機研研課研

研

研

# 科学研究費助成事業

	平成	28	年	5	月	25	日現在
関番号: 2 4 4 0 3							
究種目: 若手研究(A)							
究期間: 2012~2015							
題番号: 2 4 6 8 6 0 9 3							
究課題名(和文)近赤外吸収測定による触媒表面に吸着した有機化合物とス	水分子。	の迅済	恵な同	時解	析法	の確	立
究課題名(英文)Simultaneous analysis of organic compounds and H20 surfaces by near infrared spectroscopy	adsort	bed o	on var	ious	ca	talys	st
究代表者 竹内 雅人(Takeuchi, Masato)							
大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授							
研究者番号:90382233							

研究成果報告書

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 8,400,000円

研究成果の概要(和文):近赤外分光法を用いることで、(i)エタノールやtert-ブタノール中で形成される水分子凝集 クラスターの水素結合状態がより密な状態にある、(ii)シリカ表面に固定化した各種の有機官能基(NH2基、COOH基、S 03H基)、表面OH基、吸着水を同時分析でき、H20分子との相互作用は、Si02-NH2<<Si02<Si02-COOH<Si02-S03Hの順に強 くなる、(iii)サイズや形状の異なるゼオライト細孔内で形成される水およびメタノール凝集クラスターの違い、(iv) ゼオライトのB酸点や表面OH基に吸着したNH3、NH4+を同時に分析できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文): Near Infrared (NIR) spectroscopy revealed that (i) H2O clusters formed in alcohol solvents (ethanol or tert- butanol) have rigid hydrogen bond networks as compared to pure liquid H2O.; (ii) Hydroxyl, various organic functional (NH2, COOH, SO3H) groups and H2O adsorbed on SiO2-based adsorbents could be simultaneously analyzed. The interaction with H2O molecules could be summarized to be SiO2-NH2 (water-repellent) << SiO2 (hydrophobic) < SiO2-COOH (hydrophilic) < SiO2-SO3H (hydrophilic).; (iii) Aggregated H2O or methanol clusters having large H-bond networks (close to liquid phase) formed within the 3D pore of Y and beta zeolites. In contrast, less H-bonded clusters (close to vapor phase) formed within the cylinder-shaped pore of ZSM-5 and MOR zeolites.; (iv) NH3 and/or NH4+ adsorbed on Si-OH or H+ sites of zeolite surfaces could be simultaneously analyzed.

研究分野:光触媒、表面分光

キーワード: 近赤外分光法 触媒表面 吸着水 アンモニア吸着 有機物吸着

1.研究開始当初の背景

固体表面の親水性・疎水性を正確に評価す ることが重要である。しかし、固体表面の親 水性・疎水性という物性には明確な定義が存 在しない。一例を挙げると、シリカ表面は親 水的と認識されるが、水分子は表面水酸基と 水素結合で弱く相互作用するのみで、表面科 学的には疎水性と解釈されるべきである。こ のように、分子レベルで評価した固体表面の 親水性・疎水性と、マクロレベルの表面物性 である表面濡れ性には大きな乖離がある。

この問題に関して、筆者は、近赤外分光法 を用いることで、酸化物表面に吸着した水分 子凝集クラスター中の水素結合状態を議論 できることを報告してきた。その中で、酸化 チタンに紫外光を照射すると水に対する濡 れ性が向上するのは(一般に、超親水化現象 として知られる)(i)光触媒作用により表面 の有機物が酸化分解される、(ii)吸着水が一 部脱離し、水分子クラスター中の水素結合ネ ットワークが減少する、この両者が同時に起 こるためであることを明らかにした。つまり、 表面濡れ性を議論するためには、固体表面と 水分子の相互作用だけでなく、水と有機分子 に対する相互作用を相補的に解明すること が重要である。

近年では、チタンインプラントと歯が強固 に接着するためには、その表面を紫外光照射 により清浄化することが重要で、血液に対す る濡れ性向上が主因であることを解明した。 また、アルツハイマー病が発症する要因とな るタンパク質を血液中から高効率に除去す るためには、有機官能基を表面に固定化する より、血液との親和性が高い吸着材を選択す る方が望ましいことを明らかにした。このよ うに、医用材料の機能性を議論するためには、 表面の有機化合物(または有機官能基)と吸 着水を同時に分析する手法を確立すること が重要である。

