

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 おお つか けい こ
大 槻 恵 吾

学位の種類 博 士 (工学)

学位記番号 工 第 1 5 1 号

学位授与の日付 平 成 1 7 年 3 月 2 2 日

学位授与の要件 学位規程第 4 条第 1 項該当

学位論文題目 多電子移動誘起型電荷分離能および情報伝達能を機能要素とする新規有機-無機複合材料の開発と人工光合成デバイスへの応用

論文審査委員 (主 査) 教 授 吉 原 正 邦

(副主査) 教 授 松 原 凱 男

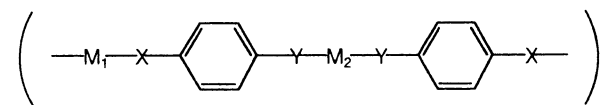
(副主査) 教 授 藤 原 尚

産業技術の発展にともなう技術革新は、材料に従来にはない新規な物性を要求している。しかしながら、単一組成で構成される材料の特性では、高機能な材料を創出することは困難であり、単一素材では実現できない新規物性を発現させることが可能なハイブリッド化技術が注目されている。

本論文では、多電子移動特性を基盤とする新規機能性複合材料の構築を目的として、有機基と金属原子が交互に共有結合したハイブリッドポリマーの合成と、ハイブリッドポリマーの焼成によって得られる金属化合物/炭素クラスター複合体の構築について検討し、その結果を 3 章に分けて論述した。各章の概要は以下の通りである。

まず第 1 章では、多電子移動もしくは連鎖的伝達機能を有する新規電子デバイスの構築を目的として、有機基-金属元素間を交互に共有結合したハイブリッドポリマーの合成について検討を行った。

有機基-金属元素間を共有結合によって構成すれば、有機基から金属元素への電子移動が生じ、また、有機基-金属元素を交互に配置した構造を付与すれば、電子的相互作用が共有結合を介して系全体に拡がるものと考えられる。

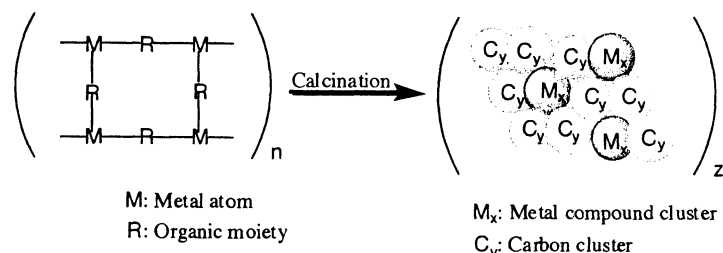


- 1: $M_1 = \text{Te}, M_2 = \text{Sr}, X = \text{S}, Y = \text{O}$
- 2: $M_1 = \text{Nd}, M_2 = \text{Yb}, X = Y = \text{O}$
- 3: $M_1 = \text{Ce}, M_2 = \text{Ho}, X = \text{S}, Y = \text{O}$

合成したハイブリッドポリマーは、可視光吸収によって有機基から金属元素へ電子移動が生じ、安定な電荷分離能を発現することが明らかとなった。また、二種金属を導入した三元交互構造を有するハイブリッドポリマーは、有機基から二種金属を介した二段階励起機構によって、全波長領域に渡る可視光吸収能と高い電荷分離能を同時に発現し、新規な概念による人工光合成デバイス構築への可能性が示唆された。特に、ランタノイド系

金属を導入した三元交互構造を有するハイブリッドポリマーでは、三元交互骨格内の電荷分離能が促進され、金属の電子受容性および還元許容性によって安定な電化分離状態を形成することが強く示唆された。

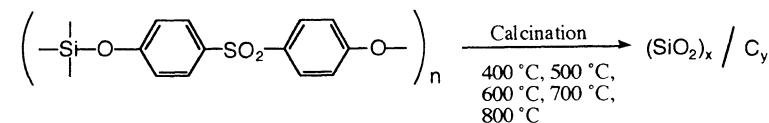
第2章では、人工光合成デバイスへの応用を目的として、ストロンチウム-フェニレン-テルル三元交互構造を有するハイブリッドポリマーの焼成、ならびにセリウム-フェニレン-ホルミウム三元交互構造を有するハイブリッドポリマーの焼成を行い、二段階励起機構を有する、金属化合物/炭素クラスター複合体の構築を検討した。このような複合体は、焼成によって有機基は炭化し、微小な炭素クラスターを生成するとともに、バルク成長の抑制されたナノサイズの金属化合物も同時に得られ、さらに、これらは同じマトリックス中から生成するため、炭素クラスターとナノサイズの金属化合物粒子界面には化学結合様のインターフェースが形成されることが考えられる。また、二種類の金属化合物半導体に炭素クラスターを媒体としたZスキーム型の電荷分離システムを構築すれば、可視光励起によって高い酸化還元ポテンシャルを発現することが期待される。



還元雰囲気下における焼成によって得られる金属化合物と炭素クラスターの複合体は、ESR スペクトル測定の結果、焼成前のハイブリッドポリマーと比較して、スピン濃度が飛躍的に増大することが明らかとなった。この結果は、金属化合物-炭素クラスター間においてナノサイズの粒子界面を介して電子的相互作用を発現し、電子移動経路が拡張されたことによるものと考えられる。さらに、焼成体の電荷分離能は可視光応答性を示すと

