

機関番号：14401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760629

研究課題名 (和文) 磁性ナノ粒子の精密構造制御と新規触媒機能の開拓

研究課題名 (英文) Precise architecture of magnetic nanoparticles and development of their novel catalytic functions

研究代表者

森 浩亮 (MORI KOHSUKE)

大阪大学・工学研究科・講師

研究者番号：90423087

研究成果の概要 (和文)：

本申請課題では、触媒分野では未開拓な“磁性金属ナノ粒子”に着目し、新規合成法の確立 → 触媒反応への応用 → 複合触媒の創製という一連の研究を通して全く新しい機能をもった触媒開発の斬新で画期的な方法論を提供することを目的とする。具体的には、以下の通りである。

- 1) 種々の有機配位子を用いた磁性金属ナノ粒子の新規合成法の確立
- 2) サイズ・組成・表面状態を高次制御した磁性ナノ粒子の選択的触媒反応への応用
- 3) 磁性ナノ粒子を核、その表面を光触媒担持シリカでコーティングしたコアシェル型ナノ微粒子光触媒の開発および高選択的酸化反応への応用

研究成果の概要 (英文)：

In this study, I focused on the unexplored “magnetic nanoparticles” in the catalyst area. I propose the novel and revolutionary method to synthesize new catalyst with high catalytic activities.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：磁性、ナノ粒子、触媒機能、選択酸化反応、コアシェル構造、構造解析、フラインケミカル合成、光触媒

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、単核金属種とバルク金属との中間に位置し、量子サイズ効果や特異な表面構造に由来する独特な物理化学的特性を示すことから、均一系単核錯体と不均一系金属触媒の特徴を併せもつ新規触媒材料となる。我々はこれまで高機能性金属ナノ粒子触媒を開発するテクノロジーの根

幹は、その粒子径および表面状態の精密制御にあると考え、目的とする反応に応じてサイズと表面状態を制御した金属ナノ粒子触媒の独創的な調製法を開発してきた。一方でナノメートルサイズの磁性粒子はバイオ、エレクトロニクス、医療など様々な分野での応用が期待されており、中でも FePt 磁性ナノ粒子は、高い一軸磁気異方性エネルギー、化学的安定性から次世代の高密度

磁気記録媒体材料として注目されている。これまで、国内外において、磁性ナノ粒子触媒を用いた高効率触媒反応系の開発例は皆無で、複数の機能を融合し新領域を形成する新たなハイブリッド触媒として期待されている。触媒活性、磁性、表面特性などそれぞれの機能を最大限に発揮できるように巧みに集積する事により、他の触媒系では成し得ない新機能を発現する金属ナノ粒子触媒の開発が可能である。さらに、磁性ナノ粒子触媒の詳細なキャラクタリゼーションにより、磁気特性・微細構造・触媒機能の、三つの諸因子の相関を明確にできれば、触媒分野のみならずナノテクノロジーを指向する先進的なマテリアルサイエンス分野への波及効果も期待できる。

2. 研究の目的

(1) サイズ・形態・組成を高次制御した磁性ナノ粒子触媒の新規合成法の確立

磁性ナノ粒子の結晶構造やそれに伴う磁気特性は、サイズ・形態・組成に大きく依存するため、詳細な合成条件の検討を行い、新合成法としての確立を目指す。さらに、BINAPに代表される不斉配位子、親水性環境場を提供するデキストリンなどを有機配位子とした、サイズ・組成・表面状態の高次制御も同時に行う。

2) 磁性ナノ粒子を利用した触媒反応への応用

第一ステップで合成したサイズ・形態・組成を高次制御した磁性ナノ粒子を用い、新規触媒反応プロセスの構築を目的とする。ターゲットとする反応は、不斉水素化反応である。

3) 磁性ナノ粒子/金属含有 SiO₂ コア-シェル型多機能光触媒の開発

太陽エネルギーを有効利用するための『可視光応答性』、高い触媒効率を発揮させるための『高表面積』、触媒の磁石分離を可能とするための『磁性』を同時に兼ね備えた高機能光触媒を開発する。具体的には、磁性ナノ粒子を核とし、その表面を光触媒含有シリカでコーティングしたコア-シェル型ナノ微粒子光触媒を提案する。さらに得られた触媒を、可視光照射下、環境に負荷を与えない酸化剤である O₂ を用いたエポキシ化反応などの選択酸化反応に応用し、その実用的価値を実証する。

