

氏名(本籍)	佐々木 映徳 (香川県)
専攻	材料創造工学専攻
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第155号
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当者
学位授与の年月日	令和3年3月24日
学位論文題目	化学吸着単分子膜の製作方法と機能性材料への応用研究
論文審査委員	(主査) 須崎 嘉文 (副査) 田中 康弘 (副査) 舟橋 正浩

## 論文内容の要旨

21世紀に入り、ナノテクノロジーの研究開発は、さらに加速している。ナノ技術は、材料の削減に繋がることから、資源が限られている地球で生きていく私たちには欠かせないものである。

ナノテクノロジーの一種である化学吸着単分子膜は、材料を問わない、製造プロセスが容易、少ない材料で高機能の組み込みが可能など複数の特徴が挙げられる。しかしながら、化学吸着単分子膜の成膜に用いている有機スズ触媒は、毒性があることが問題である。一方、ナノ粒子も、焼結温度の低温化、比表面積の増大などの特徴が挙げられる。しかしながら、化学吸着単分子膜とナノ粒子を組み合わせた機能材料の開発の研究報告例は少ない。

そこで、本博士論文では、化学吸着単分子膜の成膜時の新規反応触媒の検討と、化学吸着単分子膜とナノ粒子を組み合わせた機能材料の創製を目指して研究を行い、それらの研究結果について論述した。

第1章では、化学吸着単分子膜の研究背景、並びに、化学吸着単分子膜の概要を述べた。また、本博士論文の各章において行われた評価方法の原理について記した。

第2章では、末端アルコキシシラン系化学吸着単分子形成時に必要とされる触媒の研究について述べた。

本研究では、末端アルコキシシラン系化学吸着単分子膜成膜に使用されてきた有機スズ化合物触媒の代わりに、クロロシラン系化合物を触媒とすることで、有害な有機スズを使用することなく、化学吸着単分子膜を形成できることを示した。さらに、FT-IR スペクトラムによる評価を行った結果、有機スズ化合物触媒に比べて、クロロシラン系化合物を用いた方が高密度の化学吸着単分子膜を短時間で成膜できることを確認した。

第3章では、化学吸着単分子膜を用いた可視光透過性を持つ防汚表面の形成について述べた。

本研究では、スライドガラス表面にシリカナノ粒子を塗布し、フラクタル構造と呼ばれ

るナノレベルの微細凹凸構造を形成し、その表面上にフッ化炭素系化学吸着単分子膜を形成することで、可視光透過性のある超撥水撥油表面が作製できることを実証した。

平坦なスライドガラス表面上にフッ化炭素系化学吸着単分子膜を形成するだけでは超撥水撥油表面を得られないことはすでに知られている。一方、微細凹凸構造表面では、撥水撥油性が向上することが知られている。

そこで、本研究では可視光透過性を維持するために、ナノレベルの微細凹凸表面の形成にシリカナノ粒子を用いた。しかしながら、シリカ粒子単層で超撥水撥油表面の作製難しかったことから、大小異なるシリカナノ粒子表面上に、化学反応により結合する化学吸着単分子膜を形成し、ラズベリー形状のシリカナノ粒子の製造方法を開発した。これにより、シリカナノ粒子によって、より微細なフラクタル構造を作製でき、その表面上にフッ化炭素系化学吸着単分子膜を形成することで、下地構造を損なうことなく水滴接触角が  $160^\circ$  を超え、且つ油滴接触角が  $100^\circ$  を超える超撥水撥油表面の作製に成功した。さらに、可視光透過率は、約 90%の可視光透過性を実現できた。したがって、防犯カメラや太陽光パネルには十分に応用可能と思われる。

第4章では、化学吸着単分子膜を応用した、排ガス触媒の研究について述べた。

本研究では、化学吸着単分子膜を用いる新規方法で貴金属を担持した触媒の開発に成功した。排ガス触媒に用いられる貴金属粒子は、酸化されにくく高い触媒性能を有するが、希少価値があり高コストになってしまうことと、自動車の触媒部において加熱されるため、凝集して性能が落ちることが懸念されている。

