

第3章 ソリューションプラズマによる 球状メソポーラスシリカの合成

3.1 緒言

メソポーラスシリカは、1990年代初頭以降、早稲田大学の黒田ら¹⁾の研究グループ、その後、モービル社のMCM-41^{2,3)}やカルフォルニア州立大学サンタバーバラ校のStucky⁴⁻⁶⁾らによって、精力的に研究が進められてきた。これらのメソポーラス物質の合成法は、界面活性剤を鋳型とした無機物質の自己組織化に基づいた手法である。メソポーラスシリカは極限に薄い細孔壁をもち、構造的にも安定構造をとる。また、規則的な細孔を有するため、比表面積は極めて高い。第2章では、ソリューションプラズマを発生させ、触媒を用いることなく、シリカの合成を行ってきた。通常、有機・シリカの複合材料に熱を加えることにより、有機成分を除去し、シリカの多孔体を作製する。この際、熱によりシリカ骨格が収縮するといった問題がある。当研究室では、以前に、真空紫外光を利用した有機成分の除去を行い、収縮させずにメソポーラスシリカの作製が可能なことを示した。しかし、光を用いる場合、その透過力の問題から、粉体などを大量に処理することができない。

本章では、ソリューションプラズマを用いたシリカ合成法に構造指向剤を導入することでメソポーラスシリカの合成を試みた。

3.2 実験方法

溶液中に2本のタングステンワイヤー（ニラコ社製）を対向させて固定した。タングステンワイヤーの直径は1mmであった。プラズマ発生にはバイポーラパルス電源（MPS-R06K02C-WP1F: 栗田製作所製）を用いた。タングステン電極の片方をアース電極とし、もう片方をパワー電極とした。タングステン電極は厚み0.5mmの絶縁セラミックスで保護してある。電極間隔は0.7mmとした。プラズマ発生条件は、パルス幅を1 μ s、パルス周波数を18kHz、端子間電圧を2.4kVに調整した。

原料として、エタノール（EtOH; 和光純薬工業製特級）、テトラエトキシシラン（TEOS; 和光純薬工業製）、1-ヘキサデシルアミン（HDA; 和光純薬工業製）を用いた。超純水は、イオン交換・蒸留装置（アドバンテック社製; RFD250NB）により精製したものをを用いた。超純水の抵抗率は17.85M Ω ·cmであった。これらを用い、モル比において、TEOS : EtOH : H₂O : HDA = 1 : 36 : 118 : 0.22 になるように調整した⁸⁾。まず、1-ヘキサデシルアミンにエタノール、超純水

を加え、浴温を 35°C で一定になるように制御し、30 分間攪拌した。その後、テトラエトキシシランを加え、ソリューションプラズマを 25 分間発生させた。この溶液の pH は 9.6 であった。

その後、得られた生成物をエタノールで洗浄および乾燥させた後、目的の生成物を得た。生成物の形態観察には、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM ; JEOL-JSM6330F) および走査透過電子顕微鏡(STEM ; JEOL-JEM2500SE)を用い、結晶構造解析には X 線回折装置 (XRD; Rigaku-SMART LAB 9K)Cu α 線、結合状態の評価には核磁気共鳴装置(NMR; JEOL-ECA700)を用いた。磁場強度は 16.4T で、²⁹Si 核の測定周波数は 139.1MHz, H 核の測定周波数は 700MHz である。遅延時間は 29.41ms, 繰り返し時間は 5s, 積算回数は 4000 回とした。フーリエ変換赤外吸収分光測定 (FT-IR ; SHIMADZU-IR Prestige-21 FTIR8400S) により、分子構造の同定を行った。細孔径分布および比表面積は細孔径分布測定装置(日本ベル-BELSORPmini)を用いて測定した。吸着温度は 77K, 圧力 102.41kPa で行った。

3.3 実験結果および考察

得られたメソポーラスシリカは、図 3.1 に示すようにゾル、粉末ともに白色であった。この粉末の形状を調べるため、電子顕微鏡による観察を行った。図 3.2 に SEM 像、図 3.3 に STEM 像を示す。これらより、得られたシリカ粒子は、球状の 1 次粒子が凝集して、大きな二次粒子になっていることが分かった。また、一次粒子は、粒子径が 200 nm 程度で、細孔配列には規則性が確認できなかった。図 3.4 には吸脱着等温線、図 3.5 には吸着側の細孔径分布を示す。吸脱着等温線において、ヒステリシスが確認できることから、電子顕微鏡観察と併せて、得られた粒子は、スポンジメソポーラスシリカや紐状メソポーラスシリカのような不規則的な細孔配列を持つ球状メソポーラスシリカであることが明らかとなった。BJH 法により求めた細孔径は約 2 nm であった。BET 吸着による、比表面積は $830\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.71\text{cm}^3/\text{g}$ であった。

図 3.6 には 1-ヘキサデシルアミン添加時の FT-IR スペクトルを示す。

1100cm^{-1} 付近に Si-O-Si の伸縮振動、 1400cm^{-1} に C-N の伸縮振動、 1600cm^{-1} に NH、NH₂ の変角振動、 2900cm^{-1} 付近に CH、CH₂ の伸縮振動に起因するピークが確認できた。Si-O-Si の伸縮振動に起因するピーク以外は、いずれも 1-ヘキサデシルアミンに起因するピークである。

