

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月14日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：20350095

研究課題名（和文） 特殊反応場を利用した機能階層化材料の創製と電子・分子機能への展開

研究課題名（英文） Development of function-hierarchical materials under unique reaction fields and application of their electronic and molecular functions

研究代表者

犬丸 啓 (INUMARU KEI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80270891

研究成果の概要（和文）：

本研究では、系を特徴づける分子レベル、ナノレベルあるいはそれ以上のレベルの階層同士が機能面で絡み合っている系を、「機能階層系」と定義し、これをキーワードにした材料の探索を、薄膜合成や超高压合成などの特殊反応条件を活用し行った。酸化チタン粒子や金属 Pd 粒子をメソポーラスシリカで包含した複合体の（光）触媒作用、超伝導金属窒化物や反強磁性窒化物の高压合成や薄膜合成などにより、特殊反応条件の特徴の現れた、あるいは界面における相互作用が物性に大きく影響を与える系が見出された。

研究成果の概要（英文）：

We defined “function-hierarchical material” as a system in which each level of the hierarchical structured material interplays with each other to express a novel function. We explored the function-hierarchical system by using unique reaction fields such as ultra high vacuum or high pressure conditions. We could design some function-hierarchical systems: the nanocomposite of TiO₂ or Pd particles surrounded by mesoporous silica, high pressure or thin film synthesis of superconducting or antiferromagnetic nitrides, in which surface or interfaces play an important role to realize their functions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：結晶、多孔体、触媒、光触媒、超伝導

1. 研究開始当初の背景

無機材料に限らず材料の新規機能の開拓において、材料の高次構造、さらには階層構造の構築と制御が重要な方向性の一つとして認識されつつあった。無機材料、有機無機

複合体の研究においても、原子レベル、ナノレベル、さらに大きいマイクロメートルレベル以上の構造のいくつかを同時に制御することが重要であると考えられた。

2. 研究の目的

本研究では、系を特徴づける分子レベル、ナノレベルあるいはそれ以上のレベルの階層同士が機能面で絡み合っている系を、「機能階層系」と定義する。本研究ではこの「機能階層系」をキーワードにした材料の探索を、薄膜合成や超高压合成などの特殊反応条件を活用し行う。階層構造を持つ材料の機能を、階層間の機能面での相互作用、協奏作用の結果発現するものと捉え、その階層間の界面の設計を行うことにより機能を発現させる「機能階層系」を探索しその学理を示すことを目的とした。

3. 研究の方法

上述の目的を達成するため、本研究では特殊反応場として、(1) 超高真空を用いた単結晶薄膜合成、(2) 超高压、(3) 水熱合成およびナノ多孔体構造の利用、(4) 溶融塩中での電解合成を活用する。探索の対象は、超伝導体の特性、ナノメートルサイズの無機分子をビルディングブロックとしたナノ階層構造の創製、ナノあるいはマイクロ多孔体と微粒子の新しい複合化構造の構築などである。

4. 研究成果

TiO_2 結晶子-メソポーラスシリカ複合体、および TiO_2 結晶子とゼオライト（シリカライト）を複合化あるいは機会混合した系を水中有機分子（アルキルフェノール、アルキルアニリン）や気相有機分子（2-プロパノール、アセトン）の分解に適用した。 TiO_2 結晶子-メソポーラスシリカ複合体は、あらかじめ合成された高結晶性酸化チタン粒子がメソポーラスシリカに包含されているユニークな構造をしている。この複合光触媒が水中有機分子の分解に対して示す高い分子選択性を詳細に解析した。メソポーラスシリカの細孔径を制御したところ、直径 1.4 nm では分子の細孔内拡散が分子選択性に大きく影響し、それ以上の細孔径では、メソポーラスシリカへの吸着選択性で説明できることが明らかとなった。 TiO_2 粒子表面にシランカップリング剤によりアルキル修飾したものを用いてメソポーラスシリカと複合化した場合は、ほとんどすべての酸化チタン粒子がメソポーラスシリカに複合化され、高い分子選択性を示すのみならず、光触媒活性の増大が見られた（雑誌論文 4）。これらの分子選択性、活性向上は、メソポーラスシリカと包含された TiO_2 粒子が織りなす「機能階層系」により発現したと見なせる。酸化チタンとシリカライトの機械混合系を気相 2-プロパノール分解に適用したところ、シリカライトのマイクロ細孔に吸着され気相から除去された 2-プロパノールは、混合した TiO_2 粒子の光触媒作用により完全に分解されることが分かった（雑誌論文 9）。 TiO_2 粒子-メソポーラスシ

