

金クラスター担持触媒の精密組成制御による 触媒特性評価

増 田 晋 也*

1. はじめに

不均一系触媒は、昨今の持続可能な社会の実現(SDGs)やカーボンニュートラルの達成に向けて欠かせない材料である。不均一系触媒材料の中でも多用される金属触媒に注目すると、単価の高い金属の使用量を低減し、反応で働く金属表面を効率的に利用することを目的としてナノサイズ化された金属微粒子が汎用される。一方で、こうした金属微粒子は単体では安定でなく容易に凝集が進行するため、一般的に固体担体上に担持することで安定化され不均一系触媒材料として用いられる。

金属の微粒子化は触媒性能を飛躍的に向上させる。例えば春田らは、バルクの状態で不活性な金を還元を受けやすい酸化担体上でナノ粒子化することで、顕著なCO酸化触媒能が発現することを発見した⁽¹⁾。この発見を契機として、金触媒のサイズ特異的な触媒能に興味を持たれ、世界中で研究が展開されてきた。筆者の所属する研究室でも、水溶性高分子であるポリビニルピロリドンで安定化された金ナノ粒子のサイズを単分散に作り分け、アルコール酸化反応での触媒特性を評価すると、表面金属原子数で規格化した活性が平均粒径を2 nm以下まで微細化させていくに連れて向上することを見出した⁽²⁾。これらの結果は、微細な金属粒子の活性向上要因が、単純な表面原子割合の増加では説明できないことを示している。

金属ナノ粒子をさらに微細化し、粒径が2 nm以下程度、構成原子数で数百個以下程度になった極微粒子は金属クラスターと呼ばれる。金属クラスターは単純に高い表面原子割合

を持つため触媒能の向上が期待されるが、それに加えて、電子構造が離散化する、特異な幾何・表面構造を持つなど、バルクの金属では見られない特徴を示す。そのため、金属クラスターの触媒特性を理解する上では、高い精度で組成を制御することが求められる。筆者の所属する研究室では、有機配位子で保護することで金クラスターを原子精度で組成制御して合成してきた。一方で、保護配位子は金属クラスターの触媒性能を著しく低減させるため、筆者らは配位子保護金クラスターを固体担体上に担持して焼成し、構成金属原子数を保ったまま配位子を除去する精密触媒調製法を開発した⁽³⁾。しかし、焼成過程での粒子の肥大化を避けるために0.2 wt%以下の低担持量に抑える、高比表面積担体を利用するといった条件が必要であり、得られた裸の金クラスターの触媒反応中での安定性にも課題があった⁽³⁾。

そこで筆者らは、(i)金に対して親和性の高い担体材料を新規合成する、(ii)保護配位子と担体間の相互作用を利用して一部配位子を金クラスターと担体の界面に残存させる、といった手法により、既存触媒よりも高担持量でも金クラスター組成を保持して担持することに成功した⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。これらの触媒を用いて、金が他の貴金属と比較しても温和な条件で高活性を示すアルコール酸化反応をモデルとして、金クラスター組成が触媒特性に与える影響を評価した結果を本稿にて紹介する。

2. 金に対して親和性の高い担体上での活性点構築

(1) Au₂₅ クラスター担持触媒の調製

筆者らは、金に対して親和性の高い担体の合成を目的とし

* 東京大学大学院理学系研究科化学専攻；特任助教(〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1)

Precise Composition Control of Supported Au Cluster Catalyst for Evaluating Catalytic Properties; Shinya Masuda (Catalytic Chemistry Laboratory, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: supported Au cluster catalyst, ligand protected Au cluster, oxidation catalysis, non-covalent ligand-support interaction, size effect, single-atom doping

2024年12月9日受理[doi:10.2320/materia.64.244]

