

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14449

研究課題名(和文) ソリューションプラズマによる β -C₃N₄の合成と評価研究課題名(英文) Synthesis and Evaluation of β -C₃N₄ by Solution Plasma

研究代表者

齋藤 永宏 (SAITO, Nagahiro)

名古屋大学・未来社会創造機構・教授

研究者番号：00329096

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)： β -C₃N₄はダイヤモンドより硬い物質と期待されているが、未だ合成例はない。そこで、ソリューションプラズマ(SP)プロセスを用いて β -C₃N₄の合成を試みた。生成物はSEM観察から数十ミクロンの中空六角柱の構造であり、XRD分析より分子性結晶であった。シート抵抗は絶縁物相当である。このことは、原料分子のsp³構造の存在を示唆している。等温吸着線はIII型を示した。これは、マイクロポアへのガス吸着である。窒素含有が多いためガスとの相互作用も大きい。比表面積はカーボンより二桁低い。最終的に、目的物質は得られなかったが、分子レベルで β -C₃N₄の骨格を持つ高分子材料を得た。

研究成果の概要(英文)： β -C₃N₄ is expected to have a potential to demonstrate the hardness superior to diamond. However, no researchers have reported the synthesis of β -C₃N₄. In this study, we aimed to synthesize β -C₃N₄ by solution plasma (SP). SEM observations and XRD analysis showed the hexagonal hollow structure and crystal structure, respectively. The sheet resistance is around 3200 (Ω /Sq.) which is closer to the one of the insulator. This indicates it is composed of sp³ chemical bonding state, which originates from the raw material. The thermal decomposition easily occurred as same as polymer by DSC. The type of adsorption was type III defined by IUPAC. The micropore is crucial for the adsorption of gas on this material. It showed hundredth part of the specific surface area compared to activated carbon. In the type of adsorption, the interaction between gas and solid is strong. Finally, we cannot get β -C₃N₄, but can get the unexpected materials with hexagonal hollow structure.

研究分野：金属・資源生産工学

キーワード：ソリューションプラズマ β -C₃N₄ ヘキサメチレンテトラミン 高硬度

1. 研究開始当初の背景

β -C₃N₄ は六方晶型窒化炭素であり、体積弾性率がダイヤモンドの 442GPa より大きい 427GPa を有する超硬度材料物質として、計算科学の見地から Liu と Chohen らにより 1989 年に報告された⁽¹⁾。しかし、実際の合成、化学的気相成長法 (CVD) や高压合成法などでは、合成した物質はアモルファスとなることが知られている。 β -C₃N₄ の N/C 比の理論値は 1.33 である。しかし、合成時にグラファイト系化合物の生成が優勢となり N/C 比は小さな値となる。このようなことから、未だに β -C₃N₄ を合成した成功例がない。

2. 研究の目的

本研究では、 β -C₃N₄ を合成するためにソリューションプラズマ (SP) プロセスを用いた。SP は我々が世界で初めて実現した溶液中の非平衡プラズマである。この新しいプラズマプロセスにより、ダイヤモンドや β -C₃N₄ の合成を試み、結晶性の高い物質を合成するのが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) SP による合成

ダイヤモンド構造の最小単位物質を構成するアダマンタンやヘキサメチレンテトラミン (HMT) を出発物質に選択し、合成を試みた。プラズマを形成する溶媒として、水、アセトン、エタノール、メタノール、クロロフォルム、およびピリジンを用いた。これらの溶液をチャンバーに入れ、対の金属電極を挿入し、電極間にバイポーラパルス電圧をかけることで、電極間にプラズマが発生させた。プラズマ中の活性種と材料物質が反応することで合成が進む。今回の実験に用いたプラズマ放電条件は以下の通りである。

放電周波数： 100 kHz
 パルス幅： 1.0 μ sec
 電極材料： Fe rod
 電極間距離： 0.75mm
 チャンバー溶媒量： 300mL

(2) 評価

合成した材料の評価は、XRD、SEM、シート抵抗、BET、DSC を用いた。

4. 研究成果

まず、アダマンタンまたはヘキサメチレンテトラミンを出発原料に選択し合成した。しかし、アダマンタンを用いた実験では、ダイヤモンドの合成には至らなかった。本実験では、HMT から得られた新規物質についての評価について報告する。表 1 に本研究で用いた各種溶媒と HMT 合成物の生成結果を示す。ピリジンおよびクロロフォルムを用いた場合に合成物が生成され (図 1)、エタノールおよびメタノールを用いた場合は生成物を生じなかった。





前駆体 (300 ml)	HMT (C ₆ H ₁₂ N ₄)	生成	
Pyridine (C ₅ H ₅ N)		<<0.1g 飽和	O
Methanol (CH ₃ OH)		2.25 g 飽和	X
Ethanol (C ₂ H ₆ O)		0.868 g 飽和	X
Chloroform (CHCl ₃)		1.34 g 不飽和	O
		4.02 g 飽和	O

