

称号及び氏名	博士（工学） 寄能 大佑
学位授与の日付	2022年3月31日
論文名	「溶液プロセスを用いた水酸基の活性制御による無機機能性材料の構造制御と機能開拓」
論文審査委員	主査 高橋 雅英 副査 森 茂生 副査 山田 幾也 副査 徳留 靖明

論文要旨

無機材料は現代の生活において欠かすことができないものであり、その機能をより高めることが求められている。近年は、無機材料のナノ粒子化やナノシート化をおこなうことでの機能の向上や改善が達成されている。さらには、これらナノ材料をビルディングブロックとして利用した多孔構造の形成や人工格子の構築なども検討されている。無機材料の原子・分子レベルの構造、ナノ・マクロ形状、ならびにバルク形態を自在に制御し、その構造と特性との相関を解明することができれば、効率的な材料機能の開拓と新しい高機能材料の創製が期待できる。しかしながら、無機材料合成においては、出発原料や構成元素によって反応性が異なることも多く、任意の組成、構造、形状の無機材料を得るための合成条件や反応プロセスに関しては未解明な部分が多い。ここで、無機材料合成における反応性を制御するためのファクターとして、物質中の水酸基に着目した。水酸基は金属水酸化物/酸化物の合成過程において過渡的あるいは生成物の構成成分として出現し、反応に関与するため、その反応性を制御することができれば得られる材料の組成、微細構造、マクロ形状を制御できる。さらに、水酸基の多寡は得られる材料の化学的反応性、吸着特性、光学特性等にも影響を与える。そのため、反応過程の水酸基の活性を能動的に利用する手法を見出すことができれば、無機材料の精密で階層的な材料設計の実現が期待できる。本研究では、水酸基の活性がその反応性を支配する合成プロセスとして、溶液プロセスの一種であるゾルーゲル法の利用を検討した。ゾルーゲル法とは金属アルコキシド/金属塩を出発材料として、加水分解により生成する水酸基の重縮合を経て、金属水酸化物/酸化物を合成するプロセスである。出発原料を均一に反応させることができるため高収率で材料合成が可能であるだけでなく、比較的低温で反応が進行するため有機-無機ハイブリッド材料への展開も可能である。様々な材

料系に対して反応条件の探索や反応過程の追跡を行い無機材料における水酸基の活性の変化を調査することで、水酸基の活性制御に基づいた反応プロセス構築および材料設計のための基礎的な知見を得ることを目的とした。

第1章では、溶液中での水酸基を介した金属イオンの架橋反応の速度を制御することで、金属水酸化物の1種である層状複水酸化物(LDH)のナノ粒子合成に取り組んだ。LDHはカチオン性の金属水酸化物シート層とその層間アニオンからなり、その組み合わせは多岐にわたる。構成元素およびアニオンの選択によって触媒特性、電気化学特性、磁気特性、光学特性の制御が可能であり、様々な応用が検討されている。LDHはエポキシドの開環反応を利用することで、溶液を室温下で均一かつ急速なアルカリ化反応によって高過飽和な状態を実現し、シングルナノメートルスケールのLDH結晶の形成を促すことが報告されている。本研究ではさらに金属ヒドロキソ錯体の反応性の制御およびLDH粒子の分散性の制御を目的として系内にアセチルアセトンを追加することで、結晶成長プロセスおよび凝集の制御手法を見出し、シングルナノメートルスケールでありながら水やアルコールなどの溶媒に高い分散性を併せ持つLDHナノ粒子を高収率に合成することに成功した。このLDHナノ粒子は既存のLDH粒子と比較し、水溶媒中での色素還元反応において高い触媒活性を有しており、LDHナノ粒子が水系反応における新たな触媒として高いポテンシャルを有していることを見出した。さらに作製したLDHナノ粒子を透析によって多量の水に暴露することで溶解-再析出反応が進行し、ナノ粒子のサイズ、モルフォロジーを精密に制御したコロイド溶液を作製する手法を見出した。LDHナノ粒子は面内方向のサイズが大きくなるにしたがって、基板に製膜した際に配向性が向上することを発見した。