### 2.研究の目的

## 課題 1:水 / アルコール混合系の近赤外吸収 スペクトル測定

NIR 領域では、水の OH 基が 5300-5000 cm<sup>-1</sup>、 アルコールの OH 基が 5100-4700 cm<sup>-1</sup> に観測 される点に着目し、水/アルコール混合系の NIR スペクトルを測定し、水中で形成される アルコール分子クラスター、アルコール中で 形成される水分子クラスターを解析した。 課題 2: ゼオライト細孔内で形成される水や アルコール凝集クラスターの水素結合解析

ゼオライトの細孔内で水やアルコール分 子が十分な水素結合ネットワークを形成で きないと考えられる。また、細孔サイズだけ でなく、細孔構造の違いによっても形成され る分子クラスターの化学状態が異なると予 想される。これらの違いについて近赤外分光 法により検証する。

課題 3:吸着材や触媒表面にグラフトした 種々の有機官能基と吸着水の同時分析 酸化物やメソ多孔体の表面に有機官能基 を導入した材料が広く用いられる。これら有 機官能基と表面の吸着水を近赤外分光法に より同時分析する。この知見をもとに、吸着 材表面の親水性、疎水性を詳細に検討する。

### 3.研究の方法

### 課題 1:水/アルコール混合系の近赤外吸収 スペクトル測定

水/エタノール、水/tert-ブタノール混合系の NIR スペクトルを室温にて測定した。測定に は、日本分光の分光光度計(FT/IR-660 Plus、 V-670iRM)を用いた。NIR スペクトルは、2 枚の CaF<sub>2</sub>板の間に厚み 100 μm のテフロンシ ートをスペーサーとして挟み込み、その隙間 に液体試料を入れ、液膜法にて測定した。

## 課題 2:ゼオライト細孔内で形成される水や アルコール凝集クラスターの水素結合解析

ゼオライト試料として、4 種類のゼオライ ト(ZSM-5、MOR、Y型、β型)を用い、水、 メタノールを一定量吸着させてから、NIR ス ペクトルを拡散反射法にて測定した。測定に は、日本分光の FT-IR 分光光度計(FT/IR-660 Plus、V-670iRM)を用いた。

## 課題 3:吸着材や触媒表面にグラフトした 種々の有機官能基と吸着水の同時分析

鎖長の異なるアルキル基(C2, C8, C18)をグ ラフトしたシリカおよびセルロースについ て、NIR スペクトルを測定した。また、NH2、 COOH、SO3H 末端を有するシリカについても 同様の測定を行った。これにより、吸着材表 面に固定化した有機官能基と吸着水の同時 分析手法を確立することを目指す。

4.研究成果

# 1.水/アルコール混合系の NIR スペクトル

図1には、各種アルコールのNIRスペクト ルを示す。5000 cm<sup>-1</sup>付近に観測される吸収に 着目すると、メタノールでは4835 cm<sup>-1</sup>、炭素 数が多くなるにつれて低波数シフトした。こ



図 1 . 各種アルコールの NIR スペクトル . (a) methanol, (b) ethanol, (c) 1-propanol, (d) 2-propanol, (e) 1-butanol, (f) 2-butanol, (g) ethylene glycol, (h) glycerin の結果は、メタノール分子間の水素結合が最 も疎な状態であり、アルコール分子の炭素数 が多くなる、また多価アルコールの OH 基が 多くなるにつれて、分子間の水素結合が密に なることを示している。つまり、沸点が、 MeOH (65)、EtOH (78)、2-PrOH (82)、 1-PrOH (97)、2-BuOH (99)、1-BuOH (117)、ethylene glycol (197)、glycerin (290)の順に高くなる現象に相当する。

