

称号及び氏名 博士（工学） 樽谷 直紀

学位授与の日付 平成 29 年 3 月 24 日

論文名 「Synthesis and Structuration of Single-Nanometer Sized Layered Metal Hydroxides by Epoxide-Mediated Alkalinization
(エポキシド開環誘起アルカリ化プロセスによる層状金属水酸化物ナノ結晶の合成と構造体化)」

論文審査委員 主査 高橋 雅英
副査 中平 敦
副査 金野 泰幸
副査 徳留 靖明

論文要旨

結晶構造あるいは材料の次元性は、物質の特性を決定する重要なパラメーターの一つである。3次元層状物質は2次元物質が積層した構造であり、それらを剥離することで2次元物質へ低次元化することができ、機能増幅や特性制御が期待されることから注目が集まっている。材料科学の観点から考えると、2次元物質はナノシートやナノプレートといった2次元ナノ材料であり、このような2次元ナノ材料は、さらなるサイズ抑制によって1次元あるいは0次元ナノ材料への展開が可能であり、より高い特性の発現が期待される。

層状構造を有する物質はグラファイトや金属硫化物をはじめとし、様々な有機、無機、あるいは有機-無機ハイブリッド成分から構成されるが、中でも層状金属水酸化物 (LMH) はアニオン性分子を層間に取り込むことが出来る唯一の層状物質である。LMHは、水酸化物シート層を構成する金属カチオン、層間アニオンを様々に組み合わせることで、電気化学特性や磁気特性、光学特性、触媒特性の制御が可能であり、広く応用が検討されている化合物である。LMHは面外方向 (積層方向)、面内方向のそれぞれが異なる物性を示すことが報告されており、両方向のナノサイズ化とその精密な制御による機能性の増幅が求められる。さらに、ナノサイズのLMH結晶を用いることで、それ自体をナノスケールの構成ユニット (Nano Building Block: NBB) としたメソ・マクロスケールの構造設計が可能となり、応用に向けた材料開発が期待される。以上のように、高い機能性の発現を目指したLMHのナノサイズ化および階層的構造を持つ材料設計が求められている。

これまでに特性向上を目的とし、様々な手法でLMHのナノサイズ化が試みられてきた。面外方向は静電引力や水素結合といった比較的弱い結合でつながっているため、層同士を剥離させナノサイズ化させることが可能である。一方で面内方向は化学結合で強く連結しているために、ナノサイズ化を実現するためには結晶形成過程を制御する必要がある。LMHは、溶液中でアルカリ化 (pH上昇) に伴う金属カチオンの加水分解・縮合反応を経て形成されるが、構成元素である2価・3価金属カチオンの加水分解・重縮合反応の速度は大きく、制御が困難なためにLMHは数百nmを超える板状結晶として得られてきた。以上のように従来の手法では、LMHのナノサイズ化による1次元あるいは0次元ナノ材料化は実現されておらず、LMHをNBBとして用いた階層的構造を有する材料の作製はなされてい

ない。

従来、LMHの作製に用いられてきた塩基性試薬の添加あるいは尿素の加水分解では、それぞれ不均一反応あるいは高温プロセスであるためにLMHの過飽和度が低く保たれ、結晶形成過程の制御に至っていなかった。本研究では、エポキシドの開環反応を利用して溶液のアルカリ化速度を制御することでシングルnmスケールのLMHナノ結晶形成を促し、結晶の成長および凝集を速度論的に制御することで、メソ・マクロスケールの階層構造を有する材料の合成を目指した。エポキシドの開環反応を利用したアルカリ化は均一かつ室温反応であり、数分で進行することから、従来法では得られない高い過飽和度の誘起が可能である。高過飽和状態の溶液中で多量の核生成を促し、結晶形成を化学的に抑制しナノサイズ化を達成した。このナノ結晶形成過程に、相分離プロセスや蒸発誘起自己組織化プロセスを組み合わせることで、ナノ結晶をNBBとした階層的構造を有するLMH材料の作製を行った。

