



Solution process and utilization for property control in restricted space

長谷川, 敬士

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

2013-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲5756

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005756>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



論文内容の要旨

氏 名 長 谷 川 敬 士

専 攻 応 用 化 学

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Solution process and utilization for property control in restricted space

微小空間における溶液反応を利用した物性制御

指導教員 水 畑 稔

(氏名: 長 谷 川 敬 士 NO.1)

現在取り扱われている光学・電気化学材料における界面制御の観点からの物質設計はナノ材料の隆盛とともにその重要性が増している。本論文で取り扱われる界面はナノ空間と呼ばれる数ナノメートルから数十メートルといった空間を扱ったものであり、この範囲においては固体/液体界面からの影響を受けやすく空間自体を界面として考慮に入れる必要が出てくる。このため固/液界面は二次元平面場というよりはむしろイオン種分布が存在する三次元的な不均一場を提供すると捉えることができる。このような背景のもと、界面工学という観点で多岐にわたる新規物質や新規プロセスの創製を行ってきた4つの研究例を元に博士論文として報告を行う。本論文では空隙材料、イオンチャネルとよばれるイオン交換膜内に発現する界面、金属ナノ粒子近傍における新たな応用が見込まれる物性変化を取り扱った。本論文は序章を除き二章構成からなる。序章では界面の定義から、界面で起こる様々な現象を例示し昨今のナノ材料に関する界面の重要性と本研究で取り扱う実験系の位置づけを示した。

第一章では金属酸化物/水溶液電解質の界面に着目し、新規物質創製プロセスの構築及び金属酸化物の保水作用への影響についての検討を行なっている。第二章では「近接場効果に対する物性制御」の副題を付した。金属微粒子/誘電体界面に存在すると言われる近接場光の利用方法について、界面の構築という立場から検討を行った。

第一章第一節では空隙材料として注目を集めるメソポーラスシリカ MCM-41 の新規表面修飾手法の提案を行った。金属酸化物による表面修飾として、これまで所属研究室が開発・展開を行った液相析出法を基本とした新たな反応系を構築し、手法を確立した。液相析出法とは金属フッ化物の加水分解平衡反応を利用しホウ酸などの、よりフッ素との安定化学種を形成するフッ素捕捉剤と呼ばれる化合物を添加し目的の金属酸化物を得る手法である。従来、液相析出法は水溶液中で溶存種となる均一系のフッ素捕捉剤が主に検討されてきたが、固相をフッ素消費剤として用いた場合、生成される金属酸化物表面サイトが本反応系において不活性となる点に注目し新規表面修飾手法として有用であると着想した。固相フッ素消費剤にはフッ素化合物に対して安定度定数の観点からもフッ素との親和性が非常に高い酸化ケイ素を用いた。酸化ケイ素の形態として、高比表面積と均一なメソ細孔を有する MCM-41 に着目し触媒能に与える影響を検討した。また金属酸化物には光触媒能を有する酸化チタンを選択した。得られた表面修飾メソポーラスシリカは従来研究の各プロセスにおける表面積低下がほぼ見られず、大きな比表面積と高い光触媒活性サイトを有していることが明らかとなった。

第一章第二節では内部にイオンチャネルを有するナフィオン膜に対して液相析出法を行い燃料電池電解質としての物性の改善を試みた。金属フッ化物錯体の平衡反応を利用する液相析出法は反応物質の平均自由行程が短く、析出基材の形状追従性に優れていることから、ナノミクロンオーダーの幅広い空間を酸化物で充填する手法として知られている。とりわけ数 nm のクラスターレベルの大きさを有するナノ細孔やナノ空間に対しても酸化物を析出させることが可能であることから、三次元構造を有するナノセラミックスの創製に対して様々な適用が考えられている。

本論文で得られた複合膜は微量の酸化チタンの導入量であるにもかかわらず良好な保水作用を有しておりナフィオン自身が持つ高いプロトン伝導度を維持していることが測定により明らかとなった。またこの原因として電子顕微鏡及び光電子分光法によって膜表面近傍のイオンチャネル内に金属酸化物が集中的に存在していることに起因することが明らかとなった。この析出形態を反応素過程の面から考察を行い、陽イオン型の化学種が金属フッ化物の加水分解に生じ膜内のイオンチャネルと静電的な引力により移動、析出を伴うと結論づけた。

