

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：21601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04774

研究課題名(和文) 三元素ハイブリッド機能触媒を基盤とした高効率酸化変換の開発

研究課題名(英文) Development of High-Efficiency Oxidative Transformations Based on Trinuclear Compisite Catalysts

研究代表者

田邊 真 (Tanabe, Makoto)

福島県立医科大学・公私立大学の部局等・教授

研究者番号：80376962

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、安価で酸化還元活性な「銅(卑金属)」を軸として「貴金属」と「典型金属」で構成される多元素クラスター触媒の開発である。紫外可視分光光度計を用いて、芳香族ニトロ化合物の還元反応を簡便に追跡実験をおこなうことができる。三元素サブナノ触媒Pt<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub>Cu<sub>16</sub>は、二元素触媒Pt<sub>12</sub>Sn<sub>16</sub>、Pt<sub>12</sub>Sn<sub>16</sub>、単元素触媒Pt<sub>28</sub>、Cu<sub>280x</sub>、Sn<sub>280x</sub>と比較して、最も短い時間で還元反応が進行した。最高活性を示した三元素触媒は、原料のニトロ化合物を再添加してもほぼ同じ短時間で原料が95%以上の転化率で触媒反応が進行し、5回の繰り返し利用が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義として、複数元素で構成される多元素ハイブリッド触媒は各元素の特長が色濃く示されるため、その特徴を活用した触媒ナノ粒子の設計指針を見出したことである。最近、5種以上の元素が混在するハイエントロピー合金ナノ粒子は、合成時の熱的安定性が触媒活性を低下させること、各元素の役割がほとんど理解できないこと、類似した元素で構成された合金粒子の特性を効率的に活かさないことなど、本研究で対象とする多元素ハイブリッド触媒とは、その特異性が異なる。貴金属、卑金属、典型金属の異なる化学的性質をもつ元素をランダムに混在させたサブナノ粒子の触媒設計を確立した研究成果は、社会的意義にも意味がある。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to develop a multinuclear cluster catalyst composed of "precious metals" and "typical metals," with "copper (a base metal)" as the core, which is inexpensive and redox-active. Using a UV-Vis spectrophotometer, the reduction reaction of aromatic nitro compounds can be easily tracked. The trinuclear subnano catalyst Pt<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub>Cu<sub>16</sub> progressed the reduction reaction in the shortest time compared to the dinuclear catalysts Pt<sub>12</sub>Sn<sub>16</sub> and Pt<sub>12</sub>Sn<sub>16</sub>, as well as the mononuclear catalysts Pt<sub>28</sub>, Cu<sub>280x</sub>, and Sn<sub>280x</sub>. The trinuclear catalyst, which exhibited the highest activity, achieved over 95% conversion of the nitro compound feedstock in almost the same short time when the feedstock was re-added, and its reuse was confirmed for five cycles.

研究分野：触媒化学

キーワード：ナノ粒子 還元反応 合金 デンドリマー 銅

### 1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の構築には、低環境負荷である化学工業プロセスの開発・運用が要求されている。安価な天然ガス、オイルの主成分である炭化水素から工業中間生成物を直接合成する触媒開発は魅力的である。近年のグリーンケミストリー概念から、有機溶剤を使用せずに酸素分子のみで酸化反応を達成できる触媒開発が注目されるが、依然として厳しい反応条件を要するため、反応率及び選択率が停滞していることが問題視される。これを解決する手段として、複数の金属で構成された合金ナノ触媒が大きな期待を集めるが、各金属の結晶相が異なる合金ナノ粒子(2-10 nm)は相分離を起こしやすく(既存領域)、合金効果が十分に発揮されない。この合金特性を活用した触媒開発には、原子数が精密に制御された1-2 nmサイズのサブナノ粒子が最も適している(図1)。本研究では、 dendrimer を鋳型として粒子サイズおよび原子組成比の制御が達成された三元素ハイブリッド粒子の触媒活性を酸化変換及び還元変換のモデル反応を用いて評価する。

