

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成 14 年度採択研究代表者

黒田 一幸

(早稲田大学理工学部 教授)

「高度に制御されたナノ空間材料の創製」

1. 研究実施の概要

ナノレベルで物質の組成、構造を制御することは次世代材料の設計における重要な課題であり、特にナノ空間材料は触媒や触媒担体、反応場といった応用面での期待が高い。しかし現段階においては、組成、構造の制御は不十分であり、基礎的検討をふまえた実用レベルに向けての展開が望まれている。本チームでは、組成、構造が精緻に制御された新規ナノ空間材料の創製を目指す。同時に電子顕微鏡学や中性子線回折法に基づく構造解析を基に、構造と機能との相関を調べることを目的とする。合成・構造評価・応用研究の研究参加者が相互協力できる体制を整え、資源・エネルギー・環境の諸条件を考慮したナノ空間材料の設計を基本構想とする。計画推進にあたってナノ空間創製を第一目的とするが、触媒応用を含む様々な応用展開も図る。

本年度も研究が格段に進展し、数多く質の高い成果が得られた。高配向性メソ多孔体薄膜の合成では、配向性三次元薄膜の合成条件を検討すると共に、そのメカニズムを示した。金属を骨格とするメソ多孔体の合成では、液晶存在下における金属析出を行う際、還元剤種と金属種との選択により高規則性のメソ構造の合成を報告してきたが、様々な金属・合金系や、デバイスの選択的部位への合成を展開した。無機-有機ブロックコポリマーのミクロ相分離構造を利用した新規メソ多孔体薄膜や垂直配向性メソ多孔体薄膜の合成も進展した。層状ケイ酸塩シリカ骨格内の周期構造保持を可能とする有機修飾技術と合成法を開発した。さらに、層状結晶の層間を適切な官能基で修飾した層間化合物による水中の特定化学物質の吸着材料の設計も進展した。ゲスト分子にフィットしうる動的な多孔質空間の実現を目指した、多孔性配位高分子の合理的合成法と機能評価法を確立し、合目的な高性能の機能性物質の創製を進めた。触媒への展開では、セルロース分解反応における糖アルコール収率の向上をめざして研究展開した。メソ多孔体の TEM 像シミュレーションソフトの作成と、それを用いた TEM によるメソ多孔体構造同定方法の標準化や Tomography-, cryo-TEM 法によるメソ多孔体の構造評価法の開発、TEM による新規ゼオライト、シリカメソ多孔体の構造解析・評価、回折手法によるガス吸着過程について進展をみた。

2. 研究実施内容

無機系多孔体グループ

1) 高配向性メソ多孔体薄膜の合成

従来、二種類の界面活性剤の混合溶液中での三次元配向性メソ多孔体薄膜を合成していたが、界面活性剤濃度の調整により 1 種類の界面活性剤のみを用いても配向性三次元薄膜が合成できることを明らかにした。(黒田グループ)

2) 金属を骨格とするメソ多孔体の合成

本プロジェクトで進めてきた金属メソ多孔体研究を展開し、Fe, Ni, Co の三元系からの多孔体合成により、金属骨格組成の多様化に成功した。また、溶媒揮発によるリオトロピック液晶の形成と金属種の還元剤の気相輸送とを組み合わせることにより、微細部位での金属多孔体の合成に成功した。(黒田グループ)

3) 無機—有機ブロックコポリマーのマイクロ相分離構造を利用した新規メソ多孔体薄膜の合成

シロキサンポリマーと有機ポリマーからなるジブロックポリマーを新たに合成し、そのマイクロ相分離により無機—有機ハイブリッドメソ構造体の作製に成功した。今後、有機部の除去による多孔体化を進める。無機部と有機部とのバランスを変え、トリブロックポリマーを利用することにより、新規メソ多孔体の作製を進める。(黒田グループ)

4) 垂直配向性メソ多孔体薄膜の合成

強磁場中でメソ多孔体薄膜を合成することにより垂直配向性メソ多孔体薄膜の作製を試みた。その結果、完全ではないものの、ある程度垂直方向にメソ孔が誘起された多孔体薄膜が得られた。また、メソ孔の配向の度合いは、磁場強度だけでなく、用いる界面活性剤の種類にも依存することを明らかにした。(黒田グループ)

5) 縮合ケイ酸塩内への異種金属の導入と機能

層状ケイ酸塩カネマイトとアルキルトリメチルアンモニウム界面活性剤との反応からケイ酸骨格中に周期構造を保持したメソポーラスシリカが得られることを明らかにしてきたが、有害化学物質に対する分解除去機能を付与するためには、シリカ骨格内へ異種ユニットを導入する必要がある。出発物質であるカネマイトのケイ酸骨格中に異種ユニットを導入し、周期構造を保持したメソポーラスシリカ前駆物質を合成することは可能であったが、焼成による界面活性剤除去時に骨格内の周期構造が大きく低下してしまうことが確認された。そのため、異種ユニットを含み、骨格内に周期構造を有するメソポーラスシリカの焼成過程を経由しない合成法の開発を試みた。

