒子と TiC 担体の双方で格子ミスマッチの緩和をしていることが観察された。さらに Au の平均内部ポテンシャルの粒子サイズ依存性は、Ti リッチな TiO<sub>2</sub> 上に担持したものと類似した挙動を示すことから、Au 粒子は TiC のチタンと強く結合していることが推測される。一方、Au/SrTiO<sub>3</sub> モデルナノヘテロ触媒を観察した結果、Au の粒子径が 2 nm よりも大きい場合、基板の SrTiO<sub>3</sub> とエピタキシャルな関係にある Au ナノ粒子は全く観察されなかった。Au と SrTiO<sub>3</sub> の格子ミスマッチは約 4.3% SrTiO<sub>3</sub> 基板の方が大きい。Au ナノ粒子が格子ミスマッチを緩和する役割をする場合、Au/SrTiO<sub>3</sub> 系では Au 内部には圧縮ひずみ、Au/TiC 系では引っ張りひずみが負荷されることになる。原子間距離が安定位置から短くなると急激にそのポテンシャルエネルギーは増大するが、安定位置から長くなる場合は、短くなる場合に比べてエネルギーの増加量は小さい。それ故、Au/SrTiO<sub>3</sub> 系においては、コヒーレントな界面を形成した場合、Au 粒子内に導入される圧縮ひずみが大きくなるので、コヒーレントな界面は形成せず、特定の方位関係を有しないと考えられる。電子線ホログラフィー法を用いて、Au ナノ粒子の平均内部ポテンシャルを計測した結果、粒子サイズが 3 nm よりも小さくなると、平均内部ポテンシャルは変化し始める。この傾向は、析出沈殿法で作製した Au/TiO<sub>2</sub> 系の挙動に近い。このことは、SrTiO<sub>3</sub> の表面構造が低指数面の(001)面も(110)面も酸素リッチな状態で、酸素リッチな作製条件の TiO<sub>2</sub> に近いことに起因すると考えられる。

## (2)研究成果の今後期待される効果

高分子保護金ナノクラスター触媒は、クラスターを保護する高分子の特性を変化させることで、金クラスター触媒自身の触媒特性を変化させることが可能であることが理論計算から明らかになった。このことは、不均一系金ナノ粒子担持触媒と同様に、高分子と金クラスターのヘテロ接合が重要であり、高分子の電子供与能と立体構造特性を変化させることで、触媒性能をチューニングすることが可能であることを明らかにしている。このことから、擬均一系金ナノクラスター触媒を、液相酸化反応だけでなく、さらに広範な触媒反応に適応する可能性があることを示した。

また、金表面での反応解析からは、低温での CO 酸化反応には、H<sub>2</sub>O が関与していることがこの研究プロジェクトの藤谷グループからも報告されているが、どのように関与しているかは未だ明らかにされていない。本グループの計算機シミュレーションによる研究でも、OH と CO の共吸着によって、OH の拡散・COOH の形成が低温でも起こることを明らかにしたが、まだ OH がどのように生成するかは明らかにしておらず、さらに COOH から CO<sub>2</sub> への反応も解明していない。今後、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、CO の共存化における CO 酸化反応過程のシミュレーションを行い、その反応メカニズムの鍵となる特性(OH の生成、O<sub>2</sub> の活性化など)を明らかにする必要がある。

## 5. 6 研究項目 6: 多元コア・シェル構造の形成と触媒特性

(山口東京理科大学「コア・シェル」グループ)

### (1)研究実施内容及び成果

#### 〈目的と方法〉

金触媒の研究は、1982 年の春田らの酸化物担持金触媒を用いた研究成果を契機に、世界で活発に研究されるようになった。その結果、本プロジェクト開始時まで触媒活性のある金粒子は、(1)2 nm 以下の小さな直径、(2)異種物質との接合形成による活性化の 2 項が必要条件とされた。一方、本研究グループ代表者らは、金属ナノクラスターでコア・シェル構造の構築の研究に永く携わり、大きな成果を上げている。例えば、白金-コア/パラジウム-シェルの Pt/Pd 二元金属ナノクラスターでは、1.4 nm の直径のもので、Pt/Pd の原子比 1/4 のとき、金属 55 原子のうち 13 原子で白金コ

アを形成し、その周りを1原子層のパラジウムが取り囲んだコア・シェル構造が形成され、最大高活性となることを見出している。このとき、白金とパラジウム間には電荷移動がおき、コアの白金と接することで表面パラジウムが水素化触媒として高活性化することを明らかにしている。そこで、本プロジェクトでは種々の金属のコアの周りを金原子 1~2 原子層で覆ったコア・シェル構造のクラスターを合成し、金の高い触媒活性を引き出すことを当初目的とした。このため、種々の金属を用いてコアを合成し、その上に厚さを制御して金シェルを載せる実験を行った。活性評価のための触媒反応としては、主に酸素によるグルコースの酸化反応を取り上げることとした。

#### 〈実験内容と成果〉

##### (1)同時還元法および犠牲的水素還元法による金含有コア・シェル構造二元金属ナノ粒子

犠牲的水素還元法は、パラジウムや白金のコアの上に金シェルを付けるのに適した製法であると考え実際に合成を試みたが、十分に小さなコアおよび十分に薄い金シェルを持つナノ粒子を得ることができなかった。

同時還元法では、金とパラジウムにアルコール還元法を用いると、金-コア/パラジウム-シェル構造ナノクラスターが生成する。この構造は、以前 EXAFS などを用いて明らかにしていた(F-1)が、さらに立命館大学の城戸グループとの共同研究で高分解能イオン散乱分光法を用いることで、その構造をより正確に知ることができた(F-4)。また、より強力な還元剤である  $\text{NaBH}_4$  を用いてポリビニルピロリドン(PVP)存在下に同時還元を行うと、主に合金ナノクラスターが生成することが明らかとなった。特に急速添加法で作ったナノクラスターは十分に小さく、金シェル構造になっていなくても、表面に金が存在するだけで高い活性を示すことが明らかとなった。この方法では特に、Au-Ag、Au-Pt の組合せで高活性触媒を得(F-6)、Au/Pt/Ag の三元金属ナノクラスターにすると、Au/Pt/Ag の原子比 7/2/1 で最も高い活性 TOF 24000 が得られることを見出した(F-8, 9)。この値は、コロイド分散系触媒としては世界最高値である。PVP の代わりにポリシクロデキストリンの存在下で合成した金/白金ナノ粒子は、可視光誘起水素発生や活性酸素消去能(過酸化水素分解能)で高活性を持つことも示された(F-7)。

##### (2)物理混合(自己組織化)法による金含有コア・シェル構造二元金属ナノ粒子

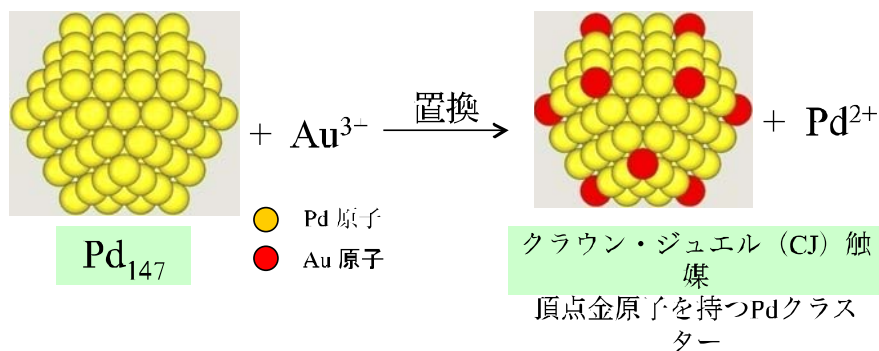
異なる金属ナノ粒子分散液を室温で混合するだけで、ナノ粒子間の反応が起こることを見出した。本プロジェクトでは、この金属ナノ粒子分散液の一方に金ナノ粒子分散液を用い、これと他の金属ナノ粒子のみならず、金属イオンと混合することでも二元金属ナノ粒子が生成することを見出した。例えば、金ナノ粒子と銀イオンを混ぜることで、金/銀二元金属ナノ粒子が生成する。この方法は、従来銀イオンを用いる反応では、相手の金属の塩化物を用いると塩化銀が沈殿するために小さな合金ナノ粒子を作ることが困難であったのに、今回の方法ではあらかじめ塩化金酸から金ナノ粒子を合成し、塩化物イオンを除いてから銀イオンを添加するので塩化物の沈殿ができないという大きなメリットがある。この方法で合成した Au/Ag ナノ粒子の構造を調べたところ、銀-コア/金-シェルに近い構造をしていることが分った(F-5)。この構造の構築は従来困難と考えられていたもので、今回の発見は新しい自己組織化法を提案するものである。この構造についてはさらに SPring-8 で XAFS 解析を行っている。またこうして自己組織化した金/銀二元金属ナノクラスターは、金ナノクラスターに比べても高いグルコース酸化触媒活性を示した。また、このナノクラスターを用いて、担持触媒を調製し、CO酸化反応にも応用した(京都工芸繊維大の飯塚との共同研究)。

##### (3)置換反応によるコア・シェル構造ナノクラスター—Crown Jewel 触媒

金属クラスターの表面原子は、クラスターの頂点、辺、および面のどこかに存在するが、頂点原子は最も配位不飽和であり、触媒としても最も高活性な活性点であると言われている。そこで1つのクラスターで12個存在する頂点のみを金原子で置換すると高活性な金触媒を作ることができると考えた。普通の金属が金イオンと反応することはまれであるが、小さな金属クラスターであり、その頂点の原子なら金イオンと反応し、置換反応を起こして、頂点のみが金に置き換わった金属ナノクラスター(Crown Jewel 触媒)ができると考えた。直径 1.8 nm の  $\text{Pd}_{147}$  パラジウムナノクラスターを金イオンと反応させるとこの置換が起きる(図 F-1)。パラジウムナノクラスター1個に対して金イオン12原子を反応させて作った Crown Jewel 触媒は、金1原子当たりの TOF が約 20 万回と、従来の最

も高活性として知られているセリア担持金触媒の16万回を上回る結果を得た(図F-2)(F-11)。これは、パラジウムから金への電子移動が起こったためであると考えられる。実際計算でこの構造の頂点金原子の電荷を計算すると、 $-0.116$  と負の値を示し、実験結果と良い一致を示す(阪大奥村、首都大春田との共同研究)。パラジウムクラスターの代わりに二元金属クラスターを用いると更に高活性が得られた。Ir/Pd 二元金属ナノクラスターに同様に12金原子を置換したCrown Jewel 触媒ではTOFは46万まで向上した。

以上の結果を総合すると同じ金属をコアに用いた場合でも、 $\text{Pd}_{55}/\text{Au}_{92}$  のコア・シェル構造よりも、少しだけ金原子を付けた  $\text{Pd}_{55}\text{Au}_3$  の方が高活性であり、さらに  $\text{Pd}_{135}-\text{Au}_{12}$  のCrown Jewel 構造ナノクラスターが高活性である。さらに中心のPdの代わりにIr/Pd合金を用いたCrown Jewel 構造にすると更に高活性となることが明らかとなった。この様に金触媒の活性は、頂点金原子が最も重要であり、ついでその電子状態に影響を与える隣接原子種が重要であることが明らかとなった。



図F-1. クラウン・ジュエル触媒の調製

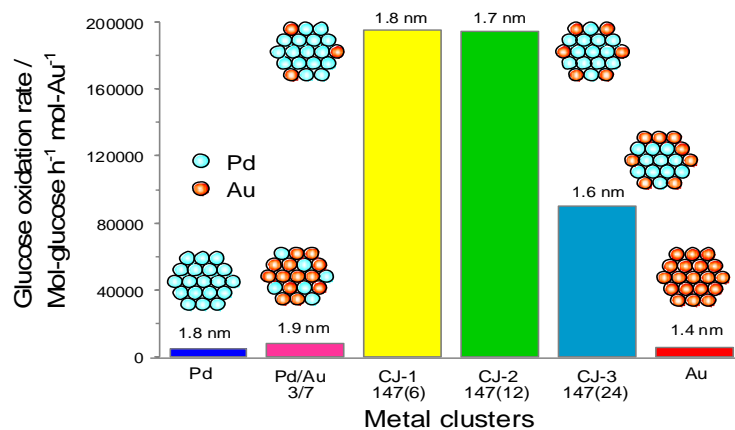


図 F-2. クラウン・ジュエル(CJ)系触媒を用いるグルコース酸素酸化活性の比較

## (2)研究成果の今後期待される効果

今回の研究成果で最も強調すべきものは、Crown Jewel(王冠の宝石)触媒概念の検証である。従来から、金属触媒の corner と呼ばれる位置、ナノクラスターの頂点位置原子が高い触媒活性を示すことは古くから知られていたが、今回この位置のみを選択的に置換し、パラジウムナノクラスターを母体とする金のCrown Jewel 触媒を合成し、この触媒が高い触媒活性を示すことを明らかにす

ることができた。

この考え方は、高活性触媒の設計に新しい考え方と手法を提示したものである。従って、ここに示した以外の金属あるいは金属酸化物の頂点の位置に触媒活性点となる金属原子を置換反応で付ければ、幅広い触媒の設計が可能となる。この方法で多種類の触媒が設計され、構築されると予想される。これにより、触媒の活性を支配する構造要因と物質要因のうち、構造要因についての理解が大きく進むと期待される。

## 5.7 研究項目7: 金クラスターのサイズ選別と触媒特性

(北海道大学触媒研究センター「金クラスター」グループ)

### (1) 研究実施内容及び成果

粒径が2ナノメートル以下の金クラスターを対象として、原子数の精度でクラスターサイズを制御する方法を開発し、それらの触媒活性(主として、空気酸化反応)と幾何・電子構造との相関を調べ

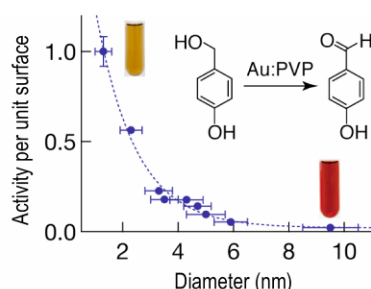


図 G-1 Au:PVP クラスターの酸化触媒活性のサイズ依存性

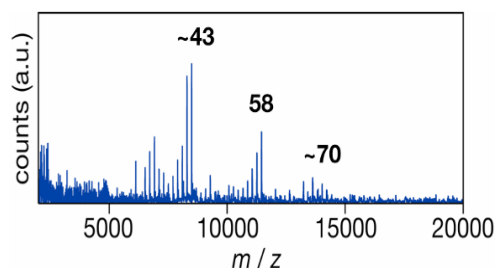


図 G-2 マイクロミキサーで合成した Au:PVP の MALDI 質量スペクトル。

た。金クラスターの安定化方法としては、高分子による立体的保護と固体表面への担持を用いた。以下ではそれぞれの系について、研究実施内容と成果をまとめる。

#### 1) 高分子保護金クラスターのサイズ選択的合成と酸化触媒能

ポリビニルピロリドン (PVP) を安定化剤として選び、seed-growth 法によって粒径 1~10 nm 領域の金クラスターをサイズ選択的に調製した。特に、マイクロミキサーによる金イオン水溶液と還元剤の均一高速攪拌によって、直径 1.1 nm 程度の微小金クラスターの合成に成功した。アルコール酸化反応に対する触媒活性のサイズ依存性を調べ、粒径が微小であるほど活性が急激に増加することを見いだした(図 G-1)。PVP など分子量分布をもつ直鎖高分子で安定化された金クラスターのサイズ評価については、従来電子顕微鏡観察が主流であり、質量分析等による原子レベルでの評価は不可能であると考えられていた。我々は、マトリックス支援質量分析(MALDI-MS)法によって、高分子層に埋包された金クラスターの質量分析が可能であることを初めて実証した。その結果、43、58、70 量体などの魔法数の系列を発見した(図 G-2)。質量分析で得られたサイズ分布と触媒活性を定量的に比較することで、70 量体付近に触媒活性の出現する閾サイズが存在することを突き止めた。

さらにサイズ依存性の起源を解明するために、各種の分光法を用いて微小金クラスターの電子状態を調べた。その結果、高い活性を示す微小金クラスターが PVP からの電子供与によって負電荷を帯びていることを明らかにした。この電子構造と酸化触媒活性の相関が、気相金クラスターの電子構造と酸素との反応性の相関とよく対応していることから、Au:PVP による溶

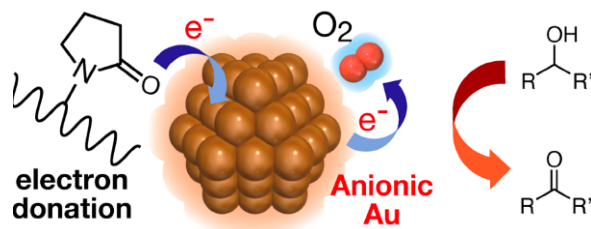


図 G-3 Au:PVP による溶存酸素の活性化と酸化触媒の機構

存酸素分子の活性化を鍵とする酸化反応過程を提案した(図 G-3)。この反応機構は奥村らによる理論計算によっても支持される。

## 2) 担持金クラスターのサイズ選択合成と触媒活性評価

配位子保護金クラスターを前駆体として利用し、サイズが厳密に規定された担持金クラスター触媒の合成法を確立した。具体的には、チオールやホスフィンなどの配位子で保護された金クラスターをサイズ選択的に合成し、これを固体担体に吸着させた後に焼成し、サイズ規定された金クラスター触媒を合成した。

例えば、トリフェニルホスフィンで保護した  $Au_{11}$  を前駆体として利用し、メソポーラスシリカ SBA-15 のチャンネル内に  $Au_{11}$  (平均粒径は  $0.8 \pm 0.3 \text{ nm}$ ) を担持することに成功した。この  $Au_{11}$  クラスターはアルコールの酸化に対して触媒活

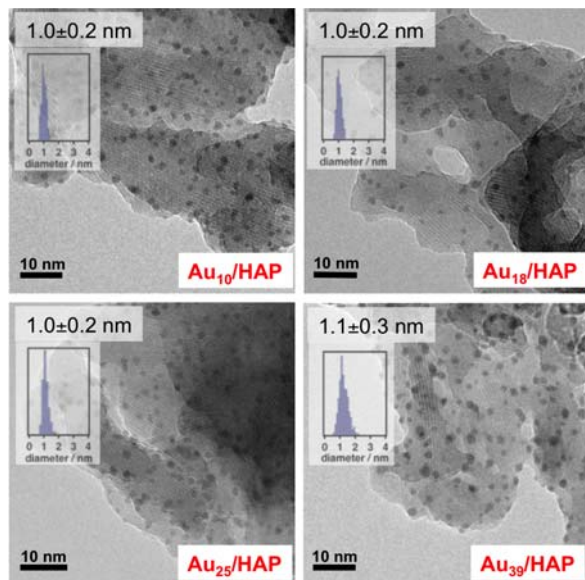


図 G-4 HAP に担持した Au クラスターの電子顕微鏡像

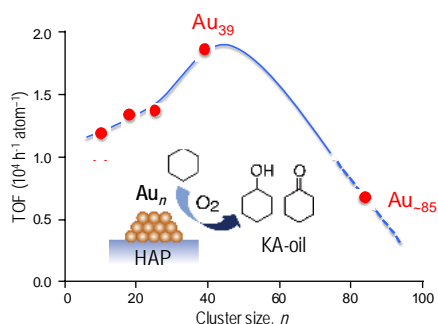


図 G-5 HAP に担持した Au クラスターの触媒活性に対するサイズの効果

性を示した。また、グルタチオンで保護した  $Au_{10}$ 、 $Au_{18}$ 、 $Au_{25}$ 、 $Au_{39}$  を前駆体として、ハイドロクシアパタイト(HAP)上に金クラスターを系統的に担持した(図 G-4)。これらの金クラスターが、スチレンのエポキシ化やシクロヘキサンの酸化反応に対して高い触媒活性を示すことがわかった。数個の原子数の違いを反映して触媒活性や選択性が異なることを初めて見出した(図 G-5)。本研究で開発した精密合成法は汎用性が高く、サイズの効果のみならず、担体や金属クラスターの化学組成の効果などを分子レベルで解き明かすことに貢献するものと考えられる。

## 5. 8 かご状ポルフィリン包接クラスター(ケージ内包型クラスター)の設計と触媒作用 北海道大学「包接クラスター」グループ

### (1) 研究実施内容及び成果

本研究では、機能性有機物の一つであるポルフィリンを基本コンポーネントとする巨大分子の内部空洞中に、金ナノクラスターを包接孤立化させることで、特異な表面界面を有するハイブリッド型の分子状構造体を建造するとともに、クラスター近傍に形成された  $\pi$  空間環境に由来する選択的な基質捕捉や活性中間体の安定化を通じて、高活性・高選択的な金クラスター触媒系を実現することを目指した。

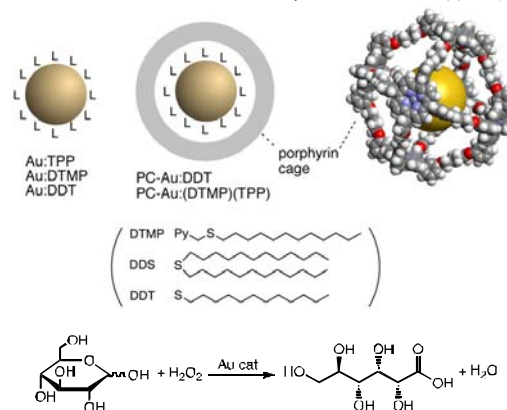
#### 1) 包接クラスター(ケージ型金クラスター)の設計

以前に本グループでは、チオレート配位子で表面保護された粒径 1.4 nm の金クラスター(金属数 ~55)をケージ状ポルフィリン 6 量体の内部に閉じ込めることに成功している。このケージ型金クラスターは、トリフェニルホスフィン(TPP)で表面保護された金クラスターを出発原料に、1)ポルフィリン錯体とのリンカーとなる配位子の導入、2)軸配位相互作用を通じた亜鉛ポルフィリン錯体のクラスター周りへの集積化、3)ポルフィリン末端に導入された二重結合部位の Grubbs 触媒による架橋、によって合成される。一方、これまでの金触媒系の研究で、活性がクラスターサイズに大きく依存することが指摘されている。そこで、包接された金クラスターのサイズを調査することを念頭に、サイズ

の異なる金クラスターが内包された一連のかご状ポルフィリン構造体群を調製することを試みた。しかしながら、サイズを 1.4 nm より大きくしても小さくしても目的とする物質は得られなかった。今回用いたケージ構造体の形成は、クラスターサイズに敏感で、目的とする物質を得るためには、リンカー配位子の長さなどの微妙な調整が必要であると考えられる。また、ポルフィリンは中心にキレートする金属の種類によって電子状態が著しく変化することが知られている。そこで、中心金属の亜鉛の他の金属への変換を試みたが、反応途中でのクラスターの凝集を防止することが出来ず断念した。

## 2. 酸化触媒活性の検討: 界面チューニング、固相化

金表面配位子の検討: ケージ型金クラスター(サイズ: 1.4 nm) をベースに、グルコース酸化反応をプローブとして、表面配位子をはじめとする界面構造のチューニングを検討した。予備的検討の結果、上記の金表面がチオレート配位子で保護されたケージ型クラスターは、ケージの立体的効果により、クラスター間の会合など望ましくない反応が抑制される反面、金表面が配位子で強固に被覆されているため、触媒反応には適していないことがわかった。実際、均一系、不均一系で、触媒活性の調査を行ったが、有為な結果は得られなかった。そこで、金表面と「ゆるく」結合するホスフィン、チオエーテルを保護配位子にもつケージ型金クラスターの設計を検討した。すなわち、これまで、亜鉛ポルフィリンと相互作用するピリジル基と、金クラスターと結合するチオレートをあわせもつリンカー配位子を用いてきたが、チオレートにかわってチオエーテル型の配位子 4-dodecylthiomethylpyridine (DTMP) を用いて同様のケージ型金クラスター触媒の合成を試みた。結果的には、いくつかの条件の改良により、クラスター表面がホスフィン/チオエーテルで保護されたケージ型金クラスター (PC-Au:(DTMP)(TPP)) を合成することに成功した。

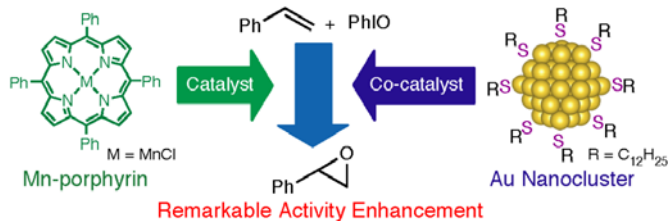


続いて、得られた PC-Au:(DTMP)(TPP) をシリカゲルに担持し、不均一系触媒としての特性を調べたところ、過酸化水素によるグルコースの酸化反応において、高い活性を示すことを見いだした。含浸法によってシリカゲル(ワコーゲル C200) に担持された 0.1 wt% の Au を含有する触媒を調製し、標準の protocols に従って Au に対して 16000 mol 当量のグルコースと過酸化水素を用いて 60 °C で反応を行ったところ、6 min ほどの短い誘導期の後に急速に反応が進行し、1 時間程度ではほぼ定量的に反応は完了した。全 Au 原子数をベースとして算出した TOF は 130,000 h<sup>-1</sup> 近くに達した。一方、ケージに内包されていないチオエーテル配位型クラスター (Au:DTMP)、Au:TPP も触媒として作用したが、TOF は 37,000 h<sup>-1</sup> 程度であり、明らかにかご型触媒に比し劣るものであった。詳細は不明であるが、活性点近傍に配置されたポルフィリンが提供する π 電子リッチな空間環境が、活性の向上に寄与している可能性がある。また、かご型金クラスターでも、表面配位子がチオレートである場合には、全く触媒活性が観察されなかった。いずれの反応においても反応初期に誘導期が観察された事実とあわせて考えると、酸化剤の作用によって表面配位子の一部が脱離し、その結果活性な金表面が生成しているものと考えられる。この結果を踏まえて、金原子数が 10 個程度のサブナノサイズの分子状ホスフィン配位クラスターを設計し、ポルフィリンケージへの包接化を試みた。この過程で、新規 Au<sub>8</sub>, Au<sub>11</sub>, Au<sub>13</sub> クラスターの効率的合成法を確立することができたが、包接化に必須の配位子への機能団の導入が困難であり、目的とする物質を得るに至らなかった。

有機無機界面でおこる反応の検討: 上記の系で酸化反応は、表面有機配位子と金クラスターの界面部でおこると想定されるが、そこでポルフィリンと金クラスターが相互作用して、結果として協同的な効果が発現している可能性がある。そこで、上記のグルコース酸化に関する研究と並行して、単純なポルフィリン錯体と金クラスターの混合系が示す触媒反応について検討を行ったところ、マンガンポルフィリン錯体を均一系触媒とする酸化反応が、チオレート金クラスターの存在下で著しく加速されることを見いだした。



Mn(III)ポルフィリン錯体が触媒する酸化反応は生体系のシトクロム P450 のモデルとして古くから興味もたれており、ヨードシルベンゼン (PhIO) など適切な酸化剤を用いると、オレフィンのエポキシ化が進行することが知られているが、その活性は概して低い。しかし、ここに触媒量の Au クラスタ (表面をドデカンチオレートで保護した 1.4 nm 程度の Au クラスタ, Au:SC12) を共存させたところ、Mn ポルフィリン単独系に比べ、6 倍近く高い活性を示した。一方で、同条件下でホスフィンやポリビニルピロリドン (PVP) で表面保護された金クラスタも同様の加速効果をもたらしたが、Pd, Ag, Pt クラスタをそれぞれ共存させた場合には、Mn(TPP)Cl 単独と同程度の活性しか観察されなかった。また、Au クラスタ単独や Au 単核錯体についても同様であり、ナノサイズの Au クラスタが特異な助触媒として機能することが明らかとなった。さらに詳細を調べたところ金クラスタが一度失活した Mn ポルフィリン錯体を再び活性化する効果があることを明らかとなった。さらに、NMR などによる検討から、金クラスタの助触媒作用は、酸化剤との反応によって表面ドデシル基が部分的にアルデヒドとして脱離し、その結果露出した金クラスタ表面において、失活した Mn(IV)ポルフィリン錯体の再活性化されることがわかった。この結果を基に、チオレート保護型のクラスタを一旦 m-クロロ過安息香酸などの酸化剤で処理して得られる表面が局部的に露出したクラスタ種を用いて、グルコース、アルコール、オレフィンの酸化反応を試みたが、活性は極めて低いものであった。表面上に残存しているチオレート配位子の電子的な影響によるものであると考えられる。



## (2)研究成果の今後期待される効果

以上の検討結果から、金クラスタ表面近傍に配置したπリッチなかご状ポルフィリンが触媒活性に正の効果をもたらすことが明らかとなった。この結果を踏まえると、例えばπ電子系を多く含むカーボン材料などを担体として用いることで活性を向上できる可能性がある。また、本系ではクラスタ構造を維持するために配位子を導入しているが、その配位子の構造、電子的性質が触媒活性に大きく影響することが明らかとなった。理論化学的なアプローチを組み合わせ適切な配位子を設計することで、構造を維持しつつ高度な活性を実現出来る可能性がある。

## 5.9 研究項目9:金ナノ粒子触媒および金錯体触媒を用いた有機合成反応の開発

(九州大学 有機合成グループ)

### (1)研究実施内容及び成果

#### 金ナノ粒子触媒の触媒機能探索

##### 1) ニトロ選択的還元を利用したニトロアリアルキルからのワンポットインドール合成

ニトロアリアルキルのニトロ基をスズや鉄などの化学量論量の還元剤で還元してから二段階目の反応としてヒドロアミノ化を行ってインドールを合成する方法は有機合成で重要なルートである。この反応を、金ナノ粒子触媒のニトロ選択的水素化還元作用と続くソフトルイス酸の機能を利用してワンポットで行うことに成功した。

##### 2) 酸化コバルト担持金ナノ粒子触媒による有機合成反応

酸化コバルト担持金ナノ粒子によりヒドロホルミル化、ヒドロアミノメチル化、アミドカルボニル化、ポーゾンカーン反応、エポキシドのアルコキシカルボニル化、フィッシュャートロブシュ反応など多くの反応に研究を展開することができた。

##### 3) 酸化コバルト担持金ナノ粒子触媒によるフィッシュャートロブシュ反応

フィッシュャートロブシュ反応は、バイオマス、天然ガス、石炭などから得られる合成ガスを炭化水素に変換するエネルギー変換反応として注目されている。酸化コバルト担持金ナノ粒子触媒がフィッ

シャートロブシュ反応の高活性触媒となることを見出したと同時に、水が存在する場合、従来、困難とされてきた C20 以上の重い炭化水素を合成することに成功した。さらに、触媒調製法を工夫すると、高級アルコールを比較的高い選択性で合成できることもわかった。

#### 4) 酸化ニッケル担持金ナノ粒子触媒による触媒反応

金ナノ粒子が担体酸化物を還元して得られる触媒作用の応用として酸化ニッケル担持金ナノ粒子の新機能へと展開している。こちらはコバルトと異なり、還元されたニッケルが金と合金を形成することが明らかになりつつあり、また新たな合金触媒の機能も見出されている。

#### 5) 均一系金触媒による酸素求核剤の付加反応

均一系金触媒はソフトルイス酸として、アルケンやアルキンを活性化することが知られている。我々は、ビニルエーテルの交換反応、ビニルエステルの交換反応、アルケンのヒドロアルコキシ化、アリルエステルの不可逆型加水分解などを達成した。

#### 6) 表面水酸基の構造規制による金(III)錯イオンの自発的還元機構

金の酸化還元に関与しない金属酸化物・水酸化物に金(III)錯イオンが吸着すると、特別な還元剤が存在しないにも関わらず還元されることを見出した。この自発的還元機構を推定した。これは、金担持金属酸化物触媒を調製する際の基本的な反応である。

#### 7) 酸化錫(II)への金(III)錯イオンの吸着による金担持酸化錫(IV)の調製

酸化錫(IV)は半導体であり、金担持酸化錫(IV)は有用な金触媒の可能性が期待される。酸化錫(II)に金(III)錯イオンを吸着させたところ、錫(II)が金(III)を還元することで金担持酸化錫(IV)を容易に調製できることを見出した。

#### 8) パイライトへの金(III)錯イオンの吸着挙動

浅熱水金鉱床では、しばしば硫化鉱物周辺に金が分布している。そこで、パイライトへの金(III)錯イオンの吸着挙動を調べたところ、Fe(II)および S<sup>2-</sup>イオンの両方が金(III)錯イオンの還元剤として作用すること、その還元反応が化学量論的に起こることを見出した。

#### 9) ニッケル・金合金触媒の調製と組成決定

金(III)錯イオンを水酸化ニッケルで共沈し、水素ガス存在下 300°C で加熱するとニッケル・金合金が生成することを明らかにした。また、生成した合金のニッケル/金原子比をメスバウアースペクトルのアイソマーシフトと時期分裂の値から求める方法を開発することに成功した。これにより、ニッケル・金合金の組成と触媒活性との相関の研究が可能となる。