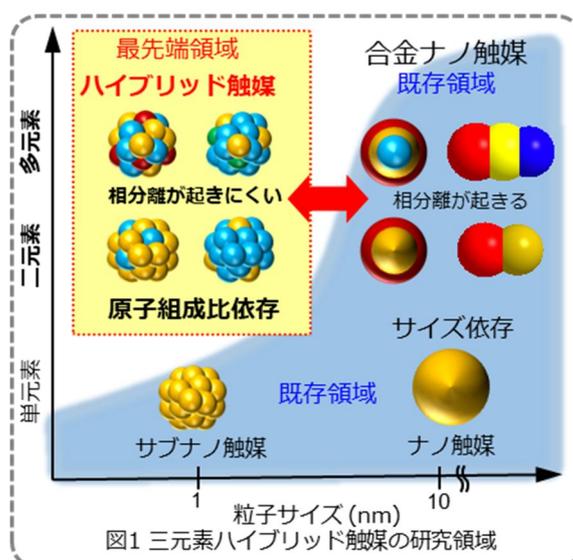


図1 三元素ハイブリッド触媒の研究領域

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、安価で酸化還元活性な「銅(卑金属)」を軸として「貴金属」と「典型金属」で構成される三元素ハイブリッド触媒の開発である。従来、貴金属 Pt や Pd などの単元素触媒は水素分子のホモリシス開裂を通じてオレフィンへの水素化が優位となる(図2)。これに対して、多元素ハイブリッド触媒は各元素の電気陰性度が異なるため、「ヘテロリシス開裂の活性化機構」が優先し、極性ニトロ基-NO<sub>2</sub>に水素原子を効率的かつ選択的に付加させることが期待できる。また、酸素親和性が高い典型金属は、担体であるシリカ SiO<sub>2</sub>との安定な結合形成により触媒耐久性が向上する。このようにして、多元素ハイブリッド触媒触媒を構成する各元素の特性を活かして、温和な条件下で高効率・高選択率を実現する還元触媒を開発する。これには、多元素ハイブリッド触媒触媒に生じる幾何構造や電荷偏在を探索し、還元雰囲気下で触媒活性が向上する合金効果と極小効果の要因をよく考察することが重要となる。

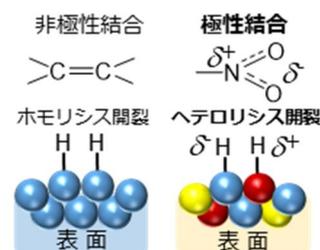


図2 水素分子の活性化

### 3. 研究の方法

多元素ハイブリッド触媒 Pt<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub>Cu<sub>16</sub>、Pt<sub>12</sub>Sn<sub>16</sub>、Pt<sub>12</sub>Cu<sub>16</sub>、および、それを構成する単元素触媒 Pt<sub>28</sub>、Cu<sub>28</sub>O<sub>x</sub>、Sn<sub>28</sub>O<sub>x</sub> には、p 共役樹状高分子フェニルアゾメチン dendrimer (DPA) を鋳型として合成した。DPA dendrimer に対して、4 当量の PtBr<sub>4</sub>、8 当量の SnBr<sub>2</sub>、16 当量の CuBr<sub>2</sub> を段階的に加えて、DPA dendrimer の階層構造に応じた 3 種の等吸収点 (354.5、362.5、353.5 nm) を観測した。この結果により、段階的な集積構造をもつ DPA dendrimer 錯体 (PtBr<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SnBr<sub>2</sub>)<sub>8</sub>(CuBr<sub>2</sub>)<sub>16</sub>@DPA を生成した(図3)。

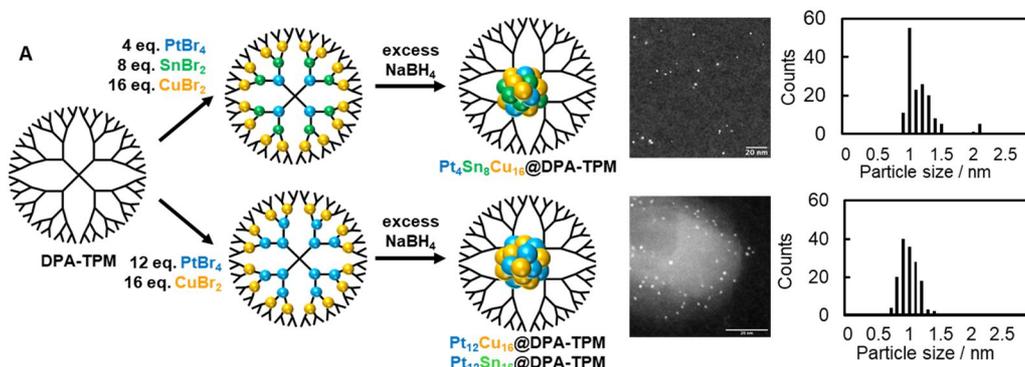


図3 三元素触媒 Pt<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub>Cu<sub>16</sub>@DPA、二元素触媒 Pt<sub>12</sub>Cu<sub>16</sub>@DPA、Pt<sub>12</sub>Sn<sub>16</sub>@DPA の合成スキームと HAADF-STEM 像

