

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13732

研究課題名(和文)水溶液中放電プラズマ法による分子ふるい材料の有機物フリー精密合成法の開拓

研究課題名(英文)Organic-free precise synthesis of molecular sieve by discharge plasma in aqueous solution

研究代表者

由井 宏治 (Yui, Hiroharu)

東京理科大学・理学部第一部化学科・教授

研究者番号：20313017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液中放電プラズマ反応を用いて、シート状構造やナノサイズ孔を持つ酸化マンガン材料の合成と、孔サイズの作り分けに成功した。生成された酸化マンガンの層状化合物や多孔材料は、親水性を示すなど、プラズマ酸化・還元ならではの特性も見いだされた。得られた生成物の収率や、純度を高めるべく、電極間距離を制御したセパレートモード放電反応場の構築や、任意のガスを放電反応場に導入できる電極の工夫など、反応場についても新たな工夫・検討を施した。

研究成果の概要(英文)：Manganese oxides with nanopores and sheet-like morphologies were synthesized by discharge plasma formation in aqueous solutions. In addition, the size of the nanopores was controlled by adding different kind of ions to the solutions. The synthesized nanosheets and porous manganese oxides showed characteristic features such as the enhanced hydrophilicities. To enhance the yields and purity of the reaction products, we have newly developed the separate mode discharge plasma reaction fields, where the plasma reaction fields were separated into two towards the vicinities of the anode and cathode electrodes. We also developed the hollow-type electrode, which enables us to introduce arbitrary gases into the reaction fields through the hollow of the electrode. These enhanced apparatuses would contribute to the further improvement of the yield and the precise control of the reaction products.

研究分野：レーザー分光学

キーワード：分子ふるい ナノ粒子 金属酸化物 放電プラズマ 水中プラズマ

## 1. 研究開始当初の背景

種々の大きさや形状を有する原子・イオン・分子の選択的分離・吸着貯蔵・触媒反応などの観点から、多孔質物質は分子ふるい材料として分析化学・医療材料・エネルギー材料等の分野で盛んに研究されている。この中でも有機物を構造材料に使わず、かつ燃焼によって堆積吸着有機物を除去でき、繰り返し再生利用できる無機多孔質材料は、既に幅広い分野で実用化が進んでいる。

無機多孔質材料の代表格としてシリカゲル、アルミナ、活性炭などが挙げられるが、これらは粒子間の間隙を細孔として利用するため、そのサイズ分布が広く、精密な分離は難しい。一方 MCM-41 や SBA-15 に代表される人工ゼオライトは、細孔径をオーダーで制御できる結晶であり、イオンや小分子の形状による選択的分離を可能とする精密な分子ふるい材料として、国内外を問わずその研究開発・応用が進んでいる。しかし人工ゼオライト材料は、その精密合成に多量の界面活性剤による有機分子集合体を鋳型として用いるため、最終生成物には有機分子は含まれないものの、真の意味での有機分子フリーで環境負荷の少ない合成法では、これまで得られていない。

## 2. 研究の目的

従来の水熱合成法や有機物鋳型法とは全く異なる、有機物鋳型完全フリーな新しい分子ふるい合成ルート「プラズマ酸化還元法」を開拓する。

## 3. 研究の方法

水溶液中放電プラズマ技術を用いて、水溶液のイオン種、pH と水酸基ラジカルの生成量等を制御パラメーターにして、イオン径や酸化・還元条件をコントロールして、有機物鋳型完全フリーな条件で、種々のナノ細孔・層状構造体を作り分ける。

このとき原子・分子の細孔への選択的取り込みの際に重要となる、細孔内部における表面水酸基の修飾率、取り込み物質の水和構造や化学状態を、分光計測やシミュレーションを用いて解析する。