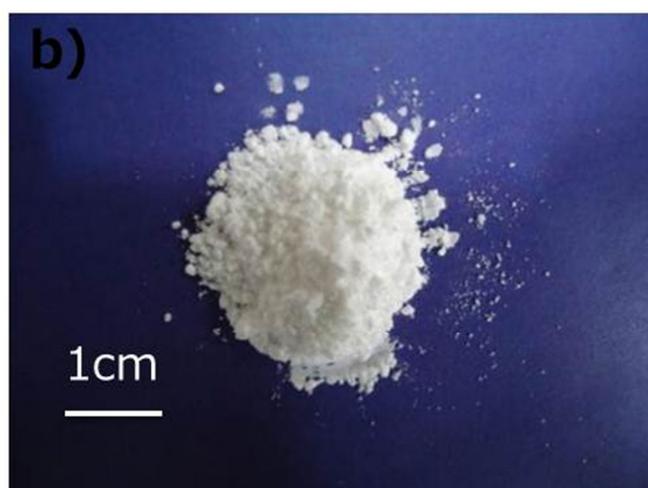


図 3.1 TEOS-EtOH-H₂O-HDA 系溶液中での
ソリューションプラズマ処理により得られた生成物の写真

a)コロイダルシリカ, b)乾燥粉末

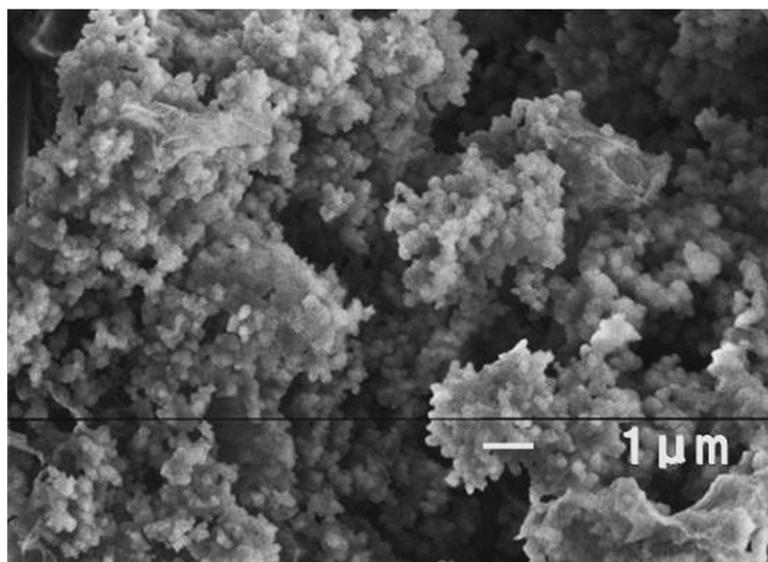
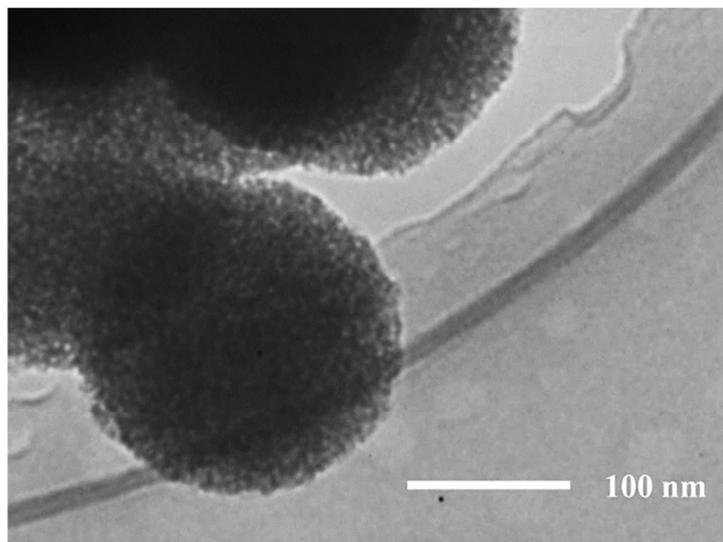


図 3.2 TEOS-EtOH-H₂O-HDA 系溶液中での
ソリューションプラズマ処理により得られた生成物の SEM 像

a)



b)