ともに、酸化還元能も有することが明らかとなった。そこで、可視光照射下における水の分解反応を行ったところ、酸化セリウム/酸化ホルミウム/炭素クラスター複合体において、酸化サイトの機能性に問題があるものの可視光応答性光触媒として機能することが判明し、新規概念による人工光合成デバイスへの興味深い知見が得られた。

第3章では、機能性吸着材の開発を目的として、シリカ/炭化物複合体の吸着材としての応用について検討した。



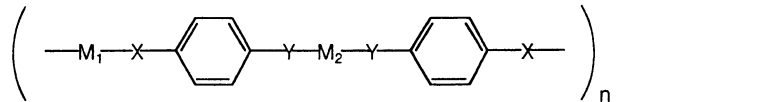
ケイ素-O-ジフェニルスルホニルハイブリッドポリマーを還元雰囲気下において700 °Cで焼成した複合体は、球状のシリカ/炭化物複合体となることが判明した。さらに、700 °C焼成体をアルカリ処理したところ、細孔構造内にシリカがわずかに残存した炭化物が得られ、二酸化炭素に対する吸着能は活性炭よりも高い値となった。この結果より、アルカリ処理体の吸着機構が単純な物理吸着ではなく、残存するシリカクラスターとの複合効果によることが示唆された。

以上、本研究において合成した有機-無機ハイブリッド材料は、単一素材では実現できない新規物性をも発現することが明らかとなり、光学的、電磁氣的、構造的特性を有する材料としての可能性は多岐に渡ることが示された。特に、本複合体が全く新規な人工光合成デバイスとして応用されることが期待される。

論文審査結果の要旨

本研究では、多電子移動特性を基盤とする新規機能性複合材料の構築を目的として、有機基と金属原子が交互に共有結合したハイブリッドポリマーの合成と、ハイブリッドポリマーの焼成によって得られる金属化合物/炭素クラスター複合体の構築と応用について論述したものである。

第 1 章では、多電子移動もしくは連鎖的伝達機能を有する新規電子デバイスの構築を目的として、有機基-金属交互構造を有するハイブリッドポリマーの合成について検討を行った。その結果、得られたハイブリッドポリマー

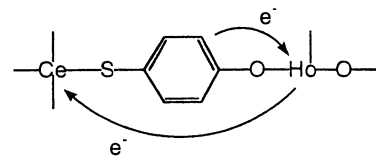


スキーム 1

- 1: M₁ = Te, M₂ = Sr, X = S, Y = O
- 2: M₁ = Nd, M₂ = Yb, X = Y = O
- 3: M₁ = Ce, M₂ = Ho, X = S, Y = O

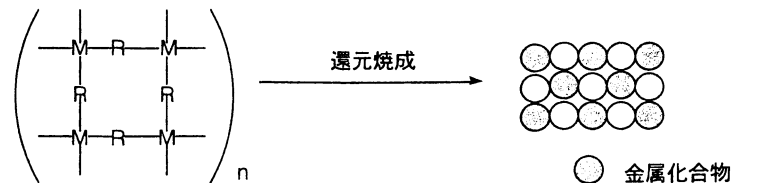
は、有機基から金属元素への二段階励起機構による電子移動を生じ、全波長領域に渡る可視光吸収能と高い電荷分離能を同時に発現し、人工光合成デバイスへの応用に関して興味深い知見

を得ている。



スキーム 2

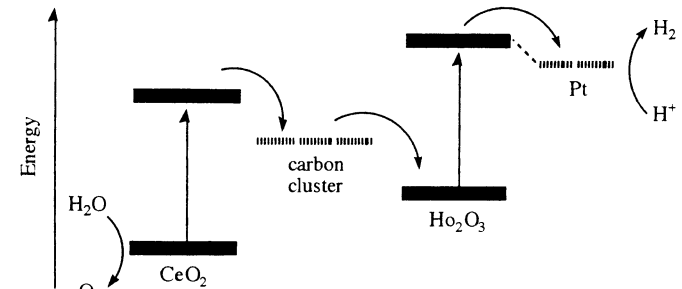
第 2 章では、ハイブリッドポリマーを還元雰囲気下焼成し、金属化合物/炭素クラスター複合体の構築について検討を行った。特に、セリウム-フェニ



スキーム 3

- 金属化合物
- 炭素クラスター

レン-ホルミウム三元交互ハイブリッドポリマーの焼成体は、ナノサイズの酸化セリウム、酸化ホルミウムの二種の金属酸化物と炭素クラスターの電子的相互作用によって、二段階励起システムによる電荷分離能を発現し、可視光照射下において、水の分解に成功し、新規概念による人工光合成デバイスへの興味深い知見を得ている。



スキーム 4

第 3 章では、ケイ素-O-ジフェニルスルホニルハイブリッドポリマーを還元雰囲気下において 700 °C で焼成した複合体をアルカリ処理したところ、細孔構造内にシリカがわずかに残存した炭化物が得られ、炭素の持つ物理吸着能とシリカの持つ化学吸着能を兼ね備えた吸着剤であることが示された。

以上、本研究で得られた成果は、学術的にも工業的にも価値があり、博士(工学)論文として価値するものと認められる。