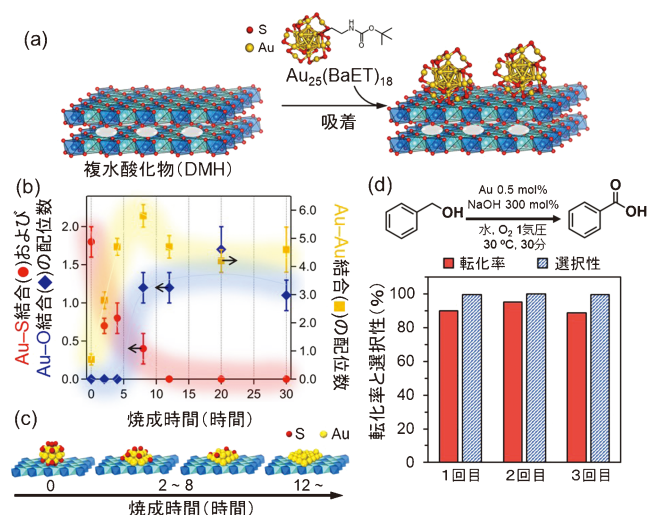


図1 (a) 複水酸化物担持 $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}$ 触媒の調製方法. (b) Au-L₃ 端 XAFS 測定から算出した焼成下での各結合の配位数の時間変化と (c) 金クラスターの推定構造変化. (d) 焼成後触媒によるベンジルアルコール酸化反応での再利用試験. (オンラインカラー)

て、2価と3価の2種の金属水酸化物で構成される複水酸化物担体(Double Metal Hydroxide: DMH)を複数種類合成し、本担体上に担持した $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ (RS^- : チオラート)への低温酸化処理が与える影響を評価した(図1(a)).

2価金属塩として Mg, Ni または Co を、3価金属塩として Al または Ce を 3:1 の組成で溶解した水溶液を塩基性水溶液に滴下して析出沈殿を行うことで6種類の DMH を合成した. そこに、水酸化物担体に吸着する配位子である 2-(Boc-amino)ethanethiolate (BaET) で保護された $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}$ を金量で 1 wt% 担持し、熱処理条件の検討を行った. 得られた $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}$ の純度は、紫外可視吸収分光法(UV-vis)、熱重量測定(TG)および質量分析により評価した.

モデル反応としてベンジルアルコールの酸化反応を行った. 本反応は、配位子で保護されている金クラスターでは進行しないため、熱処理を行った試料の触媒性能によって配位子除去が進行しているかを評価できる. また、温和な条件下でも反応が進行するため、耐久性の影響をできるだけ排除しつつ触媒特性を評価できる反応として優れている. 熱処理時間を12時間に固定し、温度を125°Cから200°Cの間で25°C刻みで検討した結果、Co と Ce から成る DMH(Co_3Ce)上では150°Cの低温焼成後も高い活性が得られた. 一方で、焼成温度を150°Cから上昇させると活性の低下が見られたため、150°Cを最適な熱処理温度とした. $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ クラスターからの配位子脱離は~250°C程度から進行するため、本担体が低温での配位子除去を促進したと推察される. そこで、 $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}/\text{Co}_3\text{Ce}$ の150°Cでの熱処理過程における金クラスターの構造変化を Au-L₃ 端 X線吸収微細構造(XAFS)解析により評価した(図1(b)). 広域 X線吸収微細構造(EXAFS)のカーブフィッティング結果から Au-S 結合の配位数

を見積もると、12時間までの焼成で Au-S 結合の配位数が徐々に減少しており、予想通り配位子脱離が進行していた. 一方で、8時間以上焼成した試料では、Au-S 結合の配位の代わりに Au-O 結合由来の配位が観測された. Au-Au 結合の配位数は、配位子脱離に伴い一度は6程度まで上昇したが、Au-O 結合の配位数増大に伴い、4.5程度まで低下した. この値は30時間の焼成後も保たれており、本熱処理条件において金クラスターが安定状態となっていた. 面心立方構造(fcc)で25核の金が半球構造を取った時の Au-Au 結合の配位数は6~6.5程度であり、二次元構造を取った際の配位数は4.6程度と算出される. すなわち、本端担体上では Au_{25} クラスターの組成が保持されたまま、担体表面上の酸素原子が金に配位することで二次元的な構造を形成したと結論付けた(図1(c)). また、XAFS および X線光電子分光から、本触媒上の金クラスターは主に0価だが正に帯電した状態であった.

本触媒を用いて酸素下、水中でのベンジルアルコール酸化反応を30°Cの温和な条件で行うと、既報触媒と比べて高い触媒活性が得られ、数回の再利用試験で活性低下は見られなかった(図1(d)). 新規合成した Co_3Ce 担体の金に対する高い親和性によって、精密性を維持したまま触媒特性を評価することに成功した⁽⁴⁾.

