

無機／無機相分離を利用したシリカナノ加工技術の開拓

大阪公立大学 大学院工学研究科 深津亜里紗・高橋雅英

Development of Silica Nanofabrication Techniques via Inorganic/Inorganic Phase Separation

Arisa Fukatsu, Masahide Takahashi

Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University

ゾル-ゲル法は、溶融急冷プロセスなどの従来法に比べて、著しく低い温度でのガラス作製を可能にする。しかし、有機残渣を除去し、構造を緻密化するためには、依然として高温での熱処理が必要である。本研究では、有機残渣の燃焼温度を低下させる銅 (Cu) 化合物の触媒効果について検討を行った。具体的には、シロキサン構造内の有機成分の分解に対する触媒としての Cu^{2+} の役割に注目した。ゾル-ゲル法によりメチルシロキサン粉末を合成し、前駆体溶液に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ などの銅イオン源を組み込むことで Cu^{2+} ドープメチルシロキサン粉末を作製した。熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) およびフーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光法により、Cu ドープ粉末中の Si-CH_3 結合は、未ドープのメチルシロキサン粉末と比較して、著しく低い温度で燃焼および分解したことが明らかになった。この発見は、これまで達成可能であった温度よりも低い温度でのシリカガラス作製を可能にし、エネルギー消費を削減する可能性を秘めている。

The sol-gel method enables glass fabrication at significantly lower temperatures than conventional methods, such as the melt-quenching processes. However, heat treatment at high temperatures is still required to remove organic residues and densify the structure. In the present work, we investigated the catalytic effect of Cu compounds on lowering the combustion temperature of organic residues, thereby facilitating the removal of organic residues at reduced temperatures. Specifically, the role of Cu^{2+} as a catalyst for the decomposition of organic groups within siloxane structures was focused on. Methylsiloxane powders were synthesized via the sol-gel method, and Cu^{2+} doped methylsiloxane powders were prepared by incorporating copper sources such as $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ or others into the precursor solution. Thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) and Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy revealed that the Si-CH_3 bonds in the Cu-doped powders underwent combustion and decomposition at significantly lower temperatures compared to those in undoped methylsiloxane powders. The present finding has the potential to enable silica glass fabrication at lower temperatures than previously achievable, thereby reducing energy consumption.

1. はじめに

シリカガラスは、優れた光学特性、熱的安定性、および化学的安定性を有しており、現代生活において不可欠な材料である。しかし、溶融法に基づく従来の製造プロセスでは、2273 K 以上の極めて高い温度が必要であり、結果として多大なエネルギー消費を引き起こす^{1,2)}。さらに、作製されたガラスの融点が高いため、溶融や再成形などの後加工が困難であり、複雑な三次元 (3D) 構造の作製を困難にしている。そのため、より低温で実用的なシリカガラスを作製するための様々なプロセスが研究されてきた。ゾル-ゲル法はそのようなアプローチの一つである。ゾル-ゲル法は溶融プロセスを必要とせず、従来法に比べてはるかに低い温度でガラスを製造できる^{3,4)}。さらに、液相を経由してゲルを様々な形状に成形できるため、後加工を必要とする溶融法に比べて、複雑な形状のガラスを容易に製造することが可能である^{3,5)}。それにもかかわらず、ゾル-ゲルシリカは依然として、残留有機物を除去し構造を緻密化するために、1000～1500 K の比較的高温の焼結プロセ

スを必要とする⁴⁾。ゾル-ゲルプロセスを用いたガラス作製において、低温焼結プロセスは極めて重要である。例えば、パーヒドロポリシラザン (PHPS) のキシレン溶液をスピコーティングし、アンモニア蒸気に曝露することで、室温において 1 kg 荷重で 9H を超える鉛筆硬度を持つシリカコーティング膜が作製された例がある⁶⁾。この硬度は、テトラエトキシシラン (TEOS) から得られたシリカゲルを 573 K で熱処理した場合に匹敵する。また、シラン材料である 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (MPTMS) とホウ酸を溶媒や触媒を用いずに約 373 K で直接反応させ、室温条件下で UV 照射を行うことで、ガラス基板との密着性に優れた有機修飾ホウケイ酸ガラス薄膜が作製されている^{7,8)}。この材料は、鉛筆硬度試験において室温で 6H、550 K での熱処理後には 10H 以上の硬度を示すことが報告されている。これらの手法は、従来法よりもはるかに低温で優れた材料を作製できることを示している。