表 1. 各種溶媒と HMT の SP 合成結果

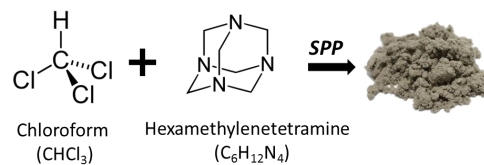


図 1. 結晶性のある SP 合成物

図 2 及び 3. に XRD 解析結果を示す。ピリジンを溶媒とした HMT の SP 合成で生成する物質は、XRD パターンからアモルファス状態であることが分かった (図 2)。これに対して、クロロフォルムを溶媒とした HMT の SP プロセスにおいては、周期構造 (結晶構造) を有することを明らかにした (図 3)。組成は C, O, N, Cl (H) からなり、この周期構造は、分子性結晶に起因する。結晶内の N/C 比は 0.5 であり、目標の 1.33 より小さい値である。また、塩素や酸素がそれぞれ数%ずつ入った構造であった (図 4)。

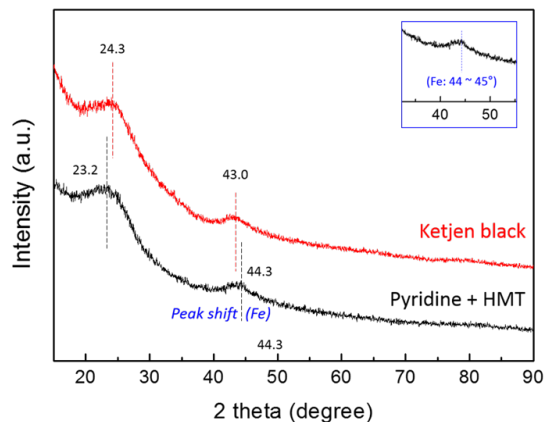


図 2. ピリジンと HMT から SP 合成した物質の XRD パターン

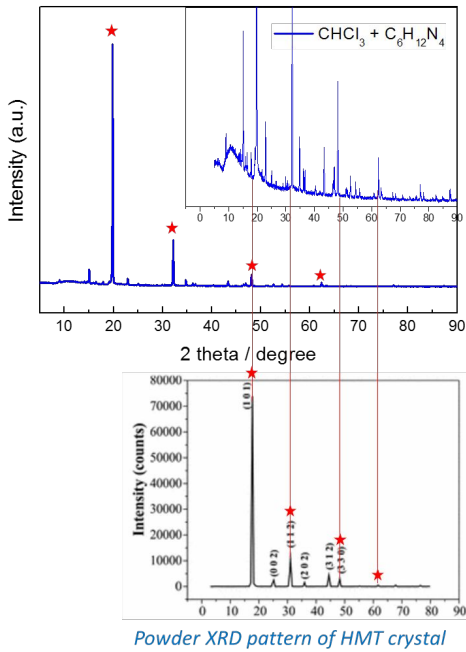


図3 .ピリジンとHMT から SP 合成した物質の XRD パターン

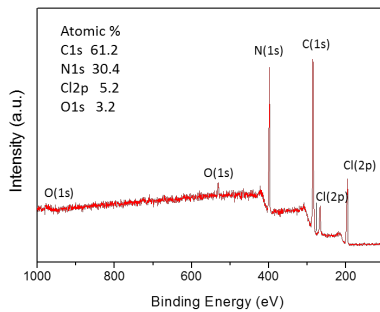


図4 .クロロフォルムとHMT から合成した物質の XPS スペクトルと組成

次に、結晶性が得られた物質に対して、SEM 観察をした。その SEM 像を図 5 に示す。この結果、直径 ~10 ミクロン長さ数十ミクロンの中空六角柱の構造を有することが明らかとなった。