(2) MAu_{12} ($\text{M} = \text{Au, Ir, Rh, Pt, or Pd}$) クラスター担持触媒の調製と単原子金属ドーピング効果

筆者らの研究室では近年、小西らが報告した $\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2$ クラスター(dppe: 1,2-ジフェニルホスフィンエタン)⁽⁸⁾に対して、構造・構成原子数を維持したまま Ir, Rh, Pt, Pd を単原子ドーピングすることに成功した⁽⁹⁾. そこで $[\text{MAu}_{12}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Au, Ir, Rh, Pt, or Pd}$) を前駆体として、前章の Co_3Ce 複水酸化物担体の安定化効果を利用して MAu_{12} クラスター活性点を構築し、触媒反応における単原子異種金属ドーピング効果を評価した.

Co_3Ce 担体を分散した有機溶媒中に、有機溶媒に溶かした $[\text{MAu}_{12}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]$ を滴下し、蒸発乾固することで金属量で 1 wt% のクラスターを担持した. その後、空気下、175°Cで8時間焼成することで触媒を得た(図2(a)). 前章の結果を参考にして、ベンジルアルコールの酸化反応で高い活性が見られる、可能な限り温和な熱処理条件を最適熱処理条件とした. 収差補正した高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡で金属クラスターの粒径を観察すると、すべてのサンプルで一部 2 nm 以上の粒子が確認されたが、ほとんどのクラスターは 1 nm 前後の粒径で担持されており、平均粒子径は 1.1~1.2 nm であった(図2(b)-(f)). Au-L₃ 端 XAFS において、Au-P 由来の配位は観測されず配位子が脱離したと推察され、前章と同様で Au-O 結合の配位が確認された. Au-Au 結合の配位数は 5.9~7.1 程度で、前駆体 Au_{13} クラスターの持つ配位数 5.5 と比べると少し大きく算出されたが、電子顕微鏡観察の結果と合わせて大部分のクラスターは元のサイズを保持していると結論付けた. 前章の $\text{Au}_{25}/\text{Co}_3\text{Ce}$ と比べる

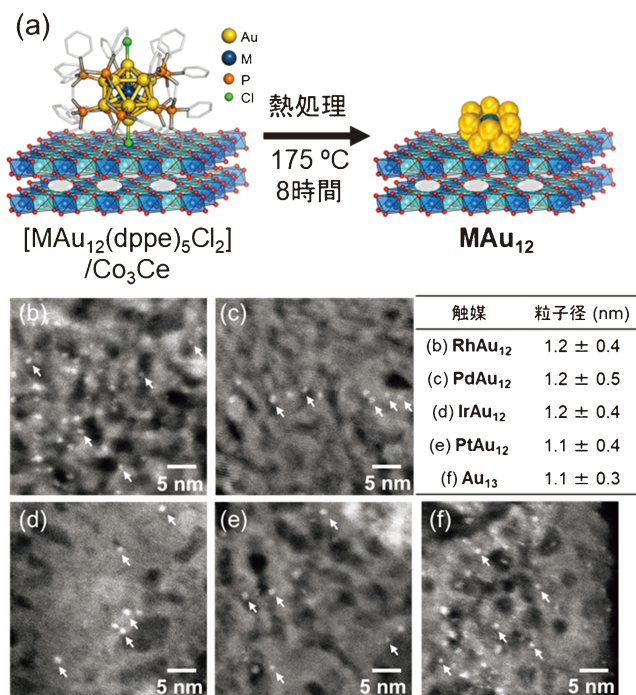


図2 (a) Co₃Ce 複水酸化物担持 MAu₁₂ 触媒の調製方法. (b) RhAu₁₂, (c) PdAu₁₂, (d) IrAu₁₂, (e) PtAu₁₂ および (f) Au₁₃ 触媒の走査透過型顕電子微鏡像. (オンラインカラー)

と、全体的に Au-O 結合の配位数が小さく、X 線光電子分光からドーパントによらず本触媒は 0 価で少し負に帯電していた。そのため、前駆体の配位子によって最終的に形成する活性点の電子性が変化することが明らかとなった。

本触媒を用いて、1 気圧酸素下でのベンジルアルコールの酸化反応での速度定数を比較したところ、Au₁₃ 触媒と比べて Ir, Rh, Pt の単原子ドーピングでは～1.2 倍程度の増加しか見られなかったが、PdAu₁₂ 触媒は 4.4 倍活性が増加した(図 3 (a))。PdAu 合金触媒が Au 単金属触媒よりも触媒性能が高