化学的にデザインしたシラン化合物を利用することで、ケイ酸骨格中の周期構造を保持し、有機基を完全に除去したメソポーラスシリカの合成技術の開発に既に成功しており、その周期構造は焼成によっても保持されることから、有機チタン化合物を利用した有機修飾を経由するメソポーラスシリカの合成を検討した。メソポーラスシリカ前駆物質をジシクロペンタジエニルジクロロチタン(以下、 Cp_2TiCl_2)を用いて直接有機修飾を行った結果、

過剰量の Cp_2TiCl_2 との反応にも関わらず、メソ構造が保持されることを確認した。骨格内の周期構造の低下が確認されたが、完全な消失には至らなかった。

骨格内の周期構造保持の実現や異種ユニット導入法の開発などによって、導入した金属種の存在状態が異なるシリカ系メソポーラス物質の合成が可能となった。有機修飾技術を利用した孔内環境の制御なども実現できることから、今後は、種々のシリカ系メソポーラス物質の有害化学物質の分解除去機能と、周期構造保持と関連した金属種の存在状態、との相関を調査し、高度に制御されたナノ空間材料の創製を実現する。(木村グループ)

6) 層状物質層間の修飾と機能化

スメクタイト族の粘土をアルキルピオローゲンで修飾したもの、層状アルカリシリケート及びチタネートの層間に、フェニル基とアルキル基を共存させた層間化合物をシランカップリング剤との反応で合成した。フェニル基がノニルフェノールの芳香環と、アルキル基がノニル基と相互作用することにより、競争的な効果で吸着が有効に生じることが、吸着等温線の解析と、未修飾の試料への吸着実験結果との比較から明らかとなった。フェノールとの共存状態からノニルフェノールのみが選択的に吸着できた。(小川グループ)

無機有機ハイブリッド多孔体グループ

1) メソポーラス有機シリカの光機能発現

太陽光を利用した CO_2 還元や水の光分解による水素製造は、環境・エネルギー問題を解決する重要技術として注目されている。光触媒として種々の材料系が報告されているが、チタニア等の無機半導体は可視域の光の利用効率に問題があり、新たな材料系の創出が求められている。一方、有機系の材料は、光合成を模倣した光捕集系や長寿命の電荷分離系の構築などの研究が進んでおり、現状の反応効率は低いレベルにあるが、将来は光合成に匹敵する高い効率の達成が期待される。我々は、有機基が細孔の周りにリング状に配列したメソポーラス有機シリカを合成し、この物質が光合成に近い優れた光捕集アンテナ機能を示すことを明らかにした。今回、このメソポーラス有機シリカの細孔内に光触媒能を有する Ru 錯体 $[\text{Ru}(\text{dmb})_3^{2+}]$ を固定し、光捕集機能を活かした光反応系の構築を目指した。メソポーラス有機シリカの細孔表面に予めビピリジン配位子を共有結合で固定し、そこに Ru を反応させて、細孔内で *in-situ* で $\text{Ru}(\text{dmb})_3^{2+}$ を形成させた。(図 1) 450nm に新たな吸収が観察されたことにより、細孔内での $\text{Ru}(\text{dmb})_3^{2+}$ の形成が確認された。この材料に 260nm の光を照射したところ、骨格の有機基の蛍光が減少し、代わりに $\text{Ru}(\text{dmb})_3^{2+}$ 錯体の蛍光が観察された。これは、骨格の有機基が吸収した光エネルギーが細孔内の Ru 錯体に移動したことを示しており、光合成に似た励起エネルギーの移動現象を確認することができた。現在、本触媒材料の CO_2 の光還元反応を評価中である。(稲垣グループ)

