

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18360391

研究課題名(和文) 金属-酸化物ナノ構造体の壁構造の制御と新しい触媒調製法の開発

研究課題名(英文) Design of the wall structure in metal confined metal oxide nano-composites aiming to develop a new method for catalyst preparation

研究代表者

内藤 周式 (NAITO SHUICHI)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：20011710

研究成果の概要：

本研究では、金属アンミン錯体ナノ結晶を鋳型としその表面で選択的に金属アルコキッドを加水分解することにより、内部に空孔をもちサブナノメートルの金属クラスターを内包した SiO₂ や TiO₂ の nanotube, nanocapsule, hollowsphereno の調製に成功した。酸化物壁中に高分散された金属クラスターは多量の水素を吸蔵する性質や、CO の水素化反応で含酸素化合物の生成に優れた選択性を示すことが明らかとなった。種々の表面分光法を駆使することにより、水素吸蔵・放出に伴いクラスター構造が離合集散する極めて特異な機構を解明した。更に、酸化物壁に不斉構造を導入する可能性を検討した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2007年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	15,700,000	4,710,000	20,410,000

研究分野：触媒化学・物理化学・表面化学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒プロセス

キーワード：触媒・ナノ材料・表面・界面現象・ナノチューブ・調製法

1. 研究開始当初の背景

近年、界面活性剤のミセルを鋳型とし種々のシリカ系規則性ナノ構造体が合成され、その調製法・細孔構造の制御・構造成分の多様化・機能性材料としての応用研究が盛んに行われている。しかし、これらの多孔体を触媒反応場として利用する研究はごく限られていた。我々は最近、Pt ナノ微粒子を内包したシリカ膜が形成するチューブ状の微小空間は水素の選択透過性を持ち水素の吸蔵、オレフィンの水素化、水素交換反応や CO の水素

化反応、水性ガスシフト反応に特異な触媒挙動を示すことを初めて見出した。また、逆ミセル制限反応場内での再結晶により調製されるアンミン錯体ナノ結晶を鋳型として、内部に空孔をもつ単分散性のシリカ微粒子が水素の吸蔵体となることを見出した。本申請における我々の提案は、従来の触媒調製法の殻を破って、触媒活性点のみならずその周りの反応場を同時に設計・構築する手法を確立し、高い活性と選択性をもつ新しい触媒調製法の開発を目指している。

2. 研究の目的

本研究では、これらの金属 酸化物ナノ構造体の触媒挙動をより精密に制御するため次の3つの目標を立て、高活性・高選択性をもつ新しい触媒調製法の開発その研究目的とする。(1)壁構造を制御する手法を確立し、壁内部に任意の大きさの金属微粒子を安定に調製する。(2)壁に選択透過能をもつマイクロ細孔を作製し反応物を選択して特殊反応場を実現する。(3)壁に不斉認識能をもつマイクロ細孔を作製し触媒的不斉合成反応を実現させる。

3. 研究の方法

従来、担持金属触媒の調製は、高表面積酸化物担体の表面に、金属前駆体を含浸法・イオン交換法・固定化法などで溶液から分散させる方法が取られてきた。本研究では全く逆の発想から金属前駆体結晶を鋳型としてその表面に担体である酸化物膜を形成させる。この手法により触媒活性点となる金属微粒子の周りのナノ反応場の構造を設計・制御できる。

第1に金属微粒子を鋳型となる前駆体結晶の形で決まるチューブ状やカプセル状の微小閉空間の内部におくことが出来、このような空間を触媒反応にうまく利用することが可能である。第2に金属前駆体の結晶表面に加水分解で酸化物被膜を形成させる際に、微量の金属錯体が被膜中に再溶解することで、焼成後出来上がる酸化物膜中には他の方法では調製困難な微小金属クラスターを均一に分散させることが出来る。これがCOの水素化反応や水性ガス反応で従来ない特異な触媒挙動を示す。第3には酸化物壁の調製条件を検討することにより水素や酸素のみを選択的に透過できる細孔構造に制御できる。更に、壁を形成するシリカ前駆体として不斉構造をもつシランカップリング剤を用いることにより、壁中のSi-O-Siネットワークに不斉構造を発生させ、不斉触媒反応の可能性を探る。

