

| | | | | |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----------------|--|
| 氏名(本籍) | 胡 ^ふ 林 ^{りん} 峰 ^{ふん} (中国) | | | |
| 学位の種類 | 博士(工学) | | | |
| 学位記番号 | 博甲第5538号 | | | |
| 学位授与年月日 | 平成22年7月23日 | | | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 | | | |
| 審査研究科 | 数理物質科学研究科 | | | |
| 学位論文題目 | Self-Assembly of Rare-Earth Hydroxide Crystallites into Oriented Films, Their Quasi-Topotactic Transformation into Oxide Films and Photoluminescence Properties (自己組織化による希土類水酸化物結晶の配向膜形成、酸化物膜へのトポタクティック変換と蛍光特性) | | | |
| 主査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 佐々木 高 義 | |
| 副査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 関 口 隆 史 | |
| 副査 | 筑波大学教授 | 博士(工学) | 神 原 貴 樹 | |
| 副査 | 筑波大学准教授 | Ph. D. | Dmitri Golberg | |

論文の内容の要旨

層状物質には多種多様な化合物が知られており、それらの多くが室温付近の穏やかな条件の下、特異な反応性（インターカレーション、イオン交換）を示すことから、古くより今日に至るまで盛んな研究が進められてきている。そのなかで最近新しい層状ホストとして希土類水酸化物の合成が報告され、高い注目を集めている。これはこれまで例が少なかった陰イオン交換性を示す化合物であることと、機能性に富む希土類元素がホスト骨格を構成しているためである。2008年に我々と Prof. Fogg のグループが独立に本化合物の発見を報告した後、世界的に精力的な研究が始まっている。しかしながら本格的な研究が開始されてまだ日が浅く、今後ますます研究の幅が広がっていくと予想される。特に本研究を開始した2008年の時点においては、合成条件、結晶構造の基本的な物質情報を除いて、多くの重要な問題が未解明のままに残されている状況にあった。そこで本研究においては、希土類化合物の最重要特性の一つである蛍光機能に着目して、2種類の希土類元素（Eu/Gd）からなる水酸化物固溶体を合成し、得られた板状微結晶を自己組織的に基板上に堆積させて薄膜化すること、次にこれを加熱することにより酸化物薄膜に変換し、その蛍光特性を評価すること、さらにソフト化学的に単層剥離し新規水酸化物ナノシートを合成することを目的とした。

論文の構成は次の通りである。序論では層状化合物とその剥離ナノシートに関する研究動向から説き起こし、本研究で対象とする層状希土類水酸化物について概説するとともに、ナノ～マイクロメートルレンジの大きさの物質を基板上に集積化・薄膜化することを目指した研究の現状についてまとめた上で、本研究の動機、目的について述べている。第2章ではEuとGdが固溶した層状水酸化物サンプルの合成について記述している。EuとGdの塩化物水溶液をヘキサメチレンテトラミンの存在下で還流することにより、厚さ約100 nm、横サイズが数 μ mの長方形板状微結晶が生成し、これが出発溶液中のEu/Gdモル比をそのまま反映した固溶体、すなわち組成式 $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{OH})_{2.5}\text{C}_{10.5}\cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$) で示される全域固溶体であることをXRD測定、化学分析に基づいて確認した。第3章では水酸化物板状結晶を互いに重なることなく基板上

に堆積させて、薄膜を形成する方法について記述している。具体的には水酸化物微結晶を水中に超音波分散させ、その上にヘキサンを加えた後、微量のエタノールを添加することにより、ヘキサン/水界面に板状結晶がモノレイヤーでトラップされること、次にこれを基板上に転写することによって、基板表面を結晶が緻密に覆った膜が得られることを明らかにした。結晶は高い2次元異方性のため、c軸を基板面に垂直にした配向膜となることが、XRD データにより明瞭に示された。第4章では、第3章で得られた水酸化物結晶薄膜の加熱挙動について述べている。加熱過程を XRD 測定、SEM 観察などによって追跡した結果、層状水酸化物は約 300°C で崩壊し、600°C 以上で立方晶酸化物 ($\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$)₂O₃ が生成することを明らかにした。興味深いことに、特に 800°C 前後までは板状結晶の外観は加熱前と変化なく、また生成した酸化物膜は 111 方向に強く配向していることを示した。これは層状水酸化物と酸化物中で希土類原子の配列がよく類似しており、擬トポクティック的に脱水、酸化物化が進行したためであることを考察している。第5章では一連のサンプルの蛍光特性について記述している。Eu/Gd 水酸化物固溶体は Eu³⁺ 直接励起ならびに Gd³⁺ を介したエネルギー移動に伴い Eu³⁺ の f-f 遷移に基づく発光を示すが、結晶中に存在する水分子、OH 基が緩和パスとして働くため、その強度は高いものではないのに対して、酸化物膜では発光強度が 500 倍以上に大きく増強されることを明らかにし、その理由について考察を行っている。第6章においては、層状 Eu 水酸化物に関して、そのアニオン交換性を利用してドデシルサルフェートイオンを層間に導入した後、ホルムアミド中で振盪するとコロイド化すること、得られたコロイド溶液を AFM, TEM, XRD, In-plane XRD を用いてキャラクタライズした結果、厚さ 1.6 nm の単層水酸化物ナノシートまで剥離することを示している。最終の第7章では本研究のまとめとともに、意義、今後の展望について記述している。

審査の結果の要旨

本研究では最近発見された層状希土類水酸化物について、液液界面での自己組織化を利用した薄膜化、その加熱による酸化物への変換とそれに伴う蛍光特性の大幅な向上、さらには単層剥離によるナノシート合成を達成しており、高い水準の研究成果をあげたと判断された。合成過程での各種生成相の組成、構造面からの同定、解析も丹念に吟味されてなされており、妥当なものとして判断される。特に水酸化物から酸化物への変換がトポクティックに進行することを様々なキャラクタリゼーション技術を用いて総合的に解き明かしており、高く評価される。本層状希土類水酸化物は報告されてまだ日が浅い化合物であるが、各方面から注目されており、その中で本研究は、基本重要物質としての理解増進、応用・展開に大きく貢献したと言える。

よって、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。