

# シリカで被覆された炭素担持 Pt 触媒の調製と 有機ハイドライド脱水素触媒への応用

中川 敬三<sup>1,2,3\*</sup>, 谷本 裕亮<sup>3</sup>, 外輪 健一郎<sup>1,2,3</sup>, 杉山 茂<sup>1,2,3</sup>

## Preparation of Carbon-Supported Pt Catalysts Covered with Silica Layers and Application to Dehydrogenation Catalysts of Organic Hydride

by

Keizo Nakagawa, Yusuke Tanimoto, Ken-Ichiro Sotowa, Shigeru Sugiyama

Carbon-supported Pt metal nanoparticles covered with silica layer including phenyl or methyl groups were prepared using successive hydrolysis of 3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES) and phenyltriethoxysilane (PhTES) or methyltriethoxysilane (MTES). The Pt catalyst covered with silica layers containing functional groups showed higher activity in the cyclohexane dehydrogenation, compared with Pt catalysts covered with a silica layer containing no functional groups, because the microporous structure of silica layers which wrapped Pt metal particles increased the diffusion capability of cyclohexane. The Pt/CB nanoparticles covered with microporous silica layers showed the high sintering resistance of Pt metal particles to thermal treatment at 973 K in a H<sub>2</sub> atmosphere as compared with Pt/CB. As a result, this catalyst showed higher catalytic activity for cyclohexane dehydrogenation than Pt/CB after thermal treatment.

Key words: Pt metal particles covered with silica layer, sintering resistance, cyclohexane dehydrogenation

### 1. まえがき

担体上に高分散に担持された金属粒子触媒は、化学品

製造のみならず環境負荷物質の低減のための自動車排ガス浄化触媒、さらにはエネルギーの創出のための燃料電池電極触媒などとして、人類の豊かで安全な生活を支える機能性材料として重要な役割を果たしている。そのような担持金属粒子触媒の活性や寿命は高分散に担持された金属粒子の安定性に大きく影響される。その安定性を左右する要因はいくつか挙げられるが、例えば触媒を高温で長時間使用した場合、担体上で金属粒子同士が激しく凝集し（シンタリング）、その結果表面積の減少や表面の溶融が起こるため、活性点数の減少または活性点構造の質的な変化のため、触媒活性や選択性の大きな低下につながる。他の要因としては金属粒子上での炭素析出や原料中の不純物による被毒などが挙げられる。触媒化学の分野において、このような活性劣化に対して耐性を持つ担持金属触媒の開発が望まれている。

- 
- 1 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部  
先進物質材料部門  
Department of Advanced Materials, Institute of  
Technology and Science,  
The University of Tokushima
  - 2 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部  
フロンティア研究センター地圏環境エネルギー研究部門  
Department of Geosphere Environment and Energy,  
Center for Frontier Research of Engineering,  
The University of Tokushima
  - 3 徳島大学大学院先端技術科学教育部  
Graduate School of Advanced Technology and Science,  
The University of Tokushima
- \*連絡先：〒770-8506 徳島市南常三島町2-1  
徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部

近年、金属ナノ粒子がシリカ層で被覆された“シリカ被覆金属触媒”が報告されている<sup>(1)-(13)</sup>。担体上に担持された金属ナノ粒子が、例えばテトラエトキシシランのようなシリコンアルコキシドの加水分解、重縮合反応により形成した厚さ数〜数十 nm のシリカ層で覆われている。著者らは、前報においてシリカ被覆金属触媒では金属ナノ粒子がシリカ層で覆われているため、高温下において高いシンタリング耐性があることを実証している。その結果、例えばエチレン分解反応において、シリカで被覆されていない金属触媒は金属粒子が反応中に激しく凝集してしまうため、様々な径のカーボンナノチューブやカーボンナノファイバーを形成するのに対し、これらのシリカ被覆金属触媒は均一な径を持つカーボンナノチューブやカーボンナノファイバーを選択的に合成できることを報告した<sup>(6),(7),(11),(12)</sup>。さらに、このシリカ被覆金属触媒を固体高分子型燃料電池の電極触媒に応用した場合、電位挿引試験において高い安定性を示すことを報告した<sup>(8),(13)</sup>。このように金属粒子をシリカ層で被覆することは触媒の安定性を増進させる効果的な方法である。一方、シリカ被覆金属触媒の金属粒子を覆うシリカ層は多孔構造を形成しているため、その細孔を利用することで反応分子の拡散速度を制御し、特異的な反応物形状選択性が得られることも報告されている<sup>(3),(4)</sup>。このようなシリカ被覆金属触媒において、その金属粒子を覆うシリカ層の多孔性や孔サイズの増加、機能性の付与が可能となれば、様々な触媒反応への応用が期待できる。