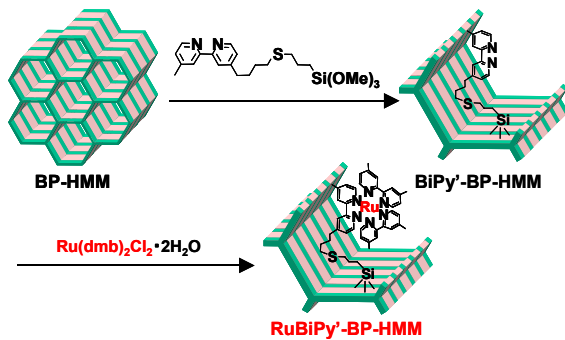


図1. メソポーラス有機シリカの細孔内への Ru 錯体の固定

2) セルロース分解反応の検討

セルロースをボールミル処理あるいはリン酸処理することで、結晶化度が低下することが固体 ^{13}C NMR から分かった(図2)。未処理セルロースでは結晶化度は 65% であるが、ボールミル 2 日処理では 10%、リン酸処理では 24% に低下する。これらを用いて、セルロースの分解反応を行った(図3)。反応結果を図4に示す。ボールミル処理 2 日のセルロースからは、Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒によりソルビトール(S)・マニトール(M)の収率は 70% となり、S:M モル比 84:16 となった。さらに、図4の下部に示した類縁体を含めた単糖の総収率は 80% となった。これはセルロースの転化率が 80% 以上であることを示しており、これまでにない高転化率・高収率を達成することができた。図5では、各種アルミナ担体の効果を示す。製造元の異なる $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ やメソポーラスアルミナを用いても、生成物収率に大きな変化は観察されなかった。従って、セルロースから単糖への分解にはアルミナと Pt あるいは Ru の組み合わせが有効であるが、メソ孔などの担体構造には依存しないことが分かった。(福岡グループ)

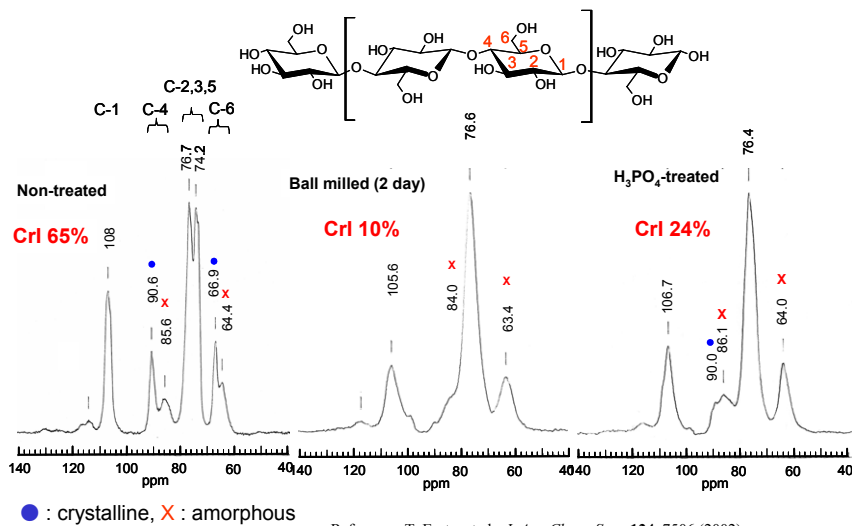


図2 前処理セルロースの CP/MAS ^{13}C NMR スペクトル

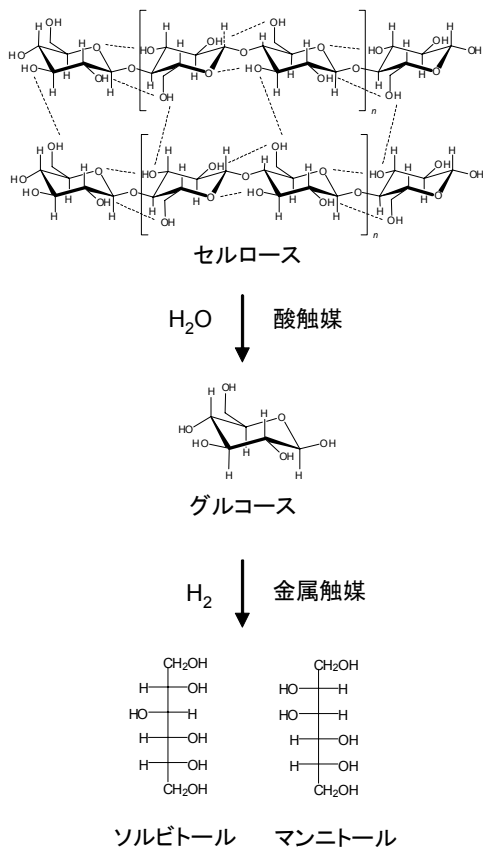
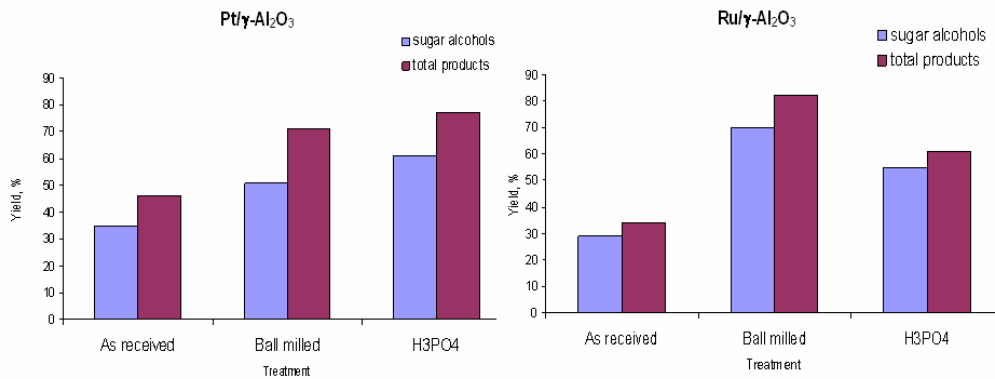


