

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 24 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01709

研究課題名(和文)無機複合ナノ構造の界面機能化学の開拓

研究課題名(英文)Exploring surface functional chemistry of inorganic composite nanostructures

研究代表者

犬丸 啓 (INUMARU, Kei)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授

研究者番号：80270891

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、無機物質をベースに、ナノレベルや原子・分子レベルの複合構造などに特定の接合界面を作り込み、その界面を介して、分子のような化学種、機械的な力、電子や電荷をやり取りし、機能面で協奏し機能を発揮する系の構築と機能支配因子の探索を行った。水中有機分子を分解する複合光触媒系、反強磁性体エピタキシャル薄膜、界面で電子やホールをやり取りする複合光触媒系、CO₂吸着剤を狙い層間と外界とで分子がやり取りされる層状物質を取り扱った。本研究により、様々な複合構造において、複合構造の構成要素がその界面を通してやり取りする「もの」と界面の役割と、その機能や現象の新たな支配因子が浮き彫りになってきたと考える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

界面現象は複雑であることが多いが、本研究では、複合構造の構成要素をそれぞれ結晶性物質や制御されたナノ構造をもつ物質・材料などとすることによって、現象や機能の複雑性を構成要素間の注目する界面のみに帰することができるように選択することを目指した。その結果、複雑な界面現象の支配因子をある程度有効に浮き彫りにすることができた。このことから、このようなアプローチが複合構造の界面機能化学に一定の学理を見出す軸となり得る可能性を、本研究は示すことができたと考える。

研究成果の概要(英文)：In this research, specific interfaces are created at the nano level in various inorganic composite structures. Components of the composite structure communicate with each other through the interfaces by transferring and/or exchanging chemical species, mechanical forces, electrons or holes, and so on. We explored the controlling factors for the functions of composite photocatalytic systems that decompose organic molecules in water, epitaxial thin films of an antiferromagnetic material, composite photocatalytic systems that exchange electrons and holes at the interface, and layered materials in which molecules (CO₂) are exchanged between interlayer spaces and the outside of the particles. In these systems, the roles of both "things" exchanged through the interfaces and interfaces themselves have been highlighted as controlling factors for functions and phenomena of the composite structures.

研究分野：無機材料化学

キーワード：多孔体 CO₂吸着剤 人工光合成 層状複水酸化物 LDH 光触媒 水分解 助触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

複合的なナノ構造をもつ材料は、分子レベル→ナノレベル→それ以上のスケールへ構造を積み上げた階層構造をもつ。我々は、系を特徴づける階層同士が機能面で絡み合い発現する機能を「階層機能」と定義し焦点をあて研究を展開してきた[1]。階層機能では、異なる階層同士が、その接合界面を介して、分子やイオンのような化学種、機械的力、電子や電荷をやり取りし、機能面で協奏し機能を発揮する。

2. 研究の目的

本研究では、無機物質をベースに、ナノレベルや原子・分子レベルの複合構造などに特定の結晶面や接合界面を作り込み、その界面・結晶面を主役として発現する機能の学理を探求する。このコンセプトをさらに発展させ、より一般化した「無機ナノ複合構造の界面機能化学の開拓」を目指す。界面を介してやり取りするものとして、今回、電子や正孔、イオンや分子、界面での機械的な力などを想定する。階層機能では、異なる階層同士が、その接合界面を介して、分子やイオンのような化学種、機械的力、電子や電荷をやり取りし、機能面で協奏し機能を発揮する。本研究では、このコンセプトをさらに発展させ、より一般化した「無機ナノ複合構造の界面機能化学の開拓」を目指す。面を介してやり取りするものとして、今回、電子や正孔、イオンや分子、界面での機械的な力などを想定する。