有機シランを前駆体に用いたゾルゲル反応により、Si-C 結合の無機ネットワーク中に有機官能基を導入することが可能である<sup>(14),(15)</sup>。このように機能化された材料は官能基の影響によりその材料の多孔性や反応物の吸着性や拡散性、そして表面反応性の制御に効果的であるため、この技術をシリカ被覆金属触媒に応用できればシリカ被覆金属触媒の機能性の向上や応用範囲の拡大が期待できる。

本研究では、フェニルトリエトキシシランやメチルトリエトキシシランをシリカ源に用い、有機シリカ層で被覆した炭素担持 Pt 触媒の調製を行った。さらにこれらの触媒を、水素貯蔵・供給システムにおける新たな水素キャリアとして期待される有機ハイドライドの脱水素触媒<sup>(16),(17)</sup>に応用した。官能基を含まないシリカ層で被覆した Pt 触媒と比較して、官能基を含むシリカ層で被覆した Pt 触媒は優れた触媒活性を示し、さらには水素雰囲気下の追加加熱処理において高いシンタリング耐性が得られたので報告する。

## 2. 実験方法

Pt 粒子の担体としてカーボンブラック(CB) (Vulcan XC-72)を用いた。まず CB を  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  水溶液中に分散させ、アンモニア水を用いて CB 上に Pt 前駆体を析出させた。その溶液を一旦ろ過した後、再度アンモニア水溶液中へ分散させ、これを 3-アミノプロピルトリエトキシシラン、次いで種々の有機シラン (テトラエトキシシラン (TEOS), フェニルトリエトキシシラン (PhTES), メチルトリエトキシシラン (MTES)) を用いて、333 K, 1.5 h の連続した加水分解、重縮合反応によりシリカを形成させた。得られた試料を水素雰囲気下、623 K, 3 h で加熱処理し目的の触媒を得た。以下、得られた触媒を  $\text{SiO}_2$  (有機シラン) /Pt/CB と表記する。比較用試料として Pt/CB を含浸法で調製した。その後、これらの触媒を水素雰囲気下で所定の温度で追加の加熱処理を行うことで触媒劣化試験を行った。

触媒活性試験は回分式反応器を用いて、外部加熱温度 523 K, 冷却温度 278 K の沸騰還流条件下において 150 min 反応させた<sup>(16),(17)</sup>。基質にはシクロヘキサンを用い、基質量 1.0 ml, 触媒量 0.3 g の条件で反応を行った。シクロヘキサンより生成した水素をガスビュレットにて採集した。

X線吸収スペクトルは、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光実験施設(つくば) (2.5 GeV, 250–450 mA) において測定を行った。Pt  $L_{III}$ -edge EXAFS スペクトルは Si(111)を備えたビームライン BL-7C 及び 9C において透過法により室温で測定した(課題番号 No.2006G343 及び 2009G087)。EXAFS データの解析は、EXAFS 解析プログラム REX (Rigaku Co.)を用いて行った。有機シリカ層で被覆された CB 担持 Pt 触媒の Pt,  $\text{SiO}_2$  及び炭素の担持量は蛍光 X線(XRF)と元素分析により評価した。透過型電子顕微鏡像は Hitachi H-800 instrument (Hitachi High-Technologies Co.)を用いて測定した。試料の比表面積は窒素吸着測定装置(BELSORP-18SP, Bell Japan Inc.)を用いて測定した。

## 3. 結果と考察

Table 1 に Pt/CB と様々な有機シランを用いて調製したシリカ被覆 Pt 触媒の Pt,  $\text{SiO}_2$  及び炭素の担持量を示す。Pt の担持量は全ての試料において約 1–2 wt % であり、 $\text{SiO}_2$  の担持量は有機シランの種類によって 30–55 wt % へと変化した。

Figure 1 に Pt/CB と様々な有機シランを用いて調製したシリカ被覆 Pt 触媒の TEM 像を示す。すべての試料において CB と Pt ナノ粒子が観察された。Pt/CB の Pt 粒子

Table 1 Contents of SiO<sub>2</sub>, Pt and C in Pt/CB and silica-coated Pt catalysts using different organosilanes.

