

メソポーラスシリカのナノ細孔特性と応用

青木 淑恵

メソポーラスシリカの ナノ細孔特性と応用

Property and Applications of Nanopores in Mesoporous Silica

名古屋大学大学院 工学研究科
マテリアル理工学専攻 材料工学分野

青木 淑恵

目次

第一章 緒言

1.1 研究背景	5
1.1.1 ナノ空間	5
1.1.2 ナノ空間の水	6
1.2 本研究の目的	8
1.3 本研究の構成	8
参考文献	9

第二章 メソポーラスシリカ細孔内水吸着挙動のその場計測

2.1 緒言	10
2.1.1 研究背景	10
2.1.2 研究目的	11
2.2 測定試料	12
2.2.1 メソポーラスシリカ; FSM-16	12
2.2.2 メソポーラスシリカの X線回折法による構造評価	13
2.2.3 メソポーラスシリカの窒素ガス吸着法による細孔径分布評価	14
2.2.4 メソポーラスシリカの透過型電子顕微鏡による構造観察	16
2.2.5 比較試料とした細孔を有しないシリカ	17
2.2.6 測定試料まとめ	18

2.3 水の吸脱着等温線測定	19
2.3.1 測定方法	19
2.3.2 水の吸着等温線測定の結果と考察	19
2.4 フーリエ変換赤外分光法による吸着水測定	22
2.4.1 赤外分光法による吸着水測定	22
2.4.2 測定の方針	23
2.4.3 測定系内の水環境を制御する赤外分光計測システム	24
2.4.4 測定方法	29
2.4.5 メソポーラスシリカ及び細孔を有しないシリカの吸着水の 赤外分光スペクトル測定結果	30
2.4.6 細孔内水の水素結合ネットワークについての考察	35
2.5 結言	51
参考文献	52

第三章 メソポーラスシリカ担持 Pt 触媒の合成と

PROX 反応触媒特性

3.1 緒言	55
3.1.1 研究背景	55
3.1.2 研究目的	57
3.2 Pt ナノ粒子合成	58
3.2.1 実験方法	58
3.2.2 実験結果	58
3.2.3 X線回折法による合成粒子の評価	60

3.2.4 発光スペクトル分析	61
3.3 メソポーラスシリカへの Pt 担持	63
3.3.1 実験方法	63
3.3.2 透過型電子顕微鏡観察による担持 Pt 粒子の評価	64
3.4 Pt 担持メソポーラスシリカの触媒活性評価	68
3.4.1 評価方法	68
3.4.2 触媒活性評価結果	68
3.5 結言	69
参考文献	70

第四章 メソポーラスシリカを原料とする Gd_2SiO_5 結晶の低温育成

4.1 緒言	71
4.1.1 研究背景	71
4.1.2 研究目的	73
4.2 SiO_2 粉末を原料とする LiCl-NaCl 混合フラックスを用いた Gd_2SiO_5 結晶育成	74
4.2.1 結晶育成方法	74
4.2.2 X線回折法による育成結晶の結晶相の同定	74
4.2.3 走査型電子顕微鏡観察による育成結晶の形状評価	76
4.2.4 エネルギー分散型 X線分光法による育成結晶の組成分布評価	77

4.3	メソポーラスシリカを原料とする LiCl-NaCl 混合フラックスを用いた Gd_2SiO_5 結晶の低温育成	78
4.3.1	結晶育成方法	78
4.3.2	X線回折法による育成結晶の結晶相の同定	78
4.3.3	走査型電子顕微鏡観察による育成結晶の形状評価	80
4.3.4	エネルギー分散型 X線分光法による育成結晶の組成分布評価	82
4.4	結言	83
	参考文献	84
	第五章 総括	85
	研究業績	87
	謝辞	89

第一章 緒言

1.1 研究背景

1.1.1 ナノ空間

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が魅力である。ナノ空間に動きを制限された物質は、狭い空間への閉じ込め効果と空間壁近接の効果によって、バルクのと きとは異なる性質を示す。したがって、ナノ空間は特異的な化学反応場として期待されている。

構造や空間の大きさを任意に制御できるメソポーラスシリカは、ナノ空間を有する代表的な多孔体材料である。1990年、早稲田大学の黒田らによって初めて報告された[1]。その後、同グループにより、反応条件の最適化によって二次元ヘキサゴナル構造などが得られると報告された[2]。このメソポーラスシリカは、FSM-16 (Folded Sheet Material) と呼ばれる。また、1992年、アメリカ Mobil 社の Beck らにより、小分子系カチオン性界面活性剤を用いたゾルゲル法によって、同様の二次元ヘキサゴナル構造を有するメソポーラスシリカ MCM-41 (Mobile Composition of Matter) が合成された[3]。また、1998年アメリカサンタバーバラ大学の Zhao らによって、ブロックコポリマーを用いた、同様の構造体である SBA-15 (Santa Barbara Amorphous type material) が合成された[4]。

これまでに、メソポーラスシリカのナノ細孔を利用した工学的応用が様々展開されてきた。たとえば、細孔内では毛管凝縮が生じ、低蒸気圧でも気体が凝縮することを利用して調湿材料として用いられている。また、メソポーラスシリカは細孔径を任意に調整することにより、分子を選択的に吸着することができる。この性質を生かして、分子ふるいとして用いられる。さらに、細孔径がメソスケールであり、かつ奥行き深い細孔形状を生かして、DNA やタンパク質などの比較的大きな分子を取り込むことができ、ドラッグデリバリー用途での研究が進められている。また、細孔内では選択的な分子重合が行えるという研究報告例もある[5,6]。広く応用の可能性が見出されており、更なる展開が期待

されている。

しかし、細孔内の物質挙動や反応の詳細は明らかでない。物質が取り込まれ、あるいは吸着し、また反応を生じる過程における微視的な分子挙動については、バルクでの知見がそのままでは適用できないため、未知の領域となっている。分子結合レベルの微視的観点で物質挙動を明らかにすれば、メソポーラスシリカの工学的応用や他の多孔体材料開発に対し、有用な知見を与えることとなる。

1.1.2 ナノ空間の水

メソポーラスシリカのような多孔体材料の工学的応用に際して、しばしば反応の溶媒となったり、あるいは大気から吸着されたりする水は重要な物質である。細孔内水の特異な振る舞いを、分子レベルで明らかにすれば、細孔空間の環境を制御し、細孔を利用する新たな材料開発に道を開くことになる。

水は我々にとって極めて身近かつ不可欠な物質である一方、科学的には特異な物質である。液体よりも固体の方が低密度を示すこと、大きな比熱を有すること、分子量の割に高い沸点融点を示すことなど、水は他の物質とは異なる性質を有する。この特異性が、この世界を構成する物質の中において水が特に重要な物質である理由である。そしてこの特性は、水の分子間水素結合に由来していると考えられている。

水分子は、一個の酸素原子に二個の水素原子が共有結合した構造を有する。水素原子と酸素原子の電気陰性度は、それぞれ 2.2、3.4 と大きく異なる[7]。水素原子と酸素原子の間で共有される電子は電気陰性度の大きい酸素原子に強く引きつけられるため、分子内に電氣的な偏りが生じる。水分子は分子全体では電氣的に中性であるが、この電荷の偏りにより、正電荷と負電荷がある距離を置いて配置されているとみなせるため、電気双極子として働く。双極子同士は引き合う性質があり、これが水素結合となる水分子は、特に強く結合しネットワークを形成する。

固体の水は、水素結合により水分子が規則的なネットワーク構造を形成する。一方、液体の水は、いくつかの水分子が結びついたアモルファス構造をとる。

そしてこの構造は、フェムト秒からピコ秒程度の時間スケールのオーダーで組み換えを起こしている。したがって液体の水は、非常に短い時間で見れば、乱れたネットワーク構造をもつアモルファス的な構造体であるが、ある程度長い時間のスケールで見ると、液体としてのランダム性を示す。しかし数 nm 以下の極狭空間において、水はランダム性を示すことができず、特定のクラスター構造を有する。

ナノオーダーの極狭空間に閉じ込められた水は、バルクの水とは異なる特性、挙動を示すことが知られている。例えば、カーボンナノチューブ内の水は常温で氷として存在することが知られている。2001年、古賀らは理論計算により、カーボンナノチューブ内に多角形に連なる水分子のチューブが存在することを予想した[8]。この水分子チューブの存在に関する予測は、その後実験研究によって証明された[9]。このように、ナノ空間では、狭い空間への閉じ込め効果と、近接した壁の効果によって、特異的な水の挙動が生じる。

メソポーラスシリカ細孔内の水の挙動については、理学的な観点から強く関心を集めている。メソポーラスシリカ細孔内に閉じ込められた水は、バルクの水とは異なる特異的な状態にある。例えば細孔径に応じた融点の降下や不凍水の存在が知られている[10-12]。バルク水では実現できない過冷却相として興味が持たれているほか、生体中の不凍水のモデルとしても注目されている。この現象を工学的視点から捉えると、水のような細孔内物質の相転移、すなわち分子結合ネットワークの組み換えが、材料構造によって制御できるということである。

細孔内水の微視的挙動解明は、メソポーラスシリカ応用における細孔の環境制御への知見を与えるものである。細孔を利用した材料開発を一層推し進めるには、細孔内における水の微視的構造や挙動の解明によって、特異性の本質を理解した上で、細孔の環境制御を行うことが欠かせない。加えて、水分子の微視的挙動解明は、他の細孔内物質の挙動解明への足がかりとなるものでもある。

1.2 本研究の目的

多孔体材料のナノサイズの細孔空間を利用した材料開発が期待されている。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、その細孔空間内の物質挙動特性の解明および、細孔構造を利用した応用に関する研究を行った。

細孔空間内の物質挙動特性を明らかにすることをねらい、特に細孔に吸着した水の挙動解明を目指す。細孔への水吸着挙動を理解し、水分子の水素結合ネットワーク形成について知見を得る。加えて、メソポーラスシリカの細孔構造を利用した応用実例研究として、細孔内への金属ナノ粒子触媒合成担持と、フラックス法による結晶合成において、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検証することを目的とする。

1.3 本研究の構成

本博士論文の構成としては、第二章では「メソポーラスシリカ細孔内水吸着挙動のその場計測」、第三章では「メソポーラスシリカ担持 Pt 触媒の合成と PROX 反応触媒特性」、第四章では「メソポーラスシリカを原料とする Gd_2SiO_5 結晶の低温育成」に関し述べ、第五章では、研究の総括を示す。

参考文献

- (1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 1535-1537 (1990)
- (2) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **8**, 680-682 (1993)
- (3) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710-712 (1992)
- (4) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548-552 (1998)
- (5) D. J. Cardin, S. P. Constantine, A. Gilbert, A. K. Lay, M. Alvaro, M. S. Galletero, H. Garcia, F. Marquez, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3141-3142 (2001)
- (6) K. Ikeda, M. Kida, K. Endo, *Polym. J.*, **41**, 672-678 (2009)
- (7) A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 215-221 (1961)
- (8) K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka, X. C. Zeng, *Nature*, **412**, 802-805 (2001)
- (9) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Udaka, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 534-558 (2005)
- (10) A. Schreiber, I. Ketelsen, G. H. Findenegg, **3**, 1185-1195 (2001)
- (11) S. Kittaka, K. Sou, T. Yamaguchi, K. Tozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8538-8543 (2009)
- (12) M. Oguni, S. Maruyama, K. Wakabayashi, A. Nagoe, *Chem. Asian J.* **2**, 514-520 (2007)

第二章 メソポーラスシリカ細孔内水吸着挙動 のその場計測

2.1 緒言

2.1.1 研究背景

メソポーラスシリカの細孔に閉じ込められた水は様々な方法によって調査されている。水の吸脱着挙動については吸脱着等温線測定によって調べられ、次の2段階の吸着過程をとることが明らかになった[1-6]。①始めに水分子は細孔表面に吸着し、吸着水層を形成する。②続いて、細孔径に応じた特定の水蒸気圧下で毛管凝縮が起き、細孔中心部への水充填を生じる。

このプロセスは計算科学によっても支持されており、安定な第1層、第2層が形成された後、毛管凝縮が生じることがわかっている[7-9]。

細孔内に凝縮している水の熱的特性についても調査が進められている[10-17]。示差走査熱量測定(DSC)から、細孔径が小さいほど細孔内水の融点が低下すること[10,15]、細孔内には融点の異なる2種類の水があり、細孔壁近傍の層は不凍水であること[12]、MCM-41の2 nmの細孔の中においては、壁近傍のみならず中心部の水も180 Kでも凍らない不凍水であること[11]などがわかってきた。

この細孔内壁近傍の吸着水層と、細孔中心部の充填水の存在については、固体核磁気共鳴を用いた研究から、MCM-41の3.3 nm細孔内の2つの異なる位置の水がバイモーダルなケミカルシフトの分布を示したことによっても確かめられている[18]。細孔内壁近傍の吸着水層と細孔中心部の充填水は、吸着過程における初期の表面吸着水層と、毛管凝縮による充填水に対応しているとみなせる。

さらに細孔内水のネットワーク構造について、X線回折法[19,20]、フーリエ変換赤外分光法[11,15,21,22]、ラマン分光法[23]、中性子散乱や中性子回折[24-26]、分子動力学法[7,27,28]などの手法で調べられている。

X線回折法により、MCM-41中の水がゆがんだ四面体構造の水素結合ネットワークを形成していることが示されたほか、水素結合の量が細孔径2.8 nmのMCM-41 C14中よりも細孔径2.1 nmのMCM-41 C10で少ないことが示された[19]。

赤外分光法は水の結合に関する情報を得る強力な手法である。Mallamaceらはフーリエ変換赤外分光法を用いて、細孔内の不凍水ネットワークについて検討し、低温において低密度の液体相が細孔内に存在することを示した[21]。しかし、細孔内外の水を分離し、さらに細孔内壁近傍の水と中心部の水を区別した実計測の実例には乏しい。それは水制御の難しさによる。水量制御については細孔径 2.4 nm と 3.6 nm の MCM-41 細孔内の水量を制御して赤外分光分析を行った例が報告されている[13,15]。毛管凝縮前後で吸着水量の大きな変化が捉えられた一方で、水素結合ネットワークの検討は十分でない。加えて、2 nm 以下の細孔における水の挙動は明らかにされていない。細孔壁が成すポテンシャル場の重なりによって、2 nm 以下のマイクロ領域では閉じ込められた水が異なる特性を示すことが予想される。そこで本研究ではメソポーラスシリカの 2 nm 以下の細孔に閉じ込められた水の赤外分光分析に取り組んだ。

本研究で用いるメソポーラスシリカ FSM-16 には太陽化学社製の TMPS (Taiyo Kagaku Meso Porous Silicas) を用いた。TMPS は世界で初めてプラントでの量産化に成功したメソポーラスシリカであり、このメソポーラスシリカの細孔内水挙動を明らかにすることは工学的応用開発の観点からも意味がある。

2.1.2 研究目的

メソポーラスシリカ FSM-16 の 2 nm 以下の細孔に制限された水の挙動を明らかにすることを目的とした。水の充填量を変えながら 298 K で *in-situ* で水の吸着等温線と赤外吸光分光スペクトルを得、細孔内水の水素結合ネットワーク形成について調査する。

吸着等温線測定から、巨視的な吸着挙動を明らかにすると同時に、赤外分光法により吸着水の微視的な分子ネットワークに関する知見を得て、総合的に細孔内水の状態を明らかにすることを特徴とする。

2.2 測定試料

2.2.1 メソポーラスシリカ; FSM-16

細孔内水の吸着挙動を調べるに当たり、測定用メソポーラスシリカには太陽化学社製の公称細孔径 1.8 nm のメソポーラスシリカ FSM-16(商品名 TMPS-1.5)を用いた。

TMPS-1.5 に関する各公称値は、比表面積 1019.0 m²/g、細孔容積 0.373 cm³/g、嵩比重 0.281 g/cm³、平均粒径 3.2 μm である[29]。TMPS-1.5 に対し、X線回折法、窒素ガス吸着法による測定、および透過型電子顕微鏡観察を行い、構造を評価した。

2.2.2 メソポーラスシリカの X 線回折法による構造評価

TMPS-1.5 に対し、X 線回折法による測定を行った。測定装置は Rigaku SmartLab 9K を使用した。

得られた X 線回折パターンを図 2.1 に示す。二次元ヘキサゴナル構造の(110)、(100)の各面に由来するピークが見られた。(100)面の面間隔 d は約 1.66 nm であった。これより見積られる細孔間距離は、1.91 nm であった。細孔壁の厚みを考慮すると、細孔径は 1.91 nm よりも小さいといえる。

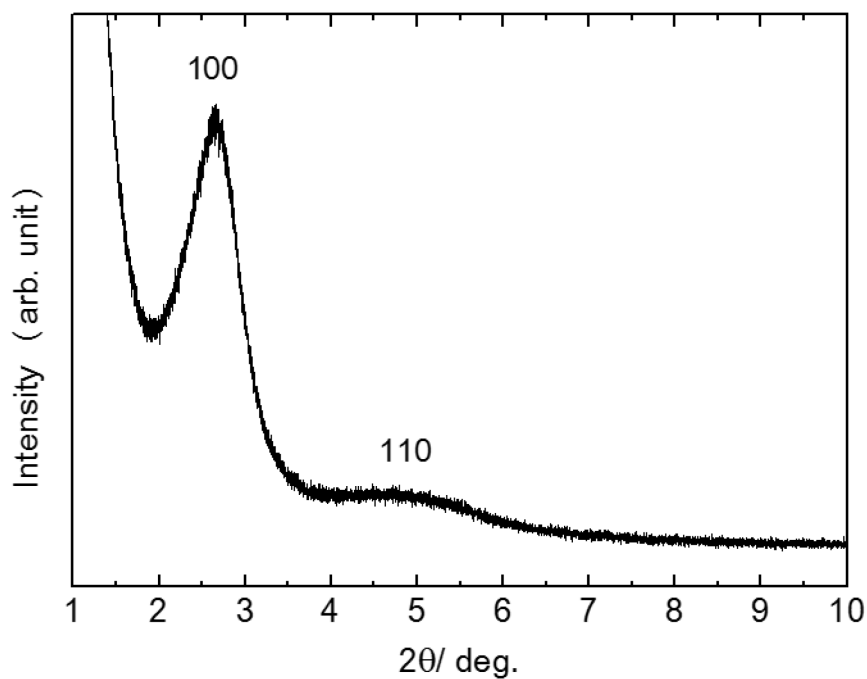


図 2.1 TMPS-1.5 の X 線回折パターン

2.2.3 メソポーラスシリカの窒素ガス吸着法による細孔径分布評価

窒素ガス吸着法により、細孔径分布の評価を行った。日本ベル株式会社製 Belsorp-mini を使用し、液体窒素温度 77 K で窒素吸脱着測定を行った。試料はあらかじめ、大気圧下で窒素フローしながら、120 分間、100°C で前処理し、水などの吸着質を取り除いた。窒素吸脱着等温線を求め、また、Barrett-Joyner-Halenda method (BJH 法) [30]により窒素吸着等温線の吸着側から算出した細孔径分布を図 2.2 に示す。

窒素吸脱着等温線は IUPAC の等温線分類[31]における IV 型を示した。IV 型は、吸着過程と脱着過程において、同一平衡圧における吸着量とが異なる、ヒステリシスをもつ型の等温線であり、メソ細孔の存在を示す。したがって、TMPS-1.5 がメソ孔を有することが確認された。

窒素吸着等温線から算出された細孔容積は $0.51 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、BET 比表面積は $978 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。BJH 法による細孔径分布の分析から細孔半径が 1.64 nm 以下、すなわち細孔径(直径)が 3.28 nm 以下であることが確認された。

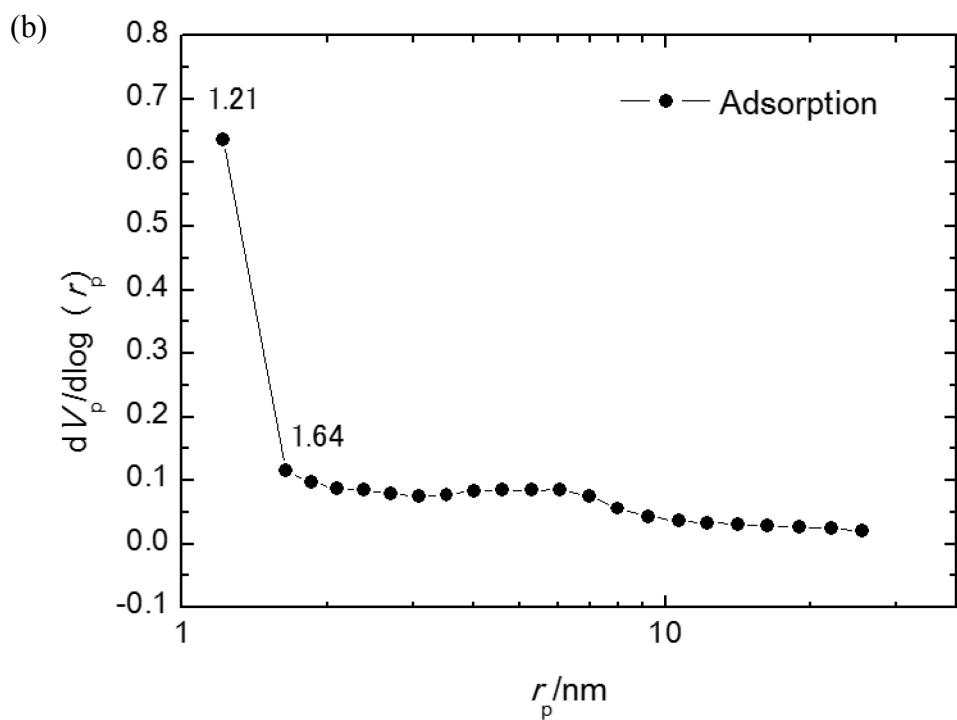
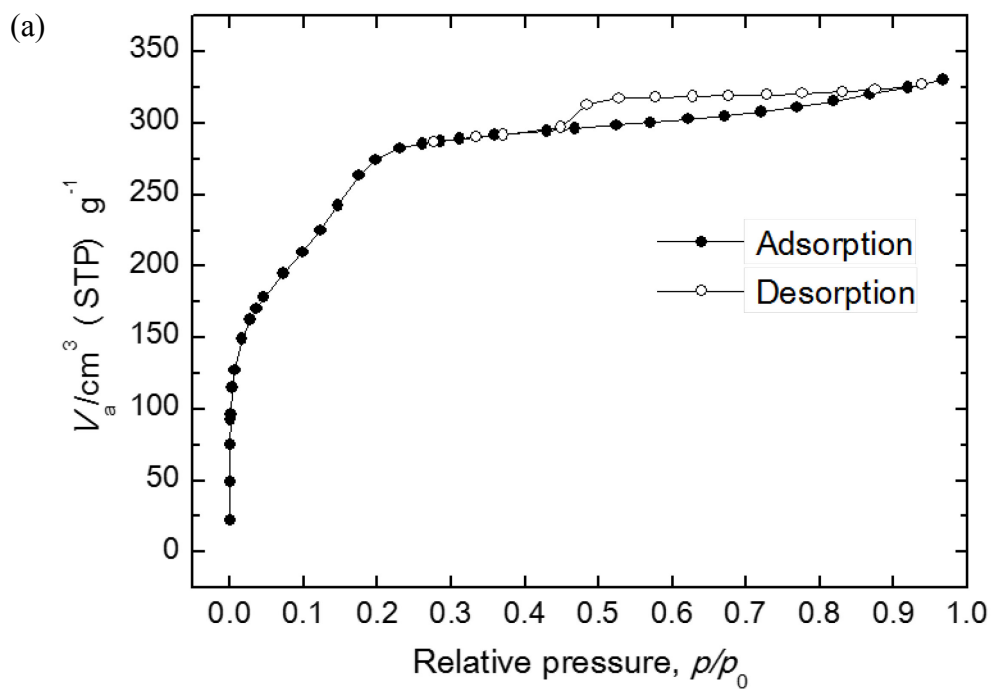


図 2.2 窒素ガス吸着法による TMPS-1.5 測定結果

(a) 77 K 窒素吸脱着等温線, (b) BJH プロット

V_p は細孔体積、 r_p は細孔半径を表す

2.2.4 メソポーラスシリカの透過型電子顕微鏡による構造観察

透過型電子顕微鏡により TMPS-1.5 の構造観察を行った。透過型電子顕微鏡は、JEOL JEM-2500SE を用いた。得られた TEM 像を図 2.3 に示す。およそ 2 nm の細孔が配列している様子が確認できた。

