

オオタ ヤスヒロ

氏 名 太田 康博

学位の種類 博士（ナノメディシン科学）

学位記番号 博第1108号

学位授与の日付 平成29年9月6日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学位論文題目 ソルボサーマル反応を用いたベーマイトナノ粒子の作製と機能化に関する研究
(Study on fabrication and functionalization of boehmite nanoparticle via solvothermal reaction)

論文審査委員 主査 教授 山下 啓司
准教授 猪股 智彦
准教授 小澤 智宏
教授 山中 淳平
(名古屋市立大学)

論文内容の要旨

本研究は、ソルボサーマル反応を利用して有機化合物と複合化したベーマイトナノ粒子の作製と機能化を模索し、その研究成果についてまとめたものである。各章は次のように要約される。

第1章は序論であり、アルミニウムおよびその化合物の概論を述べた。特にアルミナ水和物の一形態であるベーマイトについて、その結晶構造、特性およびその用途について詳述し、代表的な合成方法とその特徴について説明した。また、粒子の大きさ／形状が制御されたベーマイト、有機化合物および高分子材料との複合化によって機能性が付与されたベーマイトの研究事例について言及した。これに対し、新たな有機化合物と複合化されたベーマイトナノ粒子の研究戦略を述べ、本研究の意義と目的を示した。

第2章では反応性の高い非晶質の水酸化アルミニウムゲルの合成について述べた。ここでは、二酸化炭素ガスをアルミン酸ナトリウム水溶液に吹き込むことによって作製する水酸化アルミニウムゲルについて、特にアルミン酸ナトリウム水溶液の濃度と反応の開始温度に着目して検討した。各種条件で作製した生成物を XRD、TG、窒素ガス吸脱着、および SEM を用いて測定し、アルミン酸ナトリウム水溶液の濃度が 0.98 M 以下かつ 25 °C 以下の条件で目的とする非晶質の水酸化アルミニウムゲルが効率的に得られることを見出した。この理由はアルミン酸ナトリウム水溶液の濃度、反応の開始温度を下げることによって、擬ベーマイトの核生成が抑制されたためと考えられる。

第3章では種々アルミニウム原料と種々有機化合物のソルボサーマル反応について述べた。特に、第2章で合成した水酸化アルミニウムゲルとモノエタノールアミンのソルボサーマル反応について詳述し、120 °C という低温でモノエタノールアミン誘導体を層間にインターカレートしたベーマイト(BM-MEA)のナノ粒子がコロイド溶液として得られ、さらに 360 nm の励起波長で 420 nm を中心に幅広い蛍光帯を示すことを見出した。さらに、各種化学測定によって、その BM-MEA の実験式は $\text{AlO}(\text{OH})_{0.82}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)_{0.05}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOO}^-)_{0.13}$ であると推定された。120 °C という低い反応温度で BM-MEA が生成した理由は、非晶質に由来する水酸化アルミニウムゲルの高い反応性と、反応の進行に従って水酸化アルミニウムゲルから放出された水がベーマイト構造の形成を促進したためと考えられる。希土類元素を含まずに蛍光を示し、かつ低温で作製可能な BM-MEA は学術的観点における興味深い特性のみならず、工業的観点においても非常に有用な発見である。

第4章では第3章で作製したモノエタノールアミン誘導体を層間にインターカレートしたベーマイトのナノ粒子(NBM-MEA)の機能性の向上について述べた。種々温度で NBM-MEA を加熱処理すると、その粉末の色は加熱処理温度が高くなるに従ってクリーム色から黄色、橙色を経て茶色に変化した。また、粉末の色の変化に伴って、紫外線 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 下の蛍光色が青色から青白色への変化を確認した。さらに、未加熱の NBM-MEA と比較して、180 °C で加熱処理した NBM-MEA の量子効率が 2 倍に向上することを見出した。加えて、この加熱処理した NBM-MEA は励起波長に依存した蛍光スペクトルを示し、励起波長依存性を有するベーマイトナノ粒子を初めて発見した。XRD、IR、 ^{13}C CP/MAS NMR、元素分析、電子スピン共鳴、および時間分解蛍光の減衰曲線の結果から、この発光の起源はベーマイトの構造内に生成した singly ionized oxygen vacancy である F^+ center とモノエタノールアミン誘導体の分解によって生成した carbon impurity に由来すると推定した。希土類元素を含まずに、励起波長依存性を有するベーマイトナノ粒子は次世代の蛍光材料への応用が期待される。