Sample	SiO <sub>2</sub> /wt%	Pt/wt%	C/wt%
Pt/CB	-	1.3	98.7
SiO <sub>2</sub> (TEOS)/Pt/CB	55.1	1.8	43.1
SiO <sub>2</sub> (PhTES)/Pt/CB	31.4	1.9	66.7
SiO <sub>2</sub> (MTES)/Pt/CB	41.1	0.8	54.2

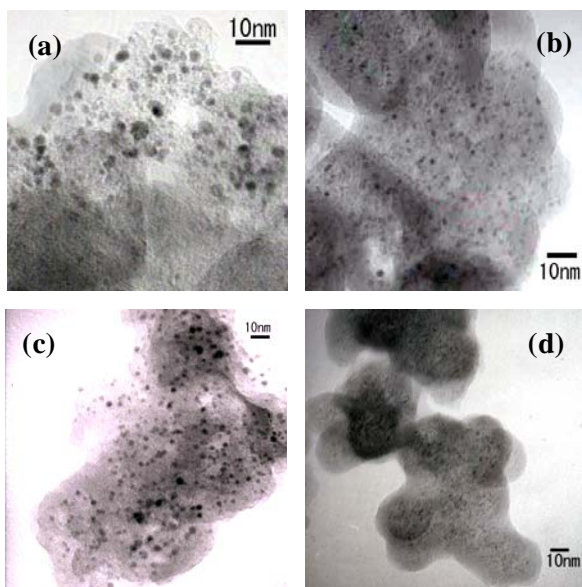


Fig.1 TEM images of (a) Pt/CB, (b) SiO<sub>2</sub>(TEOS)/Pt/CB, (c) SiO<sub>2</sub>(PhTES)/Pt/CB, (d) SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB.

の直径は1–3 nmであったが、一部直径が8–10 nmの凝集粒子も観察された。一方 SiO<sub>2</sub>(TEOS)/Pt/CB や SiO<sub>2</sub>(PhTES)/Pt/CB, SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB においては直径が1–3 nmのPtナノ粒子が観察された。このようにそれぞれの有機シランを用いて調製したシリカ被覆Pt触媒では、Pt粒子が高分散に担持されていることがわかった。

SiO<sub>2</sub>(PhTES)/Pt/CB と SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB において、シリカ層中に官能基が存在しているかどうか確認するため、FT-IR 測定を行った。Fig.2(a)に示されるように、SiO<sub>2</sub>(PhTES)/Pt/CB ではフェニル基に由来する Si-C 結合が700 and 740 cm<sup>-1</sup>に観察された。一方、Fig.2(b)に示されるように、SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB ではメチル基に由来する Si-C 結合が1273 cm<sup>-1</sup>に観察され、これらは過去の文献の値と一致するものであった<sup>(18)</sup>。さらに熱重量分析を行ったところ、SiO<sub>2</sub>(TEOS)/Pt/CB と比較した場合、SiO<sub>2</sub>(PhTES)/Pt/CB では全重量の20 wt%、SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB では全重量の5 wt%の重量減少があった。つまり、これらの結果はそれぞれの官能基量に当た

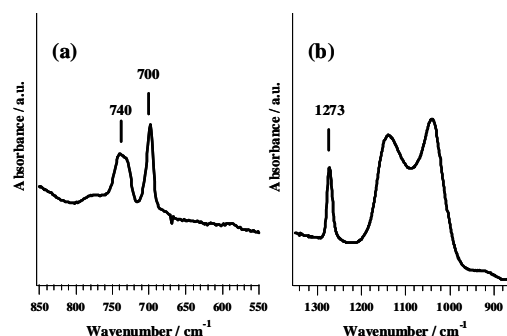


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) SiO<sub>2</sub>(PhTES)/Pt/CB, (b) SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB.