本研究は当初、上述のホウ酸を用いた系を発展させ、「無機／無機相分離を利用したシリカナノ加工技術の開拓 (申請課題)」を目的として着手した。しかし、その材料検討の過程において、系内に特定の金属種が存在すると、シロキサン構造内の有機成分の分解挙動が劇的に変化するという興味深い現象を見出した。この発見はバルクや三次元構造体を含む汎用的なシリカガラスの低温合成プロセスに直結する、極めて重要な知見であると考えられた。

そこで本報告では、当初予定していたナノ加工技術の確立から焦点を移し、ゾル-ゲルシリカガラスの焼成温度を低下させるための、銅 (Cu) の触媒活性に関する実証結果を中心に述べる。揮発性有機化合物であるトルエンの熱分解において、従来の Pt 触媒に匹敵する触媒活性を示す $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 複合触媒に CuO を組み合わせることで、トルエンの初期熱分解温度が大幅に低下し、Pt 触媒に比べて分解活性が著しく向上したことが報告されている^{9,10)}。酢酸エチルに対しても、CuO- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 触媒は同様に、Pt 触媒よりも 100 K 以上低い温度での分解を達成している。これらの知見は、Cu 触媒によって促進される有機化合物の低温燃焼が、シロキサングルの低温焼結 (シリカガラス作製) を可能にすることを示唆している。本研究では、Cu の触媒活性を定量的に評価するため、シロキサン側鎖にメチル基 (-CH₃) が付加したメチルシロキサンをモデル化合物として用い、シロキサングル中のメチル基の熱挙動を詳細に調査した¹¹⁾。ポリジメチルシロキサン (PDMS) などのメチルシロキサンは、3D プリントの材料としても応用されている¹²⁾。メチルシロキサングル中のメチル基の燃焼温度を低下させるため、Cu²⁺源として $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を導入した。さらに、金属源による燃焼温度の変化を評価するため、 CuCl_2 や $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ などの他の金属源を添加してメチル基の燃焼温度を測定し、Al、Co、Ca などの他の金属イオン源との比較を行った。さらに、イオン状態ではなく酸化物状態の Cu の触媒効果を調べるため、酸化銅 (CuO) または酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粉末をメチルシロキサングルに混合し、メチル基の燃焼温度への影響を検討した。

本研究で報告するプロセスが確立されれば、従来のゾル-ゲルプロセスに銅イオンを添加することで、低温でシリカベースの製品を得ることが可能になる。さらに、3D プリントによって作製されたメチルシロキサンなどの有機シリカベースの三次元構造体を、低温でシリカガラスに変換することが期待される。

2. 実験方法

2.1 メチルシロキサングルおよび Cu²⁺ ドープメチルシロキサングルの作製

前駆体としてテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS) およびメチルトリエトキシシラン ($\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, MTES) を使用し、ゾル-ゲルプロセスを用いてメチルシロキサングルを合成した。ゲルのモル組成比は、TEOS/MTES/ H_2O / HNO_3 / NH_3 = 0.7/0.3/4/0.1/0.8 とした。まず、エタノール (4 mL) に超純水 (0.151 mL) および HNO_3 水溶液 (60 wt%, 0.035 mL) を加え、よく攪拌して出発溶液を調製した。次に、TEOS (0.72 mL) をエタノール (3 mL)

