

平成22年 5月 20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） 鋳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

研究成果の概要（和文）：

本研究では、ゼオライトやメソポーラスシリカなどのマイクロ・メソポーラス物質の規則性ナノ空間内で新規金属ナノクラスターを鋳型合成し、金属クラスターとポーラス物質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した。白金ナノ粒子担持触媒を用いた水素中微量一酸化炭素選択酸化（PROX）反応では、細孔径4.0ナノメートルのFSM-22が細孔活性を示すという触媒活性の細孔径依存性についての知見を得た。その他にも、メソポーラスシリカが単なるメソ空間としてではなく、金属種との協奏的な触媒機能を発現する構造体であることを示す結果を得た。また、表面シラノール基を選択的に有機修飾するためにメソポーラスシリカの外表面上のシラノールをシリル化剤で修飾し、詳細な構造解析を行った。さらに、内表面に銅錯体を導入してフェノール誘導体の酸化的重合反応に適用した。

研究成果の概要（英文）：

The present research topics are the template synthesis of novel metal nanoclusters in ordered nano-space of micro/meso materials such as zeolite and mesoporous silica and the innovation of novel molecular transformation by using a concerted effect between the metal nanoclusters and the porous materials. We found the dependence of mesopore diameter of mesoporous silica on the catalytic activity in Pt nanoparticles-catalyzed PROX (Preferential Oxidation) reaction of CO in excess H₂. Pt nanoparticles in mesoporous silica with pore diameter of 4.0 nm show the highest catalytic activity than those with other pore diameters. Several mechanistic studies suggest that the mesoporous silica does not simply provide the mesospace but also exhibits concerted catalytic functions with the metal species. We also developed the methods for selective modification of surface silanol groups on mesoporous silica. The mesoporous silica silylated selectively on its external surface was prepared and characterized in detail. After immobilization of Cu species on its internal surface, catalytic application in oxidative polymerization of a phenol derivative was examined.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,000,000	0	8,000,000
2007年度	8,000,000	0	8,000,000
2008年度	8,000,000	0	8,000,000
2009年度	8,000,000	0	8,000,000
年度			
総計	32,000,000	0	32,000,000

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：①環境技術、②触媒・化学プロセス、③ナノ材料、④燃料電池、
⑤メゾスコピック系

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトのミクロ孔に金属ナノ粒子を担持して触媒反応に応用する研究は、多数知られている。しかし、1990年に合成されたメソポーラスシリカをはじめとするメソポーラス物質については、高表面積のシリカという以上に規則性メソ孔の特長を生かした触媒反応はきわめて少ない。

2. 研究の目的

本研究では、ゼオライトやメソポーラスシリカなどのミクロ・メソポーラス物質の規則性ナノ空間内で新規金属ナノクラスターを鑄型合成し、金属クラスターとポーラス物質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。4年間の研究期間内に、触媒の活性評価とともに反応機構の解明をめざす。

3. 研究の方法

(1) 規則配列した細孔構造をもつメソポーラスシリカを担体として、新規金属ナノクラスターを鑄型合成する。構造同定は、物理化学的分析法で行う。触媒反応への応用は選択酸化反応を検討する。常圧固定床流通式反応装置を用いてCOの酸化反応における触媒活性評価を行うとともに、同位体実験を用いて反応機構に関する知見を得る。

(2) メソポーラスシリカの内外表面の区別法として、トリメチルシリルトリフレートを用いてシリル化する方法を検討する。内外表面ともに修飾された試料とともに、細孔内に界面活性剤が存在する状態でシリル化を施し、その後界面活性剤を除去することで外部表面のみを修飾した試料を得る。構造解析は、元素分析、FT-IR、NMR、XRD、窒素吸着により行う。また、外表面選択的にシリル化したメソポーラスシリカを担体に用いて触媒反応を検討する。

4. 研究成果

(1) 細孔径の異なる1.8~7ナノメートル径の一次元細孔をもつメソポーラスシリカ内に白金ナノ粒子を担持して触媒を調製し、水素中微量一酸化炭素選択酸化（PROX）反応に