いことは多くの論文で報告されているが、単原子の Pd ドーピングでも十分に触媒性能を向上させることを見出した。この起源を理解するため、1 気圧酸素下と疑似空気 (79% N₂ + 21% O₂) 下での速度定数を比較すると、MAu₁₂ (M = Au, Ir, Rh, or Pt) 触媒は同等の値を示したが、PdAu₁₂ 触媒では 1 気圧酸素下での速度定数が疑似空気下の 1.7 倍であった。次に、5 種のパラ位置置換ベンジルアルコール (R-C₆H₄CH₂OH; R = MeO, Me, H, Cl, CF₃) を基質とした際の速度定数を PdAu₁₂ と Au₁₃ で比較し、ハメット則を評価した。ハメットプロットでは、どちらの触媒においても負の傾きが得られたため、律速段階において電子欠乏な炭素が遷移状態で形成することを示している(図 3 (b))。PdAu₁₂ の場合は置換基定数が負の場合と正の場合で明確に傾きが変化しており、基質によって反応機構が異なる可能性が示唆された。そこで、PdAu₁₂ を用いて R = H または Cl で 1 気圧酸素下と疑似空気下の速度定数を比較すると、R = H では顕著な差が見られたが、R = Cl では同等の値が得られた。これらの結果から、MAu₁₂ (M = Au, Ir, Rh, or Pt) 上での律速段階は、アルコールからの水素引き抜き段階であり、PdAu₁₂ 上では、(i) 置換基定数が負の場合は MAu₁₂ (M = Au, Ir, Rh, or Pt) と同様の機構で、Pd がアルコールからの水素引き抜きを行い、(ii) 置換基定数が正の場合は PdAu₁₂ 上で活性化された酸素が律速段階でアルコールからの水素引き抜きを行うことで Au₁₃ よりも高い触媒活性が得られたと結論付けた⁽⁵⁾。

3. 保護配位子と担体間の非共有結合性相互作用を利用した活性点構築

(1) 部分的配位子保護 Au₂₅ クラスター：配位子と炭素担体の相互作用による高耐久性

筆者らは以前、独自合成した高比表面積炭素担体に金量で 0.2～1.0 wt% の Au₂₅(SR)₁₈ を吸着させ、真空下 450～500 °C で焼成することで Au₂₅ クラスター担持触媒の合成を報告し

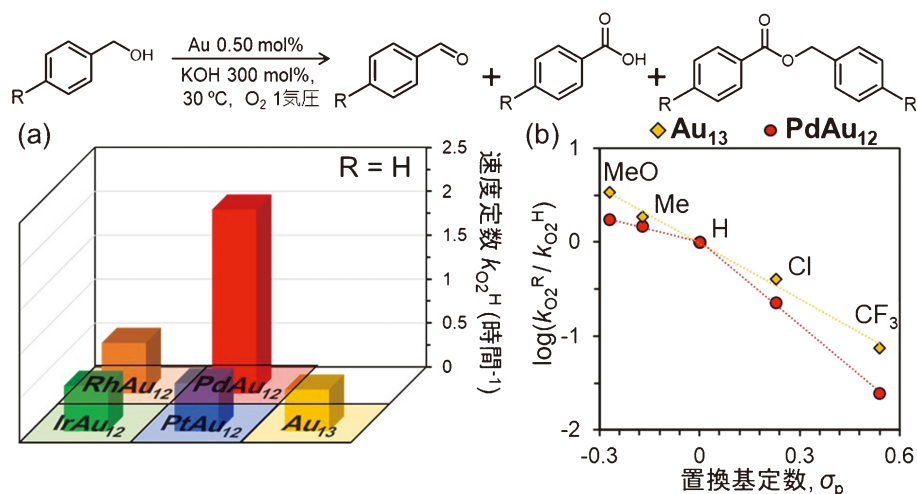


図3 MAu₁₂ 触媒による (a) ベンジルアルコール酸化反応での速度定数比較と (b) Au₁₃ と PdAu₁₂ 触媒でのハメットプロット. (オンラインカラー)

た⁽³⁾。高温下で焼成することで活性が得られるためこの条件が用いられていたが、粉体の $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ から本来 $\sim 300^\circ\text{C}$ 程度で配位子脱離が起こるため、この結果は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と炭素担体の間に強い相互作用が働いていることを示唆している。そこで、3種類の異なる配位子を持つ Au_{25} クラスタ、 $\text{Au}_{25}(\text{SC6})_{18}$, $\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}$, $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ (C6S^- =ヘキサチオラート; C12S^- =ドデカチオラート; $\text{PET}=2$ -フェニルエタニチオラート)を市販の高比表面積炭素担体である CNovel(東洋炭素)に担持し、熱処理過程での配位子脱離挙動を精査した。

