

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 7 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22234

研究課題名(和文)熱分解に誘起されるセラミックス単結晶粒子の相分離

研究課題名(英文) Mesoporous Ceramic Crystals Prepared via Phase Separation Induced by Thermal Pyrolysis

研究代表者

長谷川 丈二 (Hasegawa, George)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任准教授

研究者番号：60726412

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)：熱分解誘起相分離を利用したセラミックス粒子の多孔質化を検討した。特に、ハイドロガーネット系と炭酸塩系の2種類の物質群のうち、水熱反応により $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ と $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{CO}_3$ 固溶体について、狭いサイズ分布を有する多面体粒子を作製した。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ の熱処理過程において、脱水を伴う熱分解反応が起こることで SrFeO_3 -ペロブスカイトと SrCO_3 へと相分離し、 SrCO_3 の選択除去によりメソ多孔構造を有する SrFeO_3 -多面体粒子の合成に成功した。加えて、 $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{CO}_3$ 固溶体粒子を前駆体とすることでメソ多孔性 MgCo_2O_4 多面体粒子を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本萌芽的研究では、これまでCa-Alのハイドロガーネット前駆体の焼成によるマイエナイト粒子の合成でのみ確認されていた熱分解を伴う結晶転移に誘起される相分離が、他の化合物系でも同様に起こることを確認した。特に、様々な出発組成で合成可能な炭酸塩固溶体を前駆体とすることにより、種々のメソポーラスセラミックス粒子の合成法として広く発展させることができる。これにより、本手法がエネルギー・環境分野において用いられる高比表面積のセラミックス材料の合成法として有用であることが示された。今後、細孔特性の制御法の確立を進めるとともに、電池電極や触媒としての応用研究へと展開していく予定である。

研究成果の概要(英文)：This research aims to synthesize mesoporous ceramic polyhedrons via the phase separation induced by thermal pyrolysis. In particular, we have investigated two systems where either $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ hydrogarnet or $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{CO}_3$ solid solution is utilized as a precursor. The hydrogarnet polyhedral crystallites prepared by the hydrothermal process was converted to SrFeO_3 -perovskite and SrCO_3 after calcination, and the following removal of SrCO_3 gave rise to mesoporous SrFeO_3 -polyhedrons. Meanwhile, the Mg-rich carbonate crystallites were phase-separated into MgCo_2O_4 spinel and MgO . The well-defined mesoporous structure was formed in each polyhedral particle after the selective removal of MgO . Further studies concerning the fine control of pore properties and applications to electrodes and catalysts are ongoing.

研究分野：材料化学・イオニクス・電気化学

キーワード：メソポーラス材料 相分離 固溶体 ハイドロガーネット ペロブスカイト 炭酸塩 スピネル

1. 研究開始当初の背景

スピノーダル分解では、単相の状態に濃度ゆらぎが自発的に発生し、その成長とともに相分離が進行するため、二相が互いに連続した特徴的な過渡的構造を形成する[1]。二相のうち一相を取り除くと、狭い細孔径分布を有する連続した貫通孔が形成されるため、長い間多孔質材料の製造法として利用されてきた。古くはバイコールガラス、最近ではナノポーラス金属や透析膜などの多孔質高分子膜の作製法として実用化されている。

近年、溶液法により合成したハイドロガーネット ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$; C3A) マイクロキューブを焼成することで、CaO とマイエナイト (C12A7) の混合物とし、CaO を選択的に溶解抽出することで、メソポーラス構造を有するキューブ状 C12A7 多結晶粒子が得られることが報告された[2]。ハイドロガーネットは、加熱過程において脱水反応を伴いながら CaO 相とマイエナイト相の二相へと相分離が起こるが、脱水反応による体積変化と相分離した CaO 相の除去により、三次元的に連続したメソ孔が形成されるという機構が提唱されている。加えて、キューブ状 C12A7 多結晶粒子の粒子内で結晶方位が一致しており、多孔質メソクリスタルとなることが明らかとなった。しかし、熱分解誘起相分離による多孔質セラミックス粒子の作製に関する報告は他になく、ハイドロガーネット前駆体の熱処理で観察された現象が他のセラミックス化合物系にも当てはまるかどうかは不明であった。

2. 研究の目的

本研究では、上述の熱分解を伴う結晶相転移に誘起される相分離を利用した合成法を他のセラミックス化合物系へと拡張するとともに、得られた試料の物理的・化学的特性を詳細に調べることで、相分離機構を解明すること目的とした。