そこで、本研究では、チオール基を持つ化学吸着単分子膜をガラスファイバー表面に形成し、チオレート結合によって白金ナノ粒子を固定した。その後、化学吸着単分子膜が分解する  $350^\circ\text{C}$ まで加熱し、白金ナノ粒子をガラスファイバー表面上に単層且つ均一に融着することで、新形状の排ガス触媒（白金触媒）を作製した。この白金触媒と一般的に自動車に搭載されている触媒（市販触媒）の性能を比較するために、排ガスの主成分の1つであるオクタンの分解実験を行った。その結果、リーン領域、ストイキオメトリ領域、リッチ領域の各領域、各温度で差はあるものの、触媒 1g あたり 2~10 倍の分解性能を持つ触媒の開発を実現した。今後、CO や  $\text{NO}_x$  の同時浄化性能の評価は必要不可欠であるが、自動車への搭載も夢ではないだろう。

第5章では、各章に述べた化学吸着単分子膜の応用開発例についての総括を述べる。さらに、これらの研究開発における今後の課題・展望について議論する。

## 審査結果の要旨

化学吸着単分子膜は、基材を問わない、製造プロセスが容易、少ない材料で基材表面に高機能の組み込みが可能など複数の特徴が挙げられる。しかしながら、化学吸着単分子膜作製に用いている有機スズ触媒は、毒性があることが問題である。他方で、ナノ粒子技術

も、焼結温度の低温化、比表面積の増大などの特徴が挙げられる。これら 2 つの技術を組み合わせることにより新しい機能材料創成が期待できるが、現在、研究報告例は少ない。以上の状況を鑑み、本博士論文では、化学吸着単分子膜作製時の新規反応触媒を開発した。また、化学吸着単分子膜技術とナノ粒子技術を組み合わせた応用研究として、ラズベリー形状のシリカナノ粒子を形成する新技術を開発し可視光透過性超撥水撥油表面作製へ応用した。さらに、化学吸着単分子膜の機能部位に白金ナノ粒子を固定する新しい担持技術を開発し、排ガスの主成分の 1 つであるオクタンの分解へ応用した。

本博士論文は 5 章からなる。

第 1 章では序論として、化学吸着単分子膜の研究背景、ならびに、化学吸着単分子膜技術の概要を述べた。また、本博士論文の各章において行われた評価方法の原理について記した。

第 2 章では、末端アルコキシシラン系化学吸着単分子形成における新規触媒の研究について述べた。本研究では、末端アルコキシシラン系化学吸着単分子膜形成時に使用されてきた有機スズ化合物触媒の代わりに、クロロシラン系化合物を触媒とすることで、有害な有機スズを使用することなく化学吸着単分子膜を形成できることを示した。さらに、FT-IR スペクトラムによる評価を行った結果、有機スズ化合物触媒に比べて、クロロシラン系化合物を用いた方が高密度の化学吸着単分子膜を短時間で形成できることを確認した。

第 3 章では、化学吸着単分子膜を用いた透明防汚表面の開発について述べた。本研究では、大小異なる径のシリカナノ粒子表面上に、それぞれ異なる化学吸着単分子膜を形成し、それらの機能部位どうしが選択的に結合することで、ラズベリー形状のシリカナノ粒子を自己形成する新技術を開発した。平坦なスライドガラス表面上にフッ化炭素系化学吸着単分子膜を形成するだけでは超撥水撥油表面を得られないことはすでに知られている。一方、微細凹凸構造表面では、撥水撥油性が向上することが知られている。そこで、新規開発したラズベリー形状シリカナノ粒子をゾルゲルと一緒にガラス基材に塗布・固定することで、ナノレベルの微細凹凸構造を形成し、その表面にフッ化炭素系化学吸着単分子膜を形成することで、可視光透過性をもち、かつ、超撥水撥油性をもつ透明防汚表面作製へ応用した。水滴接触角が  $160^\circ$  を超え、かつ、油滴接触角が  $100^\circ$  を超える可視光透過性超撥水撥油表面の作製に成功した。