第1章では、LMHの結晶化・凝集過程を制御することで μm スケール、nmスケールそれぞれに連続した細孔構造を有する階層的多孔性モノリス型LMH材料の作製を行った。細孔構造が導入されたモノリス型のLMHは、ハンドリングの容易さおよび多量の化学的活性点などの利点を有し、高活性な吸着剤としての利用が期待される。本章では、エポキシドの開環反応を利用したアルカリ化プロセスによってナノ結晶化を実現し、さらに相分離を組み合わせることで階層的細孔構造を有するLMHモノリス体を作製した。 μm スケールのマクロ細孔は相分離由来の構造である一方で、nmスケールのメソ細孔は粒子間隙として導入されていることを明らかにした。蛍光分子をモデル吸着質とした実験において、階層的多孔構造の導入は吸着特性を高めることを見いだした。

第2章では、階層的細孔構造を有するLMHモノリス体中のマクロ細孔、メソ細孔のサイズ制御に取り組んだ。前述のようにマクロ細孔は相分離現象を利用して、メソ細孔は粒子間隙として得られる。したがって相分離傾向を調整し、あるいは後処理によって粒子成長を促進することで、それぞれの細孔の独立したサイズ制御を目指した。系統的に試料作製条件を検討した結果、マクロ細孔サイズ、メソ細孔サイズの独立制御が実現された。また、構造特性と吸着特性の相関を調査し、マクロ細孔・メソ細孔サイズがそれぞれ吸着速度・容量に大きな影響を与えることを明らかにした。

第3章では、LMHをタンパク質の固定化剤として活用することを想定し、階層的多孔構造を有するLMH材料に導入されるメソ細孔径のサイズ排他効果の検証を行った。材料の合成は前章までと同様に行ったが、作製スキームの乾燥段階において乾燥温度の調整あるいは超臨界乾燥法を用いることで材料の収縮過程を制御し、粒子間隙であるメソ細孔のサイズを12–50 nmの範囲で調節した。タンパク質（モデル分子：ウシ血清アルブミン）の吸着挙動の詳細な解析の結果、20 nmを閾値としてより小さなメソ細孔ではサイズ排他的な効果が生まれタンパク質が拡散せず、アクセス可能な吸着サイト数が減少することが明らかとなり、効果的なタンパク質固定化剤の設計指針の確立に重要な知見を得た。

第4章では、階層的細孔構造を有するモノリス体中のLMH結晶に由来するマイクロケージの精密制御を行った。有害オキシアニオンはLMHへ吸着する際に、マイクロケージ長に非常に敏感であり、効率的なアニオン除去のためには μm のオーダーでの制御が求められる。本章では、LMHの構成金属元素を置換することで、階層的細孔構造を保持した上でのマイクロケージの制御を行った。系統的に作製条件を検討することで、5種類の化学組成の異なる階層的多孔性LMHモノリス体の合成に至り、マイクロケージ長を μm のスケールで精密に制御することが可能となった。有害オキシアニオンのモデル分子として CrO_4^{2-} を用いた吸着実験では、マイクロケージ長がオキシアニオンのサイズに近づくほど吸着容量が増大することを見出した。一方で、複数種のオキシアニオンを共存させた場合、サイズ差のみならずLMHとの化学的な親和性が吸着容量に影響を及ぼすことを明らかにした。

第5章では、エポキシドを介したアルカリ化プロセスをより高度に制御し、2 nm程度の微細なLMH結晶の作製、さらにそれらをNBBとして用いた規則配列したメソポーラス構造を有するLMH薄膜の作製に取り組んだ。アルカリ化プロセスの制御に向け、前駆体溶液にカルボン酸を添加した。カルボン酸は金属カチオンに配位し、形成結晶のサイズが小さく抑えるとともに、凝集速度を著しく遅延させることを見いだした。またカルボン酸はLMHの結晶表面と層間の両方に存在し、結晶の化学的性質を変化させることを明らかにした。以上のように、カルボン酸が結晶