第2章では、水酸化物イオンを複数の化学反応を並行して誘起するために相乗的に活用し、溶液プロセスを用いて金属-グラファイト複合材料の合成を試みた。グラファイトはレゾルシノールとホルムアルデヒドを反応させた前駆体ゲルを不活性雰囲気下で熱処理することで合成可能なことが知られている。またヘキサメチレンテトラミンは加水分解することでアンモニアとホルムアルデヒドが形成し、系内のpHを均一に上昇させることができるため、金属水酸化物合成のアルカリ化剤として用いられている。本研究ではこれらの反応を組み合わせることで、レゾルシノール-ホルムアルデヒドゲルの形成と金属水酸化物の形成を同時に行い、これを水素雰囲気下で熱処理することで金属-グラファイト複合材料の合成を行った。熱処理後、レゾルシノール-ホルムアルデヒドゲルは低結晶性グラファイトに、金属水酸化物は還元されて金属へと変化し、グラファイト相に金属粒子が分散した材料を合成することに成功した。またこの複合材料を大気下で熱処理するとグラファイトを残存させたまま金属を酸化させて、金属酸化物-グラファイト複合材料に転換できることも明らかにした。

第3章では、水酸基による材料物性の制御を目的としてシロキサンオリゴマー中の水酸基量の制御と物性についての相関を調査した。シロキサンはケイ素と酸素からなるシロキサン結合を主鎖とし、主鎖中あるいは側鎖に多様な有機官能基を導入した高分子材料である。シロキサンは一般的にゾルーゲル法によって合成されているが、ゾルーゲル法は精密な反応制御が難しく、得られるポリマーの構造もランダムに反応したものになるため、精密な分子構造制御の実現は難しい。精密な分子構造制御に向けて、本研究では反応中間体であるシロキサンオリゴマーに着目した。本章では水酸基を多量に保持したフェニルトリメトキシシラン($\text{PhSi}(\text{OMe})_3$)と、ジメチルジメトキシシラン($\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$)の2種のアルコキシドからなる2成分系シロキサンオリゴマーの合成を行い、熱処理、重溶媒とのプロトン交換、塩化シランとのキャッピング反応を通じて、水酸基の熱安定性および化学的反応性の評価を行った。2成分系でのゾルーゲル反応における加水分解・重縮

合反応過程の追跡および詳細な構造解析を経て、得られたシロキサンオリゴマーは2種のアルコキシドが均一に反応した共重合体を形成していることを示した。次に水酸基の熱安定性と反応性の評価を行った。作製したシロキサンオリゴマーに熱処理を施し、自己縮合した水酸基の割合を調査することで水酸基の熱安定性に対する水酸基周囲の官能基の影響を評価した。次に重溶媒を用いてプロトン交換の様子をin situで追跡することで水酸基のアクセシビリティを評価した。水酸基は塩化シランと反応し、塩化水素を副生成物としてシロキサン結合を形成することが知られている。塩化シランとシロキサンオリゴマーを反応させ、NMRを用いて反応挙動を追跡することで、オリゴマー中のシラノール基の反応性の差を評価した。これらの実験結果から、シラノール基の熱安定性と周囲の立体障害を制御することで、シロキサンネットワークの架橋密度の制御および選択的な官能基修飾が実現可能であることを示した。