この dendritic 錯体を過剰量の  $\text{NaBH}_4$  を加えて還元すると、 dendritic 錯体内で三元素サブナノ粒子  $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{16}$  が形成され、即座にシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) に担持させることで不均一系触媒  $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{16}/\text{SiO}_2$  を調製した。シリカへの担持後、有機溶媒の洗浄により鑄型として利用した DPA dendritic 錯体を取り除いた。多元素サブナノ粒子  $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{16}$  の高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) の観察結果、粒子の平均粒径は  $1.1 \pm 0.3$  nm であった。また、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) による元素分析の結果、各粒子に Cu、Pt、Sn の元素が混在していることを明らかにした。同様な手法を用いて、二元素触媒  $\text{Pt}_{12}\text{Sn}_{16}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Pt}_{12}\text{Cu}_{16}/\text{SiO}_2$  を合成し、HAADF-STEM と EDS 測定から 1 nm 程度の粒子サイズと合金化を確認した。見積担持量 0.5wt% で調製した三元素触媒および二元素触媒の誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) による結果、各元素が理論値と近い分析値を示したことを確認した (表 1)。

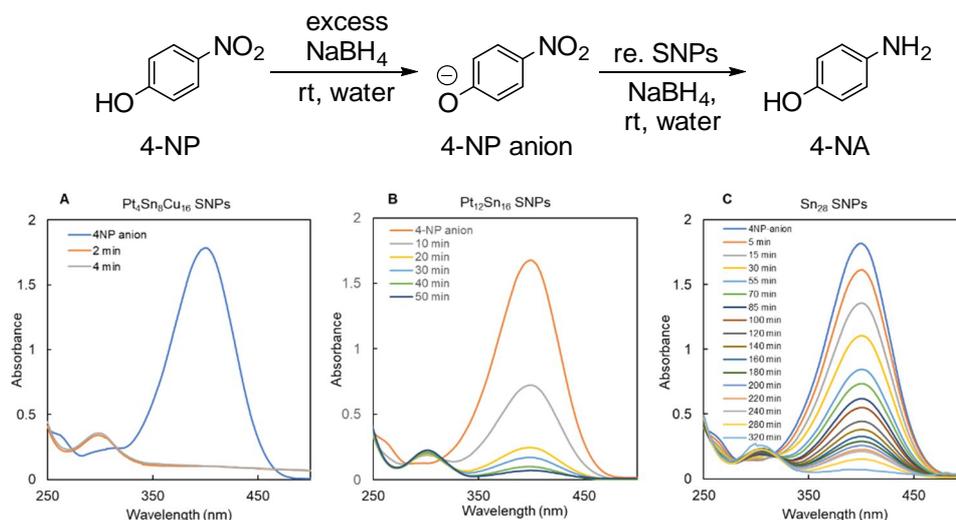
**表 1**  $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{16}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}_{12}\text{Cu}_{16}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}_{12}\text{Sn}_{16}/\text{SiO}_2$ , and  $\text{Pt}_{28}/\text{SiO}_2$  (見積担持量 0.5wt%) の ICP-AES 分析結果

SNPs on $\text{SiO}_2$	Pt / wt%		Cu / wt%		Sn / wt%	
	Calcd.	Exp.	Calcd.	Exp.	Calcd.	Exp.
0.5 wt% $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{16}$	0.14	0.093	0.17	0.16	0.19	0.22
0.5 wt% $\text{Pt}_{12}\text{Cu}_{16}$	0.35	0.27	0.15	0.13		
0.5 wt% $\text{Pt}_{12}\text{Sn}_{16}$	0.28	0.23			0.22	0.30
0.5 wt% $\text{Pt}_{28}$	0.50	0.43				