成長抑制剤、凝集緩和剤、層間アニオン種として多機能的に働くことで、LMH結晶のサイズ・安定性・化学的性質が制御可能である。得られたLMH結晶を用い、界面活性剤を鋳型とした蒸発誘起自己組織化プロセスを経ることで、大きさの整った細孔が規則的に並んだメソポーラス構造の作製に至った。本章の手法は汎用性が高く、広い化学組成かつ多様な材料形態でLMHメソポーラス材料が作製出来ることを示した。メソポーラス構造を導入することでLMH薄膜の疑似キャパシタ比容量が100倍以上に向上することを見出した。

本論文では、エポキシドの開環反応を利用したアルカリ化プロセスの詳細な検討によって LMH 結晶の核生成速度・結晶化・凝集過程を制御し、LMH を NBB とした階層的構造を有する材料の作製を行った。これらの成果は高機能な LMH 材料作製への指針を与えるものであり、広範な分野、特に蓄エネルギー材料分野への展開が期待される。再利用可能な蓄エネルギーデバイスの一つである非対称キャパシタ材料において、近年の研究発展により LMH 材料を用いることで高い特性が得られることが判明した。そのような中で、本研究の成果を生かした非対称キャパシタの設計をすることで、その性能を実用的なレベルまで高め、ポータブル機器から電気自動車、送電網まで広く活用可能とすることが考えられる。以上のように、今後の研究発展により期待される成果は社会に大きな利益をもたらし、より低環境負荷型の持続的社会的実現に貢献するものであり、社会的・工業的に重要な基幹材料となることが期待される。

審査結果の要旨

ナノ～メソ領域の微細構造は材料の特性を左右する重要なパラメーターの一つであり、環境材料や創・蓄エネルギーデバイス開発をはじめとした広範な応用分野における基盤材料の開発には、その制御が必要不可欠である。本論文は、機能性結晶である層状金属水酸化物(LMH)からなる材料の微細構造制御、および諸特性の向上について研究したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) エポキシドの開環反応を利用した溶液のアルカリ化プロセスによってシングルnmスケールの微細なLMH結晶を作製する手法を確立した。微細結晶の凝集過程を溶液中での相分離を利用することで、 μm および nm スケールのそれぞれに多孔構造を有する材料開発に至り、その微細構造に由来した優れた分子吸着特性を示すことを見出した。
- (2) 階層的多孔構造を有する LMH 材料中の各細孔径を独立に制御することで、 μm スケールの細孔が吸着速度を、 nm スケールの細孔が吸着容量に大きく影響することを見出し、それらが制御可能となることを明らかにした。
- (3) 多孔構造を有する LMH 材料の生体分子固定化剤としての有用性を示すとともに、材料中に導入される細孔径に由来したサイズ排他性が固定化量を大きく変化させることを明らかにした。
- (4) 階層的多孔構造を構成する LMH 結晶内部の層空間長を精密に制御することで、有害なオキシアニオン除去に向けて結晶構造の最適化が重要であることを明らかにした。
- (5) 直径 5 nm 以下の微細な LMH 結晶を構造ユニットとして利用することで、メソ領域に規則配列した細孔構造が導入可能であり、メソ細孔構造に由来した活性サイト数の増加によってキャパシタ容量が飛躍的に増大することを見出した。

以上の成果は、シングル nm スケールの微細な結晶を構成ユニットとして利用することで、ナノ・メソ・マクロ領域の構造制御が可能となり、結果として材料の機能性を最大限に引き出すことが出来ることを明示している。ナノテクノロジーを根幹とする本論文の手法は汎用性が高いことから、社会的にニーズの高い環境材料やエネルギー材料の開発の核となり、マテリアル工学分野の発展に大きく貢献することが期待される。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。審査委員会は、委員全員出席のもとに申請者に論文内容の説明を行わせ、関連する諸問題についての試問を行った結果、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と判定した。