ると考えられ、確かにシリカ層中に存在していることを示している。

シリカ層で被覆されたPt/CB触媒は、CB上にPt前駆体が吸着した状態で、APTES及びTEOSまたはPhTES、MTESの連続的な加水分解や重縮合反応により調製される。過去の検討において、APTESは、APTESのアミノ基とCBのグラフェン構造間の相互作用を通じてCB担体上に吸着し、その結果1nm程度の均一なシリカ層でPt/CB触媒を被覆すると報告している<sup>(9),(11)</sup>。APTESによるシリカ層で被覆されたPt/CB触媒の存在下において、それに続く有機シランの加水分解や重縮合反応により生成する数nmのシリカ層による被覆が起こると考えられる。これらの有機シランを用いて調製したシリカ被覆Pt触媒中のPt粒子はシリカで覆われており、シリカ層の外側ではなくその内側に観察されることに注目してもらいたい。これらの結果は、CBとPt粒子がAPTESと有機シランの加水分解や重縮合反応により生成するシリカ層で被覆されていることを示している。

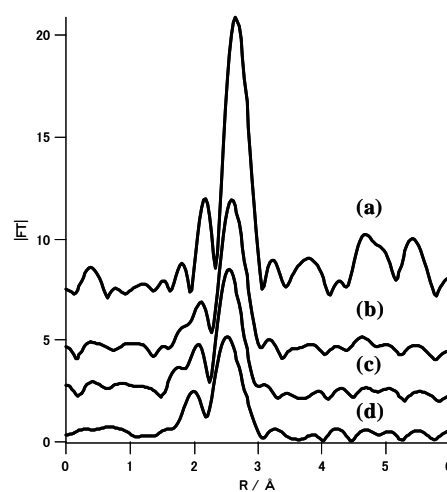


Fig. 3 Fourier transforms of Pt L<sub>III</sub>-edge  $k^3$ -weighted EXAFS for (a) Pt foil, (b) SiO<sub>2</sub>(TEOS)/Pt/CB, (c) SiO<sub>2</sub>(PhTES)/Pt/CB, (d) SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB. The intensity of the peak for Pt foil was halved.

Figure 3 に異なる有機シランを用いて調製したシリカ被覆 Pt 触媒の Pt L<sub>III</sub>-edge  $k^3$ -weighted EXAFS スペクトルのフーリエ変換の結果を示す。Pt foil において 2.7 Å に強いピークが観察されたが、このピークは Pt foil 中の隣接した Pt 原子間のピークに帰属できる。それぞれの有機シランを用いて調製したシリカ被覆 Pt 触媒において、Pt foil と同じ位置に強いピークが観察され、そのピークの形も同様であった。これらの結果はそれぞれの有機シランを用いたシリカ被覆 Pt 触媒中のほとんどの Pt 種が金属 Pt として存在していることを示している。

これらシリカ被覆 Pt 触媒中の Pt 種の構造をより詳細に確認するため、Fig.3 に示した Pt L<sub>III</sub>-edge  $k^3$ -weighted EXAFS スペクトルのフーリエ変換に対してカーブフィッティングを行った。その結果を Table.2 に示す。それぞれの有機シランを用いたシリカ被覆 Pt 触媒のすべての EXAFS スペクトルが、Pt-Pt 結合のシェルでフィットすることができ、それらの配位数や Pt-Pt 原子間距離はほとんど変わらないものであった。これらの結果は異なる有機シランを用いて調製したシリカ被覆 Pt 触媒ではほとんど同様な結晶サイズの Pt 粒子が得られることを示している。

Table 2 Structural parameters estimated by the curve-fitting analysis for the Pt L<sub>III</sub>-edge EXAFS spectra of each catalyst.

Sample	R/ Å <sup>a</sup>	C.N. <sup>b</sup>
SiO <sub>2</sub> (TEOS)/Pt/CB	2.73	7.9
SiO <sub>2</sub> (PhTES)/Pt/CB	2.71	7.4
SiO <sub>2</sub> (MTES)/Pt/CB	2.70	7.7

<sup>a</sup>R, interatomic distance of Pt-Pt; <sup>b</sup>C.N., coordination number of Pt-Pt.