以上のように、本研究は特殊な壁構造と機能をもつ酸化物膜で覆われた閉空間を利用することにより、新しい触媒反応を設計・構築しようとする初めての試みである。このような新しい概念に基づき触媒設計により、酵素触媒にも匹敵する性能をもたせることが期待される。

4. 研究成果

(1)金属内包酸化物ナノ構造体の調製とその気体吸蔵・放出と触媒特性

我々は既に、8-10族金属を内部空間と壁中に内包するSiO₂, Al₂O₃, TiO₂などの酸化物ナノチューブ(nt)やナノカプセル(nc)の調製に

成功している。これらのナノ構造体は、対応する金属アンミン錯体を鋳型とし、その表面に金属アルコキッドを選択的に加水分解することで錯体の結晶形状を転写した構造をとる。これらのナノ構造体は、その特異な空間と壁構造を利用して、酵素ポケットのように、反応物の分子認識と分離を行い、選択水素化や部分酸化などの特徴的なナノ空間触媒反応場となりうる。例えば、シリカの壁を持つPt-SiO₂ナノチューブは水素供給キャリアーとして機能し、COの水素化反応において水素の解離とCOの水素化を別の場所で進行させることにより、COの吸着阻害を受けずにメタノールを選択的に生成することが出来る。また、焼成の過程でシリカ壁にウルトラマイクロ孔が形成され、水素の選択透過能が発現する。Pt-SiO₂(nt)はCOの約100倍のH₂吸着能を示す。Fig.1には種々のシリカ構造体の吸着特性の焼成温度依存性を示す。金属によって、温度に違いはあるが、いずれも高温焼成により著しい水素選択透過能を示すことが分かる。

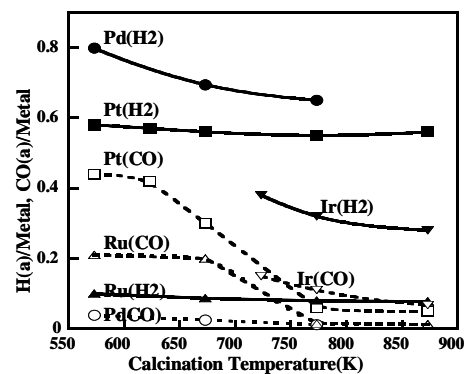


Fig.1 吸着特性の焼成温度依存性

一方、Pt-TiO₂(nt)やRh-TiO₂(nc)などのチタニア壁には分子篩能はないが、3-4nmの均一なメソ孔が存在し、触媒反応に重要な空間となりうる。例えば、COの水素化反応ではこのメソ孔付近に存在するcationicなPtやRhクラスター上でメタノールが選択的に生成する。一方、COの解離を伴うメタンや長鎖の炭化水素はナノ構造体内部にある大きなRhナノ微粒子上で生成すると考えられる。更に、今年度の成果として酸素供給キャリアーとして期待されるZrO₂やV₂O₅の壁をもつナノ構造体の調製に成功した。V₂O₅はバルク酸素が動きやすく特異は酸化触媒となることから、CH₄-O₂反応を試みたところ、50において約10%の選択性でメタノールの生成が確認された。今後、酸素の移動に特徴を持つ壁構造の構築とそれを利用して触媒反応の展開が期待される。

(2) Rh, Pt内包TiO₂ ナノ構造体の壁構造の生成機構と触媒活性点構造

(1)と同様の手法で調製したRh-TiO₂(nc)では、約40wt%のRhクラスターを内包した内径150~300nm、TiO₂膜厚15~45nmの複合体が得られる。573K焼成では1nm以下、773K焼成、973K焼成では1~2nmの微細なRh金属がTiO₂壁中に存在していた。また、373~973Kの温度範囲で焼成したRh-TiO₂(nc-calc.)における物理吸着量測定より求めた細孔径分布から、773K焼成において3.96nmの細孔が現れ、最大の細孔容積をもつことが分かった。これらの焼成試料におけるCOとH₂の化学吸着量から求めたH(a)/CO(a)の値は0.6~1.1となり、Rh-SiO₂(nc)のような水素選択吸着能は見られなかった。