図3 水素分解条件によるセルロース分解反応



Cellulose 0.32 g, Pt cat. 0.136 g, Ru cat. 0.073 g (Pt, Ru 2.5 wt.%), H₂O 40 ml, H₂ 5 MPa, 463 K, 24 h, S/C=110.

For ball-milled cellulose over Ru/γ-Al₂O₃, the yield of sorbitol+mannitol is 70 % (sorbitol:mannitol = 84:16). The total yield of these compounds is 80%.

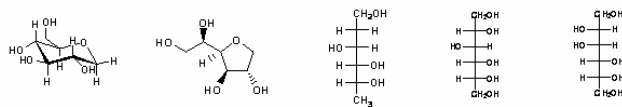


図4 セルロース分解による生成物収率

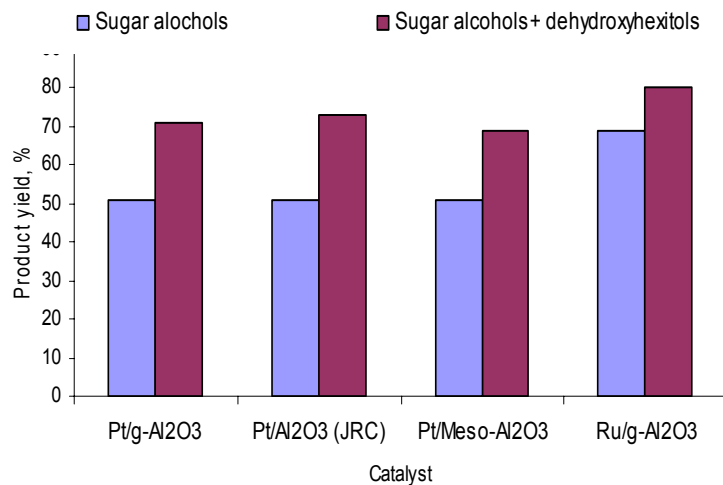


図5 セルロース分解における各種アルミナ担体の効果

3) 新規配位高分子多孔体材料の設計

今年度は、架橋配位子に 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazole (H₂Me₄bpz) を用いた配位高分子 [Ag(Me₄bpz)]·guest を合成した。この化合物は、配位不飽和な二配位 Ag(I) の三核ユニットが連結した 3 次元構造が二重及び四重に相互貫入した多孔構造を形成していた。この構造は、Ag(I) 三核ユニットが約 3 Å に近接することで安定化しており、ゲストを抜いても均一な内部空間を保持していた(図 6 ; Voide space = 30.4 %)。加熱処理した化合物は、構造の変化なく N₂ 及び CO₂ を吸着した。しかし、サイズの大きな benzene, toluene に対しては、相互貫入した構造の協同的な変化により内部空間のサイズを変形させ、ゲスト分子をモノマー、ダイマー及びトライマーの形でそれぞれ収縮または拡張した空間に取り込んでいることを X 線構造解析により確認した。また、取り込んだゲスト分子と Ag の間に Ag···π および C-H···Ag 相互作用も観測された。この化合物では、結晶状態でのゲストの吸脱着において、ゲストのサイズと形状に応じた可逆的な構造変化に成功した。

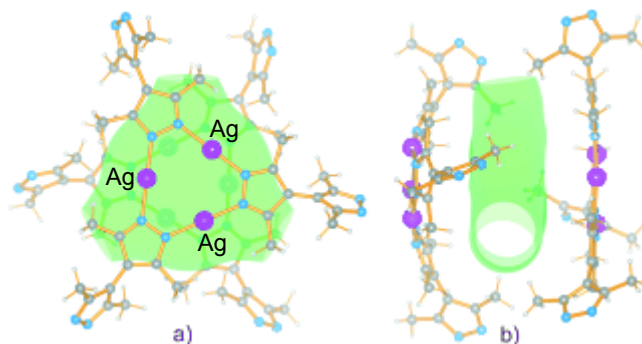


図6 Ag(I) 三核ユニット間に形成された内部空間の上面図 (a) と側面図 (b) (緑色は細孔表面を表す)