3. 研究の方法

萌芽的研究段階として、ハイドロガーネット系と炭酸塩(方解石)系の2種類の物質群を前駆体の対象とし、それらの熱分解を伴う結晶相転移挙動を調査した。

具体的には、ハイドロガーネット系として $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{Sr}_3\text{Cr}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ 、炭酸塩系として $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{CO}_3$ の前駆体多面体粒子の合成を行った。これらのうち、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ および $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{CO}_3$ に関して、比較的はっきりとした多面体形状を有する結晶粒子の合成に成功した。そこで、これら2種類の前駆体について空气中で熱処理を行い、熱処理後試料の細孔特性・結晶構造を詳細に調べた。

4. 研究成果

(1) $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}$ ハイドロガーネット前駆体

塩化クロム水溶液にアンモニア水溶液を滴下することで得たクロムの酸水酸化物と、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 試薬を原料に用いて 180°C 、24 h の水熱合成によって $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}$ 粒子を作製した。Ca と Cr の比 (Ca / Cr) を量論比、Ca 量 2 倍、Cr 量 2 倍と仕込み比を変えながら試料を作製したところ、Ca 量を量論比の 2 倍にした系、すなわち Ca / Cr = 3 において、最も形態がそろったテトラポッド状の粒子が生成することが分かった。一方、Cr 量の多い出発組成からは不定形の粒子が生成し、多面体形状を有する粒子を得ることができなかった。

得られた $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}$ 粒子を熱処理したところ、 350°C から 400°C では、 CaCrO_4 、 $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 の混合物となった。 CaCO_3 は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が空気中の二酸化炭素と反応して生成したものと考えられる。焼成温度を 500°C とすることで、 CaCrO_4 と CaO の 2 相からなる粒子が得られたが、前駆体由来のテトラポッド状の粒子形状は維持されず、メソ孔も確認できなかった。これは、ハイドロガーネットの熱分解過程において、 $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ という低温安定相が最初に生成し、その後 CaCrO_4 が生成するという多段階の結晶相転移を起こしたためであると考えられる。

(2) $\text{Sr}_3\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}$ ハイδροガーネット前駆体

塩化クロム水溶液にアンモニア水溶液を滴下することで得たクロムの酸水酸化物と、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 試薬を原料に用いて 210°C 、 24 h の水熱合成によって $\text{Sr}_3\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}$ 粒子を作製した。Sr と Cr の比 (Sr/Cr) を、量論比、Sr 量 2 倍、Cr 量 2 倍と仕込み比を変えながら試料を作製したところ、Sr 量を量論比の 2 倍にした系、すなわち Sr/Cr=3 では、最も形態がそろった立方体状の粒子が生成することを確認した。

得られた $\text{Sr}_3\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}$ 粒子を熱処理したところ、 300°C から 400°C では、いずれも SrCrO_4 と SrCO_3 に相分離したことが分かった。 SrCO_3 は $\text{Sr}(\text{OH})_2$ が空気中の二酸化炭素と反応して生成したものと考えられる。しかし、これらの熱処理試料においては、顕著なメソ孔の形成は確認できなかった。また、 500°C で熱処理を行った試料では、立方体状の粒子形態が維持されなかった。

(3) $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ ハイδροガーネット前駆体

塩化鉄 (III) 水溶液にアンモニア水溶液を滴下することで得た鉄の酸水酸化物と、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 試薬を原料に用いて 210°C 、 24 h の水熱合成によって $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ 粒子を作製した。Sr と Fe からなるハイδροガーネットを前駆体とした系では、水熱合成条件 (溶質濃度、水酸化ナトリウム水溶液濃度、Sr/Fe 比) を調節することで、狭いサイズ分布を有する様々な多面体粒子が作製できることが分かった。

Sr と Fe の比 (Sr/Fe) を、量論比、Sr 量 2 倍、Fe 量 2 倍と仕込み比を変えながら試料を作製したところ、いずれも棒状の粒子の生成が確認された。一方、アンモニア水溶液の代わりに水酸化ナトリウム水溶液を用いて Sr/Fe = 2 の仕込み比で合成を行ったところ、溶液中の Fe^{3+} 濃度により異なる形状の粒子が作製できることが分かった。 Fe^{3+} 濃度を増加させるにつれ、棒状の粒子形状からハイδροガーネットの自形が反映された菱形多面体状の形状へと変化し、また粒子のサイズ分布も狭くなることが確認された。

得られた $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ 粒子を熱処理したところ、 400°C 以上で酸素欠損を伴ったペロブスカイト型の SrFeO_3 相と SrO が炭酸塩化して生成する SrCO_3 相の生成が確認された。また、 $400\sim 600^\circ\text{C}$ で焼成した試料は、前駆体由来の菱形多面体形状を維持していることも確認された。この熱処理試料から SrCO_3 を選択除去することにより、メソポーラス $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 多面体粒子の作製を行った。図 1 および 2 に、 600°C で焼成した試料に関し、 SrCO_3 の除去前後の X 線回折 (XRD) パターンと電子顕微鏡 (SEM) 像をそれぞれ示す。、図 1 から SrCO_3 が除去操作により消失し、単相の $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子が得られたことが確認された。また、図 2 に示すように、除去操作後には粒子にメソ孔が生成している様子が観察された。

