

## 学位論文全文の要約

### 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–)

氏名 松田 海斗

地球温暖化への対策は世界共通の課題とされており、温室効果ガスである CO<sub>2</sub> を排出源から分離回収する技術は重要である。CO<sub>2</sub> 分離技術としては、膜分離と吸着剤による分離が特に精力的に研究されている。本学位論文では、これらの 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様々な解析を行った。まず、分子ふるい膜材料として(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> スポンジ結晶に注目した。この材料は水溶性であることから水溶液の塗布乾燥によって容易に膜形成可能であり、さらに分子レベルの細孔を有する。これらの点で分子ふるい膜材料として有望であると期待し、(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。次に、CO<sub>2</sub> 吸着剤として層状複水酸化物 (LDH) に注目した。LDH は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ている材料であり、LDH の加熱時における 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。本学位論文では 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した。さらに、粒径や金属組成が LDH の構造変化へ与える影響についても調査した。

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ている。

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”がより狭い“Window”を介して連結した細孔構造を持つことが分かった。分子ふるい膜として応用する際には、より狭い部分である“Window”が重要である。

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> 吸着力が強い Mg–Al LDH に注目した。本章では最もシンプルな組成である Mg/Al = 2 の Mg–Al LDH を用いて加熱時の多段階の構造変化を解析した。Mg–Al LDH は層間水の放出 (Step (1))、金属水酸化物層の一部脱水酸基および生成した配位不飽和サイトへの層間 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の配位 (Step (2))、残りの水酸基の脱水酸基と層間 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の分解 (Step (3)) という 3 段階で構造変化することが分かった。

第四章では、第三章で原子・分子レベルで解明した Mg/Al = 2 の Mg–Al LDH の加熱による構造変化を基に、その粒径や Mg/Al 比による影響を調査した。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。次に Mg/Al 比の影響について調査を行った。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った。

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調査した。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 だった。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考えられる。

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。

以上のように、本学位論文では CO<sub>2</sub> 分離に資すると期待される無機結晶材料について詳細な解析を行った。(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> スポンジ結晶ではその細孔構造を詳細に解明することに成功した。分子ふるい材料への応用のためには、2 種類ある細孔のうちより狭い“Window”の細孔径制御が重要となる。さらに LDH について、その加熱時の構造変化を原子・分子レベルで解明すると共に、粒径や金属組成が構造変化へ与える影響を明らかにした。特に、粒径の小さい Mg–Al LDH は低温動作可能な CO<sub>2</sub> 吸着剤として期待できる。本学位論文で示された解析結果は、(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> スポンジ結晶や LDH を CO<sub>2</sub> 分離材料へ応用する際に、材料の設計や高性能化を実現するために大きく寄与すると期待できる。