この他に、Tris(2-carboxyethyl)isocyanurate (tciH₃) を用いたカルボキシル架橋二次元 Gd(III) 及び Ce(III) 配位高分子、およびシアノ架橋二次元 Mn(II)Cr(III) 配位高分子において、脱水/吸湿による Crystal-to-crystal の可逆的二次元/三次元構造変換に成功した。この構造変化には配位結合の生成/開裂が関与している。今後は、構造変化のゲスト依存性をさらに詳細に調べて、柔軟なフレームワークによる選択的ゲスト吸蔵能発現に向けた分子設計を進めていく。(北川グループ)

構造評価グループ

1) 2D-hexagonal 型、3D-Cage 型および 3D-Minimal surface 型のメソ多孔体構造の連続体モデルを作成し、これを用いて、任意の入射方位に対する投影ポテンシャル像と TEM シミュレーション像を計算・表示するソフトウェアを作成した。これまで得られたいくつかのメソ多孔体 (MCM48, AMS10, SBA6 および SBA16) の TEM 像と比較し、それらのコントラストと良い対応が得られることを確認した。このソフトを用いる事で、メソ多孔体の構造同定がより確かになると期待できる。

2) この実験課題を遂行する装置(cryo-TEM, TEM-Tomography)の調査・購入および設置を行った。今後、シリカメソ多孔体の構造形成プロセスに関する新しい知見が期待される。

3) MWW 型、FER 型に基礎を置く新型ゼオライトの構造、一連の AMS-n シリカメソ多孔体の構造、新しい機能化を試みた多数のシリカメソ多孔体の構造を解析した。一連の Cage-type, Bicontinuous-type シリカメソ多孔体の self-consistent な構造解を求め、吸着表面積・体積を構造解析の結果をほぼ求める事が可能になった。

4) MCM-41, MCM-48 中の Ar gas 吸着下でのシンクロトロン放射光を用いた粉末 X 線回折強度の測定を逐え、現在それらのデータの解析中。Ar-gas の layer-by-layer と capillary condensation を明瞭に測定できた。(寺崎グループ)

3. 研究実施体制

無機系多孔体グループ

(1) 黒田グループ

①研究者名

黒田 一幸(早稲田大学 教授)

②研究項目

- ・層状ケイ酸塩からの新メソポーラスシリカの創製
- ・層状ケイ酸塩のシリル化による材料設計
- ・鋳型を用いないシリカ系メソ構造体の直接合成
- ・新高規則性メソポーラス金属の創製

(2) 木村グループ

① 研究者名

木村 辰雄((独)産業技術総合研究所(中部センター) 研究員)

② 研究項目

- ・ 層状ケイ酸塩からの新メソポーラスシリカの創製

(3) 小川グループ

① 研究者名

小川 誠(早稲田大学 助教授)

② 研究項目

- ・ 層状ケイ酸塩の表面修飾による新規ナノ空間材料の創製と機能評価

無機-有機ハイブリッドメソ多孔体グループ

(1) 稲垣グループ

① 研究者名

稲垣 伸二(㈱豊田中央研究所 主席研究員)

② 研究項目

- ・ メソポーラス有機シリカへの機能付与

(2) 福岡グループ

① 研究者名

福岡 淳(北海道大学触媒化学研究センター 助教授)

② 研究項目

- ・ 無機-有機ハイブリッドメソ多孔体の触媒能の評価

(3) 北川グループ

① 研究者名

北川 進(京都大学工学研究科 教授)

② 研究項目

- ・ 新規配位高分子多孔体材料の設計

構造評価グループ

(1) 寺崎グループ

① 研究者名

寺崎 治(ストックホルム大学 教授)

