

審査の結果の要旨

氏名 王翔

粘土層状化合物からグラフェンに至るまで、二次元ナノシートはそのユニークな形状と機能が興味を集め、幅広い分野で盛んに研究されて来た。今日、研究の対象となっている二次元ナノシートの多くは、三次元層状結晶を剥離することにより合成される。この剥離プロセスにおいては、三次元結晶の内部に埋もれていた原子が二次元ナノシートの表面に露出することで劇的な環境変化に晒され、熱力学的に最安定な構造を取るべく、シート内原子の再配置が起こる。この原子の再配置は、ナノシートが剥離すると同時に完了する、極めて速いプロセスと信じられてきた。言い換えると、ナノシートの剥離に対して原子の再配置が追従できずに速度論的にトラップされた「ナノシートの準安定状態」は、原理的にはどのナノシートにおいても生じているものの、現実的には存在しないも同然であると考えられてきた。事実、二次元ナノシートの長い歴史において「ナノシートの準安定状態」に着目した研究は存在しない。本論文では、偶然の発見を端緒に、層状結晶から剥離した直後の酸化チタンナノシートが、速度論的にトラップされた準安定状態を取ることを初めて実証した。また、剥離直後のナノシートが時間とともに熱力学的に再安定な構造のナノシートへと転移する過程を詳細に追跡し、その間の構造変化を原子レベルで可視化することに成功した。さらに、ナノシートの化学的性質が、構造転移の前後で劇的に変化することも見出し、これを上手く使うことで、ナノシートの細孔構造の精密制御、あるいはナノシートの磁場配向の光制御が可能であることを実証した。

第1章では、まず初めに、二次元ナノシートの歴史・合成方法・構造や物性における特徴について、代表的な二次元ナノシート（グラフェン・窒化ホウ素・カーボンナイトライド・遷移金属カルコゲナイド・層状複水酸化物・層状金属酸化物）を例示しながら、概説している。次いで、二次元ナノシートの構造制御について、その学問的・実用的意義を説明するとともに、これを目指した過去の研究について、アプローチ（相転移の誘起・構造欠陥の導入・化学ドーピング・インターカレーション・多孔化・異種積層）ごとに分類・概説するとともに、それぞれの特徴を述べている。そして最後に、本博士論文で発見された

「準安定状態を利用した二次元ナノシートの構造制御」について、これらの既往例と比較した上で、その特徴を概説し、本論文のアウトラインを述べている。

第2章ではまず、「酸化チタンナノシートの準安定状態」を発見するに至った経緯を説明している。酸化チタンナノシートは、層状チタン酸結晶を水中にて剥離剤（水酸化テトラメチルアンモニウム）で処理することにより、コロイド分散した状態で得られる。TiO₆ 八面体の二次元結晶よりなるこのナノシートは高密度の負電荷を帯びており、その対カチオンとして、テトラメチルアンモニウムまたはプロトンがシート近傍に存在する。本論文著者は偶然にも、剥離直後のナノシートに対し、表面のプロトン化度を上げる操作（脱イオン化、高希釈化など）を施すと、中性・室温にてシート骨格が加水分解され、サイズの揃った細孔がシート全体に形成されることを見出した。さらに驚くべきことに、剥離後に室温にて数ヶ月間保管したナノシートは、加水分解を全く受けないことが分かった。剥離後に加熱処理（80 °C、3日間）したナノシートも、やはり加水分解を受けない。数々の対照実験や対カチオンの組成調査により、この加水分解耐性の変化は、分散液内の化学種の変化ではなく、ナノシートの構造転移（準安定状態→再安定状態）によるという仮説に至った。そこで、準安定/最安定ナノシートの構造を in-plane X線回折により調べたところ、両者の格子定数に明確な差が観察され、ナノシートは転移に伴い面内収縮していることが分かった。加えて、X線光電子分光においても、この構造転移に合致する変化（Ti-O結合エネルギーの上昇）が観察された。さらに上述の仮説を裏付ける現象として、最安定ナノシートに酸を加えて積層化させ、擬似的に層状チタン酸結晶と類似の構造を形成したのちに剥離操作を行ったところ、準安定ナノシートへと復帰することが、構造解析および加水分解耐性の両面から明らかとなった。