第5章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

以上のように、ソルボサーマル反応を利用してモノエタノールアミンから誘導される有機化合物と複合化されたベーマイトナノ粒子の作製し、それらの化学的性質を明らかにするとともに、生成メカニズムと構造モデルを提案した。近年、豊富な資源のみからなる機能性材料を創成することは重要な位置づけにあり、本研究は将来の科学技術の発展に寄与できると考えられる。

論文審査結果の要旨

ベーマイトはアルミナ水和物の一つであり、難燃性・耐熱性・化学的安定性の高い無機層状結晶である。有機化合物を溶媒として使用しソルボサーマル反応させると、その層間にアルコール・グリコールなどを誘導できるが、既報技術では反応温度・圧力が高く、誘導できる有機化合物の種類が限定されていることが課題である。本研究は、新規機能性を付与することを目指し、ソルボサーマル反応を利用して有機分子とハイブリッド化されたベーマイトナノ粒子の作製を試みた。本論文は、ハイブリッド型ベーマイトのその合成、物性特性について5章にまとめられている。各章は次のように要約される。

第1章は序論であり、ベーマイトについて、一般的な特性・用途を説明とベーマイトの機能化に関するこれまでの研究例について、その成果と課題を述べている。これに対して、新たな有機分子をハイブリッド化したベーマイトナノ粒子の研究戦略について類似研究と比較し、本研究の目的を示した。

第2章では、有機分子-ベーマイト複合体を作製に要する水酸化アルミニウムゲルの合成について述べている。水酸化アルミニウムゲルはその出発物質であるアルミン酸ナトリウム水溶液濃度が1M以下かつ液温が10°C以下で調製し、40°C以下で乾燥すると、高効率で得られることを見出した。

第3章では第2章で合成した水酸化アルミニウムゲルと種々有機溶媒のソルボサーマル反応について述べている。モノエタノールアミンが層間にインターカレートしたベーマイトナノ粒子(BM-MEA)は120°Cという低温でコロイド溶液として得られ、さらに360 nmの励起波長で420 nmを中心に幅広い蛍光帯を示すことを見出すとともに、その組成式は $\text{AlO}(\text{OH})_{0.82}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOO})_{0.13}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)_{0.05}$ であると推定した。こうした低温でのナノ粒子の生成は、水酸化アルミニウムゲルの高い反応性と、反応生成物である水によるベーマイト構造形成の促進が理由である。低温でBM-MEAが調製できたことは、学術的にはもちろん、工業的における生産性の観点でも非常に有用な発見である。

第4章では第3章で作製したBM-MEAの機能性の向上について述べる。加熱処理温度が高くなるに従って粉末の色変化を確認すると同時に、紫外線下の蛍光色も青色から青白色に変化し、180°Cで加熱処理したBM-MEAの量子効率も未加熱のものに比べて2倍に向上することを見出した。さらに、BM-MEAの蛍光スペクトルが励起波長に依存することも初めて示した。蛍光の時間分解をはじめとする各種分光測定から、この発光はベーマイトの構造内に生成したsingly ionized oxygen vacancyである F^+ centerとモノエタノールアミン誘導体の分解によって生成したcarbon impurityに由来すると推定した。

第5章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

以上のように、ソルボサーマル反応を利用して有機分子とハイブリッド化されたベーマイトナノ粒子の作製し、それらの化学的性質を明らかにするとともに、生成メカニズムと構造モデルを提案した。近年、豊富な資源のみからなる機能性材料を創成することは重要な位置づけにあり、本研究は将来の科学技術の発展に寄与できる。

これらは、3編の有審査論文(うち、第1著者3編)としてまとめられている。よって、本論文は、学位論文として十分価値あるものと認められる。