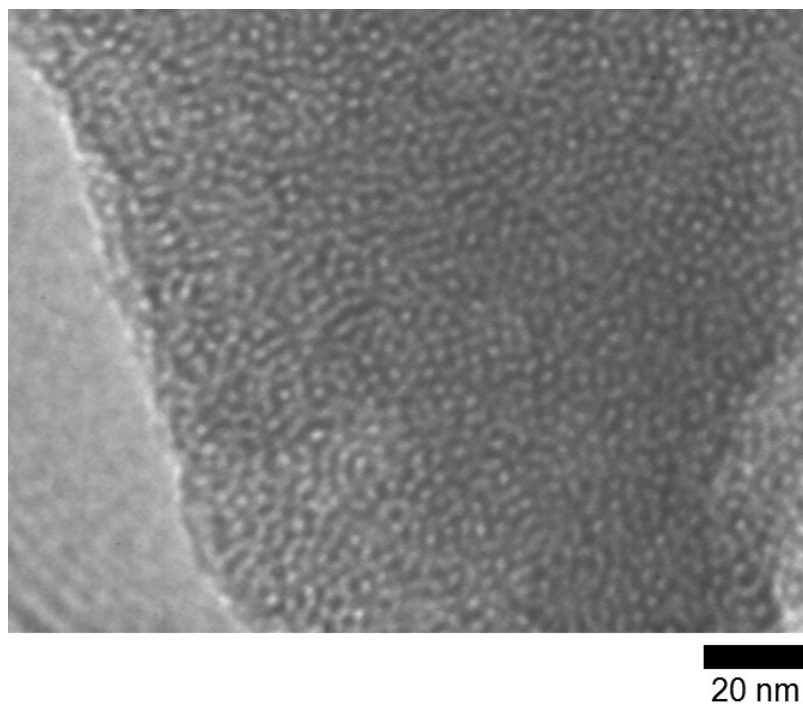


図 2.3 TMPS-1.5 の TEM 像

2.2.5 比較試料とした細孔を有しないシリカ

比較試料とするため、細孔を有しないシリカを Stöber 法[32,33]により合成した。

合成手順を示す。Ethanol 50 ml に ammonium hydroxide 4 ml を加え 5 分攪拌した。さらに Tetraethoxysilane (TEOS) 4 ml を滴下した。36°C にて 2 時間超音波を照射した。遠心分離後、白色の固体を得た。80°C で 24 時間乾燥させ、固体粉末を得た。

窒素ガス吸着法により、合成したシリカの構造評価を行った。日本ベル株式会社製 Belsorp-mini を使用し、液体窒素温度 77 K で窒素吸脱着測定を行った。測定前に 150°C、5 時間大気圧下窒素フロー雰囲気下で前処理を行った。図 2.4 に示す窒素吸脱着等温線を得た。窒素吸脱着等温線は IUPAC の等温線分類[32]における II 型を示した。II 型は、細孔を有しない試料が示す典型的な吸着型である。したがって、合成した Stöber 法シリカは細孔を有しないことが確認された。窒素吸着等温線から算出された細孔容積は $0.042 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、BET 比表面積は $24 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

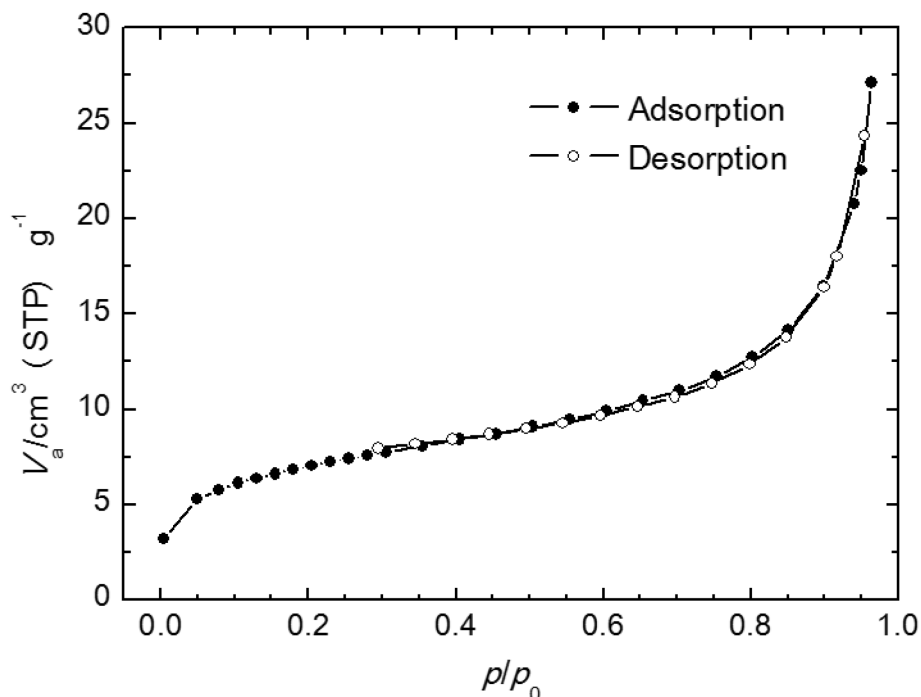


図 2.4 Stöber 法により合成した細孔を有しないシリカの窒素吸脱着等温線(77 K)

2.2.6 測定試料まとめ

メソポーラスシリカ細孔内水吸着挙動のその場計測にあたり、測定対象試料には FSM-16（太陽化学社製 TMPS-1.5）を使用することとした。X線回折法、窒素ガス吸着法、透過型電子顕微鏡観察により構造を評価した。透過型電子顕微鏡観察より、本試料は均一細孔が配列したメソポーラスシリカであることが確認できた。X線回折法により、細孔間距離は、1.91 nm であることがわかった。窒素ガス吸着法の BJH プロットより、細孔径は、3.28 nm 以下であるとわかった。透過型電子顕微鏡観察より細孔径は約 2 nm とわかった。これらの値は TMPS-1.5 の公称細孔径約 1.8 nm に適合する。

また、比較試料として Stöber 法によりシリカ粉末試料を合成した。この試料はメソ細孔を有しないことを確認した。

2.3 水の吸脱着等温線測定

2.3.1 測定方法

定容法により、メソポーラスシリカ TMPS-1.5 に対する水の吸脱着等温線を測定した。測定時の温度は 298 ± 0.03 K に制御した。測定試料量は 0.0481 g とした。測定を始める前に、試料を 393 K で 12 時間ロータリーポンプを用いた減圧下 ($P < 10^{-3}$ Torr) にて前処理を行った。吸着質には超純水(Nihon Millipore K.K.)を使用した。測定時の試料セル内の水蒸気圧は、圧力フィードバックシステム[34]によって制御した。

2.3.2 水の吸着等温線測定の結果と考察

得られた水の吸着等温線を図 2.5 に示す。吸脱着等温線はヒステリシスを有する IUPAC 分類[31]の V 型曲線を示した。V 型は IV 型と並んで、細孔を持つサンプルが示す典型的な吸着等温線の型である。吸着過程と脱着過程において、同一平衡圧における吸着量とが異なる、ヒステリシスをもつ型の等温線であり、このことがメソ細孔の存在を示す。IV 型は、吸着分子と被吸着体の相互作用が強く、吸着質が吸着しやすいために、極低圧の領域においても比較的大きい吸着を生じる型である。2.2.3 節において示した窒素の吸脱着等温線はこの IV 型であった。対して V 型は、吸着分子と被吸着体の相互作用が弱く、吸着質が吸着しにくいために、極低圧領域における吸着が比較的少なく吸着曲線の傾きが小さい型である。

吸着過程では、相対圧が低いとき、圧力上昇に伴って吸着量が徐々に増加した。相対圧約 0.35 から 0.5 で急峻な水の吸着が生じ、相対圧約 0.5 以上で再び緩やかに吸着量が増加した。相対圧 1 に近づいたところで再び急激な吸着を生じた。

脱着過程では、相対圧 1 付近で急激な吸着量減少が見られたのち、相対圧約 0.35 まで徐々に水分子が脱離した。相対圧約 0.35 から 0.25 で急峻な水の脱離が生じ、相対圧約 0.25 以下で再び緩やかに吸着量が減少した。

吸着等温線における相対圧約 0.35 から 0.5、脱着等温線における相対圧約にお

ける相対圧約 0.35 から 0.25 でみられた急峻な吸着量変化は、それぞれその領域において急激な水の入出力、すなわち毛管凝縮と毛管蒸発が生じたことを表している。なお、もし細孔径が完全に均一であるならば、特定の相対圧で吸着量変化を生じる。しかし本サンプルは細孔径に多少のばらつきを有するため、広がりを持った相対圧領域において次第に吸着量変化を生じた。

毛管凝縮や毛管蒸発を生じる相対圧よりも低圧において、水分子は細孔表面に吸着し、層を形成している。またより高圧においては、細孔への水充填が生じた。相対圧 1 付近における急激な吸着量変化は比較的大きな空間への水の凝縮や蒸発を表しており、試料粒子間の隙間への水凝縮や蒸発が生じたものと考えられる。

低圧領域で、脱着等温線が吸着等温線よりも上に位置し、ヒステリシスループが閉じなかった。これは、脱着過程で圧力を下げても水が強固に表面に束縛されていることを現している。乾燥したメソポーラスシリカに対して一度目の吸着等温線を測定する過程で水和が生じ、シリカ内壁にヒドロキシ基(-OH)が導入されるためと考えられる。本測定が終了した試料に対し 2 回目以降の吸脱着測定を行う場合には、この表面改質後の試料の吸脱着等温線が得られると期待される。

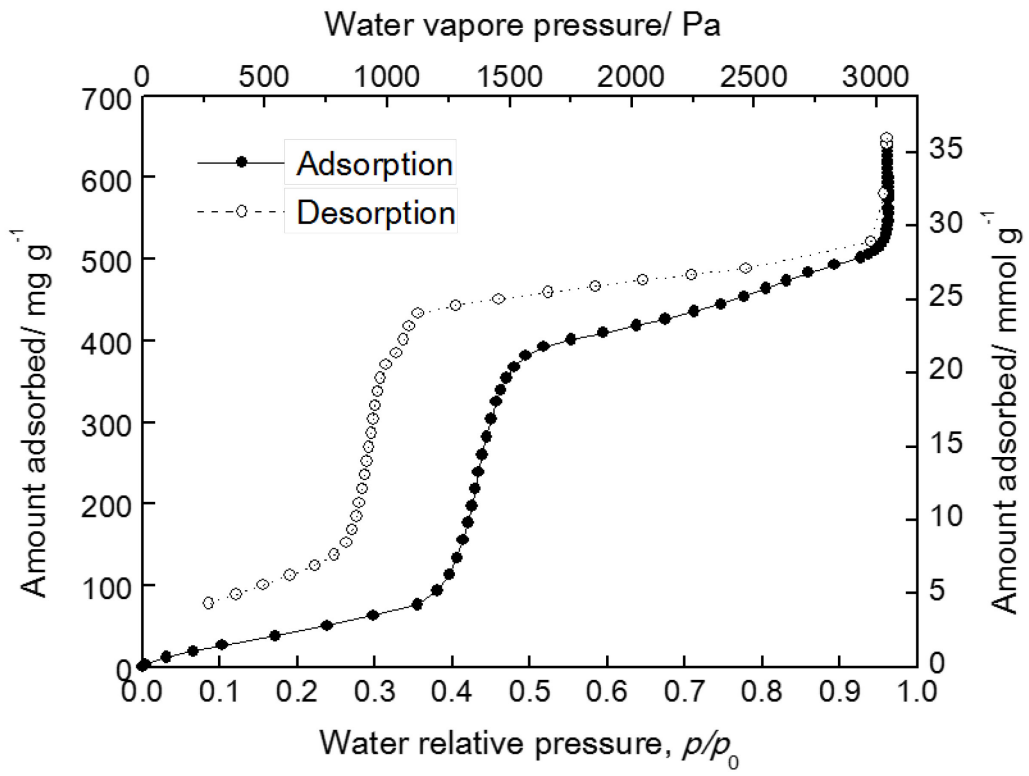


図 2.5 TMPS-1.5 に対する水の吸脱着等温線(298 K)

2.4 フーリエ変換赤外分光法による吸着水測定

2.4.1 赤外分光法による吸着水測定

水分子は、2つの O-H 結合が同位相で伸縮振動する対称伸縮振動、逆位相で伸縮振動する逆対称伸縮振動、結合角が振動する変角振動の 3 つの基準振動モードを有する。自由水の場合、それぞれ 3657 cm^{-1} 、 3756 cm^{-1} 、 1595 cm^{-1} の赤外光のエネルギーがこれらの振動エネルギーに相当する[35]。ここで、水分子が十分小さい細孔内に存在する場合、分子は特異的なポテンシャル場に束縛される。これにより、自由水とは異なるクラスター構造を形成するため、振動に要するエネルギーが変化する。すなわち、赤外分光法によってバンドシフトが観測できる。本研究では、細孔内水の O-H 結合の振動モードに着目し、赤外分光法によって振動エネルギーの変化を測定した。

大気中で測定したメソポーラスシリカの赤外吸収スペクトルを図 2.6 に示す。 3500 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} 、 1250 cm^{-1} から 2250 cm^{-1} に多数みられるピークは、気体の水分子の回転運動に基づく吸収である。液体は回転運動が束縛されるため、このようなピークは見られない。 1600 cm^{-1} 近傍の吸収は HOH 結合の偏角運動に起因する吸収バンドである。 3400 cm^{-1} 近傍のブロードな吸収バンドが、液体状態の水に由来する、2つの OH 伸縮振動によるものである[35]。本研究では、この領域に検出される細孔内水の OH 伸縮振動バンドを測定したい。しかし、大気中の水蒸気に由来する吸収が支配的に大きい。細孔に含まれる水の吸収スペクトルを得るためには、大気などに由来する自由水を取り除く必要があることがわかる。

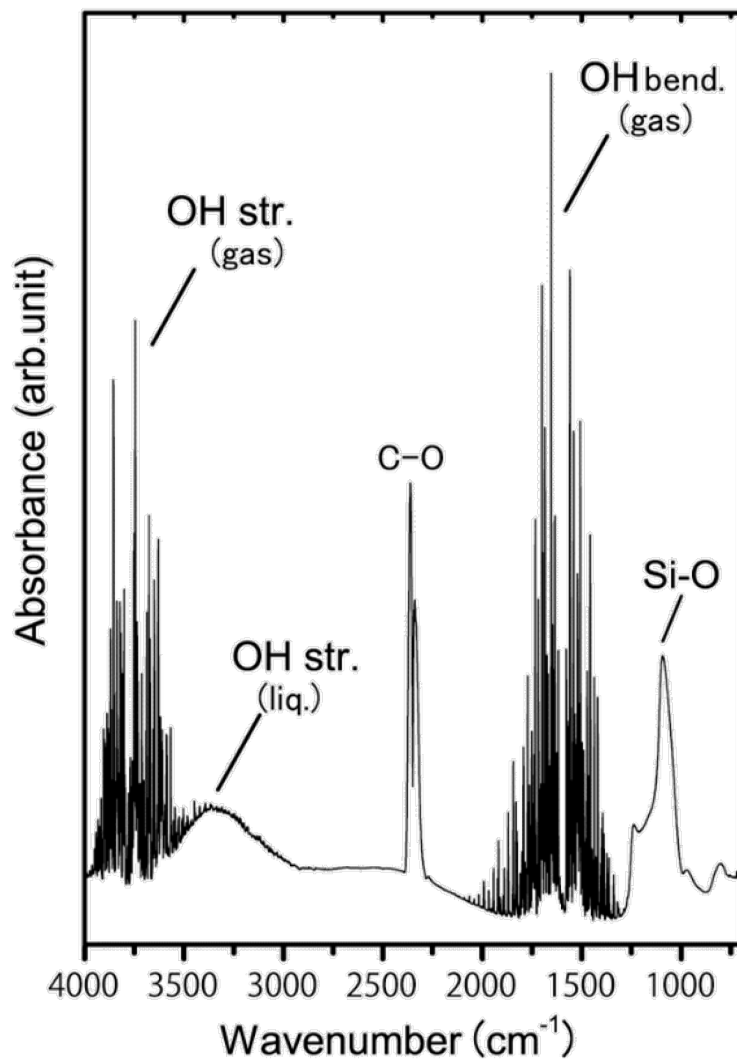


図 2.6 大気中で測定したメソポーラスシリカの赤外吸収スペクトル[36]

2.4.2 測定の方針

本研究では、細孔内に束縛された特異的な水のみを選択的に計測することを目指す。ここでいう選択的とは、①細孔内水を水蒸気や細孔外の試料粒子表面に吸着した水と区別すること、②細孔内水のうち、細孔内壁近傍の水と細孔中心部の水とを区別することである。

①細孔内水を水蒸気や細孔外の試料粒子表面に吸着した水と区別するため、測定部を真空環境とする装置を用いた測定系の水環境制御システムを導入した。

システムの詳細は 2.4.3 節で述べる。また、2.2.5 節で Stöber 法により合成した細孔を有しないシリカ粉末試料に対しても同一の方法で測定を行い、得られたスペクトルの差異から細孔内水についての情報を得る。

②細孔内壁近傍の水と細孔中心部の水とを区別するため、乾燥したメソポーラスシリカに対し段階的に水導入を行い、*in-situ* で赤外分光スペクトルを得る。2.3 節において示した水の吸着等温線測定の結論として、メソポーラスシリカへ導入された水は始めに細孔壁へ吸着し、続いて特定の圧力において毛管凝縮によって細孔中心部へ導入されることがわかった。水の吸着等温線に対応した水の赤外分光スペクトルを得ることで、各吸着段階における吸着水の情報が得られる。

2.4.3 測定系内の水環境を制御する赤外分光計測システム

本測定においては測定系に次に示す水環境制御システムを導入した。本システムは、赤外分光分析装置 (FT-IR; Varian 7000e) のサンプルコンパートメントに、測定部を真空環境とし、また水蒸気を導出入する機構を備えたチャンバを組み込んだものである。

チャンバの概要と外観を図 2.7、図 2.8 に、設計図面を図 2.9 に示す。チャンバはステンレス鋼で作製されている。水蒸気導入ポートと排気用ゲージポートを備え、それらに接続されたニードルバルブつき水だめと、フレキシブルチューブでつながれたロータリーポンプ (ULVAC GLD-136C、排気速度 162 L/min.) によってチャンバ内に水蒸気を導出入できる。また、真空計接続用ゲージポートを備え、それらに接続されたピラニ真空計によって、測定部の圧力計測ができる。試料の導入は、赤外光を透過する材質の試料支持板の間に試料をはさみ、試料ホルダーに固定した上で試料ホルダーをチャンバに挿入することで行う。試料支持板材にはピアーオプティックス株式会社製セレン化亜鉛 (ZnSe) $\phi 32 \times 2t$ を用いた。試料ホルダーは、底面の窪みと、上面の板ばね、及び、左右のずれを防ぐガイドねじによって、チャンバ内の一定の位置に支持される。また、サンプルホルダ温度を測定できるよう、コンプレッションフィッティングを介して温

度センサー（K熱電対）を取り付けた。チャンバの両端には赤外光を透過する窓材をはめた。赤外光透過窓材にはピアーオプティクス株式会社製 ZnSe ϕ 13×3t を用いた。

このチャンバは試料位置が赤外光焦点位置と一致するよう、赤外分光分析装置のサンプルコンパートメントに設置された。チャンバ両端と分光分析装置間に生じるわずかな隙間はニット地のカバーで覆った。

試料支持板材と窓材に ZnSe を採用したのは、水に不溶で吸湿性が小さく、また赤外領域に吸収がないという特徴が、赤外分光法での水計測に適していると判断したためである。

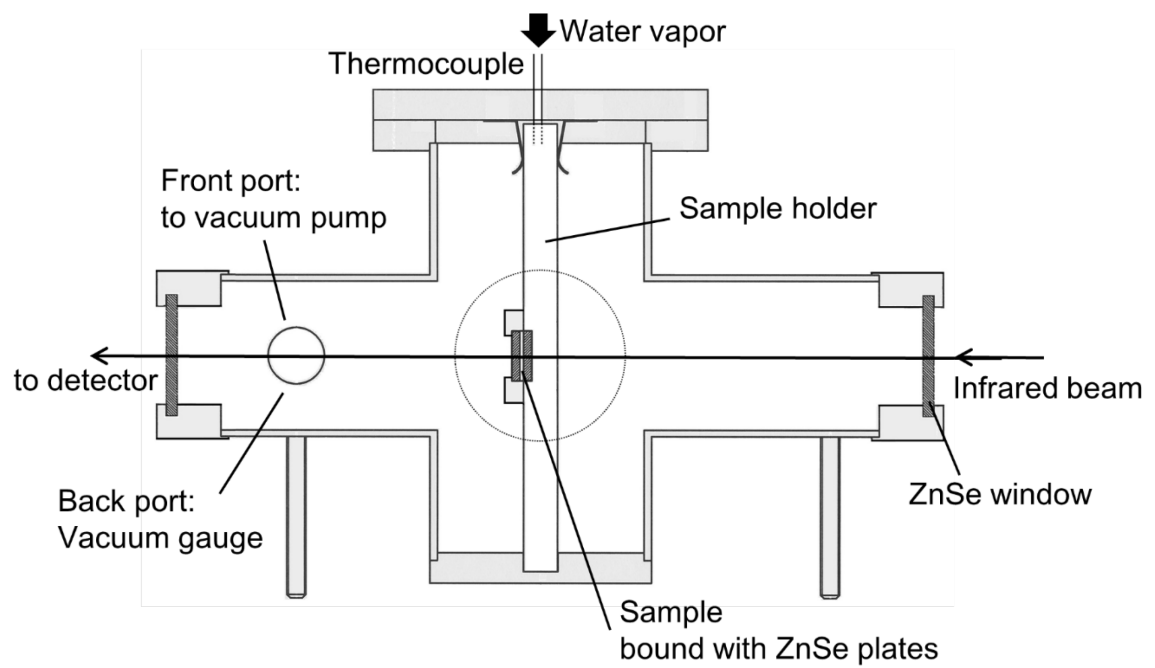


図 2.7 本研究で用いたチャンバの概要図

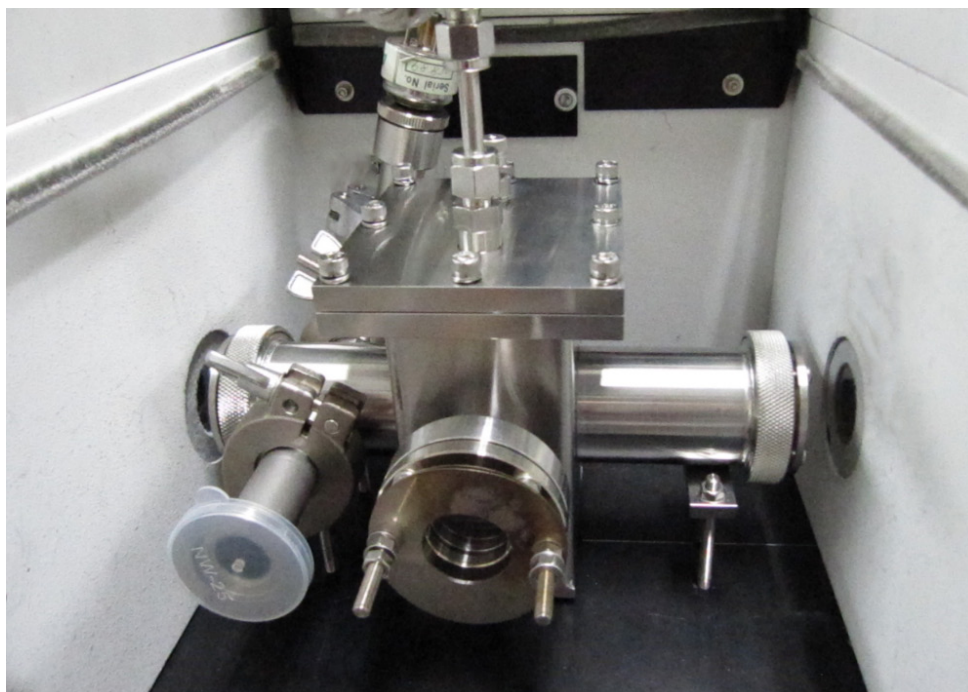


図 2.8 サンプルコンパートメントに設置したチャンバ外観

(a)