## 4. 研究成果

### Mn 酸化物の作り分け技術

本研究では、サイズの規定されたナノ細孔を持つ酸化マンガン材料を合成し、分子やイオンのふるいとしての応用を指向している。実際に分子ふるいとしての応用を目指すう

えで、孔内表面への官能基導入によるふるいとしての性質制御が重要な課題となる。平成 28 年度に、水溶液中放電プラズマによる溶液還元法と水熱合成法を用いて、孔内表面に水酸基の多数配位した酸化マンガンナノ粒子の合成を試みた。まず、過マンガン酸カリウム水溶液中で放電プラズマを発生させ、溶液還元によって生成した酸化マンガンナノシートにプラズマ内で発生した水酸基ラジカルが多数表面に配位していると推定される酸化マンガンナノシートを合成することに成功した。

通常の水熱合成で作成される酸化マンガンナノシートは剛直な平面構造を有するのに対して、本プラズマ酸化還元法で作成された酸化マンガンナノシートは、カールした平面上のものが多くみられ、かつ、比較的良く水に分散することから、合成された酸化マンガンナノシート表面に、プラズマ酸化により表面水酸基が効率的に修飾され、酸化マンガンナノシートの積層が防がれ、簡単に曲率を帯びるような、原子層レベルの酸化マンガンナノシートが形成され、かつ、親水性が増しているものと推定される。

さらに本研究では、サイズの規定されたナノ細孔を持つ酸化マンガン材料を合成し、分子やイオンのふるいとしての応用を指向している。実際に分子ふるいとしての応用を目指すうえで、孔内表面への官能基導入によるふるいとしての性質制御が重要な課題となる。そこで平成 28 年度に、併せて水溶液中放電プラズマによる溶液還元法と水熱合成法を用いて、孔内表面に水酸基の多数配位した酸化マンガンナノ粒子の合成を試みた。

まず、過マンガン酸カリウム水溶液中で放電プラズマを発生させ、溶液還元によって生成した酸化マンガンナノシートにプラズマ内で発生した水酸基ラジカルが多数表面に配位した酸化マンガンナノシートを合成した。さらにこの酸化マンガンナノシートを出発物質とし、カリウムイオン存在下で水熱合成を行った結果、カリウムイオンを鋳型とした(2×2)トンネル構造の酸化マンガンナノ粒子を合成することに成功した。本生成物は、水酸基が配位していない従来法で合成されたマンガンナノ材料と比較して、ナノ孔内における水酸基とのクーロン相互作用や水素結合によって分子やイオンの移動度が変調された分子ふるいとして応用できると期待される。具体的な移動度等の変化については、さらに生成物の収率や均一性を上げたのち、今後の研究において計測する予定である。

より大きな孔を持つ酸化マンガンナノ粒子を合成するため、プラズマ法で合成した酸化マンガンナノシートを用いて水熱合成を行う際に、今後は、水溶液にカリウムイオンではなくマグネシウムイオンを加えて、マグネシウムイオンを鋳型として合成を行った。その結果生成物が、より大きな孔サイズを持つ(3×3)トンネル構造を持つ酸化マンガン

ナノ粒子を含むことが分かった。このように、水溶液中放電プラズマと水熱合成を組み合わせた新しい二段階の合成法を組み合わせることで、孔サイズの異なる酸化マンガンナノ粒子を作り分けることに成功した。

#### Mn 酸化物トドロカイト内部の水のシミュレーション

将来の分子ふるい機能への応用に備え、ゲスト分子のサイズと細孔サイズを事前に確認できるよう、分子動力学計算(MD)によるシミュレーションについても研究を行った。

今回の研究では、酸化マンガン細孔が作りだす3×3の細孔をもつトドロカイトに着目した。本項目では、この多孔質状のマンガン酸化物に対して、まず水分子が入り込んだ場合、どのような水分子自体がどのような構造をとりうるのかを知ることを目的とした。

