

氏 名	イングマー ゲルラハ Ingmar Gerlach
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2871 号
学位授与の日付	平 成 19 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 化 学 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Preparation of Unique Nanostructured Materials using Mesoporous Materials as Nanoreactors (メソ多孔体をナノ反応器として用いる新規ナノ構造材料の調製)
論文調査委員	(主 査) 教 授 三 浦 孝 一 教 授 前 一 廣 教 授 田 門 肇

論 文 内 容 の 要 旨

現在ナノテクノロジーは様々な分野で注目されているが、本論文は、活性炭、メソポーラス炭素、アルミナなどのメソ多孔体中のナノサイズの空間にある種のナノサイズの反応器（ナノリアクター）として用いて、メソ多孔体中に固定された新規な金属、金属酸化物、炭素などの調製を試みたもので、緒論、本編4章と総括よりなっている。

第1章緒論では、ナノ材料の重要性とその製造法について概説した後、本論文で提案するメソ多孔体をナノリアクターとして用いる新規なナノ材料の調製法の概念を紹介している。提案したナノリアクターの概念は、メソ多孔体中のナノ空間を反応の場として用いることにある。その方法として、反応原料をあらかじめナノ空間中に閉じ込めておき、それを制約されたナノ空間の中で反応させ、バルクの反応では調製できない新規な構造材料を調製しようとするものである。それによって、高性能触媒などのナノ機能性物質開発の指針を与えようとするものである。

第2章では、メソ細孔内に微結晶の炭素とTiO₂微粒子を生成させることによってナノリアクターの概念の有効性を検討した。メソ多孔体として、1000m²/gもの表面積をもつ活性炭（AC）、3nm程度のほぼ均一なメソ細孔をもつメソポーラスカーボン（OMC）、さらに無機メソ多孔体である活性アルミナを用いた。これらのメソ多孔体にアントラセンとフェノールを吸着させてから、700～1000℃の反応温度まで迅速に昇温熱分解したところ、バルク相での熱分解による炭素収率は20%以下であるのに対して、ナノリアクターによる熱分解では炭素収率が大幅に増加し、OMCにアントラセンを吸着させて2.1MPaにおいて1,040℃まで3000K/sの迅速に昇温熱分解した場合は実に90%にも達した。また、バルク相で得られる炭素は20～100nmの大きさのすす状の炭素であったが、OMC内で生成した炭素は大きさ2nm程度のグラフェン層が2、3層積層した微結晶炭素であった。このように、メソ多孔体をナノリアクターとして用いることにより、目的性生物の収率を大幅に向上できると同時に、バルク相では得られない構造と特性をもつ生成物を得ることができることを明らかにした。

次に、TiO₂の前駆体であるtitanium tetraisopropoxide（TTIP）をACとOMCに吸着させた後に同様に熱分解したところ、バルク相での熱分解によるTiO₂の収率が5%以下であるのに対して、OMCをナノリアクターに用いた場合、熱分解温度764℃においてTiO₂の収率は60%近くにも達した。さらに、OMC中で生成したTiO₂は大きさが5～8nmの単結晶超微粒子として存在していることが明らかになった。TTIPは非常に揮発性の高い物質であるが、そのような物質を原料としても高収率でTiO₂の超超微粒子を生成できることが示された。それは、ナノリアクターを用いることによって反応原料の揮発速度よりも熱分解速度を大きくすることに成功したことによるものである。これらの結果から、提案したナノリアクターの概念の有効性を実証した。

第3章では、TiO₂超微粒子の活性炭細孔内での調製に注目して詳細な検討を加えている。TiO₂の前駆体であるTTIPを活性炭に吸着させた後に、～1000℃まで迅速に昇温熱分解して得られた生成物の、SEM、TEM、EDS、XPS、XRDによる詳細な分析と、反応前後のACの細孔構造の変化を検討することによって、5～8nmの粒子径の揃ったTiO₂単結晶超微粒子を活性炭の細孔内だけに高収率で生成させ得ることを明らかにした。

第4章では、 TiO_2 超微粒子の生成に及ぼす TiO_2 の前駆体種、メソポーラス多孔体の種類、熱分解温度、昇温速度、圧力、TTIP吸着量の影響を検討し、熱分解温度、昇温速度、圧力が重要な操作因子であることを明らかにし、それに基づいて TiO_2 粒子の収率を最大化する操作条件を明らかにした。さらに、反応速度を拡散速度よりも大きくすることが、ナノリアクターで熱分解反応を実施する場合のキーポイントであることを、ACとMCの細孔構造との関連で明らかにした。

第5章では、ナノリアクターの概念をさらに拡張して、メソ多孔体中に吸着させた種々のアルコキシド金属を水蒸気と反応・加水分解して70℃の低温での金属・酸化金属を得た後に、それを800℃で焼成することにより超微粒子の調製を試みた。その結果、高収率で TiO_2 、 V_2O_5 、 Rh_xO_y 、Ptの超微粒子の生成に成功するとともに、膜状の金属酸化物から酸化金属微粒子が生成することを明らかにし、超微粒子生成の機構に対する新たな知見をも得ている。

第6章は総括であり、得られた成果をまとめるとともに、調製された新規ナノ構造体の用途、提案したナノリアクターの今後の可能性について触れている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、活性炭、メソポーラス炭素、アルミナなどのメソ多孔体中のメソ空間にある種のナノサイズの反応器（ナノリアクター）として用いて、メソ多孔体中に固定された新規な金属、金属酸化物、炭素などの調製を試みたもので、得られた主な結果は次のとおりである。

1. 揮発性有機物を活性炭、メソポーラス炭素、アルミナに吸着させた後に、迅速に700～1000℃の反応温度まで昇温熱分解する方法によって、パルク相での熱分解では製造できないユニークな炭素と TiO_2 単結晶超微粒子を、非常に高い収率で製造することに成功した。この結果から、提案したナノリアクターの概念の有効性を実証した。

2. TiO_2 超微粒子の活性炭細孔内での調製に注目し、 TiO_2 の前駆体である titanium tetraisopropoxide (TTIP) を活性炭に吸着させた後に、500～1000℃まで迅速に昇温熱分解することによって、5～8 nmの粒子径の揃った TiO_2 単結晶超微粒子を細孔内のみに高収率で生成させ得ることを明らかにした。

3. TiO_2 超微粒子の生成に及ぼす熱分解温度、昇温速度、圧力、TTIP吸着量、メソポーラス多孔体の種類の影響を検討し、熱分解温度、昇温速度、圧力が重要な操作因子であることを明らかにし、それに基づいて TiO_2 粒子の収率を最大化する操作条件を明らかにした。

4. ナノリアクターの概念をさらに拡張して、メソ多孔体中に吸着させた種々のアルコキシド金属を水蒸気と反応・加水分解して70℃の低温での金属・酸化金属超微粒子の調製を試みた。その結果、高収率で TiO_2 、 V_2O_5 、 Rh_xO_y 、Ptの超微粒子の生成に成功するとともに、膜状の金属酸化物から酸化金属微粒子が生成することを明らかにした。

以上、本論文はナノリアクターの概念を実現する新しい方法を提案し、それによって新規な構造材料が調製できることを明らかにしたもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない、よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年8月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。