

審査の結果の要旨

氏名 千野 直孝

多孔質シリカは吸着剤、触媒の担体として汎用されており、他の金属酸化物では例がない程、細孔構造、形態を制御できることが知られている。細孔径のサイズはミクロ孔からマクロ孔まで制御可能であり、粉末から薄膜まで形態を制御することができる。吸着剤及び触媒の担体としての利用に目を向けると、シリカ表面特性の制御が重要な課題として挙げられる。これまでに有機官能基修飾、金属イオンの担持、固定化といった手法により表面を制御することで、触媒・吸着剤への応用が可能となって来た。これらの特性を理解・制御する上でシリカの表面・界面科学は重要な役割を果たしている。

本博士論文は、"Preparation of Surface Modified Mesoporous Silicas and their Paramagnetic Properties"(表面修飾メソポーラスシリカの作製とその常磁気特性)と題し、異種分子 - 表面の新しい組み合わせによる表面修飾法の検討と光・磁気特性の視点からシリカ表面に展開される界面現象の理解を通して、シリカの表面・界面科学の発展に貢献することを目的としており、全6章から構成される。まず、シリカ表面と異種分子との様々な相互作用を利用した表面修飾法を検討している。次にシリカ表面と異種分子との組み合わせにより発現する光・磁気特性を解析する手法と解析が容易な異種分子の光・磁気特性をプローブとする手法を用いて、表面修飾による表面状態の変化を考察している。最後に作製された表面状態の特異性を主に電子スピンサイエンスの技術で汎用性の大きな電子スピン共鳴法 (ESR) を用いて検討している。均一なメソ細孔と高表面積を有するが故に、分子拡散や分子 - 表面間の相互作用が表面修飾に与える影響を均一に取り扱うことが可能で、表面種の検出が容易になることが期待されるメソポーラスシリカを用いて検討を行っている。

Chapter 1 では、多孔質シリカの種類や特徴等、本研究の背景について述べている。多孔質シリカを有効に利用するための問題点を示し、本研究の意義について記している。

Chapter 2 では、LiCl を担持したシリカ表面の熱処理による光・磁気特性の変化を紫外可視吸収、電子スピン共鳴により検討することで、この系に特有の常磁性種が生成することを明らかにしている。また、その生成メカニズムを解明し、常磁性種と水素吸着特性との関係を導き出している。

Chapter 3 では、高温アンモニア処理によるシリカ表面の窒化反応について論じている。SBA-15 タイプのメソポーラスシリカに対し高温アンモニア処理を行い、表面反応機構を追跡している。従来報告されている手法に加え、ESRによる表面欠陥種の同定、²⁹Si SP MAS NMRによるSi原子周りの窒素原子分布の定

量により、反応経路の詳細な議論が可能となっている。また、メソポーラスシリカの多孔性の解析の容易さを利用して、細孔構造変化を明らかにしている。

Chapter 4 では、窒素を導入したシリカ表面への銅イオンの吸着挙動について論じている。表面窒素原子が表面配位子として機能するならば、イオン交換法や有機金属錯体の固定化法にかわる金属イオン固定化法となることが期待される。そこで本章では、表面窒素原子の種類・密度が銅イオンの吸着挙動に与える影響を検討し、表面窒素原子の配位能力を検討している。銅イオンは溶液中で一つの表面窒素原子と結合できるが、多座配位は主に乾燥過程において進行すること、多座配位の条件は表面窒素原子密度に依存し、 $1.5 \text{ atoms nm}^{-2}$ が必要であることを明らかにしている。また、 $(\equiv\text{Si})-\text{NH}_2$ 、 $(\equiv\text{Si})-\text{NH}-(\text{Si}\equiv)$ 基による配位子場強度の違いは観察されず、一方、 $(\equiv\text{Si})_3\equiv\text{N}$ 基が生成する高密度に表面窒素原子を有する表面では表面自体の配位子場強度が減少し、銅イオン吸着能が低下することが示唆されている。

Chapter 5 では、主に電子スピン共鳴を用いて、本論文で作製した表面修飾メソポーラスシリカの常磁気特性を調べている。まず、LiCl 修飾シリカ表面に生成した常磁性種の水素吸着による変化を *in situ* ESR 測定により検討している。ESR シグナルの強度及び線幅が可逆に変化することが見出され、水素との弱い相互作用の起源が解明されている。また、CW-ESR 法を用いて、窒素原子含有シリカ表面に配位された銅イオンの評価をおこなっている。室温乾燥後、銅イオンは 6 配位であり、有機配位子等と比較し強い共有結合性をもって窒素含有シリカ表面に結合していることが明らかとなっている。熱処理を行うと、銅イオンの配位環境は 4 配位へと変化し、一部の銅イオンが 1 価に還元されることが示唆されている。しかしながら、150 °C 熱処理後も銅イオン間の相互作用は検出されず、銅イオンは孤立した状態を保持していることが明らかとなっている。

Chapter 6 では、本研究で得られた結果を総括している。

以上要するに、本論文はシリカ表面の機能化に向けた新規表面修飾法の開発と表面修飾されたシリカ表面の特性評価を行ったものであり、本研究の成果は表面・界面科学及び化学システム工学の発展に寄与するところが大い。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。