

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 8 月 23 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K14699

研究課題名（和文）結晶性無機材料の低温結晶化合成に向けた金属アルコキシド支援液中プラズマ法の開発

研究課題名（英文）Development of metal alkoxide assisted solution plasma for low temperature crystallization of crystalline inorganic materials

研究代表者

簾 智仁（Sudare, Tomohito）

信州大学・先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所・助教（特定雇用）

研究者番号：40783923

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：結晶性無機材料の低温結晶化を実現する新しい反応経路を提案した。本課題では、研究代表者に取り組んできた液中プラズマプロセスに対して、金属アルコキシドを原料として用いることで、ラジカル反応により結晶化を促進し、結晶化温度の大幅な低下を目指した。液中プラズマの生成条件の検討結果から、パルス電源を用いた場合に、パルス幅、周波数共に単位時間あたりに印可するエネルギーを抑制することで、室温において、30分程度の合成時間で目的化合物である層状複水酸化物を得ることができた。無結晶材料の合成において液中プラズマ反応場を適用した例はこれまでにほとんどなく、研究の黎明期として、目的の化合物が本手法で得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

吸着材やイオン伝導体、生体適合性材料のデバイス応用や実環境使用のためには、活性炭やグラフェンといったナノ材料や、繊維、フィルムといった担体材料との複合する必要がある。しかし、実際には、無機材料の結晶化温度の高さから、担体材料の特性劣化や熱分解といった問題が付きまとう。結晶化温度の低下には、従来の加熱以外の反応促進機構が必要であると考えた。研究代表者は、液中プラズマのラジカル制御に精通している。そこで、無機-有機複合物質である金属アルコキシドとして選択し、液中プラズマプロセスを適用することで、低温結晶化を実現し、上記のボトルネックの解決を通してプラズマ科学と無機化学の融合領域の開拓を目指した。

研究成果の概要（英文）：We proposed a new reaction pathway that realizes low-temperature crystallization of crystalline inorganic materials. In this study, we aimed to promote crystallization by radical reaction and significantly reduce the crystallization temperature by using metal alkoxide as a raw material for the submerged plasma process. The examination of the generation condition of solution plasma revealed a pulse power supply which suppress the energy, the target compound is successfully obtained in a synthesis time of about 30 minutes at room temperature. A layered double hydroxide could be obtained. There have been few examples of applying the submerged plasma reaction field in the synthesis of non-crystalline materials, and the target compound was obtained by this method as the dawn of research.

研究分野：無機化学

キーワード：液中プラズマ 低温合成 金属アルコキシド 層状複水酸化物

1. 研究開始当初の背景

結晶性無機材料からなる複合材料や多孔体の作製において、「低温結晶化手法」の重要性が増している。電気や磁気、光学特性をもつ機能性金属酸化物と低融点のフレキシブル基板(例:プラスチックやセルロール,布。融点は200以下)を複合化することで、大型ディスプレイやウェアラブルセンサー、スマートテキスタイルといった新世代デバイスの開発が期待されている。近年、その作製手法の開発が精力的に進められており、基板上に結晶性の酸化物を直接形成する必要がある。しかし、無機結晶材料は結晶化温度が高く、基板はポリイミドフィルム(融点:約400)に限られている。さらに、低温結晶化手法は、金属酸化物からなる多孔体の作製においても重要である。触媒や分離工学においては、高い比表面積(>200 m²/g)をもつ多孔体が求められている。細孔径の制御性や簡易性の観点から、逆ミセル法を利用したテンプレート合成法が有効である。しかし、この場合、結晶化時に起こる結晶ドメインの焼結により、ナノ細孔(10 nm以下の細孔)が消滅し、比表面積が大幅に減少する(例:酸化鉄の場合、350で225から46 m²/gに低下)。

それに対し、溶液の前駆体を用いた低温結晶化手法が注目されている。溶液化学(CS)法は、1980年代から研究され、金属アルコキシドを含む溶液(前駆体ゾル)を熱分解することで結晶化する。結晶化温度(T_c)は組成により異なり、多くの場合400~800である。それに対し、近年、CS法に紫外光照射による分解反応やレーザー照射による局所加熱を利用した新規溶液化学(a-CS)法が開発され、 T_c は500以下に低下することが報告されている。しかし、多くの組成において、依然、 T_c は300以上であることから、フレキシブル基板との複合化や多孔体の細孔構造制御の実現には、 T_c は200以下である必要がある。

申請者は、液中プラズマプロセスを用いた無機材料の低温合成に取り組んできた(T.Sudare et al., *J. Phys. Chem. A*, 2015, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015など)。液中プラズマは、溶液組成を適切に選択することで、非平衡反応を誘起する高エネルギー反応活性種:ラジカルを、室温以下の溶液中で高密度に生成することができる。液中プラズマを、金属アルコキシドを用いたCS法に応用することで、ラジカル反応による低温結晶化が可能になると考え、本研究計画を着想した。

2. 研究の目的

金属アルコキシドからの結晶化過程に液中プラズマ反応場を適用することで、ラジカル反応を利用した無機材料の低温結晶化を実現する。本手法を、『金属アルコキシド支援液中プラズマ法(MASP)の確立』と名付ける。

3. 研究の方法

結晶性無機材料の低温結晶化を実現する新しい反応経路を提案する。フレキシブルデバイスや高比表面積をもつ多孔体の作製を念頭に、結晶性金属酸化物を200以下の低温で作製する。本課題では、申請者が取り組んできた液中プラズマプロセスに対して、金属アルコキシドを原料として用いることで、ラジカル反応により結晶化を促進し、結晶化温度の大幅な低下を目指す。

4. 研究成果

モデル物質として、層状複水酸化物の合成を通して原料およびプラズマ生成の最適条件

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

を調査した。特に、低温結晶化のメリットを結晶の粒子サイズの大幅な低下へと当てはめ、数十 nm サイズの層状複水酸化物結晶粒子の作製を目指した。ここで、層状複水酸化物の組成はニッケルと鉄を選択した。初めに、金属アルコキシドには、プロポキシド、グリセソ、アセチルアセトンを、溶媒には、水、エタノール、イソプロピルアルコール、グリコールを検討した。結果として、ニッケルの原料として 10mM 程度の硝酸ニッケル、アルコキシドにはグリセソ、溶媒には水、鉄の原料には、塩ではなく鉄電極を用いることでニッケル鉄からなる層状複水酸化物を得られることが分かった。同時に、液中プラズマの生成条件の検討結果から、パルス電源を用いた場合に、パルス幅、周波数共に単位時間あたりに印可するエネルギーを抑制することで、30 分程度の合成時間で目的の組成を得ることができた。合成条件は室温である。ただし、この時、未反応生成物である水酸化ニッケルが生成したことが XRD 測定から確認され、得られた粒子の粒子径についても、20nm 程度のものが多く確認されたが、100nm 程度の粒子も多く確認されていた。無結晶材料の合成において液中プラズマ反応場を適用した例はこれまでにほとんどなく、研究の黎明期として、目的の化合物が本手法で得られた点は一定の評価を与えられると考えている。また、数十 nm 程度の微小な粒子を得ることができる利点を踏まえると、今後、本手法における化学組成の制御手法を確立することで、本手法の強みがより強く表れるものと考えている。

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 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tomohito Sudare, Marc Dubois, Nicolas Louvain, Masahiro Kiyama, Fumitaka Hayashi, and Katsuya Teshima	4. 巻 3
2. 論文標題 Favorable Intercalation of Nitrate Ions with Fluorine-Substituted Layered Double Hydroxides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1602, 1610
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.9b01552	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 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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