次に、水/エタノール混合系の NIR スペク トルを図 2 に示す。水のみでは 5186 cm<sup>-1</sup>、エ タノールのみでは 4805 cm<sup>-1</sup> にブロードな吸 収が観測された。それぞれ H<sub>2</sub>O、エタノール の(v<sub>OH</sub> + δ<sub>OH</sub>)結合音に帰属できる。EtOH の割 合が低いとき、4805 cm<sup>-1</sup>の吸収は、H<sub>2</sub>Oのブ ロードな吸収に隠れてしまうが、EtOH が 40%以上のとき、H<sub>2</sub>Oと EtOH の OH 基を判 別することができる。興味深いことに、EtOH の分率が大きくなると、H2O の吸収が 5163 cm<sup>-1</sup>に低波数シフトした。一般に、エタノ-ルは水と任意に混合するためH<sub>2</sub>OとEtOHは 分子レベルで混和すると考えられる。しかし、 H<sub>2</sub>O 分子間に EtOH が割り込む形で水素結合 ネットワークを形成すると、H<sub>2</sub>O 分子間の水 素結合は疎になり、NIR 吸収は高波数シフト するはずである。しかし、実際には、H2O/EtOH 混合系の NIR 吸収は低波数シフトし、H<sub>2</sub>O 分 子間の水素結合ネットワークは密になると いう結果が得られた。この結果は、EtOH 中 で複数個の H<sub>2</sub>O 分子がクラスターを形成し ていることを示唆している。

次に、水/tert-ブタノール混合系の NIR スペ クトルを図 3 に示す。5186 cm<sup>-1</sup>、4794 cm<sup>-1</sup>の



図 2.H<sub>2</sub>O/EtOH 混合系の NIR スペクトル.



図 3.H<sub>2</sub>O/tert-BuOH 混合系の NIR スペクトル.

吸収は、それぞれ  $H_{2}O$ 、tert-ブタノールの( $v_{OH}$ +  $\delta_{OH}$ )結合音に帰属でき、概ねの傾向は、水/ エタノール混合系の場合と同じであった。と ころが、tert-BuOH の分率が 60 %より高くな ったとき、5297 cm<sup>-1</sup> に vapor phase の  $H_{2}O$  分 子に相当する吸収が観測された。この結果は、 tert-BuOH 中で水素結合を形成していない  $H_{2}O$  が存在することを示唆している。

## 2. 有機官能基をグラフトした吸着材の NIR スペクトル

アルキル基をグラフトしたシリカ系吸着 材の NIR スペクトルを図 4 に示す。 アルキル 基のない SiO<sub>2</sub>(a)では、 $H_2O \mathcal{O}(v_{asym} + \delta)$ 結合音 が 5300 - 5000 cm<sup>-1</sup> (5274 cm<sup>-1</sup> が自由水、 5128cm<sup>-1</sup>が水素結合水)、SiO<sub>2</sub>表面の OH 基が 4700 - 4200 cm<sup>-1</sup> (4537 cm<sup>-1</sup> が孤立 OH 基、4417 cm<sup>-1</sup>が水素結合した OH 基) に観測された。 これに対し、アルキル基をグラフトした SiO<sub>2</sub>(b-d)では、吸着水にもとづく吸収が大き く減少するのに加え、表面 OH 基にもとづく 吸収も減少した。また、5800 cm<sup>-1</sup>付近の吸収 は CH<sub>3</sub>基、CH<sub>2</sub>基の 2 倍音に帰属できるが、 SiO<sub>2</sub>-C2 では CH<sub>3</sub>基と CH<sub>2</sub>基がほぼ同じ強度 で観測され、アルキル基が長くなると主に CH2基が観測された。これらの測定結果から、 (i) 元々疎水的なシリカ表面にアルキル基を 導入すると、より疎水的になり吸着水が大き く減少する、(ii) 表面 OH 基を介してアルキ ル基がグラフトされていることがわかった。

また、アルキル基をグラフトしたセルロー ス系吸着材についても同様の測定を行った。 シリカ系吸着材と異なり、親水性の高いセル ロース表面にアルキル基をグラフトしても、 吸着水は 2~3 割減少しただけであった。こ のように、吸着材表面の有機官能基と吸着水 量の相関関係について明らかにした。

