

氏名	なか がわ けい ぞう 中 川 敬 三
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 114 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	Formation and Applications of Various Shaped Nano-Scale Metal Oxides (種々の形状を持つナノスケール金属酸化物の形成と応用)
論文調査委員	(主査) 教授 足立基齊 教授 尾形幸生 教授 片桐 晃

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、界面活性剤と金属アルコキシドが自己組織化により形成する組織を利用して、種々の形状を持つ金属酸化物の合成並びに形成機構、およびその応用について研究した結果をまとめたものであり、全8章よりなっている。

第1章は序章であり、ナノテクノロジーにおけるボトムアップ方式は、大量合成を視野に入れると避けて通れない重要性を有することを指摘した後、界面活性剤を含む有機-無機系における自己組織化を利用したナノスケールの金属酸化物の合理的な設計と制御の確立を目的とすると結んでいる。

第2章では、金属酸化物の自己組織化による合成反応において、分子集合組織の形状やサイズの変化が秒のオーダーで起こるため、形成機構の解明を困難にしていることがしばしば見受けられた。本研究では、シンクロトロン放射光を利用して、秒単位でラウリルアミン/テトラエトキシシラン系で合成されるシリカのメソポーラスな秩序構造体の形成過程におけるX線小角散乱を測定し、その形成機構の解明に成功している。この手法は、他の合成反応にも適用可能であり、ナノスケールセラミックスの形成機構解明に寄与するところが少なくない。

第3章では、界面活性剤分子と水で構成されるラメラ構造の2次元平面水層を利用することによって、セラミックナノシートが合成できることを示している。現在報告されているナノシートの合成方法は1000K-1300Kという高温での焼成、かつ長時間の酸処理が必要であるという欠点を持つ。本章のラメラ構造を利用した方法を用いることによって、 SiO_2 や GeO_2 ナノシートを室温で、またわずかに数分間で合成することに成功している。また GeO_2 ナノシートは非常に高い結晶性を持つことを示している。この方法は、従来の方法で合成不可能な様々な金属酸化物のナノシートを合成できる可能性をもつ。

第4章では、テトライソプロピルオルトチタネート (TIPT)/トリエタノールアミン (TEOA) 系に疎水性の強いドデカンジアミン (DDA) のようなジアミンを導入することによって、新規な TiO_2 ナノシートの作製方法を提案している。 TiO_2 ナノシートはDDAの層を挟んだ層状構造の多層シートとして形成している。テトラブチルアンモニウムを含むイソプロピルアルコール溶液中に溶解させることにより、単層ナノシートを、それが溶液中に分散した状態で取り出すことができる。高分解能TEM像、電子線回折、X線回折の結果は、分子サイズの厚みを持ち、マイクロメートルオーダーの広がりを持つチタニアの分子状2次元ナノシートの形成を示している。また、チタニアナノシートの可視紫外分光光度測定の結果、チタニアによる吸収開始波長は325nmと得られ、バルクのチタニアに比べ55nmもブルーシフトしていることが見出された。この結果からも、分子状ナノシートの形成を確認している。

第5章では、“oriented attachment”機構により形成する TiO_2 ナノネットワーク構造における重要な課題について解明することを試みている。本研究では、 TiO_2 ナノネットワーク構造は、353Kにおいてラウリルアミン塩酸塩 (LAHC) 水溶液とアセチルアセトン (ACA) で修飾したTIPTを混合し、反応させて合成している。しかし、他研究者のTIPT/水系の過去の報告ではoriented attachment機構は水熱合成条件である433-493Kの高温において起こることが示されている。本反応系においては、(1)何がoriented attachmentに影響を与えているのか、(2)なぜ353Kで起こるのか、という課題が残さ

れていた。これらの課題を解決するために、TiO₂ ナノ構造体の合成の際に、反応原料組成を種々変化させて、ACA、LAHC の添加の影響について検討している。その結果、353K においてナノロッドやナノワイヤーの形成、oriented attachment 機構によるナノネットワーク構造の形成を促している主要因子は、ACA であり、また、ACA の添加は結晶構造を純粋なアナターゼ相にする役割も果たしていることを示している。さらに合成したチタニア材料の光触媒活性について検討し、TIPT/ACA/LAHC=4:8:1の組成比で合成した TiO₂ ナノネットワーク構造が最も高い光触媒活性を示し、ST-01（石原産業製の高活性酸化チタン光触媒粒子）と同等、もしくはやや高い光触媒活性が得られることを示している。