Fig.4 に異なる有機シランを用いて調製したシリカ被覆 Pt 触媒の N<sub>2</sub> 吸着等温線の結果を示す。SiO<sub>2</sub>(TEOS)/Pt/CB と比較した場合、SiO<sub>2</sub>(PhTES)/Pt/CB and SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB において P/P<sub>0</sub> = 0.1 以下において N<sub>2</sub> 吸着量の増加が観察されたが、これはシリカ層中にマイクロ孔が形成していることを示唆している。BET 法により計算した比表面積は Pt/CB では 208 m<sup>2</sup>/g であった。それに対して SiO<sub>2</sub>(TEOS)/Pt/CB では 37 m<sup>2</sup>/g , SiO<sub>2</sub>(PhTES)/Pt/CB では 103 m<sup>2</sup>/g , そして SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB では 187 m<sup>2</sup>/g であり、Pt/CB と比べると小さい値となったがこれは CB の表面がシリカ層により覆われたため減少したと考えられる。さらに、SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB に対して 973 K で加熱処理をした場合では、同様に P/P<sub>0</sub> = 0.1 以下において N<sub>2</sub> 吸着量の増加が観察され、比表面積が 246 m<sup>2</sup>/g に増加することがわかつ

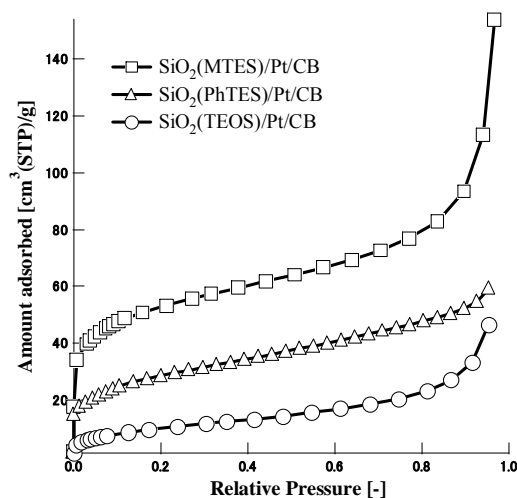


Fig.4 N<sub>2</sub> adsorption measurements of silica-coated Pt catalysts using different organosilanes.

た。担体の CB の存在があるためシリカ被覆 Pt 触媒のシリカ層のみの細孔径や比表面積を測定することは困難であるが、SiO<sub>2</sub>(TEOS)/Pt/CB に比べて SiO<sub>2</sub>(PhTES)/Pt/CB や SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB において大きく比表面積が増加したのは、シリカネットワーク中にフェニル基やメチル基が導入されたことによりマイクロ孔を持つシリカ層が形成したことが示唆される。また加熱処理においても、官能基（ここではメチル基）が熱処理により分解されるため、マイクロ孔が形成していると考えられる。

次にこれらの異なる有機シランを用いて調製したシリカ被覆 Pt 触媒を用いてシクロヘキサン脱水素反応を行った。Fig.5 に Pt/CB 及びそれぞれのシリカ被覆 Pt 触媒を用いた場合に、シクロヘキサン脱水素反応の転化率の時間変化を示す。Pt/CB の場合 150min 後には転化率は 80%であった。SiO<sub>2</sub>(TEOS)/Pt/CB の場合、転化率が非常に低いのにに対して、SiO<sub>2</sub>(PhTES)/Pt/CB や SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB では転化率が大きく向上していることがわかる。Fig.3 や Table.2 の EXAFS スペクトルの結果より Pt 粒子に大きな違いが見られなかったことから、この結果はシクロヘキサンのシリカ層への拡散が影響していることが考えられる。シリカ被覆 Pt 触媒を用いて反応を行った場合、まずシクロヘキサンがシリカ層を拡散した後、CB 上にある Pt 粒子と接触して反応が起こると考えられる。Fig.4 の N<sub>2</sub> 吸着結果と合わせて考えると、SiO<sub>2</sub>(TEOS)/Pt/CB ではシクロヘキサンが拡散するのに十分な細孔が形成されていなかったために、ほとんど活性が得られなかったと考えられる。一方、SiO<sub>2</sub>(PhTES)/Pt/CB や SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB の場合ではシリカ層にマイクロ孔が形成されたためにシリカ層へのシク