3. 研究の方法

メソポーラスシリカと酸化チタン光触媒粒子の複合体は以前の報告と同様に合成した[2,3]。反強磁性金属窒化物 CrN エピタキシャル薄膜は、MgO(001)、 α -Al₂O₃(001)などの単結晶基板上に、Cr 金属は E-gun による加熱、窒素は RF ラジカルソースから N ラジカルとして供給が可能な MBE 装置を用いて種々の膜厚で合成した。半導体光触媒と助触媒の混合系は、粉末状態の両者を少量のエタノールを加えて混合し、真空中で加熱することで粒子混合試料とした。Mg-Al 層状複水酸化物 (Mg-Al LDH) は、5 μ m 程度の粒径をもつ高結晶性の粒子および 100 nm 以下のナノ粒子を水熱合成で作分けした。これらの複合構造の振舞いを種々の物理化学的手法で調べた。第一原理計算には BIOVIA 社 Materials Studio の CASTEP を用いた。

4. 研究成果

[界面を介してやり取りするもの:その舞台となる界面]の観点から整理して成果を概説する。

(1) [水中の有機分子：光触媒粒子とナノ多孔体の界面]

有機分子分解活性の高い酸化チタン (TiO₂) 粒子を、直径数ナノメートルの円筒状細孔がハチの巣のように空いたシリカ (SiO₂) (この多孔体をメソポーラスシリカという) で包み込んだ複合体 (図 1) は、水中有機分子の分解反応において、分子の種類を選んで分解する分子選択性を示す[2,3]。我々が粒子光触媒においては初めて分子選択的光触媒作用を報告したが[4]、その起源は分子吸着の選択性である。つまり、図 1 の複合体の場合は、多孔体部分 (メソポーラスシリカ) が分子吸着において分子選択性を持つことで説明できる。つまり、有機分子の吸着量が分解活性の支配因子となる。一方で、さらに詳細に検討した結果、同じ吸着量でもナノ複合構造の有無により活性が大きく異なる場合があることが分かった。このことから、吸着有機分子がメソポーラスシリカのナノ空間での特徴的な吸着状態にある可能性、言い換えると、吸着分子の物理化学的な状態が光触媒反応の重要な活性支配因子と考えられる場合があることが明らかとなった。

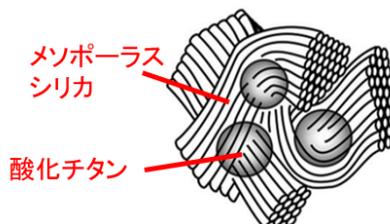


図 1. 光触媒粒子(酸化チタン, TiO₂)-ナノ多孔体(メソポーラスシリカ)の複合構造の模式図。多孔体部分への有機分子の吸着選択性を反映して分子選択的光触媒作用が実現する。

(2) [機械的力：反強磁性体薄膜と単結晶基板間のエピタキシャル界面]

CrN は NaCl 型の結晶構造を取り、転移温度 (ネール温度) が 273 K 付近にある反強磁性体である。磁性転移に伴い図 2 のような構造変化を示す。我々はすでに CrN エピタキシャル薄膜の反強磁性転移に与えるエピタキシャル界面の効果について報告したが、その支配因子は仮説の段階で必ずしも明確ではなかった[5]。本研究の検討により、転移温度を制御する支配因子が明らかになってきた。さらに第一原理計算と実験結果を組み合わせ

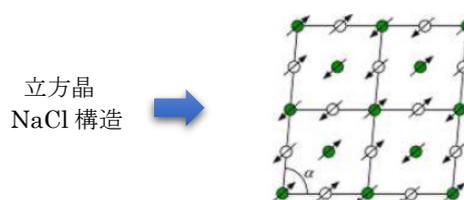


図 2. CrN の反強磁性転移に伴う構造変化

ることにより、支配因子に関してより定量的な理解に近づくことができそうである。

(3) [光励起された電子または価電子帯中の正孔：半導体光触媒と助触媒の粒子の界面]