に溶解させ、出発溶液に滴下し、3 時間攪拌して加水分解を行った。続いて、MTES (0.28 mL) をエタノール (1 mL) に溶解させ、混合物に滴下し、さらに 3 時間攪拌して加水分解を行った。その後、 NH_3 水溶液 (28 wt%, 0.25 mL) を混合物に滴下し、室温で一晩攪拌して湿潤ゲルを形成した。得られた湿潤ゲルを 383 K で 6 時間乾燥させた。 Cu^{2+} ドープメチルシロキサンゲルは、出発溶液の調製中に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.058 g) を添加し、上記と同様のプロセスを経ることで合成した。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の量を調整することで、 $\text{Cu}:\text{Si}$ の質量比を 5:100 に設定した。得られたメチルシロキサンゲルおよび Cu^{2+} ドープメチルシロキサンゲルは、乳鉢と乳棒を用いて粉末状に粉砕した。また、金属酸化物混合メチルシロキサンゲルは、金属酸化物粉末 (CuO , Al_2O_3) とメチルシロキサンゲルを乳鉢で混合することにより調製した。

2.2 TG-DTA および FT-IR 測定・特性評価

メチルシロキサン粉末の熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) を大気条件下で実施した。分析には Thermo plus EVO (Rigaku) を使用した。試料質量は 5~10 mg とし、空気流量は 30 L/min に設定し、参照物質としてアルミナ粉末を用いた。TG-DTA の結果に基づき、電気炉 (MMF-1, AS ONE) 内で試料の熱処理を行った。熱処理は、設定温度に達した後 15 分間保持した。各温度での熱処理後、X 線回折装置 (XRD, SmartLab, Rigaku) およびフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, ALPHA, Bruker) を用いて試料の分析を行った。

3. 結果

前駆体として TEOS と MTES を用いたゾル-ゲル法によりメチルシロキサンを合成した。室温で出発溶液に TEOS、MTES、 NH_3 を滴下し、加水分解および重縮合反応を行った後、乾燥させることで、白色で半透明のキセロゲルが得られた。 Cu^{2+} ドープメチルシロキサンは、出発溶液に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を添加し、同じプロセスを経ることで合成された。その結果、青色のキセロゲルが得られた。合成された材料を乳鉢と乳棒で粉砕して粉末とし、TG-DTA 測定によって分析した。

未ドープのメチルシロキサンおよび Cu^{2+} ドープメチルシロキサンの TG-DTA 曲線を比較した (Fig. 1)。未ドープのメチルシロキサンでは、室温から 370 K にかけて、エタノールの揮発による重量減少と DTA における吸熱ピークが観察された。450~530 K の範囲では、硝酸塩の熱分解および揮発による重量減少が見られた。620 K において、シラノールの重縮合に関連する発熱反応が観察された。さらに、530 K 以降、シラノールの重縮合と部分的なメチル基の燃焼に関連する緩やかな重量減少が継続して観察され、909 K においてメチル基の燃焼に関連する明確な発熱反応が確認された。

一方、 Cu^{2+} ドープメチルシロキサンでは、エタノールの揮発や硝酸塩の熱分解・揮発による重量減少と吸熱反応は、未ドープのメチルシロキサンと同じ温度範囲で観察された。しかしながら、メチル基の燃焼に関連する DTA 曲線の発熱ピーク温度は、909 K から 789 K へと 100 K 以上低下した。後述する FT-IR の結果にも基づき、燃焼温度

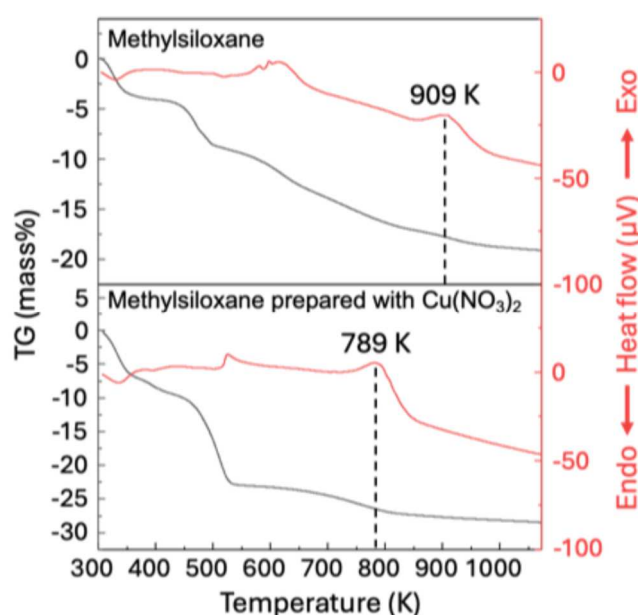


Fig. 1 TG-DTA curves of methylsiloxane and Cu^{2+} -doped methylsiloxane ($\text{Si}:\text{Cu} = 100:5$).