ロヘキサン拡散性が向上し、高い活性が得られたと考えられる。このように、 $\text{SiO}_2(\text{PhTES})/\text{Pt}/\text{CB}$  や  $\text{SiO}_2(\text{MTES})/\text{Pt}/\text{CB}$  のような多孔性シリカ層で被覆された Pt 触媒はシクロヘキサンのような従来のよりも大きな分子が関連する触媒反応においても効果的であるということが示唆された。

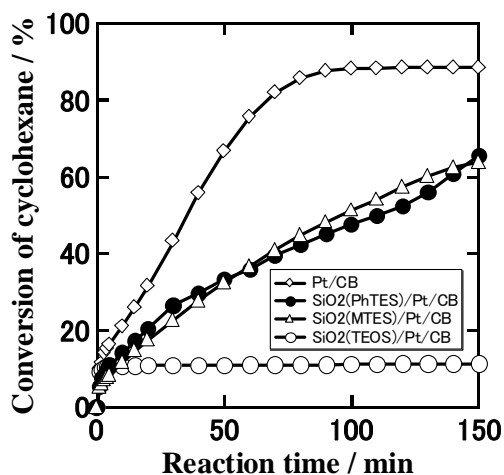


Fig.5 Time courses of conversion of cyclohexane with various  $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CB}$  catalysts after heat treatment at 623K for 3 h.

これら多孔性シリカ層で被覆された Pt/CB 触媒の高温での加熱処理に対する耐久性について評価を行った。Fig.6 に水素雰囲気下において 973 K で加熱処理を行った Pt/CB と  $\text{SiO}_2(\text{MTES})/\text{Pt}/\text{CB}$  の TEM 像と粒子径分布を示す。Pt/CB 及び  $\text{SiO}_2(\text{MTES})/\text{Pt}/\text{CB}$  の粒子径分布より計算した Pt 粒子径の平均径はそれぞれ 3.4nm と 2.3 nm であり、多孔性シリカ被覆で被覆された Pt/CB 触媒の方が高いシンタリング耐性があることがわかる。

さらに Pt/CB のシリカコーティングの影響を確認するために、Pt/CB と  $\text{SiO}_2(\text{MTES})/\text{Pt}/\text{CB}$  を予め水素雰囲気下で異なる温度で加熱処理し、シクロヘキサン脱水素反応をすることによる触媒劣化試験を行った。Fig.7 に各加熱処理温度における水素生成速度を示す。Pt/CB と  $\text{SiO}_2(\text{MTES})/\text{Pt}/\text{CB}$  の水素生成速度は 623 K で水素処理した場合 (fresh と記載) はそれぞれ 0.24 と 0.20 mmol/min であった。Fig.5 においても示されているが、 $\text{SiO}_2(\text{MTES})/\text{Pt}/\text{CB}$  の水素生成速度は低いのは、シリカ層へのシクロヘキサンの拡散が原因であると考えられる。Pt/CB と  $\text{SiO}_2(\text{MTES})/\text{Pt}/\text{CB}$  の水素生成速度は加熱処理温度の増加と共に減少しているが、これは Fig.6 でも示されるように Pt 粒子のシンタリングのためと考えられる。ここで注目すべきことに、973 K での加熱処理時において、 $\text{SiO}_2(\text{MTES})/\text{Pt}/\text{CB}$  の水素生成速度は Pt/CB を上回る

ことがわかった。これは  $\text{SiO}_2(\text{MTES})/\text{Pt}/\text{CB}$  が水素雰囲気下の加熱処理において高いシンタリング耐性を持ち、その結果シクロヘキサン脱水素反応において効果的な触媒活性を示したと考えられる。

このように、本研究において有機シランを利用することにより調製した多孔性シリカ層で被覆された Pt/CB 触媒は、高温での加熱処理に対して高い耐久性を示し、その結果優れた触媒活性が得られた。