一方、熱処理として573K, 673K, 773Kで真空加熱排気したRh-TiO₂(nc-evac.)ではカプセル内に20-30nmのRh金属を内包していたが、TiO₂壁中にはRh金属は確認できず673K, 773KにおいてはRh金属がカプセルの外側に存在していた。また、373~773Kの温度範囲で真空加熱排気したRh-TiO₂(nc)における物理吸着量測定より求めた細孔径分布から、真空加熱排気したものでは検討した温度においては細孔が見られないことが分かり、熱処理条件を変化させることにより、異なる壁構造を持つRh-TiO₂(nc)が生成していることが明らかとなった。この2種類の壁構造の異なる触媒上でのCO-H₂反応を比較したところ、焼成触媒では数十%の選択性でメタノールの生成が見られるのに対し、真空加熱排気触媒ではメタノールの生成は殆ど見られなかった。

更にCO-H₂反応において、メタノールが高選択率(70%以上)で生成することが明らかとなっているPt-TiO₂(nt)について、壁構造の生成メカニズムをRh-TiO₂(nc)と比較検討した。その結果Ptアンミン錯体結晶の場合、その表面で選択的にTiアルコキシドの加水分解が進行し、tube壁が形成されると同時に、錯体が形成されたTi(OH)₄壁中に溶け出し、その後の錯体の分解で微小なPtナノクラスターがTiO₂壁内に高分散されるのに対し、Rhアンミン錯体では加水分解中に錯体の溶解は起こらず、Rh金属のTiO₂壁中への分散は高温焼成の過程でRh₀として進行することが明らかとなった。

(3) 貴金属内包中空シリカ球での水素過剰吸着の機能の解明

我々は既に、金属アンミン錯体をテンプレートにし、その錯体表面でのみ選択的に金属アルコキシドを加水分解することにより酸化物ナノ複合体(ナノチューブ(nt)・カプセル(nc))の調製に成功している。更に、同様の手法を逆ミセル制限反応場内に適用する

ことにより中空シリカナノ粒子(ナノホロー(nh))の調製にも成功している。両ナノ構造体は、酸化物壁中に金属微粒子が高分散された構造をとるが、これは酸化物前駆体である金属アルコキシドの加水分解・縮合反応によって壁が形成される時に錯体が壁中に溶けることによって起こると推察されている。更にこの構造は触媒・吸着挙動に特異性をもたらし、Rh-TiO₂(nt)ではCO-H₂反応においてメタノール合成の活性点となり、Ir-SiO₂(nh)ではIr金属量の約3倍の水素の吸蔵が見られる。

中空シリカナノ粒子では、Ir-SiO₂(nh)の特異的な水素吸蔵機構を様々な機器分析を用いて解明するとともに、H₂-D₂反応における速度論的解析の検討を行った。同様の水素吸蔵能をもつRhおよびPt-SiO₂(nh)についても吸蔵機構の解明の検討を行った。

Ir, RhおよびPt-SiO₂(nh)はNP-6/シクロヘキサン溶液に金属アンミン錯体水溶液を可溶化させて逆ミセルを形成した後、シリカ源としてTEOSを加え加水分解を行い、Ir, RhおよびPt-SiO₂中空ナノ粒子を調製した。比較のための3.8wt%Ir/SiO₂(imp.)は、通常の方法により調製した。水素吸蔵機構を解明するためにFT-IRを用いた表面吸着種の観察、Lab-XAFSによるinsitu-XAFS測定を行った。

Ir-SiO₂(nh)のTEM像の観測から、直径30~40nm、7~9nmの中空をもった球状シリカであり、単分散性に優れ、シリカ壁および中空内に金属微粒子が高分散した状態にあることが明らかとなった。化学吸着量測定より室温において全吸着量が8.0ml/gとなり、Ir量に対して3.3倍の水素が吸着した。また、可逆吸着量が2.6ml/gとなり、約68%の吸着水素が室温では脱離しないことがわかった。