はメチル基の燃焼に関連する DTA 発熱反応のピークトップの温度と定義した。

TG-DTA 測定中のメチル基の燃焼に起因する重量減少は、未ドーブのメチルシロキサンで 2.96 wt%、 Cu^{2+} ドーブメチルシロキサンで 2.22 wt%であった。これらの値は、測定終了時にすべての試料が完全にガラス状の SiO_2 および Cu ドーブ SiO_2 に変換されたという仮定の下で計算された。この計算結果から、未ドーブのメチルシロキサンで 530 K から始まる約 10 wt%の緩やかな重量減少は、シラノールの重縮合とメチル基の部分的燃焼という 2 つの反応が同時に起こっているためであると考えられる。すなわち、低温域では主にシラノールの重縮合が進行し、高温域ではメチル基の燃焼が支配的となり、メチル基の完全燃焼による DTA 発熱ピークが 909 K で観察されると結論づけられる。そして、縮合と燃焼は測定温度の終了付近まで継続した。これに対し、 Cu^{2+} ドーブメチルシロキサンでは、530 K から測定終了までに 6~7%の重量減少が観察された。この重量減少は、530~700 K および 820 K 以降の緩やかな減少と、700~820 K の間の顕著な減少に分けることができる。シラノール縮合が全体の重量減少に寄与している一方で、700~820 K の間ではメチル基の燃焼が重量減少を著しく加速させていると結論づけられる。この大きな重量減少率は、789 K で観察された DTA 発熱ピークに対応している。言い換えれば、標準的なメチルシロキサンではシラノール縮合とメチル基燃焼が測定終了まで緩やかにかつ同時に進行するのに対し、 Cu^{2+} ドーブメチルシロキサンでは、メチル基燃焼が 700~820 K の温度範囲で大規模に発生する。したがって、 Cu^{2+} がメチル基の低温燃焼に大きく寄与していると結論づけることができる。

さらに、Si に対する Cu^{2+} の濃度を 0 atomic% (at%) から 15 at%まで変化させ、メチル基の燃焼温度の依存性を調査した。その結果、わずか 1 at%の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を添加するだけで、燃焼温度が約 90 K 低下することが明らかになった。 Cu 濃度をさらに増加させると、メチル基の燃焼温度は徐々に低下した。

得られた TG-DTA 曲線の解釈の妥当性を検証するため、DTA ピークの前後を含む各温度で試料を熱処理し、熱処理後の粉末の XRD および FT-IR 測定 (KBr 法) を行った。未ドーブのメチルシロキサンは大気中で 423, 523, 673, 973 K で 15 分間熱処理し、 Cu^{2+} ドーブメチルシロキサンは大気中で 473, 573, 873 K で同じ時間熱処理した。未ドーブの粉末は常に白色であったが、 Cu^{2+} ドーブ粉末は水色から暗緑色へと変化した。両試料の XRD パターンにおいて、すべての試料で 15~30°の 2θ 範囲に非晶質シリカに対応するハロー¹³⁾が観察され、熱処理前の試料では NH_4NO_3 に由来する回折ピーク¹⁴⁾が検出された。さらに、合成直後の Cu^{2+} ドーブメチルシロキサンでは、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ に由来する回折ピーク^{15,16)}が観察された。しかし、これらの回折ピークは 423 K および 473 K で消失したことから、熱処理温度の上昇に伴い、結晶質材料が揮発するか、あるいはメチルシロキサン中に溶解することが示唆された。また、10 at%および 15 at%の Cu^{2+} をドーブした試料では、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ および $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ に由来する回折ピーク¹⁷⁾が観察され、これらは 473 K まで残存した。さらに、573 K および 873 K においては CuO に由来する回折ピーク¹⁸⁾が観察された。