第二章第一節ではナフィオンを透明膜材料として捉えた場合の新たな応用分野への基礎を検討した。これまでは主に固体高分子形燃料電池の電解質、人工アクチュエーター、電解膜として焦点を当てられてきたナフィオンを金属微粒子のマトリクスとした光学センサーとしての応用に関する提案を行った。金や銀といった金属ナノ粒子はそれぞれ赤や黄といった局在プラズモン由来の発色が知られており、この発色は粒子を取り巻く誘電媒体の屈折率に依存することが知られている。ナフィオンは優れた透明性を有し、化学耐性も高く、イオンチャネルと呼ばれる微小空間を有することが知られていることから、これまで平面基板上で検討がなされてきた局在プラズモンセンサーでは実現されなかった金属微粒子と誘電媒体との三次元的な相互作用空間を形成できると着想した。光還元プロセスにより膜内に均一に銀微粒子が分散した複合膜の可視吸収スペクトルは導入した溶媒の屈折率に敏感に反応し、ごくわずかな量を導入(数 μg)した場合でもそれぞれの有機溶媒中に浸漬したときと同様のスペクトルを示したことを実験的に示した。また、計算による結果との比較を行ったところ良好な特性を有していることが明らかとなった。

第二章第二節では銀微粒子の添加によるアニオン性希土類イオン錯体の発光増強現象について、銀微粒子近傍の化学的性質を元に考察を行った。従来研究では固定基板上における手法が確立している手法であるが銀微粒子の溶液分散系に関する研究例は少なく機構の解明が期待される。とくに微粒子分散系では微粒子自体のブラウン運動により増強場が移

動していることが考えられ、微量の銀ナノ粒子添加によっても発光増強が見出されている。これまでの物理研究により知られているように、銀粒子表面に存在する発光体は導体である金属への双極子振動消光の寄与が大きく、表面から数 nm の領域に発光体を配置すると無放射失活成分の増大により蛍光寿命の低下と消光のみが観測される。しかしながら、銀微粒子の表面電荷状態を塩化物イオンのような表面電荷決定イオンを導入することで静電的な反発を起こし、粒子最近接から遠ざけることにより発光増強が観測された。本反応系における銀微粒子の添加は特に希土類錯体内部のエネルギー移動効率を大幅に改善していることが確認されており、これはプラズモンにより誘起された増強電場による Förster 移動効率の増大に因るものと考察している。見かけ上の発光増強は上記、増強電場によるエネルギー移動効率増大、双極子振動消光のバランスにより起こるものであると結論付けた。

以上の内容を「Solution process and utilization for property control in restricted space (微小空間における溶液反応を利用した物性制御)」の題目の下にまとめ、本論文において報告する。

氏名	長谷川 敬士		
論文 題目	Solution process and utilization for property control in restricted space 微小空間における溶液反応を利用した物性制御		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	水 畑 穰
	副 査	教授	竹 内 俊 文
	副 査	教授	藤 井 稔
	副 査	准教授	梶 並 昭 彦
要 旨			
本学位論文は数 nm のサイズの局所空間を有する材料を反応場とし、その内部における溶液内反応とそれに関連する物性について検討したものである。界面制御の観点からの物質設計はナノ材料の隆盛とともにその重要性が増している。ここで取り扱われる界面はナノ空間と呼ばれる数ナノメートルから数十メートルといった空間を扱ったものであり、この範囲においては固体/液体界面からの影響を受けやすく、空間自体を界面とみなせる。本論文ではこのような背景のもと、界面工学という観点で多岐にわたる新規物質や新規プロセスの創製を行ってきた4つの研究例を元に報告している。とりわけ、空隙材料、イオンチャネルとよばれるイオン交換膜内に発現する界面、金属ナノ粒子近傍における新たな応用が見込まれる物性変化を取り扱っている。 序章ではこれまで他の研究グループの研究例を含め本論文で用いる物質が有する界面の特徴を中心にまとめた。そこでは、各物質・物性の合成法、改善手法、応用分野を広くまとめ本論文で取り扱う反応系の独自性を論じている。 第1章第1節では多孔質材料として注目を集めるメソポーラスシリカ MCM-41 の新規表面修飾手法の提案を行っている。金属酸化物による表面修飾として、これまで所属研究室が開発・展開を行った液相析出法を基本とした新たな反応系を構築し、その手法を確立している。従来、金属フッ化物の加水分解平衡反応を利用し、ホウ酸等、よりフッ素との安定化学種を形成するフッ素捕捉剤と呼ばれる化合物を添加し、目的の金属酸化物を得る手法であり、フッ素捕捉剤には一般的には水溶液が用いられてきた。これに対して、本章では固相をフッ素消費剤として用いた場合に、生成される金属酸化物表面サイトが本反応系において不活性となる点に注目し、新規表面修飾手法として有用であると着想している。固相フッ素消費剤にはフッ素化合物に対して安定度定数の観点からもフッ素との親和性が非常に高い酸化ケイ素を用い、その形状が高比表面積と均一なメソ細孔を有する MCM-41 に着目し、その表面を修飾する酸化チタンの光触媒能に与える影響を検討している。得られた表面修飾メソポーラスシリカは従来研究の各プロセスにおける表面積低下がほぼ見られず、大きな比表面積と高い光触媒活性サイトを有していることを明らかにしている。 第1章第2節では内部にイオンチャネルを有するナフィオン膜に対して液相析出法を行い燃料電池電解質としての物性の改善を試みている。金属フッ化物錯体の平衡反応を利用する液相析出法は反応物質の平均自由行程が短く、析出基材の形状追従性に優れていることから、ナノミクロンオーダーの幅広い空間を酸化物で充填する手法として知られている。とりわけ数 nm のクラスターレベルの大きさを有するナノ細孔やナノ空間に対しても酸化物を析出させることが可能であることから、三次元構造を有するナノセラミックスの創製に対して様々な適用が考えられている。本章で得られた複合膜は微量の酸化チタンの導入量であるにもかかわらず良好な保水作用を有しておりナフィオン自身が持つ高いプロトン伝導度を維持していることを測定により明らかにしている。またこの原因として電子顕微鏡及び光電子分光法によって膜表面近傍のイオンチャネル内に金属酸化物が集中的に存在していることに起因することを明らかにしている。この析出形態を反応過程の面から考察を行い、陽イオン型の化学種が金属フッ化物の加水分解過程で生じ膜内のイオンチャネルと静電的な引力により移動、析出を伴うと結論づけている。			