#### 4. 研究成果

##### (1) 極性官能基の還元反応を用いた多元素サブナノ粒子の活性評価

還元反応における触媒性能を評価するために、過剰量の  $\text{NaBH}_4$  存在下で 4-ニトロフェノール (4-NP) を 4-アミノフェノール (4-AP) に触媒的に還元するモデル反応を採用した。4-NP は毒性の高い化合物として知られるが、還元生成物である 4-AP は、顔料や医薬品の合成、特に、パラセタモール (アセトアミノフェン) の合成における重要な中間体において幅広い用途が知られている。具体的な手法として、脱気した水を溶媒として紫外可視分光光度計 (UV-vis) を用いて、芳香族ニトロ化合物の還元反応を簡便に追跡できる。4-NP に対して 0.02 mol% の  $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{16}/\text{SiO}_2$  触媒を加えてニトロ基の還元反応を検討すると、2 分以内で 4-AP アニオン化合物 ( $\text{NaBH}_4$  の作用により 4-NP のフェノール性水酸基の H が脱離する) に相当する吸収ピークの減少 (400 nm) と 4-NP の吸収ピークの増大 (300 nm) が観測された (図 4A)。同様な反応条件で  $\text{Pt}_{12}\text{Sn}_{16}/\text{SiO}_2$  触媒と  $\text{Sn}_{28}/\text{SiO}_2$  触媒を用いた還元反応は、4-AP のピーク減少までに約 50 分、約 320 分を必要とした (図 4B、4C)。同様にして、UV-Vis スペクトルで追跡した反応速度の比較から、三元素サブナノ触媒  $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{16}/\text{SiO}_2$  は、二元素触媒  $\text{Pt}_{12}\text{Sn}_{16}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Pt}_{12}\text{Cu}_{16}/\text{SiO}_2$ 、単元素触媒  $\text{Pt}_{28}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cu}_{28}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Sn}_{28}\text{O}_x/\text{SiO}_2$  と比較して、最も短い時間で還元反応が進行した。



**図 4** A: 三元素触媒  $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{16}/\text{SiO}_2$ 、B: 二元素触媒  $\text{Pt}_{12}\text{Sn}_{16}/\text{SiO}_2$ 、C: 単元素触媒  $\text{Sn}_{28}/\text{SiO}_2$  による 4-NP 還元反応の追跡実験

これらの還元反応における 4-AP の濃度減少  $C_t/C_0$  値を反応時間でプロットすると、指数関数的に減少することが確認された (図 5A)。そこで、その対数である  $\ln(C_t/C_0)$  値と反応時間との関係は比例関係を与えたので、4-AP の濃度に対して擬一次反応で進行することが確認された。その結果、単元素触媒 ( $\text{Sn}_{28}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Pt}_{28}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cu}_{28}/\text{SiO}_2$ )、二元素触媒 ( $\text{Pt}_{12}\text{Sn}_{16}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Pt}_{12}\text{Cu}_{16}/\text{SiO}_2$ )、三元素触媒 ( $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{16}/\text{SiO}_2$ ) の順で反応速度が向上することが分かった。しかし、

Pt<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub>Cu<sub>16</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒はその還元反応が著しく速くデータ数が少ないため  $\ln(C_t/C_0)$  との関係性を見出すことができなかった。そこで、4-AP 濃度に対して触媒量を 1/1000 倍に減らした 0.02 mol% の触媒量で追跡実験を検討したところ、同様な擬一次反応で進行することを確認した (図 5B)。同様な触媒量で検討した二元素触媒 Pt<sub>12</sub>Sn<sub>16</sub>/SiO<sub>2</sub> の結果と比較すると、三元素触媒 Pt<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub>Cu<sub>16</sub>/SiO<sub>2</sub> は約 2 倍速い反応速度で進行することを明らかにした。ただし、添加する触媒量が少ないため、反応速度に関する実験誤差が反映している可能性も否定できない。また、最高活性を示した三元素 Pt<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub>Cu<sub>16</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いて、繰り返し利用を検討。反応後、基質原料である 4-NP を再添加してもほぼ同じ短時間で原料が 95%以上の転化率で消費し、5 回の繰り返し利用が確認された。