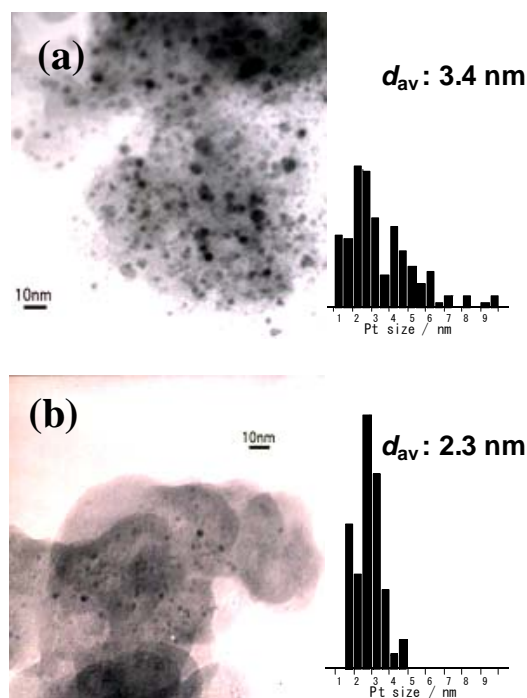


Fig.6 TEM images and particle size distributions of catalysts with thermal treatment at 973 K. (a) Pt/CB (b)  $\text{SiO}_2(\text{MTES})/\text{Pt}/\text{CB}$ .

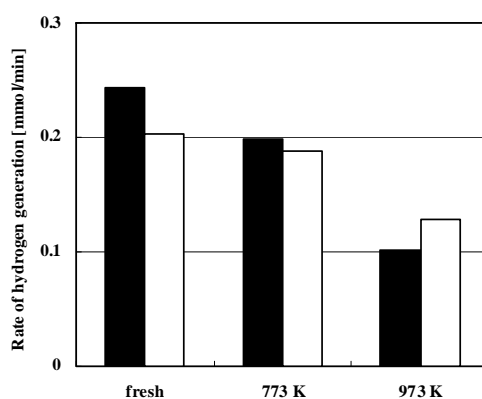


Fig.7 Rate of hydrogen generation for catalysts with thermal treatment in different conditions. ■Pt/CB □ $\text{SiO}_2(\text{MTES})/\text{Pt}/\text{CB}$

### 3. おわりに

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

1) 有機シランを用いて調製したシリカ被覆 Pt 触媒は、従来の官能基を含まないシリカ被覆 Pt 触媒ではほとんど活性が得られなかったシクロヘキサン脱水素反応において高い活性が得られることがわかった。Pt を覆うシリカ層が官能基を含むことにより多孔性になり、シクロヘキサンのシリカ層への拡散性が向上し、活性が向上すると結論づけた。

2) 水素雰囲気下における追加加熱処理による劣化試験において、多孔性シリカ層で被覆された Pt/CB 触媒は、シリカ層で被覆されていない Pt/CB 触媒と比較して高いシントリング耐性があり、結果的に Pt/CB 触媒を上回る活性を持つことが明らかとなった。

### 謝辞

本研究は、平成 20 年度大学院ソシオテクノサイエンス研究部研究プロジェクトにより行われた。また透過型電子顕微鏡観察には、大学院ソシオテクノサイエンス研究部総合技術センター 田上 稔氏にご協力頂いた。ここに記して、感謝の意を表します。

このプロジェクトの一部は、独立行政法人科学技術振興機構 (JST)、地域イノベーション創出総合支援事業 重点地域研究開発推進プログラム・平成 20 年度シーズ発掘試験(A:発掘型)「有機ハイドライド脱水素触媒として優れたシントリング耐性を持つシリカ被覆 Pt 触媒の開発」の資金的な援助を頂いて遂行されました。