FT-IR スペクトル (Fig. 2) に関して、未ドーブおよび Cu^{2+} ドーブの両試料において、1385 cm^{-1} の NO_3^- の非対称伸縮振動^{16,19)}、1275 cm^{-1} の $-\text{CH}_3$ の対称変角振動²⁰⁾、833 cm^{-1} の Si-C の対称伸縮振動²⁰⁻²²⁾、1070~1085 cm^{-1} の Si-O-Si の非対称伸縮振動^{8,9,23)}、および 960 cm^{-1} の Si-OH の対称伸縮振動²⁴⁾に由来するピークが観察された。未ドーブのメチルシロキサンでは、523 K での熱処理後に NO_3^- ピークが消失し、TG-DTA において 450~530 K で見られた重量減少 (Fig. 1) が硝酸塩の分解および揮発によるものであるという解釈を裏付けている。この NO_3^- ピークの消失は、XRD で観察された結晶由来の回折ピークの消失と相関している。また、673 K での Si-OH ピークの消失は、620 K での発熱反応および 530 K 以降の初期重量減少がシラノールの重縮合によるものであることを確認す

るものである。さらに、Si-CH₃ ピークは 973 K で完全に消失したことから、909 K での発熱反応および測定終了まで続く緩やかな重量減少の後半部分が、メチル基の燃焼によるものであると裏付けられた。一方、Cu²⁺ ドープメチルシロキサンでは、NO₃⁻ ピークは 573 K で消失し、メチルシロキサンと同様の温度範囲で硝酸塩の分解が起こることが示された。しかし、Si-CH₃ ピークは 873 K で消失しており、789 K での発熱反応と急激な重量減少がメチル基の燃焼によるものであることが確認された。これらの結果から、Cu²⁺ の添加によりメチル基の燃焼温度が約 120 K 低下することが確認された。

本研究で観察されたメチル基の燃焼温度の低下が Cu(NO₃)₂ に特有の現象であるかを確認するため、他の金属塩 (CuCl₂、Co(NO₃)₂、CaCl₂、AlCl₃) を添加したメチルシロキサンでも同様の実験を行い、燃焼温度を評価した。その結果、これらすべての金属塩において、メチル基の燃焼温度は未ドープのメチルシロキサンよりも低下した。特筆すべきことに、CuCl₂ ドープメチルシロキサンでは、標準的なメチルシロキサンよりも 200 K 以上低い温度 (677 K) で燃焼が発生した。また、Co(NO₃)₂ では 816 K、CaCl₂ では 783 K、AlCl₃ では 766 K で発熱反応が起こり、これらがいずれもメチル基の燃焼に起因することが FT-IR により確認された。

さらに、金属酸化物の物理的な混合が燃焼温度を低下させるかを調べるため、酸化アルミニウム (Al₂O₃) または酸化銅 (CuO) 粉末を標準メチルシロキサンと乳鉢で混合し、評価を行った。その結果、Al₂O₃ を混合した場合の燃焼温度は 897 K であり、混合前と比べて有意な低下は見られなかった。対照的に、CuO を混合したメチルシロキサンの燃焼温度は 787 K であり、混合前より約 100 K も低下した。この結果は、Cu のメチル基燃焼に対する触媒効果が、イオンとして導入された場合だけでなく、酸化物として物理的に混合された場合にも機能することを示唆している。

4. 考察

Cu²⁺ および CuO によるメチル基の燃焼温度低下への触媒効果のメカニズムについて考察する。CuO はその優れた触媒特性により、様々な分野で広く利用されている。CuO の結晶構造には酸素空孔が含まれており、これが空気中の酸素分子を吸収し、反応性酸素種の一種であるスーパーオキシドラジカル (O₂⁻) に変換する役割を果たす²⁵⁻²⁷⁾。この O₂⁻ は非常に不安定で反応性が高いことが知られている。生成した O₂⁻ とメチル基が通常より低い温度で反応し、二酸化炭素と水に分解・変換されたと考えられる。すなわち、CuO が酸素空孔を介して O₂⁻ の生成を促進したため、メチル基の燃焼温度が低下したと推測される。