おける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（金属担持量0.5~1重量%）ではCO転化率はほぼ100%となるが、他の担体ではCOが残存するという触媒活性の細孔径依存性についての興味深い知見を得た（図1）。さらに、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。これらの結果から、本触媒はこれまでで最も高い活性・選択性を示す触媒の一つであることが分かった。種々の構造決定や同位体実験を行った結果、メソポーラスシリカのシラノール基の状態が触媒活性に大きく影響することが明らかとなった。触媒活性を大きく左右するこのシラノール基の状態は、メソポーラスシリカの合成法によって著しく変化することも判明した。これらの知見は、メソポーラスシリカが単なるメソ空間としてではなく、金属種との協奏的な触媒機能を発現する構造体であることを意味している。

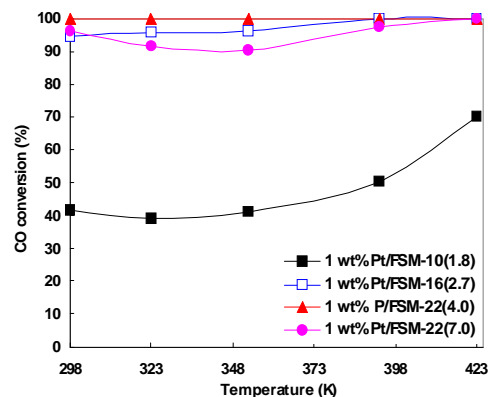


図1 Pt/FSMによるPROX反応

(2) 表面シラノール基を選択的に有機修飾するためにメソポーラスシリカの外表面上のシラノールをシリル化剤で修飾し、詳細な構造解析を行った。内外表面ともに修飾された試料とともに、細孔内に界面活性剤が存在する状態でシリル化を施し、その後界面活性剤を除去することで外部表面のみを修飾した試料を得た。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、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、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。従って外部表面のみが選択的に修飾されていることが明らかとなった(図2)。さらに、他の種々のシリル化剤に比べてトリメチルシリルトリフレートがメソポーラスシリカの外部表面を選択的にシリル化するのに有効であることが明らかとなった。内表面に銅錯体を導入してフェノール誘導体の酸化的重合反応に適用したところ、外表面をシリル化せずに銅錯体を固定化した触媒よりも高い触媒活性が得られ、メソ細孔の内部に存在する触媒種がより効果的に触媒として機能していることが示唆された。これらの検討により、細孔内の特殊な空間を活用した触媒設計の指針を得ることができた。

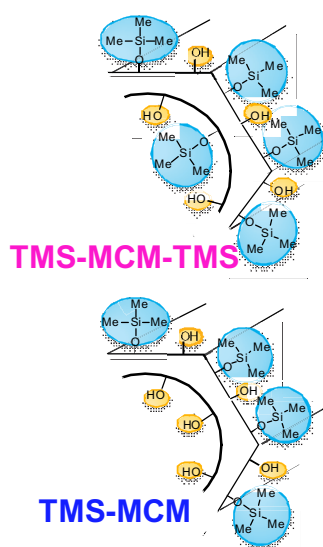


図2 メソポーラスシリカの内外表面修飾

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計16件)

- ① S. Kawamorita, H. Ohmiya, K. Hara, A. Fukuoka, M. Sawamura, Directed Orthoborylation of Functionalized Arenes Catalyzed by a Silica-Supported Compact Phosphine-Iridium System, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, Vol.131, 2009, 5058-5059
- ② T. Kimura, S. Huang, A. Fukuoka, K. Kuroda, Properties of metal species in square-shape mesopores of KSW-2-based silica, *Journal of Materials Chemistry*, 査読有, Vol.9, 2009, 3859-3866
- ③ A. Fukuoka, P. L. Dhepe, Sustainable Green Catalysis by Supported Metal Nanoparticles, *The Chemical Record*, 査読有, Vol.9, 2009, 224-235