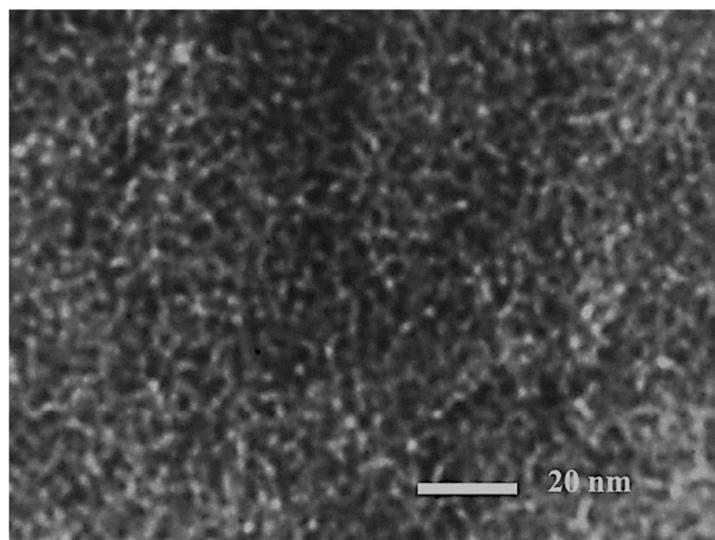


図 3.3 TEOS-EtOH-H₂O-HDA 系溶液中での
ソリューションプラズマ処理により得られた生成物の STEM 像

a)TEM 像、b)HR-TEM 像

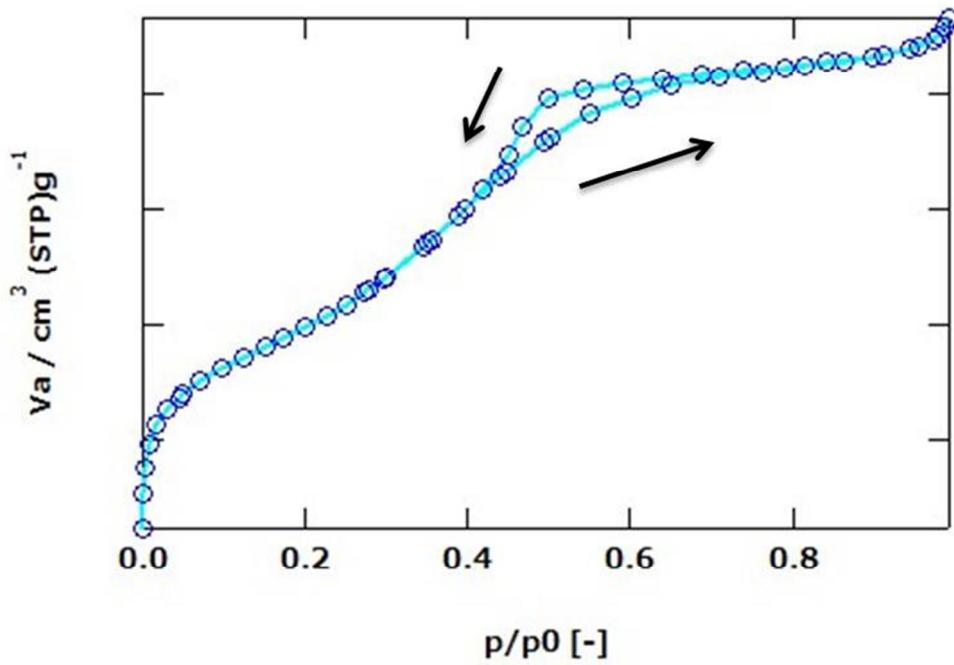


図 3.4 TEOS-EtOH-H₂O-HDA 系溶液中での
ソリューションプラズマ処理により得られた球状シリカの吸脱着等温線

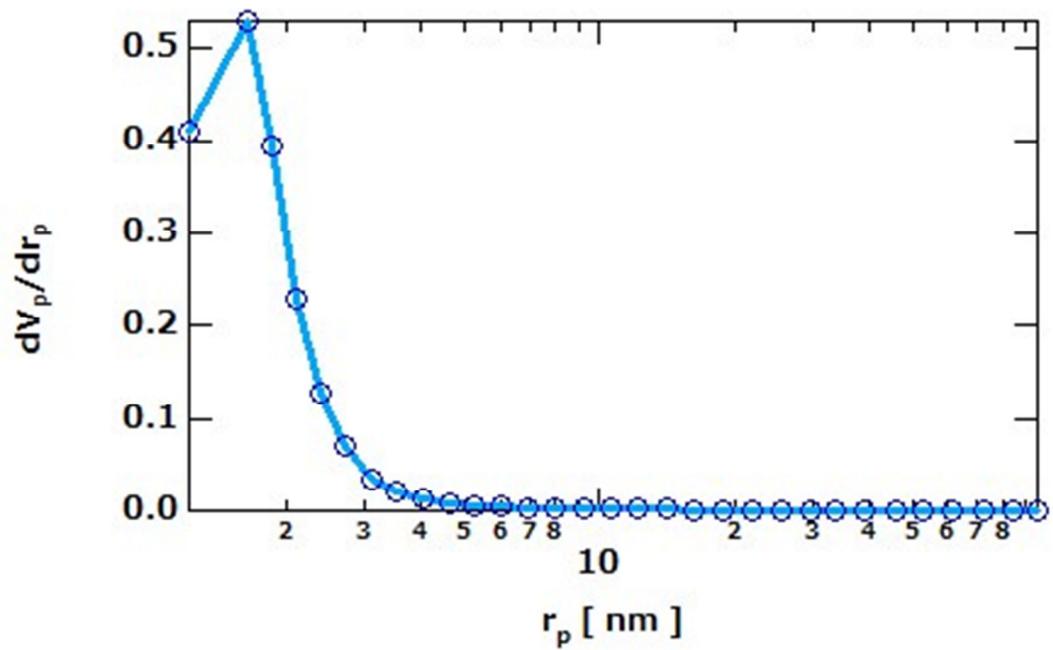


図 3.5 TEOS-EtOH-H₂O-HDA 系溶液中での
 ソリューションプラズマ処理により得られた生成物の球状シリカの
 細孔径分布曲線

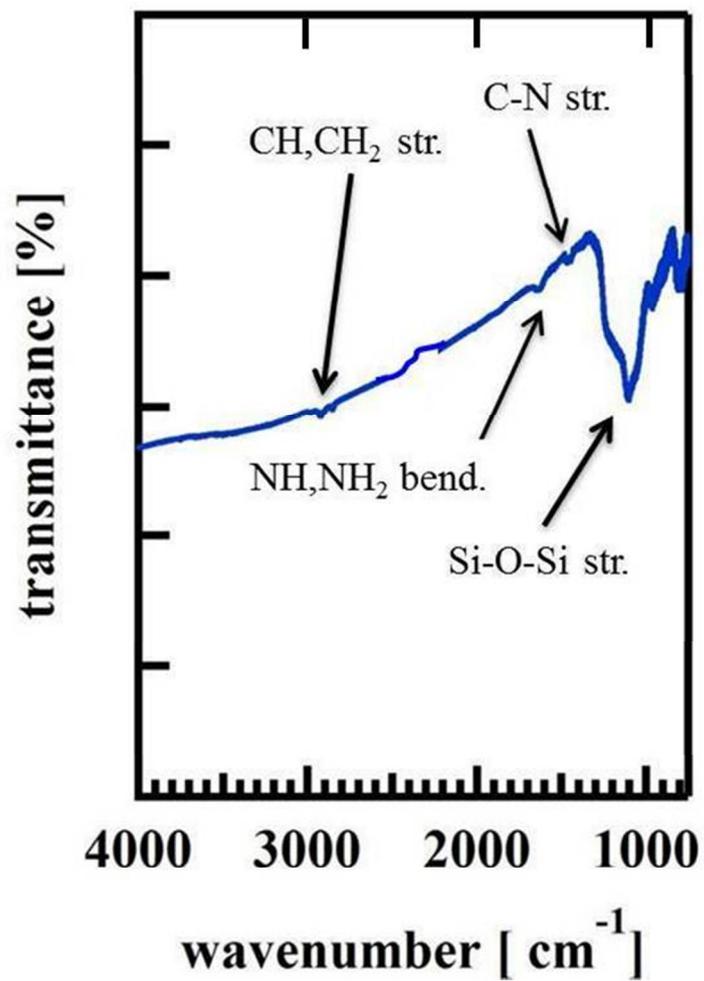


図 3.6 TEOS-EtOH-H₂O-HDA 系溶液中での
ソリューションプラズマ処理により得られた球状シリカの FT-IR スペクトル

当研究室では、現在までに、ソリューションプラズマによる有機鋳型の除去に関わる研究を行っており、1-ヘキサデシルアミンを用いた場合では、25分間の放電では完全には除去することが困難であること報告している⁷⁾。このことは、FT-IR測定において、1-ヘキサデシルアミンに起因するピークが確認でき、完全に除去しきれていないとの結論と一致する。

