

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	はせがわ じょうじ 長谷川 丈二
学位（専攻分野）	博 士 （ 理 学 ）
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
(学位論文題目) Studies on Porous Monolithic Materials Prepared via Sol–Gel Process (ゾルーゲル法により作製されたモノリス状多孔性材料に関する研究)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 中西 和 樹 准教授 竹腰清乃理 教授 北川 宏 教授

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	長 谷 川 丈 二
論文題目	Studies on Porous Monolithic Materials Prepared via Sol-Gel Process (ゾルーゲル法により作製されたモノリス状多孔性材料に関する研究)		
(論文内容の要旨) 多孔性材料は、その高比表面積・低密度という特徴から学術的・産業的に重要な材料であり、金属・セラミックスなどの無機物質からポリマーをはじめとする有機物質さらにはそれらのハイブリットなど、様々な物質の多孔性材料が盛んに研究されている。バルク多孔体の作製は、主にゾルーゲル法を用いて行われるが、微粒子や薄膜に比べ、高濃度の前駆体溶液が必要であることから、反応性が比較的高い条件下で合成しなければならない。また、モノリス状多孔体の内部の細孔まで効率よく利用するためには、ミクロ孔・メソ孔のみならず、細孔径 50 ナノメートル以上のマクロ孔も有する、階層的多孔構造を構築する必要があるが、そのためにはゾルーゲル反応の精密な制御が必要不可欠である。したがって、微粒子や薄膜の多孔性材料に比べ、モノリス状多孔体の研究例は著しく少ない。 制御された細孔を有するモノリス状多孔体を作製する手法として、相分離を伴うゾルーゲル反応が挙げられる。この方法では、スピノーダル分解の過渡的構造（主に重合種によって形成されるゲル骨格と、溶媒等によって構成される流動相が、共に三次元的な連続相をなした分相構造）をゾルーゲル転移により固定化し、溶媒を除去したのちに多孔性材料となるゲルを作製することができる。この方法で得られるゲルの細孔は主にマイクロメートル領域のマクロ孔であり、非常に鋭い細孔径分布を有することが特徴である。また、相分離とゾルーゲル転移の相対的なタイミングを調節することにより、マクロ孔径の制御が可能である。これまでの研究では、上述の方法を用いて、階層的多孔構造を有するシリカや有機修飾シリカなどのマクロ多孔体の作製が行われてきた。しかし、上述のように、この方法はゾルーゲル反応の精密な制御を必要とするため、原料であるアルコキシドが適度な反応性を有するシリカ系では多孔体の作製および細孔特性の広範な制御が可能となっていたものの、その他の物質系では依然として細孔構造の制御が不完全であった。したがって、幅広い分野への応用のためにも、この多孔体合成法の適用できる物質系を広げることが急務であった。本論文では、相分離を伴うゾルーゲル反応を用い、ポリマー、チタニア、炭化物、炭素およびその複合体など、様々な物質を構造単位とするモノリス状多孔体の作製およびその応用研究について報告している。 以下で、本研究で作製した各種材料に関して詳しく述べる。 1. ポリマー多孔体および多孔性炭素材料 分子量分布の狭い重合体が成長するリビングラジカル重合系に、相分離を伴うゾルーゲル反応を適用することにより、様々なポリマー多孔体を作製し、出発組成や反応温度などの重合条件が細孔特性に与える影響について議論している。また、この反応により、ポリマーキャピラリカラムを作製し、その分離能について議論を行っている。さらに、ポリマー多孔体を焼成、賦活処理することによりカーボンモノリスを作製し、電気二重層キャパシタの電極として用い、走査速度と静電容量の関係について議論している。			

(続紙 2)

2. チタニア多孔体

触媒量の一価の強酸アニオン存在下において、チタニウムアルコキシドとキレート化剤および少量の水を反応させることで、穏和な条件下で均一なチタニアゲルを作製する新手法について報告している。また、この方法を、相分離を伴うゾルーゲル反応と組み合わせることにより、階層的多孔構造を有するチタニア多孔体を作製し、その結晶化挙動および細孔特性について議論している。さらに、作製したチタニア多孔体を HPLC 用モノリスカラムとして応用し、チタニア多孔体の結晶化度および細孔特性と分離能の関係について議論している。

3. 炭化ケイ素 (SiC) および炭素複合体

アミド系溶媒を用いた相分離を伴うゾルーゲル反応により、芳香環を有するポリシルセスキオキサン多孔体を作製し、さらに不活性雰囲気下で焼成することにより、シリカ-炭素ナノ複合体 (シリコンオキシカーバイド) およびシリコンカーバイド多孔体を作製する手法について報告している。

4. オリビン鉄 (LiFePO_4) - 炭素複合体

エポキシドを利用した相分離を伴うゾルーゲル反応により得られた前駆体ゲルを、不活性雰囲気下で焼成することでオリビン鉄-炭素複合体を作製し、そのリチウム二次電池電極としての応用研究について報告している。

(論文審査の結果の要旨)

当該論文は、相分離を伴うゾルーゲル法を物質合成の基盤とし、多孔体の還元処理を含む新規な手法によって、これまでに作製されてきた金属酸化物のみならず、酸素欠損型非化学量論化合物や、非酸化物セラミックス、炭素および炭素・セラミックス複合体等への拡張を行った点で、極めて新規性が高く学術分野への貢献も大きいものと評価された。とりわけ反応機構を精査して見出された、キレート剤として β -ケトエステルを用い電解質成分を共存させる、酸化チタン多孔体の精密な構造制御法は、液体クロマトグラフィー分離媒体や、一体型電気伝導性多孔体の、材料形状を問わない作製を可能とした。また、炭化水素網目からなる多孔性高分子や有機架橋ポリシルセスキオキサンから得られる有機無機ハイブリッド多孔体を前駆体とする、モノリス型炭素多孔体の作製手法を確立し、電気二重層キャパシタやリチウムイオン電池の電極材料など、電気化学分野への応用の端緒を見出した点も高く評価される。本論文の内容は、既に 14 報の国際学術雑誌に掲載されて、当該分野の研究者からも高い関心を集めている。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。平成 24 年 1 月 18 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降