

## 【研究活動報告】 有機系応用システム研究分野 (2003.1~2003.12)

教授：村松淳司

助手：山本勝俊，高橋英志

研究留学生：Jhon Cuya, Bamber Davasuren, Salomon Eduardo Borjas Garcia

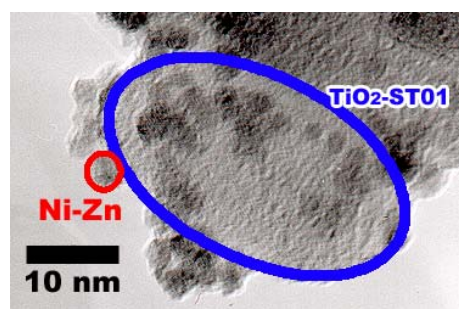
大学院生：Sarantuya Myagmarjav, 砂川洋二

学部学生：柿本一利，小西範和，吉永勝己，酒井 洋，飯塚展誉

本研究分野ではナノハイブリッド素材の創製について研究活動を行っている。2003年の研究活動としては、以下のように概括される。

### 1．液相還元選択析出法によるNi-Zn/TiO<sub>2</sub>ナノコンポジット粒子の合成

液相還元法によって調製した金属ナノ粒子触媒はその高い表面活性のために反応中凝集、凝結して失活することが多いが、適当な担体に担持することによって防止できる。本研究では、単独では金属まで還元されないZnを含んだ、アモルファスNi-Znナノ粒子をアナターサチタニアナノ粒子上に、選択的に還元析出させる新しい触媒調製法を開発した。Ni-Zn粒子の選択析出反応における、仕込みのZn/Ni比の効果を調べたところ、Zn/Ni = 0.5までは、還元反応は進行するがそれ以上Znを多くするとほとんど進行しなかった。写真は、Ni、



Znともに収率100%を得た、Ni (12wt%)–Zn (Zn/Ni = 0.1) / TiO<sub>2</sub>粒子の高分解能電子顕微鏡写真であり、3-10 nmのアモルファス状のナノ粒子がチタニア粒子上に分散していることがわかる。しかも、Znを添加する方がより粒子のサイズが小さくなっていることが分かった。この触媒材料への応用研究として、CO水素化触媒反応研究を実施し、通常Niはメタンを与えるが、Zn添加系ではC<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>炭化水素や高級アルコールが生成することがわかった。

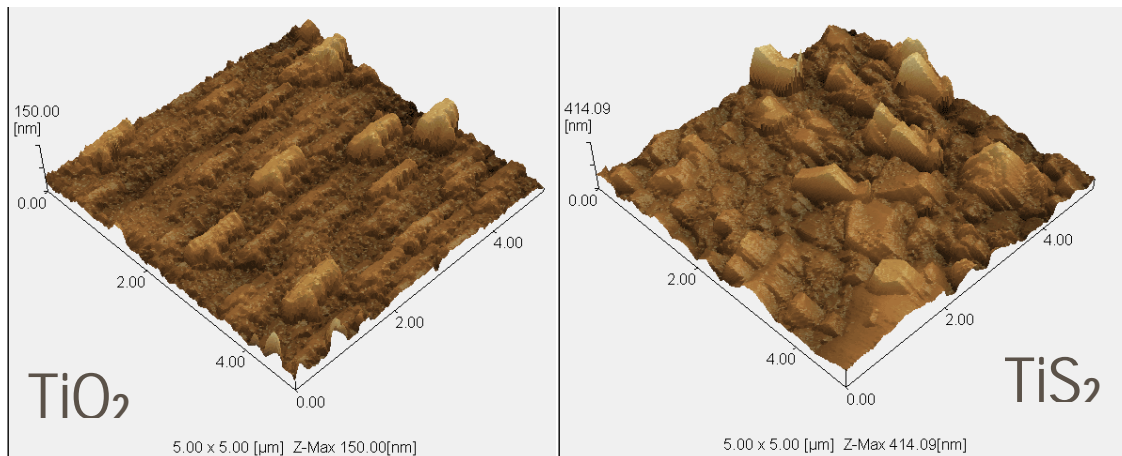
### 2．液相還元選択析出法Ni-Zn/YSZナノコンポジット粒子の固体燃料電池燃料極への応用

液相還元選択析出法で得た複合粒子の固体燃料電池燃料極への応用研究をスタートさせた。YSZにNi系ナノ粒子を担持させ、NiOと混合させて焼結し、それを燃料極にして電極特性を測った。市販品よりも有効な燃料極になる可能性が示唆されたので、次年度継続研究とした。