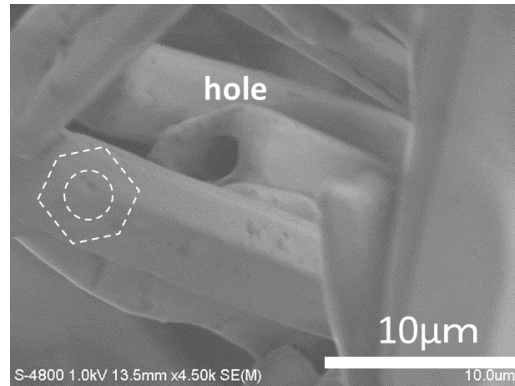
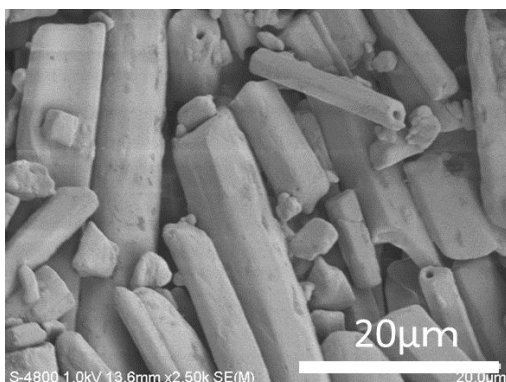
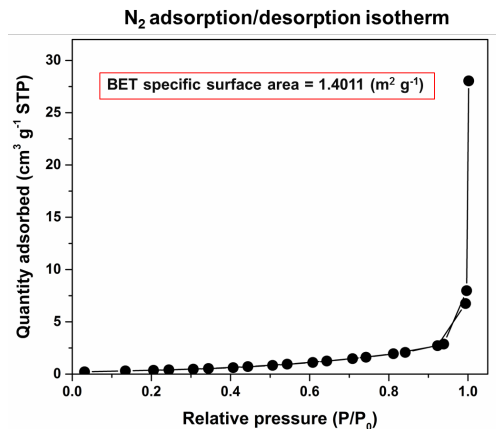


図5 .クロロフォルムとHMT から合成した物質の SEM 像

さらに、構造を推定するため、電気抵抗を計測した。このシート抵抗は 3200(Ω/Sq)であった。電気的特性としては、導電体とは言えない。このため、原料分子に内在している sp^3 構造が生成物へと継承されていることがわかる。

図 6 . に示すように BET 測定によれば、III 型(IUPAC 分類)の等温吸着線であることが分かった。この場合、マイクロポアによるガス吸着が優勢である。実際、そのポア径は 50nm 程度であった。また、窒素含有量が多いため、ガスとの相互作用も比較的大きい。一方、比表面積は、 $1.4\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であり、通常のカーボン材料の 1/100 程度と小さい。



Pore diameter distribution (mesoporous and macroporous; 2-50 nm and over 50 nm)

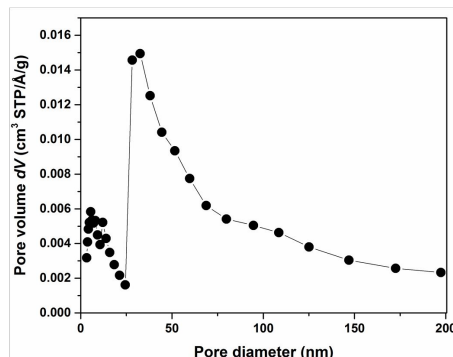


図 6 . BET 測定結果
吸着等温線
ポアサイズ分散(メソ・マイクロ領域)

走査型示差熱分析 (DSC) を行った結果、得られた物質は、200 程度から熱分解が始まり、280 では、完全に炭化した。更に高い温度領域では液化が生じていることを確認している。

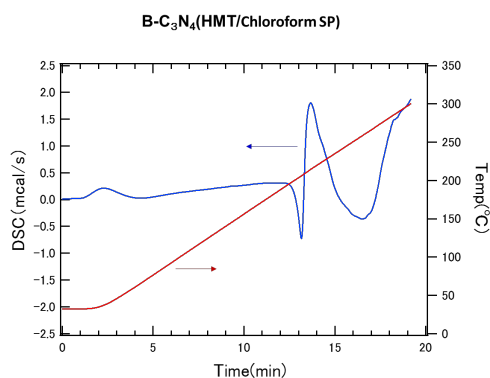


図 7 . 走査型示差熱分析 (DSC)

このことは、高分子系材料の DSC 結果と類似している。また、以上より、当初目的とした β - C_3N_4 の合成を達成することはできなかったが、 β - C_3N_4 の分子レベルでの骨格を有する高分子を新たに合成することに成功した。この高分子材料は、ガスとの相互作用が良好であり、ガス脱吸着材として展開できる可能性がある。

参考文献

- (1) AY Liu, ML Cohen, Prediction of new low compressibility solids, Science 245, 841-842(1989).

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

- (1) N. Saito, Solution Plasma for Novel Nanomaterials, 5th International Symposium on Solution Plasma and Molecular Technology, Invited, Jun 2017.
- (2) 稗田純子, 上野智永, 齋藤永宏, ソリューションプラズマを用いた新材料創成, 表面科学学術講演会要旨集 37(0), 27, 2017.
- (3) 橋見一生, ブラテスクマリア, 齋藤永宏, ソリューションプラズマによるヘテロカーボンの合成と特性 (プラズマ研究会・プラズマ一般), 電気学会研究会資料 PST 2017(48-57), 23-26, 2017-08-11.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sp.material.nagoya-u.ac.jp/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

齋藤 永宏 (NAGAIRO, Saito)
名古屋大学・名古屋大学工学研究科・教授
研究者番号: 00329096

(2)研究分担者

上野 智永 (TOMONAGA, Ueno)
名古屋大学・名古屋大学工学研究科・助授
研究者番号: 20611156