

氏名	伊達 勇介
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	総博乙第12号
学位授与年月日	平成29年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項
文部科学省報告番号	乙第337号

学位論文題目 層状複水酸化物/蛍光色素複合体薄膜の作製とガス検知材料への応用に関する研究
(Study on Preparation of Layered Double Hydroxide/Fluorescein Dyes Hybrid Thin Film and Application to Gas Detection Materials)

論文審査委員	主査	島根大学准教授	笹井 亮
		島根大学教授	山田 容士
		島根大学教授	廣光 一郎
		島根大学教授	小俣 光司

論文内容の要旨

本研究では、呼気診断のための簡便かつ高感度測定が可能なガス検出デバイスの開発を指向した、新規な発光応答性材料の創製を目的とした。そのための材料として、無機層の合成が容易な層状複水酸化物（LDH）系を取り上げ、(1)ガラス基板上へ LDH 薄膜を形成させる技術の開発、(2)LDH 薄膜への色素・界面活性剤導入による複合化条件の最適化、(3)LDH/色素/界面活性剤複合体薄膜のガス検知能評価、(4)界面活性剤のアルキル鎖長が蛍光特性に与える影響について検討した。

第1章では本研究の目的および意義、論文の概要について述べた。

第2章では簡便で結晶性に優れる LDH 薄膜を作製するための新規な薄膜作製法の開発と、得られた LDH 薄膜に陰イオン性フルオレセイン（anionic fluorescein dye; AFD）および 1-butanefulfonate（C₄S）を複合化させた LDH/AFD/C₄S 複合体薄膜の作製法について検討した。ディップコート法により作製した LDH 薄膜は結晶性が十分に高い上、機能性分子との複合化に有利な硝酸イオン型 LDH 薄膜であった。そのため、本法は非常に簡便なシステムで易イオン交換性の LDH 薄膜を作製できる有用な方法であることが明らかとなった。この LDH 薄膜をホスト材料として AFD および C₄S を挿入した LDH/AFD/C₄S 複合体薄膜の作製を試みた。得られた LDH/AFD/C₄S 複合体薄膜の蛍光スペクトルを測定した結果、C₄S を 2000 %AEC、AFD を 6.35 %AEC (anion exchange capacity) の濃度条件で作製した場合に最も強い蛍光を示した。蛍光スペクトルの解析結果から蛍光強度の強弱は AFD に対する C₄S の濃度に依存していることが