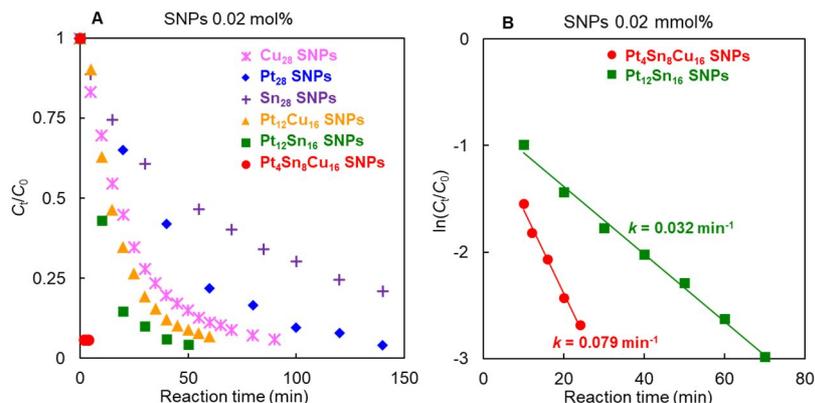


図 5 A: 三元素触媒 (Pt<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub>Cu<sub>12</sub>/SiO<sub>2</sub>)、二元素触媒 (Pt<sub>12</sub>Sn<sub>16</sub>/SiO<sub>2</sub>、Pt<sub>12</sub>Cu<sub>16</sub>/SiO<sub>2</sub>)、単元素触媒 (Pt<sub>28</sub>/SiO<sub>2</sub>、Sn<sub>28</sub>/SiO<sub>2</sub>、Cu<sub>28</sub>/SiO<sub>2</sub>) を用いて、反応時間に対する 4-NP の濃度変化、B: Pt<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub>Cu<sub>12</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒および Pt<sub>12</sub>Sn<sub>16</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒による擬一次反応プロット

### (2) 芳香族炭化水素の酸素酸化反応を用いた多元素サブナノ粒子の活性評価

酸化反応のモデル触媒反応として、酸素分子 (1 atm) を酸化剤とする芳香族炭化水素キサンテンの酸化反応を検討した。反応条件には、高沸点のノナンを溶媒とし、反応基質に対して 2 mol% の触媒量を加えて、100 °C の反応温度で検討した。反応生成物は <sup>1</sup>H NMR スペクトルで分析をおこない、主な酸化生成物はケトン体のキサントンであり、アルコール体のキサントヒドロールはほとんど検出されなかった。これは、炭化水素よりアルコール体が容易に酸化されることと矛盾がない。また、上記の 2 種以外の反応生成物は確認されなかった。キサントンに帰属される <sup>1</sup>H NMR シグナルの強度と原料であるキサンテンのシグナルの強度比を用いて転化率を算出した。白金を含む 4 種の触媒 (Pt<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub>Cu<sub>16</sub>/SiO<sub>2</sub>、Pt<sub>4</sub>Sn<sub>24</sub>/SiO<sub>2</sub>、Pt<sub>12</sub>Cu<sub>24</sub>/SiO<sub>2</sub>、Pt<sub>28</sub>/SiO<sub>2</sub>) を用いて、5、24、72 時間の追跡実験の結果を検討した。酸化反応を検討した 4 種の触媒から三元素サブナノ触媒 Pt<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub>Cu<sub>16</sub>/SiO<sub>2</sub> は、その反応初速度が最も速く、かつ、反応中でも失活が観察されずに、72 時間後に 74% の転化率を与えた (図 6)。その時間変化は還元反応と同様に、基質濃度が指数関数的な変化を与えていると考察される。これに対して、二元素触媒 Pt<sub>12</sub>Sn<sub>16</sub>/SiO<sub>2</sub>、Pt<sub>12</sub>Cu<sub>16</sub>/SiO<sub>2</sub> は、72 時間後に 29%、20% の中程度の転化率を与える程度であった。白金の組成比が少ない二元素触媒 Pt<sub>4</sub>Sn<sub>24</sub>/SiO<sub>2</sub>、Pt<sub>4</sub>Cu<sub>24</sub>/SiO<sub>2</sub> は、更に低い転化率 (10%程度) を与えた。貴金属元素のみで構成される単元素触媒 Pt<sub>28</sub>/SiO<sub>2</sub> は、触媒を含まないコントロール実験とほぼ同様な結果であった (6%以下)。これらの結果をまとめると、炭化水素の酸化反応においても、3 種の元素が混在するアトムハイブリッド触媒が協奏効果を通じて高い触媒活性を示すことを明らかにした。

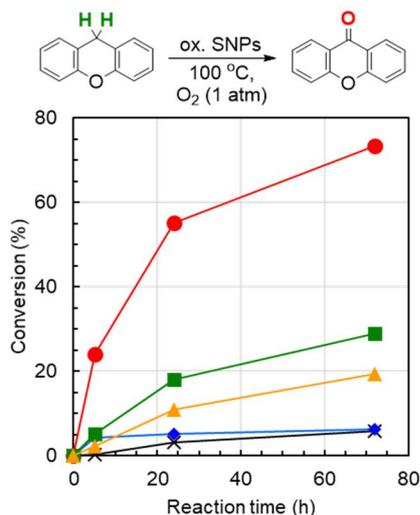


図 6 三元素触媒 (Pt<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub>Cu<sub>12</sub>/SiO<sub>2</sub>: ●)、二元素触媒 (Pt<sub>12</sub>Sn<sub>16</sub>/SiO<sub>2</sub>: ■、Pt<sub>12</sub>Cu<sub>16</sub>/SiO<sub>2</sub>: ▲)、単元素触媒 (Pt<sub>28</sub>/SiO<sub>2</sub>: ◆) を用いて、キサンテン酸化反応の転化率の時間変化プロット

