論 文 内 容 要 旨

(NO. 1)

氏　　名	石川　敬章	提出年	平成２７年
学位論文の 題　　目	Fabrication of new functional nanomaterials by dealloying method (脱合金化法を用いた新規ナノ構造材料の創製と機能開発)		

論 文 目 次

General introduction
Chapter 1. Development of nanoporous gold catalyzed organic transformation reaction
Chapter 2. Fabrication of ultrafine titanate nanowires with extraordinary ion-exchange property
Chapter 3. Cerium oxide nanorods with unprecedented low temperature oxygen storage capacity
Acknowledgement

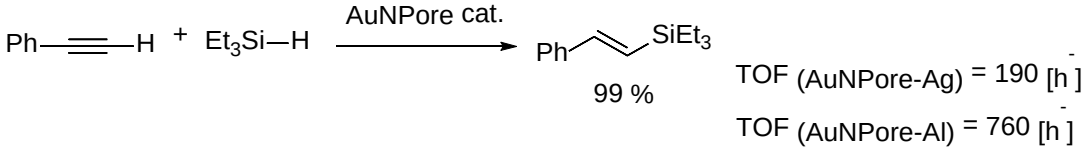
論 文 内 容 要 旨

General introduction　母合金から特定元素のみを溶出させる脱合金化法を用いることで、残留金属の再配向が進行し、様々なナノ構造材料の作製が可能である。代表的な例として、ニッケル-アルミニウム合金の脱合金化により得られるラネーニッケルは、スポンジ状のナノ構造に起因した高い触媒活性を有しており、工業的に重要な固体触媒に位置付けられる。しかしながら、ラネーニッケル以外の脱合金化材料の応用研究は未だに十分とは言えない。例えば、金-銀合金から銀のみを選択的に脱合金化させた場合には、ナノメートルサイズの細孔を有するスポンジ構造のナノポーラス金の作製が可能だが、本材料を用いた物質変換反応は一酸化炭素やメタノールの酸化反応など極めて単純な系に限られていた。

本博士論文では私は、脱合金化法を用いて作製したナノポーラス金を種々の有機反応触媒として利用するとともに、脱合金化法をイオン化傾向の大きな金属へ拡張し、酸化プロセスと組み合わせることで様々な新規酸化物ナノ材料を作製し、その特性評価を行った。

Chapter 1　金銀合金から作製したナノポーラス金を用いて、有機シラン化合物の酸化反応を行った。ナノポーラス金を触媒として、様々な有機シラン化合物と水を反応させたところ、室温でシラノール体が高収率で生成することを見出した。本触媒は活性が減ずることなく少なくとも 5 回の再利用が可能であり、また反応中に触媒が溶出しないため、環境負荷低減型触媒として高い有用性を持つことを明らかにした。

また、本材料はアルキンへのヒドロシリル化反応においても高い位置及び立体選択性を持つ優れた触媒として機能する。また、本反応において金－銀合金より作製した材料(AuNPore-Ag)と、金－アルミニウム合金より作製した材料(AuNPore-Al)とで触媒活性が大きく異なる事を見出し、検討の結果、脱合金化後に溶出することなく微量に含まれる銀が、本反応の触媒活性を大きく低下させることを明らかにした。



Chapter 2　チタン酸ナノワイヤーは重要な金属酸化物材料であり、多くの合成法や応用研究が報告されてきた。しかし従来の合成法は、不安定な原料や高温条件を必要とし、構造制御が困難なことから、より簡便な合成法が求められていた。そこで種々検討した結果、チタン－アルミニウム合金をアルカリ水溶液に浸すだけという極めて穏和な脱合金化法を用いてチタン酸ナトリウムナノワイヤーを合成することに成功した。金属間化合物 $TiAl_3$がアルミニウム中に分散した構造を有した母合金をアルカリ処理することで、アルミニウムの脱合金化とチタンの酸化反応がほぼ同時に進行し、ナノワイヤー構造が形成したと推定される。また、得られたナノワイヤーは、合成条件が穏和であることから、ワイヤー同士の凝集や結晶の成長が抑制され、直径が約 3 nm と極めて微細な構造を有している。

