

平成 21 年 4 月 30 日現在

研究種目： 特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18065001

研究課題名（和文） 鑄型合成による金属ナノクラスターの触媒機能

研究課題名（英文） Catalysis of Metal Nanoclusters synthesized in Porous Templates

研究代表者

福岡 淳 (FUKUOKA ATSUSHI)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号：80189927

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード： 環境技術、 触媒・化学プロセス、 ナノ材料、 燃料電池、 メゾスコピック系

1. 研究計画の概要

本研究では、メソ多孔体の規則性ナノ空間内で金属ナノクラスターを鑄型合成し、金属クラスターとメソ多孔体の協奏機能により新しい分子変換機能を創出することを目的とする。本研究においては、メソ多孔体特有の触媒反応を開発し、反応機構を解明する。さらに、触媒中の貴金属を低減化あるいは卑金属で代替することにより、貴金属使用量の減少を試みる。また、メソ多孔体の内外表面を選択有機修飾により明確に区別して、内外表面が触媒反応に及ぼす影響を検討する。

2. 研究の進捗状況

(1)メソポーラスシリカ内で鑄型合成した白金ナノ粒子が、燃料電池用水素中の微量 CO 選択酸化 (PROX) 反応において、これまでにない触媒性能を示すことを明らかにした。すなわち、メソポーラスシリカ FSM-16 に担持した Pt ナノ粒子触媒では室温付近の低温域でも CO 転化率および選択率がほぼ 100% になることを見出した。また、この触媒は十分な寿命を示すことも分かった。このように、転化率・選択率・寿命ともに優れた PROX 触媒の開発に成功した。さらに、1.8~7 ナノメートル径の細孔をもつメソポーラスシリカを用いて担体効果を比較した。その結果、細孔径 4.0 ナノメートルの FSM-22 を担体に用いた担持白金触媒が最も高い CO 転化率を示すことが分かった。さらに、この触媒は水蒸気共存下でも高い CO 転化率を維持することを見出した。従って、高活性・高選択性を維持したまま白金使用量を 0.5~1 重量%まで減少することが可能となった。次に、触媒反応

の機構について赤外分光法で詳細に検討した。その際、 ^{13}CO 、 D_2 、 $^{18}\text{O}_2$ などの同位体を用いて生成物中の同位体を追跡した。その結果、酸素は担体上に、水素は Pt 上にそれぞれサイト選択的に解離吸着し、H が担体表面上に移動して活性な表面 OH となって CO を攻撃することが分かった。このように、金属と担体の協奏機能に基づく新しい反応機構を解明することができた。

(2)メソポーラスシリカの内外表面の区別法として、表面の水酸基をシリル化する方法を検討した。トリメチルシリルトリフラートをを用いて、内外表面ともに修飾された試料とともに、外部表面のみを修飾した試料を得た。構造解析は、元素分析、FT-IR、NMR、XRD、窒素吸着により詳細に検討した。その結果、内外修飾メソポーラスシリカでは表面シラノール基の 40% がトリメチルシリル基で修飾されることが分かった。また、XRD と窒素吸着から比表面積と細孔径は減少し、細孔壁は厚くなった。一方、外表面修飾試料では、XRD および窒素吸着による未修飾メソポーラスシリカとの差異は確認されなかった。以上の結果から、トリメチルシリルトリフラートを用いて、外部表面のみを選択的に修飾する手法の開発に成功した。

3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。

メソ多孔体特有の触媒反応開発では、燃料電池を実用化する上で重要な反応である PROX 反応 (CO 改質反応) において、これまでで最も活性・選択性の高い触媒を開発することができた。さらに、貴金属の白金使用量

を 5wt%から 0.5wt%に大幅削減することにも成功した。機構研究において、触媒性能がメソポーラスシリカの表面水酸基の特異な反応性に基づくことを初めて明らかにした。さらに、内外表面の区別も達成していることから研究は進展している。しかし、貴金属使用は削減したが卑金属代替は達成していないので、おおむね順調とした。

4. 今後の研究の推進方策

(1)メソ多孔体と金属クラスターによる新たな協奏機能発現をめざして、さらに鋭意研究を進める。白金以外の金属として、粒子サイズ効果が注目されている金クラスターをメソポーラスシリカ内に固定化して CO 酸化触媒特性を検討する。また、貴金属使用量の減少をめざし元素戦略の考えに基づきコバルト、鉄などを使用する。例えば、ペロプスカイト構造をもつコバルト酸化物をメソ多孔体中に高分散させ、酸化反応に対する触媒能を調べる。メソポーラスシリカ以外の多孔体として、有機基をもつ有機・無機メソポーラスシリカおよびメソポーラス炭素を担体に用いて、反応活性・選択性に対する有機基の効果、疎水性・親水性の効果を検討する。

(2)外部表面を選択修飾したメソ多孔体を用いて、細孔内表面が触媒作用に及ぼす影響を調べるとともに、新しい反応性の開発を行う。具体的には、外部表面の OH 基を選択修飾したメソポーラスシリカを担体として白金触媒による CO 酸化反応などを行い、内外表面 OH 基が活性に与える効果を検討する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

G. Hamasaka, S. Kawamorita, A. Ochida, R. Akiyama, K. Hara, A. Fukuoka, K. Asakura, W. J. Chun, H. Ohmiya and M. Sawamura, Synthesis of Silica-Supported Compact Phosphines and Their Application to Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Hindered Ketones with Triorganosilanes, *Organometallics*, **27**, 6495-6506 (2008) 査読有

A. Fukuoka, J. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto and M. Ichikawa, Preferential Oxidation of Carbon Monoxide by Platinum Nanoparticles in Mesoporous Silica, *J. Am.*

Chem. Soc., **129**, 10120-10125 (2007) 査読有

A. Fukuoka, T. Higuchi, T. Ohtake, T. Oshio, J. Kimura, Y. Sakamoto, N. Shimomura, S. Inagaki and M. Ichikawa, Nanonecklaces of Platinum and Gold with High Aspect Ratios synthesized in Mesoporous Organosilica Templates by Wet Hydrogen Reduction, *Chem. Mater.*, **18**, 337-343 (2006) 査読有

[学会発表](計12件)

福岡淳, メソポーラス物質による触媒協奏機能, 第3回ナノ空間触媒フォーラム, 2008年10月10日, 広島大学

A. Fukuoka, Sustainable green catalysis by supported metal nanoparticles, The 2nd Royal Society of Chemistry/The Chemical Society of Japan Joint Meeting on Green Chemistry and Sustainability, 2008年9月4日, グレートブリテンおよび北アイルランド連合王国クイーンズ大学

[図書](計3件)

福岡淳, 日刊工業新聞社, 環境調和型新材料シリーズ 触媒材料, 2008, 194-200

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 一酸化炭素選択酸化触媒、及び該触媒を用いた水素中の一酸化炭素の除去方法

発明者: 福岡淳、大久保泰宏、柳正明、南部宏暢、山崎義樹

権利者: 太陽化学(株)

種類: 特許権

番号: 特願 2007-229685

出願年月日: 2007年9月5日

国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/fukuoka/index.htm>