図 3.7 に、ソリューションプラズマにより合成した、球状メソポーラスシリカの XRD パターンを示す。図 3.7 より $2\theta = 0.7$ に強いピーク、および $2\theta = 2.4$ 付近に弱いピークが確認できた。 $2\theta = 2.4$ のピークは一般的には MCM-41 などにもみられるメソポーラスシリカの周期構造に起因する。また、 $2\theta = 2.4$ より低角側において、ブロードなピークが存在している。これは、細孔配列がランダムであることを意味している。また、広域の回折パターンでは SiO_2 に起因するハローパターンも確認でき、シリカ自体は非晶質であることがわかる。これらの結果は TEM 観察による結果と一致する。

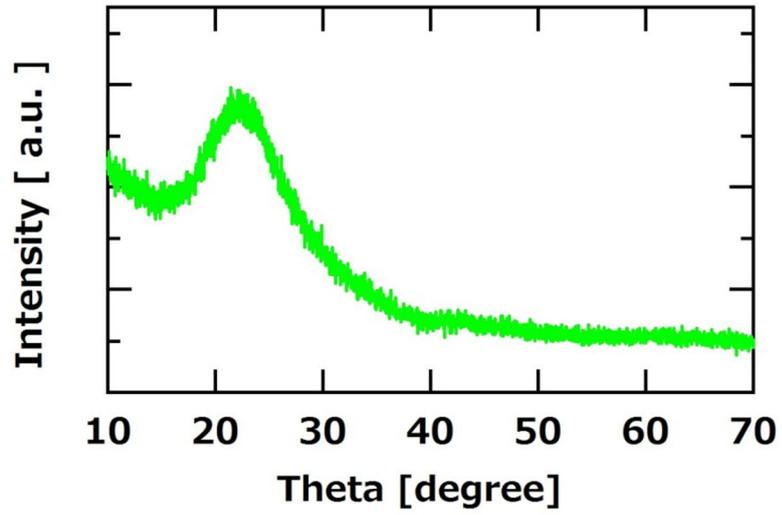
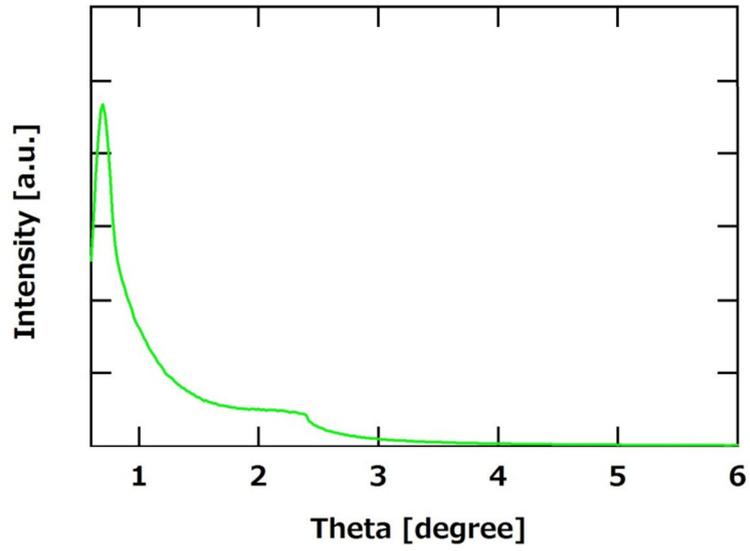


図 3.7 生成した球状シリカの XRD パターン

図 3.8 に、 ^{29}Si 固体-NMR のスペクトルデータを示す。図 3.8 より、1-ヘキサデシルアミン添加時は Q^3 ピークと Q^4 ピークが同程度である。第 2 章で示したように酸触媒添加時は Q^2, Q^3 構造が主で、塩基触媒添加時は Q^4 構造が主であり、触媒無添加でソリューションプラズマにより合成した場合は Q^3 構造が主であった。いずれのパターンとも異なる結果が得られた。ソリューションプラズマによるシリカ粒子の合成法に構造指向剤として 1-ヘキサデシルアミンを添加することにより、シリカ自体の結合構造も 3 次元的に変化したことがわかる。なお、焼成前の MCM-41 などのメソポーラスシリカにおいても同様の波形がみられる⁹⁾。1-ヘキサデシルアミンとソリューションプラズマの関係は、複雑であり、その詳細は現時点では明らかではない。しかし、1-ヘキサデシルアミンを加えることにより、ソリューションプラズマ反応場自体に大きく寄与することは明らかである。