### 参考文献

1. M. Kishida, T. Tago, T. Hatsuta, K. Wakabayashi, "Preparation of silica-coated rhodium nanoparticles using water-in-oil microemulsion", *Chem. Lett.*, **29**, 1108-1109 (2000)
2. T. Tago, T. Hatsuta, K. Miyajima, M. Kishida, S. Tashiro, K. Wakabayashi, "Novel synthesis of silica-coated ferrite nanoparticles prepared using water-in-oil microemulsion", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2188-2194 (2002)
3. S. Takenaka, K. Hori, H. Matsune, M. Kishida, "Specific performance of silica-coated Pt catalysts for the competitive combustion of methane and other higher hydrocarbons", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **162**, 585-592 (2006)
4. K. Hori, H. Matsune, S. Takenaka, M. Kishida, "Preparation of silica-coated Pt metal nanoparticles using microemulsion and their catalytic performance", *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **7**, 678-684 (2006)

5. S. Takenaka, H. Umebayashi, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida, "Specific performance of silica-coated Ni catalysts for the partial oxidation of methane to synthesis gas", *J. Catal.*, **245**, 392-400 (2007)
6. K. Nakagawa, S. Takenaka, S. Imagawa, H. Matsune, M. Kishida, "Effects of coverage of silica-supported Ni catalysts with silica upon formation of carbon nanofibers with uniform diameter by ethylene decomposition", *Chem. Lett.* **36**, 252-253 (2007)
7. S. Takenaka, Y. Orita, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida, "Structures of silica-supported Co catalysts prepared using microemulsion and their catalytic performance for the formation of carbon nanotubes through the decomposition of methane and ethylene", *J. Phys. Chem. C* **111**, 7748-7756 (2007).
8. S. Takenaka, H. Matsumori, K. Nakagawa, H. Matsune, E. Tanabe, M. Kishida, "Improvement in the durability of Pt electrocatalysts by coverage with silica layers", *J. Phys. Chem. C* **111**, 15133-15136 (2007)
9. S. Takenaka, T. Arike, K. Nakagawa, H. Matsune, E. Tanabe, M. Kishida, "Synthesis of carbon nanotube-supported Pt nanoparticles covered with silica layers", *Carbon*. **46**, 365-368 (2008)
10. S. Takenaka, T. Arike, H. Matsune, E. Tanabe, M. Kishida, "Preparation of carbon nanotube-supported metal nanoparticles coated with silica layers", *J. Catal.*, **257**, 345-355 (2008)
11. S. Takenaka, T. Iguchi, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida, "Formation of carbon nanotubes through ethylene decomposition over supported Pt catalysts and silica-coated Pt catalysts", *Carbon*. **47**, 1251-1257 (2009)
12. T. Iguchi, S. Takenaka, K. Nakagawa, Y. Orita, H. Matsune, M. Kishida, "Production of carbon nanotube by ethylene decomposition over silica-coated metal catalysts", *Top. Catal.* **52**, 563-570 (2009)
13. S. Takenaka, H. Matsumori, T. Arike, H. Matsune, M. Kishida, "Preparation of carbon nanotube-supported Pt metal particles covered with silica layers and their application to electrocatalysts for PEMFC", *Top. Catal.* **52**, 731-738 (2009)
14. J. Wen and G. L. Wilkes, "Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach", *Chem. Mater.*, **8**, 1667-1681 (1996)
15. S. Tanaka, J. Kaihara, N. Nishiyama, Y. Oku, Y. Egashira, K. Ueyama, "Incorporation of organic groups within the

channel wall of spin-on mesostructured silica films by a vapor infiltration technique”, *Langmuir*, **20**, 3780-3784 (2004)

16. C. Shinohara, S. Kawakami, T. Moriga, H. Hayashi, S. Hodoshima, Y. Saito, S. Sugiyama, “Local structure around platinum in Pt/C catalysts employed for liquid-phase dehydrogenation of decalin in the liquid-film state under reactive distillation conditions”, *Appl. Catal. A. Gen.* **266**, 251-255 (2004)
17. W. Ninomiya, Y. Tanabe, Y. Uehara, K-I. Sotowa, S. Sugiyama, “Dehydrogenation of tetralin on Pd/C and Te-Pd/C catalysts in the liquid-film state under distillation conditions”, *Catal. Lett.* **110** 191-194 (2006)
18. R. Al-Oweini, H. El-Rassy, “Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several  $\text{Si}(\text{OR})_4$  and  $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$  precursors”, *J. Mol. Struct.* **919**, 140-145 (2009)