### (3) 高活性を示す三元素サブナノ粒子の電子構造評価

上記の触媒活性評価において、三元素サブナノ触媒 Pt<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub>Cu<sub>12</sub>/SiO<sub>2</sub> は還元反応および酸化反応の触媒条件においても二元素および単元素触媒より高い触媒活性が向上する興味深い成果を与えた。その要因を考察するため、関連する標準試料を含めて X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測

定を検討した (図7)。これまでの成果から、1 nm 程度の粒子サイズをもつサブナノ粒子はそれ自身が高い反応性を持つため、大気中における卑金属サブナノ粒子は酸素分子と反応して酸化物を生成する。大気下における  $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{12}/\text{SiO}_2$  の XANES 測定では、Cu K 端および Sn K 端領域の吸収スペクトルがそれぞれ市販酸化物  $\text{CuO}$  および  $\text{SnO}_2$  のスペクトル形状と類似していた (図7A)。しかし、Pt L3 端領域における  $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{12}/\text{SiO}_2$  の吸収スペクトルでは、 $\text{PtO}_2$  に帰属される特徴的なホワイトラインがほとんど観測されず、サブナノ触媒の Pt が部分的に観測されていると考察される。酸素原子を含めた多元素ハイブリッド触媒  $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{12}\text{O}_x/\text{SiO}_2$  の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) による詳細な構造解析は困難であったが、大気下において三元素サブナノ触媒  $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{12}\text{O}_x/\text{SiO}_2$  は  $\text{CuO}$  および  $\text{SnO}_2$  の組成をもつ酸化物粒子に Pt が分散された状態であると推察される。

一方、不活性ガス雰囲気下で測定した XANES スペクトルは、大気下のスペクトルとは全く異なる結果を与えた。 $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{12}/\text{SiO}_2$  の Cu K 端および Sn K 端領域の吸収スペクトルは、市販酸化物  $\text{CuO}$  および  $\text{SnO}_2$  に相当するホワイトラインの吸収ピークが小さく、むしろ Cu foil および Sn foil のスペクトル形状と類似している。Pt L3 端領域の吸収スペクトルでは、ホワイトラインは全く観測されないことから、酸化物の形成はなく、金属結合を有する合金化が示唆される。Sn K 端領域のスペクトルから観測された吸収ピークはシリカ担体との結合形成が示唆される。大気下での測定と比較すると、不活性ガス雰囲気下での三元素サブナノ触媒  $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{12}\text{O}_x/\text{SiO}_2$  は酸化物でない金属結合を有しており、電気陽性元素である Sn や Cu からのリガンド効果 (電子供与) により白金の電子密度が向上し、二元素および単元素触媒より還元反応の触媒活性が著しく向上したと考察される。