水素吸放出過程における吸着水素の挙動を検討するためにFT-IRによりH₂とD₂の吸着・脱離過程を観測した結果をFig. 2に示す。

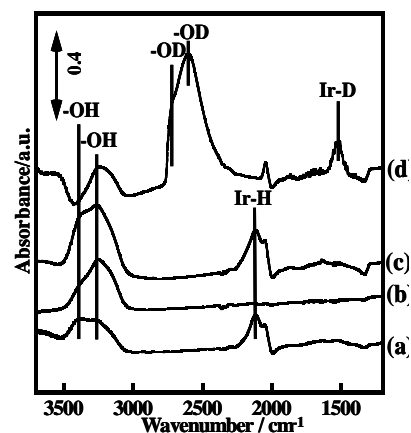


Fig.2 吸着水素のFT-IR スペクトル

573K 水素還元処理後、同温で加熱排気した表面に室温で水素を導入すると、 2118 cm^{-1} 、 3253 cm^{-1} および 3390 cm^{-1} に吸収が現れた(a)。これらの吸収は 473K にて真空加熱排気を行うと消失した(b)。その後 573K にて排気を行った表面に水素を再導入すると、前述の三本の吸収が再び現れる(c)。同様の前処理後室温にて D_2 を導入すると 1517 cm^{-1} 、 2604 cm^{-1} 、 2710 cm^{-1} および 3240 cm^{-1} に吸収が現れた(d)。これらの吸収は、 H_2 を導入した際に現れた吸収から求めた同位体シフトの波数と一致する。したがって、 H_2 導入後現れた 2118 cm^{-1} は Ir-H、 3253 cm^{-1} および 3390 cm^{-1} は 473K の真空加熱排気で消失することより可逆的な OH に、一方、 3253 cm^{-1} は 473K でも脱離しない強吸着な OH と考えられる。以上のことより、Ir-SiO₂ (nh) では、室温で水素を導入すると水素が Ir 上で解離吸着し、解離吸着した水素が SiO₂ 上に拡散することにより過剰な水素吸着量を示すと考えられる。

水素吸放出過程における Ir-SiO₂(nh) に含まれる Ir の挙動について検討するために Ir-L 吸収端の insitu-XAFS の測定を行った。Ir-L 吸収端の insitu-XAFS における EXAFS をフーリエ変換した動径分布のデータを Fig. 3 に示した。300 水素還元、He パージ直後の Ir-SiO₂(nh) では、 $R=1.75\text{ \AA}$ に Ir-O 結合に帰属されるピークが観測されるが、室温で H_2 を導入するとその強度は著しく減少し、かわりに $R=2.6\text{ \AA}$ 付近に Ir-Ir 結合に帰属されるピークが増大した。その後、He パージで温度を上げていくと 100 で Ir-Ir 結合の減少と Ir-O 結合の増加が見られた。

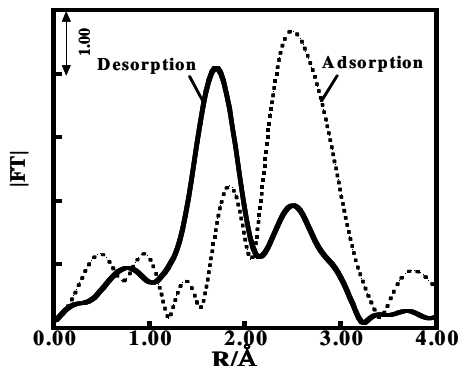


Fig.3 水素球放出過程の EXAFS

In situ-XAFS より水素吸蔵過程において金属の構造変化が示唆されたのでそれに伴う電子状態の変化を XPS で検討した結果を Fig. 4 に示した。(a)水素吸蔵状態では Ir4f5/2 および Ir4f7/2 に対応する二本のダブルレットピークが明確に観測されたが、(b)放出状態