光触媒粒子を系において粒子間をキャリア（伝導帯に励起された電子および価電子帯に生成した正孔）が移動する例は我々もすでに報告している[6]. 本研究で取り扱った系は、光触媒半導体粒子と助触媒粒子の界面である。ある種の半導体光触媒（遷移金属酸化物粒子）と助触媒粒子の間のキャリア移動が有効に働き高い光触媒活性が実現する場合がある。本研究により、今後、光触媒反応における助触媒の作用を調べる重要な指針を得ることができた。

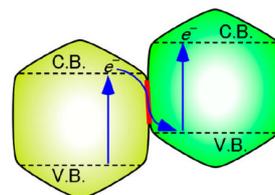


図3. 光触媒系における粒子間のキャリア移動の概念図 [1]

(4) [層状結晶の層間にある炭酸イオンから生成する CO₂ 分子：層間と層状結晶粒子表面]

層状複水酸化物 Mg-Al LDH は特異的に二酸化炭素(CO₂)と親和性が高く、層間に炭酸イオン(CO₃²⁻)を安定に保持することが知られている[7]. この性質を利用すれば CO₂ 吸着剤として有望な材料となる可能性がある。本研究では、まず、5 μm 程度の粒径をもつ高結晶性の粒子を合成し、その熱分解挙動を第一原理計算も併用しながら解析した。その結果、加熱に伴い複数段階を経て起こる構造変化の原子・分子レベルの描像を得ることができた。次に、この知見を基に Mg-Al LDH ナノ粒子の振る舞いを詳細に解析した。CO₂ 吸着剤としての開発に重要な材料設計指針を得ることに成功した。

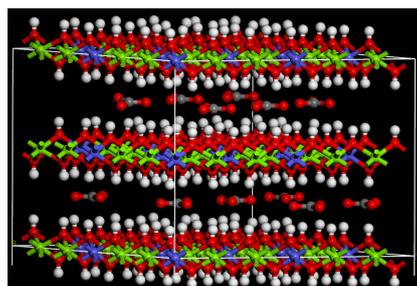


図4. 炭酸イオンを層間に保持した Mg-Al LDH の結晶構造モデル。

以上、本研究により、様々な複合構造において、複合構造の構成要素がその界面を通してやり取りする「もの」と界面の役割が、機能や現象の新たな支配因子となって浮き彫りになってきたと考える。今後それぞれの複合構造について詳細は学術論文の形で発表する。界面現象は基本的に複雑であり、その支配因子を明らかにすることは多くの場合容易ではない。本研究で取り扱った系も、もちろん、その複雑性から完全に逃れているわけではない。しかし、本研究では、複合構造の構成要素をそれぞれ結晶性物質や制御されたナノ構造をもつ物質・材料などから選択することによって、現象や機能の複雑性を構成要素間の注目する界面のみに帰することができる状況を作ることを目指した。本研究で取り扱った複合系は一見ばらばらのように見えるが、このようなアプローチが、複合構造の界面機能化学に一定の学理を見出す軸となり得る可能性を、本研究は示すことができたと考えている。