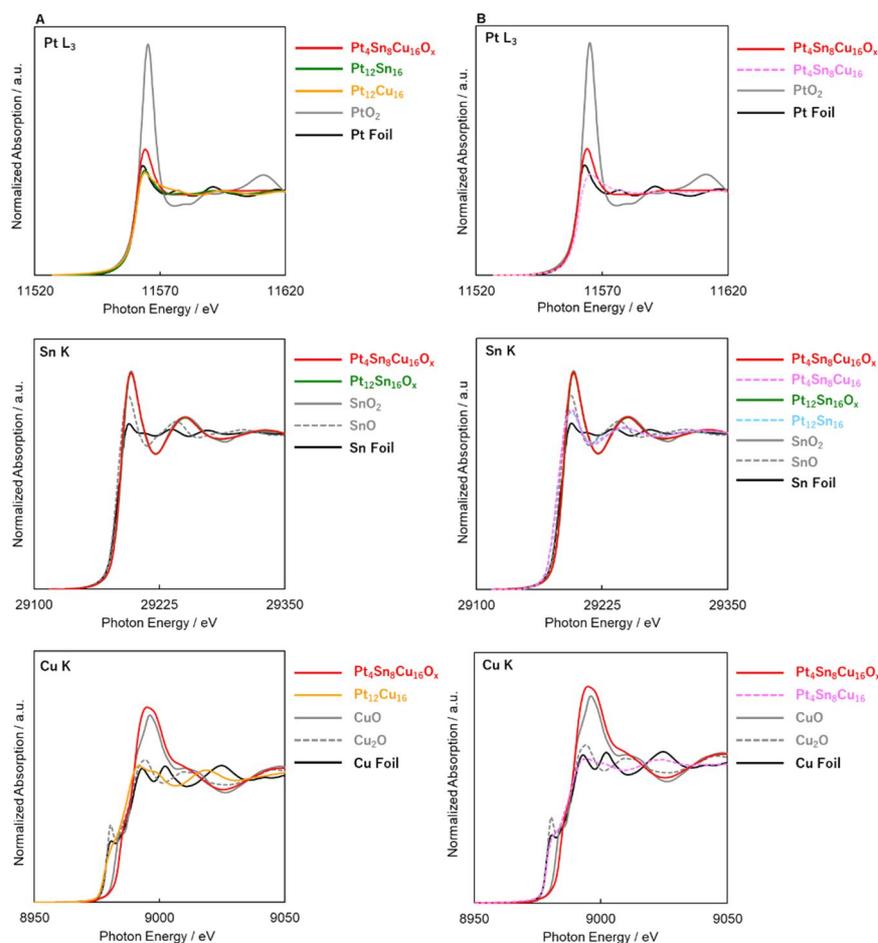


図7 三元素サブナノ触媒  $\text{Pt}_4\text{Sn}_8\text{Cu}_{12}/\text{SiO}_2$  および関連した標準試料を含めた XANES スペクトル、A : 大気下での測定、B : 不活性ガス雰囲気下での測定

本研究を総括すると、複数元素で構成される多元素サブナノ触媒は各元素の特長が色濃く示されるため、その特徴を活用することで新しい触媒ナノ粒子の設計指針を打ち出せる成果を導くことができ。最近、5 種以上の元素が混在するハイエントロピー合金ナノ粒子が注目を集めるが、合成時の熱的安定性が触媒活性を低下させること、各元素の役割がほとんど理解できないこと、類似した金属元素で構成されるため合金粒子の特性を効率的に活かせないことなど、本研究で対象とする多元素サブナノ触媒とは、その特異性および独創性が大きく異なる。特に、本研究では、貴金属、卑金属、典型金属に分類された異なる化学的性質をもつ元素を 1 nm 程度でランダムに混在させることができるため、より優れたサブナノ粒子の戦略的設計を見出せることが大いに期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 6件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 神戸 徹也・田辺 真・葛目 陽義・山元 公寿	4. 巻 80
2. 論文標題 主要族元素を含むサブナノおよびナノ構造体の精密合成と機能	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry	6. 最初と最後の頁 68-71
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Di- and Trinuclear Complexes of Pd(0) and Pt(0) with Bridging Silylene Ligands: Structures with a Coordinatively Unsaturated Metal Center and Their Reactions with Alkynes	4. 巻 41
2. 論文標題 Makoto Tanabe, Yu Nakamura, Taka-aki Niwa, Masaru Sakai, Akira Kaneko, Hiroyuki Toi, Kazuki Okuma, Yoshitaka Tsuchido, Take-aki Koizumi, Kohtaro Osakada, and Tomohito Ide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3301-3312
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.organomet.2c00286	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takane Imaoka, Akiyoshi Kuzume, Makoto Tanabe, Takamasa Tsukamoto, Tetsuya Kambe, Kimihisa Yamamoto	4. 巻 474
2. 論文標題 Atom hybridization of metallic elements: Emergence of subnano metallurgy for the post-nanotechnology	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 21846
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ccr.2022.214826	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 田辺 真	4. 巻 2
2. 論文標題 多元素合金ナノ粒子の合成と触媒への展開	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organometallics News 2 53 2022年5月 (ISSN:2433-2267)	6. 最初と最後の頁 53
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 田辺 真, 山元 公寿	4. 巻 64
2. 論文標題 精密多元素合金サブナノ粒子の合成と触媒への展開	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 66-72
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiromi Koizumi, Makoto Tanabe, Tetsuya Kambe, Takane Imaoka, Wang-Jae Chun, Kimihisa Yamamoto	4. 巻 51
2. 論文標題 Copper-bismuth Binary Oxide Clusters: An Efficient Catalyst for Selective Styrene Bisperoxidation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters 51 ( 3 ) 2022年1月	6. 最初と最後の頁 317 - 320
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210725	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazutaka Sonobe, Makoto Tanabe, Takane Imaoka, Wang-Jae Chun, Kimihisa Yamamoto	4. 巻 27
2. 論文標題 Low-Temperature H2 Reduction of Copper Oxide Subnanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 8452-8456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202100508	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 田辺 真, 山元 公寿	4. 巻 64
2. 論文標題 精密多元素合金サブナノ粒子の合成と触媒への展開	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 66-72
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sonobe Kazutaka, Tanabe Makoto, Imaoka Takane, Chun Wang-Jae, Ida Yumi, Kuzume Akiyoshi, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 7
2. 論文標題 Non-Functionalized Subnanometer Copper Nanoparticles for Low-Temperature Methane Activation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 5802 ~ 5808
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.3c04281	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計18件(うち招待講演 3件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 飯島 隆輔、Huda MIFTAKHUL、田辺 真、山元 公寿
2. 発表標題 貴金属-卑金属-典型金属で構成される三元素サブナノ粒子の酸化触媒反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田辺 真、小坂田 耕太郎
2. 発表標題 ケイ素橋架け多核金属錯体の合成と触媒への応用
3. 学会等名 第26回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2022年~2023年

