

報告番号	※ 甲 第 11037 号
------	---------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 メソポーラスシリカのナノ細孔特性と応用

氏 名 青木淑恵

### 論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、シリンダ状ナノ細孔構造を有するメソポーラスシリカに着目し、その細孔空間や構造を利用した応用に関する研究を行った。メソポーラスシリカに代表されるナノ空間を有する多孔体材料は、空間に他の物質を閉じ込められることや、化学反応を生じる表面が多いことを魅力とする。それゆえバルク材料とは異なる新たな化学反応場として期待される。しかし、ナノ空間における物質挙動や反応については、バルクでの知見がそのままでは適用できない。物質は、狭い空間への閉じ込め効果や空間壁近接の効果によってバルクとは異なる特異な性質を示す。ナノ空間を利用した材料開発を一層推し進めるためには、ナノ空間における物質挙動の解明が欠かせない。本研究では、メソポーラスシリカの細孔内物質挙動解明の取り組みとして、細孔への水吸着挙動のその場計測を行った。ナノ細孔内における水の挙動は、大気下や水溶液中におけるメソポーラスシリカ応用に対し重要な知見を与えるものとして着目した。加えて、細孔空間利用の応用研究として、メソポーラスシリカ細孔内への白金ナノ粒子の担持を行い、触媒特性の評価を行った。また、メソポーラスシリカの特異なナノ細孔構造を利用した応用研究として、メソポーラスシリカを原料とした結晶育成を行い、結晶育成に対する原料のナノ構造の効果を検証した。

本論文は五章から成る。第一章では研究の背景を述べるとともに、以降の章の内容を概観する。第二章では、メソポーラスシリカの細孔に閉じ込められた水の吸着挙動解明と吸着水の水素結合ネットワーク形成について検討を行う。第三章では、メソポーラスシリカ細孔内に白金ナノ粒子を担持し、触媒活性を評価する。第四章では、メソポーラスシリカをシリカ源とした $Gd_2SiO_5$ 結晶育成を行い、結晶育成に対するシリカナノ構造の効果について述べる。第五章において本研究の総括を示す。以下、第二章以降の要旨を示す。

第二章では、メソポーラスシリカに対する水の吸着挙動と、吸着した水の水素結合ネットワーク形成について調査した。メソポーラスシリカ試料は細孔径1.8 nmのシリンダ状細孔を有するFSM-16を用いた。まず、メソポーラスシリカ細孔に対する水の吸着現象を巨視的に理解することを目的として、メソポーラスシリカに対し、298 Kで水の吸脱等温線測定を行った。得られた水の吸着等温線は、ヒステリシスを有するV型を示した。これは測定試料としたメソポーラスシリカが親水化されておらず、表面に水が吸着しにくいことを示す。吸着等温線から次のことがわかった。本メソポーラスシリカの細孔への水吸着は、はじめ細孔壁近傍で生じ、水は細孔壁近傍に吸着水層を成す。続いてシリンダ状細孔に対する毛管凝縮が生じ、細孔中心部でも水吸着を生じる。また、メ

メソポーラスシリカ細孔に吸着した水の微視的な分子ネットワークについて調査するため、298 Kの水制御環境下で同メソポーラスシリカに吸着した水の赤外分光法測定を行った。細孔内壁以外に吸着する水について考慮するため、細孔を有しないシリカ試料に対しても同様の赤外分光法測定を行った。環境の水分圧を増加させ、吸着水の赤外分光スペクトルをその場測定した。環境の水分圧増加にしたがい、吸着水の赤外分光スペクトルの吸収強度が増大した。特にメソポーラスシリカ吸着水では吸着等温線から理解された吸着段階に対応した強度変化を示した。したがって本測定により、吸着等温線に対応したメソポーラスシリカ細孔内吸着水の赤外分光スペクトルが得られたといえる。また、メソポーラスシリカ細孔内水のOH伸縮振動モードに起因するバンドの分散は、細孔への水の吸着が進むにつれて変化した。このバンド分散の変化を、3220、3400、3540、3420  $\text{cm}^{-1}$ を中心とする4つのガウシアン分布バンドを用いたフィッティングにより分析した。水吸着の進行に伴い低エネルギーバンドの吸収強度が増大した。これは、細孔に水が吸着するにつれて水分子間の水素結合形成が生じ、分子内の酸素原子と水素原子が成す結合が弱い水分子の割合が増えたことを意味する。吸着等温線から理解された、メソポーラスシリカ細孔内水の吸着状態と、赤外分光法測定から明らかになった、吸着水のOH伸縮振動モードに起因するバンドの分散の変化から次のことがわかった。細孔表面に吸着層を成す水分子は、水素結合ネットワークを形成しない水が多数を占め、細孔表面や他の水分子と弱く結合する。これに比して、細孔中心部に凝縮した水分子は、水素結合ネットワークを形成した水が多数を占める。ただし、3.6 nm、2.4 nmといったより大きな細孔径を有するメソポーラスシリカの細孔内水に比べると弱い水素結合ネットワークを形成した水が多くを占めており、水素結合ネットワークが発達した水が少ない。すなわち、シリカ壁の成す2 nmを下回る極狭空間が、水のネットワーク形成を阻害することが示された。

