

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760702

研究課題名（和文） 透明な規則配列ナノ多孔質薄膜による新機能性材料の創製

研究課題名（英文） Newly developed transparent materials with nano-structured microporous surface

研究代表者

小野木 伯薫 (ONOKI TAKAMASA)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90375147

研究成果の概要（和文）：

DCHHP 法による Y 型ゼオライト透明緻密薄膜プロセス確立した。ガラス基板にゼオライト粉末を分散させた NaOH 水溶液を塗布し、二重構造を有するカプセル中に封入し、これをバッチ式オートクレーブに入れて、等方的に加圧・熱処理することでカプセル内部を水熱ホットプレス状態とすることで、透明 Y 型ゼオライト薄膜を得た。薄膜コーティング時における水熱反応と緻密ゼオライト合成プロセスとを比較検討した。薄膜コーティング時にも緻密化組織が得られるような合成プロセスを最適化した。ナノ粒子ゼオライトを用いることで、サブミクロンレベルでの膜厚制御可能な薄膜作製も可能となった。金属基板へのゼオライト積層方法を確立することで、ゼオライトを吸着ヒートポンプ用蓄熱体として使用する際、ゼオライト自身の熱伝導性の低さに由来する問題点を克服できる可能性が示された。

研究成果の概要（英文）：

The preparation of molecular sieve films has attracted considerable interest due to their potentials uses as membranes, membrane-reactors, components of optical and electrical devices, and selective sensors. Despite considerable advances in synthetic procedures, the challenge of preparing continuous, highly oriented, sub-micrometer thickness molecular sieve films remains to be met. A simple and general processing scheme particularly promising to meet this goal consists of using suspensions of small size zeolite crystals to prepare precursor particle layers, followed by solidification of these particles to a continuous film. In this study, new techniques for preparing transparent zeolite thin films have been reported.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：ゼオライト、水熱ホットプレス

## 1. 研究開始当初の背景

最近クラスターや分子と他の様々な物質を組み合わせた錯体結晶の物性が話題となっている。超電導や強磁性など重要な物性が発見され、今後も興味深い様々な物性が見出されるものと期待される。錯体結晶系では、原子軌道というよりもクラスターや分子の軌道が系の電子状態の構成要素として重要

な役割を演じる。従って、同じ元素から構成されるクラスターでもそれに含まれる原子数、電子数が違うと物性も大きく変化する。すなわち周期律表を超えた物質設計が可能となってきている。純物質分子あるいは複合分子を用いて高秩序ナノ構造を設計・創製する技術は、新規な電子工学、光工学、ならびに磁気デバイスを創製するために必須であ

り、その手法の一つはナノメートルサイズの単位構造を有する固体ホスト格子を用いることである。一方、単独では不安定なクラスターを支持し、従来の方法では困難であった分子配列を実現する方法として、適当な「容器」を用いることが近年試みられるようになった。その「容器」として多孔質結晶のゼオライトは注目されている。ある種のゼオライトでは 1nm 程度のサイズが規則正しく並んだ 3 次元チャンネルが規則正しく空いている。一般にゼオライト中の配列したクラスターで予想される電子状態は 10 数 Å 周期の 3 次元量子井戸超格子と等価なものと考えられている。

ゼオライトは高い機械的強度と熱安定性を持つことから、有機ホストと比較して優れた特性を有する。よって、ゼオライトをホストとする種々のホスト・ゲスト系材料が研究されている。ゲストとして利用するのは金属クラスター、半導体クラスター、金属錯体、有機化合物ならびに導電性高分子である。これらは“分子ふるい”としての古典的な用途とは異なり、以前には考えられなかった新規応用、具体的にはデータ保存、量子電子工学、非線形光学素子、化学センサー、レーザー、ナノ反応容器、光エネルギー変換系等への展開が期待されている。

## 2. 研究の目的

こうした新規な機能性をもった材料を創出するべく様々な研究が行われている。しかしながら、上述するような新機能を持たせた「容器」としてのゼオライトは、ゼオライトが難焼結性材料であるため単結晶もしくは粉末状態のままでしか合成できない。薄膜合成についても単結晶粒子を並べる、もしくは基板上的種結晶からの成長によるその場合成が大半である。こうした従来の手法では透明緻密で微細構造制御された薄膜を得ることはできない。よって、粉末状態において獲得されている新しい物性をそのまま備えたバルクや薄膜は未だ得られていない。