#### (2)研究成果の今後期待される効果

・酸化コバルト担持金ナノ粒子触媒によるアミドカルボニル化ではアミノ酸の合成が可能である。これまで均一系触媒しか知られていなかったが、固体触媒で温和な条件下で反応が進行することがわかり、ある企業からあるアミノ酸の製造に使える可能性がないか相談を受けている。

また、フィッシュャートロブシュ反応は資源エネルギー変換反応として有用である。CREST の博士研究員だった劉博士は、中国科学院上海高等研究院の正教授に抜擢されたが、これは豊富で安価な石炭を資源として抱える中国で、この手法の需要が高いことを示唆しており、今後実用化などが期待できる。

・本研究で得られた成果を金触媒調製に生かすことが期待される。1つは、金(III)錯イオンの吸着・共沈段階で金粒子が生成すると、それを核にして粒子成長が起こる。焼成を通した金触媒調製を考慮すると、その還元を抑制することが優れた触媒を調製するキーポイントであることがわかった。2つ目は、自発的還元反応を利用することを考慮すれば、金(III)錯イオンの熱分解による還元が必要ないために、今まで用いられなかった金属水酸化物を担体とした触媒にも切り込むことが期待される。

## (1) 研究実施内容及び成果

銀を含む種々の物質を逆担持した金微粉末試料および酸化銀を含む種々の担体物質に金を順担持した触媒試料について、CO 酸化反応の速度論的測定を行うことにより、金クラスター・ナノ粒子と担体物質との接合による活性発現機構を解明することを目的としている。

触媒反応は閉鎖循環型反応装置を用いて、CO 酸化反応特性の評価、ならびに広い圧力範囲にわたるCO酸化反応の速度論的測定を行った。触媒のキャラクタリゼーションとしてSPring-8においてXAFS測定を行い、金および銀の状態分析を行った。また、触媒開拓グループと協同して、ベンゼンの選択的水素化反応によるシクロヘキセンの合成について、気相および液相でその可能性を探索した。

## 1) 銀逆担持金微粉末上での低温CO酸化反応機構

金微粉末上に銀が少量逆担持された試料について閉鎖循環型反応装置を用いた広い圧力範囲にわたるCO酸化反応の速度論的測定から、1) 反応定常状態は表面銀種の還元サイドで成立していること、2) 定常状態ではCOとO<sub>2</sub>が共吸着により活性サイトに取り込まれ、炭酸塩種を中間体として反応が進行すること、3) 表面銀種の約5%が活性点として働いており、金と銀との接合界面と考えられることを明らかにした。

一方、提案した反応機構を検証する目的で金をAg<sub>2</sub>Oに順担持した試料を作成し、CO酸化反応について調べたところ、COによる担体酸化銀の還元反応のみ進むことを見出した。このことより金微粉末表面に薄く担持された銀化学種は金表面との相互作用によりバルクのAg<sub>2</sub>Oとは異なる化学種になっていると考えられる。その化学構造を明らかにし、バルクAg<sub>2</sub>Oとの違いを明らかにすることで、金触媒での接合効果により担体側で起きている化学変化を知ることができる。現在、金表面上の銀の化学結合状態を明らかにする目的でAg-K端でのEXAFSを測定し、Ag-Ag結合、Ag-Au結合、Ag-O結合についての解明を実施している。

## 2) 陽極腐食による無担持ナノポーラス金の作製とCO酸化反応に対する活性

金微粉末上に銀が少量逆担持された試料のCO酸化反応活性発現に銀が関わっているとの初期の研究成果は、発表後国外および国内における金銀合金についての反応活性発現の研究に発展した。AuAg合金によるCO酸化活性発現を確認するために、濃硝酸中でのAuAg合金から陽極エッチングによりAgを選択的に溶出することにより、比表面積62 m<sup>2</sup>/gのナノポーラス構造を有する金微粉末を作製した。本触媒の表面には微量の銀が残留しており、0℃以下-40℃付近でもCO酸化反応に極めて高い反応活性を示すことを見出された。これにより国外における実験結果が確認されるとともに、金銀合金の示す触媒作用という新たな研究展開が加わった。

## 3) AuAg合金コロイドのPVP保護剤の除去を伴ったアルミナ表面への担持

山口東京理科大学の戸嶋グループとの共同研究として、PVP保護AuAg合金コロイドのCO酸化反応活性の測定を進めている。気相ガスとの接触を可能にするためにはPVP保護剤を除去する必要がある。通常は空気中での燃焼によりPVPを酸化除去することが行われているが、この手法ではPVPがどの程度除去されるか不明であり、コロイドの粒子成長や構造、組成変化の起こる懸念がある。そこで、PVP保護AuAg合金コロイドの水溶液のpHを調製した後にアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を懸濁させたところ、あるpHの値でAuAgコロイド粒子のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面への吸着が生じ、このときPVP保護剤の大部分が水溶液中に溶けており、デカンテーションにより、物理的に分離除去されることを見出した。PVPの大部分が除去されたAuAgコロイド担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒は低温で高いCO酸化反応活性を示すことを確かめた。

## 4) 金属イオンと酸素イオンの結合力の異なる種々の酸化物に担持された金クラスターによるCO酸化反応機構

金表面に逆担持された銀によるCO酸化反応活性発現機構を検証する目的で、金をAg<sub>2</sub>Oに順

担持した試料を作成し、CO 酸化反応について調べたところ、CO による担体酸化銀の還元反応のみ進むことを見出した。Ag は Au について酸素との結合力が弱い。一方、従来、極めて高い低温 CO 酸化反応活性を発現すると報告されている金ナノ粒子担持金属酸化物触媒では、例えば、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に見られるように担体における金属イオンと酸素との結合力がある程度大きいところから生じている。そこで、金と酸化物の接合による活性発現機構を明らかにすることを目的として、金を Ag<sub>2</sub>O、PdO、RuO<sub>2</sub>、CuO の M-O 結合力がこの順番に大きくなる 4 種の金属酸化物に順担持した試料を作成し、CO 酸化反応機構について調べた。Au/Ag<sub>2</sub>O では CO による担体酸化銀の還元反応のみ進み、Au/PdO、Au/RuO<sub>2</sub> では CO 酸化反応定常状態は担体酸化物表面が還元サイドに寄ったところで成立し、反応活性は金無担持の PdO、RuO<sub>2</sub> と大差ないことから、これらの触媒では CO と O<sub>2</sub> 分子の反応は酸化物の表面で生じていることがわかった。一方、Au/CuO では Au 担持による活性発現が顕著に見られ、反応定常状態は CuO 表面が酸化サイドに寄ったところで成立していることを見出した。これらの結果は金クラスターが CO の取り込みと活性化に働き、活性化された CO は担体金属酸化物を還元する。一方、金属酸化物は酸素の取り込みを行い、両者の速度論的釣り合いが取れたところで反応定常状態が成立すること、換言すれば金属酸化物担持金触媒における低温 CO 酸化反応活性の発現は、両者の相乗作用の結果であることを示している。

#### 5) 金触媒によるベンゼン水素化によるシクロヘキセン合成

Pt 及び Ru をアルミナに担持した触媒を用いたベンゼン水素化反応の研究を実施していた経緯を踏まえ、ベンゼンからシクロヘキセンを高選択的に合成する反応を金クラスター触媒で試したところ、収率は低いもののシクロヘキサンに加え、シクロヘキセンが生成されることを見出した。これはベンゼン分子が金表面上には Pt、Rh 上ほど強く吸着することなく、シクロヘキセンまで部分水素化された段階でかなりの部分が脱離を起こすためと考えられる。本反応では水素分子の解離が収率向上に重要と考えられ、これまでに粒子径 2 nm の金クラスターでは水素分子の解離が促進されることが報告されていることから、金粒子の微小化を試みている。

#### 6) 金を高分散担持した金属硫化物触媒の調製とキャラクタリゼーション

金微粉末上に銀が少量逆担持された試料についての CO 酸化反応活性発現に銀が関わっているとの研究結果を確認する実験の一環として、硫化銀に金を担持させた触媒を作製したところ、硫化銀表面の金濃度が異常に大きい値であることを見出した。これは軟らかいルイス酸としての金と、軟らかいルイス塩基としての硫化物イオンの相互作用に原因があると推定した。これを確かめるために、溶解度積と比表面積の異なる 5 つの金属硫化物 Ag<sub>2</sub>S、CuS、CdS、ZnS、NiS を pH=1 の HAuCl<sub>4</sub> 中に懸濁させ、金担持金属硫化物触媒を調製する実験を行った。その結果、Au(III) が 70 °C で還元され、特に比表面積が 10 m<sup>2</sup>/g 以上の CdS、ZnS では平均粒子径 2 nm 以下の金クラスターが容易に得られることを見出した。粒子径 2 nm 以下の金クラスターを金属硫化物に担持した触媒系はこれまでに類例がなく、この触媒のもつ機能を探る必要がある。そのために産総研桜井博士の研究室で DBT(ジベンゾチオフェン)の吸着脱硫実験を、島根大学の岡本康昭教授の研究室でチオフェンの HDS(水素化脱硫)実験を行ってもらった。その結果、金触媒にチオフェンの HDS 活性があることが初めて見出され、CuS、CdS、ZnS の 3 つの担体の中では ZnS が最も高い反応活性を示すことが判明した。

### 5. 11 実用触媒フィルターの開発 (NBC メッシュテック 実用触媒グループ)

#### (1) 研究実施内容及び成果

本研究では、柔軟な高分子不織布などの支持体に分散・固定化してすることで、空気清浄機やエアコンなどに搭載して使用できる、ユーザーが使いやすい実用レベルの大きさの金ナノ粒子担持触媒フィルターの開発を行なうことを目的としている。

##### 1) 実用触媒フィルターの製造技術の開発

##### 1-1) 金ナノ粒子担持触媒フィルター製造装置の設計・試作

(株)NBC メッシュテックと首都大学東京とは共同研究を通して既に、3×3cm 角の金ナノ粒子担

持触媒フィルタの作製に実験室規模で成功しており、本研究では、先ず、実用寸法である30×50cm 角の金ナノ粒子触媒フィルタを製造するための装置の設計・試作を実施した。装置の材料は調製した塩化金酸水溶液を安定に保存することが重要となる為、パイレックス製やSUS製のビーカーでは金の析出が起こることから、ポリプロピレン(PP)製の反応槽は水酸化金水溶液の貯蔵安定に優れていることを確認し、容量40 L の金ナノ粒子担持触媒フィルタ製造装置を設計・試作した。

### 1-2)大型サイズの触媒フィルタの試作

作製した金ナノ粒子担持フィルタ製造装置を用い、30×50cm サイズの触媒フィルタの製造を行った。50 °C、pH7の水酸化金水溶液(Au 濃度 820 ppm)に、ZrO<sub>2</sub> 微粒子被覆PET 不織布を30 分間浸漬し、脱水後、100 °C、2時間乾燥することで大型サイズの Au ナノ粒子担持触媒フィルタを作製した(図 K-1)。目視による観察ではビーカースケールで作製した触媒フィルタと色調も同一で、色調ムラもなく、また、金担持量もビーカースケールで 1.5 wt%、大型サイズで 1.4 wt%であり、大きな相違は認められなかった。

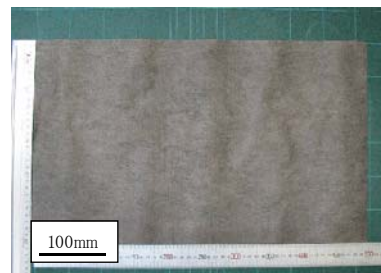


図 K-1. 作製した触媒フィルタの写真

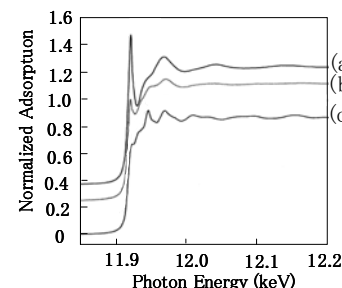
## 2) 実用レベルの空気浄化作用の評価

### 2-1) CO 連続評価装置による金ナノ粒子担持触媒フィルタの性能評価

連続流通装置を用い、2 cm 角のサンプル 0.3 g を触媒反応管に充填し、CO ガスは相対湿度約 45%で、試験ガスは流量 200 ml/min、空間速度が約 8,000 hr<sup>-1</sup> で流通させて評価した。その結果、Au ナノ粒子担持触媒フィルタの初期 CO 酸化反応率は 75%で、その後、流通時間に伴い約 40%に低下し、CO 酸化活性は時間と共に低下することが判明した。

### 2-2) HCHO 連続評価装置による金ナノ粒子担持触媒フィルタの性能評価

HCHO 連続流通装置を用い、HCHO ガス(0.5 ppm、Air バランス)は流量 200 ml/min(空間速度=約 8,000 hr<sup>-1</sup>)で評価した。その結果、金ナノ粒子担持触媒フィルタでは 136 時間後も 96%の除去率を示し、HCHO 分解が長期間維持することを確認した。



図K-2. Au(LIII)吸収端におけるEXAFSスペクトル(a)Au(OH)<sub>3</sub>、(b) Au担持触媒フィルタ、(c)Au-foil

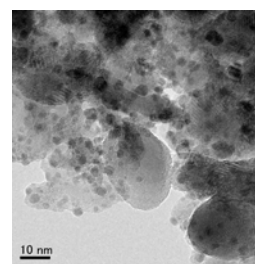
## 3) 実用触媒の製造条件とマクロ・マイクロ構造との関連の評価

### 3-1)XAFS 分光による Au の化学状態の調査

Au の化学状態を確認するため Au ナノ粒子担持触媒フィルタ(Au 担持量 1.5 wt%)の XAFS 分光による解析を実施した。その結果、Au(OH)<sub>3</sub> に類似したシグナルが得られ(図K-2)、これより、金ナノ粒子担持触媒フィルタの Au には Au<sup>3+</sup> が存在していることが分かった。

### 3-2)TEMによるマイクロ構造解析

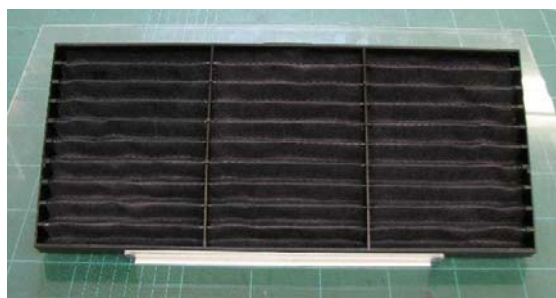
Au ナノ粒子担持触媒フィルタのマイクロ構造解析をTEM観察により実施した。ZrO<sub>2</sub> 被覆 PET 不織布表面に析出した金ナノ粒子は ZrO<sub>2</sub> 表面に接合界面を形成して接合していることが確認され(K-3)、また、金ナノ粒子のサイズは 3.5 nm と見積もられた。さらに、CO 及び HCHO ガスによる連続流通試験後のフィルタをTEMで観察したところ、金ナノ粒子の凝集や形態に著しい変化は認められなかった。よって、活性低下は触媒表面への炭酸塩などの蓄積が寄与しているものと推測される。



図K-3. 金ナノ粒子担持触媒フィルタのTEM像

(2)研究成果の今後期待される効果

1) 実用大型触媒フィルタの製造技術の開発  
本研究では、30cm×50cm の触媒フィルタの製造技術の開発を実施し、工業化のレベルで金ナノ粒子担持触媒フィルタの製造技術を確立し、実用化形態として樹脂成型したプリーツ型金ナノ粒子担持フィルタを製造し、nano tech2011 (2011. 2. 16~2011. 2. 18, 東京ビッグサイト) にて展示を行った。



プリーツ型金ナノ粒子担持フィルタ

2) 実用大型触媒フィルタのサンプル提供

30cm×50cm の金ナノ粒子担持触媒フィルタの製造を目的に、製造装置の設計を実施した。各処理工程をバッチ処理とし、安定に実用大型触媒フィルタを製造する工程を確立し、ユーザー（自動車メーカー）にサンプルを提供した。

3) 実用大型触媒フィルタの空気浄化への応用

開発した金ナノ粒子担持触媒フィルタの応用として、大気プラズマと金ナノ粒子担持触媒フィルタを併用することで、長期間、CO および HCHO を酸化分解させることが確認でき、実用性に優れた、空気浄化装置への応用が期待できる。

## § 6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 3件、国際(欧文)誌 113件)

### 国内

I-1) 北本慎一, 米津幸太郎, 大橋弘範, 本村慶喜, 小林康浩, 岡上吉広, 宮崎あかね, 渡辺公一郎, 横山拓史

水酸化鉄(III)共沈法による金(III)錯イオンの濃縮と自動還元: 電子製品廃棄物からの金回収への適用

*Journal of MMIJ*, **123**(8), 406-412 (2007).

I-2) 西川裕昭, 川本大祐, 大橋弘範, 陰地宏, 本間徹生, 小林康浩, 岡上吉広, 濱崎昭行, 石田玉青, 横山拓史, 徳永信

酸化ニッケル担持金触媒の状態分析

*X線分析の進歩*, 日本分析化学会 X線分析研究懇談会編 印刷中

I-3) 川本大祐, 西川裕昭, 大橋弘範, 陰地宏, 本間徹生, 小林康浩, 濱崎昭行, 石田玉青, 岡上吉広, 徳永信, 横山拓史

X線吸収分光法と<sup>197</sup>Au Mössbauer分光法を組み合わせた金属酸化物担持金触媒のキャラクタリゼーション: 金合金生成の確認

*X線分析の進歩*, 日本分析化学会 X線分析研究懇談会編 印刷中

### 国際

A-1) B. Chowdhury, J. J. Bravo-Suarez, N. Mimura, J. Lu, Kyoko K. Bando, S. Tsubota, and M. Haruta,

In Situ UV-vis and EPR Study in the Formation of Hydroperoxide Species during Direct Gas Phase Propylene Epoxidation over Au/Ti-SiO<sub>2</sub> Catalyst,

*J. Phys. Chem. B*, **110**, 22995-22999 (2006).

- A-2) T. Ishida, M. Haruta,  
Gold Catalysts: Towards Sustainable Chemistry,  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7154-7156 (2007).
- A-3) M. Haruta ,  
New Generation of Gold Catalysts: Nanoporous Foams and Tubes – Is Unsupported Gold Catalytically Active?,  
*ChemPhysChem.* **8**, 1911-1913 (2007).
- A-4) M. Date, H. Imai, S. Tsubota, M. Haruta ,  
In situ Measurements under Flow Condition of the CO Oxidation over Supported Gold Nanoparticles,  
*Catal. Today*, **122**, 222-225 (2007).
- A-5) J. J. Bravo-Suarez, K. K. Bando, J. Lu, M. Haruta, T. Fujitani, S. T. Oyama ,  
Identification of True Reaction Intermediates in Propylene Epoxidation on Gold/Titanosilicate Catalysts by in situ UV-Vis and XAFS Spectroscopies,  
*J. Phys. Chem. C*, **112**, 1115-1123 (2008).
- A-6) T. Ishida, K. Kuroda, N. Kinoshita, W. Minagawa, M. Haruta ,  
Direct Deposition of Gold Nanoparticles onto Polymer Beads and Glucose Oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  
*J. Colloid Interface Sci.*, **323**(1), 105-111(2008).
- A-7) T. Ishida, N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Akita, T. Takei, M. Haruta,  
Influence of the support and the size of gold clusters on catalytic activity for glucose oxidation,  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 9265-9268 (2008).
- A-8) T. Ishida, M. Nagaoka, T. Akita, M. Haruta,  
Deposition of gold clusters on porous coordination polymers by solid grinding and their catalytic activity in aerobic oxidation of alcohols,  
*Chem. Eur. J.* **14**, 8456-8460 (2008).
- A-9) T. Ishida, M. Haruta,  
*N*-Formylation of Amines via the Aerobic Oxidation of Methanol over Supported Gold Nanoparticles,  
*Chem Sus Chem*, **2**, 538-541 (2009).
- A-10) T. Ishida, S. Okamoto, R. Makiyama, M. Haruta,  
Aerobic oxidation of glucose and 1-phenylethanol over gold nanoparticles directly deposited on ion-exchange resins,  
*Appl. Catal. A: Gen.* **353**, 243-248 (2009).
- A-11) K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta,  
Reduction of 4-nitrophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA,  
*J. Mol. Catal. A: Chem.* **298**, 7-11 (2009).
- A-12) X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen,  
Low-Temperature Oxidation of CO Catalysed by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanorods  
*Nature* **458**, 746-749 (2009).
- A-13) Y. Yu, T. Takei, H. Ohashi, H. He, X. Zhang, M. Haruta,  
Pretreatments of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at Moderate Temperature for CO oxidation at -80 °C,  
*J. Catal.* **267**, 121-128 (2009).
- A-14) J. Huang, T. Akita, J. Faye, T. Fujitani, T. Takei, M. Haruta,  
Propene Epoxidation with Dioxygen Catalyzed by Gold Clusters  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7862-7866 (2009), marked as “Hot Paper”
- A-15) H. Okatsu, N. Kinoshita, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta,  
Deposition of Gold Nanoparticles on Carbons for Aerobic Glucose Oxidation,  
*Appl. Catal. A: Gen.* **369**, 8-14 (2009).
- A-16) T. Ishida, N. Kawakita, T. Akita, M. Haruta,  
One-pot *N*-Alkylation of Primary Amines to Secondary Amines by Gold Clusters Supported on Porous Coordination Polymers,

- Gold Bull.* **42**, 267-274 (2009).
- A-17) J. Huang, T. Takei, T. Akita, H. Ohashi, M. Haruta,  
Gold Clusters Supported on Alkaline-Treated TS-1 for Highly Efficient Propylene  
Epoxidation with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>,  
*Appl. Catal. B: Environ.* **95**, 430-438(2010).
- A-18) T. Ishida, H. Watanabe, T. Bebeko, T. Akita, M. Haruta,  
Aerobic Oxidation of Glucose over Gold Nanoparticles Deposited on Cellulose,  
*Appl. Catal. A: Gen.* **377**, 42-46(2010).
- A-19) T. Takei, I. Okuda, K. Bando, T. Akita, M. Haruta,  
Gold Clusters Supported on La(OH)<sub>3</sub> for CO Oxidation at 193 K,  
*Chem. Phys. Lett.* **493**, 207-211 (2010).
- A-20) T. Ishida, N. Kawakita, T. Akita, M. Haruta,  
Deposition of Gold Clusters onto Porous Coordination Polymers by Solid Grinding,  
*Stud. Surf. Sci. Catal.* **175**, 839-842 (2010).
- A-21) S. Shimada, T. Takei, T. Akita, S. Takeda, M. Haruta,  
Influence of the Preparation Methods for Pt/CeO<sub>2</sub> and Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts in CO  
Oxidation,  
*Stud. Surf. Sci. Catal.* **175**, 843-847 (2010).
- A-22) T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta,  
Synthesis of Acetaldehyde, Acetic Acid, and Others by the Dehydrogenation and  
Oxidation of Ethanol,  
*Catalysis Survey from Asia* **15**, 80-88 (2011).
- A-23) J. Huang, E. Lima, T. Akita, A. Guzman, C. X. Qi, T. Takei M. Haruta,  
Propene Epoxidation with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>: Identification of the Most Active Gold  
Cluster,  
*J. Catal.* **278**, 8-15 (2011).
- A-24) Caixia Qi, Jiahui Huang, Shuangquan Bao, Huijuan Su, Tomoki Akita, Masatake  
Haruta,  
Switching of reactions between hydrogenation and epoxidation of propene over  
Au/Ti-based oxides in the presence of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>,  
*J. Catal.* **281**, 12-20 (2011).
- A-25) T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta,  
Support effect in the gas phase oxidation of ethanol over nanoparticulate gold  
catalysts,  
*New J. Chem.* **35** (10), 2227-2233 (2011).
- A-26) M. Haruta,  
Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles  
*Faraday Disc.*, **152**(1), 11-32 (2011).
- A-27) J. Huang, M. Haruta,  
Gas phase propene epoxidation over coinage metal catalysts,  
*Research on Chemical Intermediates*, **38**, 1-24(2012)
- A-28) T. Ishida, R. Takamura, T. Takashi, T. Akita, M. Haruta  
Support effects of metal oxides on gold –catalyzed one-pot *N*-alkylation of amine  
with alcohol  
*Appl. Catal. A: Gen.* **413-414**, 261-266(2012)
- B-1) M. Kohyama, S. Tanaka, K. Okazaki-Maeda and T. Akita,  
Theoretical Studies of the Atomic and Electronic Structure of Nano-Hetero  
Metal/Inorganic Material Interfaces in Collaboration with Electron Microscopy  
Observations,  
*Materials Transactions* **48**, 675-683 (2007).
- B-2) T. Akita, K. Tanaka, M. Kohyama, M. Haruta,  
TEM and STEM study of the Au nano-particles supported on metal oxides,  
*MRS Symposium Proceedings* 1026-C17, 14 (2008).



- B-3) T. Akita, K. Tanaka, M. Kohyama, and M. Haruta,  
HAADF-STEM observation of Au nanoparticles on TiO<sub>2</sub>  
*Surf. Interface Anal.* **40**, 1760–1763 (2008).
- B-4) H.-L. Jiang, M. Kohyama, M. Haruta, Q. Xu,  
Reactions of Gold Atoms with Nitrous Oxide in Excess Argon: A Matrix Infrared  
Spectroscopic and Theoretical Study,  
*J. Phys. Chem. A*, **112** (51), 13495-13499 (2008).
- B-5) H.-L. Jiang, B. Liu, T. Akita, M. Haruta, H. Sakurai, Q. Xu,  
CO Oxidation over Gold Nanoparticles Deposited to Metal-Organic Framework  
Au@ZIF-8;  
*J. Am. Chem. Soc.*, **131**(32), 11302-11303 (2009).
- B-6) H.-L. Jiang, T. Umegaki, T. Akita, X.-B. Zhang, M. Haruta, Q. Xu,  
Synergy in Catalysis of Bimetallic Au-Ni Nanoparticles Embedded in SiO<sub>2</sub>  
Nanospheres for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane,  
*Chem. Eur. J.*, **16**, 3132 (2010).
- B-7) J.-M. Yan, X.-B. Zhang, T. Akita, M. Haruta, Q. Xu,  
One-Step Seeding Growth of Magnetically Recyclable Au@Co Core-Shell  
Nanoparticles: Highly Efficient Catalyst for Hydrolytic Dehydrogenation of  
Ammonia Borane,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5326–5327 (2010).
- B-8) Y. Maeda, M. Kohyama,  
Nanoparticle arrangement by DNA-programmed self-assembly for catalyst  
applications, *Journal of Applied Physics*, **108**, 094326-1-094326-4 (2010).
- B-9) H.-L. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta, Q. Xu,  
Synergistic Catalysis of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Stabilized on  
Metal-Organic Framework,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1304 (2011).
- B-10) H.-L. Jiang, Q.-P. Lin, T. Akita, B. Liu, H. Ohashi, H. Oji, T. Honma, T. Takei, M.  
Haruta, Q. Xu,  
Ultrafine Gold Clusters Incorporated into a Metal-Organic Framework,  
*Chem. Eur. J.*, **17**, 78 (2011).
- B-11) Y. Maeda, M. Kohyama,  
Migration of Au nanoparticles on a TiO<sub>2</sub>(110) surface in reactant gases observed  
by in-situ STM at elevated temperatures,  
*e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **9**, 234-236 (2011).
- B-12) K. Aranishi, H.-L. Jiang, T. Akita, M. Haruta, Q. Xu, One-Step Synthesis of  
Magnetically Recyclable Au/Co/Fe Triple-Layered Core-Shell Nanoparticles as  
Highly Efficient Catalysts  
for the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane *Nano Res.*, **4**, 1233-1241,  
(2011)
- C-1) T. Okazawa, M. Fujiwara, T. Nishimura, T. Akita, M. Kohyama and Y. Kido,  
Growth Mode and Electronic Structure of Au Nano-clusters on NiO(001) and  
TiO<sub>2</sub>(110),  
*Surface Science* **600**, 1331-1338 (2006).
- C-2) T. Okazawa, M. Kohyama and Y. Kido,  
Electronic Properties of Au Nano-Particles Supported on Stoichiometric and  
Reduced TiO<sub>2</sub>(110) Substrates,  
*Surface Science* **600**, 4430-4437(2006).
- C-3) T. Okazawa, T. Nishizawa, T. Nishimura and Y. Kido,  
Oxidation Kinetics for Ni(111) and the Structure of the Oxide Layer,  
*Physical Review B* **75**, 033413(1-4) (2007).
- C-4) T. Nishimura, Y. Hoshino, T. Okazawa, and Y. Kido,

- The Structure of the Ultra-thin Aluminum Oxide Layer Grown on NiAl(110) Substrate,  
*Physical Review B* **77**, 073405(1-4) (2008).
- C-5) A. Iwamoto, T. Okazawa, T. Akita, I. Vickridge, and Y. Kido,  
 Two and/or Three Dimensional Au nano-clusters on Oxide Supports Analyzed by High-resolution Ion Scattering,  
*Nuclear Instruments Methods B* **266**, 965-971(2008).
- C-6) Y. Hoshino, Y. Kitsudo, M. Iwami, and Y. Kido,  
 The Structure and Growth Process of Au/Si(111) Analyzed by High-resolution Ion Scattering Coupled with Photoelectron Spectroscopy,  
*Surface Science* **602**, 2089–2095 (2008).
- C-7) M. Hazama, Y. Kitsudo, T. Nishimura, Y. Hoshino, P.L. Grande, G. Schiwietz and Y. Kido,  
 Asymmetric Line Shapes for Medium Energy H and He Ions Undergoing a Large-angle Collision,  
*Physical Review B* **78**, 193402(1-4) (2008).
- C-8) Y. Kitsudo, A. Iwamoto, H. Matsumoto, K. Mitsuhara, T. Nishimura, M. Takizawa, T. Akita, Y. Maeda, and Y. Kido,  
 Final State Effect for Au 4f Line from Gold-nano Particles Grown on Oxides and HOPG Supports,  
*Surface Science* **603**, 2108 – 2114 (2009).
- C-9) Y. Kitsudo, K. Shibuya, T. Nishimura Y. Hoshino, I. Vickridge and Y. Kido,  
 Charge Exchange of Medium Energy H and He Ions Emerging from Sord Surfaces,  
*Nuclear Instruments Methods B* **267**, 566-570 (2009).
- C-10) K. Mitsuhara, Y. Kitsudo, H. Matsumoto, A. Visikovskiy, M. Takizawa, T. Nishimura, T. Akita, and Y. Kido,  
 Electronic Charge Transfer between Au Nano-Particles and TiO<sub>2</sub>-terminated SrTiO<sub>3</sub>(001) Substrate,  
*Surface Science* **604**, 547 - 553 (2010).
- C-11) H. Matsumoto, K. Mitsuhara, A. Visikovskiy, T. Akita, N. Toshima and Y. Kido,  
 Au(core)/Pd(shell) Structures Analyzed by High-resolution Medium Energy Ion Scattering, *Nuclear Instruments and Methods B* **268**, 2281-2284 (2010).
- C-12) K. Mitsuhara, T. Kushida, H. Okumura, H. Matsumoto, A. Visikovskiy and Y. Kido,  
 Highly Sensitive H Detection by Medium Energy Ne<sup>+</sup> Impact,  
*Surface Science* **604**, L48 – 50 (2010).
- C-13) A. Visikovskiy, H. Matsumoto, K. Mitsuhara, T. Nakada, T. Akita and Y. Kido,  
 Electronic d-band Properties of Gold Nano-clusters Grown on Amorphous Carbon,  
*Physical Review B* **83**, 165428 (1-9) (2011).
- C-14) K. Mitsuhara, T. Matsuda, H. Okumura, A. Visikovskiy, and Y. Kido,  
 Oxygen Deficiency and Excess of Rutile Titania (110) Surfaces Analyzed by Ion Scattering Coupled with Elastic Recoil Detection,  
*Nuclear Instruments Methods B* **269**, 1859-1864 (2011).
- C-15) K. Mitsuhara, H. Okumura, A. Visikovskiy, M. Takizawa and Y. Kido,  
 Reaction of CO with O Adatoms on Rutile TiO<sub>2</sub>(110) Surfaces,  
*Chemical Physics Letters* **513**, 84-87 (2011).
- C-16) K. Mitsuhara, H. Okumura, T. Matsuda, M. Tagami, A. Visikovskiy and Y. Kido,  
 Detection of H<sup>+</sup> recoiled from Si(111)-1×1-H<sub>1</sub> by Medium Energy Ne<sup>+</sup> Impact  
*Nuclear Instruments and Methods B* **276** 56-61 (2012)
- C-17) K. Mitsuhara, M. Tagami, T. Matsuda, A. Visikovskiy, M. Takizawa and Y. Kido,  
 The Mechanism of Emerging Catalytic Activity of Gold Nano-clusters on Rutile TiO<sub>2</sub>(110) in CO Oxidation Reaction

- J. Chemical Physics* **136** 124303 (1-8) (2012).
- C-18) K. Mitsuhashi, H. Okumura, A. Visikovskiy, M. Takizawa and Y. Kido,  
The Source of the Ti *3d* Defect State in the Band Gap of Rutile Titania (110)  
Surfaces  
*J. Chemical Physics* **136** (2012) 124303 (1-8).
- D-1) I. Nakamura, A. Takahashi, and T. Fujitani,  
Selective dissociation of O<sub>3</sub> and adsorption of CO on various Au single crystal  
surfaces,  
*Catal. Lett.* **129**, 400-403 (2009).
- D-2) T. Fujitani, I. Nakamura, T. Akita, M. Okumura, and M. Haruta,  
Hydrogen Dissociation by Gold Clusters,  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 9515-9518 (2009).
- D-3) I. Nakamura, H. Mantoku, T. Furukawa, and T. Fujitani,  
Active sites for hydrogen dissociation over TiO<sub>x</sub>/Au(111) surfaces,  
*J. Phys. Chem. C* **115**, 16074-16080 (2011).
- D-4) T. Fujitani and I. Nakamura,  
Mechanism and Active Site of CO Oxidation over Au/TiO<sub>2</sub> Depend on Reaction  
Temperature, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 10144-10147 (2011).
- E-1) Theoretical study of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> adsorption on Au small clusters,  
M. Okumura, M. Haruta, Y. Kitagawa, T. Kawakami, K. Yamaguchi,  
*Gold Bulletin*, **40**, 40-44 (2007).
- E-2) M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Haruta, K. Yamaguchi,  
Theoretical calculations of the characteristics of precious metal clusters  
AIP Proceedings 'Selected Papers from ICNAAM2007 and ICCMSE 2007' **1046**,  
28-31 (2008).
- E-3) M. Okumura, M. Kinoshita, H. Yabushita, Y. Kitagawa, T. Kawakami,  
K. Okumura,  
DFT study for the heterojunction effect in the precious metal clusters,  
*International Journal of Quantum Chemistry*, **108**, 2888-2895 (2008).
- E-4) M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kitagawa, M. Haruta,  
Theoretical investigation of the hetero-junction effect in PVP-stabilized Au<sub>13</sub>  
clusters. The role of PVP in their catalytic activities,  
*Chemical Physics Letters*, **459**, 133-136 (2008).
- E-5) Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, M. Shoji, K. Koizumi, T.  
Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi,  
Approximately Spin-Projected Hessian for Broken Symmetry Method and  
Stretching Frequencies of F<sub>2</sub> and Singlet O<sub>2</sub>,  
*International Journal of Quantum Chemistry*, **109**, 3641-3648 (2009).
- E-6) M. Okumura, Y. Kitagawa, H. Yabushita, T. Kawakami,  
Theoretical investigation of the interaction between oxygen molecules and small Au  
clusters using approximately spin-projected geometry optimization (AP-opt)  
method,  
*Catalysis Today*, **143**, 282-285 (2009).
- E-7) K. Okazaki-maeda, M. Kohyama,  
Atomic oxygen adsorption on Au(100) and Au(111): Effects of coverage,  
*Chemical Physics Letters*, **492**(4-6), 266-271 (2010).
- E-8) M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami,  
DFT calculations for the Heterojunction Effect Between Metal Clusters and the  
Stabilizer Molecules,  
*International Journal of Quantum Chemistry*, **110** (15), 2903-2911 (2010).
- F-1) N. Toshima, R. Ito, T. Matsushita, Y. Shiraishi,  
Trimetallic Nanoparticles Having a Au-Core Structure,  
*Catalysis Today*, **122**(3-4), 239-244 (2007).

