

称号及び氏名	博士（工学） 岡田 健司
学位授与の日付	2014年9月25日
論文名	「 Surface Functionalities Derived from 1-Dimensional Metal Hydroxide Nanomaterials (1次元水酸化物ナノ材料を基盤とした表面機能性の創出)」
論文審査委員	主査 高橋 雅英 副査 中平 敦 副査 辰巳砂 昌弘

論文要旨

近年の産業技術の発展に、ナノ材料は大きな役割を担っている。ナノメートルスケールの構造を持つ材料は高比表面積を有し、量子効果の発現など、従来のバルク材料とは異なる物性を示すため、電子デバイス、医療など様々な分野への利用が進んでいる。また、水と油の分離やセシウムイオンの吸着、 CO_2 の固定化などの環境問題解決に対しても、ナノ材料の利用による効率向上が期待される。ナノチューブやナノロッドに代表される1次元ナノ材料は、大きな構造異方性により、物理的・化学的性質に異方性が生じるといった特性も兼ね備えている。そのため、センシング、光学・電子デバイスなど様々な分野での利用が進んでいる。これら応用では、1次元ナノ材料を所望の場所にのみ成長・配置する空間選択的構造形成、および、異方性ナノ構造の配向性制御が物性に大きな影響を及ぼす。しかし、空間選択性、配向性の精密な制御には、基礎化学の高度な理解に加えて、材料プロセッシングに関する専門知識が必要なため、難易度が高く実現が困難とされている研究課題の一つであり、空間選択性、配向性制御がもたらす機能性向上、材料物性精密制御、新規機能性開拓に関する研究が乏しいのが現状である。本研究では、1次元ナノ材料の空間選択性、配向性を制御し、それによってもたらされる機能性向上、新規応用の開拓を目的とした。1次元ナノ材料の空間選択性、配向性の制御は、環境、電子・光学、生体など様々な分野での応用展開において根幹をなすものであり、今後様々な分野での機能性材料あるいはデバイスの創出に大きな波及効果をもたらすことが期待できる。

本研究では、種々の1次元ナノ材料の中でも水酸化物で構成された1次元ナノ水酸化物(ナノチューブ、ナノロッドなど)に注目する。1次元水酸化物ナノ材料は、水酸化物シートが、シート間に電荷補償イオンを取り込んだ構造をしているため、半導体、光触媒活性などの酸化物由来の物性に加えて、異方的なイオン交換特性を示すなど多彩な特性を有している。熱処理により、酸化物などに変換できるなど、構造制御の自由度も高い。また、水酸化物は規則的に位置した水酸基を有し、酸化物と比べて低い格子エンタルピーを有しているため、他の機能性材料を形成するための足場としての利用が期

待される。このような特性を有する **1** 次元水酸化物ナノ材料の空間選択的形成、および、配向性制御により、光・電子特性や界面機能性等を利用したデバイスの高効率化や、新規応用の開拓が期待される。

そこで本研究では、**1** 次元水酸化物ナノ材料の空間選択性、および、配向性制御を第 **1** の研究目的とし、得られた構造を利用することで、機能性の創出を行った。第 **1** 章では、合成過程の反応場に着眼し、**1** 次元水酸化物ナノチューブの空間選択的制御および、配向性制御を行った。得られた特異な構造を利用することで、優れたイオン吸着体の形成および、機能性界面創出を行った。第 **2** 章では、構造制御が成された **1** 次元水酸化物ナノ材料を足場として用いることで、金属-有機構造体の空間選択的形成および配向形成を行い、機能性創出を行った。

第 **1** 章では、**1** 次元ナノ材料の一つであるチタン酸ナノチューブ(**TNT**)の空間選択性、配向性制御を行うことで、機能性創出に至った。**TNT** は異方的な電子・光学特性に加えて優れたイオン吸着特性、可逆的な水の吸着挙動を示すなど興味深い材料である。一般的に **TNT** は粉末状の酸化チタンの水熱処理により、溶液内全体を反応場とした均一核生成により合成される。しかし、この方法では、空間選択性、配向性が無い粉末形状の **TNT** が得られる。空間選択性、配向性に反応場が大きな役割を果たしていると考え、反応場の制御が **TNT** の成長、 μm スケールの構造、配向性に及ぼす影響に着目した。