実際には、このような水分子が水和した形で、ゲストを取り組むものと予想される。MDの計算結果より水分子はトドロカイト細孔内の酸素原子の間隙に位置することが分かった。さらにトドロカイト細孔の形状から対角線に位置する水分子は細孔の同じ深さで並び、互い違いで周期的に位置することが分かった。一方、これらの水分子はそれぞれ間隙から移動することはなかった。

次に、細孔内部での水分子間に作られる水素結合について着目したところ、MDシミュレーションからは、水素原子の伸びる方向はランダムではなく、平行四辺形状に組まれていることが分かった。このとき水分子の水素原子の方向は、1つが細孔の平面位置に存在する水分子の酸素原子へ向き、もう1つが互い違いの位置にある水分子の酸素原子へ向く様子が見られた。

実際に、酸化マンガンナノ細孔中に、ゲスト分子がサイズ選別的に取り込まれる場合、このような酸化マンガン細孔内に存在する水分子がゲスト分子に水和することが予想され、実際のゲスト分子の半径など考察する際は、このような細孔内部の水分子の検討も、必要になると思われる。

#### Mo 酸化物の作り分け技術

、 で述べた通り、水溶液中放電プラズマを用いて、ナノサイズ孔を持つ酸化マンガン材料の合成と、孔サイズの作り分けに成功した。ところが、収率の向上、マンガン以外の金属酸化物を合成することによる汎用性の向上という二点の課題が浮上した。これらの課題解決のため、プラズマからの発光スペクトルを分析し、プラズマ内に存在する中間体を同定しつつ、放電条件を変えながら材料合成を行った。

まず収率の向上を目的として、マンガンの

持つ複合価数性に着目し金属イオンの価数制御や、酸化状態の制御を目標に、用いる溶液のpHや濃度条件を変えつつ合成を行ったが、収率の向上には至らなかった。当初このことは、溶液の化学条件だけでなく、電極の放電条件(反応場への任意のガスの導入機構、電極間距離・放電電圧の制御等)といった物理的条件についても新たな工夫が必要である。この点については、 で述べる。

一方、他の金属にも適用範囲を広げ、孔サイズの統一された材料を合成するには、含まれる金属の価数の制御が不可欠である。そこで反応場の価数の基礎情報を得るべく、複合価数性を持ちかつ発光スペクトルによる価数を識別しやすいモリブデンを原材料として、反応場中での価数の推移を計測した。

6価のモリブデン酸イオン水溶液中で放電したところ、プラズマからの発光スペクトル中には0、4、5価のモリブデンからの発光が観測された。この結果は、6価のモリブデンが水溶液中放電プラズマ中で水分子の解離により発生した水素ラジカルによって段階的に還元されることを示している。このことは、反応場に複数の異なる価数を有した金属イオンが存在することを意味し、ある価数に集中、制御するには、プラズマの持続時間を短くする、もしくは適度な強さの酸化剤を添加し、還元をある程度のレベルで抑制するなどの工夫が必要であることが分かった。一方で、複数の価数の金属イオンが存在することから、通常の化学還元では難しいような、複合価数を有する金属酸化物の合成反応場として応用できる可能性が示唆された。

#### 新たな反応場としてのセパレート水中放電プラズマ反応条件の開拓と分光計測

、 で述べたように、本研究では水溶液中でのパルス放電によって発生させたプラズマを用いて、無機分子ふるい材料の合成に取り組んできた。当該プラズマは、放電に用いた電極間のスペース全域にわたって発生する全路放電プラズマである。一方、用いる電極間距離を、通常の数百マイクロンから1cm以上まで拡大すると、この全路放電プラズマが分割され、2つの電極の先端近傍に局在化した2つのプラズマが生成する(セパレート放電プラズマ、図1)。特に、単極電圧を印加し、2つの電極をそれぞれ陽極、陰極として固定して使用する環境でプラズマを発生させると、互いに異なる性質を持つ2つのプラズマ反応場を同時に形成させ、反応条件を変えつつ材料合成に応用可能と期待される。そこで本研究では、単極電源電圧印加によって形成されるセパレート放電プラズマを、分光学的手法によりキャラクタリゼーションした。