- F-2) N. Toshima,  
Capped Bimetallic and Trimetallic Nanoparticles for Catalysis and Information Technology,  
*Macromol. Symposia*, **270**, 27-39 (2008).
- F-3) N. Nishida, S. Ichikawa, N. Toshima,  
Simple and Environmentally Compatible One-pot Synthesis of Au Nanoparticles from Bulk: Separation of Au, Ag, and Cu in Water,  
*Chemistry Letters*, **38**(11), 1082-1083 (2009).
- F-4) H. Matsumoto, K. Mitsuhara, A. Visikovskiy, T. Akita, N. Toshima, Y. Kido  
Au(core)/Pd(shell) Structures Analyzed by High-resolution Medium Energy Ion Scattering,  
*Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **268**, 228-2284 (2010).
- F-5) S. Tokonami, N. Morita, K. Takasaki, N. Toshima  
Novel Synthesis, Structure, and Oxidation Catalysis of Ag/Au Bimetallic Nanoparticles,  
*J. Physical Chemistry C*, **114**(23), 10336-10341 (2010).
- F-6) H. Zhang, J. Okuni, N. Toshima,  
One-Pot Synthesis of Ag-Au Bimetallic Nanoparticles with Au shell and Their High Catalytic Activity for Aerobic Glucose Oxidation,  
*J. Colloid Interface Sci.*, **354**, 131-138 (2011).
- F-7) Y. Shiraishi, M. Hashimura, M. Nakao, T. Ishizu, M. Kazita, Y. Miyamoto, N. Toshima,  
Syntheses of Poly(cyclodextrin)-Stabilized Metal Nanoparticles and Their Quenching Abilities of Active Oxygen Species,  
*Supramolecular Chemistry*, **23**(3-4), 195-198 (2011).
- F-8) H. Zhang, N. Toshima  
Preparation of Novel Au/Pt/Ag Trimetallic Nanoparticles and Their High Catalytic Activity for Aerobic Glucose Oxidation,  
*Applied Catalysis A General*, **400**(1-2), 9-13 (2011).
- F-9) H. Zhang, M. Okumura, N. Toshima,  
Stable Dispersions of PVP-Protected Au/Pt/Ag Trimetallic Nanoparticles as Highly Active colloidal Catalysts for Aerobic Glucose Oxidation,  
*J. Phys. Chem. C*, **115**(30), 14883-14891 (2011).
- F-10) N. Toshima, H. Naohara, T. Yoshimoto, Y. Okamoto,  
One-pot Simultaneous Synthesis of Au-Pt Core-Shell Nanoparticles Protected by a Nafion® Inomer in an Aqueous Solution,  
*Chem. Lett.*, **40**(10), 1095-1097 (2011).
- F-11) H. Zhang, T. Watanabe, M. Okumura, M. Haruta, N. Toshima,  
Catalytically Highly Active Top Au Atoms on Palladium Nanocluster,  
*Nature Materials*, **11**, 49-52 (2012).
- G-1) H. Tsunoyama, H. Sakurai, T. Tsukuda,  
Size Effect on the Catalysis of Gold Clusters Dispersed in Water for Aerobic Oxidation of Alcohol  
*Chem. Phys. Lett.* **429**, 528-532 (2006).
- G-2) H. Sakurai, H. Tsunoyama, T. Tsukuda,  
Oxidative Homo-coupling of Potassium Aryltrifluoroborates Catalyzed by Gold Nanocluster under Aerobic Conditions,  
*J. Organomet. Chem.* **692**, 368-374 (2007).
- G-3) H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Sakurai,  
Synthetic Application of PVP-stabilized Au Nanocluster Catalyst to Aerobic Oxidation of Alcohols in Aqueous Solution under Ambient Conditions,  
*Chem. Lett.* **36**, 212-213 (2007).
- G-4) N. K. Chaki, H. Tsunoyama, Y. Negishi, H. Sakuai, T. Tsukuda,

- Effect of Ag-doping on Catalytic Activity of PVP-stabilized Au Clusters in Aerobic Oxidation of Alcohol,  
*J. Phys. Chem. C* **111**, 4885-4888 (2007).
- G-5) T. Matsumoto, P. Nickut, T. Sawada, H. Tsunoyama, K. Watanabe, T. Tsukuda, K. Al-Shamery, Y. Matsumoto,  
 Deposition and Fabrication of Alkanethiolate Gold Nanocluster Film on TiO<sub>2</sub> (110) and the Effects of Plasma Etching,  
*Surf. Sci.* **601**, 5121-5126 (2007).
- G-6) T. Matsumoto, P. Nickut, H. Tsunoyama, K. Watanabe, T. Tsukuda, K. Al-Shamery, Y. Matsumoto  
 Thermal and Photochemical Reactivity of Oxygen Atoms on Gold Nanocluster Surfaces  
*Surf. Sci.* **601**, 5226-5231 (2007).
- G-7) I. Kamiya, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Sakurai,  
 Lewis Acidic Character of Zero-valent Gold Nanoclusters under Aerobic Conditions: Intramolecular Hydroalkoxylation of Alkenes,  
*Chem. Lett.* **36**, 646-647 (2007).
- G-8) M. Imamura, T. Miyashita, A. Tanaka, H. Yasuda, Y. Negishi, T. Tsukuda,  
 Electronic Structure of Dendrimer-encapsulated Au Nanocluster,  
*Eur. Phys. J. D* **43**, 233-236 (2007).
- G-9) S. Kanaoka, N. Yagi, Y. Fukuyama, S. Aoshima, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Sakurai,  
 Thermosensitive Gold Nanoclusters Stabilized by Well-defined Vinyl Ester Star Polymers: Reusable and Durable Catalysts for Aerobic Alcohol Oxidation,  
*J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12060-12061 (2007).
- G-10) H. Tsunoyama, N. Ichikuni, T. Tsukuda,  
 Microfluidic Synthesis and Catalytic Application of PVP-stabilized, ~1 nm Gold Clusters,  
*Langmuir* **24**, 11327-11330 (2008).
- G-11) H. Sakurai, I. Kamiya, H. Kitahara, H. Tsunoyama, T. Tsukuda,  
 Aerobic Oxygenation of Benzylic Ketones Promoted by Gold Nanocluster Catalyst,  
*Synlett* 245-248 (2009).
- G-12) H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, T. Tsukuda,  
 Effect of Electronic Structures of Au Clusters Stabilized by Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) on Aerobic Oxidation Catalysis,  
*J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7086-7093 (2009).
- G-13) Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, T. Tsukuda,  
 Preparation of ~1 nm Gold Clusters Confined within Mesoporous Silica and Microwave-assisted Catalytic Application for Alcohol Oxidation,  
*J. Phys. Chem. C* **113**, 13457-13461 (2009).
- H-1) R.Y. Murakami and K. Konishi,  
 Remarkable Co-Catalyst Effect of Gold Nanoclusters on Olefin Oxidation Catalyzed by a Manganese Porphyrin Complex,  
*J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14401-14407 (2007).
- H-2) Y. Murakami and K. Konishi,  
 Mechanistic insights into the co-catalyst effect of Au clusters in Mn-porphyrin-catalyzed olefin oxidation,  
*New J. Chem.* **33**, 2134-2139 (2008).
- H-3) Y. Shichibu and K. Konishi\* HCl-induced Nuclearity Convergence in Diphosphine-protected Ultrasmall Gold Clusters: A Novel Synthetic Route to "Magic-Number" Au<sub>13</sub> Clusters,  
*Small*, **6**, 1216-1220 (2010).
- H-4) Y. Kamei, Y. Shichibu, and K. Konishi,

- Generation of Small Gold Clusters with Unique Geometries through Cluster-to-Cluster Transformation. Octanuclear Clusters with Edge-sharing Gold Tetrahedron Motifs.  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 7442-7445 (2011).
- I-1) Kotaro Yonezu, Takushi Yokoyama, Yoshihiro Okaue, Akira Imai, Koichiro Watanabe,  
Concentration of Gold(I) Thiosulfate Complex Ions on the Surface of Alumina Gel and their Change in Chemical State: Preliminary Experiment in the Elucidation of the Formation Mechanism of Epithermal Gold Deposits,  
*Resource Geol.*, **57**(4), 400-408 (2007).
- I-2) Mamiko Yamashita, Hironori Ohashi, Yasuhiro Kobayashi, Yoshihiro Okaue, Tsutomu Kurisaki, Hisanobu Wakita, Takushi Yokoyama  
Coprecipitation of Gold(III) Complex Ions with Manganese(II) Hydroxide and their Stoichiometric Reduction to Atomic Gold (Au(0)) : Analysis by Mössbauer Spectroscopy and XPS  
*J. Colloid Interface Sci.*, **319**(1), 25-29 (2008).
- I-3) Liu, X.; Haruta, M.; Tokunaga, M.  
Coprecipitated Gold-Tricobalt Tetraoxide Catalyst for Heterogeneous Hydroformylation of Olefins.  
*Chem. Lett.*, **37**, 1290-1291 (2008). DOI:10.1246/cl.2008.1290
- I-4) Hamasaki, A.; Liu, X.; Tokunaga, M.  
Amidocarbonylation of Aldehydes Utilizing Cobalt Oxide Supported-Gold Nanoparticles as a Heterogeneous Catalyst.  
*Chem. Lett.*, **37**, 1292-1293 (2008). DOI:10.1246/cl.2008.1292
- I-5) Nakamura, A.; Tokunaga, M.  
Au(I) Complexes-catalyzed Transfer Vinylation of Alcohols and Carboxylic Acids.  
*Tetrahedron Lett.*, **49**, 3729-3732 (2008). DOI:10.1016/j.tetlet.2008.04.037
- I-6) Yamane, Y.; Liu, X.; Hamasaki, A.; Ishida, T.; Haruta, M.; Yokoyama, T.; Tokunaga, M.  
One-Pot Synthesis of Indoles and Aniline Derivatives from Nitroarenes under Hydrogenation Condition with Supported Gold Nanoparticles  
*Org. Lett.* **11**, 5162-5165 (2009). DOI: 10.1021/ol902061j
- I-7) Liu, X.; Hu, B.; Fujimoto, K.; Haruta, M.; Tokunaga, M.  
Hydroformylation of Olefins by Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalysts  
*Appl. Catal. B: Environ.* **92**, 411-421 (2009). DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.08.021
- I-8) Hirai, T.; Hamasaki, A.; Nakamura, A.; Tokunaga, M.  
Enhancement of Reaction Efficiency by Functionalized Alcohols on Gold(I) Catalyzed Intermolecular Hydroalkoxylation of Unactivated Olefins  
*Org. Lett.* **11**, 5510-5513 (2009). DOI: 10.1021/ol9023166
- I-9) Hamasaki, A.; Yamamoto, E.; Ito, H, Tokunaga, M.  
Highly Atom Efficient Catalytic Reactions Utilizing Water and Alcohols as Reagents  
*J. Organomet. Chem.*, **696**, 202-210 (2010).  
doi:10.1016/j.jorganchem.2010.08.053
- I-10) X. Liu, M. Tokunaga  
Controllable Fischer-Tropsch Synthesis by in situ Produced 1-Olefins  
*ChemCatChem.*, **2**, 1569-1572 (2010). DOI: 10.1002/cctc.201000193
- I-11) Nakamura, A.; Hamasaki, A.; Goto, S.; Utsunomiya, M.; Tokunaga, M.  
Irreversible Catalytic Ester Hydrolysis of Allyl Esters to Give Acids and Aldehydes by

- Homogeneous Ruthenium and Ruthenium/Palladium Dual Catalyst Systems  
*Adv. Synth. Catal.*, **353**, 973-984 (2011). DOI: 10.1002/adsc.200900304
- I-12) Liu, X.; Hamasaki, A.; Honma, T.; Tokunaga, M.  
 Anti-ASF distribution in Fischer-Tropsch Synthesis over Unsupported Cobalt Catalysts in a Batch Slurry Phase Reactor  
*Catal. Today*, **175**, 494-503 (2011). doi:10.1016/j.cattod.2011.03.030
- I-13) Hamasaki, A.; Muto, A.; Haraguchi, S.; Liu, X.; Sakakibara, T.; Yokoyama, T.; Tokunaga, M.  
 Cobalt oxide supported gold nanoparticles as a stable and readily-prepared precursor for the in situ generation of cobalt carbonyl like species  
*Tetrahedron Lett.*, in press.
- I-14) Parinayok, P.; Yamashita, M.; Yonezu, K.; Ohashi, H.; Watanabe, K.; Okaue, Y.; Yokoyama, T.  
 Interaction of Au(III) and Pt(IV) complex ions with Fe(II) ions as a scavenging and a reducing agent: A basic study on the recovery of Au and Pt by a chemical method  
*J. Colloid & Interface Sci.*, **364**, 272-275 (2011). Doi:10.1016/j.jcis.2011.07.038
- J-1) Y. Iizuka, T. Miyamae, T. Miura, M. Okumura, M. Daté, M. Haruta  
 A Kinetic Study on the Low Temperature Oxidation of CO over Ag-contaminated Au Fine Powder  
*J. Catal.* **262**, 280-286 (2009).

(2) その他の著作物(総説、書籍など)

- A-1) M. Haruta, "Relevance of metal nanoclusters size control in gold(0) catalytic chemistry", *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*, B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, Ed., Elsevier B. V., Amsterdam, Chapter 10, pp. 183-199 (2008).
- A-2) 春田 正毅、「21世紀のゴールドラッシュ」、真空、Vol.51、No.11、pp. 719-720 (2008)
- A-3) 春田 正毅、「ナノ粒子化による金の触媒作用創出：現代の錬金術」、真空、Vol.51、No.11、pp. 721-726 (2008)
- A-4) 春田 正毅「21世紀のゴールドラッシュ：金ナノ粒子」、金 GOLD 黄金の国ジパング、国立科学博物館、毎日新聞社、NHK プロモーション、pp.129-132 (2008)
- A-5) 春田 正毅、「I 基礎編 1 触媒概論」、触媒便覧、触媒学会、pp.3-10 (2008)
- A-6) Jun Kawahara and Masatake Haruta, "Au NP-catalysed Propene Epoxidation by Dioxygen and Dihydrogen", *Nanoparticle and Catalysis*, D.Astruc, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, Chapter 25, pp. 457-473 (2008)
- A-7) M. Haruta and J. Kawahara, "Epoxidation of propylene with oxygen-hydrogen mixtures", *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*, S. T. Oyama ed., Elsevier B. V., Amsterdam, Chapter 10, pp. 297-313 (2008)
- A-8) 春田 正毅、「金ナノ粒子の触媒作用—空気浄化とグリーンケミストリー」、化学、Vol.64, No.1, pp.31-34 (2009)
- A-9) 春田 正毅、第1章「サイズによって何が変わるか?」、金ナノテクノロジー：その基礎と応用 (春田正毅編, シーエムシー出版) 2009.3, pp.3-15
- A-10) 春田 正毅、第8章「金クラスター・ナノ粒子の分散・固定化法概論」、金ナノテクノロジー：その基礎と応用 (春田正毅編, シーエムシー出版) 2009.3, pp.107-115.
- A-11) 春田 正毅、第25章「金ナノ粒子触媒の環境保全への応用」、金ナノテクノロジー：その基礎と応用 (春田正毅編, シーエムシー出版) 2009.3, pp.324-345.

- A-12) 武井 孝、第9章「金属酸化物への担持」、金ナノテクノロジー：その基礎と応用（春田正毅編，シーエムシー出版）2009.3， pp.116-126.
- A-13) 石田 玉青、第10章「炭素および高分子への担持」、金ナノテクノロジー：その基礎と応用（春田正毅編，シーエムシー出版）2009.3， pp.127-134.
- A-14) 大橋 弘範、第17章「金の触媒作用における寸法と担体の効果」、金ナノテクノロジー：その基礎と応用（春田正毅編，シーエムシー出版）2009.3， pp.220-232.
- A-15) 武井 孝，春田正毅、金ナノ粒子触媒による空気浄化とグリーンケミストリー  
マテリアルインテグレーション，1月号 22(1), 38-44 (2009).
- A-16) 山田 武、吉田 博久  
熱測定を基盤とした有機分子集合体のナノ構造解析とその制御  
未来材料、8(5)、38-43 (2008)
- A-17) 春田正毅  
金の極微細化による触媒機能の創出  
セラミックス **44**, 377-381 (2009)
- A-18) 春田正毅  
金は裏切らない：仮説から見つかった触媒作用  
化学と工業 **62**, 634-636 (2009)
- A-19) 春田正毅, 黄 家輝  
金触媒によるプロピレンの気相エポキシ化  
触媒 **51**, 512-517 (2009)
- A-20) 石田玉青  
金ナノ粒子触媒 (第5章「反応」1)  
配位空間の化学－最新技術と応用－ (北川進監修)，シーエムシー出版，pp. 198-205  
(2009. 10)
- A-21) 春田正毅 首都大学東京都市環境学部分子応用化学コース「金クラスターの新しい触媒作用の開拓 Exploration of Novel Catalysis by Gold Clusters」  
触媒 Vol.52 No.8, **2010**,595 研究室紹介
- A-22) 春田正毅 「低温 CO 酸化に高活性を示す卑金属酸化物」  
表面科学 Vol.32 No.2、70-75, **2011**
- A-23) 春田正毅 「金の世界を変える触媒化学の開拓者に迫る 首都大学東京都市環境学部分子応用化学コース春田研究室春田正毅教授」  
進学通信, 2011年 2月号
- A-24) 春田正毅 「金ナノ粒子の新しい触媒作用」  
pp.14 首都大学東京同窓会・会報 2010年(平成22年)No.6
- A-25) 春田正毅 「化学革新の原動力は触媒」  
触媒, Vol.53 No.2、63, **2011**
- A-26) 武井 孝, 石田玉青, 春田正毅 「担持金ナノ粒子の調製と応用」  
粉体技術 **2**(11),44-51 (2010)
- A-27) 武井 孝 「金属酸化物を担体とする金ナノ粒子触媒の調製」  
化学工業 **61**,505-510 (2010)
- A-28) 武井 孝 「エタノールを原料にアセトアルデヒドと酢酸をつくり分ける金触媒」  
ケミカルエンジニアリング, **56**, 824-829 (2011)
- B-1) 香山正憲、秋田知樹、田中真悟、岡崎一行、  
第一原理計算と電子顕微鏡観察による金属／無機ナノヘテロ界面の解明と設計、  
セラミックス 44巻 708頁～712頁、2009年9月、解説
- B-2) 秋田知樹、第14章 金ナノ粒子の担体との接合構造、金ナノテクノロジー：その基礎と応用（春田正毅編，シーエムシー出版）2009.3， pp.176-191
- B-3) 秋田知樹、分析電子顕微鏡による触媒材料の構造解析、触媒 Vol. 52 No. 3 214-219、  
(2010)



- B-4) 秋田知樹、金微粒子触媒の電子顕微鏡観察、顕微鏡 Vol.46, 7-10 (2011)
- C-1) 城戸 義明、岡沢 哲晃:「金属酸化物基板上金ナノ粒子の成長過程と電子状態」(特集: 単結晶酸化物表面の物理と化学: 依頼原稿)、表面科学 28 卷(2007) pp. 579-585.
- C-2) 城戸 義明:「中エネルギーイオン散乱による表面分析」(解説) 応用物理 第 79 卷 第 4 号 (2010) pp. 331 - 335.
- C-3) 城戸 義明:「弾性反跳 (ERDA) による表面水素の定量」(解説) J. Vac. Soc. Jpn. **53** (2010) pp. 608 - 613.
- C-4) 城戸義明、星野靖、岩見基弘:「Si (111) 表面上 Au の初期反応過程」(依頼原稿: 特集「Au/Si 界面の科学」) 表面科学、33 卷 No. 3 pp 127 - 134、(2012)
- D-1) 藤谷忠博・中村功、金ナノテクノロジー: その基礎と応用 (春田正毅編, シーエムシー出版) 第 11 章「金の表面化学」、P137-146 (2009).
- E-1) 奥村 光隆、第 1 章 3 節「金触媒の水分添加効果」、みず学への誘い (大垣一成ら編, 大阪大学出版) (2008).
- E-2) 奥村 光隆、第 1 2 章「金クラスターの計算化学」、金ナノテクノロジー: その基礎と応用 (春田正毅編, シーエムシー出版) 2009.3, pp.150-161.
- E-3) 奥村 光隆、「計算機シミュレーションによる物質設計」、東海化学工業会会報 No.262 pp.9-13(2009).
- E-4) 奥村 光隆、「クラスター触媒の電子状態の理論的研究」、生産と技術 第 61 卷第 4 号 pp.1-4 (社団法人 生産技術振興協会) (2009).
- F-1) N. Toshima, H. Nishide, N. Kimizuka, Y. Shiraishi, Eds. Macromolecular Complexes Macromolecular Symposia 20, Wiley-VCH, Weinheim, 201 pages, 2008.
- F-2) 本多健一, 戸嶋直樹, 安永裕幸, 高濱孝一, 橋本和仁 環境と光化学「光と界面がおりなす新しい化学の世界—光触媒と光エネルギー変換—」, 高木克彦, 大谷文章, 早瀬修二, 橋本和仁, 瀬川浩司, 矢作美紀子 編集, グバプロ東京, 2008. 1. 30, pp. 85-94
- F-3) N. Toshima, H. Yan, Y. Shiraishi Recent Progress in Bimetallic Nanoparticles: Their Preparation, Structure and Functions, “Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size-Control”, B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, Eds, Elsevier, Amsterdam, pp. 49-75, 2008.
- F-4) 戸嶋直樹 多元系金ナノ粒子の調製 「金ナノテクノロジー—その基礎と応用—」, 春田正毅 監修 シーエムシー出版, 東京, pp. 85-96 (2009).
- F-5) 戸嶋直樹 ナノ粒子添加液晶 「自己組織化ハンドブック」監修 国武豊喜 (株)エヌ・ティール・エス, 東京, pp. 745-748 (2009).
- F-6) N. Toshima Polymer-Assisted Composites of Trimetallic Nanoparticles with a Three-Layered Core-shell Structure for Catalyses, “Nano-Hybridization of Organic-Inorganic Materials” A. Muramatsu and T. Miyashita, Eds., Springer-Verlag, pp. 55-79 (2009).
- F-7) 戸嶋直樹, 西田直人 「第 13 章 エネルギー・情報関連素材としての金属ナノ粒子ハイブリッド材料」, 有機-無機ナノハイブリッド材料の新展開 (新材料・新素材シリーズ), 中條善樹 監修 シーエムシー出版, pp. 167-175 (2009).
- F-8) 戸嶋直樹 コロイド触媒—安定化と機能制御技術 「現代界面コロイド科学の事典」

- 日本化学会編, 丸善, 東京, pp. 76-77 (2010).
- F-9) 戸嶋直樹  
ナノテクノロジーを推進する金属ナノ粒子—事始めから最近の展開まで—  
現代化学, No. 472 (2010年7月号), 56-62 (2010)
- F-10) N. Toshima  
Inorganic Nanoparticles for Catalysis,  
“Inorganic Nanoparticles – New Frontiers of Research] synthesis, Applications  
and Prospective-“, Eds. Enrico Cliberto and Claudia Altavilla  
CRC press/Taylor& Francis Group, florida, Chapt. 17, pp. 475-510, 2010. (2010).
- F-11) 戸嶋直樹  
金ナノ粒子での展開: 異分野との交流を通して展開し続ける新分野 (私の自慢欄)  
化学と工業, 64(8), 622-624 (2011).
- F-12) 戸嶋直樹  
コア・シェル構造を持つ多元系金属コロイド(コラム7)  
「ナノ粒子」科学の要点シリーズ10), 春田正毅 著, 丸善, 東京, 出版予定(2011)
- G-1) T. Tsukuda, H. Tsunoyama, Y. Negishi  
Systematic Synthesis of Monolayer-protected Gold Clusters with Well-defined  
Chemical Compositions  
Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: the Issue of Size Control.”  
B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, eds. Elsevier, chapter 25, pp. 373-382 (2008)
- G-2) 佃達哉  
原子数を制御した金属ナノ粒子・クラスター  
ナノ粒子の創製と応用展開, 米澤徹編, フロンティア出版, 110-117 (2008)
- G-3) 角山寛規, 佃達哉  
ポリマー保護金クラスターのサイズ選択合成と水中触媒作用  
ナノ学会会報 6, 61-66 (2008)
- G-4) 佃達哉  
金属原子がつくるクラスター  
クラスターの科学: 機能性ナノ構造体の創生, 西信之, 佃達哉, 斉藤真司, 矢ヶ崎琢磨著,  
米田出版, pp. 99-118 (2009)
- G-5) 佃達哉  
金クラスターのサイズ制御: 気相生成と液相合成  
金ナノテクノロジー: その基礎と応用, 春田正毅監修, シーエムシー出版, 第3章, pp. 53-64  
(2009)
- G-6) 佃達哉  
ナノの世界の金属細工: 金属クラスター  
化学と教育 57, 238-239 (2009)
- G-7) 櫻井英博, 佃達哉  
ポリ(ビニルピロリドン)保護金ナノクラスターの触媒活性  
有機合成化学協会誌 67, 517-528 (2009)
- G-8) 角山寛規, 佃達哉  
高分子保護金クラスターの酸素酸化触媒作用  
触媒 51, 354-359 (2009)
- I-1) 徳永信, 濱崎昭行  
均一系触媒によるアルケニル基質の加水分解反応および加アルコール分解反応  
月刊「ファインケミカル」 38(10), 15-23 (2009)
- I-2) 米津幸太郎, C. Wiraseranee, 勝山ゆか, 宇都宮聡, 岡上吉広, 今井亮, 渡邊公一郎, 横山  
拓史  
水酸化マンガン(II)共沈法による金ナノ粒子の生成と塩酸によるその溶解: XPS と TEM による  
化学状態の決定

- 九州大学中央分析センター報告 **26**, 34-38 (2008)
- I-3) 濱崎昭行、山根義弘、原口慎吾、劉 小浩、徳永 信  
金属酸化物担持金ナノ粒子を利用した有機合成反応  
九州大学中央分析センター報告 **27**, 1-6 (2009)
- I-4) 徳永 信、濱崎昭行、山本英治、伊藤 寿  
金属錯体触媒による加水分解、加アルコール分解およびアルコールの付加反応  
有機合成化学協会誌、**68**, 738-744 (2010).
- I-5) 石田玉青、高村玲那  
金属酸化物固定化金ナノ粒子の液相反応における触媒作用  
有機合成化学協会誌、**69**, 1034-1043 (2011).
- I-6) Hamasaki, A.; Nishikawa, H.; Liu, X. Ishida, T.; Tokunaga, M.  
Promotion Effects of Gold Nanoparticles on the Generation of Active Co(0) and Ni(0) Species  
*Science for Future Molecular Systems, G-COE journal* **2012**, *5*, 37-40.