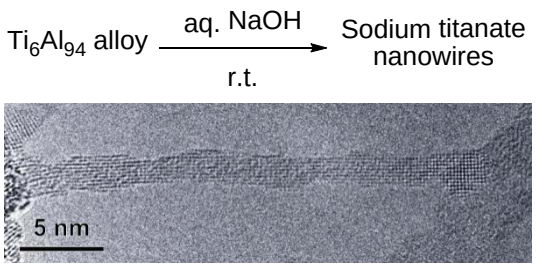


Fig. 2 Sodium titanate nanowires

この材料を用いて、ストロンチウムイオンの吸着実験を行ったところ、本材料は従来の水熱法で合成されたチタン酸ナトリウムナノワイヤーと比較し、約 4 倍の吸着量と 300 倍以上の吸着速度を持つことを明らかにした。これは本材料が室温条件下という極めて穏和な条件で作製できるために達成された細い直径と広い層間距離が、速やかな吸着を可能とした結果であると考えられる。

Chapter 3　酸化セリウムは重要な金属酸化物材料であり、その酸素吸蔵放出能(OSC)は、現在の自動車用三元触媒において欠かせないものとなっている。しかし、酸化セリウムの OSC 特性を発現するには通常 400 °C 以上の高温が必要である。しかし、近年のハイブリッド車の普及に伴い触媒温度は低下する傾向にあり、低温域にも対応可能な高い活性を持つ材料の開発が望まれている。

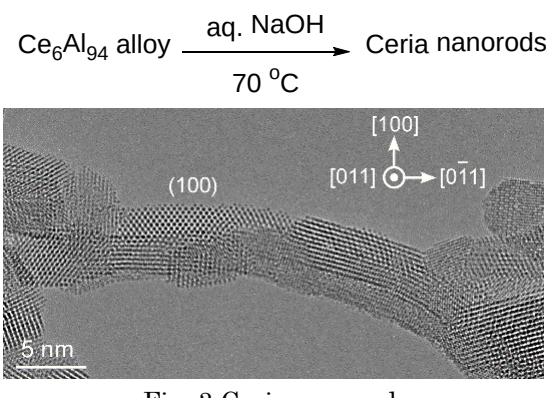


Fig. 3 Ceria nanorods

今回、脱合金化法をセリウム－アルミニウム合金へと展開することで、酸化セリウムナノロッドの合成に成功した。得られたナノロッドは直径が 5~7 nm と非常に微細な構造をもち、またそれに伴いセリアナノロッドの中で最も大きな 200 m^2/g 以上の比表面積を有している。本材料の酸素吸蔵放出能を評価した所、200 °C においては従来法で得られた材料の約 5 倍の活性を示し、さらに未だ報告例の無い 100 °C 以下においても明確な OSC 挙動を示すなど、低温において高い活性を有することを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

石川敬章の博士論文は、脱合金化プロセスによって得られる様々なナノ材料の合成研究及び機能性評価を行ったものである。今回、様々な合金に対して脱合金化処理を行うことで得られた材料は、不均一系触媒、イオン交換剤、酸素吸蔵材料として、それぞれ優れた特性を示した。

第一章では、金銀合金及び金アルミニウム合金を脱合金化処理することで得られるナノポーラス金を用いた触媒反応について検討し、本材料が有機シラン化合物の酸化反応や末端アルキンへのヒドロシリル化反応において高い触媒活性を持ち、再利用が可能な不均一系触媒として有機合成上有用であることを明らかにした。

第二章では、チタンアルミニウム合金の脱合金化処理によるチタン酸ナトリウムナノワイヤーの合成とイオン交換特性について報告した。今回開発した、室温下において合金をアルカリ溶液に浸すだけという合成プロセスは、これまで報告された一次元チタン酸材料の合成法と比較して極めて簡便な手法であり、有用性が高い。また、得られた材料は直径が 3nm と極めて微細な構造を持ち、優れたストロンチウム吸着特性を有することを明らかにした。

第三章では、セリウムアルミニウム合金の脱合金化処理による酸化セリウムナノロッドの合成及び酸素吸蔵放出能について報告した。本手法によって得られた材料は直径が 5-7nm と微細な構造を持ち、またそれに伴い比表面積も 200m^2/g 以上と極めて高い。さらに本材料は 200 度以下の低温域において優れた酸素吸蔵放出能を有しており、今後、自動車触媒の性能向上など様々な分野での貢献が期待される材料である。

以上のように石川敬章は、触媒機能など材料が有する様々な特性を見出すだけでなく、脱合金化反応と酸化プロセスを組み合わせることで、金属酸化物一次元ナノ材料の新たな合成法を開発することに成功している。これは、今後のナノ材料研究の発展に大きく貢献するものであり、石川敬章が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、石川敬章提出の博士論文は，博士（理学）の学位論文として合格と認める。