第6章では、CeO₂-TiO₂ 複合ナノ構造体を合成し、CeO₂ と TiO₂ の混合比が複合ナノ構造体の形態、結晶性、および反応性に与える影響を明らかにすることを目的としている。CeO₂ を含む酸化物は酸化反応に対する優れた触媒であり、そこに TiO₂ を複合させることによってユニークな性質の発現が期待できる。Ce アルコキシドと Ti アルコキシドを混合して作成した試料の TEM 像、電子線回折、X 線回折の結果は、CeO₂ の粒子と TiO₂ の粒子が単に混合したのではなく、複合したナノ構造体が形成されていることを示し、組成と共に形状、結晶構造が変化することを見出している。また、複合体は、単独の CeO₂ や TiO₂ の粒子よりも多くのルイス酸点を形成し、Ce:Ti=75:25 の時、ルイス酸点に基づく酸化反応性が最も大きくなることを見出している。

第7章では、分離膜の形成に適した cubic 相を持つメソポーラスシリカ薄膜の作成を目的に、様々な溶媒蒸発法を用いてメソポーラスシリカ薄膜の形成について検討し、膜厚を変化させることで cubic 相をもつメソポーラスシリカ薄膜の合成が可能となることを見出している。また多孔質アルミナ基板の上にスピニング法を用いて作製した分離膜は、cubic 構造をもつメソポーラス薄膜の孔径よりも大きい Vitamin B₁₂ に対して高い阻止率を示すことを見出し、このメソポーラス薄膜は、分子サイズによる分離が可能であることを示している。

第8章は結論であり、本論文全体の結論をまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、界面活性剤と金属アルコキシドが自己組織化により形成する組織を利用して、種々の形状を持つ金属酸化物の合成並びに形成機構、およびその応用について研究した結果をまとめたものであり、得られた成果は次のとおりである。

- 1) シンクロトロン放射光を利用して、ラウリルアミン/テトラエトキシシラン系で合成されるシリカのメソポーラスな秩序構造体の形成過程における X 線小角散乱を秒単位で測定し、その形成機構の解明に成功している。この手法は類似の機構解明にも適用可能である。
- 2) 界面活性剤分子と水で構成されるラメラ構造の2次元平面水層を利用することによって、セラミックナノシートが合成できることを示している。現在報告されているナノシートの合成方法は 1000K-1300K という高温での焼成、かつ長時間の酸処理が必要であるという欠点を持つ。本章のラメラ構造を利用した方法を用いることによって、SiO₂ や GeO₂ ナノシートを室温で、また、わずか数分間で合成することに成功している。また GeO₂ ナノシートは非常に高い結晶性を持つことを示している。
- 3) テトライソプロピルオルトチタネート/トリエタノールアミン系に疎水性の強いドデカンジアミン (DDA) のようなジアミンを導入することによって、新規な TiO₂ ナノシートの作製方法を提案している。TiO₂ ナノシートは DDA の層を挟んだ多層層状構造を形成していること、また、テトラブチルアンモニウムを含むイソプロピルアルコール溶液中に溶解させることにより、単層の分子状ナノシートを溶液中に分散した状態で取り出すことができることを見出している。
- 4) “oriented attachment” 機構によるチタニアナノワイヤーが、80°C で形成される主要因はアセチルアセトンにあることを見出し、また、アセチルアセトンの添加は結晶構造を純粋なアナターゼ相にする役割も果たしていることを示している。界面活性剤、金属アルコキシド、アセチルアセトンの比率を変化させると、種々の物性を持つチタニアナノワイヤーや、チタニアナノロッドが形成できることを見出している。
- 5) Ce アルコキシドと Ti アルコキシドを混合して、チタニア-セリア複合系セラミックスナノ構造体を合成している。その TEM 像、電子線回折、X 線回折の結果は、CeO₂ の粒子と TiO₂ の粒子が単に混合したのではなく、複合したナ

ノ構造体が形成されていることを示し、組成と共に形状、結晶構造が変化することを見出している。また、複合体は、単独の CeO_2 や TiO_2 の粒子よりも多くのルイス酸点を形成し、 $\text{Ce}:\text{Ti}=75:25$ の時、ルイス酸点に基づく酸化反応性が最も大きくなることを見出している。

6) 分離膜の形成に適した cubic 相を持つメソポーラスシリカ薄膜が、溶媒蒸発法を用いて膜厚を変化させることで合成が可能となることを見出している。また多孔質アルミナ基板にスピナーリング法を用いて作製した分離膜は、分子のサイズによる分離が可能であることを示している。

以上要するに本論文は、界面活性剤と金属アルコキシドが自己組織化により形成する組織を利用して、種々の形状を持つ金属酸化物の合成並びに形成機構、およびその応用について研究した結果をまとめたものであり、学術上、實際上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年2月17日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。