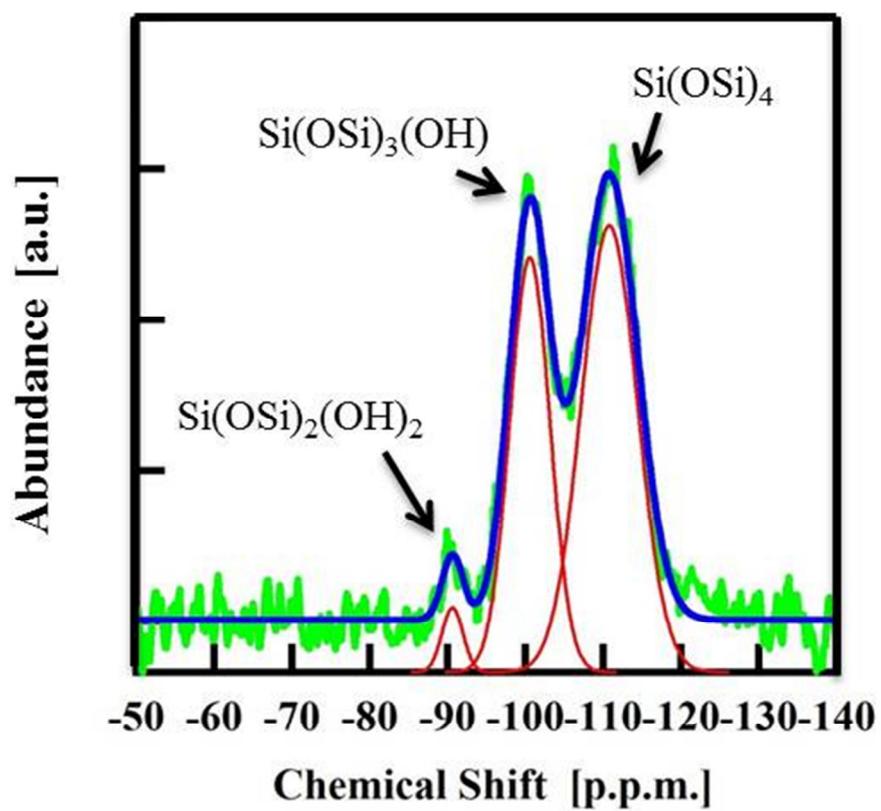


図 3.8 生成した球状シリカの ^{29}Si 固体 NMR スペクトル

3.4 結言

第3章では、ソリューションプラズマによるシリカゾル・ゲル反応に構造指向剤を添加することで、球状メソポーラスシリカの合成を試みた。ソリューションプラズマを用い、HDAの構造指向剤（ミセル）としての働きを損ねることなく、球状メソポーラスシリカの合成に成功した。また構造指向剤としてHDAを用いて合成した球状メソポーラスシリカの細孔構造は不規則な構造に一部規則的な構造が混在した構造になっていた。

3.5 参考文献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 988, (1990).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vaturi, and J. S. Beck, *Nature*, 389, 710-712,(1992).
- 3) J. S. Beck, J. C. Vaturi, W. J. Roth, M. E. Lenowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834-10843, (1992).
- 4) A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. J. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Retroff, A. Firouzi, M. Janicke and B. F. Chemelka, *Science*, 261, 1299-1303, (1993).
- 5) Q. Huo, D. J. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chemelka, F. Schuth and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 6, 1176-1191, (1994).
- 6) A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Wilker,

- J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky and B. F. Chemelka, *Science*, 267, 1138-1143, (1995).
- 7) P. Pootawang, N. Saito, and O. Takai, *J. Appl. Phys.*, 49, (2010).
- 8) Y. Shiratori, H. Saito, M. Higuchi, K. Katayama and Y. Azuma, *Journal of Ceramic Society of Japan*, 110, 4, 304-309, (2002).
- 9) H. K. CHANG, S. H. SANG AND H. C. SOON, *Journal of Porous Materials* 12, 87-94, (2005).

第4章 ソリューションプラズマによる 金ナノ粒子担持花弁状シリカの合成

4.1 緒言

当研究室では、ソリューションプラズマを用いて、水素化ホウ素ナトリウムやクエン酸といった還元剤を用いることなく、金属塩溶液から Au, FePt, Pt 等の貴金属ナノ粒子の合成を行い、成功してきた。また、カーボン系材料あるいはシリカ粒子を溶液に添加することにより、カーボン系材料に Pt, メソポーラスシリカ粒子に Ag を担持することに成功してきた^{1,2)}。しかしながら、メソポーラスシリカに金ナノ粒子を担持した事例はまだない。金ナノ粒子担持ポーラスシリカは、一酸化炭素の酸化等の選択酸化触媒への応用等が期待でき報告例³⁻⁶⁾が存在する。

そこで、ソリューションプラズマにより、金ナノ粒子およびメソポーラスシリカの同時生成を行い、金ナノ粒子担持シリカの作製を試みた。また、ソリューションプラズマにより合成した球状シリカ粒子と金ナノ粒子担持シリカとのマクロ形態の比較検討も行った。

4.2 実験方法

溶液中で 2 本のタングステンワイヤー（ニラコ社製）を対向させ、電極とした。タングステン電極の直径は 1mm であった。プラズマ発生には、バイポーラパルス電源(MPS-R06K02C-WP1F: 栗田製作所製)を用いた。タングステン電極の片方を接地電極とし、もう片方をパワー電極とした。タングステン電極は厚み 0.5mm の絶縁セラミックスで保護した。電極間隔は 0.7mm であった。パルス幅は 1 μ s, 繰り返し周波数は 18kHz, 端子間電圧を 1.8kV に調整した。生成物の形態観察には電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM ; JEOL-6330F) および走査透過電子顕微鏡 (STEM ; JEOL-JEM-2500SE) を, 結晶構造解析には X 線回折装置 (XRD; Rigaku-SMART LAB 9K)を, 分子構造の同定にはフーリエ変換赤外吸収分光測定 (FT-IR ; SHIMADZU-IR Prestige-21 FT-IR8400S) を用いた。