次に、SiO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>末端を有するSiO<sub>2</sub>のNIR スペクトルを図 5、COOH およびSO<sub>3</sub>H 末端 を有するSiO<sub>2</sub>のNIR スペクトルを図 6 に示 す。SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>では、表面OH 基(4432 cm<sup>-1</sup>) と吸着水(5200 cm<sup>-1</sup>)が減少するのに加え、 NH<sub>2</sub>基(4953 cm<sup>-1</sup>、6519 cm<sup>-1</sup>)、CH<sub>2</sub>基(4365 cm<sup>-1</sup>、4296 cm<sup>-1</sup>、5821 cm<sup>-1</sup>、5660 cm<sup>-1</sup>)に由



図4. アルキル基をグラフトした SiO<sub>2</sub>系吸着材 の NIR スペクトル .

(a) SiO<sub>2</sub>, (b) SiO<sub>2</sub>-C2, (c) SiO<sub>2</sub>-C8, (d) SiO<sub>2</sub>-C18

来する吸収が観察できた。実際、OH 基を介 して(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> 基が導入されており、CH<sub>2</sub> 基 の疎水性が強調され吸着水がほとんど残存 していないと考えられる。

一方、COOH および SO<sub>3</sub>H 末端も(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>基 を介して導入されているにも関わらず、吸着 水に基づく吸収(5259 cm<sup>-1</sup> に自由水、5120 cm<sup>-1</sup> に水素結合水)が観測された。特に、 SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H において、水素結合水が大きく観 測されたことから、SO<sub>3</sub>H 基が H<sub>2</sub>O の強吸着 サイトとして働いていると考えられる。

これらの知見をもとに、SiO<sub>2</sub>および有機官 能基をグラフトしたSiO<sub>2</sub>の表面のの親疎水 性について考察した。SiO<sub>2</sub>表面のOH基は H<sub>2</sub>Oと弱く相互作用するため、疎水的な表面 特性を示す。この表面に(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>基をグラ フトすると、NH<sub>2</sub>基とH<sub>2</sub>Oの相互作用が弱い ことに加え、(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>基の疎水性が強調され、 撥水的な表面特性を示す。一方、酸性の官能 基であるCOOH基やSO<sub>3</sub>H基はH<sub>2</sub>Oの強吸着 サイトとして機能するため、もとのSiO<sub>2</sub>表面 よりも親水的な表面特性を示す。したがって、 H<sub>2</sub>O分子との相互作用は、SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> << SiO<sub>2</sub> < SiO<sub>2</sub>-COOH < SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>Hの順に強くなると解 釈できる。



図 5. SiO<sub>2</sub>および NH<sub>2</sub>基をグラフトした SiO<sub>2</sub>の NIR スペクトル.



図6 COOH基および SO<sub>3</sub>H基をグラフトした SiO<sub>2</sub> の NIR スペクトル.

## 3. ゼオライト細孔内で形成された H<sub>2</sub>O/メタ ノール凝集クラスターの NIR スペクトル

ゼオライト細孔は約4~8Åであるのに対し、水分子が約3Å、水素結合距離が約2Å であることを考慮すると、ゼオライトの細孔 内にはせいぜい数個の水分子しか入らない。 そこで、4 種類のゼオライト(ZSM-5、MOR、 Y型、β型)細孔内で形成される、水、メタ ノール凝集クラスターの NIR スペクトルを 測定した。

図 7 には、H/MOR (7.0 Å×6.5 Å、1 次元) H/ZSM-5 (5.6 Å×5.3 Å、3 次元)に吸着した H<sub>2</sub>OのNIR スペクトルを示す。Brönsted 酸点 に基づく吸収は、H/ZSM-5 では 4645 cm<sup>-1</sup>、 H/MOR では 4636 cm<sup>-1</sup> に観測された。また、 4550 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収は孤立 OH 基、4350 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収は水素結合 OH 基に帰属できる。 このゼオライトに H<sub>2</sub>O を少量ずつ吸着させ ると、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が比較的小さく親水的な 表面であるにも関わらず、ほとんど水素結合 をもたない H<sub>2</sub>O が 5255 cm<sup>-1</sup>に観測された。 MOR は一次元すなわちシリンダー状の細孔 をもつ。また、ZSM-5の細孔は三次元である が、シリンダー状の細孔が細い枝で連結した 構造をもつ。このシリンダー状の細孔内で、 H<sub>2</sub>O 分子は直線方向にのみ相互作用をしてい ると解釈できる。