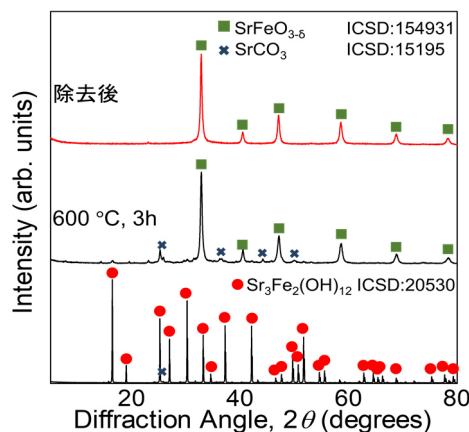


図 1 水熱合成 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ 前駆体と焼成および SrCO_3 除去処理後試料の XRD パターン。

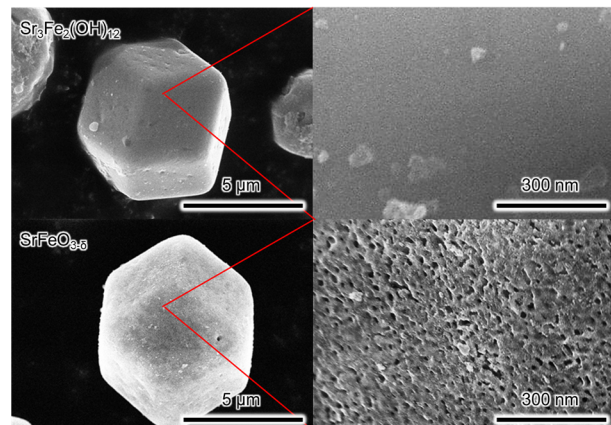


図 2 水熱合成 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ 前駆体 (上) と焼成および SrCO_3 除去処理後の多孔質 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (下) の SEM 像。

(4) $Mg_xCo_{1-x}CO_3$ 炭酸塩系前駆体

$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ と $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ をジエチレングリコール (DEG) / H_2O (DEG/ H_2O = 5/1 (v/v)) 混合溶媒に溶解させ、炭酸源として過剰量の $(NH_4)_2CO_3$ を加えた溶液を 100~140 °C でソルボサーマル反応することで $Mg_xCo_{1-x}CO_3$ 固溶体粒子を作製した。菱面体の形状で比較的サイズ分布の狭い結晶粒子の合成に成功した。本研究では、特に仕込み組成を $Mg/Co = 3/2$ とした系について詳細に検討した。反応温度および Mg と Co の濃度を増加させるにつれ、粒子サイズが大きくなるのが分かったが、同時に菱面体の形状の角が丸みを帯びる傾向が確認された。

120 °C、 Mg と Co の合計濃度が 0.05 M の条件で作製した $Mg_xCo_{1-x}CO_3$ 固溶体粒子に対し、450 °C における焼成および MgO の選択除去を行った。 MgO の除去前後の試料の XRD パターンおよび SEM 像を図 3 および 4 にそれぞれ示す。焼成後試料の XRD パターンには、 $MgCo_2O_4$ の回折ピークに加え、43 °および 63 °に MgO に起因する回折ピークが見られる。一方、除去操作後にはこれらの MgO に起因するピークが著しく減少していることが確認された。図 4 に示す SEM 像から、焼成および除去操作を行っても粒子形態は維持されていることが分かる。焼成後の粒子表面には前駆体の段階では確認されなかったメソ孔が生成したことが確認された。これは熱分解時の脱炭酸に伴う体積変化によるものであると考えられる。また、 MgO 除去操作後試料では、細孔構造を形成する骨格が細くなっている様子が見てとれる。これは熱処理の際に、スピネル相が骨格、その表面に岩塩相が析出するように相分離が起きたことを示唆している。