3. 研究の方法

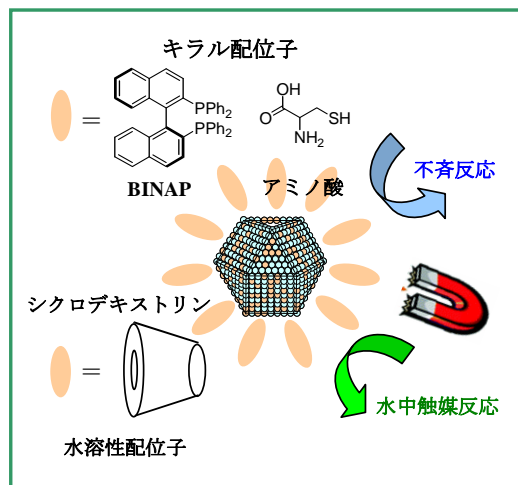
触媒分野では未開拓な“磁性金属ナノ粒子”をターゲットとし、新規合成法の確立 → 触媒反応への応用 → 複合触媒の創製と

いう一連の研究を行い、触媒設計の新しいストラテジーを提供することを目指す。項目は大きく分けて6つあり。平成 21 年度では主に 1) 磁性ナノ粒子触媒の新規合成法の確立、2) 各種分光学的手法によるキャラクタリゼーション、3) 磁性ナノ粒子を利用した不斉触媒反応への応用、それ以降で 4) 磁性シリカコア-シェル型光触媒の調製、5) 触媒キャラクタリゼーション、6) 光触媒活性評価を行った。

4. 研究成果

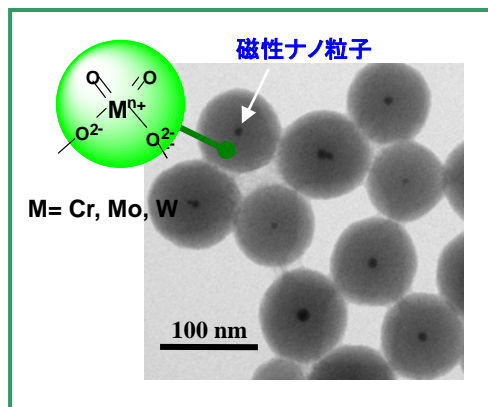
1) 磁性ナノ粒子を利用した触媒反応

BINAP を有機配位子とし、サイズ・形態・組成を高次制御した磁性ナノ粒子を用い、新規不斉炭素-炭素結合形成反応プロセスを構築した。磁性ナノ粒子触媒は反応後磁石による容易な回収が可能であり、また合金系であるため、純金属触媒に比べ高価な Pd、Pt などの使用量を削減でき“元素戦略”としても期待できる。また、シクロデキストリンなどの水溶性分子を配位子にすることで環境調和型水中触媒反応への展開も同時に行った。



2) 磁性ナノ粒子/金属含有 SiO₂ コア-シェル型多機能光触媒の開発

FePt 磁性ナノ粒子を核とし、その表面を Ti 含有シリカでコーティングしたコア-シェル型高機能性触媒を世界に先駆け開発してきた。さらに得られた触媒を、可視光照射下、環境に負荷を与えない酸化剤である O₂ を用いたエポキシ化反応などの選択酸化反応に応用し、その実用的価値を実証した。さらに反応後、触媒は磁石により容易に分離・回収できるため、操作性、安全性、経済性を兼ね備えた新規光触媒プロセスが構築できる



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 16 件、すべて査読有)

1. K. Mori, K. Watanabe, M. Kawashima, M. Che, and H. Yamashita, "Anchoring of Pt(II) Pyridyl Complex to Mesoporous Silica Materials: Enhanced Photoluminescence Emission at Room Temperature and Photooxidation Activity using Molecular Oxygen", *Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 1044-1050.
2. K. Mori and H. Yamashita, "Design of Colloidal and Supported Metal Nanoparticles: Their Synthesis, Characterization, and Catalytic Application", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **2011**, 54, 1-14.
3. Y. Horiuchi, H. Ura, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, "Low-temperature Synthesis of Highly Hydrophilic Ti-containing Mesoporous Silica Thin Films on Polymer Substrates by Photocatalytic Removal of Structure Directing Agents", *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21, 236 - 241.
4. K. Mori, I. Tanimura, and H. Yamashita, "Synthesis, Characterization, and Catalytic Property of Hollow γ -Fe₂O₃ Sphere toward Liquid-phase Oxidation using Hydrogen Peroxide", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2010**, 83, 1122-1126.
5. K. Mori, M. Kawashima, M. Che, and H. Yamashita, "Enhancement of the Photoinduced Oxidation Activity of Ru(II) Complex Anchored onto Silica-Coated Silver Nanoparticles by the Assist of Localized Surface Plasmon", *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 49, 8598-8601.
6. K. Mori and H. Yamashita, "Progress in Design and Architecture of Metal Nanoparticles for Catalytic Applications", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, 12, 14420-14432.
7. K. Mori, A. Hanafusa, M. Che, and H. Yamashita, "In Situ Generation of Active Pd Nanoparticles within a Macroporous Acidic Resin: Efficient Catalyst for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide", *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2010**, 1, 1675-1678.
8. Y. Horiuchi, H. Ura, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, "Design of Superhydrophilic Surfaces on Metallic Substrates by the Fabrication of Ti-containing Mesoporous Silica Thin Film", *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 387, 95-99.
9. Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, "A Novel Conversion Process for Waste Slag: Synthesis of Hydrotalcite-like Compound and Zeolite from Blast Furnace Slag and Evaluation of Adsorption Capacities", *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, 20, 5052-5062.
10. Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, "Research on the Synthesis and Characterization of New Functional Titanium Oxide-based Photocatalysts for Degradation of Organics Diluted in Water and Air", *Current Organic Chemistry*, **2010**, 14, 616-629.
11. S. Shironita, M. Goto, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, "Preparation of Highly Active Platinum Nanoparticles on ZSM-5 Zeolite including Cerium and Titanium Dioxides as Photo-assisted Deposition Sites", *Catalysis Today*, **2010**, 153, 189-192.
12. S. Joji, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori, H. and Yamashita, "Preparation of Hydrophobically Modified Ti-containing Zeolite (TS-1) and their Application in the Liquid-phase Ammoxidation of Cyclohexanone", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2010**, 83, 592-594.
13. S. Shironita, T. Takasaki, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, "Synthesis of Nano-sized Platinum Metal Particles on Ti-containing Mesoporous Silica Using Microwave-assisted Deposition Method", *Topics in Catalysis*, **2010**, 53, 218-223.