次に、 $H/Y(7.4 Å \times 7.4 Å, 3 次元)$ ,  $H/\beta(7.6 Å \times 6.4 Å, 3 次元)$ に吸着した  $H_2O$ の NIR スペクトルを図 8 に示す。450 で前処理した H/Y、 $H/\beta(a, a')$ では、Brönsted 酸点に基づく吸収がほとんど観測されなかった。H/ZSM-5、H/MOR の場合と同様、吸着初期は 5255 cm<sup>-1</sup> にほとんど水素結合をもたない  $H_2O$  が観測 されたが、吸着量が増えるにつれて、液相の  $H_2O$ に相当するプロードな吸収が 5000 cm<sup>-1</sup>







図 8.H/Y および H/βに吸着した H<sub>2</sub>O の NIR スペクトル.

付近に観測された。Y やβゼオライトの細孔 サイズとH<sub>2</sub>O分子の大きさを考慮すると、一 つの細孔に入るH<sub>2</sub>O分子は数個にすぎない。 しかし、隣り合った細孔内のH<sub>2</sub>O分子クラス ターが互いに相互作用できるため、比較的大 きな水素結合ネットワークが形成されたと 解釈できる。

これら4種類のゼオライト(ZSM-5、MOR、 Y型、β型)に吸着したメタノールのNIRスペクトルを図9に示す。いずれも飽和吸着量のメタノールを吸着させてから測定したスペクトルを示している。H/ZSM-5とH/MORでは4945 cm<sup>-1</sup>に、H/YとH/βでは4856 cm<sup>-1</sup>にメタノール分子の( $v_{OH} + \delta_{OH}$ )結合音に基づく吸収が観測された。4945 cm<sup>-1</sup>の吸収はvapor phaseのメタノールに近いことから、シリンダー状の細孔内で水素結合をほとんどもたないメタノール分子が存在すると考えられる。一方、4856 cm<sup>-1</sup>の吸収はliquid phaseのメタノールに近く、Yやβゼオライトの比較的大きな細孔内で形成されたメタノール凝集クラスターと考えられる。

このように、近赤外分光を用いることで、 サイズや構造の異なるゼオライト細孔内で 形成された水およびメタノール凝集クラス ターの水素結合状態を明らかにすることが できた。



図 9 . 各種ゼオライト(b - e)に吸着した メタノールの NIR スペクトル . (a) MeOH (liquid phase), (b) H/Y, (c) H/β, (d) H/ZSM-5, (e) H/MOR

## 4. ゼオライトの酸点に吸着した NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>3</sub> の NIR スペクトル

ゼオライトに吸着した NH<sub>3</sub>、Brönsted 酸点 で生成した NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の同時分析を試みた。まず、 (a) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/ZSM-5 を 大 気 中 で 測 定 、 (b) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/ZSM-5 を 450 で前処理した後、H<sub>2</sub>O を 吸着させて測定、(c) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/ZSM-5 を 450 で 前処理した後、NH<sub>3</sub> を吸着させて測定した NIR スペクトルを図 10 に示す。(a)では、5200 cm<sup>-1</sup>付近に H<sub>2</sub>O、4800 cm<sup>-1</sup>付近に NH<sub>4</sub><sup>+</sup>に基 づく吸収が観測された。(b)では、450 での 前処理で NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/ZSM-5 が H<sup>+</sup>型に変換されるた



図 10.各種ゼオライトの NIR スペクトル.
 (a) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/ZSM-5 を大気中で測定,(b) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/ZSM-5 を450 で前処理した後、H<sub>2</sub>O を吸着させて測定,(c) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/ZSM-5 を450 で前処理した後、NH<sub>3</sub>を吸着させて測定