リカ複合体においても、メソポーラスシリカの吸着機能により暗所で気相有機分子を吸着し、照射下で吸着分子が二酸化炭素まで完全に分解されることが分かった。

次に、このユニークな複合構造を金属粒子に適用可能かを検証した。その結果、直径数百 nm の金属結晶子集合体(Pd)をメソポーラスシリカ（厚さ数十 nm）に包含させた構造の合成に成功した。この複合体は不飽和アルデヒドの水素化に比較的高い活性を示した（雑誌論文 3）。

一方、ナノメートルサイズの $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ クラスタ分子は、有機物と組み合わせることなどにより、高次構造を構築するビルディングブロックとして使える可能性がある。 $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ と有機塩基塩の複合構造が、アルコールや水の吸収・脱離により、「層状」構造と対称的構造の間で示す特異な可逆的構造変換を見出した（雑誌論文 10）。

超高压高温条件下での窒化反応を用いて、超伝導転移温度が 14 K と高い $\delta\text{-MnN}$ を合成した。また、 CrN 薄膜の反強磁性構造転移に与える結晶成長方位、製膜法、膜厚の効果を調べ、エピタキシャル CrN 薄膜の転移温度が、膜厚の影響を受けて 50 K もの大きな変化を示すことを見出した。薄膜化により磁気転移温度が大きく変化した顕著な例とみることができ、センチメートルオーダーの基板の表面に成長した薄膜の原子レベルでの現象である磁気転移・構造転移が、界面・表面の効果で大きく制御されたといえる。

ReN_x を PLD により薄膜化し合成し、その超伝導特性を調べた。窒素含有量が増加するに従い、超伝導転移温度が大きく上昇する一方、六方晶であった構造がわずかな窒素導入により立方晶へ変化する様子を詳細に解析した（雑誌論文 7）。

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (BKBO) は $x = 0.38$ 付近で高い超伝導転移温度 $T_c = 30$ K を示す物質であるが、 x がそれ以下になると、電荷密度波 (CDW) が現れペロブスカイト構造の BiO_6 八面体が tilt, breathing と呼ばれる歪みを生じ絶縁化するとともに超伝導も消失する。BKBO の母物質である BaBiO_3 を MgO 単結晶基板上にエピタキシャル成長させ、基板と薄膜の界面の束縛効果により BiO_6 八面体の歪みを抑え金属状態を保つエピ界面を介した機能階層系を狙った。 $\text{MgO}(001)$ 基板上に PLD で成長した BaBiO_3 の構造を詳細に解析したところ、tilt の歪みは抑えられることが分かった。しかし、breathing の歪みは抑えられず、膜は絶縁体のままであった。Bi の価数の不均化に基づく breathing 歪みはエピ成長による界面の束縛効果のみでは抑制できないと考えられる（雑誌論文 12）。電気化学的方法で BKBO を成長させ、成長途中でカリウム量 x を変化させ結晶に界面を作成