3種類のクラスターは既報に従い合成した。得られた $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の組成・純度は、UV-vis, TG および質量分析により評価した。CNovelを分散させたトルエン懸濁液にクラスターを溶解したトルエン溶液を滴下することで吸着させ、濾別することで固体を回収した。回収した固体は真空乾燥ののち、真空中、 450°C で t 時間焼成することで $\text{Au}_{25}(\text{SR})/\text{C}-t$ を得た(図4(a))。既報のカーボン担持 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 系で活性が見られ始めた温度を基にして、熱処理条件を選定した⁽³⁾。

$\text{Au}-\text{L}_3$ 端 XAFS 測定から算出された $\text{Au}-\text{Au}$ 結合および $\text{Au}-\text{S}$ 結合の配位数の時間変化を図4(b), (c)にプロットする。チオラートの種類によらず、 $\text{Au}-\text{S}$ 結合の配位数は8時間まで単調に減少し、8~12時間の間はほとんど保持され、24時間後にはほとんどの配位子が脱離していた。24時間焼成後は、 $\text{SR}=\text{SC6}$, PET では配位子が完全に脱離しており、 $\text{SR}=\text{SC12}$ では少し残存していた。一方で $\text{Au}-\text{Au}$ 結合の配位数は8時間にかけて単調増加し、8~12時間では $\text{Au}-\text{S}$ 結合の配位数と同様にほぼ一定に保たれており、12~24時間の間は再度増加していた。上述の通り、半球構造の Au_{25} の $\text{Au}-\text{Au}$ 結合の配位数は6~6.5程度であり、 $\text{SR}=\text{PET}$, SC12 の時に24時間焼成後に得られた配位数は5.9~6.5だっ

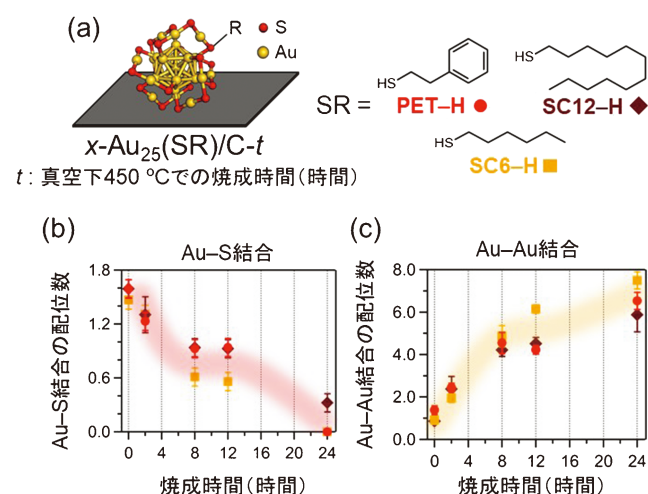


図4 (a) カーボン担持 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の模式図と AuL_3 端 XAFS 測定から算出した焼成過程での (b) $\text{Au}-\text{S}$ および (c) $\text{Au}-\text{Au}$ 結合の配位数の時間変化。(オンラインカラー)

たため、初期の組成がほとんど維持された Au_{25} クラスタが形成したと考えている。一方で、 $\text{SR}=\text{SC6}$ では24時間後の配位数が7を超えていたため、一部凝集が進行したことが示唆される。以上の結果は、配位子-担体間の相互作用の違いによって配位子脱離の速度が少し変化しており ($\text{SC6} > \text{PET} > \text{SC12}$)、それに伴い凝集の進行具合 ($\text{SC6} > \text{PET} > \text{SC12}$) が異なることを示している。

24時間焼成において配位子が完全に脱離しつつ凝集を抑制できた、 $\text{SR}=\text{PET}$ を用いてベンジルアルコールの酸化反応特性を 30°C の温和な条件で評価した(図5(a))。未焼成の触媒は全く活性を示さず、配位子がほとんど残存している $t=2$ もわずかな活性しか示さなかったが、配位子が3分の2程度残存している $t=8, 12$ は $t=24$ には少し劣るが高い触媒活性を示した。XAFS と触媒活性の結果を合わせて考えると、焼成過程において炭素担体と相互作用していない配位子が焼成初期(~ 8 時間)に選択的に脱離したことで高活性が発現したと考えられる。一方で、担体と相互作用した配位子は8~12時間の焼成過程で金クラスターと担体の界面に保たれ、長時間の焼成で徐々に脱離したと考えられる(図5(c))。この残存配位子の影響を調査するため、反応温度 80°C での触媒性能を評価した。 $t=24$ の配位子が完全に脱離した触媒では時間経過に伴い触媒活性が低下したのに対し、 $t=12$ の配位子が残存している触媒は、初期は $t=24$ と同等の活性を有しており、そのまま失活することなく安定した活性を示した(図5(b))。実際に粉末 X 線回折や電子顕微鏡観察で反応前後の $t=12$ と 24 を比較すると、 $t=12$ では凝集が抑制されていたが、 $t=24$ では反応後に顕著な凝集が見られた。すなわち、金クラスターと担体の界面に残存した配位子は、触媒活性を大きく低下させずに金クラスターの耐久性を向上させるため、本手法によって高活性と耐久性を併せ持つ精密金クラスター担持触媒の合成に成功した⁽⁶⁾。