一方、Cu²⁺ ドープメチルシロキサンにおける低温燃焼については、ゲルからアニオンが分解・揮発する際に、残存する Cu²⁺ が様々な配位構造をとると考えられる。このような欠陥に似た局所構造を持つイオンの触媒作用が、メチル基の燃焼温度を低下させていると考えられる。他の金属カチオンを添加した場合の燃焼温度の低下も同様に、この欠陥様構造による触媒作用に起因すると解釈できる。特にアルミニウム (Al) については興味深

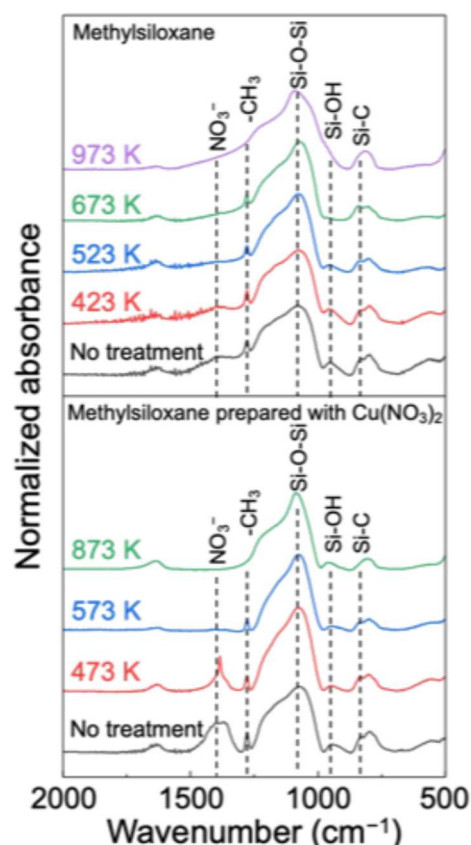


Fig. 2 FT-IR spectra of methylsiloxane and Cu²⁺-doped methylsiloxane.

い結果が得られた。 Al^{3+} イオンの添加は燃焼温度を低下させたが、 Al_2O_3 粉末の混合は効果を示さなかった。シロキサン構造中の Si が Al に置換されると、酸素と類似の四面体配位構造をとるが、この AlO_4 サイトは負の電荷を帯びることが知られている。このような局所的な欠陥構造の触媒効果²⁸⁾により、 Al^{3+} 添加時のみ燃焼温度の低下が観察されたと考えられる。つまり、添加するイオンの局所構造や電荷状態を制御することで、様々な金属元素の組み合わせにより有機材料の燃焼温度をさらに低下させることが可能となる可能性が示唆された。

5. 結論

シロキサゲルに触媒活性イオン (Cu^{2+}) を添加することにより、有機成分・残渣の燃焼温度を大幅に低下させることが可能であることが見出された。ゾル-ゲル法で作製されたこれらの触媒活性イオンを含むオルガノシロキサゲルは、燃焼温度を 200 K 以上低下させることができる。この発見により、773 K 以下という従来よりも著しく低い温度での単純な熱処理によって、有機残渣を含まないシリケート/シリカガラスを得ることができる可能性が示された。このアプローチは、ガラス製造におけるエネルギー消費を削減するだけでなく、低温プロセスを要求される新しい応用分野へのシリカガラスの適用を大きく広げるものである。

6. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。また、共に研究を推進した日本板硝子株式会社の神谷和孝氏、大阪公立大学の岡田健司准教授および大浦直伸氏に深く感謝申し上げます。

