

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 (KEI INUMARU)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80270891

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. 研究計画の概要

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「機能階層化」をキーワードにした材料の探索を、薄膜合成や超高圧合成などの特殊反応条件を活用し行う。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) 超高圧、(3) 水熱合成およびナノ多孔体構造の利用に加えて、(4) 熔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、特に転移温度の制御、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。

### 2. 研究の進捗状況

TiO<sub>2</sub> 結晶子-メソポーラスシリカ複合体を気相有機分子の分解に適用した。この複合体は、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。この材料では、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。

ナノメートルサイズの Mo<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub> クラスタ有機塩基塩が、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。

超高圧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 δ-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る。

一方、立方晶 MnN は、CrN、VN など他の立方晶一窒化物に比し異常に大きな格子定数をとるがその原因は不明である。立方晶 MnN は、従来、正方晶の MnN との混合物としてしか得られていないため、詳しい解析がなされていない。本研究で、薄膜合成の手法を用いることにより立方晶 MnN の単相合成に初めて成功した。立方晶 MnN が金属的な電気伝導を示すことが初めて確認された。今後この単相薄膜試料を用いてさらなる解析を進める。

さらに、ペロブスカイト構造を基本構造にもつ新規な酸化物を初めて合成できた。この化合物は高い超伝導転移温度をもつ Ba-K-Bi-O 系酸化物の関連物質であり、今後その物性に興味もたれる。

### 3. 現在までの達成度

① 当初の計画以上に進展している。

2年目の21年度から3年目の22年度にかけて、発表論文にはまだなっていないが今後の研究の核となる発見が予想以上になされたと考えている。発見された新物質も今後の研究でさらに展開する可能性がある。

#### 4. 今後の研究の推進方策

現在の成果をより完成度の高いものとするとともに、新たに見出した成果を核として今後の展開につなげたい。

#### 5. 代表的な研究成果

(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 11 件)

1. Kosuke Yamaguchi, Kei Inumaru, Yasunori Oumi, Tsuneji Sano, Shoji Yamanaka, Photocatalytic decomposition of 2-propanol in air by mechanical mixtures of TiO<sub>2</sub> crystalline particles and silicalite adsorbent: The complete conversion of organic molecules irreversibly adsorbed within zeolitic channels, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 117, 350-355, 2009、査読有.
2. Kei Inumaru, Takashi Kikudome, Hiroshi Fukuoka, Shoji Yamanaka, Reversible emergence of a self-assembled layered structure from three-dimensional isotropic ionic crystal of a cluster compound (4-HNC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub> driven by absorption of water and alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 10038-10039, 2008、査読有.
3. Kei Inumaru, Yuji Miyaki, Kazuma Tanaka, Kunihiko Koyama, and Shoji Yamanaka, Magnetoresistance of ferromagnetic Cr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>N solid solution nitride *Phys. Rev. B.*, 78, 052406/1-4, 2008、査読有.
4. Kei Inumaru, Hajime Miyata, Shoji Yamanaka, Partial suppression of structural distortion in epitaxially grown BaBiO<sub>3</sub> thin films, *Phys. Rev. B.*, 78, 132507/1-4, 2008、査読有.
5. Kei Inumaru, Takanori Nishikawa, Kazuharu Nakamura, Shoji Yamanaka, High-pressure synthesis of superconducting molybdenum nitride delta-MoN by in situ nitridation, *Chem. Mater.*, 20, 4756-4761, 2008、査読有.

[学会発表] (計 41 件)

1. Yuji Kubota, Kosuke Yamaguchi, Hiroyuki Sakai, Hiroshi Fukuoka, Kei Inumaru, Synthesis of composite materials between preformed TiO<sub>2</sub> 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).
2. 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), 2009年8月6日、東京都.
3. Kei Inumaru, Polyoxometalate H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> immobilized in hydrophobic nanopores 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).

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

5. Kei Inumaru, TiO<sub>2</sub> 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、NTS、セラミックス機能化ハンドブック、2011、457-463.
2. 犬丸啓、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]