- ④ S. Huang, K. Hara, A. Fukuoka, Green catalysis for selective CO oxidation in hydrogen for fuel cell, *Energy & Environmental Science*, 査読有, Vol.2, 2009, 1060-1068
- ⑤ S. Huang, K. Hara, Y. Okubo, M. Yanagi, H. Nanbu, A. Fukuoka, Preferential oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over platinum catalysts supported on different pore size mesoporous silica, *Applied Catalysis A: General*, 査読有, Vol.365, 2009, 268-273
- ⑥ G. Hamasaka, S., Kawamorita, A. Ochida, R. Akiyama, K. Hara, A. Fukuoka, K. Asakura, W. J. Chun, H. Ohmiya, M. Sawamura, Synthesis of Silica-Supported Compact Phosphines and Their Application to Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Hindered Ketones with Triorganosilanes, *Organometallics*, 査読有, Vol.27, 2008, 6495-6506
- ⑦ S. Kawamorita, G. Hamasaka, H. Ohmiya, K. Hara, A. Fukuoka, M. Sawamura, Hydrogenation of Hindered Ketones Catalyzed by a Silica-Supported Compact Phosphine System, *Organic Letters*, 査読有, Vol.10, 2008, 4697-4700
- ⑧ 福岡淳, 金属ナノ粒子とメソ多孔体の触媒協奏機能, *学術月報*, 査読無, Vol.61, 2008, 34-38
- ⑨ A. Fukuoka, J. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto, M. Ichikawa, Preferential Oxidation of Carbon Monoxide by Platinum Nanoparticles in Mesoporous Silica, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, Vol.129, 2007, 10120-10125
- ⑩ Y. Ide, A. Fukuoka, M. Ogawa, Preparation of Au Nanoparticles in the Interlayer Space of a Layered Alkali Silicate Modified with Alkylthiol Groups, *Chemistry of Materials*, 査読有, Vol.19, 2007, 964-966
- ⑪ 福岡淳, メソポーラスシリカ担持白金触媒による PROX 反応, *ペトロテック*, 査読無, Vol.29, 2006, 667-671
- ⑫ A. Fukuoka, M. Ichikawa, Nanoscale fabrication of metal particles and wires using mesoporous materials: Electronic properties and catalytic performances in PROX reaction, *Topics in Catalysis*, 査読有, Vol.40, 2006, 103-109
- ⑬ N. Kariya, A. Fukuoka, M. Ichikawa, Direct PEM fuel cell using “organic chemical hydrides” with zero-emission and low-crossover, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, Vol.8, 2006, 1724-1730
- ⑭ A. Fukuoka, T. Higuchi, T. Ohtake, T. Oshio, J. Kimura, Y. Sakamoto, N. Shimomura, S. Inagaki, M. Ichikawa, Nanonecklaces of Platinum and Gold with High Aspect Ratios synthesized in Mesoporous Organosilica

Templates by Wet Hydrogen Reduction, Chemistry of Materials, 査読有, Vol.18, 2006, 337-343

⑮ A. Fukuoka, Y. Sakamoto, T. Higuchi, N. Shimomura, M. Ichikawa, Synthesis and Electronic Property of Platinum Nanowire and Nanoparticle in Mesoporous Silica Template, Journal of Porous Materials, 査読有, Vol.13, 2006, 231-235

⑯ Y. Kumai, H. Tsukada, Y. Akimoto, N. Sugimoto, Y. Seno, A. Fukuoka, M. Ichikawa, S. Inagaki, Highly Ordered Platinum Nanodots Arrays with Cubic Symmetry in Mesoporous Thin Film, Advanced Materials, 査読有, Vol.16, 2006, 760-762

[学会発表] (計 23 件)

① 山本 将也, 原賢二, 福岡淳, メソポーラスシリカへの金ナノクラスター担持におけるメソ細孔径依存性, 化学系学協会北海道支部 2010 年冬季研究発表会, 2010 年 2 月 26 日, 札幌

② 赤羽紗以子, 原賢二, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, 福岡淳, メソポーラスシリカの精密有機修飾と構造解析, 第 104 回触媒討論会, 2009 年 9 月 29 日, 宮崎

③ S. Akahane, K. Hara, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, A. Fukuoka, Precise Silylation of Mesoporous Silica with Silyltriflate, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2009), 2009 年 8 月 6 日, 東京

④ 福岡淳, メソポーラスシリカの触媒応用: 超高活性 PROX 触媒の開発, ケイ素酸素系化合物を用いた無機材料化学 一元素戦略の展開一, 2010 年 3 月 11 日, 東京

⑤ 赤羽紗以子, 原賢二, 福岡淳, メソポーラスシリカ表面の精密有機修飾, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27 日, 千葉

⑥ 赤羽紗以子, 原賢二, 福岡淳, メソポーラスシリカ表面の精密有機修飾, 日本化学会北海道支部 2009 年冬季研究発表会, 2009 年 2 月 3 日, 札幌