した試料では、外側の層の組成が内側の層の格子定数に依存して変化するエピの効果が見られた。

その他、分子性酸化物クラスターである Keggin 型 12-タングストリン酸を 10GPa(10 万気圧) 873 – 1073 K で処理すると、容器の BN と反応してアンモニウムタングステンブロンズが生成し、これは従来の同物質の報告に比べて最高値の 5.2 K の超伝導転移温度を示した(雑誌論文 8)。超高压条件下で Mo₂N を in situ で窒化する方法を開発し、 δ -MoN を合成したところ、14 K という高い超伝導転移温度を示した(雑誌論文 13)。Mo₆核塩化物クラスター分子が水分子の水素結合により連結した特異な構造をもつ化合物を見出した(雑誌論文 4)。

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 14 件)

- 1) A. Anzai, F. Nishiyama, S. Yamanaka, K. Inumaru, Thin film growth of boron nitride on α -Al₂O₃ (001) substrates by reactive sputtering, *Mater. Res. Bull.* **18**, 455-463 (2011). DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.09.006 (査読有)
- 2) K. Inumaru, K. Nakamura, K. Ooyachi, K. Mizutani, S. Akihara, S. Yamanaka, Preparation of Pd particles coated with mesoporous silica layers, *J. Porous Mater.* **18**, 455-463 (2011). DOI: 10.1007/s10934-010-9398-9 (査読有)
- 3) K. Inumaru, A. Anzai, T. Kikudome, M. Harada, H. Sakai, Y. Ide, T. Sano, S. Yamanaka, Molybdenum cluster halide compound Mo₆Cl₁₂(OH)₂ with six-handed linkage hydrogen bonding, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 379-385 (2011). DOI: 10.1246/bcsj.20100261 (査読有)
- 4) K. Inumaru, M. Yasui, T. Kasahara, Y. Kubota, K. Yamaguchi, A. Yasuda, S. Yamanaka, Nanocomposites of crystalline TiO₂ particles and mesoporous silica: molecular selective photocatalysis tuned by controlling pore size and structure, *J. Mater. Chem.* **21**, 12117-12125 (2011). DOI: 10.1039/C1JM11839K (査読有)
- 5) K. Inumaru, S. Kakii, H. Yoshida, S. Yamanaka, Does Water Liquid Phase Intrude into Hydrophobic Nanospaces of Alkyl-grafted Mesoporous Silica Immersed in Water? Detection by ¹³C CP-MAS NMR, *Chem. Lett.*, **39**, 1215-1216 (2010). DOI: 10.1246/cl.2010.1215 (査読有)
- 6) M. Fuchigami, K. Inumaru, S. Yamanaka, Interstitial binary nitride ReN_x phases prepared by pulsed laser deposition: Structure and

superconductivity dependence on nitrogen stoichiometry, *J. Alloys Compd.* **486**, 621-627 (2009). DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.07.018 (査読有)

- 7) A. Anzai, K. Inumaru, S. Yamanaka, High pressure synthesis of ammonium tungsten bronze superconducting phases from a molecular solid acid H₃PW₁₂O₄₀ · n H₂O (n ~ 28) in BN crucibles, *J. Alloys Compd.* **470**, 557-560 (2009). DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.03.116 (査読有)
- 8) K. Yamaguchi, K. Inumaru, Y. Oumi, T. Sano, S. Yamanaka, Photocatalytic decomposition of 2-propanol in air by mechanical mixtures of TiO₂ crystalline particles and silicalite adsorbent: The complete conversion of organic molecules irreversibly adsorbed within zeolitic channels, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **117**, 350-355 (2009). DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.07.009 (査読有)
- 9) K. Inumaru, T. Kikudome, H. Fukuoka, S. Yamanaka, Reversible emergence of a self-assembled layered structure from three-dimensional isotropic ionic crystal of a cluster compound (4-HNC₃H₄OH)₂Mo₆Cl₁₄ driven by absorption of water and alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10038-10039 (2008). DOI: 10.1021/ja802752y (査読有)
- 10) K. Inumaru, Y. Miyaki, K. Tanaka, K. Koyama, and S. Yamanaka, Magnetoresistance of ferromagnetic Cr_xTi_{1-x}N solid solution nitride *Phys. Rev. B.*, **78**, 052406/1-4 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.052406 (査読有)
- 11) K. Inumaru, H. Miyata, S. Yamanaka, Partial suppression of structural distortion in epitaxially grown BaBiO₃ thin films, *Phys. Rev. B.*, **78**, 132507/1-4 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.132507 (査読有)
- 12) K. Inumaru, T. Nishikawa, K. Nakamura, S. Yamanaka, High-pressure synthesis of superconducting molybdenum nitride delta-MoN by in situ nitridation, *Chem. Mater.*, **20**, 4756-4761 (2008). DOI: 10.1021/cm800820d (査読有)