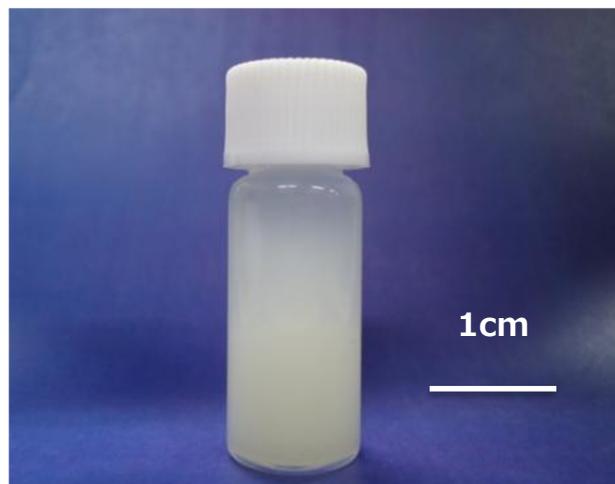
原料として, テトラエトキシシラン(TEOS; 和光純薬工業製), エタノール (EtOH; 和光純薬工業製特級), 1-ヘキサデシルアミン(HDA; 和光純薬工業製)を用いた。TEOS: EtOH: H₂O : HDA のモル比を 1 : 36 : 118 : 0.22 となるように調製した (溶液①)。さらに, 四塩化金(Ⅲ)酸・四水和物 (HAuCl₄·4H₂O; 和光純薬工業製) を添加し, 金イオンは 0.48mmol/dm³ になるよう調製した (溶

液②)。調製した溶液の pH は、塩化金酸無添加溶液①で 9.2，塩化金酸添加溶液②で 8.8 であった。

4.3 実験結果および考察

塩化金酸無添加溶液①中および塩化金酸添加溶液②中で、それぞれソリューションプラズマを 25 分間発生させた。図 4.1 に反応後の採取した生成物の外観写真を示す。処理後、図 4.1 に示すように、溶液①では、白濁溶液、溶液②は、赤紫色溶液となった。赤紫色は、金ナノ粒子の表面プラズモン吸収に起因すると考えられる。つまり、ソリューションプラズマにより、金ナノ粒子が形成したことがわかる。図 4.2 にはそれぞれの生成物の XRD パターンを示す。溶液②の生成物からは、シリカに帰属されるハローパターンおよび金に起因するピークが確認できた。一方、溶液①の生成物からは、シリカに帰属するハローパターンのみが確認できた。図 4.3 に、溶液①および溶液②での生成物の SEM 像および STEM 像を示す。溶液①では、生成物のマクロ形態は球状である。しかし、溶液①に塩化金酸を添加した溶液②では、生成物のマクロ形態は花弁状構造に変化した。塩化金酸の存在が HDA のシート構造形成を促したものと思われる。TEM 像から、コントラストの違いから多孔体であることがわかる。

a)



b)