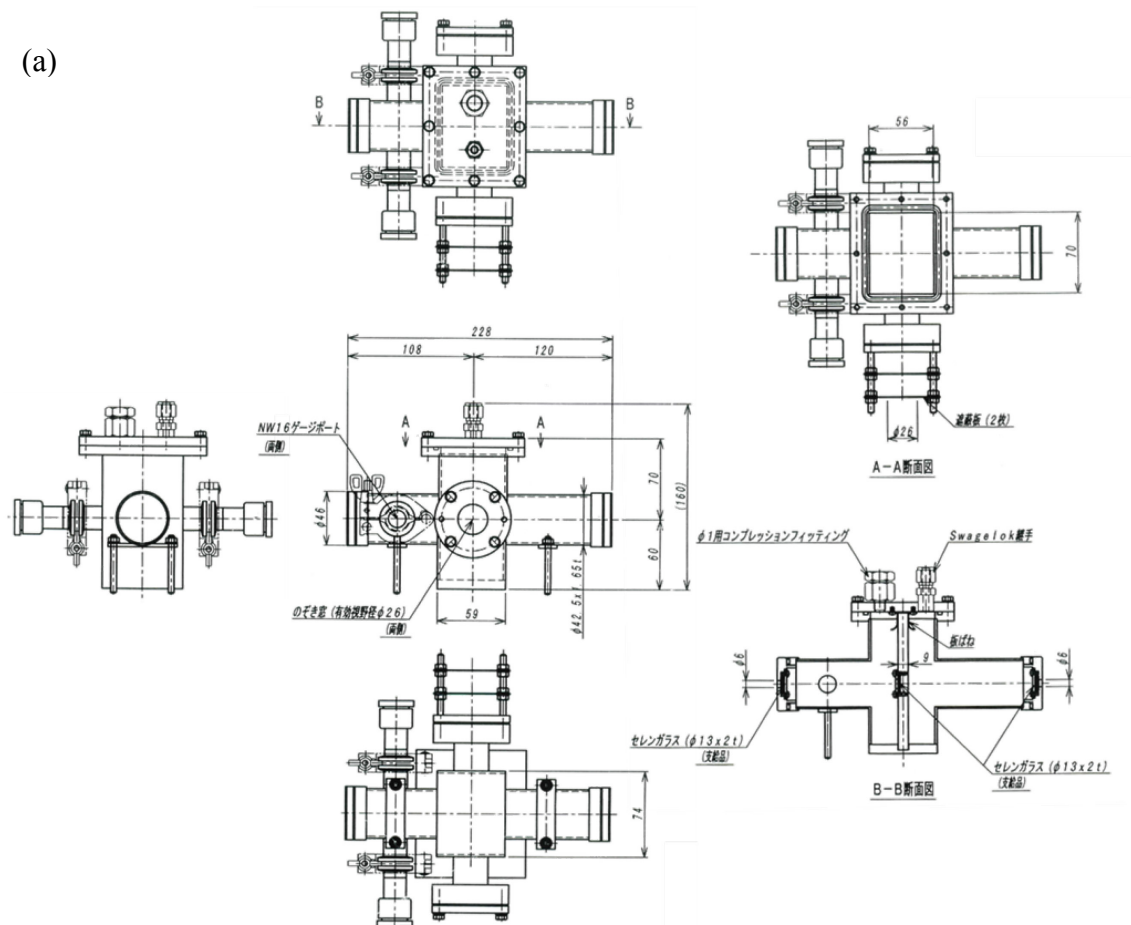


図 2.9 真空チャンバ設計図面 (a) 初期設計時[37], (b) 改造後[36]^{※注}

※注 はじめに(a)のとおり真空チャンバを設計、製作したが、これを用いて測定を行ったところ、十分な赤外光透過強度が得られなかった。チャンバの赤外光入射端における赤外光のビーム径が約 15 mm であり、チャンバ端の窓径 10 mm よりも大きいために、入射光の一部がチャンバ内に入らなかったことによる。そこで、(b)に示すように、チャンバ両端の窓径を 26 mm に拡大する改造を行った。改造により測定に十分な赤外光透過強度が得られた。この改造に伴い、チャンバ長さは 215 mm となった。

(b)

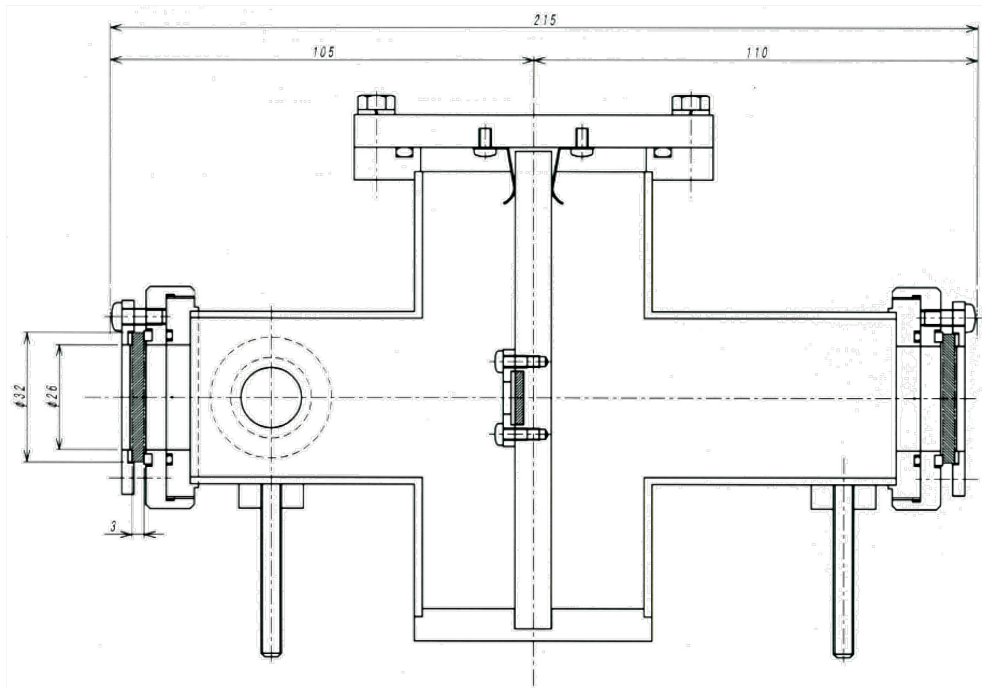


図 2.9 続き

2.4.4 測定方法

次の方法で赤外分光法スペクトル測定を行った。測定手順の概要を図 2.10 に示す。

試料を導入しない状態で、ロータリーポンプを用いてチャンバを真空引きし、バックグラウンドスペクトルを得た。続いて、試料を試料支持板の間にはさみ、試料ホルダーに固定した後、真空加熱乾燥機（Yamato 製 Vacuum dry oven DP33）を用いて、393K で 12 時間減圧下(6 Pa)にて前処理し、細孔内水を除去した。前処理後の試料を、あらかじめ窒素パージしたチャンバ内に導入し、減圧して一つ目のスペクトルを得た。水蒸気導入量と排出量をバルブ調整してチャンバ内を任意の圧力 p_1 にし、その圧力を 1 時間保持した。水蒸気導入をやめ、チャンバを 2 分減圧排気することでチャンバを満たす水蒸気や試料粉末表面に吸着した水の多くを除去し、赤外分光スペクトルを得た。そのままチャンバの排気を続け、排気終了から 1 時間後に再び水蒸気導入量と排出量をバルブ調整してチャンバ内をまた別の任意の圧力 $p_2 (> p_1)$ にし、その圧力を 1 時間保った。水導入をやめ 2 分減圧排気した後赤外分光スペクトルを得た。以降、導入水蒸気圧を上げながら同様の操作を繰り返し、各導入水蒸気圧に対する試料吸着水の赤外分光スペクトルを得た。

検出器は液体窒素冷却した MCT 検出器を用いた。スキャン範囲は $700 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$ 、積算回数は 256 回、分解能は 2 cm^{-1} とした。透過法により測定した。測定は室温で行った。測定の間、サンプルホルダ温度は約 298K であった。サンプル温度も同じとみなせる。

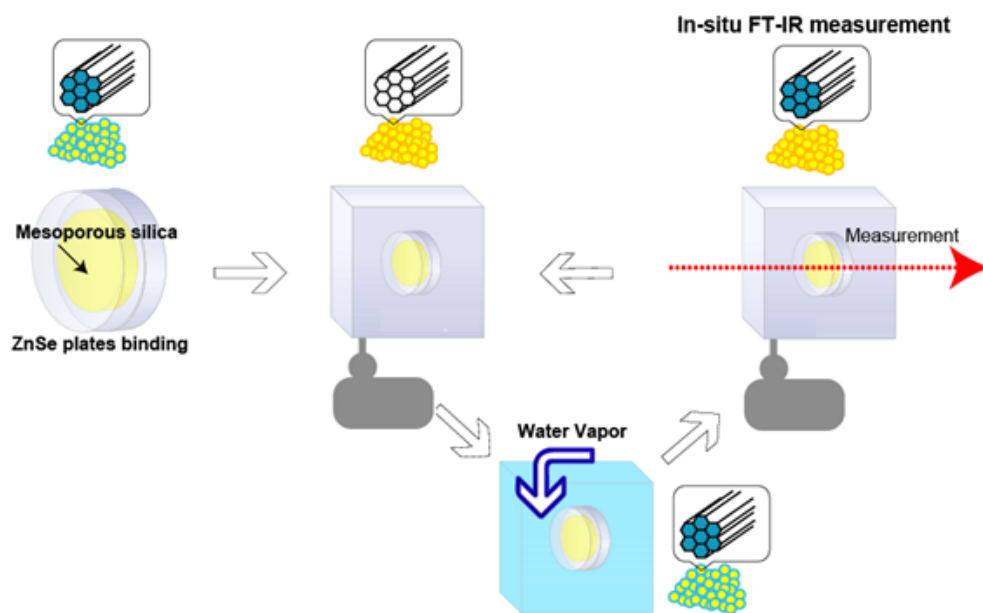


図 2.10 メソポーラスシリカ細孔内水の赤外分光法計測プロセス概要

2. 4. 5 メソポーラスシリカ及び細孔を有しないシリカの吸着水の赤外分光スペクトル測定結果

水蒸気圧上昇に伴う、メソポーラスシリカに吸着した水の赤外分光スペクトル変化を図 2.11 に示す。スペクトルは 2300 cm^{-1} から 2500 cm^{-1} の平均値が一致するよう縦軸（吸光度）方向に平行移動処理した。ベースライン補正及びスムージング処理は行っていない。スペクトル(i)は水導入を行う前のスペクトルである。このときのチャンバ圧力 $2.6 \times 10^0\text{ Pa}$ であった。スペクトル(ii)から(vii)はそれぞれ水蒸気導入時の圧力 p が 2.0×10^1 、 2.0×10^2 、 4.0×10^2 、 8.0×10^2 、 1.6×10^3 、 $2.1 \times 10^3\text{ Pa}$ であるときのスペクトルである。これらのスペクトル測定時のチャンバ圧力は $3.8\text{--}3.9 \times 10^0\text{ Pa}$ であった。水蒸気導入時のチャンバの圧力 p をチャンバ内の水蒸気分圧と見なし、 298 K の飽和水蒸気圧 $p_0 = 3.166 \times 10^3\text{ Pa}$ を用いて相対圧に換算すると、スペクトル(ii)から(vii)は、それぞれ水蒸気導入時の水蒸気分圧が相対圧で 0.0063 、 0.063 、 0.13 、 0.25 、 0.51 、 0.66 であるときのスペクトルであるといえる。

水分子の分子内 OH 結合の伸縮振動モードに起因するブロードバンドが、約 3400 cm^{-1} を中心にみられた。水蒸気導入前のスペクトル(i)においても、水に由

来する OH 伸縮振動バンドが見られたことから、意図的に水を導入する前から試料にいくらかの水が含まれていたと考えられる。また、表面シラノール基 (Si-OH) の OH 伸縮振動モードに起因するバンド吸収が 3744 cm^{-1} と 3650 cm^{-1} にみられた。 3744 cm^{-1} の吸収が孤立した表面シラノール基に由来する[38]のに対し、 3650 cm^{-1} の吸収は水分子が吸着した表面シラノール基に由来する[11]。

導入水蒸気圧が増し、水吸着が進行するにしたがって、孤立した表面シラノール基由来の吸収強度が減少し、水分子が吸着した表面シラノール基由来の吸収強度が、約 3690 cm^{-1} に等吸収点を持って増加した。また、水の OH 伸縮振動モードに起因するバンドの吸光度は、水吸着が進行するにつれて増加した。これらの変化は、試料へ段階的に水が吸着していったことを表している。

OH 伸縮振動モードに起因するバンドの吸光度は、導入水蒸気圧 800 Pa まではゆるやかに増加したが、 800 Pa から 1600 Pa の間で急激に増大した。これは、 800 Pa から 1600 Pa の領域で顕著な吸着水量増加が生じたことを意味し、すなわち、この領域において水の毛管凝縮が生じたことを表している。2.3 節において、水の吸着等温線から相対圧 0.35 から 0.5 の範囲で毛管凝縮が生じること示された。赤外分光法による水の OH 伸縮振動バンド強度増加の結果は、これに合致する。

したがって、ここで得られた赤外分光分析スペクトルのうち 800 Pa 以下のスペクトルは細孔表面への吸着水の情報を反映し、 1600 Pa 以上のスペクトルは細孔表面に加えて毛管凝縮などにより細孔中心部を充填した水の情報を反映する。

また、OH 伸縮振動バンドの分散が水導入にしたがって変化した。水導入前のスペクトルではピークトップ波数が 3568 cm^{-1} にあったが、その位置が単調に減少し、水蒸気分圧 2100 Pa においては 3409 cm^{-1} となった。特に毛管凝縮が生じた 800 Pa と 1600 Pa の間で顕著なピークトップシフトが観られた。このバンド分散の変化については 2.4.6 節で改めて議論する。

図 2.12 に水蒸気圧上昇に伴う孔のないシリカに吸着した水の赤外分光スペクトル変化を示す。スペクトルは 2300 cm^{-1} から 2500 cm^{-1} の平均値が一致するよう縦軸（吸光度）方向に平行移動処理した。ベースライン補正及びスムージング処理は行っていない。スペクトル(i)は水導入を行う前のスペクトルである。こ

のときのチャンバ圧力 3.4×10^0 Pa であった。スペクトルは(ii)から(ix)はそれぞれ水蒸気導入時の圧力 p が 6.0×10^0 、 9.0×10^0 、 2.0×10^1 、 8.0×10^1 、 2.0×10^2 、 4.0×10^2 、 8.0×10^2 、 2.1×10^3 Pa であるときのスペクトルである。これらのスペクトル測定時のチャンバ圧力は 4.0 - 4.2×10^0 Pa であった。水蒸気導入時のチャンバの圧力 p をチャンバ内の水蒸気分圧と見なし、298 K の飽和水蒸気圧 $p_0 = 3.166 \times 10^3$ Pa を用いて相対圧に換算すると、スペクトル(ii)から(ix)は、それぞれ水蒸気導入時の水蒸気分圧が相対圧で 0.0019、0.0028、0.0063、0.025、0.063、0.13、0.25、0.66 であるときのスペクトルであるといえる。

メソポーラスシリカの場合と同様に、水分子の分子内 OH 結合の伸縮振動モードに起因するブロードバンドが、約 3400 cm^{-1} を中心にみられ、表面シラノール基 (Si-OH) の OH 伸縮振動モードに起因するバンド吸収が 3744 cm^{-1} と 3650 cm^{-1} 付近にみられた。水吸着の進行にしたがって生じる、孤立した表面シラノール基由来の吸収強度減少と、水分子が吸着した表面シラノール基由来の吸収強度増強も約 3650 cm^{-1} に等吸収点を持って同様に生じた。

また、水の OH 伸縮振動モードに起因するバンドの吸光度も水吸着が進行するにつれて増加した。すなわち、測定過程で試料へ段階的に水が吸着していった。ただし、メソポーラスシリカの場合に見られた特定圧力領域における急激な吸光度増強はみられなかった。つまり、シリカ粉末試料の表面に水が吸着していったが細孔が存在しないので、毛管凝縮は生じなかった。

OH 伸縮振動バンドの分散が水導入にしたがって変化した。水導入前のスペクトルではピークトップ波数が 3498 cm^{-1} にあったが、その位置が単調に減少し、水蒸気圧 2100 Pa においては 3370 cm^{-1} となった。OH 伸縮振動バンドの分散が水導入にしたがって変化したのはメソポーラスシリカの場合と同様であるが、変化の様相が異なっていた。この違いを細孔の有無から生じているものと捉え、次の 2.4.6 節において詳しく考察する。

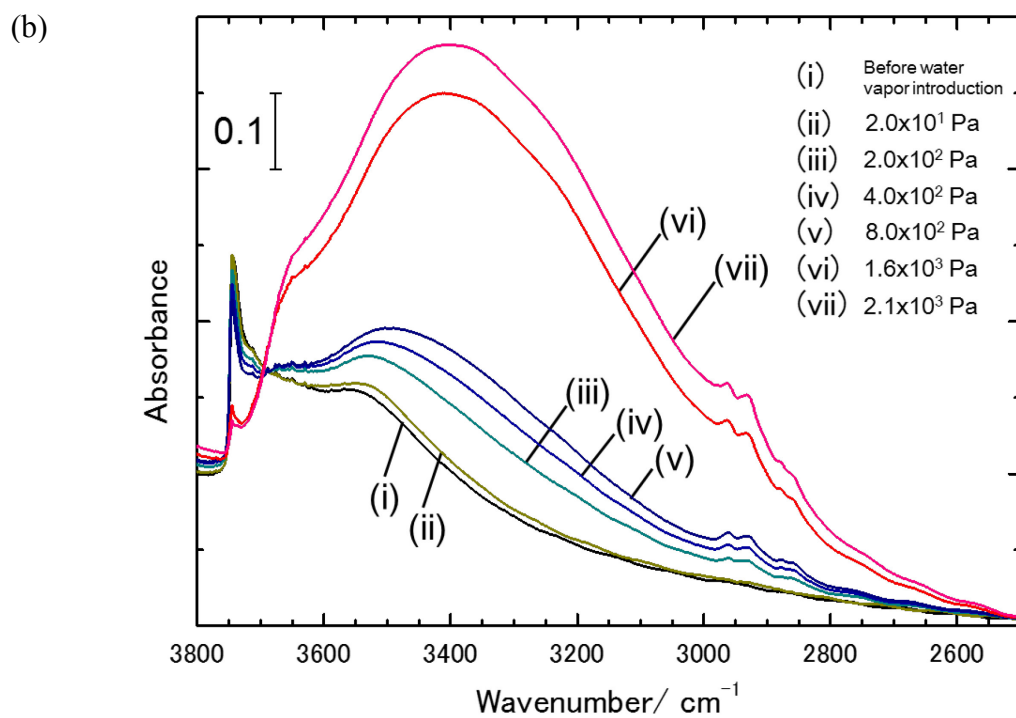
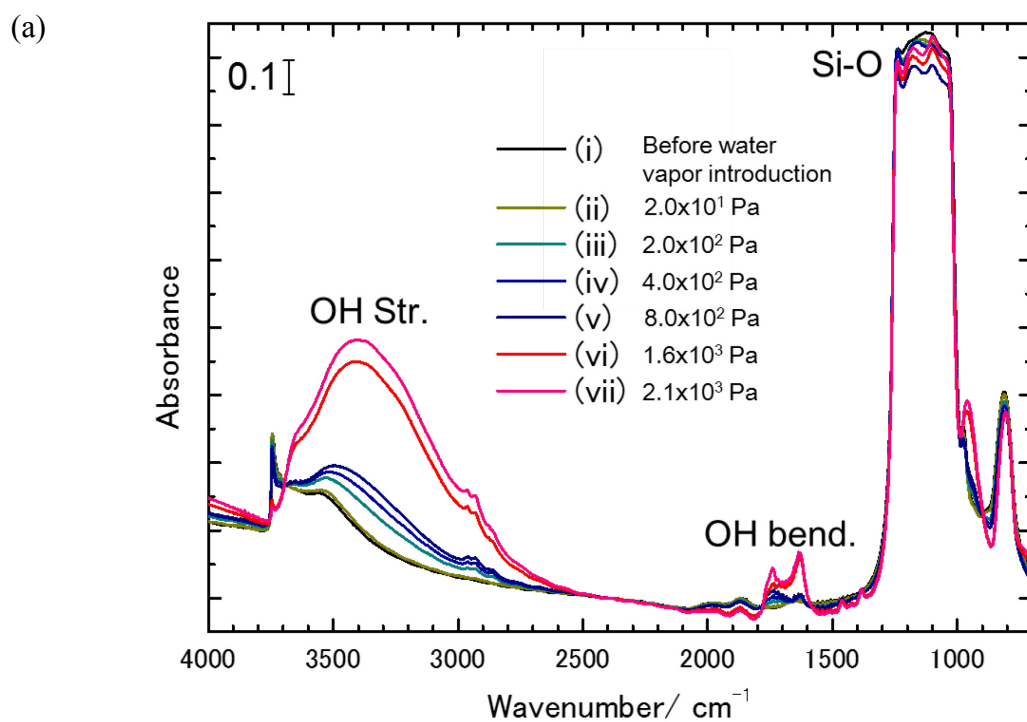
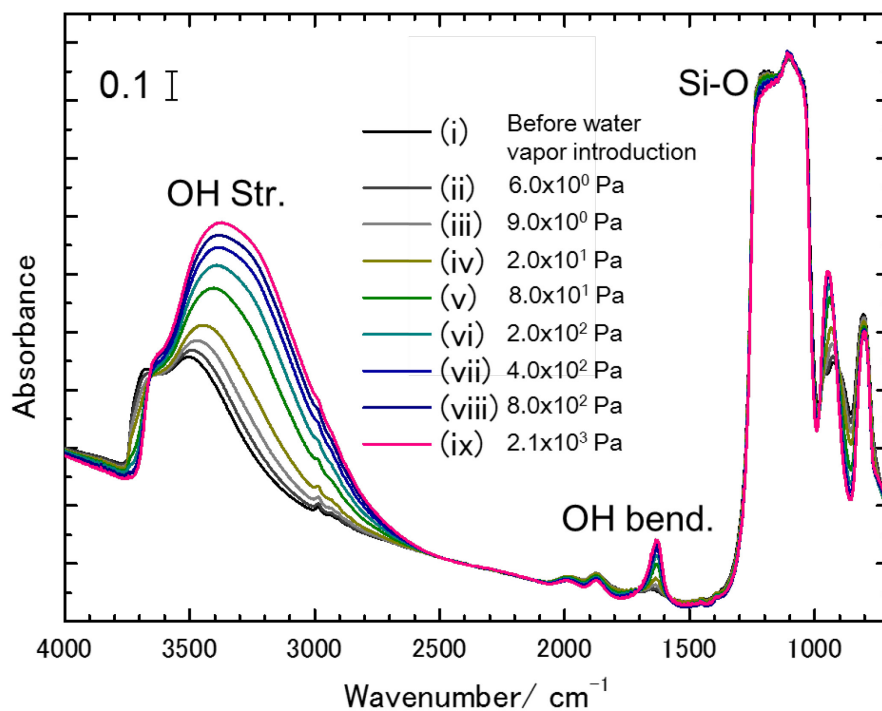


図 2.11 水蒸気圧上昇に伴うメソポーラスシリカに吸着した水の赤外分光スペクトル変化

(a) $700\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ 領域, (b) 水の OH 伸縮振動バンド領域

(a)



(b)

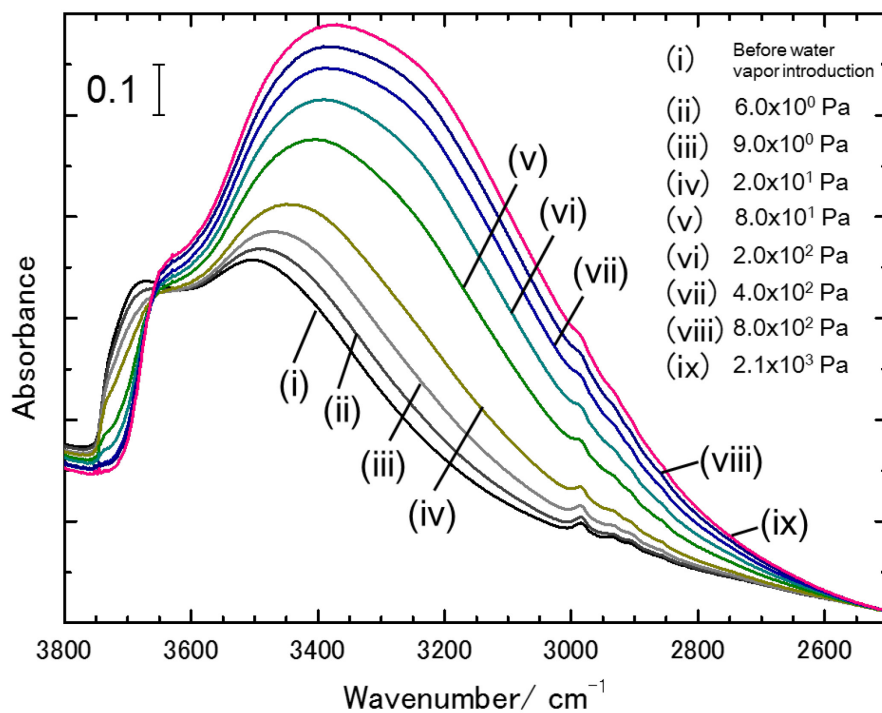


図2.12 水蒸気圧上昇に伴う細孔を有しないシリカに吸着した水の赤外分光スペクトル変化

(a) $700\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ 領域, (b) 水の OH 伸縮振動バンド領域