### (3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

#### ① 招待講演 (国内会議 108 件、国際会議 85 件)

##### 国内

- A-1) 春田 正毅 (首都大)、高活性金ナノ粒子触媒を用いた水素の製造と精製、第4回環境調和型水素生成原理の実用化研究会、(財) 科学技術交流財団、名古屋、2007年3月6日 (招待)
- A-2) 春田 正毅 (首都大)、現代の錬金術：金の新機能創出と元素循環、日本セラミック協会年回、東京、2007年3月21-24日 (招待)
- A-3) 春田 正毅 (首都大)、現代の錬金術：金のナノ粒子とクラスター(基調講演)  
日本真空協会関西支部&日本表面科学会関西支部合同セミナー2007、神戸大学百年記念館、2007.7.27
- A-4) 春田 正毅 (首都大)、金ナノ粒子の新しい触媒作用：担体効果と寸法効果  
錯体化学夏の学校、箱根、2007.8/6-8
- A-5) 春田 正毅 (首都大)、現代の錬金術：ナノ粒子化による金触媒の創製  
立命館大学特別講演会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2007.11.13
- A-6) 春田 正毅 (首都大)、現代の錬金術：金ナノ粒子の創る世界  
近畿大学産業理工学部生物環境化学科 学術講演会、飯塚、2007.11.13
- A-7) 春田正毅 (首都大)、金 (gold) にも触媒作用があった！  
駒場高校「知るを楽しむ連続講座—最新研究を垣間見る—」、2007年12月18日
- A-8) 春田正毅 (首都大)、金ナノ粒子触媒による空気浄化とグリーンケミストリー  
平成19年度繊維学会 関東支部講演会、東京工業大学 百年記念館、2007年12月19日
- A-9) 春田正毅 (首都大)、現代の錬金術：ナノ粒子金触媒  
尾張・東濃ものづくり産学官ネットワーク 平成19年度第4回セミナー、名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター、2008年1月25日
- A-10) 春田正毅 (首都大)、ナノ粒子のサイズ効果と触媒機能  
日本化学会 第88回春季年会、立教大学、2008年3月28日
- A-11) 春田正毅 (首都大)、グリーンサスティナブルケミストリー：溶媒と触媒からのアプローチ  
日本化学会 第88回春季年会、立教大学、29th March 2008年3月29日
- A-12) 石田玉青 (首都大)、高分子担体への金ナノ粒子の直接担持とその触媒特性  
九州大学FR・AS院生企画シンポジウム、2008年3月19日

- A-13) 春田正毅 (首都大)、「金ナノ粒子の構造と触媒作用発現の原理」、日本顕微鏡学会、京都国際会館、2008. 5. 23.
- A-14) 春田正毅 (首都大)、「金ナノ粒子を高分子及び炭素材料に一段で分散・固定化する方法と触媒への応用」、JST 新技術説明会、東京、2008. 6. 26 (依頼講演) .
- A-15) 春田正毅 (首都大)、「表面に金微粒子を付着させた高分子材料およびその製造法」、首都大・JST 新技術説明会、東京、2008. 7. 4 (依頼講演) .
- A-16) 春田正毅 (首都大)、「金クラスターの分散・固定化と触媒・センサへの応用」、セラミックス協会、北九州国際会議場、2008. 9. 17 (依頼講演) .
- A-17) 春田正毅 (首都大)、「選択酸化における金触媒の担体とサイズの効果」、第 102 回触媒討論会、名古屋大学、2008. 9. 26 (特別講演) .
- A-18) 春田正毅 (首都大)、「金ナノ粒子触媒におけるセラミックスの担体効果」、学術振興会 先進セラミックス 124 委員会、第 129 回講演会、東大武田先端ビル、2008. 9. 30
- A-19) 春田正毅 (首都大)、「金ナノ粒子を分散・固定化する方法と触媒への応用」、神奈川県ものづくり技術交流会、神奈川県産業技術センター、2008. 10. 15.
- A-20) 春田正毅 (首都大)、「金ナノ粒子を種々の物質上に分散・固定化する方法の開発」、首都大学東京 研究シーズ発表会 2008、秋葉原コンベンションホール、2008. 11. 10.
- A-21) 春田正毅 (首都大)、「金にも触媒活性があった： ナノの世界の不思議」、(社)日本技術士会 中部化学部会 11 月例会、名古屋、2008. 11. 29 (依頼講演) .
- A-22) 春田正毅 (首都大)  
金クラスターの触媒作用とグリーンケミストリー  
触媒談話会、上智大学四ッ谷キャンパス、2009. 6. 6
- A-23) 石田玉青, 春田正毅 (首都大)  
金ナノ粒子を用いた触媒反応—環境負荷の低減に向けて—  
東京都立産業技術研究センター平成 21 年度研究発表会、東京都立産業技術研究センター城南支所、2009. 6. 18
- A-24) 春田正毅 (首都大)  
金クラスターの新しい触媒作用  
原子衝突研究会第 34 回年会、首都大学東京、2009. 8. 29
- A-25) 春田正毅 (首都大)  
金クラスターの触媒作用  
第 48 回玉城嘉十郎教授記念公開学術講演会、京都大学理学部、2009. 10. 6
- A-26) 春田正毅 (首都大)  
担持金ナノ粒子の触媒作用発現機構  
触媒学会燃料電池関連触媒研究会 第 2 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー、(財)加藤科学振興会 軽井沢研究所、2009. 10. 19
- A-27) 春田正毅 (首都大)  
金クラスター触媒によるプロピレンのエポキシ化  
触媒学会 高難度酸化反応研究会、東工大岡山百年記念館、2010. 1. 23
- A-28) 春田正毅 (首都大)  
金クラスター触媒によるシンプルケミストリー  
特定領域研究「元素相乗系化合物の化学」第 5 回シンポジウム、京大宇治キャンパス、2010. 3. 8
- A-29) 春田正毅 (首都大)  
金ナノ粒子の新しい触媒作用  
日本化学会第 90 春季年会、近畿大学、2010. 3. 26
- A-30) 春田正毅 (首都大)  
金クラスター触媒による高難度反応の開拓  
日本化学会第 90 春季年会、近畿大学、2010. 3. 27
- A-31) 春田正毅 (首都大) , 「金の新しい触媒作用」

- 東京 U-クラブ例会,首都大学東京 秋葉原サテライトキャンパス,2010年12月3日
- A-32) 春田正毅 (首都大),「エタノール酸作用の金触媒およびそれを用いたアセトアルデヒド,酢酸の製造方法」  
JST 新技術発表会, JST ホール (東京・市ヶ谷), 2010年6月25日
- A-33) 春田正毅 (首都大),「金ナノクラスターの触媒作用:基礎から産業応用まで」  
東京大学工学部「フロンティア化学」,東京大学本郷キャンパス,2010年6月14日
- A-34) 春田正毅 (首都大),「金の面白さ:七変化する触媒作用」  
第100回黒鉛化合物研究会,京大会館,2010年5月20日
- A-35) 春田正毅 (首都大),「金クラスターの新しい作用」  
日本学術振興会141委員会招待講演,京都大学宇治キャンパス,2010年5月19日
- A-36) 春田正毅 (首都大),「金にも触媒作用があった:ナノの世界の不思議」  
慶応大学理工学部化学科 特別講演,慶応大学三田キャンパス,2010年4月17日
- A-37) 春田正毅 (首都大)  
山梨大学集中講義,2011年6月16,17日
- A-38) 春田正毅 (首都大)  
金の触媒作用における接合界面と水の役割  
触媒学会第32回夏の研修会,浜松開春楼,2011年8月8日 基調講演
- A-39) 春田正毅 (首都大)  
金ナノ粒子の不思議な触媒作用と応用  
触媒学会西日本支部 触媒技術セミナー,大阪大学銀杏会館,2011年10月21日  
招待講演
- A-40) 春田正毅 (首都大)  
金クラスター触媒によるグリーンケミストリー  
JST CREST ナノ界面基盤技術 中間発表会,アキバホール,東京,2011年10月25日
- A-41) 春田正毅 (首都大)  
触媒の不思議  
触媒学会産学交流サロン,中央大学駿河台,2011年12月9日
- A-42) 春田正毅 (首都大)  
金の触媒作用における接合界面周縁部と水の役割  
JST CREST 水と界面,市谷,2012年1月25日
- A-43) 春田正毅 (首都大)  
金ナノ粒子触媒によるグリーンケミストリー  
近畿化学協会キャタリストクラブ,大阪,2012年1月27日  
固体表面での現象 ~吸着,固体表面構造~
- A-44) 武井 孝 (首都大)  
界面コロイドラーニング第27回現代コロイド・界面化学基礎講座  
2011-5
- B-1) 香山正憲,田中真悟,岡崎一行,施思齊,秋田知樹,石橋章司,田村友幸  
第一原理計算による金属/無機ナノヘテロ界面の解明と設計  
日本金属学会2007年春期大会,シンポジウム基調講演,千葉工大,2007年3月26日
- B-2) 香山正憲,秋田知樹,田中真悟,岡崎一行,前田泰,吉川純  
ユビキタスエネルギーデバイス開発のための材料基礎解析:電顕観察と第一原理計算  
によるアプローチ  
日本金属学会2008年秋期大会,シンポジウム基調講演,熊本大学,2008年9月24日
- B-3) 香山正憲,秋田知樹,田中真悟,岡崎一行  
金属/無機ナノヘテロ界面の触媒機能:第一原理計算と電子顕微鏡観察によるアプローチ  
触媒学会第102回触媒討論会,特別講演,名古屋大学,2008年9月25日

- B-4) 香山正憲、秋田知樹、田中真悟、岡崎一行  
第一原理計算による金/酸化ナノヘテロ触媒のメカニズムの研究  
触媒学会コンピュータの利用研究会平成 20 年度講演会「理論計算によるクラスター・  
触媒の機能解明」、依頼講演、大阪大学、2008 年 12 月 19 日
- B-5) 香山正憲、田中真悟、秋田知樹、  
第一原理計算による材料界面の解明と設計、  
近畿化学協会コンピュータ化学部会第 75 回例会、社団法人近畿化学協会主催、大阪科  
学技術センター、2009.6.10.
- B-6) 香山正憲、  
金属/無機ナノヘテロ界面の解明と設計：ユビキタスエネルギーデバイスの開発に向  
けて、「次世代スパコンに向けた計算材料科学の課題と展望」講演会、日本金属学会計  
算材料科学研究会・計算材料科学 WG 主催、東京大学山上会館、2009.7.21.
- B-7) 秋田知樹、田中真悟、田中孝治、島田悟史、春田正毅、香山正憲  
ガス導入による貴金属微粒子触媒の構造変化観察  
日本顕微鏡学会環境制御型電子顕微鏡研究部会 名城大学名駅サテライト 2010.11.26
- B-8) 秋田知樹 貴金属微粒子触媒のその場 TEM 観察、  
日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会、福岡国際会議場、2011.5.18
- B-9) 秋田知樹、分析電子顕微鏡による貴金属微粒子触媒の観察、  
第 108 回触媒討論会、北見工業大学、2011.9.22
- B-10) 前田泰、香山正憲、走査プローブ顕微鏡による Au/TiO<sub>2</sub> モデル触媒の研究、触媒討論  
会、北見工業大学、2011/9/22
- C-1) 城戸義明：「金ナノ微粒子の触媒活性化」（滋賀県産学官ニーズ・シーズ・プラザ、コ  
ラボしが 21、2009 年 10 月 13 日）
- C-2) 城戸義明：「ERDA による表面水素の定量」  
第 60 回表面科学・真空協会合同研究会、名古屋工業大学、2010 年 2 月 5 日）
- C-3) 城戸 義明：「金ナノ粒子の構造と電子物性—触媒とのかかわり」  
（けいはんな物質科学フォーラム、2010 年 4 月 23 日、けいはんなプラザ）
- C-4) 城戸義明：「イオン散乱・弾性反跳による金属ナノ粒子・コアセルの分析と触媒活性化  
機構の解明」（大阪電通大・基礎エレクトロニクス研究所シンポジウム、大阪電通大、  
2011 年 11 月 9 日）
- E-1) 奥村光隆、貴金属クラスターの電子状態の理論計算—ヘテロ接合の観点から、第 39 回  
触媒セミナー、箱根、2008 年 8 月 5 日
- E-2) 奥村光隆、原子数制御された金属ナノ粒子の作製と物質機能発現の原理解明、シング  
ルナノメートル物質科学研究会、大阪、2008 年 10 月 31 日
- E-3) 奥村光隆、貴金属クラスターのヘテロ接合による電子状態変化の理論的研究、元素戦  
略・ナノクラスター連続研究会、2008 年 12 月 10 日
- E-4) 奥村光隆、擬縮重多電子系に対する理論計算—実在系へのアプローチ—、シンポジウム  
「電子状態理論の新機軸」、自然科学研究機構、2010 年 8 月 9 日
- E-5) 岡崎一行、金表面と酸素原子・一酸化炭素との相互作用、触媒学会コンピュータ利用研究  
会、大阪大学 2010 年 12 月 4 日
- F-1) 戸嶋直樹  
二元および三元金属ナノ粒子の構造制御と機能  
日本化学会第 87 春季年会、関西大学千里キャンパス、平成 19 年 3 月 28 日
- F-2) 戸嶋直樹  
金属資源の有効利用を目指した二元金属ナノ粒子の化学合成：高機能の触媒と磁性材  
料  
資源・素材学会春季大会 2007  
早稲田大学理工学部大久保キャンパス、平成 19 年 3 月 29 日
- F-3) 戸嶋直樹

有機・金属ナノ粒子ハイブリッドの新展開—エネルギー・情報関連素材—  
日本化学会第 88 春季年会, 立教大学, H20. 3. 26.

- F-4) 戸嶋直樹  
金属ナノ粒子触媒の多様性—金の関わるナノ粒子触媒—  
AR・FR 院生企画シンポジウム, 九州大学箱崎キャンパス, H20. 3. 19.
- F-5) 戸嶋直樹  
安定化金属ナノ粒子の構造制御と機能  
ナノ学会第 6 回大会, 九州大学医学部百年記念講堂, 2008. 9. 25.
- F-6) H. Zhang, N. Toshima  
Gold-containing Bimetallic and Trimetallic Nanoparticles: Preparation, Microstructure, and Catalytic Activity for Aerobic Glucose Oxidation  
第 7 回先進材料研究所シンポジウム (創立 5 周年記念)  
山口東京理科大学, 2010 年 7 月 3 日. 特別講演
- F-7) 戸嶋直樹  
コア・シェル構造金属ナノ粒子の構築とその触媒作用  
日本真空協会関西支部&日本表面科学会関西支部合同セミナー2011, 神戸大学百年記念館六甲ホール, 2011. 7. 8.
- F-8) 戸嶋直樹,  
高分子材料の化学—ナノ粒子の構造制御と応用—,  
新日鉄応用工学コース「高分子材料の科学」講座, 2011 年 7 月 14 日, 渋谷
- F-9) 戸嶋直樹,  
金属ナノ粒子の構造制御と他分野への展開,  
九州大学先端物質科学研究所客員教授講演会, 九大箱崎先端研会議室, H23 年 10 月 31 日. (依頼講演)
- F-10) 戸嶋直樹,  
金属ナノ粒子の構造制御と多方面への応用展開,  
第 21 回 N2RC 拠点セミナー「先駆的ナノマテリアルの創成—化学・バイオ分析」, 大阪府立大学 ナノ科学・材料人材育成拠点, 大阪府立大中百舌鳥キャンパス A12 棟サイエンスホール, 2012 年 1 月 27 日. (依頼講演)
- F-11) 戸嶋直樹,  
金属ナノ粒子の構造制御と他分野への展開,  
九州大学先端物質科学研究所客員教授講演会, 九大伊都キャンパス, H24 年 1 月 31 日. (依頼講演)
- G-1) 佃達哉 (北大)  
有機保護金クラスターの精密合成とサイズ特異的構造・機能  
ナノ学会第 5 回大会, 筑波, 2007. 5. 21-23
- G-2) 佃達哉 (北大)  
配位子保護金クラスターの合成と構造  
錯体化学夏の学校, 箱根, 2007. 8. 6-8
- G-3) 佃達哉 (北大)  
金クラスターのサイズ選択的合成と構造・物性  
第 1 回分子科学討論会, 仙台, 2007. 9. 17-20
- G-4) 佃達哉 (北大)  
魔法数金クラスターの化学合成と構造・物性評価  
日本物理学会第 62 回年次大会, 札幌, 2007. 9. 21-24
- G-5) 佃達哉 (北大)  
金クラスターのサイズと構造・物性  
理学研究流動機構シンポジウム, 東京, 2007. 11. 29-30
- G-6) 佃達哉 (北大)

魔法数金クラスター—合成・構造・機能—

第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム, 東京, 2007. 11. 29-30

- G-7) 佃達哉(北大)  
有機保護金クラスターのサイズ選択合成と触媒作用  
PF 研究会「時間分解 XAFS 研究の動向と展望」, つくば, 2008. 3. 1-2
- G-8) 佃達哉(北大)  
魔法組成配位子保護金クラスターの合成と構造・物性  
2008 年春季第 55 回応用物理学会, 船橋, 2008. 3. 27-30
- G-9) 佃達哉(北大)  
ポリマー保護金クラスターの空気酸化触媒活性—サイズ依存性とその起源  
第 102 回触媒討論会, 名古屋, 2008. 9. 23-26
- G-10) 佃達哉(北大)  
有機保護金クラスターの合成と触媒への展開  
ナノ統合拠点分子科学 WG 連続研究会「元素戦略・ナノクラスター連続研究会」, 岡崎,  
2008. 12. 10
- G-11) 佃達哉(北大)  
有機保護金クラスターの構造と安定性  
放射光/表面電子顕微鏡とナノ精密材料科学シンポジウム・第 4 回放射光表面部会シンポ  
ジウム, 札幌, 2008. 12. 24-25
- G-12) 佃達哉(北大)  
配位子保護金クラスターの質量分析  
第 57 回質量分析総合討論会, 大阪, 2009. 5. 14
- H-1) 小西克明(北大院地球環境)、クラスター性ナノ金属種のソフト界面化学、第 39 回中  
部化学関係学協会支部連合協議会秋季大会、名古屋、2008 年 11 月 8-9 日
- H-2) 小西克明(北大院地球環境)、ソフトナノ界面を利用するクラスター性金属種の機能化、  
日本化学会第 89 春季年会特別企画: 有機および有機—無機ハイブリッド分子に基づ  
くナノ集合体の最近の展開、船橋、2009 年 3 月 30 日
- H-3) 小西克明(北大院地球環境)、ナノクラスター化合物の分子認識特性と応答機能、日本  
化学会第 90 春季年会特別企画講演、大阪、2010 年 3 月 26 日-29 日
- H-4) 小西克明(北大院地球環境)、クラスター性ナノ金属種の無機表面で起こる化学事象の  
探索、日本化学会第 90 春季年会 ATP 依頼講演、大阪、2010 年 3 月 26 日-29 日
- I-1) 徳永 信  
右と左—その後の展開  
平成 18 年度文部科学省科学研究費補助金研究成果公開促進費「研究成果公开发表(A)」  
「ものづくり、化学の不思議と夢」、東京、10 月 15 日 (2006)
- I-2) 徳永 信  
錯体触媒によるビニルおよびアリル化合物の加水分解、加アルコール分解  
有機合成化学講演会—合成有機化学のフロンティア、福岡、5 月 11 日 (2007)
- I-3) 徳永 信  
水を反応剤に用いる触媒反応の開発—アリル化合物の加水分解反応—  
三菱化学水島事業所、岡山、8 月 27 日 (2007)
- I-4) 徳永 信  
速度論的光学分割の反応次数と反応機構  
第 1 回若手交流合宿セミナー(万有財団、九州地区)、北九州、11 月 10 日 (2007)
- I-5) 徳永 信  
酸化物担持金触媒による新しい有機合成反応  
元素相乗系化合物の化学、第 4 回若手コロキウム、北海道森町、9 月 4 日 (2008)
- I-6) 徳永 信  
金ナノ粒子触媒による新しい有機合成反応



第 24 回若手化学者のための化学道場 (徳島 2008)、徳島、9 月 11 日 (2008)

I-7) 徳永 信

コバルトカルボニル錯体触媒を代替する金ナノ粒子と担体酸化物の協同効果  
Organometallic Seminar XXXVI、福岡、12 月 16 日 (2008)

I-8) 徳永 信

Ru/Pd 触媒によるエステル不可逆型加水分解反応  
特定領域研究「協奏機能触媒」第 6 回公開シンポジウム、東京 (東京大学武田先端知  
ビル)、4 月 25 日 (2009)

I-9) 徳永 信

Ru/Pd 触媒によるエステル不可逆型加水分解反応  
特定領域研究「協奏機能触媒」第 6 回公開シンポジウム、東京 (東京大学武田先端知  
ビル)、4 月 25 日 (2009)

I-10) 徳永 信

水やアルコールの付加反応 —不斉合成から石油化学まで— および亜硝酸エステ  
ルを酸化剤に用いるアルコールの酸化反応、宇部興産、宇部、3 月 17 日 (2010)

I-11) 徳永 信

金ナノ粒子触媒による有機合成反応の展開  
統合物質創製化学推進事業第一回若手研究会、福岡、6 月 12 日 (2010)

I-12) 徳永 信

酸化物担持金ナノ粒子触媒による合成反応  
第 43 回有機金属若手の会/夏の学校 2010、福岡、7 月 6 日 (2010)

I-13) 徳永 信

金ナノ粒子複合金属触媒を用いる新規カルボニル化反応  
住友化学、大阪、1 月 24 日 (2011)

I-14) 徳永 信

ノーベル賞と有機化学  
山口県立徳山高校、魁講座 III、山口、2011.3.17

I-15) 徳永 信

酸化物担持金属ナノ粒子の触媒機能を探る  
第 2 3 回若手研究者のためのセミナー、有機合成化学協会九州山口支部、福岡、8 月  
27 日 (2011)

I-16) 徳永 信

酸化物担持金ナノ粒子触媒による有機合成および炭素資源変換反応  
新化学技術推進協会、先端化学・材料技術部会・高選択性反応分科会、東京、12 月 1  
日 (2011)

I-17) 徳永 信

キラル相間移動触媒によるエステル類の不斉加水分解反応  
早稲田大学グローバル COE 「実践的的化学知」第 3 回 キラルサイエンス&テクノロ  
ジー シンポジウム、東京、2 月 14 日 (2012)

I-18) 濱崎 昭行

遷移金属酸化物担体および遷移金属ナノ粒子の協奏作用を利用した有機反応  
新学術領域研究反応集積化の合成化学—革新的手法の開拓と有機物質創成への展開、  
第 3 回若手シンポジウム (九州地区)、福岡、2012.2.5

## 国際

A-1) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University),

Remarkable Size Effect in the Catalysis by Gold, GRI Symposium on Cluster

- Science, Nagoya, 7-9. 10. 2006 (Invited)
- A-2) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University),  
Active Sites in the Catalysis by Gold, Workshop on Catalysis and Surface Science,  
Santa Barbara, 13-15. 12. 2006 (Invited)
- A-3) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), Active Sites in Heterogeneous  
Catalysis by Gold  
5<sup>th</sup> Xiamen Workshop on Surface Science: China-Japan Symposium on Selective  
Oxidation Catalysis, Xiamen, China, 2007.4. 22–25.
- A-4) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), Size and Support Effect in the  
Catalysis by Gold Nanoparticles (Plenary)  
16th International Symposium on Reactivity of Solids, Minneapolis, USA, 2007.  
6. 3-6.
- A-5) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), Active Sites in the Catalysis by Gold  
(Plenary)  
25th Taiwanese Catalysis and Reaction Engineering Conference, Tatung  
University, Taipei, Taiwan, 2007. 7.6.
- A-6) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), Size and Support Effect in the  
Catalysis by Gold  
Seminar at National Taiwan University, Taipei, Taiwan, 2007. 7. 7.
- A-7) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), Green Sustainable Chemistry through  
Gold Catalysts  
Seminar at National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, 2007. 7.9.
- A-8) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), Gas Phase Propylene Epoxidation over  
Gold Nanoparticles Deposited on Mesoporous Titanium Silicates (Keynote Lecture)  
The 234<sup>th</sup> ACS National Meeting, Boston, USA, 2007.8.19-23.
- A-9) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), Deposition of Gold Clusters onto  
Macromolecular Complexes and Their Catalytic Performances  
12th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-142),  
Fukuoka, Japan, 2007. 8. 30.
- A-10) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), T. Akita, Structure of  
Nanoparticulate Gold Catalysts Observed with a TEM  
20th Catalysis Research Center International Symposium, In-situ  
Characterization of Catalysts-Presence and Future Aspects, Sapporo, Japan,  
2007.9.21-22
- A-11) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), Catalytically Active States of  
Gold  
3rd China-Japan Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials,  
Tsinghua University, Beijing, 2007.10.12
- A-12) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), Purification of Air in the Urban  
Environment by Nanoparticulate Gold Catalysts  
ISSUE 2007: International Symposium on Sustainable Urban Environment 2007,  
Tokyo Metropolitan University, 2007.11.9
- A-13) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), Catalysis of Gold Clusters Fixed in  
the Nanospace of Metal Complex  
3rd International Symposium on Chemistry of Coordination Space (ISCCS), Hyogo,  
Japan, 2007. 12. 11.
- A-14) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), Deposition of Gold Clusters onto  
Macromolecular Complexes and Their Catalytic Performances  
169th ICYS (International Center for Young Scientists) Special Seminar, National  
Institute for Materials Science, 2007.12.14 (Invited)
- A-15) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), “Supported Gold Nanoparticles as a  
Key Catalyst for Green Sustainable Chemistry”, 1st Singapore Catalysis Forum,

- Inst. Chem. Eng. Sci., Singapore, 2008. 4. 17.
- A-16) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), "Direct Deposition of Gold Nanoparticles onto Carbons and Polymers for Selective Catalysis in Liquid Phase", 14th International Congress on Catalysis (ICC) Pre-Symposium, Kyoto, Japan, 2008. 7. 9.
- A-17) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), "Gold Catalysts Leading to Green Sustainable Chemistry", 2nd STINT/SNU Summer School, Seoul, Korea, 2008. 7. 24.
- A-18) T. Ishida, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), "Polymer Supported Gold Clusters for Selective Oxidation in Liquid Phase", 17th International Symposium on Surfactants in Solution (SIS), Berlin, Germany, 2008. 8. 17-22.
- A-19) T. Ishida, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), "Aerobic Oxidation of Glucose over Supported Gold Clusters", CRC International Symposium on Bio-Interface and Biomass Conversion, Hokkaido University, Japan, 2008. 10. 31.
- A-20) Tamao Ishida, Masatake Haruta  
One-Pot N-Alkylation of Amine with Alcohol over Supported Gold Nanoparticles Catalysts. The 2011 International Symposium on Molecular Systems, Global COE for young researchers, Fukuoka, 2009. 5. 9.
- A-21) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Simple Chemistry Catalyzed by Gold Clusters  
4th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC-4) & 2nd Asian-Oceanian Conference on Green and Sustainable Chemistry (AOC-2), Beijing, China, 2009. 8.20-23
- A-22) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Preparation of Gold Catalysts  
Workshop on Au Catalysis & Its Industrial Application, Yantai Univ., China, 2009. 8. 24
- A-23) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), "Selective Oxidation and Hydrogenation by supported Gold Catalysts"  
The Inauguration of KAUST Catalysis Center(KCC),The KCC symposium on Catalysis Saudi Arabia, 2010.12.8
- A-24) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), "Novel Chemistry by Nanoparticles and Clusters Chemistry Seminar", Université Bordeaux I, 2010.11.22
- A-25) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), "Green Chemistry by Supported Gold Catalysts"  
9<sup>th</sup> Japan-France Workshop on Nanomaterials, Toulouse, France, 2010.10.25
- A-26) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), "Green Chemistry Catalyzed by Gold Clusters"  
54<sup>th</sup> Welch Conference, Houston,USA, 2010.10.25
- A-27) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), "Unique Catalysis by Gold Nanoparticles Deposited on Base Metal Oxides"  
Intern. Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science, Chiba, Japan, 2010.9.21
- A-28) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), "Selective Oxidation and Hydrogenation of Biomass Derived Alcohols over Gold Catalysts"  
6<sup>th</sup> Tokyo Conference on Catalytic Science and Technology & 5<sup>th</sup> Asia Pacific Congress on Catalysis(TOCAT6/APCAT5), Sapporo, Japan, 2010.7.12
- A-29) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), "Novel Catalysis by Gold Clusters Leading to Green Chemistry" Inaugural Intern. Conf. on Molecular & Functional Catalysis (ICMF-1), Singapore,2010.7.12
- A-30) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), "Novel Catalysis by Supported Gold Clusters"  
FUNDACION ARECES, Valencia, Spain,2010.5.25

- A-31) H. Yoshida (Tokyo Metropolitan University), “Arraignment Control of Nano-cylinders formed by Micro-phase Separation of Block Copolymer and its Application as Nano-reactors”  
2<sup>nd</sup> International Symposium on Structural Chemical Thermodynamics, Osaka, August 8 – 10 (2010)
- A-32) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Current and Future Applications of Gold Catalysts  
Workshop for the Opening of Yantai Gold Nanotechnology Research Center  
Yantai University, China, 19 April, 2011. Invited Lecture
- A-33) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Catalysis by Gold Clusters Leading to Green Chemistry  
Seminar for Celebration of 100<sup>th</sup> Anniversary of Tsinghua University  
Tsinghua University, China, 21 April, 2011. Invited Lecture
- A-34) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Preparation of Supported Gold Clusters for Green Chemistry  
Colloids Materials 2011  
Amsterdam, 10 May, 2011. Keynote Lecture
- A-35) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Novel Catalysis by Supported Gold Clusters  
Seminar at Universite Catholique de Louvain  
Louvain-la Neuve, 13 May, 2011. Invited Lecture
- A-36) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Catalytic Performance and Atomic Structure of Supported Gold Nanoparticles  
ALC’11, Seoul Olympic Parktel, 22 May, 2011. Tutorial Lecture
- A-37) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Nano-structures of Active Gold Catalysts  
13<sup>th</sup> Korea-Japan Symposium on Catalysis, Jeju Islands, Korea, 25 May, 2011.  
Plenary Lecture
- A-38) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
The Role of Perimeter Interfaces in the Catalysis by Supported Gold Nanoparticles  
Faraday Discussion 152: Gold,  
Cardiff University, UK, 4 July, 2011. Introductory Lecture: Spiers Memorial Talk
- A-39) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Catalysis by Gold Nanoparticles Leading to Green Chemistry  
Seminar at Liverpool University, 7 July, 2011.
- A-40) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Novel Catalysis by Gold Clusters Leading to Green Chemistry  
Gordon Conference, Mount Holyoke College, South Hadley, USA, 24 July, 2011.  
Plenary Lecture
- A-41) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Stability and Catalytic Activity of Gold Nanoparticles Supported on Base Metal Oxides  
6th International & 8th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, CATS2011, Tokyo Metropolitan University, 2 August, 2011.  
Plenary Lecture
- A-42) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Gold Catalysts for Green Chemistry and Efficient Energy Conversion  
Workshop, University of Castilla-La Mancha, 15 September, 2011. Invited Lecture
- A-43) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)

- Supported Gold Nanoparticles Leading to Green Chemistry  
 Composite Lake Louise, Canada, 2 November, 2011. Plenary Lecture.
- A-44) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 Propene epoxidation over gold nanoparticles and clusters deposited on TS-1  
 Evonik Meets Science, 16 November, 2011. Invited Lecture
- A-45) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 Role of Perimeter Interfaces and Water in Catalysis by Gold Nanoparticles  
 141 Workshop, Tokyo, 19 November, 2011.
- A-46) M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 Simple Chemistry Catalyzed by Supported Gold Nanoparticles  
 Catalysis for Fine Chemicals, Nara, 8 December 2011. Plenary Lecture.
- B-1) M. Kohyama, T. Akita, S. Tanaka, and K. Okazaki,  
 Theoretical and Experimental Studies of Metal/Inorganic Material Interfaces  
 toward the Design of Energy and Environmental Devices  
 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, , Shanghai, China,  
 2007.11.13
- B-2) M. Kohyama, T. Akita, S. Tanaka, and K. Okazaki,  
 Theoretical and Experimental Studies of Metal/Inorganic Materials Interfaces for  
 Energy and Environmental Applications,  
 The 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical  
 Calculations (AMTC-1), Nagoya, 2008.6.30
- B-3) M. Kohyama, S. Tanaka, Y. Shiihara, T. Tamura and S. Ishibashi  
 First-Principles Analysis and Design of Materials Interfaces,  
 The 3rd Theory Meets Industry International Workshop, TMI2009, Nagoya,  
 2009.11.3
- B-4) M. Kohyama, S. Tanaka, Y. Shiihara, T. Tamura and S. Ishibashi  
 First-Principles Study of Materials Interfaces  
 4th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics  
 (STAC-4), Yokohama, 2010.6.22
- B-5) M. Kohyama, S. Tanaka, T. Akita, Y. Shiihara, T. Tamura and S. Ishibashi  
 First-Principles Analysis and Design of Materials Interfaces  
 13th International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in  
 Materials (iib2010), Shima, Mie, 2010.6.28
- B-6) T. Akita, S. Tanaka, K. Tanaka, M. Kohyama and M. Haruta  
 Analytical TEM study on Au catalysts supported on metal oxides  
 17th International Microscopy Congress, Rio de Janeiro, 2010.9.22.
- C-1) Y. Kido: “Au Nano-particles Grown on Oxide Substrates”  
 (The 4-th Int. Workshop on *High-resolution Depth Profiling* (Dresden, Germany,  
 June 17-21, 2007).
- C-2) Y. Kido: “Initial Oxidation at Solid Surfaces Analyzed by Medium Energy Ion  
 Scattering Using Isotopically Labeled Oxygen” (The 3-rd Int. Symposium on *Isotope  
 Science and Engineering from Basics to Applications* (Nagoya, September 17-20,  
 2007).
- C-3) Y. Kido: “Au Nano-clusters on Oxide Supports Analyzed by Medium Energy Ion  
 Scattering Combined with Photoelectron Spectroscopy (The 18-th Int. Conf. on *Ion  
 Beam Analysis*, Hyderabad, India, September 23-28, 2007).
- C-4) Y. Kido: “Inelastic Collisions at Solid Surfaces for Medium Energy He Ions”  
 (The 17th Int. Workshop on *Inelastic Ion-Surface Collisions* IISC-17, Porquerolles,  
 France, September 21 – 26, 2008)
- C-5) Y. Kido: “The Mechanism of Emerging Catalytic Activities of Gold Nano-clusters”  
 (Department of Phys., Beijing University, September 24, 2010).
- C-6) Y. Kido, A. Visikovskiy, H. Okumura, K. Mitsuhara: “Oxygen deficiency and excess