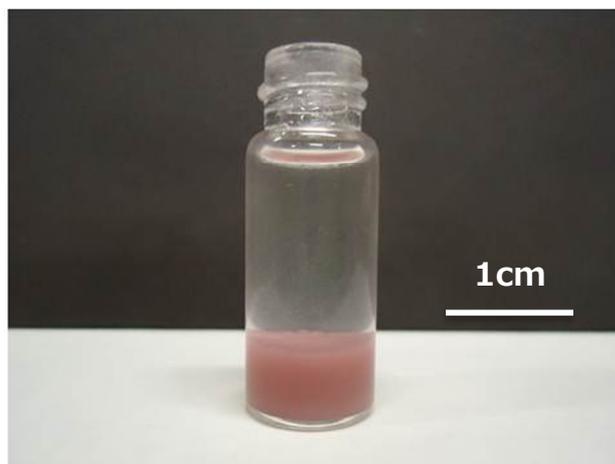


図 4.1 ソリューションプラズマ発生後の生成物の外観

a)TEOS-EtOH-H₂O-HDA 系および b)TEOS-EtOH-H₂O-HDA-HAuCl₄ 系

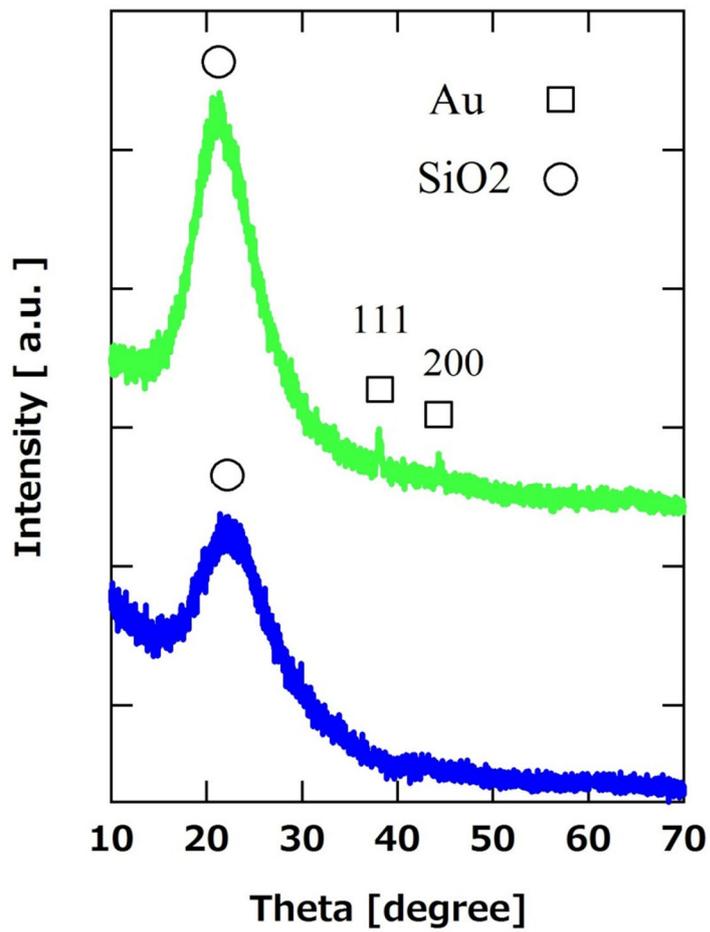


図 4.2 生成物の XRD パターン

a) TEOS-EtOH-H₂O-HDA 系および b) TEOS-EtOH-H₂O-HDA-HAuCl₄ 系

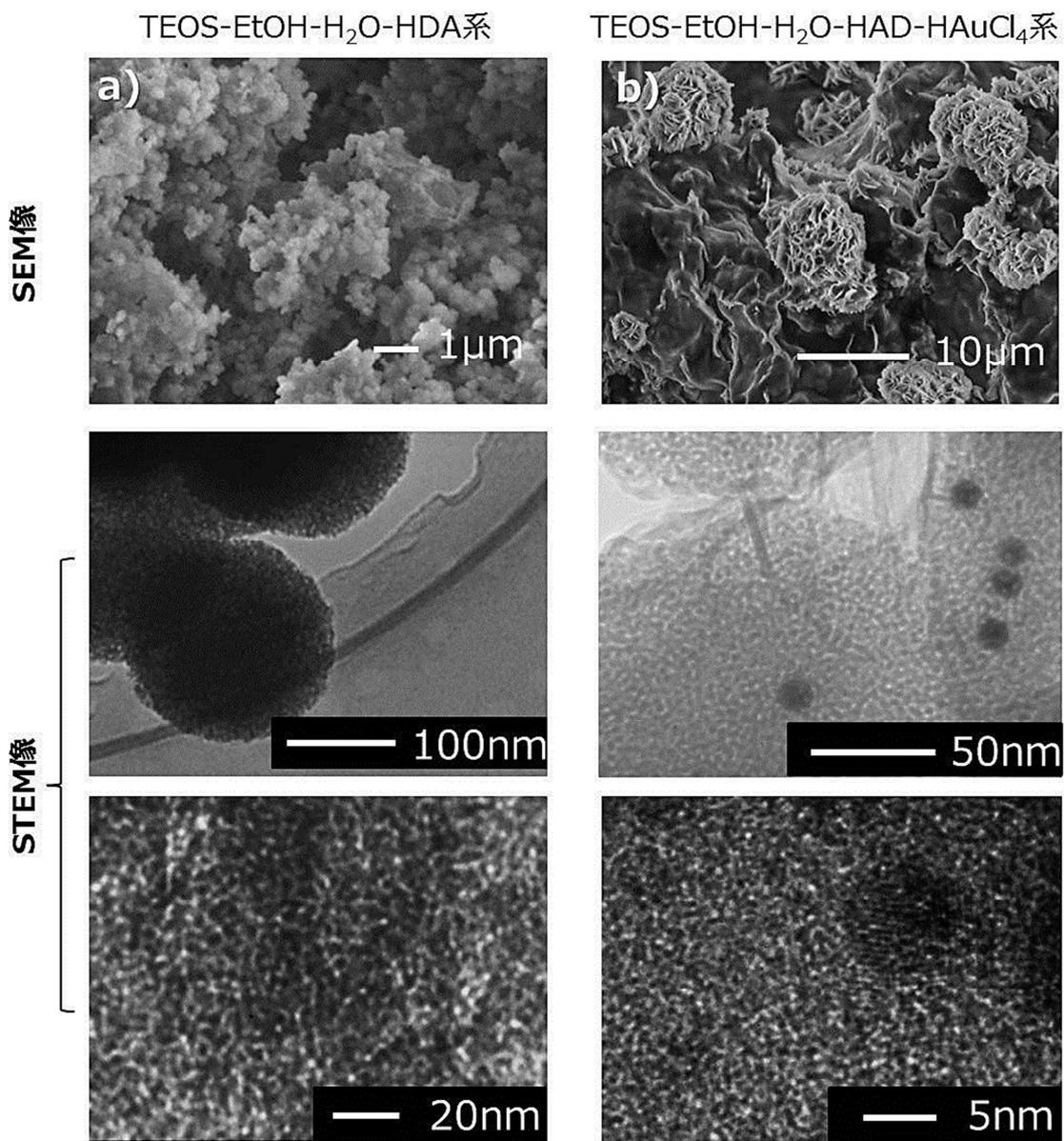


図 4.3 a)TEOS-EtOH-H₂O-HDA 系および
 b)TEOS-EtOH-H₂O-HDA-HAuCl₄ 系から作製した
 生成物の SEM 像および STEM 像

しかし、規則的なメソ孔ではない。さらに、溶液②の場合、シリカシートの表面に平均粒径 5nm の金ナノ粒子が生成し、担持していることを確認できた。その他、多数の観察結果より、金ナノ粒子はシリカに内包されていないことも明らかになった。

金ナノ粒子が内包されていないという情報は、反応過程を考える上で極めて重要である。もし、金ナノ粒子が、ソリューションプラズマ処理直後から生成していれば、シリカに内包されるものもあって良いという結論が導ける。しかし、本実験結果では、金ナノ粒子は内包されていない。つまり、反応初期段階では、先ず、シリカの生成が優先的に進行し、その後、金ナノ粒子の生成が生じたことを示唆している。

金ナノ粒子担持花弁状シリカは、比表面積の観点から、触媒としての利用が考えられるが、今後、実際に触媒として利用するには、その安定性等の検討を進める必要がある。

4.4 結言

ソリューションプラズマを用いて、TEOS-EtOH-H₂O-HDA-HAuCl₄系溶液から金ナノ粒子担持シリカの合成を試み、TEOS-EtOH-H₂O-HDA-HAuCl₄系溶液から5nm前後の金ナノ粒子担持メソポーラスシリカの一括合成に成功した。金ナノ粒子・ポーラスシリカ複合体は、花弁状のシリカシートに金ナノ粒子が担持する形態であった。塩化金酸の存在がHDAのシート構造形成を促し、シリカの成長形態に大きく影響を及ぼした。本反応では、反応初期においてシリカが優先的に生成し、その後、金ナノ粒子が生成した。今回、合成に成功した金ナノ粒子担持花弁状シリカでは大幅な比表面積の向上が期待でき、今後の一酸化炭素酸化等の選択酸化触媒開発に大いに期待できる。

4.5 参考文献

- 1) P. Pootawang, N. Saito and O. Takai, *Materials Letters*, 65, 1037-1040, (2011).
- 2) I. Yoshimichi, *Journal of vacuum science and technology*, 27, 826-830, (2009).
- 3) L. Guzzi, A. Beck and K. Frey, *Gold Bulletin*, 42, 1, 6-13, (2009).
- 4) Z. Wu, S. Zhou, H. Zhu, S. Dai, and S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. C*, 113, 3726-3734, (2009).
- 5) M. Haruta, *surface science*, 26, 10, 578-584, (2005).
- 6) J. Xie, Y. Wang, Y. Li, Y. Wei, *Reac Kinet Mech Cat*, 102, 143-154, (2011).