7. 参考文献

- 1) Y.H.Chen, X.Hu, T.Lin, Y.Li, and Z.Y.Ling, *Ceram. Int.*, 47, 19340-19345 (2021).
- 2) O.Yong-Taeg, S.Fujino, and K.Morinaga, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 3, 297-301 (2002).
- 3) L.P.Singh, S.K.Bhattacharyya, R.Kumar, G.Mishra, U.Sharma, G.Singh, and S.Ahalawat, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 214, 17-37 (2014).
- 4) K.Kajihara, *J. Asian Ceram. Soc.*, 1, 121-133 (2013).
- 5) G.J.Owens, R.K.Singh, F.Foroutan, M.Alqaysi, C.M.Han, C.Mahapatra, H.W.Kim, and J.C.Knowles, *Prog. Mater. Sci.*, 77, 1-79 (2016).
- 6) H.Kozuka, M.Fujita, and S.Tamoto, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 48, 148-155 (2008).
- 7) R.Ihara and M.Takahashi, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, 57, 537-541 (2010).
- 8) A.Fukatsu, A.Karim, K.Okada, and M.Takahashi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 104, 485-489 (2022).
- 9) S.Somekawa and K.Domen, *Bull. TIRI*, 5, 48-51 (2010).
- 10) S.Somekawa, L.Yulianti, A.Ishikawa, K.Takanabe, and K.Domen, *Chem. Lett.*, 39, 26-27 (2010).
- 11) N.Oura, A.Fukatsu, K.Okada, K.Kamitani, and M.Takahashi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 114, 691-698 (2025).
- 12) M.Li, L.Yue, A.C.Rajan, L.Yu, H.Sahu, S.M.Montgomery, R.Ramprasad, and H.J.Qi, *Sci. Adv.*, 9, eadi2958 (2023).
- 13) A.Cordoba, E.M.Rivera-Muñoz, R.Velázquez-Castillo, and K.Esquivel, *Nanomater.*, 13, 1699 (2023).
- 14) D.C.West, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2256-2260 (1932).
- 15) N.Guillou, M.Louër, and D.Louër, *J. Solid State Chem.*, 109, 307-314 (1994).
- 16) E.Rahmati and Z.Rafiee, *Sci. Rep.*, 13, 9517 (2023).
- 17) K.Shiota, H.Matsunaga, and A.Miyake, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 121, 281-286 (2015).
- 18) M.Ahamed, H.A.Alhadlaq, M.A.M.Khan, P.Karupiah, and N.A.Al-Dhabi, *J. Nanomater.*,

- 2014, 637858 (2014).
- 19) M.Y.Mihaylov, V.R.Zdravkova, E.Z.Ivanova, H.A.Aleksandrov, P.S.Petkov, G.N.Vayssilov, and K.I.Hadjiivanov, *J. Catal.*, 394, 245-258 (2021).
 - 20) H.Homma, T.Kuroyagi, K.Lzumi, C.L.Mirley, J.Ronzello, and S.A.Boggs, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insulation*, 6, 370-375 (1999).
 - 21) A.Darmawan, D.L.Handayani, and R.E.Saputra, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 127, 649 (2021).
 - 22) L.Liu, G.Kong, Y.Zhu, D.Lai, S.Zhang, and C.Che, *Appl. Surf. Sci.*, 598, 153694 (2022).
 - 23) C.M.Doherty, Y.Gao, B.Marmioli, H.Amenitsch, F.Lisi, L.Malfatti, K.Okada, M.Takahashi, A.Hill, P.Innocenzi, and P.Falcaro, *J. Mater. Chem.*, 22, 16191-16195 (2012).
 - 24) G.Shi, Q.Wang, T.Sun, and X.Yan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 137, 49096 (2020).
 - 25) M.Huang, W.Xiang, C.Wang, T.Zhou, J.Mao, X.Wu, F.Zhang, D.Li, and X.Lu, *Chin. Chem. Lett.*, 31, 2769-2773 (2020).
 - 26) M.Huang, Y.Han, W.Xiang, C.Wang, J.Mao, T.Zhou, X.Wu, and H.Q.Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, 29964-29973 (2022).
 - 27) S.Sun, C.Li, D.Zhang, and Y.Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 333, 229-234 (2015).
 - 28) M.W.C.Robinson, A.M.Davies, I.Mabbett, D.C.Apperley, S.H.Taylor, and A.E.Graham, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 314, 10-14 (2009).