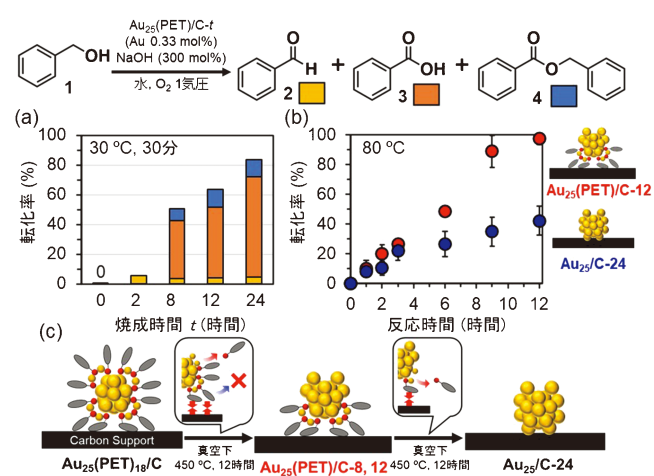


図5 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}/\text{C}$ 触媒の (a) 焼成時間がベンジルアルコール酸化反応活性に与える影響と (b) 残存配位子の有無による耐久性評価。 (c) 配位子脱離の推定メカニズム。(オンラインカラー)

(2) 配位子—担体間静電相互作用による部分的配位子保護金クラスター触媒の組成制御調製

前章で用いた有機配位子と炭素担体の相互作用を利用した触媒合成の拡張の手始めとして、層状複水酸化物(LDH)に注目した。LDHは、層状構造を持つ物質で、例えば $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の骨格を維持したまま Mg^{2+} を一部 Al^{3+} に置換することで層表面が正電荷を帯び、炭酸イオン、硝酸イオン、カルボン酸イオンなどの対アニオンが、電荷補償のため各層の間に共存する。筆者らは、カルボン酸末端を有する p -メルカプト安息香酸(L)で保護された金クラスターとLDHの間に働く静電相互作用を活用して、部分的配位子保護金クラスターの合成を試みた。また、用いる前駆体金クラスターとして、 Au_nL_m ($(n, m) = (25, 18)$ または $(102, 44)$) を用いることで、触媒反応における金クラスターのサイズ効果を評価した。

Au_nL_m ($(n, m) = (25, 18)$ または $(102, 44)$) クラスターは既報に従い合成した⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。得られた配位子保護金クラスターの組成・純度はUV-vis, TG および質量分析により評価した。LDHは硝酸マグネシウムと硝酸アルミニウムを3:1で混合した水溶液を、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムを溶解した水溶液に滴下することで合成した。金クラスターとLDHの複合化は、LDHを合成する際の塩基性水溶液に対して、所定量の Au_nL_m を溶解させてから硝酸マグネシウムと硝酸アルミニウムの混合液を滴下することで、複合体 $x\text{-Au}_n\text{L}_m/\text{LDH}$ (x は金の担持量(wt%))を調製した(図6(a))。作製した複合体を、空気下、225°Cで t 時間焼成することで金触媒 $x\text{-Au}_n\text{L}/\text{LDH}-t$ を得た。熱処理条件は、熱処理後試

料がベンジルアルコールの酸化反応で最高活性を示す条件に設定した。また、比較のため、析出沈殿法で水酸化金を担持後、空気下、225°Cで4時間焼成することで金ナノ粒子担持触媒1-Au/LDH(dp)-4を作製した。