第5章 総括

セラミックスの合成には、従来、ゾル・ゲル反応による熱プロセスを用いてきた。これに対して、本研究では、低温反応場であるソリューションプラズマを用いて、シリカゾル・ゲル反応を進行させ、シリカ系材料の合成を実現することを試みた。

第2章において、ソリューションプラズマを用いることで、触媒を使用することなくシリカ合成のゾル・ゲル反応を進行させ、シリカ合成が可能であることを示した。第3章では、ソリューションプラズマと構造指向剤を用いて球状メソポーラスシリカの合成に成功した。第4章において、TEOS, EtOH, H₂O, HDA, HAuCl₄の混合溶液から金ナノ粒子担持ポーラスシリカの一括合成を実現した。

ソリューションプラズマを用いたシリカ材料の研究は、世界的に類をみない。このため、本研究においても、完全な手探りの状態で開始し、材料ができるという研究フェーズまでようやく到達した。プロセスの大きなマップを、荒く把握したに過ぎない。今後、本研究を足がかりとし、反応機構の解明等が進むにつれ、より実践的なものづくりにつながっていくと期待できる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、並々ならぬ御指導、御尽力をいただいた高井治教授に深く御礼を申し上げます。また、こういった研究機会の場を与えていただいたことに深く感謝いたします。御多忙の中、研究全般の進め方から、プレゼンテーション、ポスター作製、論文作成、日常的な相談と多方面での有益な助言をいただいた齋藤永宏教授に深く御礼申し上げます。研究発表の場で、有益な助言をいただいた是津信行准教授、上野智永助教に深く御礼申し上げます。実験の進め方について御指導いただいた稗田純子助教（現東北大学）に深く御礼申し上げます。装置の使用法、実験する上での助言をいただいた Maria-Antoaneta Bratescu 教授に深く御礼申し上げます。本論文の副査をして頂いた、市野良一教授、関隆広教授、伊藤孝寛准教授にはご多忙の中、御指導いただき深く御礼を申し上げます。

齋藤・是津研究室、高井研究室の皆様には、様々な御助力をいただき、深く感謝いたします。

最後に、あらためて本大学へ進学する直接のきっかけをいただいた齋藤永宏教授に深く感謝いたします。

研究業績

本研究に関する学術雑誌で発表した論文

発表論文

1. 山本泰望, 田辺郁, 高井治, 齋藤永宏, “ソリューションプラズマによる花弁状シリカの合成”, 表面技術, 62, 8, 413-415, (2011)
2. T. Yamamoto, T. Ueno, N. Zettsu, O. Takai, N. Saito, “Synthesis of Gold Nanoparticles on Petal-shaped Silica by Solution Plasma”, *Micro-NanoMechatronics and Human Science (MHS), 2011 International Symposium on* , 186-191, (2011).
3. T. Shirafuji, Y. Noguchi, T. Yamamoto, J. Hieda, N. Saito, O. Takai, A. Tsuchimoto, K. Nojima, Y. Okabe, “Amino Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Solution Plasma Processing in Ammonia Aqueous Solution for Composite Material Preparation with Polyamide 6”, *Plasma Processes and Polymers*, (2011). Submit.
4. 山本泰望, 上野智永, 是津信行, 高井治, 齋藤永宏, “ソリューションプラズマにより作製したシリカの化学結合とかたちの制御”, 表面技術, 投稿中

国際学会における本研究の発表

1. "Synthesis of Silicon Oxides by Solution Plasma Reaction Field", T. Yamamoto, J. Hieda, N. Saito, O. Takai, BMMP10, Nagoya University, 2010.1.28.
2. "Synthesis of Silica Composite Materials Using Solution Plasma", T. Yamamoto, J. Hieda, N. Saito, O. Takai, BMMP11, Nagoya University, 2011.1.25.
3. "Synthesis of Gold Nanoparticles on Petal-Shaped Silica by Solution Plasma", T. Yamamoto, T. Ueno, N. Zettsu, O. Takai, N. Saito, MHS2011 & Micro-Nano Global COE, Nagoya University, 2011.11.8.

国内学会における本研究の発表

1. "ソリューションプラズマによる酸化物系材料合成経路の探索", 山本泰望, 稗田純子, 齋藤永宏, 高井治, 表面技術協会第 120 回講演大会, 幕張メッセ, 2009.9.17.
2. "ソリューションプラズマによるシリコン酸化物粒子の合成", 山本泰望, 稗田純子, 齋藤永宏, 高井治, 表面技術協会第 121 回講演大会, 成蹊大学, 2010.3.15.

3. “ソリューションプラズマにシリカゾル中での金ナノ粒子の合成,” 山本泰望, 稗田純子, 齋藤永宏, 高井治, 表面技術協会第 122 回講演大会, 東北大学, 2010.9.6.
4. “ソリューションプラズマによるシリカ合成およびその析出形態に及ぼす pH の影響,” 山本泰望, 上野智永, 是津信行, 齋藤永宏, 高井治, 表面技術協会第 124 回講演大会, 名古屋大学, 2011.9.22.
5. “ソリューションプラズマによる金属ナノ粒子担持シリカの合成,” 山本泰望, 稗田純子, 齋藤永宏, 高井治, 日本金属学会第 146 回春季大会, 筑波大学, 2010.3.28.
6. “ソリューションプラズマによる金ナノ粒子担持シリカの合成,” 山本泰望, 稗田純子, 齋藤永宏, 高井治, 第 20 回学生による材料フォーラム, 名古屋大学, 2010.11