

メソポーラスシリカへのAuナノ粒子担持に関する基礎的研究

権堂, 貴志

<https://doi.org/10.15017/1654839>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 權堂 貴志

論 文 名 : メソポーラスシリカへの Au ナノ粒子担持に関する基礎的研究

区 分 : 甲

論 文 の 要 約

物質を3次的にナノメートルオーダーまで小さくすると、サイズ効果と呼ばれるバルクとは異なる物性や化学反応性が発現する。このような物質はナノ粒子として知られ、これまでに、その特異な性質を活かした様々なアプリケーションに関する研究が盛んに行われている。Auナノ粒子は、サイズ効果を発現する典型的な物質であり、10 nm以下にサイズを制御することで、触媒活性を発現することが知られている。さらなる触媒活性の改善のためには、適切な触媒担体やAuナノ粒子合成法の選択が重要である。担体には、使用環境に即した熱的・機械的な安定性の他にも、大きな比表面積が求められ、特に、メソポーラスシリカは、これらの要件を満たす有望な担体である。また、析出沈殿法（DP法）は、高い触媒活性を示す5 nm以下のAuナノ粒子を比較的容易に合成できる最も効果的な合成法である。このため、本論文では、大きな比表面積を有する担体として、メソポーラスシリカを、また、小さなAuナノ粒子を合成する手法として、DP法を選択した。DP法を用いてAuナノ粒子をメソポーラスシリカの細孔内へ担持するためには、等電点の高い物質をその骨格表面あるいは内部に導入し、シリカと水酸化金イオンの静電相互作用を引力として作用させる必要がある。

本論文では、担体としてメソポーラスシリカの一種であるSBA-15を用い、そのシリカ骨格内部に等電点の高いTiO₂ナノ粒子（pH = 5 ~ 8）を埋め込んだメソポーラスシリカ（TiO₂-SBA15）を合成し、DP法を用いて細孔表面にAuナノ粒子を吸着可能にする方法を提案している。さらに、TiO₂添加量を変えた場合のAuナノ粒子の分散状態、ならびに、細孔内におけるAuナノ粒子のサイズ制御因子について議論している。

本論文の内容は、以下の5項に集約される。

- 1) 第1章では、本論文において研究の主題となるナノ粒子、および触媒、Auナノ粒子触媒、メソポーラスシリカ担体、ならびに構造解析法について、その意義や重要性について概説し、最後に本論文の目的を述べている。
- 2) 第2章では、メソポーラスシリカの一種であるSBA-15にTiO₂ナノ粒子を添加（TiO₂-SBA15）して、これをAuナノ粒子の触媒担体として用いるため、最適な細孔構造を有する合成条件を調査している。TiO₂-SBA15が規則的な細孔構造を有するための合成条件として、HCl添加量ならびに、TiO₂添加量、および添加したTiO₂の結晶相を制御するための合成条件として、熱処理温度を決定している。さらに、TiO₂添加量を変えた各試料の細孔構造解析の結果から、TiO₂-SBA15が本論文で用いるにふさわしい、十分に大きな細孔サイズ、および、細孔壁厚さ

を有していること, ならびに TiO_2 添加量に依らず細孔サイズは一定であることを明らかにしている.

- 3) 第 3 章では, 合成条件を最適化した TiO_2 -SBA15 に析出沈殿法を適用して, その細孔内に Au ナノ粒子を担持するプロセスの開発, および, Au ナノ粒子の分散状態の TiO_2 添加量依存性について調査している. 本論文で提案した TiO_2 -SBA15 用いることで, 数 nm 程度の微細な Au ナノ粒子が高分散できることを走査透過型電子顕微鏡法を用いて明らかにしている. さらに, Au ナノ粒子のサイズは, TiO_2 添加量依存性を示し, その増加に伴い Au ナノ粒子サイズが減少する傾向にあることを明らかにしている. また, TiO_2 添加量が 60% の Au/ TiO_2 -SBA15 において, CO 転化率が最大活性を示すことを明らかにしている. さらに, これらの結果から, 1 次元細孔内における Au ナノ粒子形成機構のモデルを提案している.
- 4) 第 4 章では, Au ナノ粒子の細孔内外での分散状態の差異, および, Au ナノ粒子と TiO_2 ナノ粒子の位置的相関について 3 次元ナノ解析法を用いて調査している. その結果, 細孔内部の Au ナノ粒子は, 細孔外部のそれに比べ, そのサイズが小さいこと, および Au ナノ粒子は, TiO_2 上に $(200)_{\text{Au}}/(200)_{\text{TiO}_2}$ の方位関係を有しながら固着していることを明らかにしている. これらの結果から, 1 次元細孔が Au ナノ粒子同士の焼結を抑制する効果, および TiO_2 が Au ナノ粒子を固着する効果がサイズ制御因子として働いた結果, 細孔内の Au ナノ粒子の粗大化が抑制されたと結論づけている.
- 5) 第 5 章では, 本論文により得られた結果を総括し, その意義について述べている.