LDH構造の形成は粉末X線回折(PXRD)により確認した。金クラスターを導入したサンプルは、LDH担体と同様の回折パターンを示した。次に、 $x\text{-Au}_n\text{L}_m/\text{LDH}$ のAu-L₃端XAFS測定によって、配位子脱離挙動を調査した(図6(b), (c))。金クラスターサイズ n および担持量 x によらず、Au-S結合の配位数が~8時間にかけて減少し、8-24時間の間ほとんど一定であった。Au-Au結合の配位数も同様に、~8時間にかけて増加し、8-24時間の間ほとんど一定であった。担持量によらず同様の結果が得られたこと、および、得られたAu-Au結合の配位数が、25または102個の金原子を面心立方格子構造で球状に配置したと仮定して算出した配位数よりも小さいことから、およそ原子精度のサイズを保持していると結論付けた。また、前章と同様に配位子が残存しているにも関わらずベンジルアルコール酸化反応において高い触媒活性が得られていたため、金クラスターと担体の界面に存在している配位子が選択的に残存したと考えられる。

本触媒を用いて、バイオマス由来の化合物である5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)の酸化反応における金クラスターのサイズ効果を評価した。HMFの酸化は、主に5-(ヒドロキシメチル)フラン-2-カルボン酸(HMFCA)、5-ホルミル-2-フランカルボン酸(FFCA)への酸化を経て、2,5-フランジカルボン酸(FDCA)へと逐次的に酸化され、最終生成物FDCAはテレフタル酸に代わるバイオプラスチック原料として有用な化合物である。 $x\text{-Au}_{102}\text{L}/\text{LDH}-t$ 触媒(x, t)

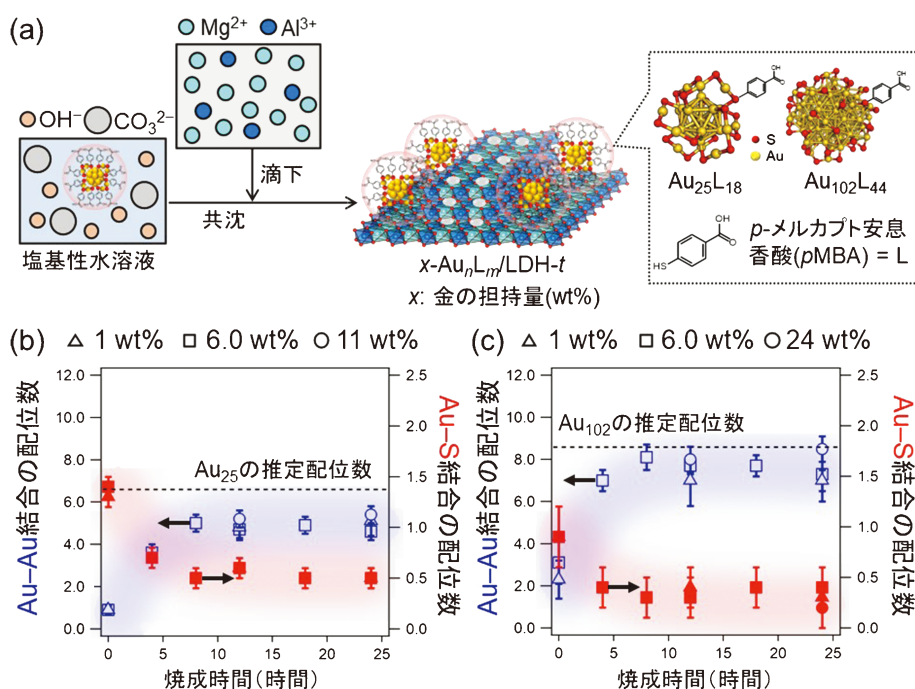
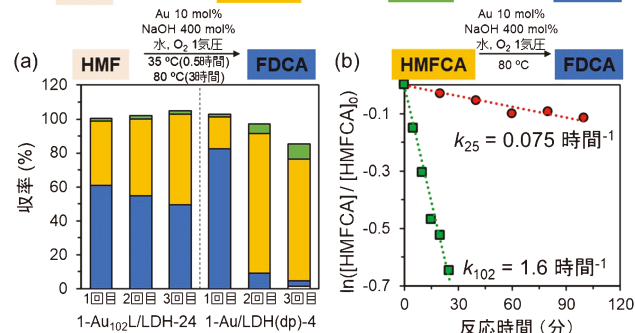