め、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の吸収が消失し、H<sub>2</sub>O の吸収のみが 5200 cm<sup>-1</sup> 付近に観測された。(c)では、H<sup>+</sup>上へ の NH<sub>3</sub> 吸着で生成した NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の吸収に加え、 NH<sub>3</sub> の吸収が 5000 と 4600 cm<sup>-1</sup> 付近に観測さ れた。このように、近赤外分光を用いること で、ゼオライトの Brönsted 酸点や表面 OH 基 に吸着した NH<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>を同時に分析すること が可能であることを明らかにした。

### 5.主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

(1) <u>M. Takeuchi</u>, T. Tsukamoto, A. Kondo, M. Matsuoka, "Investigation of NH<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbed on ZSM-5 zeolites by near and middle infrared spectroscopy", *Catalysis Science & Technology*, (2015) 5, 4587-4593. [査読あり] DOI: 10.1039/c5cy00753d

### [学会発表](計21件)

(1) <u>M. Takeuchi</u>, G. Martra, S. Coluccia, M. Anpo (Invited), "Near infrared spectroscopy for water clusters adsorbed on various oxide surfaces", The 3rd OPU-TKU International Joint-symposium, 2015 年 11 月 19 日, Osaka, Japan

(2) 塚本竜也, 松岡雅也, 竹<u>内雅人</u>, "近赤外 吸収測定による Cu 交換 ZSM-5 に吸着したア ンモニア種の解析とそれに及ぼす吸着水の 影響", 第 25 回キャラクタリゼーション講習 会, 2015 年 11 月 13 日, 名古屋工業大学(愛 知県名古屋市)

 (3) 山尾勇拓,松岡雅也,<u>竹内雅人</u>,"近赤外 分光測定によるゼオライト細孔内で形成された水およびメタノール分子クラスターの 解析",第8回触媒表面化学研究発表会,2015 年10月13日,関西大学(大阪府吹田市)
 (4) 塚本竜也,松岡雅也,<u>竹内雅人</u>,"近赤外

分光法による2価カチオン交換ZSM-5の酸性

質評価",第8回触媒表面化学研究発表会, 2015年10月13日,関西大学(大阪府吹田市) (5)塚本竜也,松岡雅也,<u>竹内雅人</u>,"Cuおよび Mn イオン交換 ZSM-5 に吸着した NH<sub>3</sub>の 近赤外吸収測定",第116回触媒討論会,2015 年9月17日,三重大学(三重県津市)

(6) 山尾勇拓, 松岡雅也, 竹<u>内雅人</u>, "ゼオラ イト細孔内で形成された水およびメタノー ル分子クラスターの近赤外分光測定", 第 116 回触媒討論会, 2015年9月17日, 三重大学(三 重県津市)

 (7) 塚本竜也,近藤篤史,松岡雅也,<u>竹内雅人</u>, "ZSM-5 ゼオライトの酸点に吸着したアンモニウムイオン,アンモニア分子の近赤外吸収 測定",第115回触媒討論会,2015年3月23日,成蹊大学(東京都武蔵野市)

(8) <u>M. Takeuchi</u> (Invited), H. Aita, T. Ogawa, M. Anpo, "Relationship between the osseointegration of titanium dental implant with bone and the surface wettability under UV light irradiation", OPU-FZU Joint International Symposium, 2014 年 12 月 5 日, Osaka, Japan

(9) <u>M. Takeuchi</u>, M. Anpo, "Investigation on the hydrogen bond networks of the  $H_2O$  clusters adsorbed on various oxide surfaces by NIR spectroscopy", The 7th International Symposium on Surface Science, 2014 年 11 月 6 日, Shimane, Japan

(10) T. Tsukamoto, A. Kondo, Y. Horiuchi, M. Matsuoka, <u>M. Takeuchi</u>, "NIR measurements of the NH<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> species adsorbed on the acid sites of zeolite surface", The 7th International Symposium on Surface Science, 2014 年 11 月 6 日, Shimane, Japan