⑦ 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

⑧ 黄声駿, 原賢二, 大久保泰宏, 柳正明, 南部宏暢, 福岡淳, メソポーラスシリカ担持白金ナノ粒子触媒による PROX 反応, 第 102 回触媒討論会, 2008 年 9 月 25 日, 名古屋

⑨ A. Fukuoka, Sustainable green catalysis by supported metal nanoparticles, International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis XIII, 2008 年 9 月 4 日, 英国

⑩ A. Fukuoka, Preferential oxidation of carbon monoxide catalyzed by Pt nanoparticles in mesoporous silica, 3rd China-Japan Workshop on

Environmental Catalysis and Eco-Materials, 2007 年 10 月 12 日, 中国

⑪ 福岡淳, 置塩直史, 黄声駿, メソポーラスシリカの PROX 反応における促進効果, 第 100 回触媒討論会, 2007 年 9 月 20 日, 札幌

⑫ 福岡淳, 置塩直史, 黄声駿, メソポーラスシリカ内金属ナノクラスターの鑄型合成と触媒機能, 第 100 回触媒討論会, 2007 年 9 月 20 日, 札幌

⑬ A. Fukuoka, Template synthesis and catalysis of metal nanoclusters in mesoporous silica, 20th CRC International Symposium on In-situ Characterization of Catalyst - Presence and Future Aspects, 2007 年 9 月 21 日, 札幌

⑭ A. Fukuoka, Preferential Oxidation of CO catalyzed by Pt Nanoparticles in Mesoporous Silica, International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis XIII, 2007 年 7 月 19 日, 米国

⑮ 福岡淳, 鑄型合成した金属ナノクラスターによる水素製造精製技術の開発, ノーステック北海道産学官共同研究成果事例発表会, 2007 年 1 月 26 日, 札幌

⑯ 福岡淳, メソポーラスシリカ担持金属触媒の機能制御, 第 42 回触媒フォーラム, 2006 年 10 月 24 日, つくば

⑰ 置塩直史, 木村潤一, 市川勝, 福岡淳, メソポーラスシリカ担持白金による PROX 反応の機構研究, 第 98 回触媒討論会, 2006 年 9 月 28 日, 富山

⑱ 置塩直史, 木村潤一, 坂本謙, 市川勝, 福岡淳, 担持白金上での PROX 反応におけるメソポーラスシリカの促進効果, 第 98 回触媒討論会, 2006 年 9 月 27 日, 富山

⑲ 置塩直史, 木村潤一, 市川勝, 福岡淳, メソポーラスシリカ担持白金触媒による PROX 反応の機構研究, 触媒学会第 46 回オーロラセミナー, 2006 年 8 月 8 日, 青森

⑳ T. Oshio, A. Fukuoka, Selective Oxidation of Carbon Monoxide in Excess Hydrogen by Platinum Over Mesoporous Silica, 4th Asia Pacific Congress on Catalysis, 2006 年 12 月 6 日, シンガポール

㉑ A. Fukuoka, Promoter Effect of Mesoporous Silica in Pt-catalyzed PROX of CO, JSPS A3 Foresight Program Seminar on Synthesis and Structure of Mesoporous Materials, 2007 年 1 月 17 日, 東京

㉒ A. Fukuoka, Platinum-catalyzed Selective Oxidation of CO Promoted by Mesoporous Silica, Indo-Japan Workshop on Principle and Catalysis Application of Nanomaterials Decorated Surfaces, 2006 年 12 月 4 日, インド

㉓ A. Fukuoka, J. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto, M. Ichikawa, Unique Promotion Effect of Mesoporous Silica as a Support in Pt-Catalyzed Preferential Oxidation of CO, 5th International

Mesostructured Materials Symposium, 2006年8月7日, 中国

〔図書〕(計3件)

- ① 福岡淳, 講談社サイエンティフィック, 触媒便覧, 2008, 283-287
- ② 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, 2007, 194-200
- ③ P. L. Dhepe, A. Fukuoka, Elsevier, Metal nanoclusters in catalysis and materials science: the issue of size-control, 2007, 395-402

〔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
種類: 特許
番号: 特願 2007-229685
出願年月日: 19年9月5日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ

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

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

原 賢二 (HARA KENJI)
北海道大学・触媒化学研究センター・准教授
研究者番号: 10333593
小林 広和 (KOBAYASHI HIROKAZU)
北海道大学・触媒化学研究センター・助教
研究者番号: 30545968