2.4.6 細孔内水の水素結合ネットワークについての考察

吸着水の OH 伸縮振動バンドの分散の変化の違いから、細孔内水について考察する。

水の OH 伸縮振動バンドのピークトップ波数の変化を図 2.13 に示す。細孔を有しないシリカへの吸着水 OH 伸縮振動バンドピークは、水蒸気圧 80 Pa (相対圧 0.025)までの極低圧領域で大きく低波数シフトし、以降 2100 Pa (相対圧 0.66)まで緩やかに低波数シフトした。一方メソポーラスシリカへの吸着水 OH 伸縮振動バンドピークは 200 Pa (相対圧 0.063)から 800 Pa (相対圧 0.25)までの領域で波数の変化が一度小さくなったあと、1600 Pa (相対圧 0.66)にかけて急激に低波数シフトした。

メソポーラスシリカと細孔を有しないシリカのいずれに対して吸着した水も、その OH 伸縮振動バンド分散は低波数側に単調にシフトした。吸着水が少ないとき、水分子内の OH 結合はより高いエネルギーで振動し、吸着水が多いとき、より低いエネルギーで振動することが明らかとなった。これは、水が増えるに従って、分子内の O 原子と H 原子がなす結合が弱い水分子が増えたことを意味している。これは吸着水が多くなると、水分子同士が水素結合をより多く形成するため、水分子内の OH 結合が弱くなったことによると考えられる。

孔のないシリカへの水吸着は試料粒子表面のみで生じることから、水導入していくと表面吸着水層の厚みが増していき、水分子内 OH 結合が弱くなっていく。しかし一定厚さ以上では、十分水素結合ネットワークが形成され、それ以上水が増えても結合状態に違いが出なくなる。いわばバルクの水と同じ水素結合ネットワークとなる。

一方メソポーラスシリカへの水吸着は、試料粒子表面と細孔内の両方で生じる。孔のないシリカの場合と異なり、メソポーラスシリカへの水吸着では 200 Pa (相対圧 0.063)から 800 Pa (相対圧 0.25)までの領域で波数の変化が一度小さくなっていることから、細孔内壁表面吸着水は OH 結合の比較的強い状態、すなわち周辺環境（他の水分子や細孔表面官能基）との水素結合が少ない状態にあると推測される。その後毛管凝縮が生じたときに導入された水は、より低波数で振

動する水であり、すなわち水分子が他の水分子とより多く水素結合している水であるといえる。

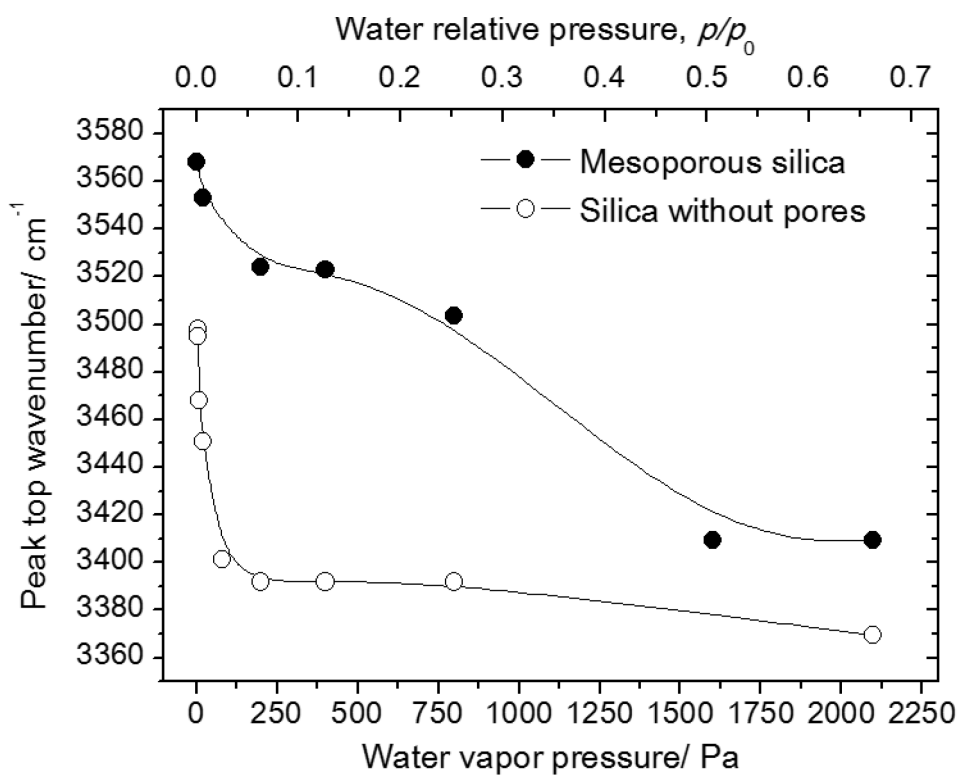


図 2.13 メソポーラスシリカ及び細孔を有しないシリカに対する吸着水の OH 伸縮振動バンドのピークトップ波数の変化

メソポーラスシリカ細孔内水の水素結合についてより詳細に考えるため、OH伸縮振動バンドの変化をMallamaceらが提案した4つのガウシアン分布バンドを用いたフィッティング[21]によって分析した。

Mallamaceらは細孔径1.4nmのメソポーラスシリカMCM-41-Sの中に制限された水のOH伸縮振動スペクトルを測定し、 3120 cm^{-1} 、 220 cm^{-1} 、 3400 cm^{-1} 、 3540 cm^{-1} を中心とする4つのガウシアン分布バンドによってスペクトル分離し考察した。低波数のバンド(3120 cm^{-1} 、 3220 cm^{-1})は水素結合を形成して局所的には氷のような四面体ネットワーク構造を形成している水(HB (Hydrogen Bond)水とする)に帰するバンドである。高波数のバンド(3540 cm^{-1})は周囲の環境との結合が極わずかである水、すなわち水素結合ネットワークを形成していない水(NHB (non-Hydrogen Bond)水とする)に帰するバンドである。波数が中程度であるバンド(3400 cm^{-1})は、水素結合を形成している水と形成していない水の中間的な結合を持った水、言い換えると弱い水素結合を形成している水(wHB (weakly-Hydrogen Bond)水とする)に帰するバンドである。

メソポーラスシリカ及び細孔を有しないシリカに吸着した水の赤外分光スペクトル(図2.11(b)、図2.12(b))を、上に示した水のOH伸縮振動に帰する4つのバンド(3120 cm^{-1} 、 3220 cm^{-1} 、 3400 cm^{-1} 、 3540 cm^{-1})および、水分子が吸着した表面シラノール基のOH伸縮振動バンド(3650 cm^{-1})、適当な数の孤立した表面シラノール基のOH伸縮振動バンドとアルキル基のCH伸縮振動バンドによって波形分離した。分離の際、水のOH伸縮振動に帰する4つのバンドと、水分子が吸着した表面シラノール基のOH伸縮振動バンドについてはその波の中心位置を固定した。波の高さ及び半値幅は自由とした。

分離後のスペクトルをそれぞれ図2.14、図2.15に示す。また、OH伸縮振動に帰する4つのバンド(3120 cm^{-1} 、 3220 cm^{-1} 、 3400 cm^{-1} 、 3540 cm^{-1})の面積変化とそれぞれのバンドの面積割合変化を図2.16、図2.17に示す。

メソポーラスシリカに対しては、導入水蒸気圧が小さい($p/p_0 < \text{ca. } 0.01$)とき、NHB水(3540 cm^{-1})のバンド面積が支配的に大きい。つまり細孔表面第一層の吸着水はNHB水であると判断する。導入水蒸気圧がやや大きくなるにしたがい

(ca. $0.01 < p/p_0 < \text{ca. } 0.25$)、NHB 水(3540 cm^{-1})のバンド面積はほぼ一定のまま、wHB 水(3400 cm^{-1})や HB 水(3220 cm^{-1})のバンド面積が次第に大きくなった。細孔表面の吸着水が増加して二層目以降の吸着水層を成し、この吸着水が一層目の吸着水よりは多くの水素結合を形成しているとみられる。毛管凝縮を生じる水蒸気圧を超えると ($0.51 < p/p_0$)、wHB 水(3400 cm^{-1})や HB 水(3120 cm^{-1} 、 3220 cm^{-1})のバンド面積が支配的に多くなった。NHB 水(3540 cm^{-1})のバンド面積の増加はわずかであった。

細孔を有しないシリカに対しては、導入水蒸気圧が小さい($p/p_0 = \text{ca. } 0.1$)ときに、すでに wHB 水(3400 cm^{-1})や HB 水(3120 cm^{-1} 、 3220 cm^{-1})のバンド面積が大きい。

つまり、メソポーラスシリカ細孔内に凝縮によって導入された細孔中心部の水は水素結合を形成した水であるといえる。以上のことから、細孔壁近傍の水分子は水素結合を形成せず、細孔壁や他の水分子と緩やかに結びついている水である一方、細孔の中心部の水分子は水素結合ネットワークを形成する水であるとわかった。

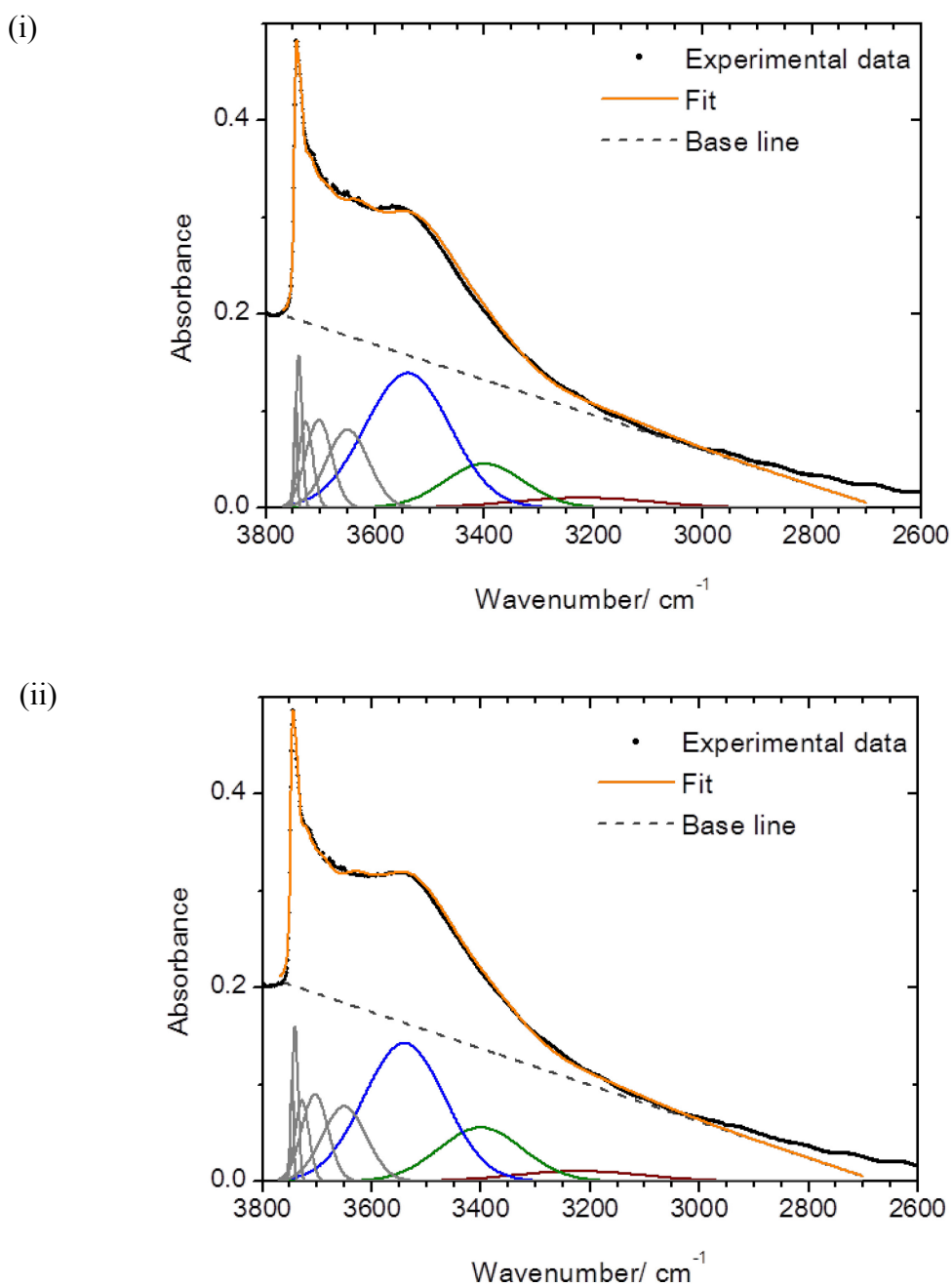
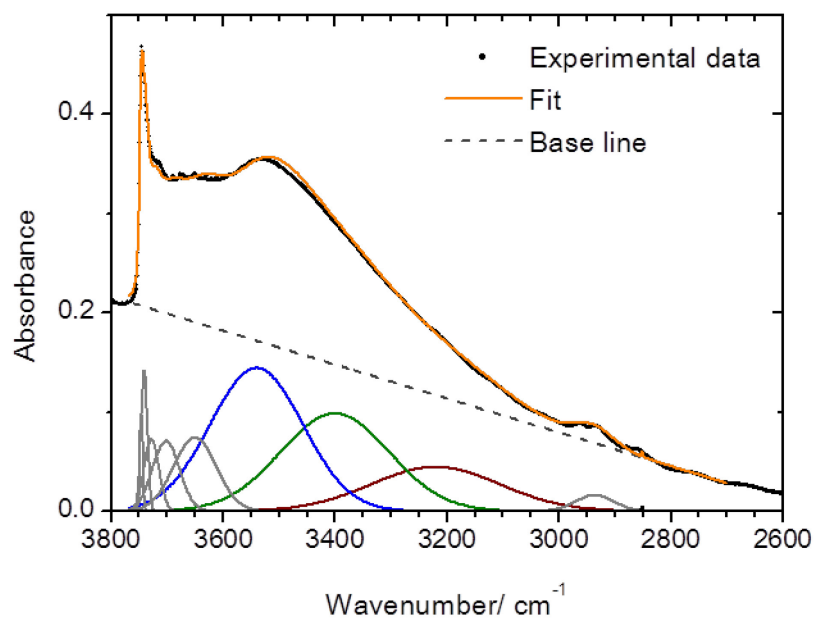


図 2.14 メソポーラスシリカに吸着した水の赤外分光スペクトル波形分離

(i) 水蒸気導入前(2.6 Pa), (ii) 20 Pa, (iii) 200 Pa, (iv) 400 Pa, (v) 800 Pa, (vi) 1600 Pa, (vii) 2100 Pa のときのスペクトル

3120 cm^{-1} (赤) および 3220 cm^{-1} (茶)は水素結合ネットワークが発達した HB 水、3400 cm^{-1} (緑)は弱い水素結合ネットワークを形成する wHB 水、3540 cm^{-1} (青)は水素結合ネットワークを形成しない NHB 水の OH 伸縮振動バンドを表す

(iii)



(iv)

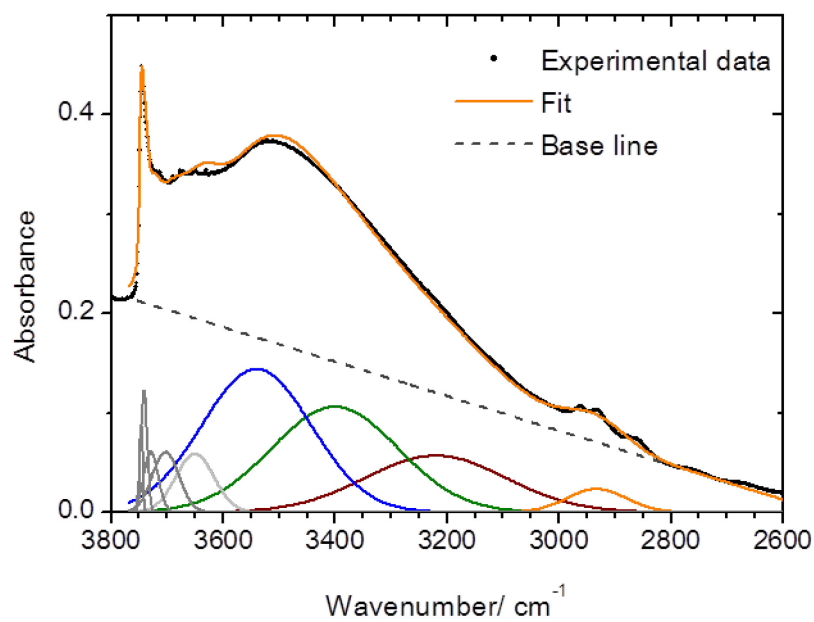
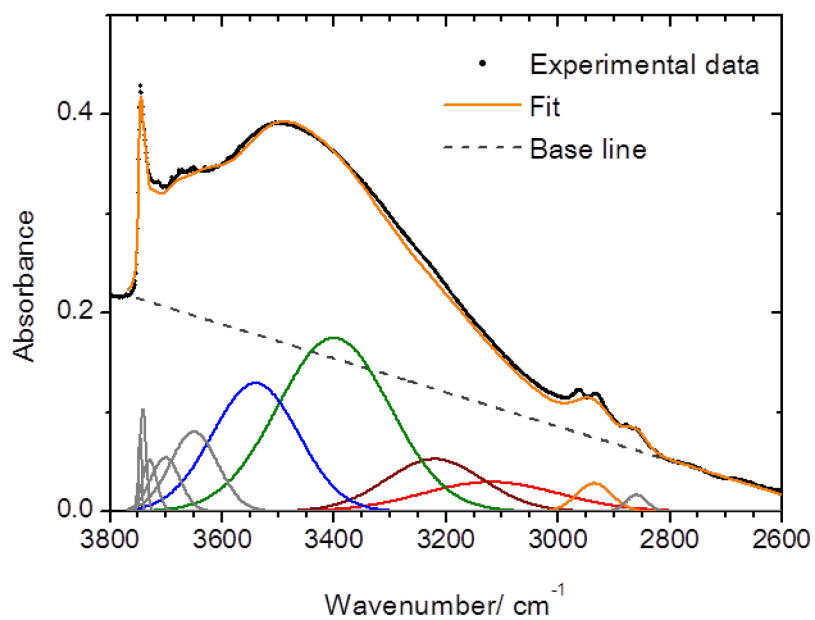


図 2.14 続き

(v)



(vi)

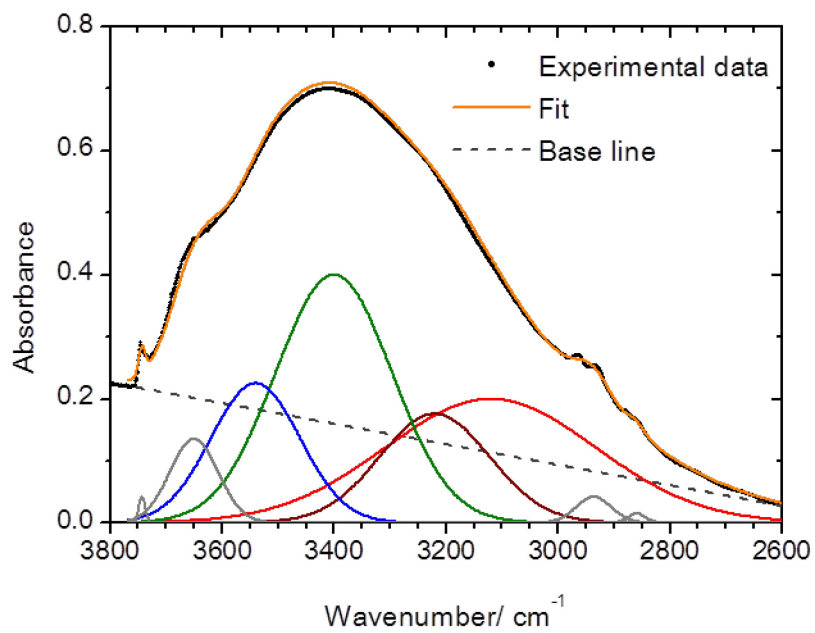


図 2.14 続き

(vii)

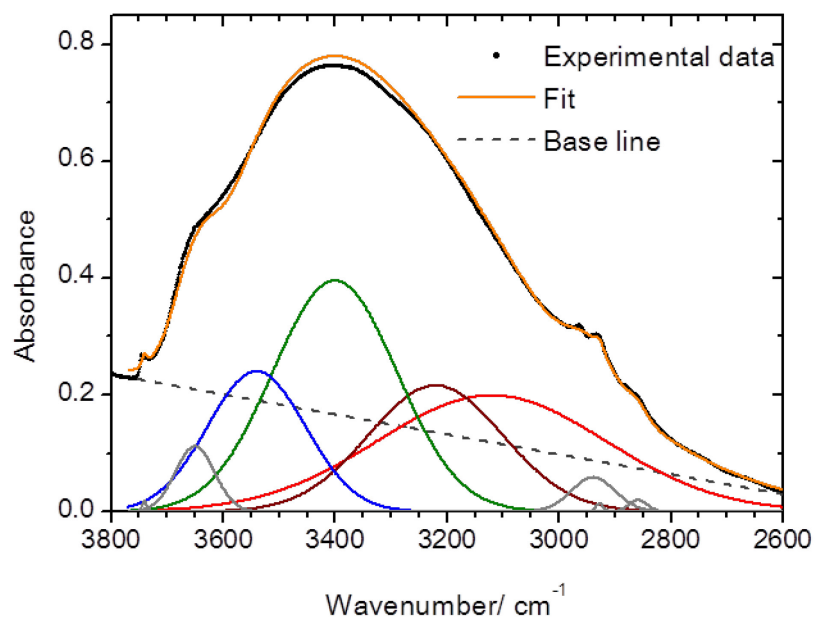
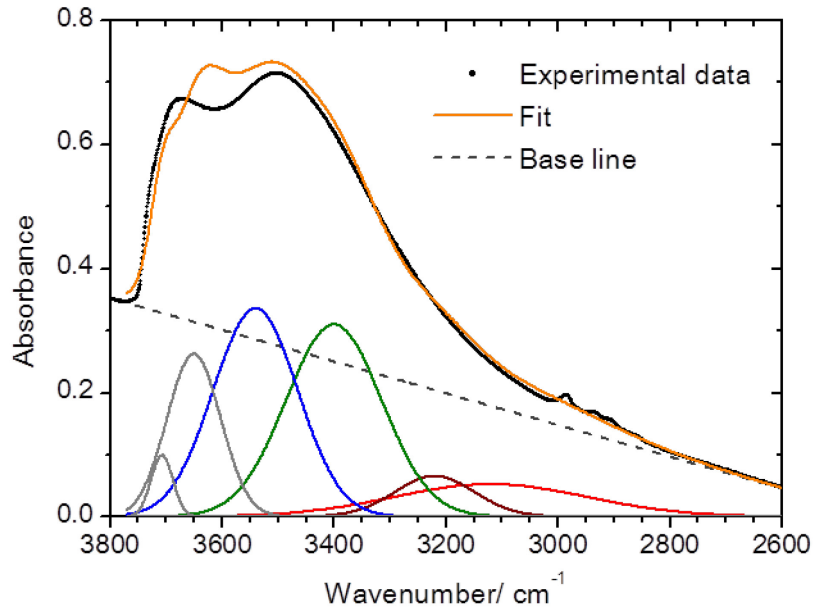


図 2.14 続き

(i)



(ii)