1. 発表者名 飯島 隆輔、田辺 真、山元 公寿
2. 発表標題 デンドリマーを多元素集積型とするサブナノ粒子の精密合成と高活性酸化触媒の開発
3. 学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2022年~2023年

1. 発表者名 田辺 真
2. 発表標題 反応性金属クラスターの合成と触媒開発へのアプローチ
3. 学会等名 第39回無機・分析化学コロキウム（招待講演）
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 森合達也, 塚本孝政, 田邊 真, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿
2. 発表標題 Niクラスター触媒による温室効果ガス変換反応
3. 学会等名 ナノ学会第20回大会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 田辺 真, 山元 公寿
2. 発表標題 高選択酸化を指向する 多元素サブナノ触媒の創製
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田辺 真, 山元 公寿
2. 発表標題 サブナノ粒子の構造解析に基づく酸素酸化触媒の開発
3. 学会等名 2021年度 ナノ構造触媒研究会講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田辺 真
2. 発表標題 反応性金属クラスターの合成と触媒開発へのアプローチ
3. 学会等名 東北大学-第39回無機・分析化学コロキウム(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田辺 真, 園部 量崇, 山元 公寿
2. 発表標題 酸化銅サブナノ粒子の酸化触媒機能
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会
4. 発表年 2023年~2024年

1. 発表者名 飯島 隆輔, 田辺 真, 山元 公寿
2. 発表標題 銅を軸とする多元素ハイブリッド粒子の触媒機能
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会
4. 発表年 2023年~2024年

1. 発表者名 森合 達也, 塚本 孝政, 田辺 真, 神戸 徹也, 今岡 享稔, 山元 公寿
2. 発表標題 精密ニッケルクラスターを触媒とした温室効果ガス変換反応
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会
4. 発表年 2023年~2024年

1. 発表者名 飯島 隆輔、田辺 真、山元 公寿
2. 発表標題 樹状高分子を鋳型とする三元素サブナノ粒子の高効率変換触媒の開発
3. 学会等名 第13回 CSJ化学フェスタ2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 飯島 隆輔、田辺 真、山元 公寿
2. 発表標題 三元素サブナノ粒子の電子構造と触媒活性
3. 学会等名 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森合 達也、塚本 孝政、田辺 真、神戸 徹也、山元 公寿
2. 発表標題 貨幣金属合金サブナノ触媒によるシクロヘキセン酸化反応
3. 学会等名 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryusuke Iijima, Makoto Tanabe, Kimihisa Yamamoto
2. 発表標題 Precise preparation of subnano alloy particles encapsulated by a dendrimer and their catalytic applications
3. 学会等名 International Symposium for the 80th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takenori Dairaku, Tetsuya Ono, Kentaro Yoshida, Jiro Kondo, Akita Ono, Yoshitomo Kashiwagi, Makoto Tanabe
2. 発表標題 Synthesis of silver nanoparticles using DNA duplex containing cytosine-Ag(I)-cytosine base pairs
3. 学会等名 International Symposium for the 80th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yumi Ida, Kazutaka Sonobe, Makoto Tanabe, Kimihisa Yamamoto
2. 発表標題 Synthesis of silver nanoparticles using DNA duplex containing cytosine-Ag(I)-cytosine base pairs
3. 学会等名 International Symposium for the 80th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Makoto Tanabe, Kazutaka Sonobe, Kimihisa Yamamoto
2. 発表標題 Enhanced Catalytic Performance of Copper Oxide Subnanoparticles
3. 学会等名 Korea-Japan Symposium on Chemistry with AI for Carbon Neutrality (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年～2024年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 田辺 真, 山元 公寿	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 558
3. 書名 金属ナノ粒子、微粒子の合成、調製と最新応用技術	

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 サブナノ粒子包接体とその製造方法	発明者 梁天賜、田辺真、山 元公寿	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-040937	取得年 2022年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------