第 **1** 章第 **1** 節では、数マイクロメートルの局所空間での **TNT** の形成、成長に関する研究を行った。出発原料に数マイクロメートルの溝を有する **TiO₂** 薄膜を用い、膜表面と溝内での **TNT** の比較を行った。研究の結果、溝内での **TNT** は膜表面の **TNT** と比べ、約 **2.6** 倍長く、高い配向性を有することが明らかになった。数マイクロメートルの溝内では、**TNT** を形成するチタン源の局所濃度が高くなり、配向性が高く、アスペクト比の高い **TNT** が得られたと考察した。この結果を基に、反応場の制御を行うことで様々な構造を有する **TNT** の形成を行い、以降の節に示す機能性創出を達成した。

第 **1** 章第 **2** 節では、第 **1** 章第 **1** 節で得られた局所空間での **TNT** の成長が促進される結果を基に、原料酸化チタンの濃度を増加させ、原料酸化チタン間に生じる局所反応場を利用することで、**TNT** の成長に伴う絡み合いを誘発し、 μm スケールの細孔を有する **TNT** バルク体(**cm** スケール)を作製した。**TNT** は酸触媒や、セシウムイオン吸着、水素貯蔵などに有望な材料であるが、ハンドリングや、回収プロセスの観点から、バルク体での形成が求められていた。本研究では、合成溶液内に多くの局所反応場を導入することで、反応系全体での **TNT** の絡み合いによる骨格の形成を実現し、バルク体の形成に至った。バルク体形成過程で、反応場にゆらぎが生じ、空間的に **TNT** が密に絡み合っている部分と、疎な部分が生じた。その結果、**TNT** が密な部分がバルク体の骨格となり、疎な部分は、マクロ孔となることを見いだした。**TNT** バルク体を溶液に浸漬させると、連続的なマクロ孔が液体流路として働くため、バルク内部に至るまで溶液の拡散が可能となる。イオン吸着実験の結果、密に詰まった **TNT** バルク体よりも優れたイオン吸着特性を示した。得られた **TNT** バルク体はハンドリングの容易さと優れたイオン吸着特性を有しているため、セシウムイオンの吸着材として大いに期待されることを見いだした。

第 **1** 章第 **3** 節では、酸化チタン薄膜表面近傍に反応場を空間的に制限し、膜表面での不均一核生成を誘起することで、ブラシのように基板表面に垂直に配向した **TNT**(**TNT** ブラシ)の形成を実現した。水酸化ナトリウムによる水熱処理に高い溶解度を示す、ゾル-ゲル法で合成した非晶質酸化チタ

ン薄膜を前駆体として使用し、マイルドな条件での水熱処理により不均一核生成を誘発した。TNT は一般的に、互いに絡み合った粒子を形成し、配向性を持たない粉末として得られていたため、主に吸着材や水素、Li 吸着材料として着目されてきたが、基板に垂直に配向した TNT は、基板全面で高い構造異方性を有するため、TNT の 1 次元性を利用した新規応用展開が期待される。本研究では、機能性表面への応用の一つとして、得られた TNT ブラシに撥水性シランカップリング剤をグラフトすることにより吸着性超撥水表面が得られる事を見いだした。撥水処理した TNT ブラシは接触角が約 152° の超撥水性を示すのにも関わらず、水に対する強い吸着性を示し、滴下した $8\ \mu\text{L}$ の水滴は基板を 180° 傾けた状態でも落下しない。TNT の表面に吸着している多数の吸着水分子の存在により、液滴の吸着性が発現していることを見いだした。

第 1 章第 4 節では、第 1 章 3 節で得られた超撥水膜の吸着性が TNT の表面状態により制御できることを見いだした。可逆的な吸着性を示す超撥水表面は、水を弾く表面を持ちながら液滴のキャッチ/リリースを繰り返す事が出来るため、水と油の分離表面や、微小の水滴を輸送する基板として製薬、生化学での微量合成などへの利用が期待されている。このような機能性界面創出のために、TNT ブラシの利用を試みた。撥水処理した TNT ブラシ表面に吸着している吸着水が液滴の吸着性を生じている。TNT に吸着した吸着水は、 80°C で脱離するため、 80°C 以上で脱水した状態と、大気中で水和した状態で異なる吸着特性を示すことを見いだし(脱水時：低吸着力、水和時：高吸着力)、可逆的な吸着性を示す超撥水膜を実現した。