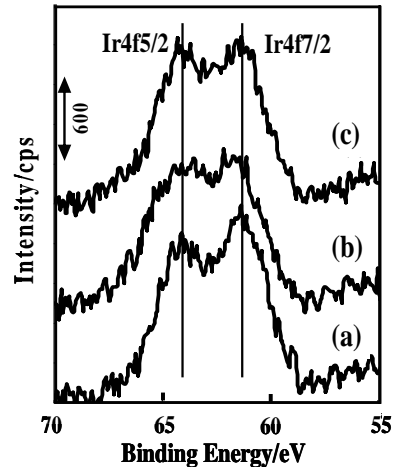


Fig.4 水素吸放出に伴う XPS 変化

では不明瞭となり、さらに(c)再吸蔵状態では再びダブルレットピークが明瞭となった。それぞれの状態に対して波形分離を行うと、放出状態では、吸蔵時のダブルレットピークが減少するとともに新たに高エネルギー側にシフトしたダブルレットピークが現れた。再吸蔵状態では、吸蔵時と同様のピークへとほぼ回復した。以上のことは EXAFS の結果と対応し、水素放出状態で Ir-O 結合が生成することを示唆している。以上のことより Ir-SiO₂(nh) では、水素吸蔵前では Ir は SiO₂ の 0 上に存在し、水素吸蔵すると Ir が凝集しより大きなクラスターとなる。高温排気により水素が脱離すると Ir クラスターが崩壊し、SiO₂ の 0 上に再分散・固定される。

(4)Pt-SiO₂ ナノチューブ壁構造の修飾による分子認識能の付与

水素キャリアである Pt-SiO₂ ナノチューブへ分子認識能を付与するために、壁構造の修飾を試みた。しかし、Pt-SiO₂(nt) は壁構造にウルトラミクロ孔を有するもののその比表面積は大きくない。そこでメソポーラスシリカでチューブの表面を修飾し外表面積の増大を試みた。

長鎖のアルキル基を有するオクタデシルトリメトキシシラン (以下 C18TMS) と TEOS を混合し Pt-SiO₂(nt) のアルコール懸濁液中で加水分解を行うと、ナノチューブ外表面をメソポーラスシリカで被覆した Pt-SiO₂(nt) が得られた。C18TMS を添加するタイミングを変えて 3 種類のメソポーラスシリカ修飾 Pt-SiO₂(nt) を調製した。窒素吸着等温線からそれぞれ約 2 nm のメソ孔を有し、未修飾の Pt-SiO₂(nt) の比表面積が 23 m²/g であるのに対して C18TMS 修飾 Pt-SiO₂(nt) の場合は 370 m²/g となり、一桁以上の増大に成功した。

この細孔構造や比表面積は C18TMS の添加法によって制御可能であり、焼成前に修飾し

たものでは、Pt 微粒子がメソポーラスシリカのほうにも分散するようになる。更に Pt 錯体表面のシリカ層形成の初期段階で添加すると、壁のウルトラマイクロ孔が消失し、メソポーラスな壁が形成される。現在、キラルシランカップリング剤の(S)-フェニルエチル-N'-トリエトキシシリルプロピルウレアをメソポーラス Pt-SiO₂(nt)の外表面へ固定化する検討を行っている。

(5)キラルな金属錯体を鋳型とするシリカナノ構造体の調製

シリカ壁に反応物と同じスケールの不斉構造を有する金属内包ナノ構造体の開発を目的として、金属錯体そのものに不斉構造を有する金属エチレンジアミンやピピリジル錯体を鋳型としてシリカナノ構造体を形成し、錯体の不斉構造の転写と同時に活性サイト(金属元素)の導入を試みた。光学活性錯体である[Pt(en)₃]Cl₄、[Co(en)₃]Cl₄のラセミ体、(-)-[Pt(en)₃]Cl₄をエタノールで、[Ru(bpy)₃]Cl₄をシクロヘキサンの再結晶させ、TEOSとNH₃aqを加えて攪拌し加水分解させ、300℃で焼成した。[Co(en)₃]Cl₄のラセミ体や[Pt(en)₃]Cl₄のラセミ体からはナノチューブ状のCo(en)-SiO₂(nt)や、Pt(en)-SiO₂(nt)が、[Ru(bpy)₃]Cl₄では六角薄片状のRu(bpy)-SiO₂の調製に成功した。