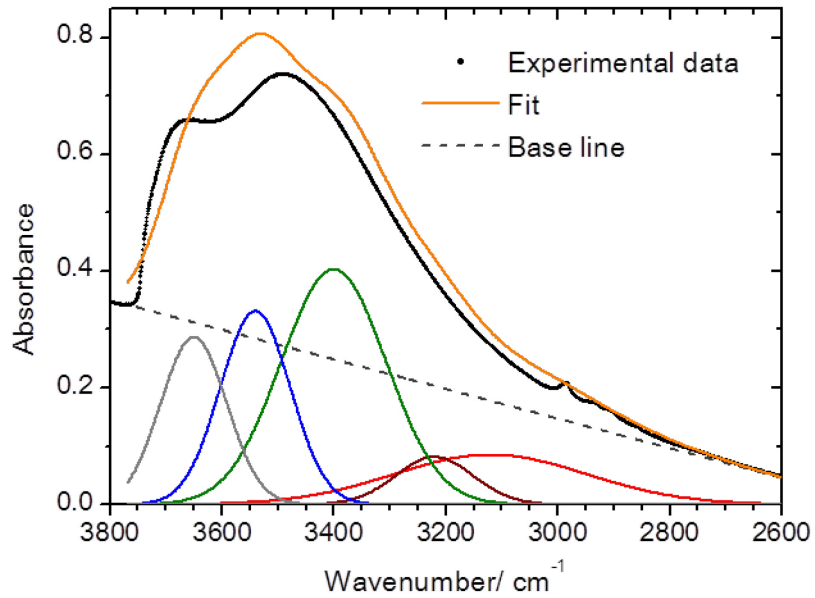
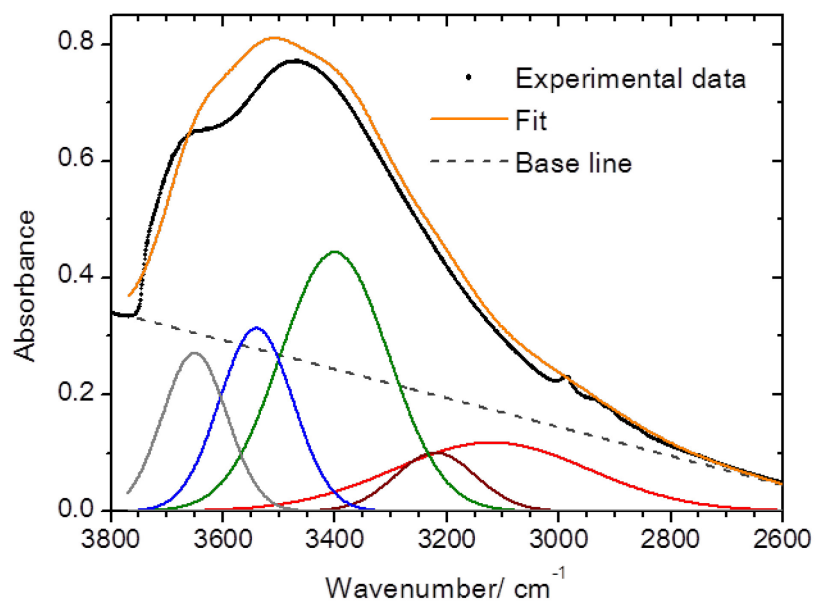


図 2.15 細孔を有しないシリカに吸着した水の赤外分光スペクトル波形分離

(i) 水蒸気導入前(3.4 Pa), (ii) 6 Pa, (iii) 9 Pa, (iv) 20 Pa, (v) 80 Pa, (vi) 200 Pa, (vii) 400 Pa, (viii) 800 Pa, (ix) 2100 Pa のときのスペクトル

(iii)



(iv)

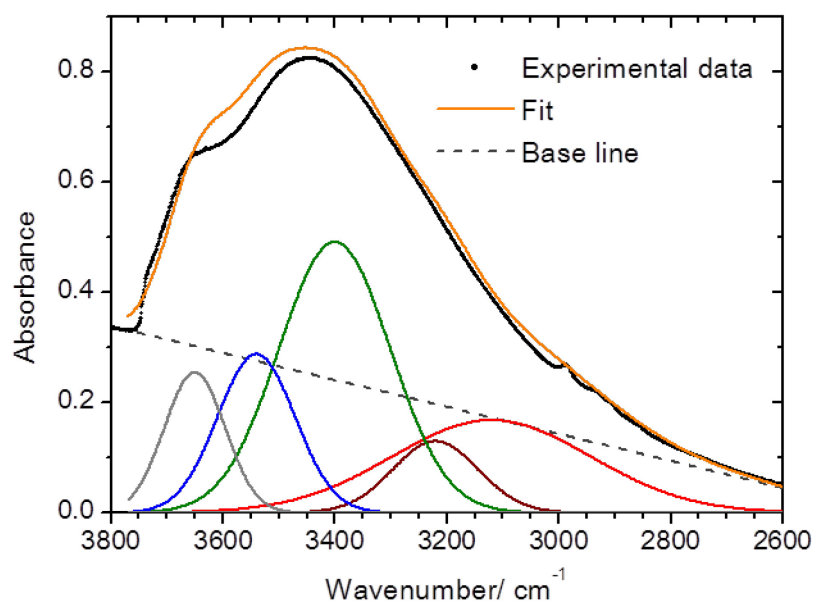
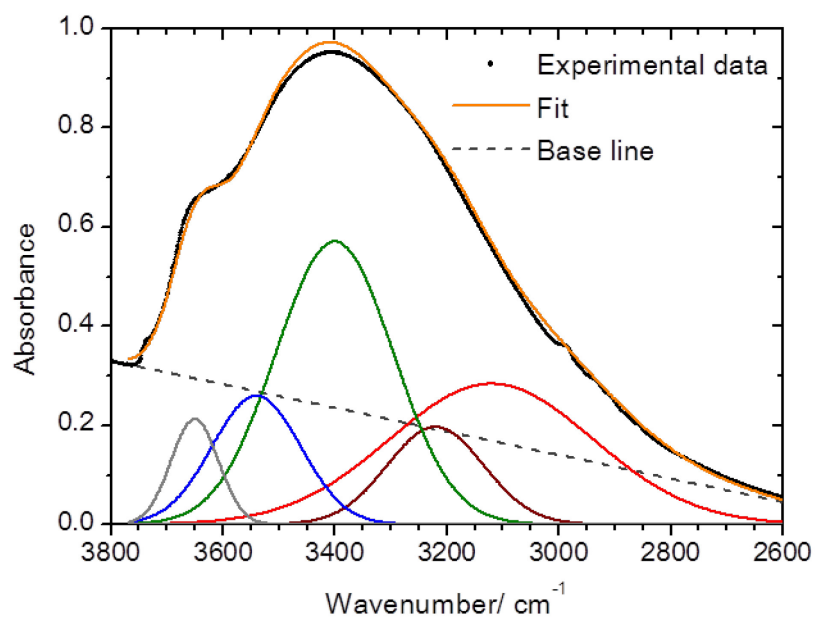


図 2.15 続き

(v)



(vi)

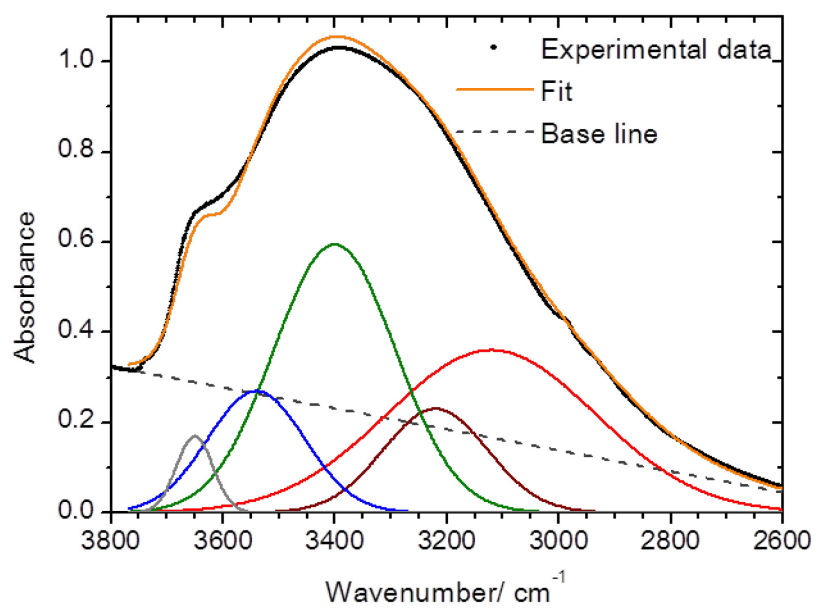
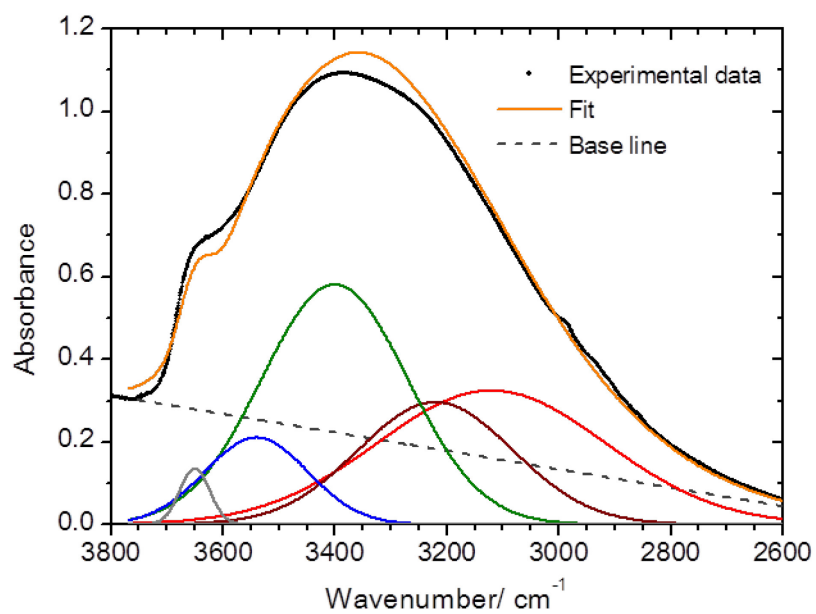


図 2.15 続き

(vii)



(viii)

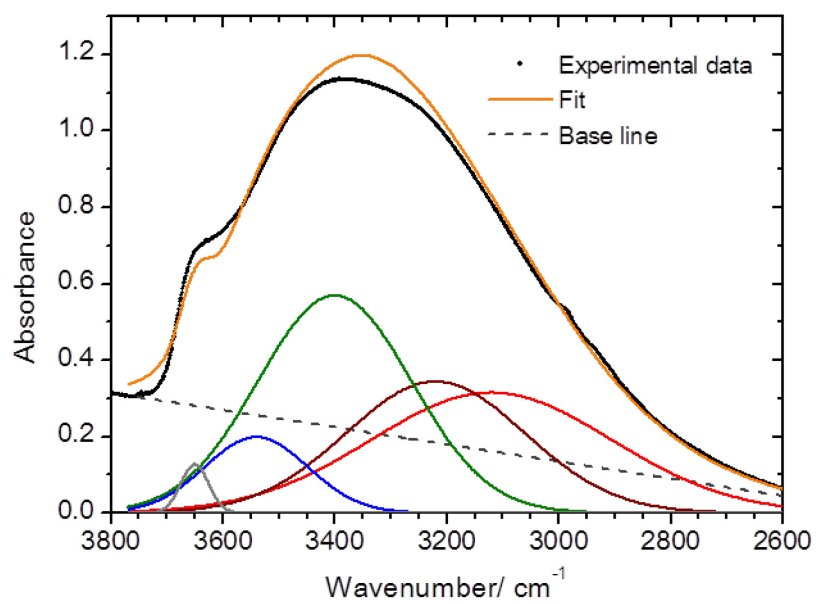


図 2.15 続き

(ix)

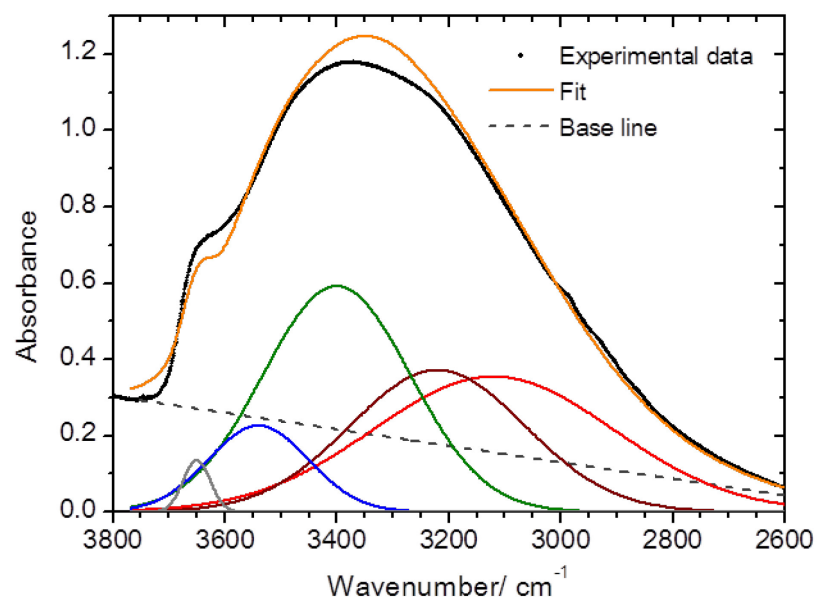


図 2.15 続き

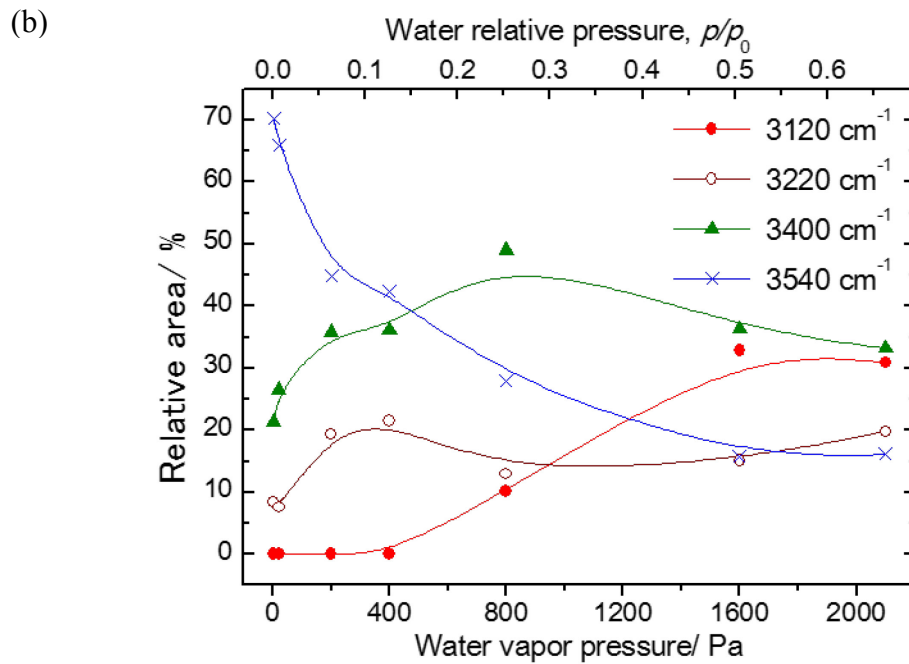
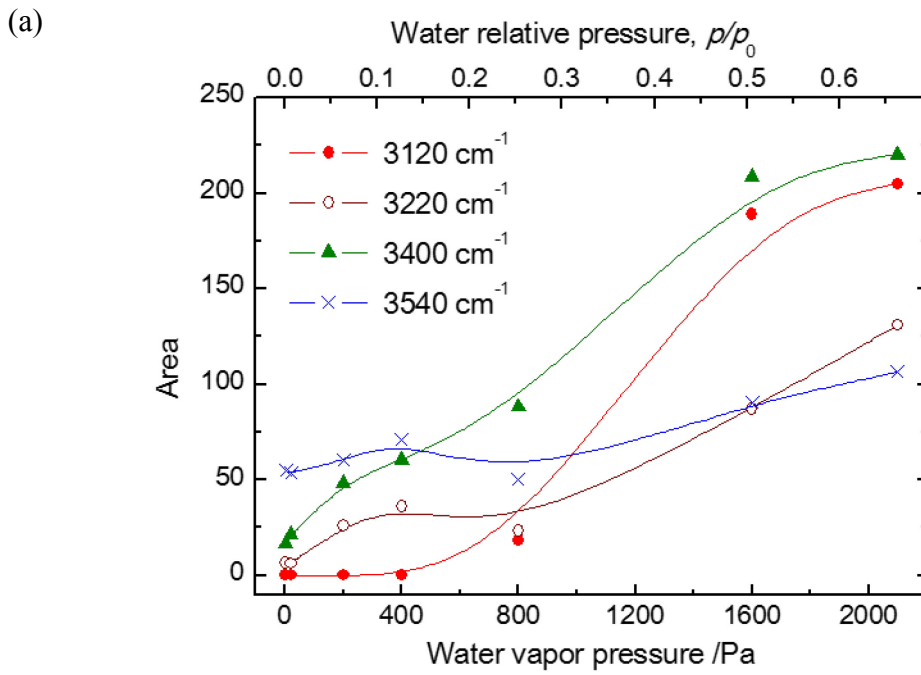
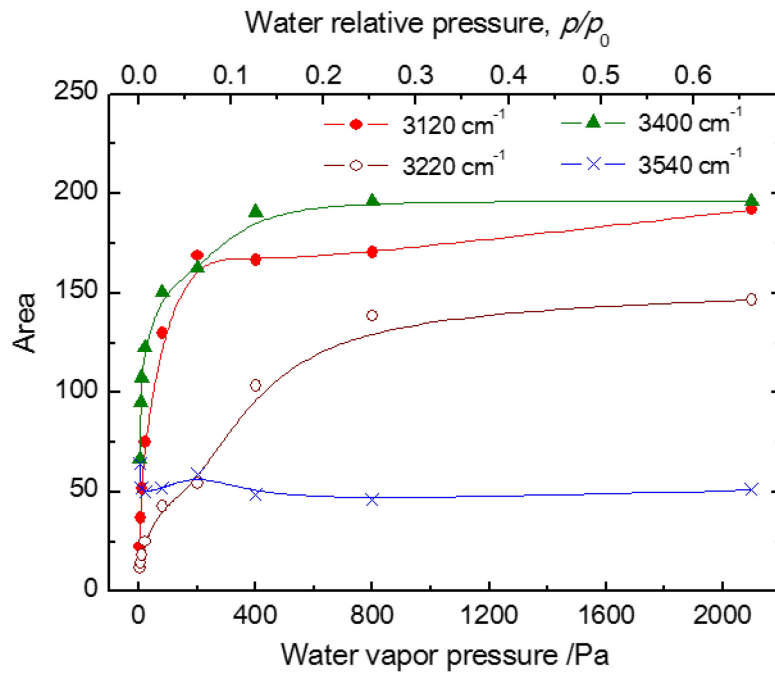


図 2.16 メソポーラスシリカに対する、水蒸気圧力変化に対する OH 伸縮振動に帰する 4 つのバンド(3120 cm^{-1} 、3220 cm^{-1} 、3400 cm^{-1} 、3540 cm^{-1})の(a)面積変化と(b)面積割合変化

(a)



(b)

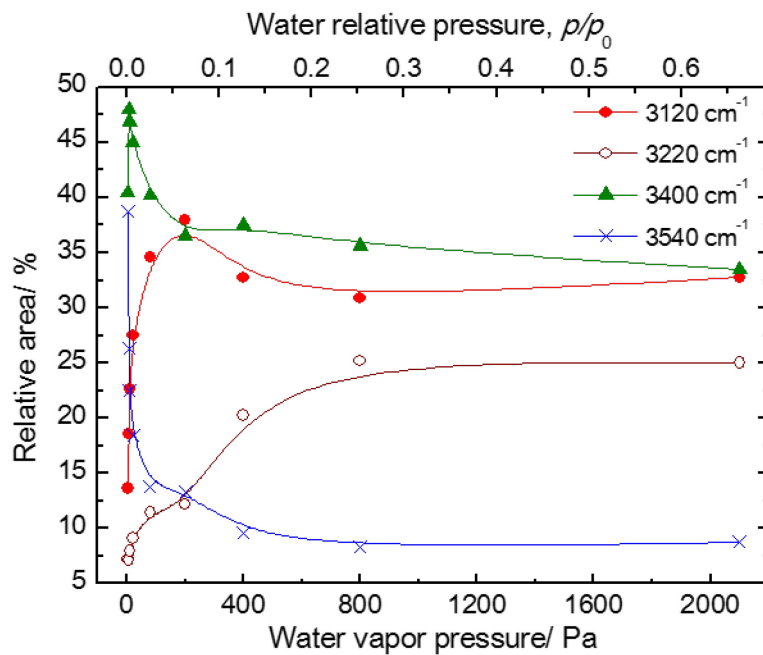


図 2.17 細孔を有しないシリカに対する、水蒸気圧力変化に対する OH 伸縮振動に帰する 4 つのバンド(3120 cm^{-1} 、3220 cm^{-1} 、3400 cm^{-1} 、3540 cm^{-1})の (a) 面積変化と (b) 面積割合変化

ここで、より大きな細孔に吸着した水についての類似の研究との比較から、水の水素結合ネットワーク形成に対する細孔サイズの影響について考える。Kittaka らはメソポーラスシリカ MCM-41 C18 (細孔径 3.6 nm) や MCM-41 C12 (細孔径 2.4 nm) に吸着した水の OH 伸縮振動バンドの FT-IR スペクトルを、温度湿度コントロール下で測定した[11,15]。

毛管凝縮が生じた後の OH 伸縮振動バンドの分散に着目すると、本研究において測定した細孔径 1.8 nm のメソポーラスシリカの場合、約 3400cm^{-1} に極値を持つ釣鐘型のバンド分散を示した。一方、Kittaka らが得た細孔径が比較的大きいメソポーラスシリカ細孔に凝縮した水の OH 伸縮振動バンドを見ると $3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ に幅をもって広がる分散を示した。すなわち細孔径 1.8 nm の場合、バンド中心を 3400cm^{-1} に有する wHB 水が他のタイプの水よりも特異的に多いが、細孔径が大きい 2.4 nm や 3.6 nm の場合、より低波数に振動中心を有する HB 水が多く、広がりをもったバンド分散を示したと考えられる。逆に言えば、メソポーラスシリカ細孔内水は、ある程度の大きさ以上の細孔の中心部においては水素結合ネットワークを発達させることができるが、1.8 nm の小さな細孔に束縛されることによりその発達が悪化されたことが明らかになった。

メソポーラスシリカ細孔内に凝縮した水の凝固、融解に関する研究において、細孔内水の凝固点が細孔径の減少に従って低下し、細孔径 2.1 nm 以下においては 180 K でも凝固が生じないことが知られている[11]。今回 298K の水の赤外分光スペクトルから、細孔が 1.8nm と小さい場合、水の水素結合ネットワークの発達が抑制されることが示されたが、これらのことはともに、細孔が狭くなるほど水分子がネットワーク構造の形成が難しくなることを意味している。

2.5 結言

第二章では、メソポーラスシリカの 2 nm 以下の細孔に制限された水の挙動を明らかにすることを目的とした。水の充填量を変えながら 298 K で *in-situ* で水の吸着等温線と赤外吸光分光スペクトルを得、細孔内水の水素結合ネットワーク形成について調査した。

水の吸着等温線はヒステリシスを持つ 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。環境の水蒸気圧を上げていったときのメソポーラスシリカへの水の吸着は次のステップに従って進行することがわかった。始めに①細孔表面への水吸着と吸着層厚みの増加が生じ、続いて②特定圧で生じる毛管凝縮による多量の水充填を生ずる。③水充填が進行し、最後に④粒子間空隙への水凝縮が生ずる。

次に、細孔内に水を導入水蒸気圧力によって制御しながら導入し水の赤外分光分析を行い、吸着等温線から理解された吸着段階①から③に対応する水の赤外分光スペクトルの変化を得た。水の OH 伸縮振動バンドに着目すると、吸着段階②において急激な吸光度の増加がみられ、同様の特定圧力領域で細孔への多量の水充填が生じたことが赤外分光法によっても示された。OH 伸縮振動バンドのバンド分散から、細孔表面近傍に存在する水は水素結合ネットワークが形成されていない水であり、細孔の中心部に存在する水は水素結合ネットワークが形成されている水であることがわかった。ただし、3.6 nm や 2.4 nm といった大きな細孔を有するメソポーラスシリカに吸着した水と比べると、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。表面シラノール基を有する 1.8 nm という狭い空間が水素結合ネットワークの発達を抑制することが分かった。

参考文献

- (1) S. Inagaki, Y. Fukushima, *Microporous Mesoporous Mater.*, **21**, 667-672 (1998)
- (2) V. Kocherbitov, V. Alfredsson, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12906-12913 (2007)
- (3) S. Kittaka, Y. Ueda, F. Fujisaki, T. Iiyama, T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 17222–17233 (2011)
- (4) A. Endo, T. Yamaura, K. Yamashita, F. Matsuoka, E. Hihara, H. Daiguji, *J. Colloid Interface Sci.*, **367**, 409-414 (2012)
- (5) H. Yanagihara, K. Yamashita, A. Endo, H. Daiguji, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 21795-21802 (2013)
- (6) K. Yamashita, A. Endo, H. Daiguji, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 2096-2105 (2013)
- (7) K. Shirono, H. Daiguji, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7938-7946 (2007)
- (8) K. Yamashita, H. Daiguji, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 2084-2095 (2013)
- (9) R. Renou, A. Szymczyk, A. Ghoufi, *J. Chem. Phys.*, **140**, 044704 (2014)
- (10) A. Schreiber, I. Ketelsen, G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1185-1195 (2001)
- (11) S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda, T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 3223-3231 (2006)
- (12) M. Oguni, S. Maruyama, K. Wakabayashi, A. Nagoe, *Chem. Asian J.*, **2**, 514-520 (2007)
- (13) J. Sjöström, J. Swenson, R. Bergman, S. Kittaka, *J. Chem. Phys.*, **128**, 154503 (2008)