第 2 章では、空間選択性、配向性が制御された 1 次元ナノ材料を足場として用い機能性材料である金属-有機構造体(MOF)を形成することで、センシングや CO_2 の固定化へ向けた材料創出を行った。高機能多孔質材料である MOF はセンシング、電子、光学デバイス、 CO_2 の固定化など様々な分野での利用が期待されている材料である。このような応用のためには MOF を所望の場所にのみ成長・配置するポジショニングが求められている。

第 2 章第 1 節では、第 1 章の TNT の空間選択性、配向性制御の研究で得られた知見、経験を基に、空間選択性、配向性が制御された水酸化銅ナノチューブを形成し、足場として用いることで、機能性材料である MOF のポジショニングを行った。足場としての 1 次元ナノ材料の使用は、nm スケールでの精密なポジショニングが期待される。初めに、化学的手法を用い、銅基板上に垂直配向水酸化銅ナノチューブブラシを形成した。得られた水酸化銅ナノチューブブラシを足場として MOF を形成することで、銅基板上への MOF の固定化、MOF のパターンニングが可能になり、固体触媒としての利用が可能となることを見いだした。

第 2 章第 2 節では、基板上で 1 軸方向に配向した水酸化銅ナノワイヤーを足場として用いることで、MOF のヘテロエピタキシャル成長を実現した結果を報告する。MOF の配向性制御はデバイス特性に多大な影響を及ぼすため、多くの研究が成されたが、成功に至っていない非常に難題な課題である。水酸化銅ナノワイヤー結晶表面では、規則正しく水酸基が存在している。本研究では、この規則正しい水酸基を足場として MOF を形成することで MOF 配向制御に世界に先駆けて成功した。足場として用いる水酸化銅は基板全面で配向成長させているため、エピタキシャル成長した MOF も基板全面で配向している。MOF の細孔に色素を導入することで、偏光性を有する蛍光特性を示すことを見いだした。

Summary では、本論文の結論として本研究の成果を総括した。

審査結果の要旨

1次元ナノ材料は、異方的な化学・物理的物性を示すことが知られている。そのため配向性、空間選択制御の制御は、環境、電子・光学、生体など様々な分野での応用展開において根幹をなすものであり、今後様々な分野での進展に大きな鍵を握っている重要な研究課題である。本論文は、液相プロセスを用いて、1次元水酸化ナノ材料の配向性、空間選択制御の制御、機能性創出を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 前駆体として μm スケールの局所空間有する薄膜を用いることにより、局所空間での1次元水酸化ナノ材料の成長を調べた。その結果、局所空間では、成長が促進されることを示した。
- (2) 原料酸化チタン間に局所反応場を生じさせ、チタン酸ナノチューブ(TNT)の成長による絡み合いを誘起することで、TNTのバルク体の形成を行った。その結果、 μm スケールの細孔を有するバルク体形成に至った。得られたバルク体内部に生じる連続的なマクロ孔により、密なTNTバルク体よりも優れたイオン吸着特性を示した。TNTバルク体は、セシウムイオンの吸着材として大いに期待されることを見いだした。
- (3) 前駆体にゾル-ゲル法で合成したアモルファス酸化チタン薄膜を用い、膜表面近傍での不均一核形成を誘起することで、前駆体薄膜表面に垂直方向に配向したTNTの形成を行った。得られた膜は、基板全面で強い構造異方性を有しており、機能性界面に創出を試みた。その結果、可逆的な吸着性を示す超撥水膜を実現した。
- (4) 配向性、空間選択制御が制御された1次元水酸化ナノ材料を高機能多孔質材料である金属-有機構造体(MOF)の足場として用いることで、機能性材料のポジショニングおよび配向性制御を行った。その結果、MOF被覆水酸化銅ナノチューブが固体触媒としての高効率に利用できることを示した。また、格子整合をとることにより、水酸化銅/MOFヘテロエピタキシャル成長を実証した。配向性MOF薄膜の細孔に色素を導入することで、偏光蛍光特性を示すことを見いだした。

以上の研究成果は、異方性ナノ材料の構造および配向の精密な制御により、機能性の増幅や新機能性の創出を実現できることを示している。マテリアル工学の立場から有益な結果を提供するものであり、基礎科学だけではなく、産業応用上も重要である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。