14. K. Mori, Y. Kondo, and H. Yamashita, "Direct Synthesis of Water-dispersible FePt Nanoparticles Capped with L-Cystein", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2010**, 10, 222-226.
 15. Y. Horiuchi, H. Ura, H.-J. Yoo, T. Kamegawa, K. Mori, N. Nishiyama, and H. Yamashita, "Coating of Transparent Ti-containing Mesoporous Silica Thin Films on Quartz and Aluminium Alloy Substrates for Fabrication of Highly Hydrophobic Surfaces", *ISIJ International*, **2010**, 50, 255-258.
 16. 森 浩亮, "光還元性および磁性を利用した新規な金属ナノ粒子触媒の開発", ペトロテック, **2010**, 33, 631-636.
- [学会発表] (計 21 件)
1. K. Mori, K. Sugihara, N. Yoshioka, Y. Kondo, and H. Yamashita, "Synthesis of surface functionalized magnetic nanoparticles with core-shell structure as recoverable nano-size catalysts for liquid-phase reactions", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies Japan, Hawaii, USA, Dec 15, **2010**.
 2. Y. Kuwahara, T. Kamegawa, and K. Mori, H. Yamashita, "Fabrication of TiO₂ Photocatalysts Supported on Hydrophobically Modified Porous Silica Materials for Efficient Degradation of Organics diluted in Water", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies Japan, Hawaii, USA, Dec 15, **2010**.
 3. A. Kumami, K. Mori, and H. Yamashita, "Size Control Method of Ag Nanoparticles on Catalyst Support based on pH-responsive Property", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies Japan, Hawaii, USA, Dec 15, **2010**.
 4. K. Nishizawa, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori, and Hiromi Yamashita, "Fabrication of Alkali Cation modified Mesoporous Silica Catalyst and its Photocatalytic Activity", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies Japan, Hawaii, USA, Dec 15, **2010**.
 5. M. Goto, S. Shironita, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, "Preparation of Platinum Nanoparticles on CeO₂/zeolite as Photo-assisted Deposition Sites and Efficient Catalytic Application", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies Japan, Hawaii, USA, Dec 15, **2010**.
 6. Y. Kuwahara, T. Kamegawa, and K. Mori, H. Yamashita, "Synthesis of Hydroxyapatite-zeolite Composite Material and Hydrotalcite-like Compound from Steel Slag and Their Applications as Useful Adsorbent and Versatile Solid Base Catalyst.", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies Japan, Hawaii, USA, Dec 15, **2010**.
 7. H. Yamashita, Y. Horiuchi, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, and K. Mori, "Applications of Nano-structured Photocatalysts Designed Using Zolites and Mesoporous Silica Materials", ICC 3rd International Congress Ceramics, Osaka, Japan, Nov 15, **2010**.
 8. Y. Horiuchi, T. Kamegawa, and K. Mori, H. Yamashita, "Synthesis and Characterization of Ti-containing Mesoporous Silica Thin Films with Highly Hydrophilic Property on Various Materials", ICC 3rd International Congress Ceramics, Osaka, Japan, Nov 15, **2010**.
 9. Y. Kuwahara, T. Kamegawa, and K. Mori, H. Yamashita, "Photocatalytic Purification of Organic Compounds Diluted in Water by TiO₂ Supported on Hydrophobically Modified Porous Silica Materials", ICC 3rd International Congress Ceramics, Osaka, Japan, Nov 15, **2010**.
 10. H. Yamashita, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, and K. Mori, "Design of Functional TiO₂ Photocatalysts Supported on Hydrophobically Modified Porous Silica Materials for Efficient Degradation of Organics Diluted in Water and Air" 6th International Conference on Environmental Catalysis, Beijing, China, Sep 15, **2010**.
 11. K. Mori, M. Kawashima, and H. Yamashita, "Plasmonic Enhancement of the Photoinduced Oxidation Activity of a Ruthenium(II) Complex Anchored onto Silica-Coated Silver Nanoparticles", The 5th Symposium of Photonics:Photonics in Asia, Mie, Japan, Sep 7, **2010**.
 12. Y. Horiuchi, T. kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, "Investigation of Plasmon-Induced Photoluminescence Enhancement of Dyes Immobilized on Mesoporous Thin-Film Materials with Ag Nanoparticles", The 5th Symposium of Photonics:Photonics in Asia, Mie, Japan, Sep 7, **2010**.
 13. Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, "Synthesis of Hydrotalcite-like Compound from Steel