- on rutile TiO<sub>2</sub>(110) surfaces studied by MEIS and ERD” (The 6th Int. Workshop on *High Resolution Depth Profiling*, Paris, France, June 26-30, 2011).
- E-1) M. Okumura, Theoretical investigation for Pseudo Degenerated Multi-electron Systems and Applications for Real Systems, Czech, 4<sup>th</sup> JCS symposium on Theoretical Chemistry, 2011, May. 19.
- E-2) M.Okumura, Theoretical investigation of the hetero-junction effect in precious metal cluster systems, ICCMSE2011, Greece, 2011.Oct.4.
- F-1) N. Toshima  
Capped Bimetallic and Trimetallic Nanoparticles for Catalyses and Information Technology  
12<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-12, Fukuoka-Japan), Fukuoka International Congress Center, 2007. 8. 31. (Plenary Lecture)
- F-2) N. Toshima  
New Development in Technology of Metal Nanoparticles  
2<sup>nd</sup> TUS International Collaboration Workshop Joint Symposium with International Industry-Academia-Government Collaboration, Hotel Metropolitan Edmont, 2008. 12. 10.
- F-3) N. Toshima  
Recent Progress of Core/Shell Structured Metal Cluster Catalysts  
10<sup>th</sup> International Symposium on Biotechnology, Metal Complexes and Catalysis  
Zhengzhou, China, 2008. 5. 13.
- F-4) N. Toshima  
Polymer-Metal Nanoparticle Complexes for Improving the Performance of Liquid Crystal Displays  
13<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on MocoMolucular Complexes MMC-13  
Termas de Chillan, Conception, Chile, November 15-18, 2009.
- F-5) N. Toshima  
Construction of Metal Nanoparticles for Catalyst and Materials  
International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS2010)-35<sup>th</sup> Anniversary of Division of Colloid and Surface Chemistry, The Chemical Society of Japan, Makuhari Messe, Chiba, September 19-20, 2010, Keynote Lecture.
- F-6) N. Toshima, H. Zhang  
Colloidal Dispersions of Bimetallic and Trimetallic Nanoparticles as Active Au Catalysts  
The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 18, 2010.
- F-7) N. Toshima  
Structure Control of Metal Nanoparticles and Their Applications to Various Fields  
Diamond Jubilee Symposium on Recent Trends in Chemistry (DJSRTC-2011  
Indian Institute of Technology, Kharagpur, W. B., India, October 21-23, 2011 (Invited Lecture).
- G-1) T. Tsukuda (Hokkaido U)  
Aerobic Oxidations Catalyzed by Polymer-supported Gold Clusters  
Symposium on Green Chemical Synthesis, Beijing, China, 2006. 10. 30
- G-2) T. Tsukuda (Hokkaido U)  
Structure and Properties of Gold Clusters Stabilized by Organic Molecules  
Sokendai Asian Winter School, Okazaki, 2006. 11. 20-22
- G-3) T. Tsukuda (Hokkaido U)  
Magic gold cluster compounds: synthesis and structures  
10th International Conference on Advanced Materials, Bangalore, India, 2007. 10. 8

- G-4) T. Tsukuda (Hokkaido U)  
In Search of Magic Au:SR Cluster Compounds  
International Symposium on Monolayer-Protected Clusters (ISMPC), Jyväskylä, Finland, 2008. 9. 12-13
- G-5) T. Tsukuda (Hokkaido U)  
Ligand-protected Gold Clusters – Synthesis, Structures, and Stabilities–  
International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters XIV (ISSPIC 14), Valladolid, Spain, 2008. 9. 15-19
- G-6) T. Tsukuda (Hokkaido U)  
Ligand-protected Gold Clusters – Synthesis, Structures, and Stabilities–  
Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies 2008 (FACSS 2008), Reno, USA, 2008. 9. 28-10. 2
- G-7) T. Tsukuda (Hokkaido U)  
Organic-protected Gold Clusters: Synthesis, Structures, and Catalysis  
Genesis Research Institute Symposium II on Cluster Science (GRI Symposium II), Nagoya, Japan, 2009. 2. 24
- G-8) T. Tsukuda (Hokkaido U)  
Synthesis and Catalytic Application of Size-controlled Gold Clusters  
The 238th ACS National Meeting, Washington DC, USA, 2009. 8. 16
- G-9) T. Tsukuda (Hokkaido U)  
Size-controlled Synthesis and Catalytic Application of Gold Clusters  
The 3rd International Symposium on Synergy of Elements, Sapporo, Japan, 2009, 8, 29
- G-10) T. Tsukuda (Hokkaido U)  
Size-specific Catalysis of Gold Clusters  
5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, 2009. 9. 2
- H-1) K. Konishi, Molecular Communication at the Organic-Cluster Heterogeneous Interface, The 25th CRC International Symposium, Touya, 2010.7.24.
- H-2) K. Konishi, Molecular events at the organic-inorganic interface of surface-modified nanoclusters: An approach for luminescent guest-sensing modules, PACIFICHEM2010, Honolulu, 2010. 12. 15 -12.20
- I-1) Makoto Tokunaga  
Metal Complexes-catalyzed Alcoholysis Reactions and Their Application to Kinetic Resolution.  
4th Japanese-Sino Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists, Narita, 9月24日 (2007)
- I-2) M. Tokunaga  
Catalytic Addition of Water and Alcohols to Organic Molecules  
The 1st Kyushu University Global COE/Yonsei University BK21 Joint Symposium on “Future Molecular Systems”, Fukuoka, 2月14日 (2008)
- I-3) Makoto TOKUNAGA  
Hydroformylation and Related Reactions Catalyzed by the Combination of Nanoparticles Au and Cobalt Oxide. Global COE Program: Prof. Jean-Marie Lehn Symposium III, Fukuoka, 10月17日 (2008)
- I-4) Makoto Tokunaga  
Syngas Transformation By Cobalt Oxide Supported Gold Nanoparticle Catalysts.  
14th Asian Chemical Congress 2011, Contemporary Chemistry for Sustainability and Economic Sufficiency, Bangkok, Thailand, 9月6日 (2011)
- I-5) E. Yamamoto, H. Ito, A. Hamasaki, T. Ishida and M. Tokunaga  
Alcoholysis and Hydrolysis of Alkenyl Esters and Ethers with Homogeneous

Catalysis. The 6th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia ( ICCEOCA-6) and The 2nd New Phase International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia、香港、12月14日 (2011)

I-6) Makoto Tokunaga

Synergistic effect of gold nano-particle and oxide supports for catalytic reactions. The 4 th Pusan National Univ. Global COE Kyushu Univ. Joint Symposium on Molecular Science and Technology、Busan、Korea、12月21日 (2011)

① 口頭発表 (国内会議 190 件、国際会議 25 件)

国内

- A-1) 春田正毅、B. Chowdhury, J. Bravo-Suarez, 伊達正和、三村直樹、魯 継青、阪東恭子、坪田年、川原潤 (首都大、産総研)、メソ孔メタノシリケートに担持した金ナノ粒子によるプロピレンの気相エポキシ化、第99回触媒討論会、神戸大学、2007.03.28-29
- A-2) 川原 潤、濱川 哲康、J. Huang, 坪田 年、春田 正毅 (首都大)  
プロピレンの気相エポキシ化における金ナノ粒子触媒への SiC の混合効果  
第100回触媒討論会、札幌、3C052007.9.17-20.
- A-3) 奥田 一平、武井 孝、秋田 知樹、阪東 恭子、春田 正毅 (首都大、産総研)  
低温 CO 酸化活性を有する Au(OH)<sub>3</sub>/La(OH)<sub>3</sub>  
第100回触媒討論会、札幌、3C07, 2007.9.17-20.
- A-4) 川村 卓未、齋藤 未歩、武井 孝、春田 正毅 (首都大)  
CO 酸化における PdO 触媒と Au 触媒の混合効果  
第100回触媒討論会、札幌、4G10, 2007.9.17-20.
- A-5) 木下 直人、大勝 裕子、山口 祐介、武井 孝、春田 正毅 (首都大)  
炭素材料への金ナノ粒子の直接担持と液相酸化触媒活性、第60回コロイドおよび界面化学討論会、信州大・理、3F13, 2007.9.20-22.
- A-6) 大橋 弘範、岡上 吉広、武井 孝、春田 正毅、横山 拓史 (首都大、九大)  
XPS によるマンガン酸化物に担持された金の分析、第60回コロイドおよび界面化学討論会、信州大・理、3F14, 2007.9.20-22.
- A-7) 武井 孝、奥田 一平、齋藤 未歩、Y. Yu, 川村 卓未、西脇 秀和、春田 正毅 (首都大)  
金属酸化物に担持した金ナノ粒子触媒の空気浄化への応用  
日本化学会第1回関東支部大会、首都大学東京、1B5-11, 2007.9.27-28.
- A-8) 石田 玉青、黒田 杏子、岡本 真平、槇山 梨沙、春田 正毅 (首都大)  
高分子担持金ナノ粒子の触媒活性  
第100回触媒討論会、札幌、1B13, 2007.9.17.
- A-9) 黒田 杏子、石田 玉青、春田 正毅 (首都大)  
高分子微粒子担持金ナノ粒子の調製と触媒活性  
第100回触媒討論会、札幌、3C01, 2007.9.19.
- A-10) 岡本 真平、石田 玉青、槇山 梨沙、春田 正毅 (首都大)  
イオン交換樹脂に直接担持した金ナノ粒子の触媒特性  
第100回触媒討論会、札幌、3C03, 2007.9.19.
- A-11) 石田 玉青、黒田 杏子、岡本 真平、長岡 芽久美、春田 正毅 (首都大)  
高分子に固定化した金ナノ粒子の触媒機能  
第56回高分子討論会、名古屋工業大学、1G19, 2007.9.19.
- A-12) 末永 隼也、武井 孝、石田 玉青、春田 正毅 (首都大)  
金ナノ粒子触媒によるエタノールからの酢酸合成  
第100回触媒討論会、札幌、4F16, 2007.9.20.
- A-13) 長岡 芽久美、石田 玉青、春田 正毅 (首都大)



- 多孔性配位高分子に担持した金クラスターの調製とキャラクターゼーション  
第 60 回コロイドおよび界面化学討論会、信州大・理、2C08, 2007.9.21.
- A-14) 塚越 達也、石田 玉青、春田 正毅 (首都大)  
高分子交互積層粒子への金ナノ粒子直接担持とその触媒活性  
第 88 日本化学会春季年会、立教大学、2F2-16, 2008. 3. 27.
- A-15) 大勝 裕子、木下 直人、石田 玉青、春田 正毅 (首都大)  
多孔性カーボンへの金ナノ粒子の直接担持と D-グルコース酸化活性  
第 88 日本化学会春季年会、立教大学、1L2-39, 2008.3.26.
- A-16) 飯野 浩幸、春田 正毅、武井 孝、林 利生 (首都大)、  
金ナノ粒子触媒によるクロトンアルデヒドの選択水素化  
第 88 日本化学会春季年会、立教大学、1L4-37, 2008.3.26.
- A-17) 武井 孝、齋藤未歩、川村卓未、藤田直人、春田正毅 (首都大)、「HCHO および CO  
の室温酸化における Au 触媒と PdO 触媒の協奏効果」、第 61 回コロイドおよび界面化学  
討論会、九州大学、2008. 9. 7-9.
- A-18) 大橋弘範、武井 孝、春田正毅 (首都大)、「金包接中空シリカの調製」、第 61 回コロ  
イドおよび界面化学討論会、九州大学、2008. 9. 7-9.
- A-19) 酸性担体への金ナノ粒子の担持：硫化物析出沈殿法  
大橋弘範、武井 孝、春田正毅  
日本分析化学会第 57 年会、福岡大学、2008. 9. 10-12.
- A-20) J. Huang, T. Takei, H. Ohashi, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University),  
“Gas-phase Epoxidation of Propylene with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over Au/mesoporous TS-1”,  
第 102 回触媒討論会、名古屋大学、2008. 9. 23-26.
- A-21) Y. Yu, T. Takei, H. Ohashi, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), “CO Oxidation over  
Metal Oxides: Remarkable Influence of Pretreatment on Catalytic Activity”, 第 102 回触媒討  
論会、名古屋大学、2008. 9. 23-26.
- A-22) 大橋弘範、石田玉青、武井 孝、春田正毅(首都大)、「酸性担体に金ナノ粒子を担持す  
る新しい方法：硫化物析出沈殿法」、第 102 回触媒討論会、名古屋大学、2008. 9. 23-26.
- A-23) 大勝裕子、木下直人、石田玉青、春田正毅 (首都大)、「Au/炭素系触媒の調製と選択  
酸素酸化」、第 102 回触媒討論会、名古屋大学、2008. 9. 23-26.
- A-24) 飯野浩幸、武井 孝、春田正毅 (首都大)、「金-イリジウム二元系触媒によるクロト  
ンアルデヒドの選択水素化」、第 102 回触媒討論会、名古屋大学、2008. 9. 23-26.
- A-25) 末永隼也、石田玉青、武井 孝、春田正毅 (首都大)、「Au/NiO 触媒によるエタノール  
からの酢酸合成」、第 102 回触媒討論会、名古屋大学、2008. 9. 23-26.
- A-26) 木下直人、石田玉青、武井 孝、春田正毅 (首都大)、「液相酸化における金属酸化物  
担持金ナノ粒子触媒の担体とサイズの効果」、第 102 回触媒討論会、名古屋大学、2008.  
9. 23-26.
- A-27) 石田玉青、長岡芽久美、黒田杏子、春田正毅 (首都大)、「配位高分子に担持した金ク  
ラスターの液相酸化・水素化触媒活性」、第 57 回高分子討論会、大阪市立大学、2008.  
9. 24-26.
- A-28) 塚越達也、石田玉青、春田正毅 (首都大)、「異種電荷を持つ高分子電解質の交互積層  
粒子に担持した金ナノ粒子の液相反応触媒活性」、第 57 回高分子討論会、大阪市立大  
学、2008. 9. 24-26.
- A-29) 堀川 雅功、大橋 弘範、武井 孝、春田 正毅 (首都大)、  
金担持酸化ビスマス触媒による CO 酸化活性  
日本化学会第 89 春季年会、日大船橋、千葉、2009. 3. 29.
- A-30) 武井 孝、桑野 嘉市郎、堀川 雅功、大橋 弘範、春田 正毅 (首都大)、  
金ナノ粒子触媒の CO 酸化活性における担体効果  
第 103 回触媒討論会、埼玉大学、2009. 3. 30-31.
- A-31) 石田玉青、河北典子、秋田知樹、春田正毅 (首都大)

配位高分子担持金クラスターの触媒活性

第 58 回高分子学会年次大会, 神戸, 2009. 5. 29

- A-32) 河北典子, 石田玉青, 秋田知樹, 春田正毅 (首都大)  
多孔性配位高分子に担持した金クラスター触媒による 2 級アミンの one-pot 合成  
日本化学会第 3 回関東支部大会, 早稲田大学, 2009. 9. 4
- A-33) 堀川雅功, 大橋弘範, 陰地宏, 本間徹生, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> による CO 酸化活性の担体効果の特異性  
日本化学会第 3 回関東支部大会, 早稲田大学, 2009. 9. 4
- A-34) 桑野嘉市郎, 大橋弘範, 秋田知樹, 本間徹生, 陰地宏, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
鉄ドーブ Au/ZnO 触媒の CO 酸化活性とキャラクターゼーション  
日本化学会第 3 回関東支部大会, 早稲田大学, 2009. 9. 4
- A-35) 玉懸未久歩, 石田玉青, 後藤康友, 谷孝夫, 稲垣伸二, 春田正毅 (首都大)  
メソポーラス有機シリカハイブリッドへの金ナノ粒子の担持と酸化触媒活性  
日本化学会第 3 回関東支部大会, 早稲田大学, 2009. 9. 4
- A-36) 春田正毅, 申文杰, 装崗幡, 余运波, 賀泓 (首都大)  
CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 上での低温 CO 酸化反応のメカニズム  
第 104 回触媒討論会 B, フェニックスシーガイアリゾート, 宮崎, 2009. 9. 27
- A-37) 大橋弘範, 陰地宏, 本間徹生, 石田玉青, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
酸性担体に金を担持する有効な 3 つの調製法  
第 104 回触媒討論会 A, 宮崎大学, 2009. 9. 29
- A-38) 石田玉青, 河北典子, 秋田知樹, 春田正毅 (首都大)  
多孔性配位高分子担持金クラスター触媒を用いた 1 級アミンから 2 級アミンの one-pot 合成  
第 104 回触媒討論会 A, 宮崎大学, 2009. 9. 30
- A-39) 武井孝, 河北典子, 堀川雅功, 陰地宏, 本間徹生, 大橋弘範, 石田玉青, 春田正毅 (首都大)  
金ナノ粒子触媒調製時の燃焼条件と熱還元挙動  
第 45 回熱測定討論会, 首都大学東京, 2009. 9. 30
- A-40) 大橋弘範, 石田玉青, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
酸化タンゲステン担持金触媒によるニトロベンゼンのアニリンへの水素化  
日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学, 2010. 3. 26-29
- A-41) 武井孝, 小見山希, 田旺帝, 春田正毅 (首都大)  
金属酸化物に担持した金ナノ粒子の CO 吸脱着挙動  
日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学, 2010. 3. 26-29
- A-42) 渡部寛人, 石田玉青, 春田正毅 (首都大)  
「金属酸化物触媒を用いたベンジルアルコールのアンモ酸化反応によるベンゾニトリル合成」  
第 106 回触媒討論会, 山梨大学甲府キャンパス, 2010 年 9 月 18 日
- A-43) 荻原裕一郎, 石田玉青, 春田正毅 (首都大)  
「金触媒によるアルカリ無添加での 1-オクタノールからオクタン酸への直接酸化」  
第 106 回触媒討論会, 山梨大学甲府キャンパス, 2010 年 9 月 18 日
- A-44) 石田玉青, 高村玲那, 河北典子, 秋田知樹, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
「酸化物及び高分子担持金触媒を用いた N-アルキル化による 2 級アミンの合成」  
第 106 回触媒討論会, 山梨大学甲府キャンパス, 2010 年 9 月 18 日
- A-45) 藤田直人, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
「貴金属触媒によるエチレンの低温完全酸化」  
第 106 回触媒討論会, 山梨大学甲府キャンパス, 2010 年 9 月 18 日
- A-46) 井口徳彦, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
「金触媒によるエタノールからのアセトアルデヒド・酢酸の気相合成」

- 第 106 回触媒討論会, 山梨大学甲府キャンパス, 2010 年 9 月 18 日
- A-47) 辛嶋伸彦, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
「Co 系によるベンゼンからシクロヘキセンへの水素化」  
第 106 回触媒討論会, 山梨大学甲府キャンパス, 2010 年 9 月 18 日
- A-48) 野本信也, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
「金担持酸化コバルト触媒を用いたプロピレンの気相ヒドロホルミル化反応」  
日本化学会第 4 回関東支部, 筑波大学, 2010 年 8 月 30 日
- A-49) 大沼雄太, 石田玉青, 秋田知樹, 春田正毅 (首都大)  
「金属ナノ粒子を包含した多孔性共役系高分子の合成とイミン水素化触媒活性」  
日本化学会第 4 回関東支部, 筑波大学, 2010 年 8 月 30 日
- A-50) 武井 孝 (首都大)  
「固体表面での現象」  
界面コロイドラーニング第 26 回現代コロイド・界面化学基礎講座, 2010 年 5 月 20 日
- A-51) 武井孝, 藤田直人, 秋田知樹, 本間徹生, 春田正毅 (首都大)  
「エチレンの完全酸化用貴金属触媒における担体と金属粒子径の効果」  
第 107 回触媒討論会, 首都大学東京南大沢キャンパス, 2011 年 3 月 29 日
- A-52) J. Huang, T. Takei, H. Ohashi, M. Haruta  
「Propylene Epoxidation with Oxygen Catalyzed by Gold Clusters」  
第 107 回触媒討論会, 首都大学東京南大沢キャンパス, 2011 年 3 月 30 日
- A-53) 吉田博久 (首都大)  
「両親媒性ブロック共重合体が形成するナノシリンダーの内部構造とナノ反応場への応用」  
第 59 回高分子討論会, 札幌, 9 月 15-17 日 (2010)
- A-54) 中川隆太郎, 高橋幸太郎, 吉田博久 (首都大)  
「ブロック共重合体が形成する相分離構造を利用した金クラスターの空間制御」  
第 46 回熱測定討論会, 津, 9 月 27-29 日 (2010)
- A-55) 中川隆太郎, 吉田博久 (首都大)  
「ブロック共重合体が形成するナノリアクターへの金イオンドーパ量の評価」  
第 46 回熱測定討論会, 津, 9 月 27-29 日 (2010)
- A-56) 永田裕香, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
「気相酸化反応における金ナノ粒子触媒への光照射効果」  
第 108 回触媒討論会, 北見工業大学, 2011 年 9 月 20 日
- A-57) 稲垣敦史, 春田正毅 (首都大)  
「担持金触媒によるグルコース深度酸化」  
第 108 回触媒討論会, 北見工業大学, 2011 年 9 月 22 日
- A-58) 峰尾侑希, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
「貴金属酸化物上での CO 酸化に対する水分効果」  
第 108 回触媒討論会, 北見工業大学キャンパス, 2011 年 9 月 20 日
- A-59) 秋田真吾, 竹歳絢子, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
「金ナノ粒子触媒を用いたグリセロールの水素化分解」  
第 108 回触媒討論会, 北見工業大学, 2011 年 9 月 21 日
- A-60) 池上誠, 松本貴紀, 直原洋平, 中山鶴雄, 金賢夏, 尾形敦, 武井孝, 春田正毅 (首都大, NBC)  
「触媒と低温プラズマ併用によるエチレン常温分解」  
第 108 回触媒討論会, 北見工業大学キャンパス, 2011 年 9 月 22 日
- B-1) 秋田知樹, 田中孝治, 香山正憲, 春田正毅  
酸化チタンに担持した金微粒子の電子顕微鏡観察  
日本顕微鏡学会第 63 回学術講演会, 新潟, 2007.05.21
- B-2) 秋田知樹, 田中孝治, 香山正憲, 春田正毅

- 酸化チタン基板に担持した金微粒子の電子顕微鏡観察  
第100回触媒討論会，北海道大学，2007.09.20
- B-3) 前田泰、香山正憲  
Au/TiO<sub>2</sub> モデル触媒の局所バリアハイト測定  
第 27 回表面科学講演大会、東京、2007.11.2
- B-4) 前田泰、香山正憲  
Thermal stability of Au/TiO<sub>2</sub> model catalysts under O<sub>2</sub> and CO atmospheres studied by scanning tunneling microscopy  
15th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 熱川、2007.12.6
- B-5) 香山正憲、秋田知樹、田中真悟、岡崎一行、田村友幸、石橋章司  
金/酸化チタン界面モデルの構築と第一原理計算  
日本金属学会 2008 年春期大会、東京、2008.3.27
- B-6) 秋田知樹、田中孝治、春田正毅、香山正憲  
金微粒子-金属酸化物界面構造の電子顕微鏡観察  
日本金属学会 2008 年春期大会、東京、2008.3.27
- B-7) 秋田知樹、田中真悟、田中孝治、島田悟史、香山正憲、春田正毅  
ガス導入による貴金属微粒子触媒の構造変化その場 TEM 観察  
日本金属学会 2009 年秋期大会、京都大学、2009.9.16
- B-8) 香山正憲、田中真悟、秋田知樹、岡崎一行、田村友幸、石橋 章司  
Au/TiO<sub>2</sub> バルク界面の原子・電子構造の第一原理計算、  
日本金属学会 2009 年秋期大会、京都大学、2009.9.16.
- B-9) 前田 泰、香山 正憲、「DNA プログラム自己組織化の微粒子担持触媒への応用」、  
ナノ学会 第 8 回大会、愛知県岡崎市、2010.05.13
- B-10) 秋田知樹、田中真悟、田中孝治、島田悟史、春田正毅、香山正憲  
ガス導入による貴金属微粒子触媒の構造変化観察  
日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会、名古屋、名古屋国際会議場 2010.5.26、
- B-11) 香山正憲、田中真悟、秋田知樹、岡崎一行  
金/酸化チタン界面の結合性と触媒特性の第一原理計算  
第23回計算力学講演会、北見、2010.9.24
- B-12) 香山正憲、田中真悟、岡崎一行、秋田知樹  
Au/TiO<sub>2</sub> 触媒の原子・電子構造と触媒機構  
日本金属学会 2010 年秋期大会、札幌、2010.9.26
- B-13) 秋田知樹、田中真悟、田中孝治、香山正憲、  
酸化ニッケルに担持した金微粒子の電子顕微鏡観察、  
日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会 2011.5.16
- B-14) 前田泰、香山正憲、Au/TiO<sub>2</sub> の接触電位差および局所バリアハイト測定、応用物理学  
会、山形大学、2011.8.30
- B-15) 櫻井宏昭、古賀健司、竹内孝江、木内正人、塩素を含有しない前駆体溶液の含浸法に  
より調製した金ナノ粒子触媒とその CO 酸化活性，第 108 回触媒討論会，北見，  
2011.9.22
- C-1) 渋谷和樹、岡沢哲晃、西村智朗、城戸義明：「中エネルギー軽イオンの固体表面におけ  
る荷電変換過程」（“イオンビームによる表面・界面解析”、岡山理大、2006 年 12 月）
- C-2) 渋谷和樹、岡沢哲晃、西村智朗、城戸義明：「中エネルギー軽イオンの固体表面におけ  
る荷電変換過程」（物理学会春季講演会、鹿児島大学、2007 年 3 月 18 日）
- C-3) 岩本章伸、橘堂恭昌、岡沢哲晃、星野靖、西村智朗、城戸義明：「Ni(111)上の極薄 Au 膜  
成長と O<sub>2</sub>、NO の吸着」（物理学会秋季講演会、北大、2007 年 9 月 21 日）
- C-4) 岡沢哲晃、岩本章伸、橘堂恭昌、城戸義明：「高分解能中エネルギーイオン散乱による  
金属酸化物上 Au ナノ粒子の成長過程の解析」（“イオンビームによる表面・界面解析”  
研究会、東北大、2007 年 12 月 7 日）

- C-5) 碓正明、橋堂恭昌、星野靖、西村智朗、P. Grande、城戸義明：「中エネルギーイオン散乱スペクトルの非対称性」(物理学会春季講演会、近畿大学、2008年3月23日)
- C-6) 橋堂恭昌、碓正明、星野靖、西村智朗、城戸義明：「中エネルギーH、Heイオンの固体最表面での荷電変換」(物理学会春季講演会、近畿大学、2008年3月23日)
- C-7) 西村智朗、佐藤拓也、小北哲也、星野靖、岡沢哲晃、城戸義明：「NiAl(110)上に形成された極薄 Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 膜の構造解析」(物理学会春季講演会、近畿大学、2008年3月25日)
- C-8) 橋堂恭昌、岩本章信、光原圭、岡沢哲晃、西村智朗、城戸義明：「種々の基板上に形成された金超微粒子の電子状態」(物理学会秋季講演会、岩手大学、2008年9月22日)
- C-9) 橋堂恭昌、岩本彰伸、松本悠志、光原圭、西村智朗、秋田知樹、前田泰、城戸義明：「酸化物・グラファイト上に担持した金ナノ粒子に対する終状態効果」(日本物理学会春季講演会、立教大(東京)、2009年3月30日)
- C-10) 小北哲也、西村智朗、香山正憲、城戸義明：「高分解能イオン散乱と第1原理計算による NiAl(110) 表面の構造・ダイナミクスの解析」(日本物理学会秋季講演会、熊本大学、2009年9月27日)
- C-11) 光原圭、橋堂恭昌、A. Visikovskiy、松本悠志、滝沢優、西村智朗、秋田知樹、城戸義明：「金ナノ粒子と SrTiO<sub>3</sub>(001)および TiO<sub>2</sub>(110)基板界面における電荷移動」(日本物理学会秋季講演会、熊本大学、2009年9月28日)
- C-12) 松本悠志、光原圭、Anton Visikovskiy、秋田知樹、戸嶋直樹、城戸義明：「高分解能イオン散乱による金(コア)・パラジウム(セル)の解析」(応用物理学会・春季講演会、東海大学、2010年3月18日)
- C-13) 光原圭、櫛田芳裕、奥村英樹、松本悠志、A. Visikovskiy、城戸義明：「中エネルギーNe<sup>+</sup>照射による高感度水素検出」(応用物理学会・秋季講演会、長崎大、2010年9月16日)
- C-14) 奥村英樹、櫛田芳裕、松本悠志、光原圭、A. Visikovskiy、城戸義明：「中エネルギー・ネオン入射による高感度水素検出」(物理学会・秋季講演会、大阪府立大、2010年9月23日)
- C-15) 光原圭、奥村英樹、松本悠志、A. Visikovskiy、滝沢優、城戸義明：「TiO<sub>2</sub>(110)及び Au/TiO<sub>2</sub>(110)上 CO酸化の反応パス」(物理学会・秋季講演会、大阪府立大、2010年9月26日)
- C-16) 奥村英樹、松田太志、山田浩気、松本悠志、光原圭、A. Visikovskiy、城戸義明：「中エネルギーNe<sup>+</sup>入射弾性反跳法による TiO<sub>2</sub>(110)表面気相反応の解析」(第11回「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会、名城大学、名古屋、2010年12月3、4日)
- C-17) 松田太志、奥村英樹、光原圭、Anton Visikovskiy、城戸義明、「中エネルギーイオン散乱による立方晶 SiC(001)再構成表面の構造解析」(物理学会秋季講演会、富山大学、9月21日、2011)
- C-18) 光原圭、松田太志、田上正崇、奥村英樹、Anton Visikovskiy、城戸義明、「TiO<sub>2</sub>(110)および Au/TiO<sub>2</sub>(110)に対する CO酸化の反応機構」(物理学会秋季講演会、富山大学、9月22日、2011)
- C-19) 奥村英樹、松田太志、光原圭、Anton Visikovskiy、城戸義明、「中エネルギーN<sup>+</sup>、Ne<sup>+</sup>入射・弾性反跳による表面水素も検出」(物理学会秋季講演会、富山大学、9月24日、2011)
- C-20) A. Visikovskiy, H. Matsumoto, K. Mitsuhara, T. Nakada, T. Akita, Y. Kido, "Size Dependence of d-band Properties of the Gold Nano-clusters Grown on Amorphous Carbon Support", (JPS Fall Meeting at Toyama University, September 24, 2011)
- E-1) 市川聡、竹田精治、秋田知樹、田中孝治、香山正憲、電子線ホログラフィー法を用いた金/炭化チタンナノヘテロ界面の解析、日本顕微鏡学会第63回学術講演会、新潟、2007/5/20-22
- E-2) 奥村光隆、貴金属超微粒子の構造と電子状態に関する理論的研究、分子研研究会「金

- 属と分子集合」、岡崎、2007年6月2日
- E-3) 藪下広高、木下昌典、北河康隆、川上貴資、奥村光隆、山口兆、複核貴金属クラスターと酸素分子の相互作用に関する理論的研究、第100回触媒討論会、札幌、2007/9/17-20
- E-4) 奥村光隆、木下昌典、藪下広高、北河康隆、川上貴資、山口兆、貴金属クラスターのヘテロ接合効果に関する理論的研究、分子科学討論会2007、仙台、2007/9/17-20
- E-5) 奥村光隆、木下昌典、藪下広高、北河康隆、川上貴資、山口兆、貴金属クラスターの接合効果に関する理論的研究、第100回触媒討論会、札幌、2007/9/17-20
- E-6) 木下昌典、藪下広高、北河康隆、川上貴資、奥村光隆、春田正毅、山口兆、Auクラスターの金属酸化物への吸着に関する理論的研究、第100回触媒討論会、札幌、2007/9/17-20
- E-7) 市川聡、竹田精治、秋田知樹、田中孝治、香山正憲、TiC(111)面上に担持されたAuナノ粒子の界面構造評価、日本金属学会第141回2007年秋期大会、岐阜、2007/9/19-21
- E-8) 奥村光隆、金超微粒子の触媒作用発現に関する理論的研究、九州大学FR・AS院生企画シンポジウム、2008年3月19日
- E-9) 奥村光隆、藪下広高、北河康隆、川上貴資、貴金属超微粒子のヘテロ接合に関する理論的研究、日本化学会第88春季年会、東京、2008/3/26-30
- E-10) 藪下広高・北河康隆・川上貴資・奥村光隆、小数パラジウムクラスターと水素の相互作用におけるサイズ効果に関する理論的研究 第102回触媒討論会、名古屋、2008/9/23-26
- E-11) 奥村光隆・藪下広高・北河康隆・川上貴資 貴金属クラスターのヘテロ接合効果に関する理論的研究 第102回触媒討論会、名古屋、2008/9/23-26
- E-12) 奥村光隆、貴金属クラスターの電子状態の理論計算-ヘテロ接合の観点から、ナノ粒子触媒研究の現状と展望2009(触媒学会)、名古屋、2009年11月20日
- E-13) 奥村光隆、ポリマー固定化貴金属触媒のヘテロ接合効果と触媒機能の理論的研究、触媒討論会、山梨大学、2010年9月18日
- E-14) 岡崎一行、金表面上の酸素・一酸化炭素の共吸着構造、日本物理学会2010年秋季大会九州工大、2010年9月25日
- E-15) 岡崎一行、第一原理計算による金表面上でのCO, O, OHの吸着構造、2010年度関西薄膜表面物理セミナー、京都大学、2010年11月26日
- E-16) 奥村光隆、高分子保護貴金属触媒の電子状態と触媒活性の理論的研究、触媒討論会、北見工大、2011年9月20日
- E-17) 岡崎一行(阪大院理)、香山正憲(産総研)、奥村光隆(阪大院理)、Au(111)表面上でのCO酸化反応、日本物理学会2011年秋季大会、富山大学、2011年9月22日
- F-1) 森田亘保、巖虎、戸嶋直樹  
高分子保護金ナノ粒子分散液のプラズモン吸収増強現象  
2007年日本化学会西日本大会、岡山大学津島キャンパス、2007.11.11.
- F-2) H. Zhang, J. Okuni, N. Toshima  
Preparation and Catalytic Properties of Au and Rh Bimetallic Nanoparticles by Simultaneous Alcohol Reduction  
日本化学会第88回春季年会、立教大学、2008年3月26日.
- F-3) 吉本貴博、戸嶋直樹、猶原秀夫  
Nafion®保護Au-Pt二元金属ナノ粒子の合成と電極触媒活性  
第57回(2008年)高分子討論会、大阪市立大学杉本キャンパス、2008.9.7.
- F-4) 床波志保、森田亘保、羽場実徳、張海軍、戸嶋直樹  
Au/Ag二元金属ナノ粒子の新規合成法とその構造及び酸化触媒活性評価  
第61回コロイドおよび界面化学討論会、九州大学六本木キャンパス、2008.9.7.
- F-5) 戸嶋直樹  
金属ナノ粒子技術の新展開  
第7回先進材料研究所シンポジウム(創立5周年記念)、山口東京理科大学、2010年7月3日.