(11) 竹内雅人(招待講演)"触媒表面に吸着した水、アンモニア分子の近赤外吸収スペクトル測定:シリカ表面は本当に親水性!?", 第 24 回キャラクタリゼーション講習会,2014年10月24日、香川大学(香川県高松市)

(12) 竹内雅人, G. Martra, S. Coluccia, 安保正 一, "近赤外吸収分光法による多孔質材料のメ ソおよびミクロ細孔内で形成される水分子 凝集クラスターの解析", 第112回触媒討論会, 2013年9月19日,秋田大学(秋田県秋田市)
(13) <u>M. Takeuchi</u>, A. Kondo, Y. Horiuchi, M. Matsuoka, "Investigation on the adsorption states of ammonium species on zeolite surface by using near-infrared spectroscopy", XIth European Congress on Catalysis, 2013年9月4日, Lyon, France

(14) <u>M. Takeuchi</u>, M. Anpo, "Investigation on the relationship between hydrophilic/hydrophobic properties and wettability of oxide surfaces by NIR spectroscopy", 16th International Conference on Near Infrared Spectroscopy, 2013 年 6 月 3 日, la Grande-Motte, France

(15) <u>M. Takeuchi</u>, G. Martra, S. Coluccia, M. Anpo, "Evaluation of the adsorption states of  $H_2O$  clusters on various oxide surfaces by NIR spectroscopy", International Symposium on

Advanced Mesostructured Catalysts and Photocatalysts, 2013 年 5 月 25 日, Osaka, Japan (16) <u>竹内雅人</u>, 近藤篤史, 堀内悠, 松岡雅也, "近赤外吸収分光法によるゼオライト表面の アンモニウム着種と水酸基同時測定", 第 111 回触媒討論会, 2013 年 3 月 25 日, 関西大学(大 阪府吹田市)

 (17) 近藤篤史,堀内悠,<u>竹内雅人</u>,松岡雅也, "ゼオライト表面の酸点に吸着した NH<sub>3</sub>種および表面水酸基の近赤外吸収の帰属",第28回近赤外フォーラム,2013年3月8日,沖縄県男女共同参画センター(沖縄県那覇市)

(18) 近藤篤史, 堀内悠, 竹内雅人, 松岡雅也, "近赤外分光法を用いた種々のゼオライト表 面における NH<sub>3</sub>吸着種の解析", 第 22 回キャ ラクタリゼーション講習会, 2012 年 10 月 12 日, 大阪大学(大阪府豊中市)

(19) 竹内雅人,山側裕昌,川口和紀,北口暢 哉,安保正一,"近赤外分光法による血中タン パク質除去用吸着材の表面にグラフトした 有機官能基と吸着水の同時解析",第110回触 媒討論会,2012年9月25日,九州大学(福岡 県福岡市)

(20) <u>M. Takeuchi</u> (Invited), G. Martra, S. Coluccia, M. Anpo, "Investigation on the hydrogen bond networks in water clusters adsorbed on oxide surfaces by using near infrared spectroscopy", OPU-KIST-ECUST Joint Symposium, 2012 年 9 月 10 日, Osaka, Japan (21) <u>M. Takeuchi</u>, G. Martra, S. Coluccia, M.Anpo, "Investigation on the mechanism for high wettable property of TiO<sub>2</sub> photocatalyst surface by NIR spectroscopy", 8th International Symposium on Advancing the Chemical Sciences, 2012 年 7 月 20 日, Toronto, Canada

〔図書〕(計1件)

(1) <u>竹内雅人</u>(分担執筆),触媒学会編,触媒 技術の動向と展望2015([3-7]キャラクタリゼ ーション近赤外分光法による触媒および吸 着材の表面分析),触媒学会編,2015,611 (71-78).

〔産業財産権〕 ○出願状況(計0件) ○取得状況(計0件)

〔その他〕 ホームページ等

6.研究組織

(1) 研究代表者

竹内 雅人 (TAKEUCHI MASATO) 大阪府立大学・工学研究科・准教授 研究者番号:90382233