本研究は、申請者が蓄えたこれまでに無機材料薄膜作製技術をさらに発展させ、ガラス基板や金属基板に対し、規則配列ナノ細孔セラミックスであるゼオライトを「容器」として様々な基板へコーティングすることで、上述したような新たな物性を有する新機能材料を創出するための基盤技術として確立させることを目的とする。

## 3. 研究の方法

水熱ホットプレスによる Y 型ゼオライト粉末の透明バルク固化現象を基にして、ガラス基板および金属基板に対してゼオライトをコーティングする手法を確立し、成膜プロセス最適化する。成膜を検討する基板について

は光学デバイスを念頭にしたガラス基板、および金属基板（アルミ合金、銅合金、ステンレス等）について検討する。その後、得られた Y 型ゼオライト/ガラス材料系に対して、希土類元素錯体イオン交換を行うことで規則ナノ細孔内へ新機能性発現のためのイオンや錯体の導入することを検討する。希土類などの量子ドット機能性物質を効率的にナノレベルで分散・規則配列させ、新規光学デバイス創製を目指す。金属基板コーティング材料は、ゼオライト吸着ヒートポンプ蓄熱体を目指し、金属基板へゼオライト積層させ、伝熱特性について検証する。

## 4. 研究成果

二重カプセル水熱ホットプレス（Double layered Capsule Hydrothermal Hot-pressing: DC-HHP）法を採用することで、ガラス基板への透明緻密 Y 型ゼオライト薄膜の作製を試みた。石英ガラスやスライドガラス基板に NaOH 水溶液中に Y 型ゼオライト粉末を分散させたスラリーを適量塗布し、Fig.1 に示すような二重構造を有するカプセル中に封入した。内部カプセルから絞り出される溶媒は外部カプセル中のアルミナ粉末中に移動することで、内部カプセル中は、一軸加圧水熱ホットプレス（HHP）と同等の水熱環境を実現する。このカプセルを、バッチ式のオートクレーブに投入し、一軸加圧 HHP と同等の圧力、温度、時間で処理する

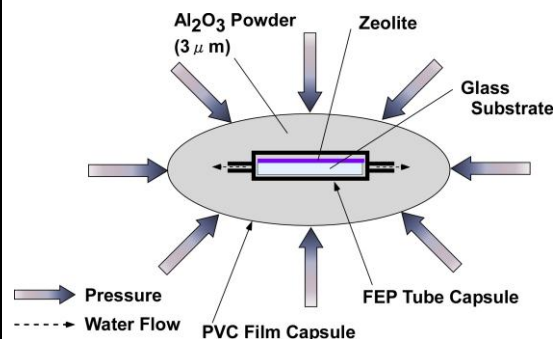


Fig.1 二重構造カプセルの概略図

26.982	28.086
2.70	2.33
<b>13 Al</b>	<b>14 Si</b>
Aluminium	Silicon
7429-90-5	7440-21-3
660.3	1414
5.986	8.152