- (14) A. Endo, T. Yamamoto, Y. Inagaki, K. Iwakabe, T. Ohmori, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9034-9039 (2008)
- (15) S. Kittaka, K. Sou, T. Yamaguchi, K. Tozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 8538-8543 (2009)
- (16) X. X. Liu, Q. Wang, X. F. Huang, S. H. Yang, C. X. Li, X. J. Niu, Q. F. Shi, G. Sun, K. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 4145-4150 (2010)
- (17) J. Swenson, K. Elamin, H. Jansson, S. Kittaka, *Chem. Phys.*, **424**, 20-25 (2013)
- (18) B. Grünberg, T. Emmler, E. Gedat, I. Shenderovich, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach, G. Buntkowsky, *Chem. Eur. J.*, **10**, 5689-5696 (2004)
- (19) P. Smirnov, T. Yamaguchi, S. Kittaka, S. Takahara, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5498-5504 (2000)
- (20) K. Morishige, H. Iwasaki, , *Langmuir*, **19**, 2808-2811 (2003)
- (21) F. Mallamace, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, D. Majolino, V. Venuti, L. Liu, C.-Y. Mou, S.-H. Chen, *PNAS*, **104**, 424-428 (2007)
- (22) J. Abe, N. Hirano, N. Tsuchiya, *J. Mater. Sci.*, **47**, 7971-7977 (2012)
- (23) M. Erko, G. H. Findenegg, N. Cade, A. G. Michette, O. Paris, *Phys. Rev. B*, **84**, 104205 (2011)
- (24) S. Takahara, M. Nakano, S. Kittaka, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5814-5819 (1999)
- (25) S. Takahara, S. Kittaka, T. Mori, Y. Kuroda, T. Yamaguchi, M.-C. Bellissent-Funel, *Adsorption*, **11**, 479-483 (2005)
- (26) K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel, P. Fouquet, *J. Chem. Phys.*, **129**, 054702 (2008)

- (27) A. Lerbret, G. Lelong, P. E. Mason, M.-L. Saboungi, J. W. Brady, *Food Biophysics*, **6**, 233-240 (2011)
- (28) I. C. Bourg, C. I. Steefel, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 11556-11564 (2012)
- (29) 太陽化学株式会社インターフェイスソリューション事業部, 「TMPS ととは」, 太陽化学株式会社, 2008.9.30 更新, http://taiyo-chem.com/2008/09/30/about_tmps, 2014.12.5 引用
- (30) E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373-380 (1951)
- (31) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pieroti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 603-619 (1985)
- (32) W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62-69 (1968)
- (33) C. A. R. Costa, C. A. P. Leite, F. Galembeck, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1520-6106 (2003)
- (34) H. Ito, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki, S. Yamazaki, *Chem. Lett.*, **41**, 1279-1281 (2012)
- (35) 尾崎幸洋, 河田聡, 日本分光学会測定法シリーズ 32 近赤外分光法, 株式会社学会出版センター, (1998)
- (36) 青木淑恵, 名古屋大学大学院工学研究科 マテリアル理工学専攻 材料工学分野 平成 23 年度 修士論文, (2012)
- (37) 青木淑恵, 名古屋大学工学部 物理工学科 材料工学コース 平成 21 年度 卒業論文 (2010)
- (38) T. Mori, Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, M. Nagao, S. Kittaka, *Langmuir*, **18**, 1595-1603 (2002)

第三章 メソポーラスシリカ担持 Pt 触媒の合成 と PROX 反応触媒特性

3.1 緒言

3.1.1 研究背景

メソポーラスシリカの細孔構造を利用した応用実例研究として、メソポーラスシリカ担持白金触媒合成を試み、触媒特性の評価を行った。

金属はナノクラスターになると、電子状態が変化し、量子的な効果によって触媒活性がバルクの場合と変わることが知られている[1-2]。金属ナノクラスターを合成し、凝集させることなく分散した状態に保つことで、従来のバルク金属触媒にない高性能な触媒材料となる可能性がある。均一なナノ細孔を有するメソポーラスシリカは、細孔がナノクラスターを保持するセルとして機能することから、ナノクラスター担持体として期待される。本研究では、CO 優先酸化 (PROX) 触媒となるメソポーラスシリカ担持白金ナノ粒子触媒合成を試みた。

固体高分子形燃料電池は、高出力密度、低温作動等を特徴とし、自動車や定置用コージェネレーションシステム用電源として、普及が期待されている。固体高分子形燃料電池は高分子膜を電解質として用い、水素ガス等の負極活物質と酸素等の正極活物質を反応させることによって電力を取り出す。触媒には Pt が用いられる。動作温度は約 80°C である。

必要となる水素ガスは、石油あるいは天然ガスの水蒸気改質、 $-CH_2- + H_2O \rightarrow CO + 2H_2$ 、により合成ガスを製造した後、水性ガスシフト反応、 $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ 、により製造される。しかし、水性ガスシフト反応は平衡反応であるため、1%程度の CO が系内に残留する。触媒 Pt 表面にこの CO が吸着し、表面を覆うと触媒活性が失われてしまう。燃料電池の安定動作のためには、燃料ガス中の CO 濃度を 10 ppm 以下に抑える必要がある。

微量 CO の除去法として、優先酸化 (PROX) プロセスが提案されている。この反応の触媒として、典型的には 5 wt% Pt を担持したアルミナまたはシリカが用いられている。この触媒は 150°C 以上で活性になる。燃料ガス中の CO 濃度を 10

ppm 以下に減少させるには、400°C 以上の温度が必要になる。固体高分子形燃料電池は 80°C で動作するため、理想的には 80°C で 100%の PROX プロセスを実現することが望ましい。しかし、CO/O₂/H₂ という相互に反応しやすい混合系で、CO と O₂ の反応のみを選択的に行うのは難しい。従来報告されてきた PROX 触媒のほとんどは、150°C 以下での選択率が低い[3-5]。メソポーラスシリカ細孔に対する白金ナノ粒子合成担持によって、より高性能な PROX 触媒を得たい。

金属ナノ粒子合成の取り組みは従来、還元剤を用いた金属イオンの還元や、熱処理、レーザー照射などを利用した方法によって行われてきた。北海道大学の福岡らの研究グループと太陽化学株式会社は、メソポーラスシリカ担持 Pt 触媒の開発に成功した[6-8]。細孔内に Pt ナノクラスターを担持することで、Pt 担持量 1 wt%でも改質ガス中の CO 濃度を 10 ppm 以下まで低減できた。一方、メソポーラスシリカ細孔内への Pt ナノクラスター担持は、細孔内に導入した前駆体の水素還元によって行われた。爆発性の水素ガスはプラントレベルでの取り扱いが困難であることから、水素ガスを使用しない合成技術が求められている。

水素ガスを使用しないプロセスとして、本研究では液中の非平衡低温プラズマ（ソリューションプラズマ、SP）反応場に着眼した。SP 反応場では、液中に発生した高密度水素ラジカルを還元剤とした金属ナノ粒子合成や、酸素ラジカルと水酸化ラジカルを利用したメソポーラスシリカ細孔内残留有機テンプレート除去[9-12]が行われている。従来の溶液法では還元剤の添加が必要であったが、SP を用いる方法では、溶液中に発生した高濃度の水素ラジカルを還元剤とするため、還元剤の添加が不要であることが特徴として挙げられる。

メソポーラスシリカ細孔内残留有機テンプレート除去の実績から、液中で発生した活性ラジカルが細孔内の深部まで拡散することがわかっている。水素ラジカルの van der Waals 半径は従来の還元剤よりも小さい。したがって液中に発生した高密度水素ラジカルが細孔内の深部にまで入り込み、細孔内に吸着した Pt イオンを還元し、ナノ粒子を合成できると考えた。

低温で高活性なメソポーラスシリカ担持金属触媒を得るには、メソポーラスシリカの内壁にのみナノ粒子を担持させる必要がある。水溶液中でシリカの表

面はシラノール基で覆われており、シラノール基の解離に基づく平衡反応 ($\text{SiOH} \rightleftharpoons \text{SiO}^- + \text{H}^+$) に起因して負に帯電している。この脱プロトン反応の平衡は、溶液の水素イオン濃度、すなわち pH に依存する。pH が小さいほど平衡は左に移動し、脱プロトン化されたシラノール基 (SiO^-) の数が減少して、表面の負電位の値が小さくなる。これにより、前駆体として導入する $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ が細孔内壁に吸着できると考えた。メソポーラスシリカの細孔内壁と表面の表面電位が異なることから、メソポーラスシリカ分散液の等電点近傍では、細孔内壁にのみ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ を選択的に吸着できると考えた。

3.1.2 研究目的

本研究では、SP 処理を用いたメソポーラスシリカ担持 Pt 触媒の合成法を確立し、 80°C で働く PROX 反応触媒を得ることを目的とした。この目的を達するため、はじめに $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中での SP 処理による還元で、Pt ナノ粒子合成を目指した。続いて、pH 制御を行うことによって、メソポーラスシリカ細孔内壁へ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ を吸着させ、続く SP 処理によって細孔内で $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ の還元を起し、Pt ナノ粒子の合成・担持を目指した。

3.2 Pt ナノ粒子合成

3.2.1 実験方法

はじめに、ソリューションプラズマ(SP)処理による Pt ナノ粒子合成を行った。

Pt ナノ粒子の前駆体にはクロロ白金(IV)酸水和物 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)を用いた。1.37 mM の $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を 50 mL 調整し、50 mL ビーカーを加工したリアクターに加えた。水溶液の pH は 3.8、伝導度は $480 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

電極には、 $\phi = 1 \text{ mm}$ のタングステンワイヤを用いた。対向させた電極間の距離を 0.5 mm、一次電圧を 150 V、パルス幅を $1 \mu\text{s}$ 、パルス周波数を 15 kpps に設定した。温度はなりゆきとした。

遠心分離を行い、固形物を回収した。 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 水溶液の紫外可視吸収スペクトル変化から SP 処理時間に対する粒子生成の評価を行った。X線回折法により粒子組成の評価を行った。発生したプラズマの発光スペクトル分析により、粒子生成過程について分析した。

3.2.2 実験結果

プラズマ処理時間の経過に伴い、溶液色が茶色に変化した。SP 処理時間に対する $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 水溶液の紫外可視吸収スペクトル変化を調べた。溶液の吸収スペクトル変化を図 3.1 に示す。SP 処理時間の増大にしたがって、261 nm を中心とする $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 由来の吸収ピークが単調減少した。SP 処理時間が 30 分を超えると、可視域全域にわたる吸収が現れた。これは、ナノ粒子の生成に伴うレイリー散乱によるものと考えられる。すなわち、SP 処理時間約 30 分以上で粒子合成ができることがわかった。

そこで、40 分間の SP 処理の後、遠心分離により濃茶色の固形物を回収した。その固形物について X線回折法により評価を行った。

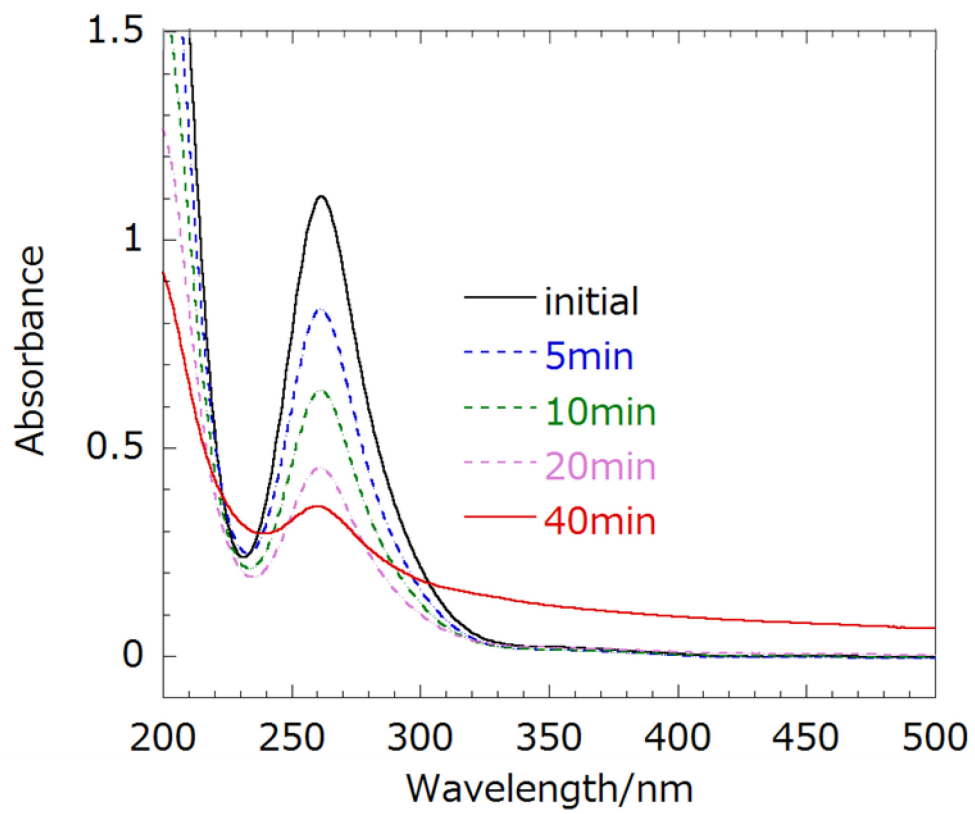


図 3.1 SP 処理時間に対する $H_2PtC_{16} \cdot xH_2O$ 水溶液の紫外可視吸収スペクトル変化

3.2.3 X線回折法による合成粒子の評価

得られた固形物に対し、粉末 X 線回折法による測定を行った。測定装置は Rigaku SmartLab 9K を使用した。得られた回折パターンを図 3.2 に示す。2 θ =30-90 の測定範囲において検出された回折パターンは、白金の 111, 200, 220, 311 回折線と一致した。したがって、SP 処理により、4 価の Pt イオンがゼロ価の Pt 原子に還元され、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ から白金ナノ粒子を合成できることがわかった。

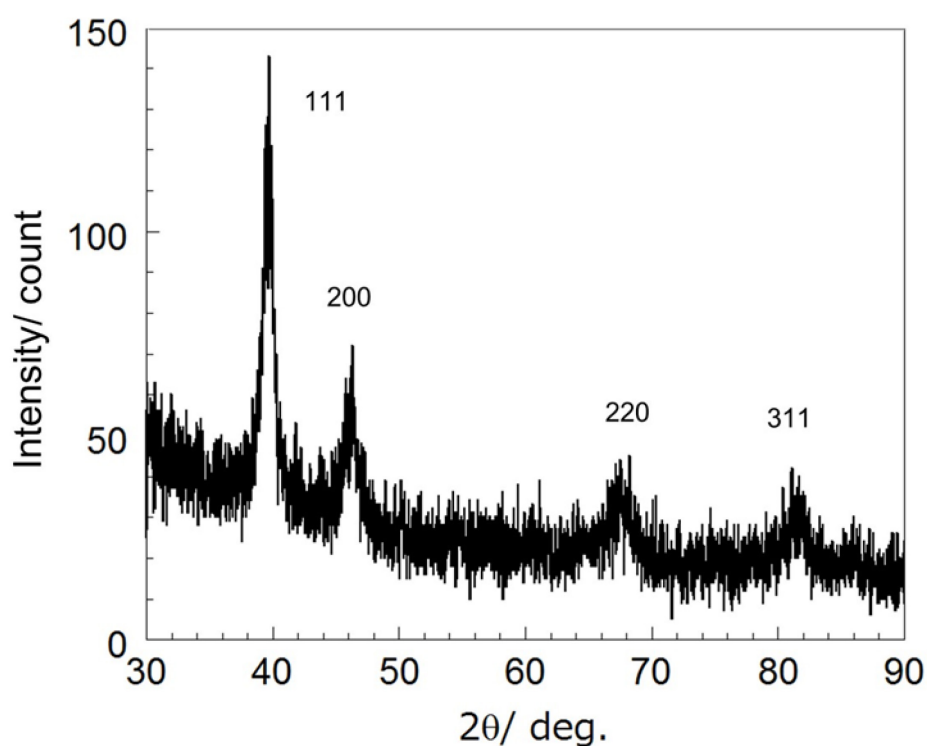
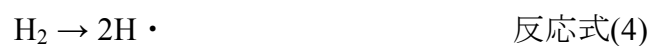


図 3.2 SP 処理 40 分により合成した試料の X 線回折パターン

3.2.4 発光スペクトル分析

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中に発生したプラズマの発光分光スペクトルを測定した。得られた発光分光スペクトルを図 3.3 に示す。400-1000 nm の測定範囲において 656 nm に H_α 、777 nm、844 nm に酸素ラジカル由来の鋭い原子発光ピークが検出された。このことから、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中の SP 反応場では、下の反応式(1)から反応式(6)で示す反応が生じている[9]。生成した活性種が作用し、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ が分解・還元され、Pt ナノ粒子が生成したと考えられる。



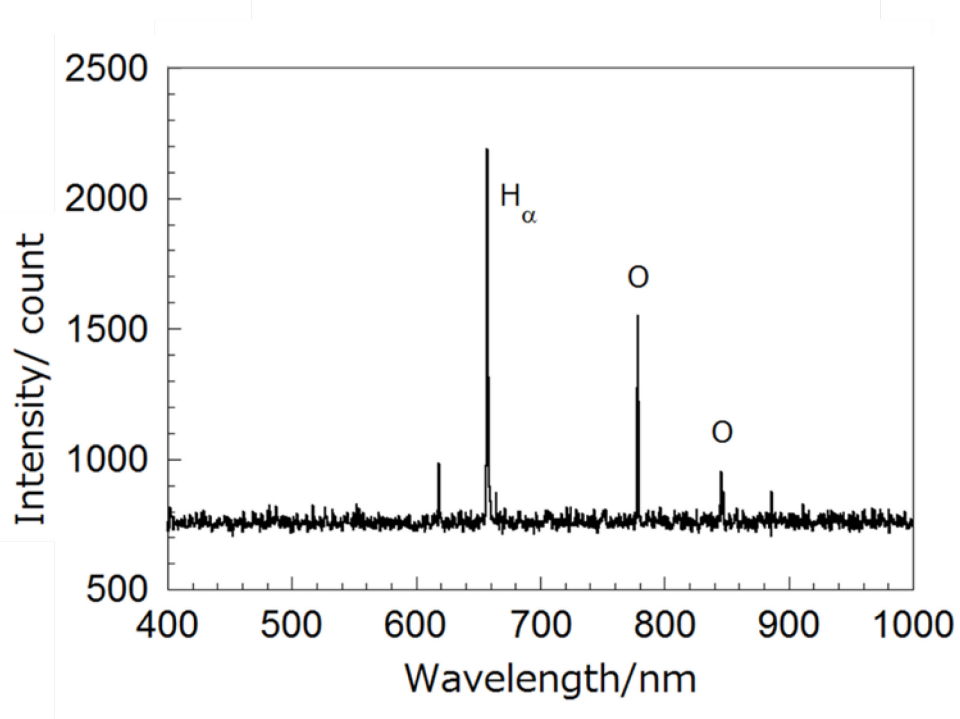


図 3.3 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中に発生したプラズマの発光分光スペクトル

3.3 メソポーラスシリカへの Pt 担持

3.3.1 実験方法

メソポーラスシリカへの Pt 担持について検討した。

基材となるメソポーラスシリカ試料として、太陽化学社製 FSM-16 (公称細孔径 2.7 nm、商品名 TMPS-2.7)を用いた。TMPS-2.7に関する各公称値は、比表面積 1027.6 m²/g、細孔容積 0.627 cm³/g、嵩比重 0.218 g/cm³、平均粒径 17.8 μm である[13]。

表面電位制御による、[PtCl₄]²⁻の細孔内壁吸着の差異を評価するため、pH 7.0 とシラノールの等電点付近である pH 1.8 とで、[PtCl₄]²⁻が吸着した FSM-16 を合成し、その後の SP 処理で Pt ナノ粒子の合成担持を試みた。以下、[PtCl₄]²⁻が吸着した FSM-16 を [PtCl₄]²⁻/FSM-16 と記す。

はじめに pH 7.0 で [PtCl₄]²⁻/FSM-16 の合成を試みた場合の実験方法を示す。FSM-16 0.4 g を 120 cm³ のイオン交換水中に分散させた。この分散液の pH は約 3.8 であった。0.1 M の NaOH 水溶液を用い、FSM-16 分散液の pH を約 7 に調整した。室温で約 1 時間攪拌した。56 mg の H₂PtCl₆·xH₂O を加え、室温で 24 時間以上攪拌した。8000 rpm で 30 分間遠心分離し、固形物を回収し、50°C で 1 日乾燥した。

このようにして合成した、[PtCl₄]²⁻/FSM-16 を 0.1 g 秤量し、100 cm³ のイオン交換水中に分散させた。この分散液の pH は 3.7、イオン伝導度は 90 μS·cm⁻¹ であった。ここに約 30 mg の KCl を加え、伝導度を約 450 μS·cm⁻¹ に調整した。この溶液に対して、3.2.1 節の Pt ナノ粒子合成と同じ条件で、15 分間 SP 処理を行った。遠心分離により固形物を回収した。固形物を 50°C で 1 日乾燥させ、粉末を得た。

続いて、pH 1.8 で [PtCl₄]²⁻/FSM-16 の合成を試みた場合の実験方法を示す。FSM-16 0.4 g を 120 cm³ のイオン交換水中に分散させた。シラノールの等電点になるように、1.0 M の HCl 水溶液を用い、FSM-16 分散液の pH を約 1.8 に調整した。室温で約 1 時間攪拌した。56 mg の H₂PtCl₆·xH₂O を加え、室温で 24 時間以上攪拌した。8000 rpm で 30 分間遠心分離し、固形物を回収した。固形物を 50°C

で1日乾燥した。

合成した $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{FSM-16}$ に対し、pH 7.0の場合と同様に SP 処理し、粉末を得た。

3.3.2 透過型電子顕微鏡観察による担持 Pt 粒子の評価

透過型電子顕微鏡観察により、得られた粉末を観察した。透過型電子顕微鏡は JEOL JEM-2500SE を用いた。図 3.4、図 3.5 に pH 7.0 と pH 1.8 の条件で合成した $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{FSM-16}$ の SP 処理によって得られた固体の TEM 像を示す。図 3.4 (a)、図 3.5 (a)は明視野法高分解 TEM (HRTEM)像、図 3.4 (b)、図 3.5 (b)は高角度散乱暗視野法 STEM (HAADF-STEM)像である。いずれの HRTEM および AHHDF-STEM 像からも、FSM-16 のメソ孔の二次元ヘキサゴナル構造が確認できた。SP 処理によって細孔構造に変化を生じないことが確認できた。

HAADF-STEM 法では、原子番号の 2 乗におよそ比例したコントラストが得られる。したがって Pt は SiO_2 に対して明るく写る。つまり、図 3.4 (a)、図 3.5 (a) 中のコントラストの異なる黒点、および図 3.4 (b)、図 3.5 (b)中の白点はそれぞれ Pt である。

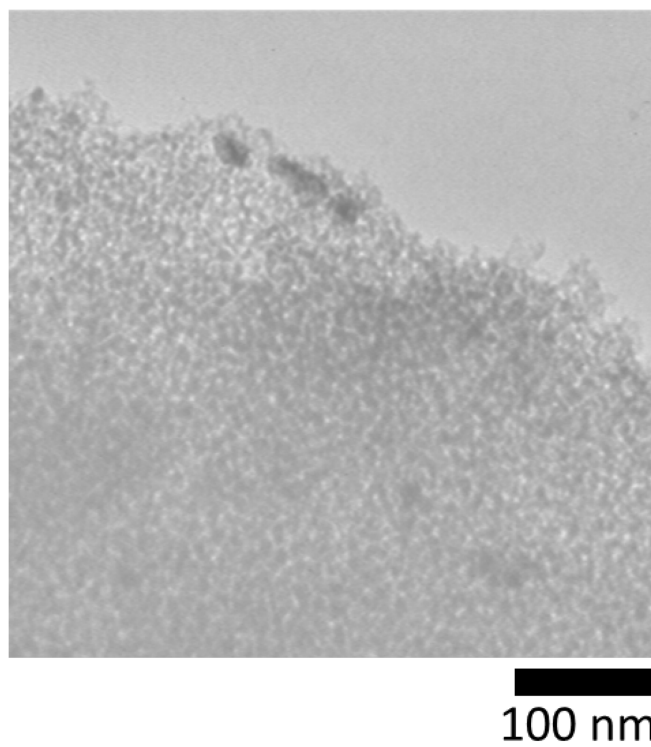
図 3.4 において、メソポーラスシリカの細孔径よりも大きな直径の Pt 粒子が観られた。メソポーラスシリカ細孔内での Pt ナノ粒子の生成は観られなかった。メソポーラスシリカの表面に吸着した $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ が反応し、Pt 粒子が生成したと考えられる。