### 3．遷移金属化合物薄膜の局所構造制御と機能評価

遷移金属化合物の薄膜を種々の方法を用いて形態および組成を精密に制御して作製するとともに、薄膜の機能評価を行った。まず、チタンアルコキサイドや四塩化チタンと水を用いたCVD法により基板上にチタン酸化物のナノスケールの薄膜を作製し、AFMにより微細構造を調べた。さらに、化合物蒸気圧や温度等の反応条件を変えることにより薄膜の局所構造を制御した。

次に、Nd:YAGパルスレーザーを用いるアブレーション法によるチタン酸化物薄膜の作製を行ない、レーザーのエネルギー、照射時間など照射条件と膜厚や構造との関係を明らかにするとともに、得られた薄膜の相関係、膜厚、形態について調べた。また、CS<sub>2</sub>あるいはH<sub>2</sub>Sを用いてin situで薄膜の硫化処理を行うとUV吸収特性が可視光側へシフトすることがわかった。

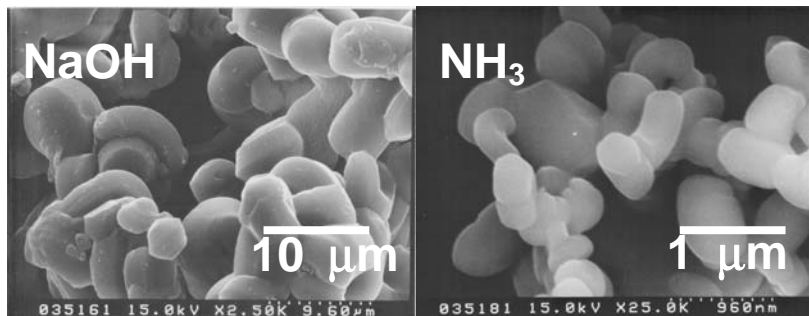


#### 4. 複合酸化物の部分硫化と光触媒への応用

TiO<sub>2</sub>の他、SrTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>等の複合酸化物についても石英製のTG装置によりCS<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>雰囲気中での硫化特性を解明した。TiO<sub>2</sub>と同様粒子の微粒化と表面水酸基の存在により硫化反応速度が早くなることが分かった。また、部分硫化条件を詳細に検討し得た硫化条件で硫化した複合酸化物粒子のUV-visスペクトルは明らかに可視光側にシフトしていることをしめし、光触媒に極めて有効であることが示唆された。

#### 5. メソポーラスシリカ材料の単分散化

メソポーラスシリカMCM-41は広い表面積と均一な径のメソ細孔をもつため触媒担体や透過膜としての利用が期待されている。このような用途を考えたとき、その物性はシリカ粒子径に大きく依存すると考えられるため、メソポーラスシリカの合成条件の粒径への影響、及びその単分散化について検討した。Si源として用いるTEOSを蒸留してから用いることにより、比較的小さく、整った粒径のメソポーラス物質を得ることができた。これはTEOSに含まれる不純物（エタノールや重合物）が蒸留によって取り除かれることにより、核生成をコントロールすることができたためと考えられる。母ゲル比、合成温度、Si源などが粒径、粒子形状に及ぼす影響について現在検討中である。



#### 6. 遷移金属酸化物メソポーラス材料の合成

遷移金属酸化物から構成されるメソポーラス物質はナノデバイスとしての応用が期待されているが、これらの物質は一般に構造規則性が低く、合成の再現性もよくない。そこで酸化ニオブを例に取り、そのメソポーラス体合成条件の最適化を図った。Nb源としてNb(OEt)<sub>5</sub>、あるいはNb(OBu)<sub>5</sub>を用いて合成したところ、比較的加水分解速度の速いNb(OEt)<sub>5</sub>を用いた場合のほうが生成物の構造規則性が高いことがわかった。また合成ゲル中の水分濃度についても、水分濃度が高い場合、つまり加水分解の進行が速いほうが構造規則性の良い物質が得られることがわかった。母ゲル比、合成温度履歴の影響について現在検討中である。

その他、本研究分野においては、多元物質科学研究所内の各研究分野や、金属材料研究所、工学部、他大学、あるいは企業の研究所などと積極的に共同研究の展開をはかっており、融合システム研究部門に課せられた社会的要請に応えるべく、研究を進めている。