第 4 章では、ガラスファイバー表面に化学吸着単分子膜を用いた高効率白金触媒の開発について述べた。排ガス触媒に用いられる貴金属粒子は、酸化されにくく高い触媒性能を有するが、希少価値があり高コストになってしまうことと、自動車の触媒部において加熱されるため、凝集して性能が落ちることが懸念されている。そこで本研究では、機能部位にチオール基をもつ化学吸着単分子膜をガラスファイバー表面に形成し、チオレート結合によって白金ナノ粒子を結合し、その後、化学吸着単分子膜が分解する  $350^\circ\text{C}$  まで加熱処理することで、白金ナノ粒子を無駄なく均一に分散溶融固定する新規担持法を開発した。排ガスの主成分の 1 つであるオクタンの分解実験を行った結果、リーン領域、ストイキオメ

トリ領域、リッチ領域の各領域、各温度で差はあるものの、オクタンの分解において、触媒単位質量当たり 2~10 倍の分解性能を確認した。

第 5 章では、各章に述べた化学吸着単分子膜の応用開発例についての総括を述べた。さらに、これらの研究開発における今後の課題・展望について議論している。

以上に述べたように本学位論文は、化学吸着単分子膜形成技術における新規反応触媒の開発、および、化学吸着単分子膜形成技術とナノ粒子技術を組み合わせて、ナノサイズのラズベリー形状粒子の新規形成および超撥水性透光性基材への応用、排気ガス分解触媒を目指した白金ナノ粒子の新規担持方法への応用を行ったことを新規性および独創性のある研究成果としている。

本学位論文の主な内容は、国際英文学術論文誌 Catalysts、および、MRS Advances、国内学術論文誌の日本材料学会誌に筆頭著者論文合計 3 編発表され、その学術的価値と新規性独創性は認められたといえる。また、提出された学位論文については、背景の記述など不十分な点を修正することで、本学位審査委員会は博士学位論文に値するものと評価した。

## 最終試験結果の要旨

令和 3 年 2 月 9 日に本学位論文の公聴会を開催し、約 50 分間の口頭発表の後、約 2 時間の質疑応答を行い、その後、最終試験を行った。

主たる質疑応答の内容を以下に列記する。

(質問) クロロシラン系新規触媒の働きは何か。どのように反応を促進するか。

(回答) クロロシラン系化合物は、溶媒や大気中に微量に存在する水分子と反応して、塩化水素を生成する。この酸がアルコキシリル基の脱アルコール反応を促進する。水分子が多いと、アルコキシリル基の脱アルコール反応後、吸着分子同士が脱水縮合反応し急速にゲル化してしまい単分子膜形成ができない。非水系であることが必要である。

(質問) シリカナノ粒子を用いた透明防汚表面をレンズなどに利用する場合、レイリー散乱やミー散乱などについて検討する必要があるのではないか。

(回答) そのとおりである。本研究では検討していない。今後、詳細を検討したい。耐摩耗性の問題もあるが、応用分野を選べば十分多方面に利用できると考える。

(質問) 排ガス触媒として白金ナノ粒子を担持しているが、加熱により凝集する (30 nm 程度) のは問題ではないのか。

(回答) 問題である。本研究では、貴金属ナノ粒子を均一に分散溶融固定するための新規担持方法を提案したが、加熱による凝集については問題が残った。担持密度を減少させるなど、凝集を避ける条件について詳細に検討する必要がある。

(質問) 排ガス触媒として利用する場合、炭化水素の他に、窒素酸化物や一酸化炭素についても実験する必要があるのではないか。

(回答) そのとおりである。今回は、酸化触媒としての効果を検証するための 1 つの指標

としてオクタンを使用して新規担持方法の有効性を確認した。今後の課題としたい。

以上のように申請者は、実験結果や文献調査の結果に基づいて自身の見解を述べ、回答した。

公聴会終了後、審査委員と申請者とで最終試験を行った。審査委員から学术论文に関する質疑を行い、特に、研究内容について理解不十分と判断された点、例えば化学吸着単分子膜形成時の触媒の化学反応・働きについて質疑を行い、理解を深めることができた。試験を通じて関連事項に関する知識と英語に関する理解力が確認できた。

以上より本学位審査委員会は、申請者は博士学位に値する知識と能力を備えていると判断し、本最終試験の評価を合格とした。