Co(en)-SiO₂(nt)は、長さが約2-4μm、直径が約200-300nmだった。300℃焼成後では、壁の表面にCo酸化物と思われる結晶が析出した。300℃で焼成を行なったPt(en)-SiO₂(nt)は、壁の厚さが約20nmで直径は約100nmであった。Ru(bpy)-SiO₂は厚さ約1μm、直径3-5μmであった。また、Ru(bpy)-SiO₂は二枚の六角形の薄片が合わさったような形状をしており、間に空洞が見られた。

これらの調製した金属シリカナノ構造体を触媒とし、300℃、300TorrでH₂還元を行った後、H₂圧300Torr、室温でアセトフェノンの水素化反応を行なった。Co(en)-SiO₂(nt)、Ru(bpy)-SiO₂では、金属が酸化物であったため反応は進行しなかった。Pt(en)-SiO₂(nt)、(-)-Pt(en)-SiO₂(nt)では反応が進行したため、その反応結果を5wt% Pt/SiO₂、Pt-SiO₂(nt)でのアセトフェノンの水素化反応の結果と比較した。いずれの触媒でも生成物として1-フェニルエタノールが選択的に得られた。(-)-Pt(en)-SiO₂(nt)触媒の場合には、生成物の旋光度を測定したが、光学活性は認められなかった。これは鋳型としたPt錯体の光学分割が十分でなかった可能性が高く、今後、更なる検討を必要とする。

5. 主な発表論文等

(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29件)

T. Miyao, K. Minoshima, Y. Kurokawa, K. Shinohara, W. Shen, and S. Naito, "Marked capability for hydrogen occlusion of hollow silica nanospheres containing group 8-10 metal clusters." *Catalysis Today* (2008), 132(1-4), 132-137(査読有).

S. Naito, H. Tanaka, S. Kado, T. Miyao, S. Naito, K. Okumura, K. Kunimori, K. Tomishige, "Promoting effect of Co addition on the catalytic partial oxidation of methane at short contact time over a Rh/MgO catalyst." *J. Catalysis* (2008), 259(1), 138-146(査読有).

T. Hirano, Y. Ozawa, T. Sekido, H. Ogino, T. Miyao, S. Naito, "The role of additives in the catalytic reduction of NO by CO over Pd-In/SiO₂ and Pd-Pb/SiO₂ catalysts", *Applied Catalysis. A, general*, **320**, 91-97(2007) (査読有).

T. Hirano, Y. Kazahaya, A. Nakamura, T. Miyao, S. Naito, "Remarkable effect of addition of In and Pb on the reduction of N₂O by CO over SiO₂ supported Pd catalysts", *Catalysis Letters*, **117**(1-2), 73-78 (2007) (査読有).

S. Naito, K. Minoshima, Y. Kurokawa, T. Miyao, "Preparation of hollow silica-Rh, -Ir, and Rh/Ir-bimetallic nanocomposites by reverse micelle technique and their unique adsorption and catalytic behavior", *Sci. Bas. Prepa. Hetero. Catal.*, **162**, 63-70, 2006 (査読有).

S. Naito, K. Minoshima, T. Miyao, "Unique adsorption and catalytic behavior of H₂ and CO over hollow silica-Rh, -Ir, and -Ru nanocomposites prepared by reversed micelle technique", *Topics in Catalysis*, **39**, 131-136(2006) (査読有).

T. Miyao, M. Yamauchi, H. Narita, and S. Naito, "Remarkable Support Effect for Liquid Phase Methanol Reforming with Water over supported Pt-Ru Catalysts", *Applied Catalysis A General*, **299**, 285-291(2006) (査読有).

Y. Sato, M. Koizumi, T. Miyao, S. Naito, *Catalysis Today*, "The CO-H₂ and CO-H₂O reactions over TiO₂ nanotubes filled with Pt metal nanoparticles", **111**(3-4), 164-170(2006) (査読有).

