

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 渡邊 美寿貴
 学位 博士 (工学)
 学位記番号 新大院博(工)第459号
 学位授与の日付 平成29年3月23日
 学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
 博士論文名 Synthesis and Characterization of Functional Inorganic Materials with a Layered Structure
 (層状構造を持つ機能性無機材料の合成と評価)

論文審査委員 主査 准教授・戸田 健司
 副査 教授・佐藤 峰夫
 副査 准教授・狩野 直樹

博士論文の要旨

ナノ材料(1 nm - 100 nm の粒子)はバルク材料にはない特異な性質を示すため、次世代の電磁氣的・光学的材料として有望視されている。近年、ナノ材料のうちの一つである酸化物ナノシートとそれが巻き上がることで得られるナノスクロールが注目を集めている。ナノシートは、層状化合物を構成基本単位である層一枚にまで剥離することで得られる二次元結晶である。二次元シート構造に由来する特異な性質が報告されており、他のナノ材料よりも緻密な薄膜を作製できるのが大きなメリットである。しかし、2次元であるがゆえに薄膜形態のみの応用となり、その応用には基板が必須となる。本研究では、ナノシートと比較して、基板を必要とせず、一次元から三次元構造を実現しうる材料として期待できるナノスクロールに注目した。

ナノスクロールは穏やかな条件下で行われるソフト化学(物質の構造骨格を変えずに構成元素を挿入・交換を行う手法)を利用して、層状酸化物から合成することができる。層状酸化物を酸溶液中で攪拌し、層間の金属イオンを H^+ に置き換えること(H^+ 交換)で、層間距離を拡大させる。得られた H^+ 化層状酸化物に、かさ高い有機物(水酸化テトラブチルアンモニウムイオン等)を挿入させることで高い膨潤状態を誘起し、前駆体の層間に働く強い静電的相互作用を低下させ剥離する。しかし、合成に用いる有機物は正に帯電しているため、負電荷を持つ酸化物ナノスクロールに不純物として吸着し、酸化物ナノスクロール材料そのものの正確な評価を妨げているという問題がある。また、層状化合物を前駆体としているため、層状酸化物を形成する元素としてよく知られている Ta, Nb, Ti 酸化物材料の報告が大半であり、非常に限定的な系統の元素の材料や機能しか報告されていない。

本研究では、今までに報告のない元素から構成される層状化合物を前駆体として用い、有機物を使わずに新たな酸化物ナノスクロールを合成し、有機物の影響のない状態で、純粋な酸化物ナノスクロール自体の物性を評価することを目的とした。母体として、今までに報告のない元素として Mo と希土類元素を構造中に含み、剥離やナノスクロール化に成功した例が報告されていないことから、 $ARE(MoO_4)_2$ (A:アルカリ金属イオン、RE: 希土類イオン)で表記される化学組成式を持つ層状酸化物に着目した。これらは通常の H^+ 交換に

用いられる酸濃度(1 M 以上)で溶解するため、弱酸(0.01 M)を用いた。

第 1 章では酸化物ナノシートおよびナノスクロールの基礎的な序論について述べる。これまでの既報研究について説明するとともに、課題点を提起する。第 2 章からは第 1 章で述べた課題点を鑑みて、合成した新規ナノスクロール材料の物性および特性評価について述べた。第 2 章では、層状構造を形成する $\text{AEu}(\text{MoO}_4)_2$ (A: K, Rb, Cs) の層間アルカリ金属イオンの H^+ 交換による $\text{HEu}(\text{MoO}_4)_2$ ナノスクロールの合成と母体結晶の構造の違いによる特性の違いについて調査した。特に $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ を母体結晶とした $\text{HEu}(\text{MoO}_4)_2$ ナノスクロールの構造、発光特性及びナノスクロールを分散させた溶液が示す液晶特性について評価した。第 3 章では、 $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ の Eu サイトを一部 Gd イオンに置換した母体からナノスクロール ($\text{HGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ ナノスクロール) を合成することで発光特性の向上が可能か否かを評価した。第 4 章では、 $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ の Gd サイトに Tb イオンを賦活し、緑色発光ナノスクロール ($\text{HGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ ナノスクロール) が実現可能か否かを検討し、物性を評価した。さらに、希土類元素を変えることで、イオン交換率や H^+ 交換後の形状に変化があるか否かを検討した。第 5 章ではその他に合成に成功したナノスクロールについて、 $\text{RbRE}(\text{MoO}_4)_2$ (RE = Pr, Nd, Sm, Eu) を中心に評価する。最後に、第 6 章で、各種の母体結晶から得られたナノスクロールの構造・特性についてまとめた。

審査結果の要旨

審査は、提出された論文草稿に対する書面審査、および平成 29 年 2 月 20 日 (月) 午前 10 時から約 1 時間 30 分 (質疑・討論含む) にわたって行われた公開論文発表会での口頭審査の両面から行われた。審査委員会は上記の学位申請論文 (以下、論文) について以下の項目を中心にして審査を実施した。

- ・学位申請希望者による論文説明として、研究の意義、背景、目的、実験方法、研究の新規性、結果の解析法、結論と今後への展望
- ・論文内容に対する質疑・応答
- ・専門知識や関連分野の知識

本博士論文は、層状酸化物 $\text{ARE}(\text{MoO}_4)_2$ を基にしたナノスクロール材料を合成し、その形状と蛍光特性に関して詳しく議論した。ここで得られた知見は、Ti, Ta, Nb 酸化物に限定されていた、層状化合物を基に合成されたナノスケール機能性材料の多様性を広げる一端となることが期待され、工学的に高く評価できる。また、従来の材料に比べ、異常な H^+ 交換速度の速さや有機物を必要としない形状変化を示すことから、今までとは違う形状変化のメカニズムの提案が期待され、本分野の材料設計指針に新たな可能性を提示することができる点で、工学的にも学術的にも高く評価できるため、充分意義のある論文となっている。

審査の結果、論旨、実験方法、実験結果の解析法、学術上の知識ともに学位論文として充分であり、また学位申請希望者の学力や語学力も博士の学位にふさわしいと評価した。なおこの研究成果は各関係学会において発表されている。また、レフリーシステムの確立された学術雑誌に 5 件 (筆頭著者 2 件、共著 3 件) 掲載されており、学術価値が高いとの認識が得られた。このように、本研究は層状化合物を基に合成されたナノスケール機能性材料の学問領域において重要な知見をもたらしたと判断される。

よって、本論文は博士 (工学) の博士論文として十分であると認定した。