水酸化ナトリウム水溶液中で放電を行うと、陽極周辺、陰極周辺に発生したプラズマ

はそれぞれ、紫色、橙色を呈した。発光スペクトルを計測した結果、陰極周辺のプラズマは、プラズマ中で励起されたナトリウム由来の発光によって橙色を強く呈することが分かった。この結果は、電圧印加によって正の電荷を持つ溶液中のナトリウムイオンが陰極側に引き付けられ、プラズマに取り込まれた後に電子との衝突によってナトリウム原子に還元されたことを示していると解釈される。このように、陽極と陰極、それぞれの電極近傍に発生したプラズマ中で、異なる活性種が発生することを見出した。

さらに、プラズマを記述するパラメータの一つである電子密度を、水素ラジカルの発光線幅から見積もった。その結果、陰極側のプラズマ中の電子密度は、全路放電プラズマ中とほぼ等しい一方、陽極側プラズマ中では電子密度が1/10以下であることを見出した。したがって、陽極側プラズマは、全路放電プラズマや陰極側プラズマと比較して、含まれる化学種と、高エネルギーを持つ電子との衝突頻度が低い、穏やかな反応場であることがわかった。陰極・陽極の反応場を目的に応じて使い分け、酸化や還元レベルを制御する新たな反応場を構築したと言える。

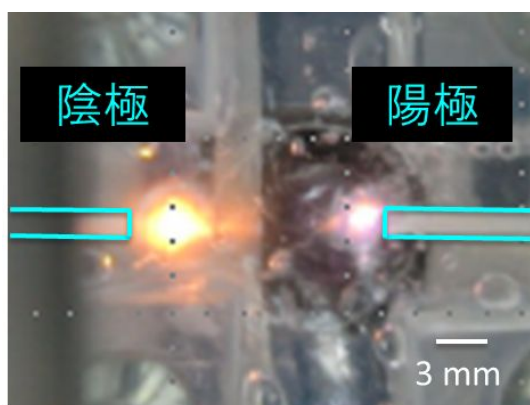


図1 セパレート放電プラズマ反応場の構築

反応場のガス組成制御を可能とするガス導入電極の構築

では反応場の物理的条件の制御を目指したが、プラズマ放電反応場のガス組成を制御することでも、反応場のより精密な制御が可能になると思われる。ここでは具体的には、対となっている放電用電極の片方を円筒管電極に置き換えて、円筒部分から任意のガス（例えば酸素など）を放電反応場に導入できるようにすることで、反応場の制御ができる実験系を構築した。

酸素を導入した実験では、有機物の酸化分解反応が促進されることが確認でき、反応場中のガスの化学組成によっても、生成物の酸化状態を制御できるような反応系の構築を行った。

## まとめ

水溶液中放電プラズマを用いて、ナノサイズ孔を持つ酸化マンガン材料の合成と、孔サイズの作り分けに成功した。生成された酸化マンガンの層状化合物や多孔材料は、親水性を示すなど、プラズマ酸化・還元ならではの特性も見いだされた。

一方、収率の向上、精密な作り分け技術などの課題も残った。このことは、水中プラズマ反応場そのものの不均一性が本質的に寄与しているものと思われる。

この問題を解決するため、酸化・還元の制御レベルを高めるべく、新たにセパレート放電プラズマ反応場の構築や、任意ガス導入可能な実験系の検討、ならびに構築を行った。セパレートモードでは、それぞれの電極先端に、活性種の異なる反応場が生成していることを見出した。また外部からのガス導入可能な系では、酸素の反応場への導入により、酸化分解が促進されることを見出した。これらの物理・化学的制御された反応場を応用することで、さらなる収率の向上や反応の精密制御につなげていく予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Motohiro Banno, Hotaka Takakuwa, Hiroharu Yui, Time- and space-resolved optical diagnostics for discharge plasmas separately formed in aqueous solution, *Anal. Sci.* accepted 査読有.