- F-6) 白石幸英, 光武徳彦, 古谷超, 戸嶋直樹  
 ポリ  $\gamma$  シクロデキストリン保護金/白金二元ナノ粒子による可視光誘起水素発生  
 日本応用糖質科学会平成 22 年度大会 (第 59 回), 静岡, 2011 年 9 月 15 日.
- F-7) 飯塚泰雄, 森田亘保, 戸嶋直樹, 本間徹生, 陰地宏  
 金銀二元金属系触媒による CO 酸化反応活性発現と銀の化学環境  
 第 108 回触媒討論会北見工業大学, 2011 年 9 月 20-22 日.
- F-8) 戸嶋直樹, 張海軍, 奥村光隆,  
 多元金属コロイド系金触媒の調製とグルコース酸化反応への応用,  
 第 63 回コロイドおよび界面化学討論会, 京都, 2011 年 9 月 7 日-9 日, 2E07
- F-9) 濱田大地, 床波志保, 川島慶介, 戸嶋直樹,  
 Au/Ag 二元系金属ナノ粒子の調製と酸化触媒活性評価,  
 有機バイオ表面研究会 2011, 2011 年 9 月 8 日, 幕張.
- F-10) 濱田大地, 床波志保, 川島啓介, 戸嶋直樹,  
 電気化学的手法を利用した Au/Ag 二元系金属ナノ粒子の構造解析,  
 第 57 回ポーログラフィーおよび電気分析化学討論会, 沖縄県男女共同参画センター、  
 沖縄, 2011 年 12 月 1 日-3 日 2011.
- F-11) 戸嶋直樹, 張 海軍, 渡邊達也, 奥村光隆, 春田正毅,  
 クラウン・ジュエル構造をもつ Pd/Au 二元金属クラスター触媒: 新しい触媒設計概念  
 の提案,  
 日本化学会第 92 春季年会, 日吉, 2012 年 3 月 25 日-28 日, 口頭発表 (触媒部門)
- G-1) 角山寛規(北大), 櫻井英博(分子研), 佃達哉(北大)  
 ポリマー保護金クラスターの空気酸化触媒作用: アルコール酸化におけるサイズ効果とその  
 起源  
 ナノ学会第 5 回大会, つくば, 2007. 5
- G-2) 角山寛規(北大), Nirmalya K. Chaki(分子研), 一國伸之(千葉大), 櫻井英博(分子研), 佃  
 達哉(北大)  
 PVP 保護金クラスターのサイズ特異的触媒作用: 電子状態と活性の相関  
 第 1 回 分子科学討論会, 仙台, 2007. 9
- G-3) 角山寛規(北大), 一國 伸之(千葉大), 櫻井英博(分子研), 佃達哉(北大)  
 ポリマー保護金クラスターのサイズ特異的アルコール酸化触媒作用: 電子状態が活性に及  
 ぼす影響  
 日本化学会第 88 春季年会, 東京, 2008. 3
- G-4) 角山寛規(北大), 佃達哉(北大)  
 マイクロミキサーを用いた PVP 保護金クラスターの調製: サイズ分散と空気酸化触媒活性  
 の評価  
 ナノ学会第 6 回大会, 福岡, 2008. 5
- G-5) 角山寛規(北大), 一國伸之(千葉大), 櫻井英博(分子研), 佃達哉(北大)  
 ポリマー保護金クラスター触媒を用いるアルコールの空気酸化: サイズ特異性の発現と電  
 子状態の相関  
 第 24 回化学反応討論会, 札幌, 2008. 6
- G-7) Y. M. Liu (Hokkaido U), H. Tsunoyama (Hokkaido U), T. Akita (AIST), N.  
 Ichikuni (Chiba U), T. Tsukuda (Hokkaido U)  
 Synthesis and Oxidation Catalysis of ~1 nm Au Clusters Confined within  
 Mesoporous Silica  
 ナノ学会第 7 回大会, 東京, 2009. 5. 9
- H-1) 村上嘉崇・小西克明 (北大院地球環境)、シリカゲルに担持した Au クラスターの触媒  
 作用、第 88 日本化学会春季年次大会、東京、2008 年 3 月 26-30 日

- H-2) 末光茂紀・村上嘉崇・小西克明（北大院地球環境）、Mnポルフィリン錯体が触媒する酸化反応におけるAuクラスターの助触媒作用、第88日本化学会春季年次大会、東京、2008年3月26-30日
- H-3) 村上嘉崇・小西克明（北大院地球環境）、Auナノクラスターが示す特異な助触媒作用、日本化学会北海道支部2008夏季研究発表会、北見、2008年7月19日
- H-4) 小西克明・村上嘉崇（北大院地球環境）、Auクラスターの酸化活性を利用したポルフィリン錯体との複合体形成、第61回コロイド及び界面化学討論会、福岡、2008年9月7-9日
- H-5) 七分勇勝・小西克明（北大院地球環境）、構造が規定されたサブナノサイズ Auクラスターの合成と誘導化、第89日本化学会春季年次大会、船橋、2009年3月27-30日
- H-6) 村上嘉崇・小西克明（北大院地球環境）、Auクラスターの無機表面で起こる物質間相互作用と反応、第89日本化学会春季年次大会、船橋、2009年3月27-30日
- H-7) 七分勇勝・小西克明（北大院地球環境）、二十面体構造をとるAu<sub>13</sub>クラスターの合成と光化学特性、第5回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、宇都宮、2009年5月30-31日
- H-8) 矢野寛興・七分勇勝・小西克明（北大院地球環境）、表面保護Auナノクラスター触媒を用いた液相酸化反応、日本化学会北海道支部2009年夏季研究発表会、苫小牧、2009年7月11日
- H-9) 七分勇勝・小西克明（北大院地球環境）、二十面体構造を持つAu<sub>13</sub>クラスターの合成と誘導化、第59回錯体化学討論会、長崎、2009年9月25日-27日
- H-10) 七分勇勝・小西克明（北大院地球環境）、ジホスフィン配位Auクラスターの幾何構造と光化学特、日本化学会第90春季年会、大阪、2010年3月26日-29日
- H-11) 亀井優太郎・七分勇勝・小西克明（北大院地球環境）、クラウン型配座を持つサブナノAuクラスターの合成と性質、日本化学会第90春季年会、大阪、2010年3月26日-29日
- H-12) 鈴木快・村上嘉崇・小西克明（北大院地球環境）、有機保護金ナノクラスターの無機表面が示す反応特性、日本化学会第90春季年会、大阪、2010年3月26日-29日
- H-13) 鈴木快・七分勇勝・小西克明（北大院地球環境）、露出金属サイトを有する有機保護Auクラスターの特性、日本化学会北海道支部2010年夏季研究発表会、函館、2010年7月24日
- H-14) 亀井優太郎・七分勇勝・小西克明（北大院地球環境）、特異な光学特性を示す新規サブナノAuクラスターの合成、日本化学会北海道支部2010年夏季研究発表会、函館、2010年7月24日
- H-15) 七分勇勝・亀井優太郎・小西克明（北大院地球環境）、サブナノAuクラスターの構造評価と光化学特性、第60回錯体化学討論会、大阪、2010年9月27日-30日
- H-16) 亀井優太郎・七分勇勝・小西克明（北大院地球環境）、ユニークな特性を示す新規サブナノAuクラスターの合成、化学系学協会北海道支部2011年冬季研究発表会、札幌、2011年2月1日-2日
- H-17) 鈴木快・七分勇勝・小西克明（北大院地球環境）、有機保護Auナノクラスター中に生成した露出無機表面の特性、化学系学協会北海道支部2011年冬季研究発表会、札幌、2011年2月1日-2日
- H-18) 鈴木快・七分勇勝・小西克明（北大院地球環境）、露出金属サイトを有するチオレート保護Auナノクラスターの特性、日本化学会第91春季年会、横浜、2011年3月26日-29日
- H-19) 亀井優太郎・七分勇勝・小西克明（北大院地球環境）、cluster-to-cluster型の変換を利用したサブナノAuクラスターの合成と機能、日本化学会第91春季年会、横浜、2011年3月26日-29日
- H-20) 七分勇勝・亀井優太郎・小西克明（北大院地球環境）、金原子間の弱い相互作用を利用したAuクラスターの合成と新規特性の開拓、日本化学会第91春季年会、横浜、2011年3月26日-29日



- H-21) 七分 勇勝・亀井優太郎・小西克明 (北大院地球環境)、金属コアの柔軟性を利用した新規Auクラスター群の合成と特性開拓、ナノ学会第9回大会、札幌、2011年6月2日-4日
- I-1) 劉 小浩・春田 正毅・徳永 信  
コバルト酸化物担持金触媒によるオレフィン類のヒドロホルミル化反応  
日本化学会第 88 春季年会、東京 (立教大学), 2008.3.29.
- I-2) 劉 小浩  
**Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for the hydroformylation of olefins**  
九大理学府 AS・FR 院生企画シンポジウム、福岡, 2008.3.19.
- I-3) 平井 俊史・中村 安希・徳永 信  
金錯体触媒を用いるオレフィンのヒドロアルコキシ化反応  
日本化学会第 88 春季年会、東京 (立教大学), 2008.3.26.
- I-4) 中村 安希・徳永 信  
金錯体触媒を用いるビニルエーテルの交換反応  
日本化学会第 88 春季年会、東京 (立教大学), 2008.3.26.
- I-5) 山根 義弘・劉 小浩・春田 正毅・徳永 信  
金触媒によるニトロアリアルキンからの一段階インドール合成  
日本化学会第 88 春季年会、東京 (立教大学), 2008.3.28.
- I-6) 米津幸太郎、横山拓史、安松愛、岡上吉広、今井亮、渡辺公一朗学  
菱刈金鉱床芳泉 1 脈における希土類元素の地球化  
資源地質学会第57回年会学術講演会, 2007.6. (東京)
- I-7) 饗場貴之、赤松美里、岡上吉広、横山拓史  
スズ酸化物およびスズ水酸化物と金(III)イオンとの反応  
日本分析化学会第56年会 (徳島), 2007.9.
- I-8) 平井 俊史、中村 安希、徳永 信  
金錯体触媒を用いるアルコールのオレフィンへの付加反応  
2008 年日本化学会西日本大会、長崎、11 月 15 日 (2008)
- I-9) 濱崎 昭行、劉 小浩、徳永 信  
コバルト酸化物担持金ナノ粒子触媒を用いたアミドカルボニル化反応  
2008 年日本化学会西日本大会、長崎、11 月 15 日 (2008)
- I-10) 赤松美里、岡上吉広、横山拓史  
金属硫化物への金(III)錯イオンの吸着還元挙動  
日本地球化学会第 55 回年会、東京 (2008)
- I-11) 中村麻美、濱崎昭行、宇都宮 賢、徳永 信  
Ru/Pd 触媒によるアリルエステルの触媒的不可逆型加水分解反応  
第 104 回触媒討論会、宮崎大学, 2009. 9. 29
- I-12) 劉 小浩、濱崎昭行、山根義弘、徳永 信  
コバルト酸化物担持金ナノ粒子が触媒するオレフィンのヒドロアミノメチル化反応  
第 104 回触媒討論会、宮崎大学, 2009. 9. 30
- I-13) 濱崎昭行、原口慎吾、劉 小浩、徳永 信  
酸化コバルト担持金ナノ粒子をコバルトカルボニルの代替触媒として利用したカルボニル化反応  
第 104 回触媒討論会、宮崎大学, 2009. 9. 29 (注目発表に選出された)
- I-14) 赤松美里、岡上吉広、横山拓史  
方鉛鉱と閃亜鉛鉱への金(III)錯イオンの吸着還元挙動  
日本地球化学会年会、広島大学, 2009. 9. 15-17
- I-15) 赤松美里、岡上吉広、横山拓史  
セレン化物、テルル化物へ吸着した金(III)錯イオンの状態分析  
X線分析討論会、大阪市立大学, 2009. 11. 5-6

- I-16) 劉小浩, 濱崎昭行, 山根義弘, 徳永 信  
酸化コバルト担持金ナノ粒子を触媒とした環化カルボニル化反応  
日本化学会第 90 春季年会, 大阪, 2010. 3. 26
- I-17) 則尾貴史, 濱崎昭行, 劉小浩, 徳永信  
Pd 固体触媒を用いたアリル化合物のカルボニル化反応  
日本化学会第 90 春季年会, 大阪, 2010. 3. 28
- I-18) 武藤亜希子, 濱崎昭行, 劉 小浩, 徳永 信  
コバルト酸化物担持金触媒によるエポキシドのカルボアルコキシ化反応  
2010 年 日本化学会西日本大会, 熊本市, 2010. 11. 7
- I-19) 濱崎昭行, 則尾貴史, 山根義弘, 劉 小浩, 徳永 信  
金属酸化物担持ナノ粒子触媒を用いたカルボニル化反応  
2010 年 日本化学会西日本大会, 熊本市, 2010. 11. 7
- I-20) 大橋弘範・島田悟史・陰地宏・本間徹生・秋田知樹・武井孝・春田正毅  
*In situ* XAFS 法を用いた金ナノ粒子触媒調製時の焼成条件と熱還元挙動の検討  
日本分析化学会第 59 年会, 東北大学, 2010.9.15
- I-21) 大橋弘範・河北典子・島田悟史・陰地宏・本間徹生・石田玉青・武井孝・春田正毅  
*In situ* XAFS 法を用いた金ナノ粒子触媒調製時のガス雰囲気の違いによる還元挙動の  
検討  
第 46 回 X 線分析討論会, 広島県情報プラザ, 2010.10.23
- I-22) 榊原崇記・大橋弘範・岡上吉広・横山拓史  
マグネタイト及び金担持マグネタイトの生成  
第 46 回 X 線分析討論会, 広島県情報プラザ, 2010.10.23
- I-23) 武藤 亜希子・濱崎 昭行・劉 小浩・徳永 信  
コバルト酸化物担持金触媒によるエポキシドのアルコキシカルボニル化反応  
日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011.3.26
- I-24) 則尾 貴史・濱崎 昭行・劉 小浩・大橋 弘範・徳永 信  
酸化コバルト担持パラジウム触媒を用いたハロゲン化アリーのホルミル化  
日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011.3.26
- I-25) 石田玉青・渡部寛人・角田亮介・濱崎昭行・徳永信・春田正毅  
金属酸化物および金属酸化物担持金ナノ粒子触媒を用いたアルコールのアンモ酸化  
第 108 回触媒討論会, 北見, 2011.9.20
- I-26) 則尾貴史・安武祐太郎・濱崎昭行・石田玉青・大橋弘範・徳永信  
酸化コバルト担持パラジウム触媒によるヨウ化アリーのホルミル化  
第 108 回触媒討論会, 北見, 2011.9.20
- I-27) 西川裕昭, 川本大祐, 濱崎昭行, 大橋弘範, 本間徹生, 石田玉青, 岡上吉広, 横山  
拓史, 徳永信  
X 線吸収分光法を用いた酸化ニッケル担持金触媒の状態分析  
第 47 回 X 線分析討論会, 福岡, , 2011.10.28
- I-28) 川本大祐・西川裕昭・大橋弘範・陰地宏・本間徹生・小林康浩・濱崎昭行・石田玉  
青・岡上吉広・徳永信・横山拓史  
X 線吸収分光法と  $^{197}\text{Au}$  Mössbauer 分光法を用いた担持金触媒の状態分析  
第 47 回 X 線分析討論会, 福岡, , 2011.10.28
- I-29) A. Hamasaki, Y. Yasutake, T. Norio, T. Ishida, H. Ohashi, T. Yokoyama, T. Akita,  
T. Honma, M. Tokunaga  
Integrated Heterogeneous Catalysts Consisting of Pd Nanoparticles and Cobalt  
Oxide Supports  
反応集積化の合成化学 平成 23 年度第 2 回成果報告会, 大阪, 2012.1.28
- I-30) 角田亮介・秋田知樹・石田玉青・濱崎昭行・徳永信  
パラジウム担持触媒を用いたジフェニルアミンの分子内カップリングによるカルバ

## ゾールの合成

日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012.3.25

- I-31) 安武裕太郎・則尾貴史・濱崎昭行・石田玉青・大橋弘範・横山拓史・秋田知樹・本間徹生・徳永信  
酸化コバルト担持パラジウム触媒によるヨウ化アリールのホルミル化  
日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012.3.25
- I-32) 武藤亜希子・濱崎昭行・石田玉青・徳永信  
コバルト酸化物担持ナノ粒子触媒を用いたカルボニル化反応  
日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012.3.26
- I-33) 西川裕昭・川本大祐・秋田知樹・濱崎昭行・大橋弘範・本間徹生・石田玉青・岡上吉広・横山拓史・徳永信  
酸化ニッケル担持金ナノ粒子触媒を用いた金—ニッケル合金の調製及びそれを触媒とする接触還元による脱水酸基反応  
日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012.3.27
- J-1) 飯塚泰雄(工繊大), 宮前智信, 岡田孟, 奥村光隆(阪大), 伊達正和(産総研), 坪田年(産総研), 春田正毅(首都大)  
銀逆担持金微粉末上での低温 CO 酸化反応機構  
第 100 回触媒討論会(触媒討論会 A), 北海道大学, 2007. 9. 20
- J-2) 三浦拓巳(工繊大), 薬師寺光(工繊大), 飯塚泰雄(工繊大)  
金を担持した酸化銀触媒による CO 酸化反応機構  
第 100 回触媒討論会(触媒討論会 A), 北海道大学, 2007. 9. 20
- J-3) 飯塚泰雄(工繊大), 三浦拓巳(工繊大), 橋本竜也(工繊大)  
金属硫化物を用いる高分散担持金触媒の調製とキャラクターゼーション  
第 102 回触媒討論会(触媒討論会 A), 名古屋大学, 2008. 9. 25
- J-4) 三浦拓巳(工繊大), 飯塚泰雄(工繊大), 戸嶋直樹(山口東理大), 森田亘保, 秋田知樹(産総研)  
AuAg 合金コロイドの PVP 保護剤除去を伴う Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面への吸着担持  
日本化学会第 89 春季年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 2009. 3. 29
- J-5) 玉井敏雄(工繊大), 飯塚泰雄(工繊大), 林利生(首都大), 春田正毅(首都大)  
金触媒上でのベンゼン水素化によるシクロヘキセンの生成  
日本化学会第 89 春季年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 2009. 3. 29
- J-6) 飯塚泰雄(工繊大)  
金属硫化物を用いる新規な金クラスター担持触媒  
イノベーション・ジャパン 2009—大学見本市新技術説明会 PN-05 2009. 9. 16

## 国際

- A-1) K. Takahashi, J. Morohashi, H. Yoshida (Tokyo Metropolitan University)  
Two-Dimensional Ordered Alignment of Gold Nanoparticles using Micro-phase Separated Structure of Amphiphilic Di-block Copolymers  
5<sup>th</sup> International and 7<sup>th</sup> Japan-China Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (Dalian/Chain) 2008.5.18-21.
- A-2) N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Ishida, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University),  
“Aerobic Oxidation of Glucose to Sodium Gluconate over Gold Catalysts”, 14th International Congress on Catalysis (ICC), Seoul, Korea, 2008. 7. 13-18.
- A-3) J. Huang, T. Akita, T. Takei, H. Ohashi, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Gas Phase Propylene Epoxidation Catalyzed by Gold Clusters  
GOLD2009, Heidelberg, Germany, 2009. 7. 27
- A-4) T. Ishida, N. Kawakita, T. Akita, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Deposition of Au Clusters on Porous Coordination Polymers for the Oxidation of

Alcohols and Amines

GOLD2009, Heidelberg, Germany, 2009. 7. 27

- A-5) H. Okatsu, M. Horikawa, T. Ishida, T. Takei, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Production of Propylene Glycol from Glycerol over Au Catalysts under Mild Conditions  
The 238th ACS National Meeting, Washington D.C., USA, 2009. 8. 19
- A-6) H. Yoshida (Tokyo Metropolitan University)  
“Phase transitions in Nano-structure controlled thin film of amphiphilic di-block copolymer” 21<sup>st</sup> IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, Tsukuba, July 31 – August 6 (2010)
- C-1) T. Okazawa, M. Kohyama and Y. Kido: “Electronic Properties of Au Nano-particles Supported on Stoichiometric and Reduced TiO<sub>2</sub>(110) Substrates” (The 5th International Workshop on *Oxide Surfaces*, Salt-Lake City, USA, January 7-12, 2007).
- C-2) A. Visikovskiy, H. Matsumoto, K. Mitsuhara, T. Akita, and Y. Kido: “The Study of d-band Structure of the Gold Nano-clusters Supported on Amorphous Carbon” (MRS Fall Meeting, Boston, USA, November 29 - December 3, 2010).
- C-3) A. Visikovskiy, K. Mitsuhara, M. hazama, H. Yamada and Y. Kido, “The Study of NiO/Au Structural and Electronic Properties by MEIS, *ab initio* Calculations and Photoelectron Spectroscopy” The 6-th Int. Workshop on “High-resolution Depth Profiling”, (Paris, France, June 29, 2011).
- C-4) A. Visikovskiy, H. Matsumoto, K. Mitsuhara, T. Nakada, T. Akita and Y. Kido: “Study of the Size Dependent Electronic d-band Behavior of Gold Nano-clusters Asian School-Conference on “*Physics and Technology of Nano-structured Materials*” (Vladivostok, August 21 - 28, in 2011)
- E-1) S. Ichikawa, S. Takeda, T. Akita, K. Tanaka, M. Kohyama, Interface Characterization of Nanostructured Au/TiC Catalysts by HREM and Electron Holography, International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (iib), Boston, USA, 2007/7/10-13
- E-2) M. Okumura, Theoretical Calculations of the Characteristics of Precious Metal Clusters, ICCMSE2007、ギリシャ、2007年9月27日
- E-3) Satoshi Ichikawa, Seiji Takeda, Tomoki Akita, Koji Tanaka, Masanori Kohyama, HREM and Electron holographic characterization of Au nano particles deposited on TiC low index planes, Materials Research Society (MRS) 2007 fall meeting 2007/11/26-30 Boston USA
- E-4) M. Okumura, “Theoretical investigation of the heterojunction effect in polymer stabilized precious metal clusters”, 13<sup>th</sup> International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis, Matsushima, Jun.25.2010.
- E-5) M. Okumura, Theoretical investigation of the hetero-junction effect in polymer stabilized precious metal clusters, Kanazawa, 2011.9.17.
- F-1) N. Toshima, T. Yoshimoto  
Preparation and Electrocatalytic Activity of Nafion<sup>®</sup>-Protected Au-Pt Bimetallic nanoparticles  
The 59<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Seville, Spain, 2008. 9. 11.
- F-2) Naoki Toshima, Hideo Naohara, Takahiro Yoshimoto  
Nafion<sup>®</sup>-Protected Pt Monometallic and Au-Pt Bimetallic nanoparticles for Fuel Cells  
10<sup>th</sup> Australia-Japan Colloid and Interface Science Symposium, Adelaide, Australia, February 3, 2009.
- F-3) N. Toshima, N. Jiravanichanun, H. Marutani

Organic Thermoelectric Materials Composed of Conducting Polymers and Metal Nanoparticles

The 2011 (30<sup>th</sup>) Annual Conference of the International Thermoelectric Society, July 17-21, 2011, Traverse City, Michigan, USA, Oral Presentation, July 20, 2011.

- F-4) N. Toshima, H. Zhang  
Polymer-Protected and Au-Containing Bi- and Tri-Metallic nanoparticles as Novel Catalysts for Glucose Oxidation  
The 14<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-14), Helsinki, Finland, August 14-17, 2011, Oral Presentation, August 14, 2011
- F-5) T. Hamada, K. Kawashima, N. Toshima, S. Tokonami,  
Novel Synthesis of Au/Ag Bimetallic Nanoparticles for Oxidation catalyst,  
JAIMA Discussion on Analytical Science and Technology 2011, 7 September 2011, Makuhari.
- F-6) N. Toshima, H. Zhang, M. Okumura, M. Haruta,  
A Crown Jewel Catalyst: A Novel Concept to Design Highly Active Colloidal Catalysts,  
Japan-Australia Colloid and Interface Science Symposium, Cairns, Australia, November 21-23, 2011. (Oral Presentation)
- G-1) T. Tsukuda (Hokkaido U), H. Tsunoyama (Hokkaido U), N. K. Chaki (IMS), N. Ichikuni (Chiba U), H. Sakurai (IMS)  
Origin of Size-specific Catalytic Activity of PVP-stabilized Gold Clusters in Aerobic Alcohol Oxidation: Relevance to Electronic Structures  
ICC14 Pre-Symposium, Kyoto, 2008. 8. 8-12
- H-1) 七分勇勝・小西克明 (北大院地球環境)、HCl-induced nuclearity convergence of polydisperse gold clusters via re-assembly process: facile synthesis of magic-number icosahedral Au 13 clusters、PACIFICHEM 2010、ホノルル、2010年12月15日-20日
- I-1) REE Geochemical Study on the Formation Environment of the Hishikari Epithermal Gold Deposit, Japan.  
K. Yonezu, A. Yasumatsu, Y. Okaue, A. Imai, K. Watanabe, T. Yokoyama  
Goldschmidt 2007-"atoms to planets", Cologne, Germany, 2007.8.
- I-2) Yokoyama, T., Okaue, Y.  
Geochemistry of Coordination Space on the Surface of Manganese Dioxide covered with Hydroxyl Groups  
Goldschmidt Conference 2008, Vancouver, Canada

② ポスター発表 (国内会議 111 件、国際会議 104 件)

国内

- A-1) 木下昌典・坂根聡・北河康隆・川上貴資・奥村光隆・春田正毅・山口兆 (首都大、阪大)、  
Mg9O9 クラスタへの Au の吸着-2-, 第99回触媒討論会、神戸大学、2007.03.28-29
- A-2) 石田玉青、黒田杏子、榎山梨沙、春田正毅 (首都大)、高分子粒子表面への金ナノ粒子担持とその触媒活性、第99回触媒討論会、神戸大学、2007.03.28-29
- A-3) 塚越 達也、石田 玉青、春田 正毅 (首都大)  
高分子固体電解質担持金ナノ粒子の調製とその触媒活性  
日本化学会 第1回関東支部大会、首都大学東京、2P-101, 2007.9.28.
- A-4) 木下 直人、春田 正毅 (首都大)  
金触媒によるグルコース酸化に対する反応条件の影響  
日本化学会 第1回関東支部大会、首都大学東京、1P133, 2007.9.27-28.
- A-5) 大橋 弘範、武井 孝、春田 正毅 (首都大)

- XPS を用いた金の表面存在比の検討  
九州大学 ASFR 院生企画シンポジウム、九州大学、2008.3.19
- A-6) 大勝 裕子、春田 正毅 (首都大)  
Direct Deposition of Gold Nanoparticles on Carbon Materials by Solid Grinding and Glucose Oxidation on Liquid Phase  
九州大学 ASFR 院生企画シンポジウム、九州大学、2008.3.19
- A-7) 末永 隼也、武井 孝、石田 玉青、春田 正毅 (首都大)  
金ナノ粒子触媒を用いたエタノール酸化  
第 101 回触媒討論会、東京、2008.3.29
- A-8) 木下 直人、大勝 裕子、石田 玉青、武井 孝、春田 正毅 (首都大)  
金触媒を用いたグルコース酸化活性における担体と調製法の影響  
第 101 回触媒討論会、東京、2008.3.29
- A-9) Y. Yu, T. Takei, M. Haruta (首都大)  
Pretreatment of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for CO Oxidation at  $-80^\circ\text{C}$   
第 101 回触媒討論会、東京、2008.3.28-29.
- A-10) J. Huang, T. Takei, J. Kawahara, M. Haruta (首都大)  
Gas-phase Epoxidation of Propylene using  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  over Au/mesoporous TS-1  
第 101 回触媒討論会、東京、2008.3.28-29.
- A-11) 河北典子、長岡芽久美、石田玉青、春田正毅(首都大)  
多孔性配位高分子に担持した金クラスターの調製とその触媒活性  
第 57 回高分子討論会、大阪市立大学、2008. 9. 24-26.
- A-12) 渡部寛人、遍々古隆夫、石田玉青、春田正毅 (首都大)  
セルロース 7 担持金クラスター触媒の調製とグルコース酸化活性  
第 57 回高分子討論会、大阪市立大学、2008. 9. 24-26.
- A-13) 堀川雅功、大橋弘範、武井 孝、春田正毅(首都大)、「担持金触媒上での CO 酸化における担体の役割」、第 102 回触媒討論会、名古屋大学、2008. 9. 23-26.
- A-14) 桑野嘉市郎、武井 孝、春田正毅 (首都大)、「Au/ZnO 触媒における鉄イオンの添加効果」、第 102 回触媒討論会、名古屋大学、2008. 9. 23-26.
- A-15) 工藤由貴、高橋幸太郎、諸橋純也、吉田博久 (首都大)  
金一両親媒性ブロック共重合体系薄膜の相転移  
第 44 回熱測定討論会 (つくば) 2008/10/16-18
- A-16) 大勝 裕子、木下 直人、石田 玉青、春田 正毅 (首都大)、  
金ナノ粒子触媒を用いたバイオマス化合物の液相反応  
第 103 回触媒討論会、埼玉大学、2009.3.31
- A-17) 渡部 寛人、 遍々古 隆夫、石田 玉青、 春田 正毅 (首都大)、  
セルロースへの金クラスターの高分散担持とグルコースの酸化  
第 103 回触媒討論会、埼玉大学、2009.3.31
- A-18) 荻原 裕一郎、石田 玉青、 春田 正毅 (首都大)、  
金ナノ粒子触媒による 1-オクタノールからオクタン酸への選択的酸素酸化  
第 103 回触媒討論会、埼玉大学、2009.3.31
- A-19) 河北典子、石田玉青、秋田知樹、春田正毅 (首都大)  
多孔性配位高分子に担持した金クラスターによるアミンの酸化及びイミンの水素化  
第 58 回高分子学会年次大会、神戸、2009. 5. 28
- A-20) 玉懸未久歩、石田玉青、後藤康友、谷孝夫、稲垣伸二、春田正毅 (首都大)  
メソポーラス有機シリカハイブリッドへの金ナノ粒子の担持とアルコール酸化活性  
第 58 回高分子学会年次大会、神戸、2009. 5. 28
- A-21) 井口徳彦、武井孝、春田正毅 (首都大)  
卑金属酸化物担持金触媒による気相エタノール酸化  
第 105 回触媒討論会、京都テルサ、2010. 3. 25