氏名	長谷川 敬士		
第2章第1節ではナフィオンを透明膜材料として捉えた場合の新たな応用分野への基礎を検討している。これまでは主に固体高分子形燃料電池の電解質、人工アクチュエーター、電解膜として焦点を当てられてきたナフィオンを金属微粒子のマトリクスとした光学センサーとしての応用に関する提案を行っている。金や銀といった金属ナノ粒子はそれぞれ赤や黄といった局在プラズモン由来の発色が知られており、この発色は粒子を取り巻く誘電媒体の屈折率に依存することが知られている。ナフィオンは優れた透明性を有し、化学耐性も高く、イオンチャネルと呼ばれる微小空間を有することが知られていることから、これまで平面基板上で検討がなされてきた局在プラズモンセンサーでは実現されなかった金属微粒子と誘電媒体との三次元的な相互作用空間を形成できると予測している。ここでは光還元プロセスにより膜内に均一に銀微粒子が分散した複合膜の可視吸収スペクトルは導入した溶媒の屈折率に敏感に反応し、ごくわずかな量を導入(数 μg)した場合でもそれぞれの有機溶媒中に浸漬したときと同様のスペクトルを示したことを実験的に示している。また、計算による結果との比較を行ったところ良好な特性を有していることを明らかにしている。 第2章第2節では銀微粒子の添加によるアニオン性希土類イオン錯体の発光増強現象について、銀微粒子近傍の化学的性質を元に考察を行っている。従来研究では固定基板上における手法が確立している手法であるが銀微粒子の溶液分散系に関する研究例は少なく機構の解明が期待される。とくに微粒子分散系では微粒子自体のブラウン運動により増強場が移動していることが考えられ、微量の添加量によっても発光増強が見出されている。これまでの物理研究により知られているように、銀粒子表面に存在する発光体は導体である金属への双極子振動消光の寄与が大きく、表面から数 nm の領域に発光体を配置すると無放射失活成分の増大により蛍光寿命の低下と消光のみが観測される。しかしながら、銀微粒子の表面電荷状態を塩化物イオンのような表面電荷決定イオンを導入することで静電的な反発を起こし、粒子最近接から遠ざけることにより発光増強が観測された。本反応系における銀微粒子の添加は特に希土類錯体内部のエネルギー移動効率を大幅に改善していることが確認されており、これはプラズモンにより誘起された増強電場による Förster 移動効率の増大に因るものと考察している。見かけ上の発光増強は上記、増強電場によるエネルギー移動効率増大、双極子振動消光のバランスにより起こるものであると結論付けている。 以上の成果については、界面における無機材料の創製や物性制御に有用な界面科学に関する基礎的な知見を多く得ており、無機材料化学分野における学術的貢献を果たし重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。 よって学位申請者の長谷川 敬士氏は、博士(学術)の学位を得る資格があると認める。			