一方、図 3.5 においては、HRTEM 像から、メソポーラスシリカのシリンダ状細孔内に Pt ナノ粒子が配列している様が観られた。HAADF-STEM 像から、メソポーラスシリカ細孔内壁に、細孔径より小さな Pt ナノ粒子が担持されている様が観られた。

つまり、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。一方、pH 1.8 の条件では $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ が細孔内壁に吸着でき、その後の SP 処理により発生する活性種の細孔への侵入によって、細孔内で Pt ナノ粒子を合成担

持できた。

(a)



(b)

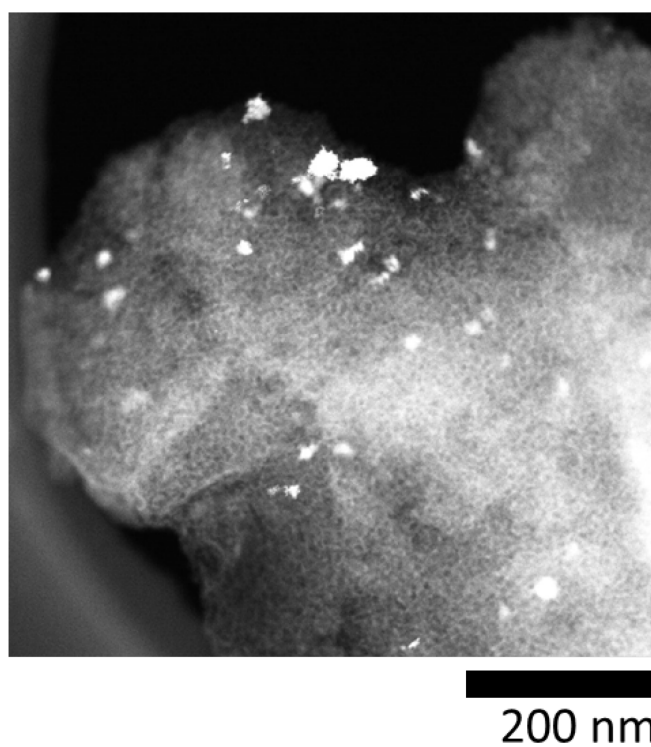
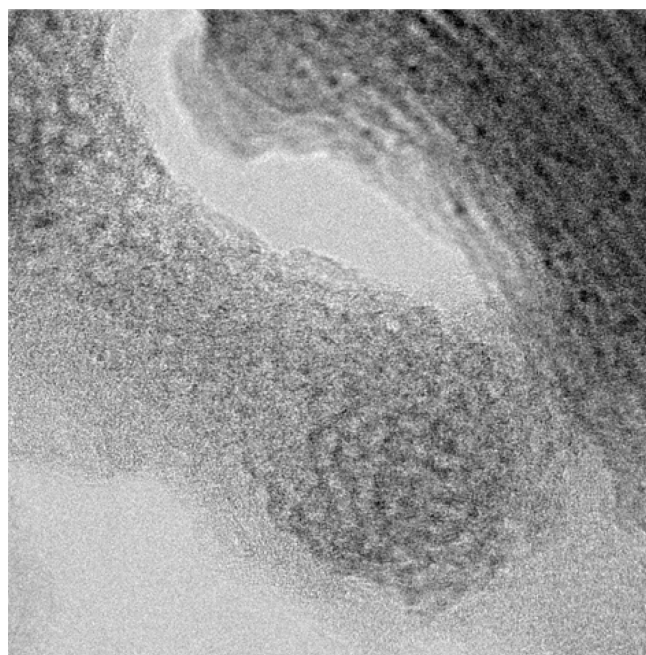


図 3.4 pH 7.0 で合成した $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{FSM-16}$ に対し SP 処理を行って得た
固体の TEM 像

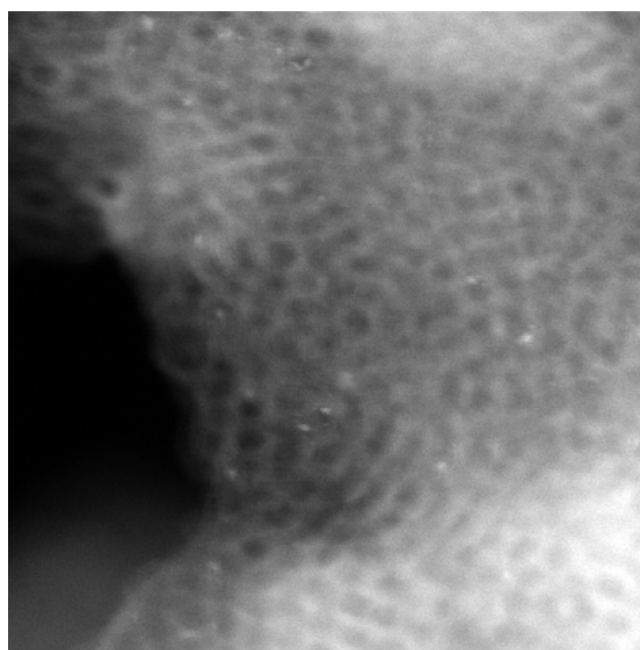
(a) HRTEM 像, (b) HAADF-STEM 像

(a)



20 nm

(b)



10 nm

図 3.5 pH 1.8 で合成した $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{FSM-16}$ に対し SP 処理を行って得た
固体の TEM 像

(a) HRTEM 像, (b) HAADF-STEM 像

3.4 Pt 担持メソポーラスシリカの触媒活性評価

3.4.1 評価方法

メソポーラスシリカ担持 Pt 触媒の PROX 反応における触媒活性を評価した。触媒量 50 mg に対して、一酸化炭素 1%、酸素 1%をそれぞれ含む非含水系混合水素ガスを $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で流通した。このときのガス空間速度は $36000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ とした。

3.4.2 触媒活性評価結果

反応温度に対する CO 転化率曲線を図 3.6 に示す。125°C で 85%、150°C で 100% の CO を除去できるとわかった。転化率曲線から読み取れる 80°C での転化率は約 20%であり、目標とする 100%には達していない。しかし、現行法の水熱合成法により調整した担持 Pt 触媒の転化率は、150°C で 20%程度である。これと比べると、本法で合成したメソポーラスシリカ担持 Pt 触媒は高い PROX 活性を示すといえる。

図 3.5(b)の HAADF-STEM 像において、細孔径と比べて Pt ナノ粒子の直径がひとまわり小さいように観えたことから、活性原子点の不安定性が示唆される。つまり、PROX 反応中に Pt ナノ粒子がメソポーラスシリカの細孔内を拡散していることが考えられる。担持量の増加、Pt ナノ粒子の固定化によって、より高活性なメソポーラスシリカ細孔担持 Pt 触媒が得られると考える。

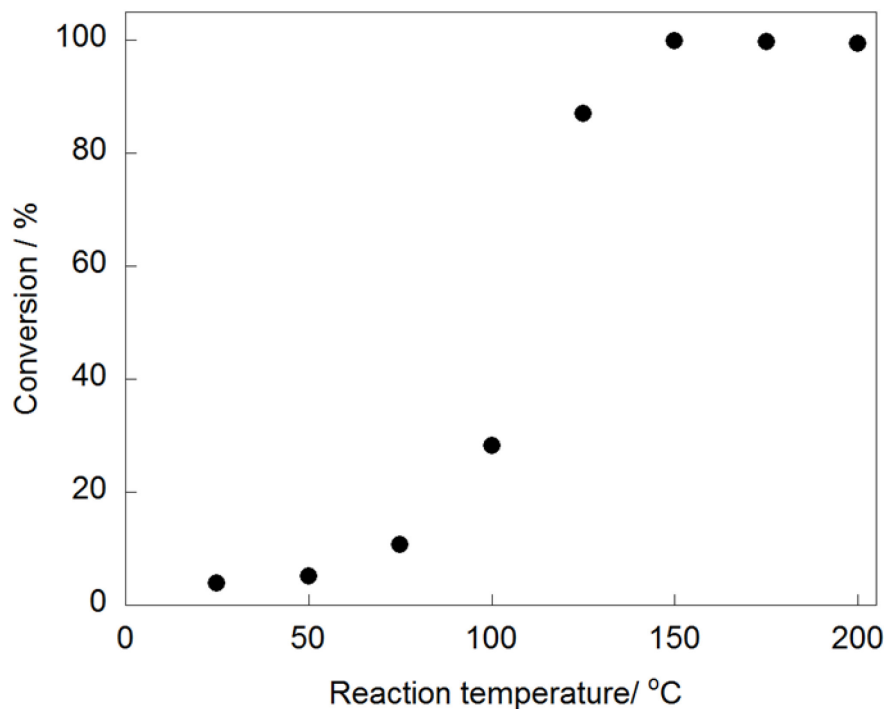


図 3.6 メソポーラスシリカ担持 Pt 触媒の、反応温度に対する PROX 反応 CO 転化率曲線

3.5 結言

SP 反応場を用いることで、メソポーラスシリカの細孔内に Pt ナノ粒子を合成できた。細孔内壁シラノールの等電点においては、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ が細孔内壁に吸着できる。SP により発生する活性種が細孔へ侵入することによって、細孔内で Pt ナノ粒子を合成担持できた。PROX 触媒として目標とする、 80°C での転化率 100%には至らなかった。しかし、現行の水熱法により合成した Pt 触媒に比べて高い PROX 触媒活性を示すメソポーラスシリカ担持 Pt 触媒が得られた。SP プロセスは、水素ガスを必要としないメソポーラスシリカ担持 Pt 触媒合成において、優位性の高い方法であることが示せた。担持量の増加と Pt ナノ粒子の固定化によって、 80°C での転化率 100%を達成する可能性が見出された。

参考文献

- (1) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, **2**, 405-408 (1987)
- (2) M. Haruta N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.*, **115**, 301-309 (1989)
- (3) S. H. Oh, R. M. Sinkevitch, *J. Catal.*, **142**, 254-262, (1993)
- (4) M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Catal.*, **171**, 93-105, (1997)
- (5) A. Wootsch, C. Descorme, D. Duprez, *J. Catal.*, **225**, 259-266, (2004)
- (6) A. Fukuoka, J. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto, M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10120-10125 (2007)
- (7) S. Huang, K. Hara, Y. Okubo, M. Yanagi, H. Nambu, A. Fukuoka, *Appl. Catalysis A*, **365**, 268-273 (2009)
- (8) C. Jiang, K. Hara, A. Fukuoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 6265-6268 (2013)
- (9) J. Hieda, N. Saito, O. Takai; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **26**, 854-856 (2008)
- (10) P. Pootawang, N. Saito, O. Takai; *Materials Letters*, **65**, 1037-1040 (2011)
- (11) M. A. Bratescu, S. P. Cho, O. Takai, N. Saito; *J. Phys. Chem.C.*, **115**, 24569-24576 (2011)
- (12) P. Pootawang, N. Saito, O. Takai, *Jpn. J. Appl. Phys*, **49**, 126202 (2010)
- (13) 太陽化学株式会社インターフェイスソリューション事業部, 「TMPS とは 」, 太陽化学株式会社, 2008.9.30 更新, http://taiyo-chem.com/2008/09/30/about_tmps, 2014.12.5 引用

第四章 メソポーラスシリカを原料とする

Gd₂SiO₅ 結晶の低温育成

4.1 緒言

4.1.1 研究背景

メソポーラスシリカの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する結晶育成に取り組み、結晶育成に対する原料のナノ構造の効果調べた。

オルトケイ酸塩の一種である Gd₂SiO₅ は、高い光電効果を発現する材料として期待される。Gd₂SiO₅ は単斜晶系に属する結晶で、格子定数は $a = 0.912$ nm、 $b = 0.706$ nm および $c = 0.673$ nm である[1]。結晶構造を図 4.1 に示す。Gd₂SiO₅ の融点は 1950°C と高い。Gd₂SiO₅ 結晶は一般に、大掛かりな設備を必要とするチョクラルスキー法で育成される[2]。本研究では、これに代わる、より低温で簡便に単結晶を育成できる方法としてフラックス法に注目した。

フラックス法は、結晶育成方法の一つである溶液法の一つである。溶融した溶媒（フラックス）に溶質を溶解し、冷却あるいは蒸発などを駆動力として溶液の過飽和度を増して結晶を育成する。フラックスの存在により、目的結晶の融点よりも低温で結晶を作製できることを特徴とする。必要な装置や操作が簡便であることが長所に挙げられる。

フラックス法では、フラックスの種類を選択が結晶育成の成否を分ける。この選択は難しく、研究者の経験的知見に依存する。これまでに、LiF や NaF フラックスからの Gd₂SiO₅ 結晶の育成が報告されている[3]。しかし、フッ化物は水への溶解度が小さいため、結晶とフラックスの分離が難しい。一方塩化物フラックスは、結晶との分離が容易であるという利点がある。しかし、特に酸化物は塩化物フラックスに対する溶解度が小さいため、これまでフラックスとして敬遠される傾向であった。近年、フラックスとして塩化物を単独[4-6]あるいは複数混合して用いる[7-9]ことで、ケイ酸塩をはじめとする、さまざまな酸化物

結晶を育成できることが報告された。 Gd_2SiO_5 結晶の育成に対しても塩化物フラックスの使用を検討したい。

これまでのフラックス法では、ケイ酸塩結晶育成の出発原料として粉末のシリカ試薬が多用されてきた[3]。これに代えて細孔構造を有するシリカを出発原料とすれば、フラックスに対する溶解速度の向上と他の溶質原料との反応性の増大が生じるのではないかと期待した。すなわちメソポーラスシリカを出発原料とすることで、塩化物フラックスを用いてより低温でケイ酸塩結晶をフラックス育成できる可能性がある。

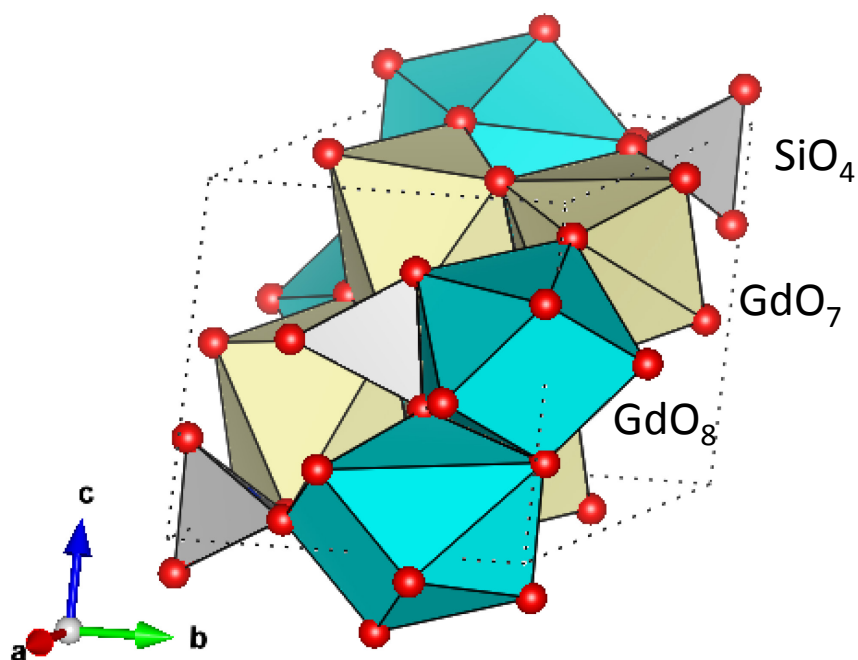


図 4.1 Gd_2SiO_5 結晶構造

4.1.2 研究目的

本研究では、塩化物フラックスを用いた Gd_2SiO_5 結晶育成を行い、出発原料のシリカのメソポーラス構造が結晶育成に効果を与えうるか検証することを目的とした。シリカ源として粉末の SiO_2 試薬に代えてメソポーラスシリカを用いることで、塩化物フラックスへの溶解速度を向上させ、あるいは溶質間の反応を促進し、より低温で結晶育成することを目指した。

4.2 SiO₂粉末を原料とする LiCl-NaCl 混合フラックスを用いた Gd₂SiO₅ 結晶育成

4.2.1 結晶育成方法

はじめに、Si 源として粉末 SiO₂ を用い、保持温度 1100°C および 1300°C で Gd₂SiO₅ 結晶のフラックス育成を行った。

溶質成分の Gd 源には Gd₂O₃ (特級試薬, 和光純薬) を、Si 源には SiO₂ (特級試薬, 和光純薬) を用いた。フラックスには LiCl (特級試薬, 和光純薬) と NaCl (特級試薬, 和光純薬) のモル比 7:3 の混合物を用いた。このフラックスを、以降 LiCl-NaCl と表記する。LiCl-NaCl の共晶温度は約 554°C である。

溶質濃度が 20 mol% となるようにそれぞれの溶質とフラックスを秤量し、乾式混合した。アルミナるつぼに充填した後、電気炉に設置し、約 50°C·h⁻¹ で 1100°C または 1300°C まで加熱し、その温度で 5 時間保持した。その後、約 50°C·h⁻¹ で 500°C まで冷却し、以降室温まで放冷した。過剰のフラックスを温水で溶解除去し、結晶を回収した。

生成結晶の結晶相を X 線回折法で同定した。また育成結晶の形状を走査型電子顕微鏡で観察し、評価した。エネルギー分散型 X 線分光法により結晶の組成分布を調べた。

4.2.2 X 線回折法による育成結晶の結晶相の同定

X 線回折法により生成結晶の結晶相を同定した。X 線回折装置は MiniFlexII (RIGAKU) を用いた。1100°C または 1300°C の保持温度で得られた結晶の X 線回折パターンを図 4.2 に示す。図 4.2 (a) に示すように、1100°C で育成した結晶では、目的の Gd₂SiO₅ に加えて、ケイ酸アパタイト骨格の一種である Gd_{9.33}(SiO₄)₆O₂ や、出発原料の Gd₂O₃ が観られた。

保持温度を 1300°C として育成した結晶では、図 4.2 (b) に示すように、結晶相は主として目的の Gd₂SiO₅ となった。わずかに Gd_{9.33}(SiO₄)₆O₂ の生成も確認された。ICDD-PDF のパターンに比べ、特に約 31° の 211 回折線が強く観察され、特定の結晶面の成長が示唆された。

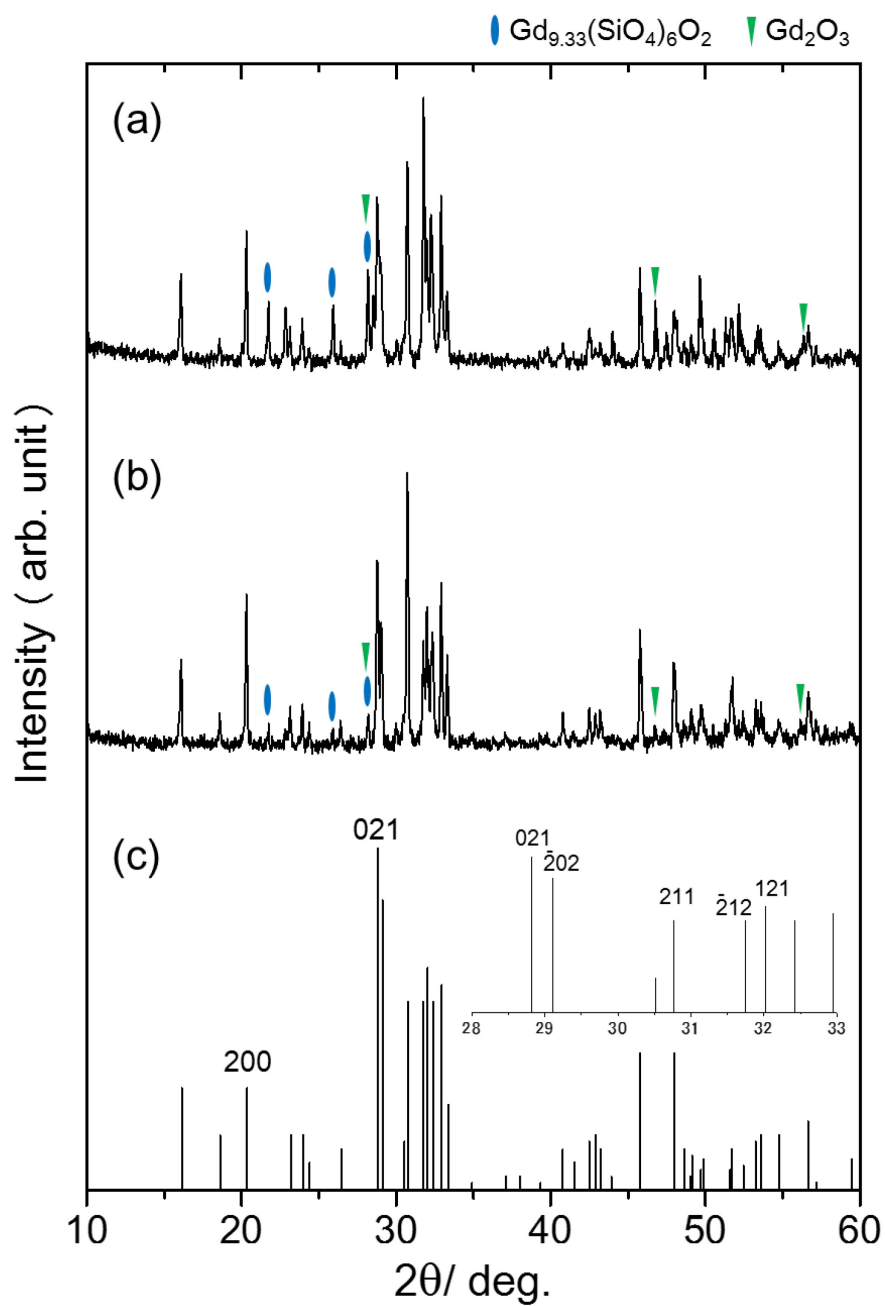


図 4.2 SiO_2 粉末を Si 源としフラックス法により合成した結晶の XRD パターン
 (a) 保持温度 1100°C, (b) 保持温度 1300°C, (c) Gd_2SiO_5 ICDD-PDF (40-0287)

4.2.3 走査型電子顕微鏡観察による育成結晶の形状評価

走査型電子顕微鏡観察により、生成結晶の形状を評価した。走査型電子顕微鏡は JEOL JCM-7600 を使用した。X線回折法から目的結晶が得られたと判断された保持温度 1300°C で生成した結晶の SEM 像を図 4.3 に示す。生成結晶の基本形状は柱状であった。側面が良く発達し、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。

Gd₂SiO₅ の結晶構造である単斜晶系から考えると、*a* 軸方向に成長しやすいことが予想される。フラックス育成することで、自形の発達が見られたと考えられる。XRD パターンを考慮すると、側面は{211}面、先端は{100}面で安定化されており、Gd₂SiO₅ の結晶構造から考えられる形状と矛盾しない。

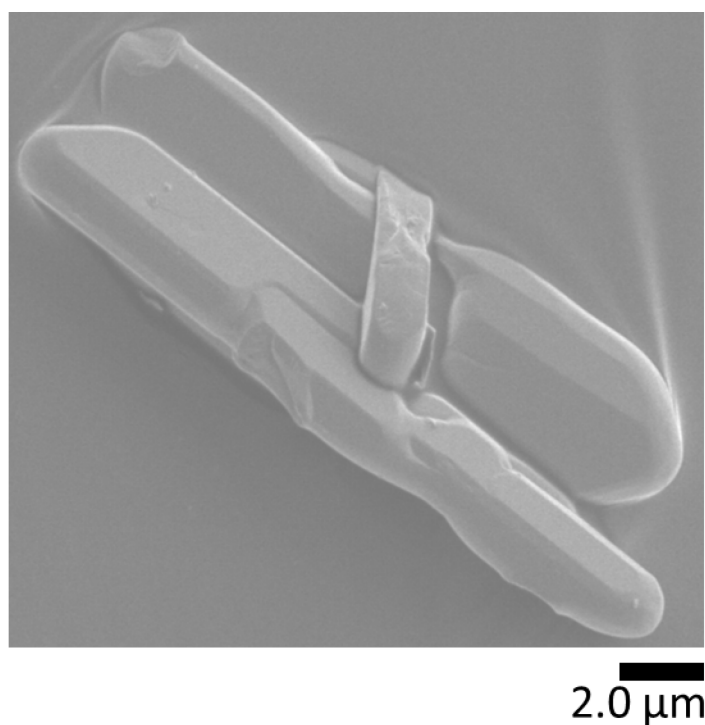


図 4.3 SiO₂ 粉末を Si 源としフラックス法により保持温度 1300°C で合成した結晶の SEM 像

4.2.4 エネルギー分散型 X 線分光法による育成結晶の組成分布評価

エネルギー分散型 X 線分光法(EDS)により、結晶の組成分布を調べた。装置は JEOL JSM-7600F を用いた。図 4.4 に保持温度 1100°C、1300°C で育成した結晶の EDS スペクトルを示す。いずれの保持温度で育成した結晶においても、Na 成分は検出されなかった。フラックスとの反応生成物は生成されないと確認できた。