図6 (a) $\text{Au}_n\text{L}_m/\text{LDH}$ ($(n, m) = (25, 18), (102, 44)$) の合成の模式図と Au-L₃ 端 XAFS 測定から算出した焼成過程での (b) $x\text{-Au}_{25}\text{L}_{18}/\text{LDH}$ または (c) $x\text{-Au}_{102}\text{L}_{44}/\text{LDH}$ の Au-S および Au-Au 結合の配位数の時間変化。(オンラインカラー)



= (1, 24), (6, 24), (24, 12))を用いて再利用試験を行うと、わずかな活性低下は見られたが、担持量によらず数回再利用することが可能であった(図 7(a))。一方で、汎用的な析出沈殿法で金ナノ粒子を担持した触媒では、再利用するにつれて触媒活性が著しく低下した。この結果から、残存配位子によって金クラスターの耐久性が向上しており、サイズ効果を評価する上で十分な耐久性を有していると判断した。そこで、HMF 酸化反応の律速段階である HMFCa の酸化反応における速度定数を比較すると、1-Au₁₀₂L/LDH-24 が 1-Au₂₅L/LDH-24 よりも 22 倍高活性を示した(図 7(b))。この原因として、サイズが増大することによる酸化ポテンシャルの低下⁽¹²⁾や電子親和力の増加⁽¹³⁾が反応活性に影響を与えたと考えられる。金属粒子の微細化は高活性化につながると考えられることが多いが、反応によっては極度の微細化が大きな活性低下を引き起こすことを見出した⁽⁷⁾。

金属クラスターは組成に応じてその物理化学特性が大きく変調するため、その触媒特性も大きく変化する。本稿では原子精度での組成制御が可能な配位子保護金クラスターを前駆体として不均一系触媒を調製し、触媒反応における金クラスター組成の影響を評価した。金クラスターは高い触媒活性を示す魅力的な材料だが、実際に触媒反応に用いる上では安定性が低いことが課題となる。本稿で紹介した配位子の選択的残存による担体への固定化は、一般的な金と担体の弱い親和

本研究は学術研究助成基金助成金(研究活動スタート支援・若手研究), 田中貴金属研究助成の支援を受けて実施した。また, 実験の遂行に多大なご助力をいただいた東京大学大学院理学系研究科の佃達哉教授並びに共同研究者各位に謝意を表する。また, 本稿を執筆する機会を下さった関係者各位に深く謝意を表する。

- (1) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada: *Chem. Lett.*, **16**(1987), 405–408.
- (2) H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai and T. Tsukuda: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(2009), 7086–7093.
- (3) S. Xie, H. Tsunoyama, W. Kurashige, Y. Negishi and T. Tsukuda: *ACS Catal.*, **2**(2012), 1519–1523.
- (4) S. Masuda, S. Takano, S. Yamazoe and T. Tsukuda: *Nanoscale*, **14**(2022), 3031–3039.
- (5) K. Sakamoto, S. Masuda, S. Takano and T. Tsukuda: *ACS Catal.*, **13**(2023), 3263–3271.
- (6) S. Masuda and T. Tsukuda: *ACS Catal.*, **13**(2023), 16179–16187.
- (7) S. Masuda, H. Hirai, P. Zhao, S. Takano, M. Ehara and T. Tsukuda: *ACS Catal.*, **14**(2024), 17123–17131.
- (8) Y. Shichibu and K. Konishi: *Small*, **6**(2010), 1216–1220.
- (9) H. Hirai, S. Takano, T. Nakashima, T. Iwasa, T. Taketsugu and T. Tsukuda: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **61**(2022), e202207290.
- (10) F. Bertorelle, I. Russier-Antoine, C. Comby-Zerbino, F. Chiroi, P. Dugourd, P.-F. Brevet and R. Antoine: *ACS Omega*, **3**(2018), 15636–15642.
- (11) Nonappa, T. Lahtinen, J. S. Haataja, T.-R. Tero, H. Häkkinen and O. Ikkala: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**(2016), 16035–16038.
- (12) K. Kwak, V. D. Thanthirige, K. Pyo, D. Lee and G. Ramakrishna: *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**(2017), 4898–4905.
- (13) K. J. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky and R. E. Smalley: *J. Chem. Phys.*, **96**(1992), 3319–3329.



★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

2020年 3月 大阪大学大学院工学研究科博士課程修了
博士(工学)取得

2020年 4月 大阪大学大学院工学研究科学術振興会特別研究員(PD)

2020年 4月- 現職

専門分野：触媒化学，材料化学

◎金属粒子担持触媒の高機能化に向けた材料設計に従事。近年は金属クラスター触媒の精密合成による触媒反応特性の解明を中心に活動。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★