Y. Sato, Y. Soma, T. Miyao and S. Naito, "A study on the Water-gas-shift Reaction over Ir/TiO₂ and Ir-Re/TiO₂ Catalysts," *Appl. Catal. A: General*, **304**, 78-85(2006) (査読有).

S. Naito, S. Aida, T. Kasahara, and T. Miyao,

“Infrared spectroscopic study on the reaction mechanism of CO hydrogenation over Pd/CeO₂”, *Research on Chemical Reaction Intermediates*, **32**(3-4), 279-290(2006) (査読有).

[学会発表](計 47 件)

S. Naito, H. Yamada, Y. Numao, Y. Kazehaya and T. Miyao, “Selectivity controlling factors for the methanol formation in CO-H₂ reaction over Pt and Rh encapsulated TiO₂ nanotubes and nanocapsules”, Presymposium on 14th International Conference on catalysis (Kyoto, 2008-7).

S. Naito, H. Yamada, Y. Numao, Y. Kazehaya and T. Miyao, “Unique wall structures of Pt, Rh, Ir and Ru filled TiO₂ nanotubes and nanocapsules which possess noble catalytic property for CO-H₂ reaction”, 14th International Conference on catalysis (Seoul, Korea, 2008-7).

W. Shen, T. Miyao, and S. Naito, “Preferential oxidation of CO and water gas shift reaction over ordered mesoporous Cu/CeO₂”, 14th International Conference on catalysis (Seoul, Korea, 2008-7).

T. Miyao, H. Yamada, W. Shen and S. Naito, “Mechanistic study of remarkable hydrogen occlusion over hollow silica nano-spheres encapsulating iridium metal clusters”, 14th International Conference on catalysis (Seoul, Korea, 2008-7).

S. Naito, H. Hirano, Y. Ozawa, and T. Miyao, “Marked effect of In, Pb, and Ce addition upon the reduction of NO by CO over SiO₂ supported Pd catalysts”, 20th North American Catalysis Meeting (Texax, Houston, USA, 2007-6)

. Miyao, K. Minoshima, Y. Kurokawa, and S. Naito, “Marked Capability of Hydrogen Occlusion of Hollow Silica Nanospheres Containing Group 8-10 Metal Clusters” 11th Korea-Japan ymposium on Catalysis (Seoul, Korea, 2007-7)

S. Naito, K. Kuno and T. Miyao, “Preparation of alkali metal-NH_x graphite intercalation compounds for hydrogen storage and their absorption-desorption cyclic properties”, EuropaCat VIII, (Turk, Finland, 2007-8)

S. Naito, H. Takanezawa, M. Hasegawa, and T. Miyao, “The role of hydrogen in the preferential oxidation of CO over alumina supported group 8-10 metal catalysts”, EuropaCat, VIII (Turk, Finland, 2007,8)

S. Naito, S. Sakamoto, T. Miyao, “Marked Effect of Mo, W, and Re Addition upon the Liquid Phase Reforming of methanol over

TiO₂ Supported Pt and Ir Catalysts”, 19th International Symposium on Chemical reaction Engineering, (Jermany, Potsdam, 2006-9)

S. Naito, K. Minoshima, Y. Kurokawa, T. Miyao, “Preparation of hollow silica-Rh, -Ir, and Rh/Ir-bimetallic nanocomposites by reverse micelle technique and their unique absorption and catalytic behavior”, 9th International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, (Brussels, Bergium, 2006-9)

[図書](計 3 件)

内藤周式, 実験化学講座 2 5 「触媒化学・電気化学」丸善、2006 年 1 月

内藤周式, 触媒の本, 日刊工業新聞, 2007 年 2 月

内藤周式, メタン高度化学変換技術集成, シーエムシー出版, 2008 年 1 月

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

内藤 周式 (NAITO SHUICHI)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：20011710

(2) 研究分担者 (2006 ~ 2007 年度)

宮尾 敏広 (MIYAO TOSHIHIRO)

神奈川大学・工学部・助教

研究者番号：90312090

(3) 連携研究者 (2008 年度)

宮尾 敏広 (MIYAO TOSHIHIRO)

山梨大学・燃料電池ナノ材料研究センター・准教授

研究者番号：90312090