第三章では、低温での一酸化炭素優先的酸化反応触媒となるメソポーラスシリカ担持白金触媒の合成と、触媒特性の評価を行った。白金ナノ粒子の前駆体には、クロロ白金(IV)酸水和物( $\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )を用いた。はじめに、 $\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 水溶液からの白金ナノ粒子合成に取り組んだ。 $\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に対しソリュージョンプラズマ処理を行った。30分以上のソリュージョンプラズマ処理により、粒子が得られた。X線回折法による分析から得られた粒子が白金ナノ粒子であることを確認した。発光スペクトル分析から、ソリュージョンプラズマにより発生させた活性種により、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ が還元され、白金ナノ粒子が得られることがわかった。続いて、メソポーラスシリカへの白金ナノ粒子担持に取り組んだ。細孔径2.7 nmのメソポーラスシリカFSM-16に対し $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ を吸着させた後、ソリュージョンプラズマ処理を行った。吸着した $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ が還元され、メソポーラスシリカ担持白金触媒を得た。透過型電子顕微鏡観察により白金粒子の担持様態を評価した。メソポーラスシリカに対し $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ を吸着させる際、細孔内壁シラノールの等電点付近であるpH 1.8で処理した場合には、細孔内壁に白金ナノ粒子を合成担持できた。細孔内壁シラノールの等電点において、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ が細孔内壁に吸着し、続くソリュージョンプラズマ処理により発生した活性種の細孔への侵入によって、細孔内で白金ナノ粒子を合成、担持できたといえる。一方、pH 7.0で処理した場合には、細孔内ではなくメソポーラスシリカ粒子表面において白金ナノ粒子が担持された。pH 7.0の条件では、細孔内壁シラノール基の解離が進むため、メソポーラスシリカ細孔内壁の表面との静電反発により、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ がほとんど吸着しなかったと考えられる。pH 1.8の条件で得られたメソポーラスシリカ担持白金触媒の触媒特性を評価した。現行の水熱法により合成した担持白金触媒の転化率が150 °Cで20%程度であるのに対し、本研究で得た担持白金触媒の転化率は150 °Cで100 %であった。ソリュージョンプラズマ処理を用いたことにより、現行法で合成した触媒に比べて高い優先酸化触媒活性を示すメソポーラスシリカ担持白金触媒が得られた。

第四章では、塩化物フラックスを用いた $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ 結晶の育成を行い、特に出発原料シリカのメソポーラス構造が結晶育成に与える効果を調べることを目的とした。モル比7:3のLiCl-NaCl混合塩化物フラックスを用いた $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ 結晶の育成に際し、メソポーラス構

造を有しない粉末シリカをシリカ源とする場合と、細孔径1.8 nmのメソポーラスシリカ FSM-16をシリカ源とする場合とを比較した。1100 °Cおよび1300 °Cで結晶育成を行い、X線回折法により結晶相の同定を行った。メソポーラス構造を有しないシリカを原料とする場合、1100 °Cでは目的結晶を主相として得られなかったが、1300 °Cでは主相として得られた。得られた $Gd_2SiO_5$ 結晶を走査型電子顕微鏡観察し形状評価した。結晶は側面がよく発達した柱状を示し、柱の先端にはピラミッド面が存在する様子も観察された。LiCl-NaCl混合フラックスから $Gd_2SiO_5$ 結晶を育成できることが示された。ここで、メソポーラスシリカを原料とする場合、1100 °Cおよび1300 °Cで目的結晶を主相として得られた。以上より、シリカ源にメソポーラス構造を与えることで、より低温で結晶育成できることが示された。メソポーラスシリカの細孔形状を利用することによりフラックスに対する溶解度を向上できた、あるいは溶質間の反応を促進できた結果であると考えられる。メソポーラスシリカのような特異的ナノ構造が結晶育成過程に変化を与えることを示した。

第五章は本研究の総括であり、第四章までに得られた成果について要約している。