以上の結果から、SiO₂ 粉末を Si 源とし LiCl-NaCl 混合フラックスを用いた場合、1300°C で目的結晶の Gd₂SiO₅ を育成できるとわかった。

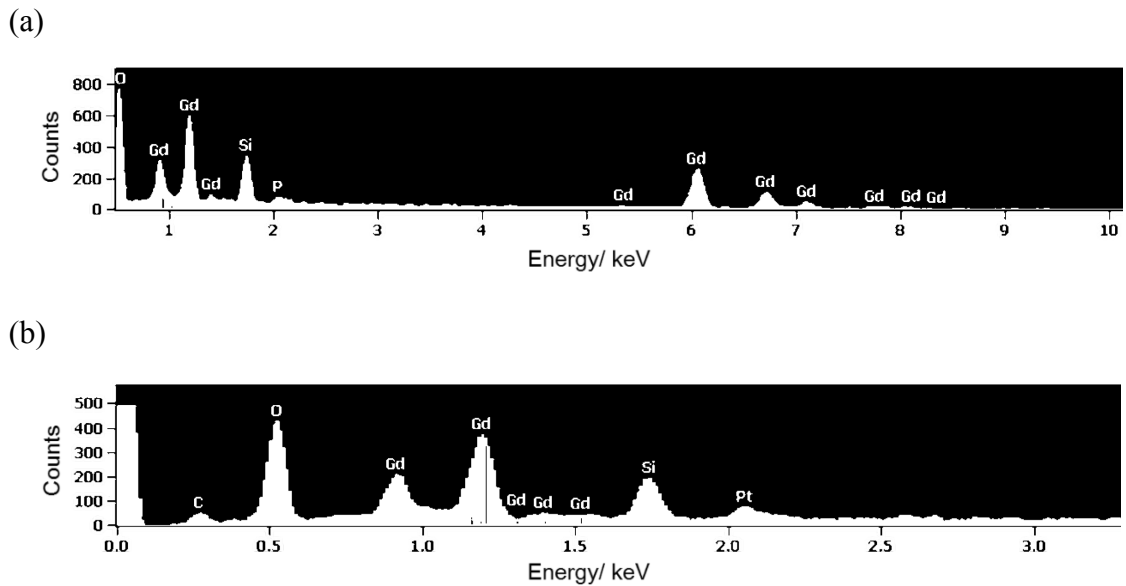


図 4.4 SiO₂ 粉末を Si 源としフラックス法により合成した結晶の EDS スペクトル

(a) 保持温度 1100°C, (b) 保持温度 1300°C

4.3 メソポーラスシリカを原料とする LiCl-NaCl 混合フラックスを用いた Gd_2SiO_5 結晶の低温育成

4.3.1 結晶育成方法

溶質の Si 源をメソポーラスシリカ FSM-16 (TMPS-1.5, 太陽化学)に変更し、保持温度 1100°C および 1300°C で LiCl-NaCl 混合フラックスを用いた Gd_2SiO_5 結晶の育成を行った。使用したメソポーラスシリカの粒子系は 3.2 μm である[10]。他の育成条件は、出発原料に SiO_2 粉末を用いた 4.2.1 節と同様とした。TMPS-1.5 のキャラクタリゼーションは、本論文の第二章 2.2.1 節から 2.2.4 節に示した。

生成結晶の結晶相を X 線回折法で同定した。また育成結晶の形状を走査型電子顕微鏡で観察し評価した。エネルギー分散型 X 線分光法により結晶の組成分布を調べた。

4.3.2 X 線回折法による育成結晶の結晶相の同定

X 線回折法により、生成結晶の結晶相を同定した。X 線回折装置は MiniFlexII, RIGAKU を用いた。メソポーラスシリカを Si 源に 1100°C または 1300°C の保持温度で得られた結晶の X 線回折パターンを図 4.5 に示す。いずれの保持温度の場合も、ほぼ単一相として目的の Gd_2SiO_5 の回折線が得られ、ごくわずかな Gd_2O_3 が共存した。ただし、得られた X 線回折パターンの回折線強度比は異なった。保持温度 1100°C の場合、20° と 30° 付近に強い回折線が見られた。これらは、それぞれ 200、211 回折線であり、Si 源に SiO_2 を用いて 1300°C で育成したときに見られた自形の発達、より顕著に現れた結果であると考えられる。メソポーラスシリカを用いて保持温度を 1300°C に増して育成した結晶においては、その回折パターンは ICDD-PDF の回折パターンとほとんど一致する強度比になった。結晶成長がより進行し、大型化した可能性が示唆される。

すなわち、メソポーラスシリカを出発原料に用いることで、本研究の狙い通り、より低温で目的結晶の Gd_2SiO_5 結晶を育成できることがわかった。

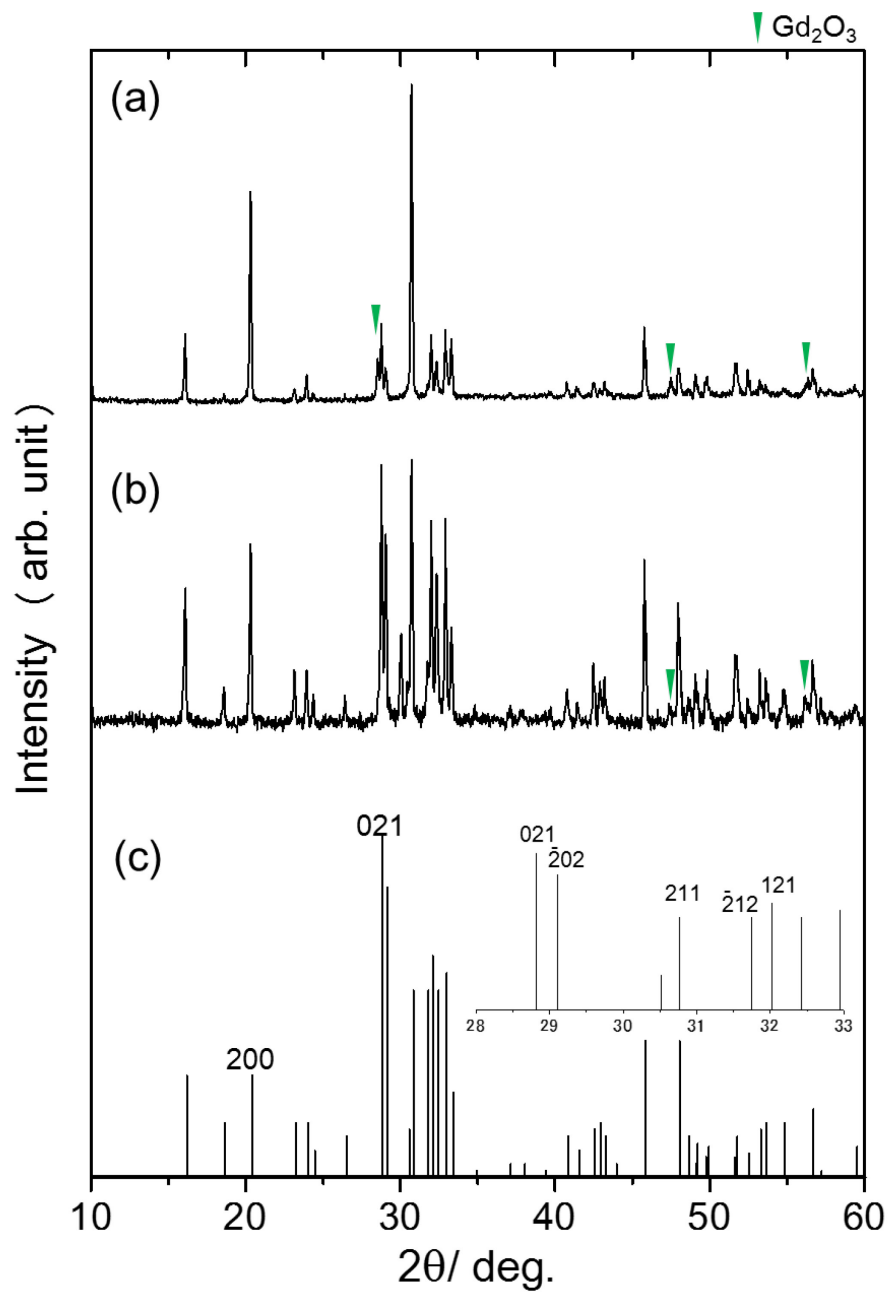


図 4.4 メソポーラスシリカを Si 源としフラックス法により合成した結晶の XRD パターン

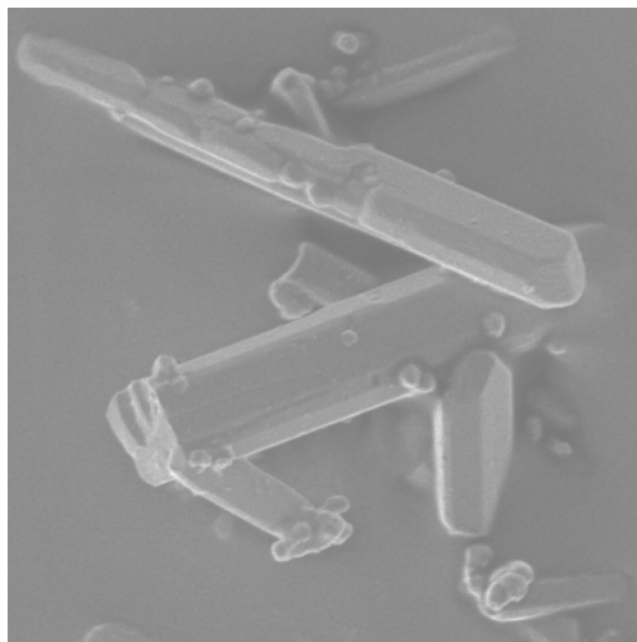
(a) 保持温度 1100°C, (b) 保持温度 1300°C, (c) Gd_2SiO_5 ICDD-PDF (40-0287)

4.3.3 走査型電子顕微鏡観察による育成結晶の形状評価

走査型電子顕微鏡観察により、生成結晶の形状を評価した。走査型電子顕微鏡は JCM-7600(JEOL)を使用した。メソポーラスシリカを Si 源に 1100°C または 1300°C の保持温度で得られた結晶の SEM 像を図 4.6 に示す。いずれも柱状結晶であり、両端にピラミッド面が観察された。1300°C で育成した結晶は 1100°C で育成した結晶に比べて、大型化し丸みを帯びた形状を示した。保持温度の増大により、自形の発達は乏しくなるものの結晶成長がより進行したものとみなせる。XRD パターンの差異もこの変化に起因すると考えられる。

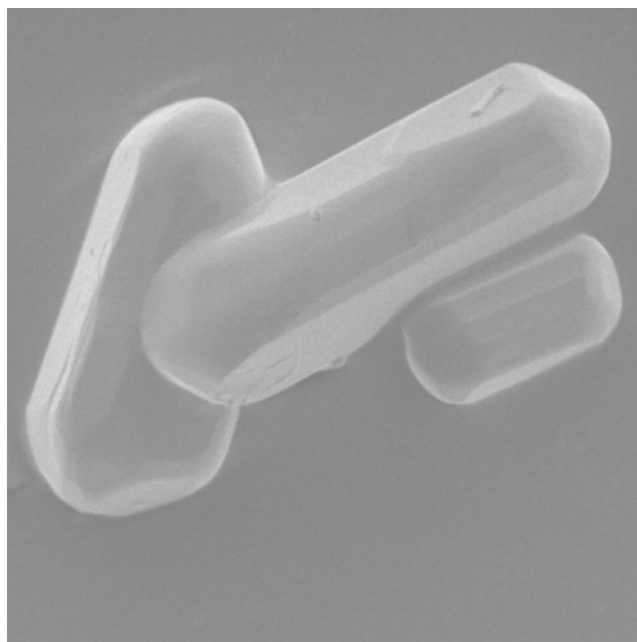
以上 SEM 観察からも、Si 源にメソポーラスシリカを用いることで、より低温で目的結晶の Gd_2SiO_5 結晶を育成できることが示された。

(a)



2.0 μm

(b)



2.0 μm

図 4.6 メソポーラスシリカを Si 源としフラックス法により合成した結晶の SEM 像

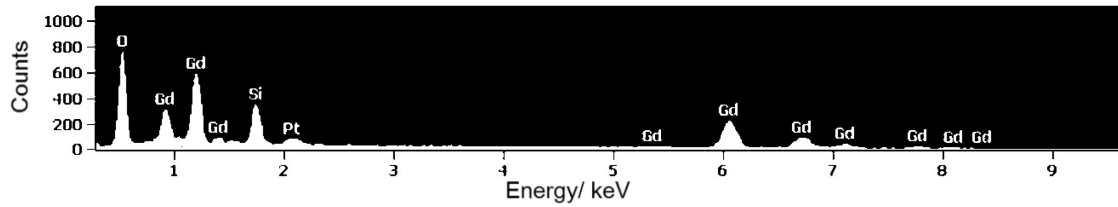
(a) 保持温度 1100°C, (b) 保持温度 1300°C

4.3.4 エネルギー分散型 X 線分光法による育成結晶の組成分布評価

エネルギー分散型 X 線分光法(EDS)により、結晶の組成分布を調べた。装置は JEOL JSM-7600F を用いた。図 4.7 に EDS スペクトルを示す。Na 成分は検出されなかった。フラックスとの反応生成物は生成されないと確認できた。

以上の結果から、メソポーラスシリカを Si 源とし LiCl-NaCl 混合フラックスを用いた場合、保持温度 1100°C でも目的結晶の Gd_2SiO_5 を育成できるとわかった。

(a)



(b)

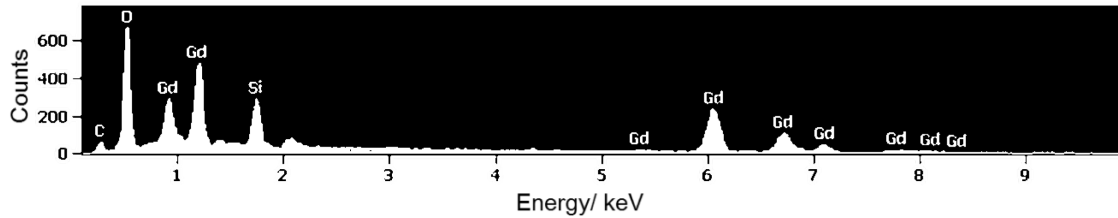


図 4.7 メソポーラスシリカを Si 源としフラックス法により合成した結晶の EDS スペクトル

(a) 保持温度 1100°C, (b) 保持温度 1300°C

4.4 結言

LiCl-NaCl 混合塩化物フラックスから Gd_2SiO_5 結晶を育成できた。 Gd_2SiO_5 結晶の形状は柱状を基本とし、その両端にピラミッド面も観察された。特に、出発原料の Si 源としてメソポーラスシリカを用いることで、 SiO_2 粉末を原料としたときより低温の 1100°C で Gd_2SiO_5 結晶が得られた。メソポーラスシリカの細孔形状の効果により、フラックスに対する溶解速度を向上できた、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。通常、チョクラルスキー法で 1950°C で育成される Gd_2SiO_5 結晶を、本研究ではメソポーラスシリカを原料とする塩化物フラックス法により 1100°C という比較的低温で育成できた。

原料シリカのナノ構造の有無によって、結晶成長の過程に変化を与えられることが示された。今後、メソポーラスシリカに限らず、例えば、ナノシートやナノチューブといった特異的な構造や形状を有する原料を用いることで、低温での結晶の自形発達に影響を与える可能性を見出だすことができた。

参考文献

- (1) T. Utsu, S. Akiyama, *J. Cryst. Growth*, **109**, 385-391 (1991)
- (2) V. G. Bondar, V. I. Krivoshein, V. P. Martynov, L. L. Nagornaya, V. D. Ryzhikov, *Funct. Mater.*, **12**, 196-200 (2005)
- (3) S. Oishi, M. Hirao, *Chem. Lett.*, **20**, 333-336. (1991)
- (4) K. Teshima, S. H. Lee, Y. Mizuno, H. Inagaki, M. Hozumi, K. Kohama, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 4471-4475. (2010)
- (5) K. Teshima, H. Inagaki, S. Tanaka, K. Yubuta, M. Hozumi, K. Kohama, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 4401-4405 (2011)
- (6) K. Kawashima, M. Hojamberdiev, H. Wagata, K. Yubuta, S. Oishi, K. Teshima, *Cryst. Growth Des.*, **15**, 333-339 (2015),
- (7) Y. Mizuno, N. Zettsu, H. Inagaki, S. Komine, K. Kami, K. Yubuta, H. Wagata, S. Oishi, K. Teshima, *CrystEngComm.*, **16**, 1157-1162 (2014)
- (8) N. Zettsu, Y. Mizuno, H. Kojima, K. Yubuta, T. Sakaguchi, T. Saito, H. Wagata, S. Oishi, K. Teshima, *Cryst. Growth Des.*, **14**, 5634-5639 (2014)
- (9) F. Zhang, A. Yamakata, K. Maeda, Y. Moriya, T. Takata, J. Kubota, K. Teshima, S. Oishi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8348-8351 (2012)
- (10) 太陽化学株式会社インターフェイスソリューション事業部, 「TMPS とは」, 太陽化学株式会社, 2008.9.30 更新, http://taiyo-chem.com/2008/09/30/about_tmps, 2014.12.5 引用

第五章 総括

メソポーラスシリカに代表されるナノ細孔を有する多孔体材料の細孔空間は、特異的な化学反応場として魅力的である。

本研究では、メソポーラスシリカ細孔内水吸着挙動のその場計測、メソポーラスシリカ担持 Pt 触媒の合成と PROX 反応触媒特性の評価、ならびにメソポーラスシリカを原料とする Gd_2SiO_5 結晶の低温育成を行った。

メソポーラスシリカ細孔径 1.8 nm の FSM-16 に対し、水の吸脱等温線測定を行い、段階的な水の吸着現象を巨視的に理解した。細孔への水吸着は、はじめ細孔壁近傍で生じ、続いて細孔中心部で生じた。また、水制御環境下で赤外分光法測定を行い、水の吸着段階に応じた水の赤外分光スペクトルを得て、微視的な水分子のネットワークについて調べた。水の OH 伸縮振動モードに起因するバンドの分散は水の吸着が進むにつれて変化し、低エネルギー帯の吸収強度が増大した。この変化から、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発達させることなく、細孔表面や他の水分子と弱く結合していることがわかった。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よく発達させていることがわかった。ただし細孔径がより大きなメソポーラスシリカ細孔内水に比べると、ネットワーク発達の度合いが小さかった。すなわち、細孔径 1.8 nm という極狭空間が水のネットワーク形成を阻害することが明らかになった。

メソポーラスシリカの構造を生かした材料開発の具体的取り組みとして、一つ目に、低温での CO 優先的酸化 (PROX) 反応触媒となるメソポーラスシリカ担持 Pt 触媒の合成と、触媒特性の評価を行った。SP 反応場を用いることで、メソポーラスシリカの細孔内に Pt ナノ粒子を合成できた。細孔内壁シラノールの等電点において、 $[PtCl_4]^{2-}$ を細孔内壁に吸着させ、SP により発生させた活性種の細孔への侵入によって、細孔内で Pt ナノ粒子を合成、担持できた。現行の水熱法により合成した Pt 触媒に比べて高い PROX 触媒活性を示すメソポーラスシリカ担持 Pt 触媒が得られた。

材料開発の具体的な取り組みの二つ目として、メソポーラスシリカを原料とする Gd_2SiO_5 結晶の低温育成を行った。LiCl-NaCl フラックスを用いた Gd_2SiO_5 結晶の育成に際し、シリカ源をメソポーラス構造を有しない粉末 SiO_2 からメソポーラスシリカ **FSM-16** に変えることで、より低温での結晶育成が可能であることを示した。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うることを示した。

研究業績

I. 学会誌等

1. ※ 青木淑恵, 是津信行, 山本剛久, 南部宏暢, 齋藤永宏, “ソリューションプラズマを用いたメソポーラスシリカ担持白金触媒の合成と選択酸化触媒特性”, 表面技術, Vol. 66 (2), (2015), in press.
2. ※ 青木淑恵, 神谷雄人, 是津信行, 齋藤永宏, “LiCl-NaCl 混合フラックスからのGd₂SiO₅結晶の低温育成とメソポーラスシリカを用いた反応促進効果”, Journal of Flux Growth, Vol.10 (1), (2015), in press.
3. ※ Yoshie Aoki, Nobuyuki Zettsu, Hiromitsu Ito, Taku Iiyama, Nagahiro Saito, “*In-situ* Observation of Water Adsorption Behavior Confined in Mesoporous Silica, FSM-16”, Langmuir, Submitted.

II. 国際会議における発表

1. Yoshie Aoki, Anyarat Watthanaphanit, Nagahiro. Saito, “Introduction of Sulfated Groups to Calcium Alginate Beads Surface by Solution Plasma Process”, The 4th Asian Symposium on Advanced Materials – Chemistry, Physics & Biomedicine of Functional and Novel Materials, Taipei (Taiwan), October 22-25 (2013), (Oral).
2. ※ Yoshie Aoki, Nobuyuki Zettsu, Nagahiro Saito, “*In-situ* FT-IR Study on Water Adsorption Behavior Confined In Mesoporous Silica, FSM-16, having < 2 nm Pore Diameter”, 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya, March 26-31 (2015), (poster).

III. 国内学会等における発表

1. 青木淑恵, Anyarat Watthanaphanit, 齋藤永宏, “水中で発生させたプラズマを用いたアルギン酸カルシウムビーズの機能化”, 名古屋大学若手女性研究者サイエンスフォーラム, 名古屋, 8月8日 (2013), (ポスター).
2. 青木淑恵, ワッタナパニットアンヤラット, 齋藤永宏, “ソリューションプラズマプロセッシングによるアルギン酸カルシウムビーズへのスルホ基の導入”, 第62回高分子討論会, 金沢, 9月11 - 13日 (2013), (口頭).
3. ※ 神谷雄人, 青木淑恵, 是津信行, 齋藤永宏, “ Gd_2SiO_5 結晶の塩化物フラックス育成”, 第9回日本フラックス成長研究発表会, 高知, 12月11 - 12日 (2014), (ポスター).
4. ※ 青木淑恵, 是津信行, 山本剛久, 南部宏暢, 齋藤永宏, “メソポーラスシリカ担持Pt触媒の合成とPROX反応触媒特性”, 表面技術協会第131回講演大会, 横浜, 3月4日 - 6日 (2015), (ポスター).

※は本研究に関する発表である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、齋藤永宏先生（名古屋大学未来社会創造機構/名古屋大学工学研究科マテリアル理工学専攻/名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センター 教授）には研究活動全般にわたりご指導を賜った。研究課題への直接のご指導に加えて、関連の多様な学びの機会が得られるよう繰り返しお導き下さった。ご指導とご高配に深謝の意を表す。

本論文の副査をしてくださった手嶋勝弥先生（信州大学先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所 教授）、市野良一先生（名古屋大学エコトピア科学研究所 教授）、村田純教先生（名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻 教授）、竹岡敬和先生（名古屋大学工学研究科物質制御工学専攻 准教授）に深く感謝申し上げる。

是津信行先生（現・信州大学先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所 准教授）には、日々の研究遂行、研究室での活動にあたり力強いお導きをいただき、この上ない感謝の気持ちでいっぱいである。ご指導とご高配に厚く御礼申し上げます。

ブラテスク マリアアントアネッタ先生（公益財団法人科学技術交流財団 主幹研究員）には特に真空機構の取り扱いや分光分析手法に関してご指導いただいた。感謝申し上げます。リ オイルンヘレナ先生（名古屋大学工学研究科マテリアル理工学専攻/名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センター 講師）には研究発表の機会等に丁寧なご指導をいただいた。感謝申し上げます。ワッタナファニット アンヤラット先生（名古屋大学未来社会創造機構 特任講師）には、高分子材料に関する研究トピックで特にご指導をいただいた。感謝申し上げます。上野智永先生（名古屋大学工学研究科マテリアル理工学専攻/名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センター 助教）には、本論文をまとめるにあたって種々のご助言ご指導をいただいた。また日々の研究室での活動に対し親身にご指導をいただいた。感謝申し上げます。木口崇彦先生（名古屋大学未来社会創造機構 特任助教）には高分子材料や表面処理に関する課題で特にご指導いただいた。感謝

申し上げる。

極限構造材料工学講座反応動力学研究グループ齋藤研究室の皆様の存在が、日々の活動の大きな励みとなったことをここに記し、感謝申し上げる。