[学会発表] (計 56 件)

- 1) 犬丸 啓, 遷移金属窒化物エピタキシャル薄膜の合成と機能, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム(招待講演) 平成 23 年 9 月 7 日、札幌市。
- 2) Y. Kubota, K. Yamaguchi, H. Sakai, H. Fukuoka, K. Inumaru, Synthesis of composite materials between preformed TiO₂ particles and zeolites for photocatalytic applications, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010 年 12 月 19 日、ホノルル(米国)。
- 3) H. Fukuoka, D. Saito, F. Ohtsu, M. Harada, M. Yoshikawa, K. Baba, K. Inumaru, High-pressure

and high-temperature synthesis, structures, and physical properties of binary germanides of electropositive elements, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月18日, ホノルル(米国).

4) M. Harada, H. Fukuoka, K. Inumaru, Synthesis and properties of binary ytterbium germanides prepared by high-pressure and high-temperature reactions, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月18日, ホノルル(米国).

5) K. Inumaru, A. Anzai, M. Fucjigami, S. Izumi, K. Koyama, S. Yamanaka, Control of Electronic and Magnetic Properties of Nitride Thin Films by Doping: The Cases of Chromium Nitride and Boron Nitride, 3rd International Congress on Ceramics, 2010年11月15日, 大阪.

6) Kei Inumaru, Mesoporous Silica-based Nanocomposite Materials: Design of Water-Tolerant Solid Acid Catalysts and Particles-Mesoporous Silica Composites, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2009 (ZMPC2009) (Keynote Lecture), 2009年8月6日, 東京都.

7) Kei Inumaru, Polyoxometalate $H_3PW_{12}O_{40}$ immobilized in hydrophobic nanospaces of organomodified mesoporous silica as a water-tolerant solid acid catalyst, 14th International Congress on Catalysis, 2008年7月14日, ソウル (韓国).

8) Kei Inumaru, Mesoporous silica-based composite materials as molecular selective photocatalysts for purification of water, 5th International Conference Interfaces Against Pollution 2008(Keynote Lecture), 2008年6月2日, 京都市.

9) Kei Inumaru, TiO_2 Particles Embedded in Mesoporous Silica :Enhanced Photocatalytic Activity for Decomposition of Organic Compounds in Water, Nanoporous Materials-V, 2008年5月27日, バンクーバー (カナダ).

〔図書〕(計 2件)

- 1) 犬丸 啓(分担執筆)、NTS、セラミックス機能化ハンドブック、2011、457-463.
- 2) 犬丸 啓(分担執筆)、NTS、触媒調製ハンドブック、2011、192-193, 278-279.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1件)

名称：微粒子複合体の製造方法

発明者：犬丸啓、窪田雄之

権利者：国立大学法人広島大学

種類：特許

番号：特許公開2011-62587

出願年月日：2009年9月15日

国内外の別：国内

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

犬丸 啓 (INUMARU KEI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80270891

(2) 研究分担者

福岡 宏 (FUKUOKA HIROSHI)

広島大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：00284175

(H22~)

(3) 連携研究者

山中昭司 (YAMANAKA SHOJI)

広島大学・大学院工学研究院・特任教授

研究者番号：90081314