明らかとなった。これは LDH 層空間内に存在する C₄S が効果的に AFD の会合を抑制するためと考えられる。

第 3 章では、LDH/AFD/C₄S 複合体をセンシング材料として応用するための基礎的な検討を行った。LDH/AFD/C₄S 複合体を湿度環境の異なる雰囲気中に曝露した際の PL (photoluminescence) 特性変化から LDH/AFD/C₄S 複合体薄膜への水分の吸着過程は、大きく分けて 3 段階に分かれることが示された。発光に与える影響が最も強いのは水分吸着の初期段階で、0 % RH 環境下では AFD がノニオン状態にあるため蛍光を示さないが、RH が 10 % のとき最大の蛍光強度を示した。これは LDH の層空間内の AFD が水分によって安定化され、そのほとんどがダイアニオン状態に変化したことを示唆している。次いで、有機溶媒蒸気環境下における PL 特性を評価した。アルコール雰囲気下における複合体からの PL 強度は、水分吸着時よりも更に増加した。これは水蒸気に暴露したときよりもダイアニオン状態にある AFD が増加したことを意味している。また、アルキル鎖長の異なるアルコール分子を個別に検知できる可能性が示唆された。これは分子によって比誘電率が異なるためと考えられる。しかしながら、クロロホルム、トルエン、ベンゼン、ヘキサンなどに代表される無極性もしくは低極性溶媒については、分子毎に蛍光スペクトルに違いは認められなかった。これは LDH/AFD/C₄S 複合体薄膜の蛍光応答性の発現機構が検知対象とする分子種の極性（比誘電率）に依存しているためである。センシング材料としての応用を指向する上で、材料には繰り返し応答性を有することが要求される。LDH/AFD/C₄S 複合体薄膜について評価した結果、蛍光応答性は、各種の蒸気の吸脱着に対して可逆的であることが確認された。第 4 章では、LDH/AFD/C₄S 複合体の発光特性に大きな影響を与えると予想される界面活性剤のアルキル鎖長の影響について評価した。また本章では LDH/AFD/C_nS 複合体を作製する際の間mediateである酢酸型 LDH の作製条件の最適化および C₄S および AFD の添加量についての最適化の後、LDH/AFD/C_nS 複合体 ($n=4\sim 12$) を合成し、アルキル鎖長が発光特性に及ぼす影響を評価した。C₄S および AFD の添加量を変化させることで、これらの含有量の異なる LDH/AFD/C₄S 複合体が作製できることが明らかとなった。さらに、C₄S と AFD の含有量に応じた蛍光特性を示す LDH/AFD/C₄S 複合体が得られるため、C₄S や AFD の量を最適化することで AFD の発光特性を最大限に引き出すことが可能であることも明らかになった。条件を変えて作製した LDH/AFD/C₄S 複合体のうち、C₄S を 500 %AEC、AFD を 0.05 %AEC として作製したものが最も強い蛍光強度を示した。この条件を基に LDH/AFD/C_nS 複合体を作製した。アルキル鎖長が長くなるにつれて、エチレン基の増加分だけ LDH の層間が拡張し、その層間は最大で 2.40 nm まで増加することが分かった。LDH/AFD/C_nS 複合体の蛍光特性を評価した結果、LDH/AFD/C₆S 複合体が最も強い蛍光強度を示すことが明らかとなった。アルキル鎖が $n=6$ 以上になると AFD からの蛍光は顕著に低下し、 $n=12$ になると蛍光はほとんど観測されなくなることが示された。

本研究によって、従来に報告例の無い極めてシンプルなプロセスによって結晶性にすぐれかつ易陰イオン交換性の硝酸型 LDH 薄膜を作製することが可能となった。作製した硝酸型 LDH 薄膜から LDH/AFD/C₄S 複合体薄膜を作製できることを示した。また、LDH/AFD/C₄S 複合体薄膜の蛍光特性から各種のガスを個別に検知でき、かつ繰り返し応用性を有することを明らかにした。LDH/AFD/C_nS 複合体の蛍光特性を評価することで、蛍光特性を最大限に引き出すための設計指針を提示し、LDH/AFD/C_nS 複合体がガス検知材料として優れた材料であることを示した。

論文審査結果の要旨

非侵襲性の簡易診断技術の一つとして最近、呼気中に含まれる疾病特有の分子を検知することで疾病を診断しようとする呼気診断に注目が集まっている。この技術を現実のものとするためには高速、高感度および特定分子を認識できるセンサーデバイスが必要不可欠となるため、現在多くの研究者により研究開発が進められているが、いまだ適材は見つかっていない。半導体センサーに代表される既存のセンサーの多くが、呼気に含まれる湿度の影響を多大に受けてしまうため使用が難しい一方で、最近層状無機化合物と発光性色素とを複合化した材料が高湿度下で分子認識能を示すとの報告がなされるようになった。これらの報告のほとんどは粉体試料であるが、センサーデバイスとしての利用を見据えると、粉体ではなく膜やバルク体などが必要となるが、そのような研究例は多くない。

本論文では、相対湿度や高湿度下での分子認識を発光特性（強度や色）の変化により行う能力をもつことで知られる層状複水酸化物／蛍光色素複合体の薄膜の作製とガス検知能評価を目的として行った研究をまとめたものであり、5章からなっている。

第1章では、簡易診断に対する要望、現状のセンサーデバイスの原理と問題点に加え、本論文で扱う物質系である層状無機化合物と発光性色素とからなる複合体、特に層状複水酸化物と発光性色素との複合化材料の近況と、センサーデバイス化における問題点を紹介し、それらの問題点解決のための本研究の必要性と目的について記してある。

