

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 工 学 )	氏名	松田 海斗
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項・2 項該当		
論 文 題 目			
Analysis of Inorganic Crystalline Materials toward Potential Applications for Molecular Separation -Polyoxometalate Sponge Crystals and Layered Double Hydroxides-			
(分子分離材料を志向した無機結晶材料の解析 -ポリオキソメタレートスポンジ結晶と層状複水酸化物-)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	犬丸 啓	
審査委員	教 授	片桐 清文	
審査委員	教 授	定金 正洋	
審査委員	教 授	都留 稔了	
審査委員	助教 (特定准教授)	樽谷 直紀	
〔論文審査の要旨〕			
<p>本学位論文では、CO<sub>2</sub>分離に資すると考えられる無機結晶材料について、材料設計に資する指針を得ることを目標に、その機能の制御因子となり得る構造的特徴および化学的・構造的変換の解析を詳細に解析した。まず、分子ふるい膜材料として有望と期待される(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>を、次いで、温度スイングによって動作するCO<sub>2</sub>吸着剤として期待される層状複水酸化物(LDH)を取り上げた。分子ふるい膜には、詳細な細孔径、細孔構造は分離性能の最も重要な支配因子の一つである。また、LDHを用いて温度スイング吸着剤を設計するには、加熱時におけるCO<sub>2</sub>脱離に伴う構造変化を理解することは重要である。本論文では、(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>の細孔構造を詳細に解析した。さらに、LDHの加熱時における構造変化について、原子・分子レベルで詳細に解析するとともに、粒径や金属組成がLDHの構造変化へ与える影響について議論した。</p> <p>第一章では、CO<sub>2</sub>分離技術が現在必要とされている背景、(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>スポンジ結晶やLDHのCO<sub>2</sub>分離材料としての有望性や課題、及び本学位論文における研究目的を述べた。</p> <p>第二章では、分子ふるい膜材料として期待される(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>スポンジ結晶の細孔構造をArを吸着質とした手法により解析した。(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>は球状の細孔である“Cage”とより狭い“Window”が初めて明確に分離して解析され、“Window”の制御の重要性が提示された。</p> <p>第三章では、CO<sub>2</sub>吸着剤として期待されるLDHのうち、特にCO<sub>2</sub>との親和性が高く吸着剤として有望で、かつ最もシンプルな結晶構造を持つ Mg/Al = 2のMg-Al LDHの加熱時の多段階の構造変化を解析した。Mg-Al LDHの3段階の化学的・構造的変化が定量的解析と結晶構造の第一原理構造最適化計算から原子・分子レベルで解明された。</p> <p>第四章では、第三章で得られたLDHの構造変化に関する知見を基に、その粒径やMg/Al比による影響を議論した。まず粒径の影響について、粒径が小さくなると、層状構造を保持したままCO<sub>2</sub>が放出され始めるという違いが現れた。このCO<sub>2</sub>低温放出現象を利用すれば、従来より</p>			

も低温で動作可能なCO<sub>2</sub>吸着剤が実現する可能性があり、有望であることが提示された。次にMg/Al比の影響について、Mg/Al = 3のLDHは見かけ上2段階の構造変化を示すが、これは本質的にはMg/Al = 2のLDHと同じ3段階の構造変化であることが明示された。

第五章では、Co-Al LDH、Zn-Al LDHおよびMg-Al LDHを用いて2価金属イオンの種類が構造変化へ与える影響を議論した。まず、3種のLDH全てが同様の3段階のH<sub>2</sub>O・CO<sub>2</sub>放出を示した。CO<sub>2</sub>の放出温度はZn-Al LDH < Co-Al LDH < Mg-Al LDHであった。これは、2価の金属イオンの分極能を反映していると推測され、分極能が大きい金属イオンを持つLDHほどCO<sub>2</sub>放出温度は低温化するとの解釈が提示された。

第六章では、本学位論文における研究の総括を述べている。

本論文は、無機結晶性材料の構造や化学的構造的変換過程について、未解明の部分や未統一であった従来の解釈を原子分子レベルで解き明かした。これらの知見は今後の材料設計の重要な指針を提供するものと判断される。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（工学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。

備考：審査の要旨は、1,500字以内とする。