- A-22) 高村玲那, 石田玉青, 秋田知樹, 春田正毅 (首都大)  
金ナノ粒子触媒を用いた1級アミンの*N*-アルキル化による2級アミンの選択的合成  
第 105 回触媒討論会, 京都テルサ, 2010. 3. 25
- A-23) 座間優, 田沼肇, 東俊行, 石田玉青, 春田正毅 (首都大)  
「金微粒子凝集レーザーアブレーションによる金クラスター負イオンの生成とイオンビーム蓄積」  
原子衝突研究協会第 35 回年会 (2010.8.9-8.11), 奈良女子大学, 2010 年 8 月 11 日(水)
- A-24) 角田亮介, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
「水性ガスシフト反応に対する Pt と Au の触媒特性比較」  
第 107 回触媒討論会, 首都大学東京南大沢キャンパス, 2011 年 3 月 29 日
- A-25) 永田裕香, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
「金ナノ粒子の表面プラズモン吸収による触媒活性増幅」  
第 107 回触媒討論会, 首都大学東京南大沢キャンパス, 2011 年 3 月 29 日
- A-26) 井口徳彦, 武井孝, 春田正毅 (首都大)  
「V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>触媒によるエタノールからのアセトアルデヒド、酢酸の気相選択合成」  
第 107 回触媒討論会, 首都大学東京南大沢キャンパス, 2011 年 3 月 29 日
- A-27) 稲垣敦史, 春田正毅, 吉武 務, 弓削亮太 (首都大)  
「カーボン担持金触媒によるグルコース深度酸化」  
第 107 回触媒討論会, 首都大学東京南大沢キャンパス, 2011 年 3 月 29 日
- A-28) 山田純平, 春田正毅, 吉武 務, 弓削亮太 (首都大)  
「カーボンナノホーンに担持した Pd-Au 触媒による過酸化水素直接合成」  
第 107 回触媒討論会, 首都大学東京南大沢キャンパス, 2011 年 3 月 29 日
- A-29) 大沼雄太, 石田玉青, 秋田和樹, 春田正毅 (首都大)  
「Pd ナノ粒子を内包した多孔性共役系高分子の合成とニトロスチレン選択的水素化反応」  
第 107 回触媒討論会, 首都大学東京南大沢キャンパス, 2011 年 3 月 30 日
- A-30) 中川隆太郎, 吉田博久 (首都大)  
「両親媒性ブロック共重合体が形成するナノシリンダー中への金イオンドープ量の評価」  
第 59 回高分子討論会, 札幌, 9 月 15-17 (2010)
- A-31) 大沼雄太, 石田玉青, 秋田知樹, 濱崎昭行, 徳永信, 春田正毅 (首都大)  
「パラジウムナノ粒子を内包した多孔性共役系高分子触媒の合成とその水素化触媒活性」  
有機合成化学協会九州山口支部、第 23 回若手研究者のためのセミナー  
九州大学箱崎キャンパス, 平成23年8月19日
- A-32) 野本信也, 武井 孝, 春田正毅  
「金担持酸化触媒を用いたプロピレンの気相ヒドロホルミル化反応」  
第 109 回触媒討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2012 年 3 月 28 日
- A-33) 井口徳彦, 武井 孝, 春田正毅  
「拡散反射赤外吸収スペクトルによる金属酸化物上でのエタノールの吸着種の解析」  
第 109 回触媒討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2012 年 3 月 28 日
- A-34) 大沼雄太, 石田玉青, 秋田知樹, 濱崎昭行, 徳永 信, 春田正毅  
「多孔性共役系高分子内包パラジウムナノ粒子触媒の合成とその触媒活性」  
第 109 回触媒討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2012 年 3 月 29 日
- A-35) 辛嶋伸彦, 武井 孝, 春田正毅  
「担持金触媒によるベンゾニトリルからベンズアミドとベンジルアミンの選択合成」  
第 109 回触媒討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2012 年 3 月 29 日
- A-36) 山田純平, 春田正毅, 弓削誠太, 吉武 務  
「Pd-Au/カーボンナノホーン触媒上での in-situ 生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による酸化脱硫」

- 第 109 回触媒討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2012 年 3 月 29 日
- A-37) 高村玲那, 石田玉青, 濱崎昭行, 武井 孝, 徳永 信, 春田正毅  
「金ナノ粒子触媒による塩基無添加でのグリセリンの選択酸化反応」  
第109回触媒討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2012年3月29日
- B-1) 飯塚泰雄、佐藤祐一、赤田怜二、岡本康昭、久保田岳志、荒川賢一、春田正毅、大橋弘範  
「金属硫化物高分散担持金触媒の調製、キャラクタリゼーション、水素活性化能」  
第 106 回触媒討論会 (触媒討論会 A) 山梨大学 2010.9.15
- B-2) 飯塚泰雄・本間徹生・陰地宏  
「金微粉末状に逆担持された銀の化学環境」  
第 107 回触媒討論会 (触媒討論会 A) 首都大学東京 2011 年 3 月 29、30 日
- B-3) 飯塚泰雄・森田亘保・戸嶋直樹・本間徹生・陰地宏  
「金銀二元金属系触媒による CO 酸化反応活性発現と銀の化学環境」  
第 108 回触媒討論会 (触媒討論会 A) 北見工業大学 2011 年 9 月 20-22 日
- D-1) 藤谷忠博・平野貴嗣・伊達正和・中村功 (産総研)、Au 表面上での O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> および CO の吸着特性と反応性、第 101 回触媒討論会、タワーホール船堀 (東京)、2008 年 3 月 29 日
- D-2) 中村功・古川輝幸・萬徳遥・高橋厚・藤谷忠博 (産総研)、Au(111)表面上の酸化チタンの電子状態と水素解離特性、第 107 回触媒討論会、首都大学東京、2011 年 3 月 30 日。
- D-3) 萬徳遥・中村功・藤谷忠博 (産総研)、Au/TiO<sub>2</sub> モデル表面での水素分子の反応性、第 107 回触媒討論会、首都大学東京、2011 年 3 月 30 日。
- D-4) 萬徳遥・中村功・藤谷忠博 (産総研)、Au/TiO<sub>2</sub> モデル触媒での水素解離と CO 酸化、第 108 回触媒討論会、北見工業大学、2011 年 9 月 21 日。
- E-1) 奥村光隆・木下昌典・藪下広高、北河康隆、川上貴資、春田正毅、金超微粒子と高分子モデル分子のヘテロ接合に関する理論的研究、第 101 回触媒討論会、東京、2008/3/28-29
- E-2) 木下昌典、藪下広高、奥村光隆、北河康隆、川上貴資、春田正毅、山口兆、金属酸化物表面への Au クラスターのヘテロ接合に関する理論的研究、第 101 回触媒討論会、東京、2008/3/28-29
- E-3) 奥村光隆・北河康隆・川上貴資 金クラスターの接合効果に関する理論的研究、第 104 回触媒討論会、宮崎、2009/9/27-30
- E-4) 岡崎一行、金表面上での酸素原子吸着構造の面方位依存性、真空・表面科学合同講演会、大阪大学、2010 年 11 月 4 日
- F-1) 吉本貴博, 戸嶋直樹  
Nafion<sup>®</sup> 保護白金ナノ粒子のネットワーク形成と燃料電池への展開  
ナノ学会第 6 回大会, 九州大学医学部百年講堂, 2008. 5. 8.
- F-2) 高崎香奈子, 床波志保, 張海軍, 戸嶋直樹  
新規 Ag/Au 二元金属ナノ粒子の合成法と酸化触媒特性  
日本化学会第 89 春季年会, 日大船橋, 千葉, 2009. 3. 28.
- F-3) 内田久美子, 知久寛, 戸嶋直樹  
新規 Au/TiO<sub>2</sub> 系ナノ粒子触媒の調製とグルコース酸化  
日本化学会第 89 春季年会, 日大船橋, 千葉, 2009. 3. 28.
- F-4) 白石幸英, 光武徳彦, 戸嶋直樹  
ポリ (γ-シクロデキストリン) で安定化した金/白金二元ナノ粒子触媒による可視光誘起水素発生  
第 59 回高分子学会年次大会, 神戸, 2009 年 5 月 28 日。
- F-5) 西田直人, 市川章子, 戸嶋直樹  
バルク状態の貴金属からの金属選択的 One-Pot ナノ粒子合成  
第 62 回コロイドおよび界面化学討論会, 岡山理科大学, 2009. 9. 19.



- F-6) 白石幸英, 中尾桃子, 橋村美樹, 戸嶋直樹  
 ポリ(シクロデキストリン)を保護剤とした金/白金二元ナノ粒子による活性酸素種消去  
 第59回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜, 2010年5月26日.
- F-7) 岡本泰明, 吉本貴博, 戸嶋直樹  
 固体高分子型燃料電池電極触媒としての Au-コア/Pt-シェル二元金属ナノ粒子の調製  
 第59回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2010年5月26日.
- F-8) 白石幸英, 光武徳彦, 古谷超, 戸嶋直樹  
 ポリ  $\gamma$ -シクロデキストリン保護金/白金二元ナノ粒子による可視光誘起水素発生  
 日本応用糖質科学会平成22年度大会(第59回), 2010年9月15日.
- F-9) 岡本泰明, 戸嶋直樹  
 Au/Pt ナノ粒子の合成と燃料電池電極触媒への検討  
 日本化学会西日本大会, 熊本大学, 2010. 11. 6-7.
- F-10) 濱田大地, 飯田琢也, 戸嶋直樹, 床波志保  
 Au/Ag 二元系金属ナノ粒子の調製および構造解析・光応答解析  
 第58回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011年3月24-27日.
- F-11) 吉岡靖治, 岡本泰明, 白石幸英, 戸嶋直樹  
 ククルビツリル保護白金ナノワイヤーの合成と機能  
 日本化学会第91春季年会, 神奈川大学, 2011年3月27日.
- F-12) 松浦泰世, 吉岡靖治, 垣内秀志, 白石幸英  
 ククルビツリル保護金ナノワイヤーを添加した液晶の特性  
 第7回ホストゲスト化学シンポジウム, 広島, 2011年5月28日.
- H-1) 矢野 寛興・末光茂紀・小西克明(北大院地球環境)、S保護Auクラスターから誘導される担持型Au触媒の酸化触媒活性、第61回コロイド及び界面化学討論会、福岡、2008年9月7-9日
- H-2) 村上嘉崇・小西克明(北大院地球環境)、Auクラスターと複合化した金属ポルフィリン錯体の合成と性質、第58回錯体化学討論会、金沢、2008年9/20-22日
- H-3) 亀井優太郎・七分勇勝・小西克明(北大院地球環境)、メタロクラウンユニットを有するAuクラスターの合成と性質、第59回錯体化学討論会、長崎、2009年9月25日-27日
- H-4) 鈴木快・村上嘉崇・小西克明(北大院地球環境)、有機保護金クラスターの無機表面上でおきる物質間相互作用と反応、第59回錯体化学討論会、長崎、2009年9月25日-27日
- H-5) 亀井優太郎・七分勇勝・小西克明(北大院地球環境)、クラウン型Auクラスターの合成と機能、化学系学協会北海道支部2010年冬季研究発表会、札幌、2010年1月26日-27日
- H-6) 鈴木快・小西克明(北大院地球環境)、有機保護金ナノ粒子の無機表面上の反応特性、化学系学協会北海道支部2010年冬季研究発表会、札幌、2010年1月26日-27日
- H-7) 鈴木快・七分勇勝・小西克明(北大院地球環境)、露出サイトを有する有機保護Auナノクラスターの反応と相互作用特性、第60回錯体化学討論会、大阪、2010年9月27日-30日
- H-8) 亀井優太郎・七分勇勝・小西克明(北大院地球環境)、サブナノAuクラスター群が示す多様な骨格構造と動的特性、第60回錯体化学討論会、大阪、2010年9月27日-30日
- H-9) 岩原恵太・矢野寛興・七分勇勝・小西克明(北大院地球環境)、マルチポルフィリン構造体に内包された有機保護Auクラスターの触媒活性、第60回錯体化学討論会、大阪、2010年9月27日-30日
- H-10) 亀井優太郎・七分勇勝・小西克明(北大院地球環境)、ユニークな構造と光化学特性を示す新規Au<sub>8</sub>クラスターの合成、ナノ学会第9回大会、札幌、2011年6月2日-4日
- I-1) 山根義弘  
 金ナノ粒子触媒を用いたニトロアリアルキンの一段階インドール合成  
 九大理学府 AS・FR 院生企画シンポジウム、福岡、2008.3.19.

- I-2) 平井俊史  
金錯体触媒を用いるオレフィンのヒドロアルコキシ化反応  
九大理学府 AS・FR 院生企画シンポジウム、福岡、2008.3.19.
- I-3) 中村安希  
金錯体触媒を用いるビニル交換反応  
九大理学府 AS・FR 院生企画シンポジウム、福岡、2008.3.19.
- I-4) X. Liu, M. Haruta, M. Tokunaga  
Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalyst for the Hydroformylation of Olefins  
第 101 回触媒討論会、東京、2008.3.29.
- I-5) 饗場貴之  
Adsorption and Reduction Behaviors of Au(III) Complex Ions on Tin(II) and Tin(IV) Oxides  
九州大学理学府 AS・FR 院生企画シンポジウム、福岡、2008.3.19.
- I-6) 赤松美里  
Adsorption Behavior of Au(III) Complex Ions on Pyrite  
九州大学理学府 AS・FR 院生企画シンポジウム、福岡、2008.3.19.
- I-7) 山根 義弘・劉 小浩・春田 正毅・徳永 信  
金ナノ粒子触媒を用いたニトロアリアルキンからの一段階インドール合成  
第 18 回万有福岡シンポジウム、福岡、5 月 10 日 (2008)
- I-8) 山根 義弘・劉 小浩・石田玉青・春田 正毅・徳永 信  
金ナノ粒子触媒による水素化条件下での一段階インドール合成  
第 25 回有機合成化学セミナー、阿蘇、9 月 8 日 (2008)
- I-9) 濱崎昭行・劉 小浩・徳永 信  
金属酸化物担持金ナノ粒子を触媒とするアミドカルボニル化反応  
第 25 回有機合成化学セミナー、阿蘇、9 月 8 日 (2008)
- I-10) 中村安希  
均一系 Au 触媒を用いるビニルエーテルの交換反応  
第 24 回若手化学者のための化学道場 (徳島 2008)、徳島、9 月 11 日 (2008)
- I-11) 中村安希、平井俊史、徳永 信  
金 (I) 錯体触媒を用いるヒドロアルコキシ化およびビニル交換反応  
第 55 回有機金属化学討論会、大阪、9 月 29 日 (2008)
- I-12) 徳永 信  
コバルトカルボニル錯体触媒を代替する金ナノ粒子触媒  
特定領域研究「協奏機能触媒」第 5 回公開シンポジウム、大阪、12 月 2 日 (2008)
- I-13) 赤松美里、饗場貴之、岡上吉広、横山拓史  
金属硫化物への金(III)錯イオンの吸着/還元挙動  
第 45 回化学関連支部合同九州大会、北九州市 (2008)
- I-14) 中村麻美、濱崎昭行、宇都宮 賢、徳永 信  
Ru/Pd 二元触媒系によるアリアルエステルの不可逆型加水分解反応  
第 46 回化学関連支部合同九州大会、北九州、2009. 7. 11
- I-15) 中村安希、丸田秀平、徳永 信  
パラジウム触媒によるブタジエンモノオキシドへのカルボン酸の付加反応  
第 46 回化学関連支部合同九州大会、北九州、2009. 7. 11
- I-16) 原口慎吾、濱崎昭行、劉 小浩、徳永 信  
コバルト酸化物担持金ナノ粒子触媒による Pauson-Khand 反応  
第 46 回化学関連支部合同九州大会、北九州、2009. 7. 11
- I-17) 原口慎吾、濱崎昭行、劉 小浩、徳永 信  
酸化コバルト担持金ナノ粒子触媒を用いたカルボニル化反応  
第 56 回有機金属化学討論会、京都、2009. 9. 10
- I-18) 山根義弘、濱崎昭行、劉 小浩、石田玉青、春田正毅、徳永 信

- 金ナノ粒子触媒を用いたニトロ基の水素化による有機合成反応の開発  
第 56 回有機金属化学討論会, 京都, 2009. 9. 10
- I-19) 原口慎吾, 濱崎昭行, 劉 小浩, 徳永 信  
酸化コバルト担持金ナノ粒子触媒を用いた Pauson-Khand 反応  
ユビキタス情報化社会を支える光利用有機・高分子化学 学生 Workshop, 福岡, 2009. 9. 28
- I-20) 丸田秀平, 中村安希, 濱崎昭行, 徳永 信  
パラジウム触媒を用いるブタジエンモノオキシドへの酢酸の付加反応  
ユビキタス情報化社会を支える光利用有機・高分子化学 学生 Workshop, 福岡, 2009. 9. 28
- I-21) 丸田秀平, 中村安希, 濱崎昭行, 徳永 信  
パラジウム触媒を用いるブタジエンモノオキシドへのカルボン酸の付加反応  
第 21 回若手研究者のためのセミナー, 福岡, 2009. 12. 19
- I-22) 赤松美里, 岡上吉広, 横山拓史  
硫化鉛と硫化亜鉛への金(III)錯イオンの吸着・還元挙動  
化学関連支部合同九州大会, 北九州市, 2009. 7. 11
- I-23) 則尾貴史  
Pd 固体触媒を用いたアリル化合物のカルボニル化反応  
平成 21 年度院生企画シンポジウム「有機合成化学の最先端」, 福岡, 2010. 3. 6
- I-24) 原口慎吾  
コバルト酸化物担持金ナノ粒子触媒を用いた Pauson-khand 反応  
平成 21 年度院生企画シンポジウム「有機合成化学の最先端」, 福岡, 2010. 3. 6
- I-25) 丸田秀平  
ブタジエンモノオキシドへのカルボン酸の付加反応  
平成 21 年度院生企画シンポジウム「有機合成化学の最先端」, 福岡, 2010. 3. 6
- I-26) 劉 小浩, 徳永 信  
CO<sub>2</sub>/CO hydrogenation to methanol over metal (M = Au, Cu, and Pd) supported on CeO<sub>2</sub>  
第 105 回触媒討論会, 京都, 2010. 3. 24
- I-27) 西川裕昭  
金ナノ粒子触媒によるスピルオーバー水素を用いた有機反応の研究  
第 43 回有機金属若手の会/夏の学校 2010, 福岡, 2010. 7. 6.
- I-28) 則尾貴史, 濱崎昭行, 劉小浩, 徳永信  
パラジウム固体触媒を用いたアリル化合物のカルボニル化反応  
第 47 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2010. 7. 10.
- I-29) X. Liu, M. Tokunaga  
Promoting Effect of Gold on CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over Cu/CeO<sub>2</sub> Catalyst  
第 106 回触媒討論会, 甲府, 2010. 9. 15.
- I-30) 柳原 達也・劉 小浩・濱崎 昭行・大橋 弘範・徳永 信  
コバルト触媒による FT 条件下での直鎖アルコール合成  
日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011. 3. 27.
- I-31) 西山 修平, 石田 玉青, 徳永 信, 春田 正毅  
Au<sub>11</sub>, Au<sub>101</sub> クラスターの合成とベンジルアルコールの脱水素触媒活性  
第 48 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2011. 7. 9.
- I-32) 西川裕昭, 川本大祐, 濱崎昭行, 大橋弘範, 本間徹生, 石田玉青, 岡上吉広, 横山拓史, 徳永信  
Ni(0)触媒の新たな調製法と接触還元によるベンジル位の脱水酸基反応  
第 48 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2011. 7. 9.
- I-33) 安武 裕太郎, 濱崎 昭行, 石田 玉青, 徳永 信  
沈殿法により調製した銅固体触媒を用いた菌頭-萩原カップリング反応

- 第 48 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2011.7.9.
- I-34) 柳原 達也、劉 小浩、濱崎 昭行、大橋 弘範、徳永 信  
 コバルト触媒によるフィッシャー・トロプシュ条件下での直鎖アルコール合成  
 第 48 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2011.7.9.
- I-35) 川本 大祐、西川 裕昭、大橋 弘範、陰地 宏、本間 徹生、濱崎 昭行、石田 玉青、徳  
 永 信、岡上 吉広、横山 拓史  
 Au/NiO 触媒の異なる還元操作がもたらす Au の変化  
 第 48 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2011.7.9.
- I-36) 柳原達也、劉小浩、濱崎昭行、石田玉青、徳永信  
 コバルト触媒を用いるフィッシャー・トロプシュ反応による高級アルコール合成  
 第 23 回若手研究者のためのセミナー、有機合成化学協会九州山口支部、福岡, 2011.  
 8.27.
- I-37) 大沼雄太、石田玉青、濱崎昭行、徳永信、春田正毅  
 パラジウムナノ粒子を内包した多孔性共役高分子触媒の合成とその水素化触媒活性  
 第 23 回若手研究者のためのセミナー、有機合成化学協会九州山口支部、福岡, 2011.  
 8.27.
- I-38) 西川裕昭、川本大祐、濱崎昭行、大橋弘範、本間徹生、石田玉青、岡上吉広、横  
 山拓史、徳永信  
 Au ナノ粒子を用いた Ni(0)触媒の新たな調製法と接触還元によるベンジルアルコール  
 類の脱水酸化反応  
 第 23 回若手研究者のためのセミナー、有機合成化学協会九州山口支部、福岡, 2011.8.  
 27.
- I-39) 川本大祐、西川裕昭、大橋弘範、濱崎昭行、石田玉青、徳永信、岡上吉広、横山拓  
 史  
 Au/Ni 触媒の異なる還元操作がもたらす Au の変化  
 第 48 回化学関連支部合同九州大会、北九州、2011.7.9
- I-40) 藤丸由佳・濱崎昭行・西川裕昭・石田玉青・秋田知樹・徳永 信  
 ニッケル担持金ナノ粒子をニッケルカルボニルの代替触媒として用いたハロゲン化  
 アリールのアルコキシカルボニル化  
 日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012.3.25
- I-41) 柳原達也・劉小浩・濱崎昭行・石田玉青・徳永信  
 コバルト触媒を用いる FT 反応条件下での高級アルコール合成  
 第 109 回触媒討論会、東京、2012.3.28

## 国際

- A-1) K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 Preparation of Gold/Polymer Hybrid Catalyst  
 12th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes(MMC-12),  
 福岡国際会議場、3Pa07, 2007.8.30.
- A-2) M. Nagaoka, T. Ishida, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 Preparation of Gold Clusters Supported on Porous Coordination Polymers  
 12th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes(MMC-12),  
 福岡国際会議場、3Pa10, 2007.8.30.
- A-3) S. Okamoto, T. Ishida, R. Makiyama, and M. Haruta (Tokyo Metropolitan  
 University)  
 Catalytic Activity of Gold Nanoparticle Supported on Ion-exchange Resin  
 12th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes(MMC-12),  
 福岡国際会議場、4P36, 2007.8.30.
- A-4) I. Okuda, T. Takei, K. Bando, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)

- Composite Hydroxides of Gold and Lanthanum for CO oxidation at 193 K  
5<sup>th</sup> Xiamen Workshop on Surface Science, China-Japan Symposium on Selective Oxidation Catalysis, Xiamen, China, 2007.4.22-25.
- A-5) J. Kawahara, N. Hamakawa, J. Huang, S. Tsubota, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Effect of Physical Mixing of Solid Components on the Epoxidation of Propylene over Gold Catalysts  
5<sup>th</sup> Xiamen Workshop on Surface Science, China-Japan Symposium on Selective Oxidation Catalysis, Xiamen, China, 2007.4.22-25.
- A-6) J. Kawahara, N. Hamakawa, J. Huang, S. Tsubota, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Effect of Physical Mixing of Solid Components on the Epoxidation of Propylene over Gold Catalysts  
The 234<sup>th</sup> ACS National Meeting, Boston, MA, 2007.8.19-23.
- A-7) H. Okatsu, N. Kinoshita, M. Nagaoka, T. Ishida, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University), Liquid Phase Selective Oxidation with Molecular Oxygen by Au Nanoparticles Deposited on Carbon  
14th International Congress on Catalysis (ICC) Pre-Symposium, Kyoto, Japan, 2008. 7.8-12
- A-8) T. Tsukagoshi, T. Ishida, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University),  
Direct Deposition of Gold Nanoparticles onto Multilayer Polyelectrolyte Silica Beads and Their Catalysis in Oxidation of Alcohol  
14th International Congress on Catalysis (ICC) Pre-Symposium, Kyoto, Japan, 2008. 7. 8-12
- A-9) H. Iino, M. Haruta, T. Takei, T. Hayashi (Tokyo Metropolitan University)  
Selective hydrogenation of crotonaldehyde by Au nanoparticle catalyst  
14th International Congress on Catalysis (ICC) Pre-Symposium, Kyoto, Japan, 2008. 7. 8-12
- A-10) T. Takei, T. Ishida, J. Suenaga, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Production of acetic acid from bioethanol by gold catalysts  
14th International Congress on Catalysis (ICC), Seoul, Korea, 2008. 7. 13-18.
- A-11) T. Ishida, K. Kuroda, M. Nagaoka, S. Okamoto, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University) Direct Deposition of Au Nanoparticles on Polymers and Aerobic Oxidation of Glucose and Alcohol  
14th International Congress on Catalysis (ICC), Seoul, Korea, 2008. 7. 13-18.
- A-12) T. Ishida, N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Akita, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Aerobic Oxidation of Glucose to Gluconic Acid over Supported Gold Clusters  
The 4th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC-4) & the 2nd Asian-Oceanian Conference on Green and Sustainable Chemistry (AOC-2), Beijing, China, 2009. 8. 22
- A-13) K. Kuwano, T. Takei, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
Improvement of Catalytic Performance of Au/ZnO by Doping Higher Valency Metal Cations  
GSC-4 & AOC-2, Beijing, China, 2009. 8. 20-24
- A-14) M. Horikawa, H. Ohashi, T. Takei, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
CO Oxidation over Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts  
GSC-4 & AOC-2, Beijing, China, 2009. 8. 20-24
- A-15) T. Ishida, Y. Ogihara, T. Akita, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
“Direct Aerobic Oxidation of 1-Octanol to Octanoic Acid over Supported Gold Nanoparticles under Base-Free” 9th France-Japan Workshop on Nanomaterial, France, 2010.11.24-11.26
- A-16) S. Shimada, T. Takei, T. Akita, S. Takeda, M. Haruta (Tokyo Metropolitan

- University)  
 “Influence of Preparation Methods on the fine Structure and Catalytic Activity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”  
 International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science 35<sup>th</sup>  
 Anniversary of Division of Colloid and Surface Chemistry, Chiba, 2010.9.21
- A-17) J. Yamada, T. Ishida, T. Takei, R. Yuge, T. Yoshitake, M. Yudasaka, S. Iijima, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 “Deposition of Gold Nanoparticles on Carbon Nanohorn and Their Catalytic Activity for Glucose Oxidation”  
 International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science 35<sup>th</sup>  
 Anniversary of Division of Colloid and Surface Chemistry, Chiba, 2010.9.21
- A-18) N. Kawakita, T. Ishida, T. Akita, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 “One-pot N-Alkylation of Primary Amines to Secondary Amines by Gold Clusters Supported on Porous Coordination Polymers” TOCAT6/APCAT5, Sapporo, 2010.7.18-23
- A-19) M. Tamakake, T. Ishida, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 “Gold Nanoparticles Deposited on Periodic Mesoporous Organosilicaas for the Solventless Aerobic Oxidation of Teralin” TOCAT6/APCAT5, Sapporo, 2010.7.18-23
- A-20) H. Watanabe, T. Ishida, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 “Ammoxidation of Benzylalcohol to Benzonitrile in Liquid Phase over Transition Metal Oxides”  
 Inaugural International Conferences on Molecular & Functional Catalysis(ICMF-1), Singapore, 2010.7.11-7.15
- A-21) Y. Ogihara, T. Ishida, T. Akita, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 “Selective Oxidation of 1-Octanol to 1-Octanoic Acid over Gold Catalysts in the Absence of Bases”  
 Inaugural International Conferences on Molecular & Functional Catalysis(ICMF-1) Singapore, 2010.7.11-7.15
- A-22) N. Fujita, T. Takei, T. Akita, W. Shen, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 “Effect of the morphology of Nickel Oxide on the Catalytic Activity for CO Oxidation”  
 Inaugural International Conferences on Molecular & Functional Catalysis(ICMF-1) Singapore, 2010.7.11-7.15
- A-23) T. Ishida, N. Kawakita, T. Akita, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 “Deposition of Gold Clusters onto Porous Coordination Polymers by Solid Grinding” PREPA10, Belgium, 2010.7.11-15
- A-24) S. Shimada, T. Takei, T. Akita, S. Takeda, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 “Influence of the preparation methods for Pt/CeO<sub>2</sub> and Au/CeO<sub>2</sub> catalysts in CO Oxidation”  
 PREPA10, Belgium, 2010.7.11-15
- A-25) R. Nakagawa, H. Yoshida (Tokyo Metropolitan University)  
 “Effect of Au ions on Phase transitions of PEO in confined space formed by Amphiphilic di-block copolymer”  
 21<sup>st</sup> IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, Tsukuba, 2010.7.31-8.6
- A-26) J. Huang, T. Takei, H. Ohashi, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 “An optimum size of gold for CO oxidation over Au/CeO<sub>2</sub> at room temperature”  
 Faraday Discussion 152:Gold, Cardiff University, UK, 2011.07.04-06
- A-27) R. Takamura, T. Ishida, T. Takei, T. Akita, M. Haruta (Tokyo Metropolitan

- University)  
 "Selective Synthesis of Secondary Amines by N-alkylation of Primary Amines with Alcohols over Gold Catalysts."  
 Faraday Discussion 152: Gold, Cardiff University, UK, 2011.7.4-7.6
- A-28) Y. Yu, T. Ishida, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 "Deposition of Au<sub>11</sub> Clusters on ZrO<sub>2</sub> by Oxygen Plasma Irradiation"  
 Faraday Discussion 152: Gold, Cardiff University, UK, 2011.7.4-7.6
- A-29) J. Yamada, T. Ishida, T. Takei, R. Yuge, T. Yoshitake, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 "Deposition of Pd-Au Nanoparticles on Carbon Nanohorn and Their Catalytic Activity for Glucose Oxidation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Synthesis"  
 Faraday Discussion 152: Gold, Cardiff University, UK, 2011.7.4-7.6
- A-30) S. Nomoto, T. Takei, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 "GOLD NANO-PARTICLES SUPPORTED ON COBALT OXIDE FOR GAS PHASE HYDROFORMYLATION OF PROPYLENE"  
 Colloids and Materials 2011, Amsterdam, The Netherlands, 2011. 5.8-5.11,
- A-31) Y. Onuma, T. Ishida, T. Akita, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 "Preparation of palladium nanoparticles embedded in porous conjugated polymers for the selective hydrogenation of nitrostyrene"  
 Colloid & Materials 2011, Amsterdam, The Netherlands, 2011. 5.8-5.11
- A-32) N. Karashima, T. Takei, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 "Cobalt-based metal catalysts for the partial hydrogenation of benzene to cyclohexene"  
 Colloid & Materials 2011, Amsterdam, The Netherlands, 2011. 5.8-5.11
- A-33) T. Takei, N. Fujita, T. Akita, T. Honma, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 "Size and support effect in the complete oxidation of ethylene over supported Pt catalysts", PT223, EuropaCatX, Glasgow, 2011.8.29-9.2
- A-34) N. Iguchi, T. Takei, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 "Synthesis of acetaldehyde and acetic acid by the gas phase oxidation of ethanol over gold and vanadia catalysts"  
 ISOP03, EuropaCatX, Glasgow, 2011.8.29-9.2
- A-35) A. Taketoshi, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 "Aerobic Oxidation of Sulfides to Sulfoxides over Au/MnOx Catalysts"  
 Catalysis for Fine Chemicals, Nara, 2011.12.4-12.8
- A-36) S. Oe, A. Taketoshi, M. Haruta (Tokyo Metropolitan University)  
 "Liquid Phase Ammoxidation of Styrene to Benzamide over Manganese Oxides"  
 Catalysis for Fine Chemicals, Nara, 2011.12.4-12.8
- B-1) 前田泰、奥村光隆、坪田年、春田正毅、香山正憲  
 STM study of electronic structure of Au nanoparticles on TiO<sub>2</sub> surfaces  
 6th International Symposium on Atomic Level Characterizations, 金沢, 2007.10.30
- B-2) 秋田知樹、田中孝治、香山正憲、春田正毅  
 TEM and HAADF-STEM study on the structure of Au particles on TiO<sub>2</sub>  
 6th International Symposium on Atomic Level Characterizations, 金沢, 2007.10.30
- B-3) 秋田知樹、田中孝治、香山正憲、春田正毅  
 TEM and STEM study of the Au nano-particles supported on metal oxides  
 2007 MRS Fall Meeting, Boston, USA, 2007.11.28
- B-4) T. Akita, S. Tanaka, K. Tanaka, M. Haruta, M. Kohyama  
 STEM study of Au nano-particles supported on metal oxides  
 The 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC-1), Nagoya, 2008.6.29
- B-5) T. Akita, S. Tanaka, K. Tanaka, M. Kohyama, M. Haruta