②研究項目

- ・ ナノ空間材料の構造評価

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- Y. Kuroda, M. Tamakoshi, J. Murakami, K. Kuroda, "Fabrication of hierarchically ordered porous films composed of imogolite via colloidal templating", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **115**, 233-236, (2007).
- A. Shimojima, C.-W. Wu, K. Kuroda, "Structure and properties of multilayered siloxane-organic hybrid films prepared using long-chain organotrialkoxysilanes containing C=C double bonds", *J. Mater. Chem.*, **17**, 658-663, (2007).
- Y. Yamauchi, T. Ohsuna, K. Kuroda, "Synthesis and Structural Characterization of a Highly Ordered Mesoporous Pt-Ru Alloy via "Evaporation-Mediated Direct Templating", *Chem. Mater.*, **19**, 1335-1342, (2007).
- Y. Yamauchi and K. Kuroda, "Fabrication of a Pt film with a well-defined hierarchical pore system via "solvent-evaporation-mediated direct physical casting", *Electrochem. Commun.*, **8**, 1677-1682 (2006).
- D. Mochizuki, S. Kowata, and K. Kuroda, "Synthesis of microporous inorganic-organic hybrids from layered octosilicate by silylation with 1,4-bis(trichloro- and dichloromethyl-silyl) benzenes", *Chem. Mater.*, **18**, 5223-5229 (2006).
- Y. Yamauchi, H. Kitoh, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, "Development of microfabrication process of mesoporous Pt via Solvent-Evaporation-Mediated Direct Physical Casting: Selective deposition into sloped microchannels", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **7**, 438-445 (2006).
- A. Shimojima, N. Atsumi, N. Umeda, Y. Fujimoto, and K. Kuroda, "Sol-gel synthesis of a nanostructured hybrid material from an organosiloxane oligomer with a terminal phenyl group", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **114**, 819-822 (2006).
- T. Suzuki, H. Miyata, M. Watanabe, and K. Kuroda, "Critical effect of surfactant concentration on the structure of mesoporous silica films prepared on a substrate coated with rubbing-treated polyimide", *Chem. Mater.*, **18**, 4888-4893 (2006).
- Y. Yamauchi, M. Sawada, A. Sugiyama, T. Osaka, Y. Sakka, and K. Kuroda, "Magnetically induced orientation of mesochannels in 2D-hexagonal mesoporous silica films", *J. Mater. Chem.*, **16**, 3693-3700 (2006).
- C.W. Wu, Y. Yamauchi, T. Ohsuna, and K. Kuroda, "Structural study of highly ordered mesoporous silica thin films and replicated Pt nanowires by high-resolution scanning electron microscopy (HR-SEM)", *J. Mater. Chem.*, **16**, 3091-3098 (2006).
- Y. Yamauchi, S. Sadasivan Nair, T. Ohsuna, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, "Synthesis

and Characterization of Mesoporous Pt-Ni Alloy Particles Prepared from Lyotropic Liquid Crystalline Media", *J. Mater. Chem.*, **16**, 2229-2234 (2006).

- C.W. Wu, T. Ohsuna, M. Kuwabara, and K. Kuroda, "Formation of Highly Ordered Mesoporous Titania Films Consisting of Crystalline Nanopillars with Inverse Mesospace by Structural Transformation", *J. Am. Chem. Soc.*, **128** 4544-4545, (2006).
- N. Ikawa, Y. Oumi, T. Kimura, I. Takuzi, T. Sano, "Solubility and crystallization controlled synthesis of lamellar mesostructured calcium phosphate in the ethanol-water system", *Chem. Lett.*, **35**, 948-949 (2006).
- T. Kimura, M. Suzuki, T. Ikeda, K. Kato, M. Maeda, S. Tomura, "Silica-based mesoporous materials derived from Ti-containing layered polysilicate kanemite", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **95**, 146-153, (2006).
- T. Kimura, M. Suzuki, M. Maeda, S. Tomura, "Water adsorption behavior of ordered mesoporous silicas modified with an organosilane composed of hydrophobic alkyl chain and hydrophilic polyethylene oxide groups", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **95**, 213-219 (2006).
- T. Kimura, K. Kato, "Synthesis of Ordered Mesoporous Aluminum Alkylendiphosphonates with Integrated Inorganic-Organic Hybrid Frameworks", *J. Mater. Chem.*, **17**, 559-566 (2007).
- H. Tamura, D. Mochizuki, T. Kimura, K. Kuroda, "Formation of mesoporous silica from a layered polysilicate makatite", *Chem. Lett.*, **36**, 444-445 (2007).
- M. Ogawa, N. Shimura, A. Ayral, "Deposition of Thin Nanoporous Silica Layer on Solid Surfaces", *Chem. Mater.*, **18**, 1715-1718 (2006).
- M. Kayano, M. Ogawa, "Preparation of Large Particles of Co-Al Layered Double Hydroxides", *Clays Clay Miner.*, **54**, 382-389 (2006).
- T. Okada, Y. Ehara, M. Ogawa, "Adsorption and Possible Luminescence Detection of Nonylphenol by Eu³⁺-Smectites", *Chem. Lett.*, **35**, 638-639 (2006).
- Y. Tanaka, T. Okada, M. Ogawa, "Preparation and Properties of Trans-2-butene-1,4-bis (triphenylphosphonium)-Saponite", *J. Porous Mater.*, **13**, 157-161 (2006).
- N. Shimura, M. Ogawa, "Deposition of Thin Mesoporous Silica Films on Glass Substrates from Basic Solution", *J. Colloid Interface Sci.*, **303**, 250-255 (2006).
- M. Kayano, M. Ogawa, "Controlled Particle Size and Size Distribution of Co-Al Layered Double Hydroxide via the Hydrothermal Urea Method in Aqueous Alcohols", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1988-1990 (2006).
- N. Khaorapong, M. Ogawa, "Solid-State Intercalation of 8-Hydroxyquinoline into Li(I)-, Zn(II) and Mn(II)-Montmorillonites", *Appl. Clay Sci.*, **35**, 31-38 (2007).
- M. Nakade, T. Ikeda, M. Ogawa, "Synthesis and Properties of Ellipsoidal Hematite/Silicone Core-Shell Particles", *J. Mater. Sci.*, in press.
- M. Nakade, M. Ogawa, "Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Fine Particle Coated with