- Slag and its Application as Versatile Base Catalyst”, TOCAT6-APCAT5, Hokkaido, Japan, July 22, **2010**.
14. K. Mori, K. Sugihara, N. Yoshioka, Y. Kondo, and H. Yamashita, “Synthesis of Functionalized Magnetic Nanoparticles with Core-shell Structure and their Application as Magnetically Recoverable Nanocatalysts”, TOCAT6-APCAT5, Hokkaido, Japan, July 22, **2010**.
 15. Y. Horiuchi, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, “Design of Photoluminescence Materials Utilizing Surface Plasmon Resonance of Size-controlled Silver Nanoparticles Prepared via Photo-assisted Deposition”, TOCAT6-APCAT5, Hokkaido, Japan, July 22, **2010**.
 16. K. Mori, K. Kagohara, M. Kawashima, and H. Yamashita, “Influence of Alkali Metal Cations in Zeolite Cages on Photocatalytic Properties of the Visible-light Responsible Metal Complexes”, 16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesostructured Materials Symposium(IZC16-IMMS7), Sorrento, Italy, July 4, **2010**.
 17. Y. Horiuchi, T. Kamegawa, K. Mori, N. Nishiyama, and H. Yamashita, “Enhanced Luminescence of Dyes Immobilized on Ti-containing Mesoporous Silica Thin Films with Silver Nanoparticles by Surface Plasmon Resonance”, 16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesostructured Materials Symposium(IZC16-IMMS7), Sorrento, Italy, July 4, **2010**.
 18. Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, “Synthesis of Hydroxyapatite-Zeolite Composite Material from Steel Slag and Environmental Application as a Useful Adsorbent”, 16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesostructured Materials Symposium(IZC16-IMMS7), Sorrento, Italy, July 4, **2010**.
 19. S. Shironita, T. Takasaki, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, “Preparation and Characterization of Nanoparticles on Ti-containing Mesoporous Silica under Microwave Irradiation”, 16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesostructured Materials Symposium(IZC16-IMMS7), Sorrento, Italy, July 4, **2010**.
 20. H. Yamashita, K. Mori, T. Kamegawa, S. Shironita, Y. Kuwahara, Y. Horiuchi, “Applications of Single-site Photocatalysts

Designed Using Nano-porous Materials”, 16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesostructured Materials Symposium(IZC16-IMMS7), Sorrento, Italy, July 4, **2010**.

21. K. Mori, K. Sugihara, N. Yoshioka, Y. Kondo, and H. Yamashita, “Development of Magnetically Recoverable Nanocatalysts with Core-shell Structure based on the Precise Surface Modification of FePt Nanoparticles, ISEPD2010, Osaka, Japan, January, 11, **2010**.

〔図書〕（計2件）

1. 山下 弘巳, 杉村 博之, 町田 正人, 森口 勇, 田邊 秀二, 成澤 雅紀, 齊藤 丈靖, 古南 博, 森 浩亮, 亀川 孝, “熱力学—基礎と演習—”朝倉書店, **2010**, 90-117 (共著)
2. 金田 清臣, 森 浩亮, 水垣 共雄, 海老谷 幸喜, “リサイクル型固定化Pd触媒の開発”, クロスカップリング反応—基礎と産業応用—シーエムシー出版, **2010**, 180-190. (共著)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.dma.jim.osaka-u.ac.jp/kg-porta1/aspi/RX0011D.asp?UNO=14758&page=>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 浩亮 (MORI KOSUKE)

大阪大学・工学研究科・講師

研究者番号：90423087