一連の結果は、剥離に伴う「ナノシートの準安定状態」が存在することを初めて実証するとともに、ナノシートの「構造転移の度合い」を可逆的かつ段階的にチューニングできることを意味する。その興味深い応用として、ナノシートの細孔構造（細孔の密度およびサイズ）の精密制御を行った。すなわち、剥離直後の段階的に加熱処理することにより、様々な「構造転移の度合い」のナノシート群が得られる。その両極にある準安定/最安定ナノシートの性質から推察するに、これらのナノシート群の加水分解耐性も、段階的に変化しているはずである。実際、これらのナノシート群をそれぞれ加水分解することで、細孔の密度およびサイズを独立かつ精密に制御することに成功した。すなわち、「構造転移の度合い」が低いほど細孔の密度は増大し、一方で加水分解反応の時間が長いほど細孔のサイズは増大する。いずれの場合においても、反応の終始を

通じて細孔の数は保たれ、サイズ分布も極めて狭く制御される。多孔性ナノシートは近年の材料科学のホットトピックであるが、細孔のサイズおよび密度を独立かつ精密に制御できる今回の方法論は、その研究に新展開をもたらさう。

第3章では、準安定状態から最安定状態への構造転移に伴うナノシートの化学的性質の変化について、一般性を追求した。この構造転移は、ナノシートの加水分解耐性だけでなく、表面電位や光反応性など、様々な化学的性質の変化を誘起することを明らかとした。加えて、酸化チタン特有の性質である光反応性について、詳細に検討した。今回のナノシートに限らず、酸化チタンを脱酸素下で紫外光照射すると、酸化チタンの光触媒能により自己還元反応が進行し、 O_2 ガスが脱離するとともに、 Ti^{3+} が生成することが知られている。この Ti^{3+} は青～紫色を呈し、肉眼でも各種スペクトルでも容易に検出できる。そこで、準安定/最安定ナノシートについて、脱酸素下で紫外光照射を行ったところ、最安定ナノシートのみが鮮やかな紫色を呈し、自己還元反応を起こすことが明らかとなった。酸化チタン類の光触媒機能に関しては膨大な研究が行われているが、わずかな構造変化が著しい反応性の差を誘起した点で、極めて興味深い。また、通常の酸化チタンでは、 Ti^{3+} はバルク固体の表面近傍のみにおいてごく微量生成する一方、最安定ナノシートでは、全チタンの 42% 以上が Ti^{3+} へと変換されており、全構成要素が表面に露出した二次元ナノシートの特異性が明示された。

上記の紫外光照射で生成した Ti^{3+} は、空気に晒すことで速やかに Ti^{4+} へと酸化される。これを脱酸素下で紫外光照射すると、再び Ti^{3+} へと還元される。この酸化・還元は、系の劣化を伴うことなく何度でも繰り返せる。さらに興味深いことに、酸化・還元を通じ、ナノシートの磁性が反磁性・常磁性とスイッチしていることが、磁化率測定により明らかとなった。その応用として、ナノシートの磁場配向の光スイッチ（光 ON でナノシートは磁場に平行配向、光 OFF でナノシートは磁場に垂直配向）も可能であった。磁場は、二次元ナノシートの異方的配向を非接触・非破壊・高均一に制御する手法であるが、ここに光刺激を導入することにより、配向構造のより精密な時空間的制御が可能となるはずである。

以上、本論文では、二次元ナノシートの長い歴史の中で見過ごされてきた「ナノシートの準安定状態」を発見し、その基礎学理から応用までを詳細に研究した。他の二次元ナノシートにおいても、同様の準安定状態が存在する可能性は極めて高く、本論文が関連分野にもたらす波及効果の大きさは自明である。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。