第4章では、材料表面への水酸基の導入をトリガーとしたナノ/マクロ構造の形成と制御に着目し、ポリジメチルシロキサン(PDMS)の表面でのしわ構造の形成と利用を行った。PDMS表面は撥アルコール性であるがUV/O₃処理等により表面を酸化させると親アルコール性になる。さらにこの表面酸化層はアルコール等の溶媒に応答して膨潤し、乾燥により収縮する。このとき上部の酸化層と下部のPDMS層の膨潤率に差が生じることで、表面が褶曲したしわ構造が形成する。このしわ構造の形成による等方的な歪みを利用することで、PDMS上に堆積させたナノ材料の変形を試みた。褶曲構造形成のモデル材料として、1次元ナノ材料としてAgナノワイヤ(AgNWs)を用いた。PDMSに対するUVオゾン処理時間による表面酸化層の膨潤率の制御を行うことでAgNWsの変形制御を試みた。AgNWsはしわ構造によって波状に変形し、この形状の周期・振幅はPDMS表面酸化層の膨潤率によって制御が可能であることを見出した。また2次元のモデル材料としてMoS₂ナノシートを利用した。MoS₂ナノシートでも褶曲構造が局所的に得られたが、これはしわ構造の形成による影響よりも溶媒蒸発時の毛管力による影響が大きいことが明らかになった。しわ構造の形成による歪みを利用して褶曲構造を形成するためには、変形させるナノ材料と基板の密着性が重要であると考えられる。2次元ナノ材料を1次元ナノ材料と同様にしわ構造によって褶曲させるには、表面の水酸基の密度等からしわ構造の形成メカニズムを分子構造レベルで詳細に解明し任意のしわ構造を作製する手法の開発や、密着性向上のために表面水酸基を足場として官能基導入を行うことが重要であると考えられる。

第5章では、本研究を総括し、各章で得られた成果のまとめと今後の展望を論述している。水酸基の活性制御を軸に溶液プロセスによって材料合成を行うことで、無機材料の構造制御と物性の発現に関する基礎的な知見を得た。今後の展望として、各章の知見を基に、水酸基の量や活性を制御した精密な材料設計プロセスの実現や材料の構造と物性の相関の解明が期待される。

審査結果の要旨

無機材料を溶液プロセスで合成した際に水酸基が形成することが知られている。水酸基は、酸化物形成の足がかりとなるだけでなく、誘電性など多くの物性に影響するにも関わらず、これまで反応制御が困難なことから、合成の再現性がとれない原因になるなどネガティブな官能基として捉えられてきた。そのため水酸基の活性を調査することは、材料の構造や物性制御において重要な役割を果たし、今後の材料設計の進展に大きな影響を与える研究課題である。本論文は、液相

プロセスを用いて、無機材料中の水酸基の活性の制御、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) 金属塩を前駆体とした溶液に反応制御剤としてアセチルアセトンを用い、酸化プロピレンを用いてpH上昇させることで、シングルナノメートルスケールの層状複水酸化物ナノ粒子を合成した。またこの粒子は水を溶媒とした反応系で高い触媒活性を有していた。

(2) レゾルシノールと金属塩の加水分解、重縮合反応を同時に進行させ、形成した試料を熱処理することで、金属-グラファイト複合材料の合成を行った。得られた複合材料を大気下で熱処理することで、金属酸化物-グラファイト複合材料へと変換可能であり、将来的にはキャパシタ材料としての応用が期待できる。

(3) シリコンアルコキシドをゾル-ゲル法で反応させ、反応溶液を分液することで、水酸基を多量に有するシロキサンオリゴマーを合成した。合成したシロキサンオリゴマー中の水酸基は周囲の立体障害によって熱安定性や化学的反応性が大きく変化することを見出した。

(4) シロキサン基板の表面処理によって水酸基を導入し、これによって溶媒応答性の表面しわ構造が形成する現象を利用して、無機ナノ材料の変形を試みた。1次元ナノ材料である銀ナノワイヤは基板の応力を受けて波状に規則的に変形したが、2次元ナノ材料である硫化モリブデンナノシートでは不規則な褶曲に留まった。以上の結果から基板とナノ材料の密着性が変形には重要であることを見出した。

以上の研究成果は、無機材料の水酸基の活性制御により、材料の形状・構造の制御や新機能性の開拓の実現が可能であることを示している。これは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、応用の両面で重要である。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。