< 引用文献 >

- [1] Inumaru, K. Roles of interfaces in nanostructured composites: nanocatalysts, sponge crystals and thin films. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2016**, *124*, 1110-1115.
- [2] Inumaru K.; Kasahara, T.; Yasui, M.; Yamanaka, S. Direct nanocomposite of crystalline TiO₂ particles and mesoporous silica as a molecular selective and highly active photocatalyst. *Chem. Commun.*, **2005**, 2131-2133.
- [3] Inumaru, K.; Yasui, M.; Kasahara, T.; Kubota, Y.; Yamaguchi, K.; Yasuda, A.; Yamanaka, S. Nanocomposites of crystalline TiO₂ particles and mesoporous silica: molecular selective photocatalysis tuned by controlling pore size and structure. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 12117-12125.
- [4] Inumaru, K.; Murashima, M.; Kasahara, T.; Yamanaka, S. Enhanced photocatalytic decomposition of 4-nonylphenol by surface-organografted TiO₂: a combination of molecular selective adsorption and photocatalysis. *Appl. Catal. B*, **2004**, *52*, 275-280.
- [5] Inumaru, K.; Koyama, K.; Imo-oka, N.; Yamanaka, S. Controlling the structural transition at the Neel point of CrN epitaxial thin films using epitaxial growth. *Phys. Rev. B*, **2007**, *75*, 054416.
- [6] Ohashi, T.; Sugimoto T.; Sako, K.; Hayakawa, S.; Katagiri, K. Enhanced photocatalytic activity of Pt/WO₃ photocatalyst combined with TiO₂ nanoparticles by polyelectrolyte-mediated electrostatic adsorption. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 1163-1168.
- [7] Sasai, R.; Sato, H.; Sugata, M.; Fujimura, T.; Ishihara, S.; Deguchi, K.; Ohki, S.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Oita, N.; Numoto, M.; Fujii, Y.; Kawaguchi, S.; Matsuoka, Y.; Hagura, K.; Abe, T.; Moriyoshi, C. Why Do Carbonate Anions Have Extremely High Stability in the Interlayer Space of Layered Double Hydroxides? Case Study of Layered Double Hydroxide Consisting of Mg and Al (Mg/Al = 2). *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10928-10935.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 犬丸啓・片桐清文	4. 巻 25
2. 論文標題 メソポーラスシリカで包含した光触媒粒子複合体の機能	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Soc. Inorg. Mater., Japan	6. 最初と最後の頁 156-161
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計27件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 福岡亮太，川下実央，樽谷直紀，片桐清文，犬丸啓
2. 発表標題 Mg-Al 層状複水酸化物ナノ粒子のCO2放出挙動に与える組成と化学修飾の効果
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松田海斗，樽谷直紀，片桐清文，犬丸啓
2. 発表標題 DAC用吸着剤としてのLDHナノ粒子の合成とCO2吸着特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 犬丸 啓
2. 発表標題 無機複合ナノ構造の機能開発 - 触媒・光触媒・吸着剤 -
3. 学会等名 2019年度触媒学会西日本支部 第10回触媒化学研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川下 実央, 奥田 彩花, 片桐 清文, 犬丸 啓
2. 発表標題 層状複水酸化物ナノ粒子CO2 吸着剤の繰り返し特性と構造変化の解析
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kei Inumaru
2. 発表標題 Controlling Selectivity and Activity of Nanostructured Photocatalysts
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mio Kawashimo, Ayaka Okuda, Kiyofumi Katagiri, Kei Inumaru
2. 発表標題 CO2 release behaviors of layered double hydroxide nanoparticles in repeated adsorption-desorption cycles
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Saki Sadamori, Yusuke Kunisaki, Kiyofumi Katagiri, Kei Inumaru
2. 発表標題 Unique Properties of Nanospaces of Mesoporous Silica - TiO2 Particles Composite Photocatalysts for Decomposition of Organic Molecules in Water
3. 学会等名 Japan-Korea International Seminar on Ceramics(JK Ceramics 36) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 犬丸 啓
2. 発表標題 無機酸化物複合ナノ構造の構築と機能 スポンジ 結晶の発見からナノ光触媒まで
