

# 論文の要旨

題目 Novel layered silicates HUSs: potential application for functionalized material  
(新規層状ケイ酸塩 HUSs:機能材料としての応用展望)

氏名 津野地直

層状ケイ酸塩は、 $\text{SiO}_4$ 四面体の頂点共有によって構築されたアニオン性のシリケートナノシートと層間の交換性カチオンから成る結晶性の層状化合物である。層間には広大な空間(表面積約  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )を有し、層表面に結晶構造に伴って規則的に配列した  $\text{SiOH}$  基に対して、様々なポスト処理(イオン交換、グラフティング、ピラー化)が可能であるため、局所的または巨視的な構造を自在に設計し、吸着材や触媒などの用途に代表される機能材料としての応用が盛んに行われている。層状ケイ酸塩に対する多種多様な修飾法の確立はより多彩な応用に向けた手段の一つであるが、一方で、層状ケイ酸塩の魅力的な基本物性((1)広大な層表面、(2)規則的な層間の空間および(3)特異なシリケート骨格構造)は修飾母体となる層状ケイ酸塩の構造から強く影響を受ける。そのため、新規な構造的特徴を持つ層状ケイ酸塩の合成およびその機能化は、その材料設計をより多様化する有用な取り組みと成り得る。よって、新規層状ケイ酸塩を合成し、そしてその構造を最大限に利用して適切な機能化を行うことができれば、新たな材料設計への道筋が示されると期待される。

本論文では、層状ケイ酸塩を母体とした新たな機能材料の設計を目指して、新規層状ケイ酸塩 Hiroshima University Silicate (HUS)の合成および機能材料としての応用を行った。第1章では、既存の層状ケイ酸塩の合成および機能化に関する研究を概観するとともに層状ケイ酸塩の構造的特徴を活かした材料設計を挙げ本研究の目的を明らかにした。第2、3章では、新規層状ケイ酸塩の合成および構造解析を行った。新規層状ケイ酸塩を合成するため、水熱合成ゲル中の水量に着目し、低  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  比条件において、コリ

ン水酸化物およびベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物を構造規定剤として用いることで新規層状ケイ酸塩 HUS-2 および HUS-7 の合成に成功した。さらに、合成した HUS-2 および HUS-7 がそれぞれ Knoevenagel 縮合反応における塩基触媒およびフェノールの選択的吸着材として利用可能なことを明らかにした。第 4 章では、HUS-2 の分子認識的な吸着特性を明らかにした。HUS-2 はギ酸、酢酸およびプロピオン酸を含む水溶液中からプロピオン酸のみを吸着した。このような吸着挙動は異なるシリケート骨格構造を持つ層状ケイ酸塩 Magadiite では観察されず、HUS-2 の新規な骨格構造が重要な役割を担っていることが示唆された。第 5 章では層状ケイ酸塩 HUS-5 の層間の広大な空間を利用し、新規ナノポーラスシリカ HUS-6 の合成を行った。HUS-5 に対してイオン交換、酸処理、焼成を含む多段階的な処理を行うことで合成されたナノポーラスシリカ HUS-6 は約  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  の高比表面積と報告例の極めて少ない細孔領域である  $1.6 \text{ nm}$  の平均細孔径を示した。これら HUS-6 の興味深い物性を適切に用いることで吸着剤および触媒としての有効利用が期待される。第 6 章では、層状ケイ酸塩 HUS-2 層表面へチタニウムアセチルアセトナート錯体の固体化を試み、疑似太陽光を用いたシクロヘキサンの部分酸化反応に対して、高活性、高選択性を示すチタノシリケート触媒の合成を行った。これは層状ケイ酸塩層表面に金属錯体を固定化した初めての報告であり、錯体およびシリケートシートの種類を検討することでさらに複雑な表面設計が期待される。第 7 章では、新規多孔体 HUS-10 を HUS-2 の層間シリル化および焼成を介して設計した。異なる分子サイズのガス吸着測定によって、HUS-10 がエタン以下のサイズの分子を吸着する分子ふるい作用を持つことを明らかにした。さらに、HUS-10 の  $\text{CO}_2$  および  $\text{CH}_4$  の吸着特性を評価したところ、同程度の細孔径を持つゼオライトと比較して高い  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  吸着比を示し、HUS-10 が  $\text{CO}_2$  の選択的除去剤としての利用できる可能性が示された。第 8 章では、各章で得られた結論を総括した。

以上より、新規層状ケイ酸塩群 HUSs の合成に成功し、様々な機能材料としての応用を行った。本研究から、新規層状ケイ酸塩の合成およびその機能化が新たな材料設計手法として有用であることが示された。