Titania/PDMS Hybrid”, *J. Mater. Sci.*, in press.

- N. Shimura, M. Ogawa, “Preparation of Surfactant Template Nanoporous Silica Spherical Particles by the Stöber Method. Effect of Solvent Composition on the Particle Size”, *J. Mater. Sci.*, in press.
- Y. Ide, A. Fukuoka, M. Ogawa, “Preparation of Au Nanoparticles in the Interlayer Space of a Layered Alkali Silicate Modified with Alkylthiol Groups”, *Chem. Mater.*, in press.
- M. Ogawa, D. Naito, N. Shimura, “Preparation of ZnO-Core/Nanoporous Silica-Shell Particle and the Conversion to Hollow Nanoporous Silica Particle”, *Chem. Lett.*, in press.
- Y. Kumai, H. Tsukada, Y. Akimoto, N. Sugimoto, Y. Seno, A. Fukuoka, M. Ichikawa, and S. Inagaki, “Highly ordered platinum nanodot arrays with cubic symmetry in mesoporous thin films”, *Adv. Mater.*, **18**, 760-762(2006).
- M. P. Kapoor, M. Yanagi, Y. Kasama, T. Yokoyama, S. Inagaki, T. Shimada, H. Nanbua and L. R. Juneja, “Self-assembly of cubic phenylene bridged mesoporous hybrids from allylorganosilane Precursors”, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3305-3311(2006).
- Y. Maegawa, Y. Goto, S. Inagaki and T. Shimada, “A useful procedure for diiodination of carbazoles and subsequent efficient transformation to novel 3,6-bis(triethoxysilyl)carbazoles giving mesoporous materials,” *Tetrahedron Lett.*, **47**, 6957-6960(2006).
- S. Fujita, H. Nakano, M. Ishii, H. Nakamura, and S. Inagaki, “Preparation of hierarchical porous silica and its optical property”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **96**, 205-209(2006).
- M. P. Kapoor, Y. Kasama, T. Yokoyama, M. Yanagi, S. Inagaki, H. Nanbu, and L. R. Juneja, “Functionalized Mesoporous Dendritic Silica hybrids as Base Catalyst with Volatile Organic Compound Elimination Ability”, *J. Mater. Chem.*, **48**,4714-4722 (2006).
- M. P. Kapoor, Y. Kasama, M. Yanagi, T. Yokoyama, S. Inagaki, T. Shimada, H. Nanbu, L. R. Juneja, “Cubic phenylene bridged mesoporous hybrids from allylorganosilane precursors and their applications in Friedel-Crafts acylation reaction”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **101**, 231-239 (2007).
- A. Fukuoka, Y. Sakamoto, T. Higuchi, N. Shimomura and M. Ichikawa, “Synthesis and Electronic Property of Platinum Nanowire and Nanoparticle in Mesoporous Silica Template”, *J. Porous Mater.*, **13** (3), 231-235 (2006).
- 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** (2), 337-343 (2006).
- A. Fukuoka and P. L. Dhepe, “Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (31) 5161-5163 (2006).
- N. Kariya, A. Fukuoka and M. Ichikawa, “Direct PEM fuel cell using “organic chemical