Motohiro Banno, Kenta Kanno, Hiroharu Yui, Development of direct gas injection system to atmospheric-pressure in-solution discharge plasma for plasma degradation and material syntheses, *RSC Adv.* 6, pp. 16030-16036 (2016) 査読有. DOI: 10.1039/c5ra18836a

Motohiro Banno, Kenta Kanno, Yuu Someya, Hiroharu Yui, Nanosecond time-resolved microscopic spectroscopy for diagnostics of an atmospheric-pressure discharge plasma formed in aqueous solution, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54, 066101 (2015), 査読有. DOI: 10.7567/JJAP.54.066101

〔学会発表〕(計 9 件)

Motohiro Banno, Hiroharu Yui, Nanosecond time-resolved microscopic spectroscopy for diagnostics of an atmospheric-pressure discharge plasma formed in aqueous solution, 26th Annual Meeting of the Materials Research Society of Japan (MRS-J), 2016. 12. 19-21, Yokohama Port Opening Hall (Yokohama, Kanagawa).

伴野元洋、由井宏治、時間分解分光による水溶液中放電プラズマ診断、第 77 回応用物理学会講演会「プロセスプラズマ診断の最前線」シンポジウム、2016 年 9 月 14 日、朱鷺メッセ（新潟県新潟市）。

Motohiro Banno, Hiroharu Yui, Time-resolved optical diagnostics of solution plasma formed with graphite electrodes in aqueous solution, The 4th International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies (SPM-4), 2016. 6. 7-12, University of West Bohemia (Pilsen).

由井翔馬、伴野元洋、由井宏治、水溶液中放電プラズマによる単層カーボンナノチューブへの窒素導入と反応場の分光計測、合同若手研究会 表面・界面現象の新展開：吸着・物質移動・エネルギー散逸、2016 年 3 月 14 日、東京理科大学神楽坂キャンパス（東京都新宿区）。

Hiroharu Yui, Kenta Kanno, Yuu Hagiwara, Solution plasma synthesis of ammonium ions from water-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> system and its time-resolved spectroscopic study, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015. 12. 14, Sheraton Waikiki (Honolulu).

Takuya Chiyoda, Motohiro Banno, Hiroharu Yui, Synthesis of Au-Pt composite nanoparticles with controlled composition ratio by solution plasma processing, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015. 12. 16, Hawaiian Convention Center (Honolulu).

千代田拓也、伴野元洋、由井宏治、水溶液中放電プラズマを用いた親水性マンガン酸化物ナノ材料の合成、第 66 回コロイドおよび界面化学討論会、2015 年 9 月 9 日、鹿児島大学群元キャンパス（鹿児島県鹿児島市）。

Hiroharu Yui, Kenta Akaike, Takahiro Ohshima, Takuya Chiyoda, Motohiro Banno, Spectroscopic Analyses of Solution Plasma in Aqueous Environments for Carbon Nanomaterials Syntheses And Their Chemical Modifications, The 3rd International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies (SPM-3), 2015. 5. 6, Chulalongkorn University (Bangkok).

Motohiro Banno, Hotaka Takakuwa, Kenta Kanno, Hiroharu Yui, Nanosecond Optical Diagnostics of Separate Mode Discharge Plasma Formed in Aqueous Solution, The 3rd International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies (SPM-3), 2015. 5. 6, Chulalongkorn University (Bangkok).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

由井 宏治 (YUI, Hiroharu)  
東京理科大学・理学部第一部化学科・教授  
研究者番号：20313017

### (3) 連携研究者

山本 貴博 (YAMAMOTO, Takahiro)  
東京理科大学・工学部教養・准教授  
研究者番号：30408695

伴野 元洋 (BANNO, Motohiro)  
東京理科大学・理学部第一部化学科・講師  
研究者番号：40432570