- TEM and STEM observation of Au nano-particles supported on metal oxides  
ICC-14 Pre-symposium, Kyoto, 2008.7.10
- B-6) H. Sakurai, M. Kiuchi  
Adsorptive desulfurization over gold nanoparticles deposited on metal oxides:  
Selective adsorption of dibenzothiophenes and regeneration by heating  
The 14th International Congress on Catalysis, Seoul, Korea, 2008.7.14.
- B-7) T. Akita, S. Tanaka, K. Tanaka, M. Kohyama, M. Haruta  
STEM observation of Structure changes of Au nano-particle on CeO<sub>2</sub>  
The 5<sup>th</sup> International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Tokyo,  
2008.11.12
- B-8) Y. Maeda, M. Haruta, M. Kohyama  
STM study of Au/TiO<sub>2</sub> model catalysts  
The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Waseda  
Univ, Tokyo 2008.11.12
- B-9) T. Akita, S. Tanaka, K. Tanaka, M. Kohyama, M. Haruta  
TEM and HAADF-STEM observation of Au-CeO<sub>2</sub> interface  
Gold 2009, the 5th international conference on gold science, technology and its  
applications, University of Heidelberg, Germany, 2009.7.27
- B-10) M. Kohyama, S. Tanaka, T. Akita and K. Okazaki  
First-principles calculations of the atomic and electronic structures of Au/TiO<sub>2</sub>  
interfaces,  
Gold 2009, the 5th international conference on gold science, technology and its  
applications, University of Heidelberg, Germany, 2009.7.27.
- B-11) M. Kohyama, S. Tanaka, T. Akita and K. Okazaki  
First-principles study of the atomic and electronic structures of Au/TiO<sub>2</sub>(110)  
interfaces,  
日本MRS 第19回学術シンポジウム、横浜、2009.12.7.
- B-12) Y. Maeda, M. Kohyama  
STM and KFM studies of Au/TiO<sub>2</sub> model catalysts  
17th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, 2009.12.10
- B-13) T. Takeuchi, A. Fujita, K. Yoshikuni, H. Sakurai, M. Kiuchi  
Computational Studies of Dibenzothiophene Derivatives Adsorption on Au Small  
Clusters  
7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New  
Materials and Devices '09, Maui, Hawaii, USA 2009.12.10.
- B-14) T. Akita, S. Tanaka, K. Tanaka, M. Kohyama, M. Haruta  
In-situ TEM observation of structure changes of Pt particle on CeO<sub>2</sub> by exposing  
gases  
The 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical  
Calculations, Nagoya, 2010.6.25
- B-15) M. Kohyama, H.-Q. Shi, S. Tanaka, T. Akita and K. Okazaki  
Structure, Stability and Catalytic Activity of Au/TiO<sub>2</sub> Systems: Ab Initio  
Calculations of Au-Bulk/TiO<sub>2</sub> and Au-Rod/TiO<sub>2</sub> Interfaces,  
13<sup>th</sup> International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in  
Materials (ib2010), Shima, Mie, 2010.6.29
- B-16) Y. Maeda, M. Kohyama, "STM study of electronic structure of Au-particle/TiO<sub>2</sub>  
interface", International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in  
Materials, Shima, Mie, 2010.07.01
- B-17) T. Akita, S. Tanaka, M. Kohyama, M. Haruta  
Analytical TEM observation of the structure of Au nano-particles on ZrO<sub>2</sub>  
The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & The  
Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis, Sapporo, 2010.7.19
- B-18) Y. Iizuka



- Chemical environment of Ag inversely supported on fine Au powder  
 The 1st International Symposium on Advanced Nanostructured Materials for Clean Energy ANMCE 2011, AIST Kansai, March 8-10, 2011.
- C-1) K. Shibuya, T. Okazawa, Y. Hoshino, T. Nishimura and Y. Kido: “Energy Loss of Medium Energy He Ions Passing through Single Layers of Carbon and Oxygen”, (The 25th Int. Conf. on *Photonic, Electronic and Atomic Collisions*, Freiburg, Germany, July 25-31, 2007).
- C-2) T. Nishimura, T. Sato, T. Kokita and Y. Kido: “Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) Structure Studied by Medium Energy Ion Scattering “ (The 6th Int. Symposium on *Atomic Level Characterizations of New Materials and Devices*, Kanazawa, Japan, October 28 – November 2, 2007).
- C-3) T. Okazawa, A. Iwamoto, Y. Kitsudo, M. Kohyama and Y. Kido: “Electronic Properties of Au Nano-particles on NiO(001) and NiO(111) “, (MRS 2007 Fall Meeting, Boston, USA, November 26-30, 2007).
- C-4) K. Mitsuhashi, A. Iwamoto, Y. Kitsudo, H. Matsumoto, A. Visikovskiy, T. Akita, Y. Kido: “Au Nano-clusters on HOPG and Oxides Supports Analyzed by High-Resolution Medium Energy Ion Scattering and Photoelectron Spectroscopy” (The 5-th Int. Workshop on *High-resolution Depth Profiling*, HRDP-5, Kyoto, Japan, November 15 -19, 2009).
- C-5) T. Kogita, M. Kohyama, and Y. Kido: “Structure and dynamics of the NiAl(110) surface studied by high-resolution ion scattering combined with density functional calculations” (The 5-th Int. Workshop on *High-resolution Depth Profiling*, HRDP-5, Kyoto, Japan, November 15 -19, 2009).
- C-6) K. Mitsuhashi, H. Okumura, A. Visikovskiy, and Y. Kido: “A Reaction Path for CO Oxidation on TiO<sub>2</sub>(110) and Au/TiO<sub>2</sub>(110) “ (MRS Fall Meeting, Boston, USA, November 29 - December 3, 2010)
- C-7) K. Mitsuhashi, H. Okumura, A. Visikovskiy and Y. Kido, “Hydrogen Detection by Medium Energy N<sup>+</sup> and Ne<sup>+</sup> Impacts” The 6-th Int. Workshop on “High-resolution Depth Profiling”, (Paris, France, June 29, 2011)
- D-1) I. Nakamura and T. Fujitani (AIST), Reaction Properties of O<sub>3</sub> and CO on the Au Single Crystals, ICC14 Pre-Symposium, Kyoto, 2008. 07.09.
- D-2) T. Fujitani, A. Takahashi, and I. Nakamura (AIST), Reaction Properties of O<sub>3</sub> and CO over gold surface, AVS 55<sup>th</sup> International Symposium, Boston, 2008.10.21.
- D-3) T. Fujitani and I. Nakamura (AIST), An essential role of water in low temperature CO oxidation on Au/TiO<sub>2</sub>, 28<sup>th</sup> European Conference on Surface Science, Wrocław (Poland), 2011.8.29.
- D-4) I. Nakamura, A. Takahashi, and T. Fujitani (AIST), Hydrogen dissociation over the TiO<sub>2</sub>/Au(111) surface, 28<sup>th</sup> European Conference on Surface Science, Wrocław (Poland), 2011.8.29.
- E-1) M. Okumura, DFT calculations for the Heterojunction Effect Between Metal Clusters and the Stabilizer Molecules, Pacificchem, 2010, Hawaii, 12月 18日
- F-1) N. Morita, H. Yan, N. Toshima  
 Formation of Au-Ag Nanoparticles by an Extraordinary Way  
 12<sup>th</sup> International Symposium on MacroMolecular Complexes (MMC-12, Fukuoka-Japan)  
 Fukuoka International Congress Center, 2007. 8. 28.
- F-2) Naoki Toshima, Shiho Tokonami, Nobuyasu Morita, Kanako Takasaki  
 Novel Synthesis, Structure, and Oxidation Catalysis of Ag/Au Bimetallic Nanoparticles  
 Gold 2009 The 5<sup>th</sup> International Conference on Gold Science, Technology and Its Applications, University of Heidelberg, Germany, 2009. 7. 27.
- F-3) Yasuo Iizuka, Takumi Miura, Naoki Toshima, Nobuyasu Morita, Tomoki Akita  
 Adsorption of Au/Ag Colloid Particles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Support Accompanied by Removal of

PVP

Gold 2009 The 5<sup>th</sup> International Conference on Gold Science, Technology and Its Applications, University of Heidelberg, Germany, 2009. 7. 27.

- F-4) Y. Shiraishi, M. Hashimura, T. Ishizu, N. Toshima  
Syntheses of Poly(cyclodextrin)-Stabilized Metal nanoparticles and Their Quenching Abilities of Active Oxygen Species  
15<sup>th</sup> International Cyclodextrin Symposium, Wien, 2010.5.11.
- F-5) H. Zhang, N. Morita, K. Takasaki, M. Haba, S. Tokonami, N. Toshima  
Preparation, Structure and Catalytic Activities and Ag/Au Bimetallic Nanoparticles  
The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Dec. 18, 2010.
- F-6) Y. Okamoto, T. Yoshimoto, H. Naohara, N. Toshima  
Preparation of Bimetallic Nanoparticles as Electrocatalysts for Polymer Electrode Fuel Cells  
The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Dec. 18, 2010.
- F-7) Y. Shiraishi, M. Nakao, N. Toshima  
Syntheses of Poly( $\gamma$ -cycloextrin)-Stabilized AuPt Bimetallic Nanoparticles with a Core-shell Structure and Their Quenching Abilities of Reactive Oxygen Species  
The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Dec. 18. 2010.
- F-8) Y. Shiraishi, S. Yoshioka, N. Toshima  
Synthesis and Function of Cucurbituril-Protected Pt Nanowires  
ICMAT2011 (International Conference of Materials for Advanced Technologies 2011) Suntec, Singapore, Jun 26 – July 1, 2011.
- F-9) N. Toshima, H. Zhang, T. Watanabe, M. Okumura, M. Haruta,  
Pd/Au Bimetallic Cluster Catalysts with a Crown Jewel Structure: Proposal of a New Concept for Catalyst Design,  
International Workshop on Green Innovation, 12<sup>th</sup> and 9<sup>th</sup> Joint Symposium of Institutes at Tokyo University of Science Yamaguchi, March 12, 2012.
- G-1) H. Tsunoyama (Hokkaido U), N. Ichikuni (Chiba U), H. Sakurai (IMS), T. Tsukuda (Hokkaido U)  
On the Origin of Size-specific Catalytic Activity of PVP-stabilized Gold Clusters for Aerobic Oxidation Reactions in Water  
ISSPIC 14, Valladolid, Spain, 2008/9/15-19
- H-1) 亀井優太郎・七分勇勝・小西克明 (北大院地球環境)、Acid-induced nuclearity alteration in diphosphine-protected ultrasmall gold clusters、第5回大環状化合物および超分子化学国際会議 (ISMSC 2010)、奈良、2010年6月6日-10日
- H-2) 鈴木快・七分勇勝・小西克明 (北大院地球環境)、Reactions on the inorganic surface of organic-modified gold nanoclusters、第5回大環状化合物および超分子化学国際会議 (ISMSC 2010)、奈良、2010年6月6日-10日
- H-3) 亀井優太郎・七分勇勝・小西克明 (北大院地球環境)、An approach for luminescent guest-sensing modules、PACIFICHEM 2010、ホノルル、2010年12月15日-20日
- I-1) Yonezu, K., Yokoyama, T., Imai, A, Watanabe, K.  
Experimental Investigation of the Hydrothermal Geochemistry of Gold Deposition Associated with Aluminosilicate: The Formation Process of Epithermal Gold Deposit  
GoldSchmidt Conference 2008, Vancouver, Canada
- I-2) M. Tokunaga  
One-Pot Synthesis of Indoles and Aniline Derivatives from Nitroarenes under Hydrogenation Condition with Supported Gold  
The 4th International Symposium on Chemistry of Concerto Catalysis, Sapporo,

2009. 8. 28
- I-3) M. Tokunaga, A. Hamasaki, X. Liu, Y. Yamane, S. Haraguchi  
High Performances of Gold Nano-particles Supported on Cobalt Oxide (Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)  
as an Alternative Catalyst for Homogeneous Cobalt Carbonyls  
The 4th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry, Bangkok,  
Thailand, 2009. 11. 30
- I-4) A. Hamasaki, X. Liu, Y. Yamane, S. Haraguchi, M. Tokunaga  
Oxide Supported Gold Nano-particle Catalysts for Organic Synthesis  
CRC international Symposium on "Innovation Driven by Catalysis-past, present  
and future", Sapporo, 2009. 12. 8
- I-5) X. Liu, Y. Yamane, A. Hamasaki, M. Tokunaga  
Intermolecular Hydroaminomethylation of Olefins and Intramolecular  
Carbonylation-Cyclization of 2-Isopropylanilines over Nanoparticles Gold  
Deposited on Tricobalt Tetraoxide for the Synthesis of Amines and Amides  
International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2009, Seoul, Korea,  
2009. 12. 16
- I-6) A. Hamasaki, T. Norio, H. Ohasi, T. Yokoyama, S. M. Tokunaga  
PdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyzed formylation reaction of aryl iodides: cooperative effect of  
palladium nanoparticles and cobalt oxide support  
The 2011 International Symposium on Molecular Systems, Global COE for young  
researchers, Fukuoka, 2009. 5. 10.
- I-7) Hamasaki, A, Haraguchi, S, Muto, A, Yamane, Y, Liu, X, Tokunaga, M  
Carbonylation Reactions Catalyzed by Cobalt Carbonyl-like Species Generated  
from Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
The 2010 Global COE International Symposium for Future Molecular Systems,  
Fukuoka, 2010. 6. 13
- I-8) X. Liu, M. Tokunaga  
Highly Controllable Fischer-Tropsch Synthesis by in situ formed 1-olefines  
6 th International Conference on Environmental Catalysis, Beijing, 2010. 9. 14.
- I-9) A. Hamasaki, X. Liu, S. Haraguchi, Y. Yamane, M. Tokunaga  
Carbonylation reactions catalyzed by cobalt oxide supported gold nanoparticles  
under syngas atmosphere  
Pacifichem 2010, Hawaii, 2010. 12. 19
- I-10) Y. Yamane; X. Liu; A. Hamasaki; T. Ishida; M. Haruta; T. Yokoyama; M. Tokunaga  
Supported gold nanoparticles-catalyzed one-pot synthesis of indoles and aniline  
derivatives from nitroarenes under hydrogenation condition.  
Pacifichem 2010, Hawaii, 2010. 12. 19
- I-11) T. Ishida, Y. Yasutake, T. Norio, A. Hamasaki, T. Akita, H. Ohashi, M. Tokunaga  
Pd/Co Integrated Heterogeneous Catalysts for Formylation of Aryl Iodides  
The Seventh International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-7), Kobe,  
2011. 10. 10.
- I-12) H. Ohashi, Y. Kobayashi, Y. Okaue, T. Yokoyama  
197Mossbauer study on adsorption of Au(III) complex anions on titania and their  
photo-reduction to Au(0)  
IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (ICAS2011), Kyoto,  
2011.5.23.
- I-13) T. Ishida, Y. Yasutake, T. Norio, A. Hamasaki, T. Akita, H. Ohashi, M. Tokunaga  
Pd/Co Integrated Heterogeneous Catalysts for Formylation of Aryl Iodides  
The Seventh International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-7), Kobe,  
Japan, 2011.10.10.
- I-14) A. Hamasaki, A. Muto, S. Haraguchi, X. Liu, T. Ishida, M. Tokunaga  
In situ Generation of Cobalt Carbonyl-like Active Species from Gold Nanoparticles

Deposited

on Cobalt Oxide under Syngas Atmosphere

1st International Symposium on Molecular Activation, Hyogo, Japan, 2011.11.9.

J-1) Y. Iizuka (KIT), T. Miura (KIT), N. Toshima(TUSY), N. Morita, T. Akita(AIST)

Adsorption of AuAg colloid particles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support accompanied by removal of PVP

GOLD 2009, The 5th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications, Heidelberg, Germany, 2009. 7. 26-29

#### (4)知財出願

##### ①国内出願 (21 件)

- A-1) 貴金属微粒子担持固体高分子材料, その調製方法および触媒  
石田玉青, 春田正毅, 榎山梨沙  
公立大学法人首都大学東京, 2007. 3. 27出願, 特願2007-082287
- A-2) 金微粒子を担体に分散・固定する方法, これにより得られた金微粒子担持担体および触媒  
ならびに着色剤  
春田正毅, 石田玉青, 奥田一平, 黒田杏子, 木下直人, 末永隼也, 山口祐介  
公立大学法人首都大学東京, 2007. 4. 13出願, 特願2007-106198
- A-3) 金微粒子を担体に分散・固定化する方法およびそれにより得られる材料  
春田正毅, 石田玉青, 木下直人, 黒田杏子, 大勝裕子  
公立大学法人首都大学東京, 2008. 3. 17出願, 特願2008-067090
- A-4) 金微粒子の分散・固定化方法およびそれにより得られる材料  
大橋弘範, 春田正毅, 武井孝, 石田玉青  
公立大学法人首都大学東京, 2008. 3. 31出願, 特願2008-091587
- A-5) 複合化触媒担持体及びその製造方法  
渡部泰佳\*, 小林由佳\*, 中山鶴雄\*, 武井孝, 春田正毅 \*NBC株式会社  
NBC株式会社, 公立大学法人首都大学東京, 2008. 6. 27 出願, 特願2008-169381
- A-6) 高活性触媒およびその製造方法  
武井孝, 末永隼也, 桑野嘉市郎, 大橋弘範, 石田玉青, 春田正毅  
公立大学法人首都大学東京, 2008. 7. 10出願, 特願2008-179978
- A-7) プロピレンオキサイドの製造方法  
春田 正毅, 黄 家輝, 武井 孝, 秋田 知樹\* \*産総研  
公立大学法人首都大学東京, 2009. 3. 13 出願, 特願2009-61683
- B-1) 液相用吸着脱硫剤、櫻井宏昭、木内正人、独立行政法人産業技術総合研究所、2008/3/10  
出願、特願 2008-058882 (国優見なし取下)
- B-2) 液相用吸着脱硫剤、櫻井宏昭、木内正人、独立行政法人産業技術総合研究所、2010/9/9  
PCT→JP 移行、特願 2010-502787
- B-3) 金ヒドロキソ陰イオン錯体溶液及び金ナノ粒子担持体の製造方法、櫻井宏昭、竹内孝  
江、古賀健司、木内正人、独立行政法人産業技術総合研究所、2011/4/19 出願、  
特願 2011-093132
- D-1) 金属酸化物上の均一にサイズ制御された金ナノクラスター及びその製造方法並びにそれを用いた触媒  
藤谷忠博, 中村功, 高橋厚  
独立行政法人産業技術総合研究所, 2009. 4. 17 出願, 特願 2009-100722
- G-1) 触媒作用を有する金担持微粒子, その製造方法及びそれを用いた酸化方法  
青島貞人, 金岡鍾局, 矢木直人, 福山由希子, 櫻井英博, 佃達哉, 角山寛規  
国立大学法人大阪大学, 大学共同利用機関法人自然科学研究機構, 丸善石油化学株式

会社

2006.11.10 出願, 特願 2006-305048

- G-2) メソポーラスシリカ担持金クラスターとこれを用いる触媒およびこれの製造方法  
佃達哉, 劉永梅, 角山寛規  
国立大学法人北海道大学, 2009.3.26 出願, 特願 2009-076972.
- H-1) Au13 クラスタおよび金クラスタの製造方法  
小西克明, 七分勇勝  
国立大学法人北海道大学, 2009. 3. 25 出願 特開 2010-222333
- I-1) カルボニル化合物の製造方法及びこれに用いられる遷移金属錯体  
徳永信, 中村麻美, 宇都宮賢  
国立大学法人九州大学, 三菱化学株式会社, 2007. 2. 27 出願, 特開 2008-208090
- I-2) 不均一系触媒及びオレフィン系不飽和化合物の誘導体の製造方法, 並びにアルデヒドの製造方法  
徳永信, 劉小浩, 宇都宮賢, 田中善幸  
国立大学法人九州大学, 三菱化学株式会社, 2008. 9. 11 出願, 特願 2008-061928
- I-3) カルボニル化合物の製造方法  
徳永信, 中村麻美, 宇都宮賢  
国立大学法人九州大学, 三菱化学株式会社, 2008. 7. 17 出願, 特願 2008-186363
- I-4) オレフィン系不飽和化合物の変換反応に用いられる不均一系触媒, 及び, オレフィン系不飽和化合物の誘導体の製造方法, 並びに, アルデヒドの製造方法  
徳永信, 劉小浩, 濱崎昭行, 宇都宮賢, 田中善幸  
国立大学法人九州大学, 三菱化学株式会社, 2009. 2. 27 出願, 特願 2009-045524
- I-5) パラジウム水酸化物担持固体触媒及びその製造方法, 並びに縮合環化合物の製造方法  
石田玉青, 角田亮介, 張振中, 濱崎昭行, 徳永信  
国立大学法人九州大学, 2012. 3. 7 出願, 特願 2012-050706
- J-1) 金超微粒子担持金属硫化物の製造方法  
飯塚泰雄, 三浦拓巳  
国立大学法人京都工芸繊維大学, 2008. 8. 8 出願, 特願 2008-205303
- J-2) シクロオレフィンの製造方法およびそれに用いる選択的水素化触媒  
飯塚泰雄, 玉井敏雄, 林利生, 奥田一平, 春田正毅  
国立大学法人京都工芸繊維大学, 公立大学法人首都大学東京, 2009. 2. 19 出願, 特願 2009-36389

## ②海外出願 (2件)

- B-1) 液相用吸着脱硫剤,  
櫻井宏昭, 木内正人  
独立行政法人産業技術総合研究所  
2009/3/5 出願、PCT/JP2009/054189 (RU, JP 移行済)
- B-2) 液相用吸着脱硫剤,  
櫻井宏昭, 木内正人  
独立行政法人産業技術総合研究所  
2010/10/8 移行、RU2010141558(ロシア特許審査請求中)

## (5)受賞・報道等

### ① 受賞

- A-1) 春田 正毅, 第 62 回日本化学会賞「金ナノ粒子の新しい触媒作用」, 平成 21 年度日本化学会, 2010. 3. 27

- A-2) 春田 正毅, The Spiers Memorial Award 「金の化学及び金の触媒作用という新しい分野の創出に対する卓越した貢献」, Royal Society of Chemistry (RSC, 英国王立化学協会), 2011.7
- C-1) A. Visikovskiy, H. Matsumoto, K. Mitsuhashi, T. Nakada, T. Akita and Y. Kido:  
“Study of the Size Dependent Electronic d-band Behavior of Gold Nano-clusters  
Asian School-Conference on “*Physics and Technology of Nano-structured Materials*” (Vladivostok, August 21 - 28, 2011) Young Scientist Award
- F-1) 白石幸英, 吉岡靖治, 坂下雄一, 岡本泰明, 戸嶋直樹, 2010 年日本化学会西日本大会ポスター賞 「ククルビツリル保護白金ナノワイヤーの合成と電気化学特性」 2010 年日本化学会西日本大会, 2010 年 11 月 7 日.
- G-1) 根岸雄一, PCCP Prize, Royal Society of Chemistry, 2007.2. 26.
- G-2) 根岸雄一, 第 57 回日本化学会進歩賞, 2008.3
- G-3) 角山寛規, 平成 21 年度分子科学会優秀講演賞 「ポリマー保護金クラスターにおける魔法数の発見」, 分子科学会, 2009. 9. 24
- G-4) 佃 達也, 第 27 回学術賞 「金クラスターの精密合成とサイズ特異的機能」, 平成 21 年度日本化学会, 2010. 3. 27
- I-1) 徳永 信, 九州大学研究・産学官連携活動表彰 2008
- I-2) 徳永 信, 九州大学研究・産学官連携活動表彰 2009. 5. 11

## ② マスコミ(新聞・TV等)報道

- A-1) 2007 年 3 月 23 日付け「化学工業日報」1 面  
タイトル「PO1 段合成 実用めど, 触媒改良, 選択性 90%超」
- F-1) 2011 年 10 月 24 日プレスリリース (JST および山口東京理科大学)  
「少ない金原子を用いた新しい高活性触媒を開発 -触媒設計に新概念を提供し、グリーンケミストリーの発展にはずみ-」
- 掲載紙:
- 1) 10月24日 化学工業日報 「金原子利用し新型触媒 金属ナノ粒子の頂点に配置 山口東京理科大 グルコン酸効率合成」
  - 2) 10月24日 日刊工業 「金属ナノ粒子 触媒活性3倍に向上 山口東京理科大 低環境負荷合成に道」
  - 3) 10月31日 日経産業新聞 「酸化反応能力3倍 山口東京理大など ナノ粒子触媒開発」
  - 4) 11月11日 宇部時報 「触媒設計に新概念提案 クラウン・ジュエル 戸嶋教授(山口東理大)らが開発」
  - 5) 11月11日 科学新聞 「低コストで高活性 新型の金原子触媒 山口東京理科大グループが開発」
  - 6) 10月24日 日経プレスリリース 「JSTと山口東京理科大学、金原子の使用量を節約できる新しい高活性触媒を開発」
  - 7) 10月28日 マイナビニュース 「山口東京理科大、従来の3倍もの能力を持つ「Crown Jewel 触媒」を開発」
  - 8) 11月7日 ナノテクジャパン トピックス 「金原子の使用量を節約できる新しい高活性触媒を開発～触媒設計に新概念. グリーンケミストリーの発展にはずみ～」
- I-1) 2008 年 9 月 1 日付け「化学工業日報」1 面  
タイトル「エステル加水分解, 不可逆型の反応実現」

## ③その他

- A-1) 春田正毅, Academia Europaea (欧州学士院) 会員, 2009. 7
- A-2) 春田正毅, Cardiff University, Honorary Visiting Professor, 2009. 11. 1-2014. 10. 31
- A-3) 春田正毅, 英国王立化学協会フェロー (Fellow of the Royal Society of Chemistry) , 2011.7

## (6)成果展開事例

### ①実用化に向けての展開

- A-1) 株式会社日本触媒と共同研究契約  
「金被覆微粒子の開発」  
平成19年4月1日～20年3月14日
- A-2) NBC株式会社との共同研究契約  
「環境浄化用触媒フィルターの開発」  
平成19年5月1日～22年4月30日
- A-3) 扶桑化学工業株式会社と共同研究契約  
「金ナノ粒子触媒を用いたD-グルコースの酸化によるグルコン酸の製法の実用化検討」  
平成19年11月1日～20年10月31日
- A-4) 株式会社カネカから研究委託  
「金ナノ粒子触媒の産業界への応用」  
平成20年12月～
- A-5) 田中貴金属工業株式会社と共同研究契約  
「VOC(揮発性有機化合物)ガス浄化用Auナノ触媒の開発」  
平成21年4月1日～22年3月31日
- A-6) 株式会社資生堂と成果有体物提供契約  
「金ナノ粒子担持微粉末の調製」  
平成20年8月～12月
- A-7) 田中貴金属工業株式会社と成果有体物提供契約  
「金ナノ粒子担持金属ハニカムの調製」  
平成20年8月～21年7月
- A-8) 理研計器株式会社と成果有体物提供契約  
「金ナノ粒子担持カーボンブラック」  
平成21年1月～6月
- I-1) 成果として出てきた特願2008-061928、特願2009-045524について三菱化学との共同研究を展開中。
- I-2) 民間企業からの問い合わせ(4件)や共同研究(2件)の実施を行っている。
- I-3) JST「ALCA」事業に採択され、現在実施中「固体金属触媒による高効率ファインケミカル合成プロセスの開発」研究代表者:石田玉青(H23～24)
- I-4) JST「ALCA」事業に採択され、現在実施中「水の分離コスト削減を目指したエステルを不可逆型加水分解」研究代表者:徳永信(H23～24)
- I-5) 宇部興産と共同研究契約、研究代表者:徳永 信(H23～24)

## §7 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

- 1) 2008A SPring-8 成果公開優先利用枠課題  
課題番号 2008A1003 (申請番号:7628)  
実験課題名: 異種物質との接合を利用した金クラスター触媒の機能設計  
”Catalyst design of gold clusters through junction effect with metal oxides, carbon, and polymers”
- 2) 2008B SPring-8 成果公開優先利用枠課題  
課題番号 2008B1003 (申請番号:9238)  
実験課題名: 異種物質との接合を利用した金クラスター触媒の機能設計  
”Catalyst design of gold clusters through junction effect with metal oxides, carbon, and polymers”
- 3) 2009A SPring-8 成果公開優先利用枠課題

課題番号 2009A1018 (申請番号:10928)

実験課題名: 異種物質との接合を利用した金クラスター触媒の機能設計

”Catalyst design of gold clusters through junction effect with metal oxides, carbon, and polymers”

4) 2009A SPring-8 重点産業利用課題

課題番号 2009A1818 (申請番号: 11572)

実験課題名: CO酸化活性に及ぼす金ナノ粒子触媒調製条件のin situ XAFS測定による研究

"Investigation of preparation conditions of gold nanoparticles catalysts for CO oxidation by in situ XAFS measurement"

5) 2009B SPring-8 成果公開優先利用枠課題

課題番号 2009B1007 (申請番号:12526)[採択]

実験課題名: 異種物質との接合を利用した金クラスター触媒の機能設計

”Catalyst design of gold clusters through junction effect with metal oxides, carbon, and polymers”

6) 2009B SPring-8 重点産業利用課題

課題番号 2009B1864 (申請番号: 13236)[採択]

実験課題名: プロピレンの選択酸化活性を持つ金クラスター触媒の in-situ XAFS 測定

"In situ XAFS measurement of gold cluster catalysts with high activity for propylene selective oxidation "

7) 京都大学原子炉実験所 平成21年度共同利用研究

採択番号 2156 (採択区分: 共同通常)

課題名: 新規金触媒調製法によって担持された金のメスバウアー分光法による状態分析

8) 2010B SPring-8 成果公開優先利用枠課題

課題番号 2010B1006 (受理番号: 15693)

実験課題名: 異種物質との接合を利用した金クラスター触媒の機能設計

”Catalyst design of gold clusters through junction effect with metal oxides, carbon, and polymers”

| 年月日           | 名称  | 場所           | 参加人数     | 概要  |
|---------------|---|--------------|----------|---|
| H19. 3. 19-20 | 分子科学研究会<br>「ナノクラスター・ナノ粒子科学の深化-物性, 反応性, 構造とダイナミクス」 | 分子科学研究所      | 約 35     | クラスターの基礎から応用まで幅広い分野で活躍する研究者が一同に会して, 今後の発展に向けて議論 |
| H20. 3. 19    | 九大理学府 AS・FR 院生企画シンポジウム「金触媒の展望」                    | 九州大学 箱崎キャンパス | 約 40     | 固体触媒および均一系触媒における「金」触媒の現状と将来展望について討論             |
| H20. 12. 19   | 触媒学会コンピューター利用研究会                                  | 大阪大学         | 15       | 計算化学による触媒設計の展開に関する講演会を実施                        |
| H21. 7. 29    | 第3回: 産総研・立命館大ジョイントセミナー                            | エポック立命 21    | 30       | 金微粒子の構造と反応関連                                    |
| H22. 7. 16    | 第4回: 産総研・立命館大ジョイントセミナー                            | エポック立命 21    | 30       | 金微粒子の構造と反応関連                                    |
| H24. 9. 5-9.8 | 第6回 金の科学、技術とその応用に                                 | 京王プラザホテル 東京  | 400 (予定) | 研究成果発表  |



|  |                     |  |  |  |
|--|---------------------|--|--|--|
|  | 関する国際会議<br>GOLD2012 |  |  |  |
|--|---------------------|--|--|--|

## § 8 結び

直径2 nm、原子数300個の関所を越えて、金ナノ粒子から金クラスターへと研究の焦点を転換したことは、勝算があつてのことではなかったが、これまでの研究の単なる延長から脱して新しい挑戦をすることが何より大切であると自分に言い聞かせてきた。その結果、金をクラスターにするとナノ粒子とは違った触媒特性が得られることが、気相および液相反応で数例見つかった。最近になって、特定の原子数からなる金クラスターが特異的な官能基選択性をもつことを見出し、触媒作用における原子数1個のレベルでの **size specificity** と言う概念を提唱できそうである。まさに、滑り込みセーフの感があるが、**担持した金属クラスターの触媒作用**という新しい研究領域のドアを開けたことは幸運であった。

一方、金ナノ粒子の触媒作用発現のメカニズムについては、研究の最終年である 2011 年に世界の学界で大きな流れの変化が起きた。金の 2 原子層、金クラスターの量子サイズ効果、金のカチオン、**接合界面周縁部** (研究代表者) が触媒活性の由来とする説があつたが、接合界面周縁部説を支持する論文が世界的大家から続々と発表され、雪崩を打ったように他の説が埋もれることになった。これは、CRESTでの5年間の地道な研究が基となって、複雑なメカニズムでありながら、世界の研究者に浸透して行ったからであろう。

本研究では、専門分野の異なる 11 の研究グループが、研究代表者の旗振りの下、共同して研究を進める体制が発足時からビルトインされ、一つの研究としても完結していた。そういう意味では、他の研究チームとの共同研究がそれほど必要なかったが、それでも構造解析のチームおよび多孔性材料のチームとの共同研究を研究当初から積極的に進めた。目に見える形での成果には繋がらなかったが、我々のチームとして多くのことを学ぶ良い機会と成った。ここに記して、尾嶋正治教授、稲垣伸二博士に感謝の意を表したい。また、領域総括の新海征治先生および JST の関係者の皆様には大変お世話になり、有難く感謝申し上げます。



2007年10月 第3回CREST金触媒全体会議(平泉にて:中尊寺金色堂で有名な平泉は2011年世界遺産に登録されました)



2010年9月の研究会合にて、左より 石田(現九大准教授)、徳永(九大教授)、春田(首都大教授)、劉(現上海高等研究院教授:博士研究員として研究に参加した劉小浩博士は、2010年10月1日付けで中国科学院、上海高等研究院の正教授として転出した。)