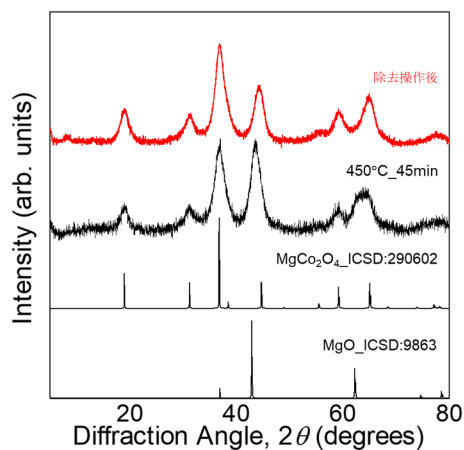


図 3 $Mg_xCo_{1-x}CO_3$ 固溶体粒子の焼成後試料および岩塩相除去操作後の試料の XRD パターン。

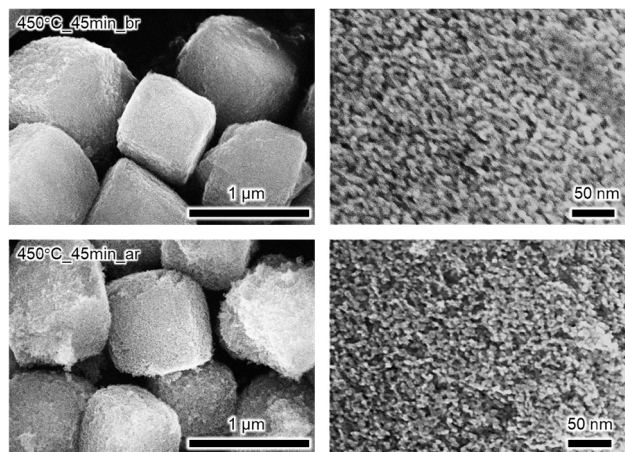


図 4 $Mg_xCo_{1-x}CO_3$ 固溶体粒子の焼成後試料および岩塩相除去操作後の試料の SEM 像

(5) まとめと今後の展望

ハイドロガーネット系では $Sr_3Fe_2(OH)_{12}$ において、水熱合成条件を調節することで高い単分散性を有する前駆体粒子を作製することができた。また、焼成および $SrCO_3$ の選択的除去により、メソポーラス $SrFeO_{3.5}$ 多面体粒子の作製に成功した。炭酸塩固溶体系では、炭酸アンモニウムを炭酸源としたソルボサーマル合成法を用い、菱面体形状の $Mg_xCo_{1-x}CO_3$ 固溶体粒子の作製に成功した。加えて、焼成および MgO の選択的除去により、メソポーラス $MgCo_2O_4$ 菱面体粒子を得ることができた。以上の結果から、熱分解を伴う結晶転移に誘起される相分離を用いた多孔質セラミックス粒子の作製法は、C3A ハイドロガーネット前駆体からのマイエナイト合成以外の系へと拡張することが可能であることが分かった。今後、さらに様々な化合物の作製法へと発展させるとともに、電極材料や触媒などへの応用を検討する予定である。

<引用文献>

- [1] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 93-99.
- [2] G. Hasegawa et al., *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 4498-4502.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2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 長谷川 丈二, 中西 和樹	4. 巻 55
2. 論文標題 Ti系セラミックス多孔体の細孔構造制御と電極材料への転換	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 395-398
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 無
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 -

1. 著者名 Hasegawa George, Akiyama Yuto, Tanaka Moeko, Ishikawa Ryo, Akamatsu Hirofumi, Ikuhara Yuichi, Hayashi Katsuro	4. 巻 3
2. 論文標題 Reversible Electrochemical Insertion/Extraction of Magnesium Ion into/from Robust NASICON-Type Crystal Lattice in a Mg(BF ₄) ₂ -Based Electrolyte	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 6824 ~ 6833
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00943	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 -

1. 著者名 長谷川 丈二, 中西 和樹	4. 巻 56
2. 論文標題 リン酸チタン化合物の形態制御と電気化学的イオン吸蔵特性	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 132-135
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 無
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6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大田黒 光, 赤松 寛文, 林 克郎, 長谷川 丈二
2. 発表標題 多孔質SrFeO ₃ - 粒子の作製と酸素放出剤への応用
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長谷川 丈二, 中西 和樹, 林 克郎
2. 発表標題 リチウムイオン二次電池負極における電解液分解挙動の解析
3. 学会等名 第47回 炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長谷川 丈二
2. 発表標題 還元型セラミックス多孔体 ~ プレセラミックポリマー法と細孔構造制御 ~
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大田黒 光, 長谷川 丈二, 赤松 寛文, 林 克郎
2. 発表標題 ハイドロガーネットを前駆体としたメソポーラスSrFeO _x の作製
3. 学会等名 日本ゾル - ゲル学会 第17回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hikaru Otaguro, George Hasegawa, Hirofumi Akamatsu, , Katsuro Hayashi
2. 発表標題 Synthesis of mesoporous SrFeO _x particles from hydrogarnet precursor
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM 13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大田黒 光, 林 克郎, 赤松 寛文, 長谷川 丈二
2. 発表標題 熱分解誘起相分離を利用した多孔質SrFeO _{3-x} 多面体粒子の作製
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

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

名古屋大学 未来材料・システム研究所 材料創成部門 多孔材料化学研究室ホームページ http://www.chembio.nagoya-u.ac.jp/labhp/solid3/
--

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
研究協力者	林 克郎 (Hayashi Katsuro)		
研究協力者	赤松 寛文 (Akamatsu Hirofumi)		

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
---------	---------