- hydrides” with zero-emission and low-crossover”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1724-1730 (2006).
- A. Fukuoka and M. Ichikawa, “Nanoscale fabrication of metal particles and wires using mesoporous materials: Electronic properties and catalytic performances in PROX reaction”, *Topics in Catalysis*, **40** (1-4), 103-109 (2006).
 - 楊井伸浩、兼子和佳子、米田宏、大場正昭、北川進、Reversible Water-Induced Magnetic and Structural Conversion of a Flexible Microporous Ni(II)Fe(III) Ferromagnet, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3496-3497 (2007).
 - 長谷川真平、堀毛悟、松田亮太郎、古川修平、望月勝紀、木下芳徳、北川進、A Three Dimensional Porous Coordination Polymer Functionalized with Amide Groups Based on Tridentate Ligand: Selective Sorption and Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2607-2614 (2007).
 - J. -P. Zhang, 堀毛悟史、北川進、”A Flexible Porous Coordination Polymer Functionalized by Unsaturated Metal Clusters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 889-892 (2007).
 - 兼子和佳子、北川進、大場正昭, “Chiral Cyanide-bridged Mn^{II}Mn^{III} Ferrimagnets. [Mn^{II}(HL)(H₂O)][Mn^{III}(CN)₆]2H₂O (L = S- or R-1,2-diaminopropane): Syntheses, Structures and Magnetic Behaviors”, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 248-249 (2007).
 - 志賀拓也、大川尚士、北川進、大場正昭, „Stepwise Synthesis and Magnetic Control of Trimetallic Magnets [Co₂Ln(L)₂(H₂O)₄][Cu(CN)₆]nH₂O (Ln = La, Gd; H₂L = 2,6-Di(acetoacetyl)pyridine)) with 3-D Pillared-Layer Structure”, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16426-16427 (2006).
 - 堀毛悟史、松田亮太郎、田中大輔、松原誠二郎、水野元博、北川進, “Dynamic Motion of Building Blocks in Porous Coordination Polymers”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7226-7230 (2006).
 - 兼子和佳子、大場正昭、大川尚士、北川進, “A Three-dimensional Ferromagnet, [Ni(dipn)]₃[Cr(CN)₆]₂·3H₂O (dipn = dipropylene triamine), Based on a Cubic Cr₈Ni₁₂ Unit”, *Inorg. Chem.*, **45**, 7191-7196 (2006).
 - S.E. Park, D.S. Han, S.C. Han, M.J. Jin, T. Ohsuna, ”Amino-functionalized SBA-15 type mesoporous silica having nanostructured hexagonal platelet morphology”, *Chem. Commun.*, **39**, 4131-4133 (2006).
 - N. Muroyama, T. Ohsuna, R. Ryoo, Y. Kubota, and O. Terasaki, “An analytical approach to determine the pore shape and size of MCM-41 materials from X-ray diffraction data”, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10630-10635 (2006).
 - C. Gao, Y. Sakamoto, K. Sakamoto, O. Terasaki, and S. Che, “Synthesis and Characterisation of Mesoporous silica AMS-10 with a Novel Bicontinuous Cubic Pn-3m Symmetry”, *Angew. Chem. Int.*, **45**, 4295-4298 (2006).

- P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, R. Simonutti, P. Valsesia, Y. Sakamoto, O. Terasaki, “Complete shape retention in the transformation of silica to polymer micro-objects”, *Nature Mater.* **5**, 545-551 (2006).
- A. López-Noriega, D. Arcos, I. Izquierdo-Barba, Y. Sakamoto, O. Terasaki & M. Vallet-Regi, “Ordered mesoporous bioactive glasses for bone tissue regeneration”, *Chem. Mater.*, **18**, 3137-3144 (2006).
- Y. Zhang, Y. Li, Y. Sakamoto, O. Terasaki & S. Che, “Synthesis of Cubic Pm-3n Mesostructured Titanium Oxophosphate”, *Chem. Lett.*, **35**, 400-401 (2006).
- Söderberg, M. Boström, Y. Kubota, T. Nishimatsu, R. Niewa, U. Häussermann, Y. Grin & O. Terasaki, “Crystal structures and phase stability in quasibinary $\text{CaAl}_{2-x}\text{Zn}_x\text{K}$ ”, *J. Solid State Chem.* **179**, 2690-2697 (2006).
- C. Gao, H. Qiu, W. Zeng, Y. Sakamoto, O. Terasaki, K. Sakamoto & S. Che, “Formation Mechanism of Anionic Surfactant-Templated Mesoporous Silica”, *Chem. Mater.*, **18**, 3904-3914. (2006).
- K. Miyasaka, L. Han, S. Che & O. Terasaki, “Lesson from Peculiar Morphology of Silica Mesoporous Crystal: Close Packing of Spherical Micelles with Multiple Twinning and Their Growths”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6516-6519 (2006).
- A. Galarneau, J. Iapichella, K. Bonhomme, F. Di Renzo, P. Kooyman, O. Terasaki & F. Fajula, “Controlling the morphology of mesostructured silicas by pseudomorphic transformation: a route towards applications”, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1657-1667 (2006).
- H. Li, Y. Sakamoto, Y. Li, O. Terasaki, M. Thommes & S. Che, “Synthesis of carbon replicas of SBA-1 and SBA-7 mesoporous silicas”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **95**, 193-199 (2006).

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願: 2 件 (CREST 研究期間累積件数: 5 件)