第2章では、材料が存在する空間の相対湿度や高相対湿度下でアンモニアや二酸化窒素分子を発光特性変化により検知できることが報告されている層状複水酸化物 (LDH) の層間に1-ブタンスルホン酸 (C₄S) とフルオレセイン色素 (AFD) を挿入することで得られる発光性複合粉末と同等の特性を示す薄膜を作製するための簡便かつ新しい方法が提案された。この方法では、水熱合成法により得られた良質かつ結晶性の高い LDH を含む水懸濁液を基板上にディップコーティング法により薄膜化する。さらにその薄膜に C₄S と AFD の混合溶液に浸漬するだけで複合体薄膜が得られる。さらに C₄S や AFD の濃度をコントロールすることにより複合化量の制御、ひいては発光特性の制御も可能となることを明らかにした。

第3章では、第2章で作製した複合体薄膜の発光特性に対して相対湿度、アルコール分子ならびに各種無極性分子が与える影響を明らかにするための実験が行われた。その結果、この薄膜が相対湿度に応じて水分子を吸着するとともに、水分子の吸着により発光増強を示すことを明らかにした。さらにこの発光増強が相対湿度 10% で最大となり、それ以上ではほぼ一定の発光強度と色を示すことから、湿度 10% 以上であることを知らせるデバイスへの応用が期待できることを明らかにした。次にメタノール、エタノールおよびプロパノール蒸気にそれぞれ暴露した場合の発光特性評価を行った。その結果、アルキル鎖長の増加とともにエタノールで最大発光を示したのち、発光強度が減少することが明らかとなった。このことからアルコールについてはその発光増強率により分子検知が可能である可能性が示された。一方で、クロロホルム、トルエン、ベンゼンおよびヘキサンといった代表的な無極性溶媒蒸気については、薄膜中に取り込まれることにより層間の極性低下が誘発され、発光消光が観測されたが、その消光の度合いや色変化については分子による違いは観測されなかった。このことから本薄膜が無極性分子の認識・検知には使えないことが明らかとなった。一方で、エタノール中では高い繰り返し耐久性を有していることも明らかとなり、検知のみならず除去剤としての利用も視野に入れると利用価値がさらに高まるものと考えられる。

第4章では、LDH/C₄S/AFD 複合体の分子検知特性の向上を目指して、層間の疎水性の制御のために C₄S の代わりにアルキル鎖長の異なるアルキルスルホン酸 (C_nS) を用い、LDH/C_nS/AFD

複合体粉末を作製し、その発光特性評価を行った。C₄S 粉末合成で明らかになった最適複合化条件で、LDH/C_nS/AFD 複合体粉末を作製した。得られた複合粉末の特性評価を行ったところ、アルキル鎖長中の炭素数が増加し、 $n = 6$ で最大強度の発光を示し、その後鎖長の伸長に伴い発光強度が低下した。この原因は、C_nS や AFD の挿入量がアルキル鎖長の変化の影響を受けないことを踏まえると、アルキル鎖長の伸長に伴い層間内の疎水度が増加し、それにより AFD が発光性を有するダイアニオン形態で存在できなくなるためと考えられる。この結果は、アルキル鎖長の調整により層間の疎水度を制御でき、さらにここに極性を変化できるような分子が吸着した場合には、発光強度により分子検知が可能であることを期待させるものである。

最後に第 5 章で本博士論文をまとめるとともに、この材料を将来的に呼気診断デバイスに応用する場合の材料設計指針を示した。

上記の成果は、レフェリーシステムのある欧文学術誌に 2 編が掲載されており、申請者はその論文の筆頭著者である。また、本論文にかかわるいくつかの内容は、学術研究発表会にて、申請者が発表者となって、随時発表されている。これらより本論文の水準は国内外において十分なものと判断できる。したがって、申請者の研究内容は学術的、工学的に有用なものであり、博士（工学）の学位授与に値すると判断し、合格と判定した。