3. 学会等名 第57回粉体に関する討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideaki Okamoto, Kei Inumaru
2. 発表標題 Analysis of antiferromagnetic CrN finite cluster models by first principle calculation
3. 学会等名 Japan-Korea International Seminar on Ceramics(JK Ceramics 36) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kei Inumaru
2. 発表標題 Nanostructured Metal Oxide Materials: From Discovery of Sponge Crystals to Nano-photocatalysts
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林 優斗, 盛田 祐輔, 犬丸 啓
2. 発表標題 分子プローブ法による(NH ₄) _x H ₄ -xSiW ₁₂ O ₄₀ スポンジ結晶のマイクロ細孔径の測定
3. 学会等名 第33回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川下実央, 片桐清文, 犬丸啓
2. 発表標題 層状複水酸化物ナノ粒子CO2吸着剤の繰り返し性能と動作機構
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松田海斗, 小林優斗, 道下晃, 犬丸啓
2. 発表標題 (NH4)4SiW12O40 スポンジ結晶の密度測定とAr吸着による細孔構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kei Inumaru, Koki Ikeda
2. 発表標題 Photocatalytic CO2 Reduction by Mesoporous Silica-Coated Photocatalyst Particles
3. 学会等名 International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今田有香・日野伶哉・池田圭・和泉怜志・犬丸啓
2. 発表標題 MBE によるCrN 薄膜の合成と反強磁性転移に与えるエピタキシーの効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥田彩花・飯尾奈々・片桐清文・犬丸啓
2. 発表標題 層状複水酸化物ナノ粒子の CO2吸収・放出挙動に与える金属元素と粒径の効果
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 定森早紀・國崎佑介・片桐清文・犬丸啓
2. 発表標題 酸化チタン光触媒の有機物分解選択性に及ぼすシリカ被覆の効果と有機修飾による機能化
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kei INUMARU
2. 発表標題 Chromium Nitride Epitaxial Thin Films: Growth and Control of Electronic Properties and Magnetic Transition
3. 学会等名 Korea-Japan International Seminar on Ceramics(KJ Ceramics 29) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥田彩花・片桐清文・犬丸啓
2. 発表標題 層状複水酸化物のCO2吸収・放出特性に与える金属元素とナノ粒子化の効果
3. 学会等名 第57回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 定森早紀・國崎佑介・片桐清文・犬丸啓
2. 発表標題 メソポーラスシリカ包含TiO ₂ 粒子の 光触媒活性に与える有機物吸着能の効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川下 実央・奥田 彩花・片桐 清文・犬丸 啓
2. 発表標題 層状複水酸化物ナノ粒子のCO ₂ 放出挙動とその繰り返し特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田海斗、樽谷直紀、片桐清文、犬丸啓
2. 発表標題 LDH ナノ粒子CO ₂ 吸着剤の希薄なCO ₂ への応答性とそのサイクル特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福崎亮太、樽谷直紀、片桐清文、犬丸啓
2. 発表標題 水分解光触媒における Ca-Mn 系酸化物およびホウアルミニムの助触媒作用
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田海斗、樽谷直紀、片桐清文、犬丸啓
2. 発表標題 Mg/Al比の異なるMg-Al LDHの熱分解過程の解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 犬丸啓
2. 発表標題 無機ナノ複合体の構造と機能：スポンジ結晶，光触媒，層状複水酸化物
3. 学会等名 触媒学会第60回触媒研究懇談会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田海斗、樽谷直紀、片桐清文、犬丸啓
2. 発表標題 LDHの構成金属種が熱分解挙動とCO ₂ 吸着/脱離特性に与える効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松原 正真、川口 堅大、安西 淳、樽谷 直紀、片桐 清文、犬丸 啓
2. 発表標題 Co ₃ O ₄ 助触媒粒子とKCaSrTa ₅ O ₁₅ 半導体光触媒の粒子混合系による水分解反応
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 犬丸啓(分担執筆)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 出版社NTS	5. 総ページ数 322
3. 書名 マテリアルス・インフォマティクス開発事例最前線	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 二酸化炭素の吸着方法、および二酸化炭素の脱離方法	発明者 犬丸啓・片桐清文・ 奥田彩花・川下実央	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特開2020-138169	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 二酸化炭素吸着剤、二酸化炭素吸着剤の再生方法、および、層状金属水酸化物の製造方法	発明者 犬丸啓・片桐清文・ 樽谷直紀・福崎亮太	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特開2022-041132	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	片桐 清文 (KATAGIRI Kiyofumi) (30432248)	広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授 (15401)	
研究 分担者	樽谷 直紀 (TARUTANI Naoki) (60806199)	広島大学・先進理工系科学研究科(工)・特定准教授 (15401)	
研究 分担者	田中 将嗣 (TANAKA Masashi) (90597650)	九州工業大学・大学院工学研究院・准教授 (17104)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------