Fig.2 本研究で成膜したガラス基板

ことで、一軸加圧成形による HHP とほぼ同等の透明緻密膜を合成できることがわかつ

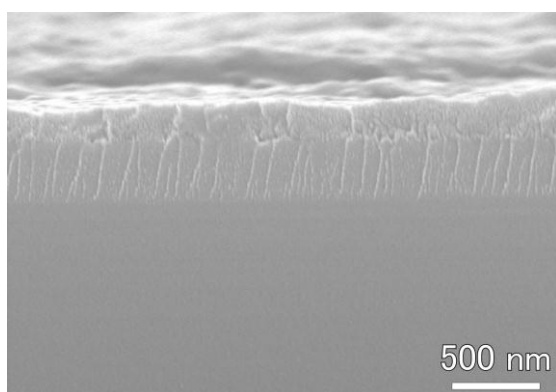


Fig.3 ガラス基板/ゼオライト界面近傍の断面 SEM 像

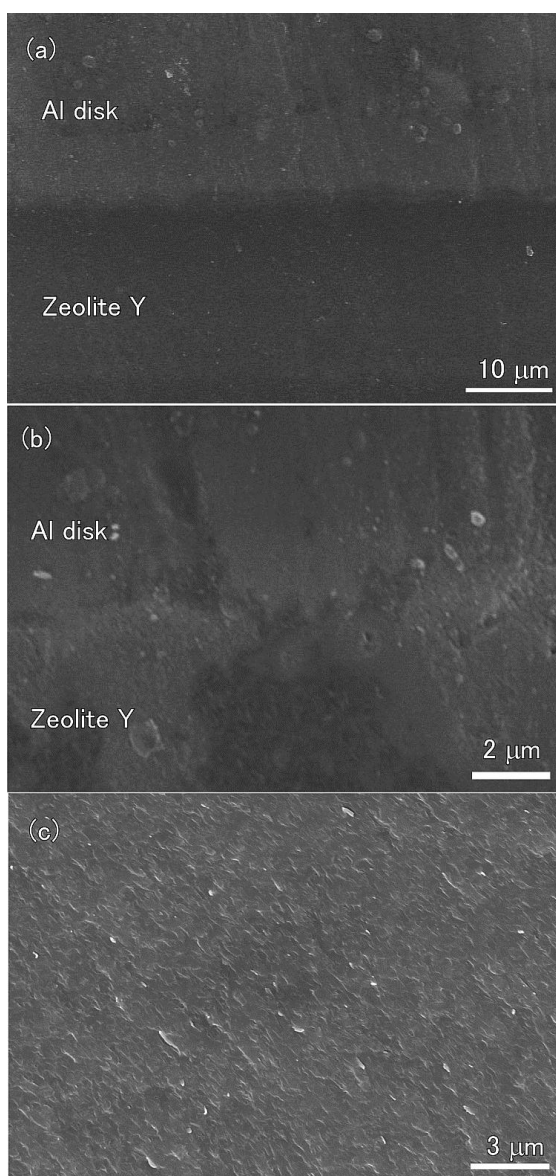


Fig.4 金属/ゼオライト界面近傍の断面 SEM 像  
(a, b)およびゼオライト表面(c)

た(Fig.2 参照)。

膜厚制御について、スラリーの濃度よりも、出発原料のゼオライト粉末の粒径に大きく依存することがわかった。市販ゼオライト原料を粉砕後再結晶化することにより得られたナノゼオライトを用いて成膜したところ、サブミクロン膜厚の透明ゼオライト膜が得られた(Fig.3 参照)。材料表面に規則配列ナノ細孔層を可能な限り薄く形成させる上で、ナノゼオライト合成条件等の影響について、今後検討を行う予定である。

水熱ホットプレス法により、アルミニウムならびに銅金属基板への Y 型ゼオライトの積層に成功した。ゼオライト/金属界面近傍の断面 SEM 像 (Fig.4 参照) においても、酸化物等の第 3 相の生成は認められず、ゼオライトを金属に直接積層していることから、ゼオライト吸着ヒートポンプの蓄熱体として最大の障壁となっているゼオライト自身の低熱伝導性を改善できる可能性が高い。今後、吸着ヒートポンプへの実装を想定し、CHA 型ゼオライトでも同様の研究展開を行いたい。

#### 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 1 件)

1. Zeolite Y Deposition on Aluminum Substrate without Structure Directing Agents (SDAs), Takamasa Onoki, *Materials Letters*, 71 (2012) 25-27. 【査読有】

[学会発表] (計 8 件)

1. Preparation of transparent zeolite film on glass substrate without using structure directing agents, Takamasa Onoki, 3rd International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (ISHA2013), (Austin, TX USA, 2013.1.13-17).

2. New method for transparent zeolite thin film by hydrothermal hot-pressing techniques, Takamasa Onoki, International Symposium on Zeolite and MicroPorous Crystals 2012 (ZMPC2012), (Hiroshima, Japan, 2012.7.28-8.1).

3. Zeolite Y deposition on aluminum substrate by hydrothermal hot-pressing techniques, Takamasa Onoki, International Symposium on Zeolite and MicroPorous Crystals 2012 (ZMPC2012), (Hiroshima, Japan, 2012.7.28-8.1).

4. Zeolite Y Deposition on Aluminium Substrate by simple treatments, Takamasa Onoki, Joint Conference of 5th International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC5) and 2nd International Conference on

Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI2) (Yokohama, Japan, June, 2011).

5. Transparent zeolite film on glass substrates without structure directing agents, Takamasa Onoki, 15th International Conference on Thin Film 2011 (ICTF-15) (Kyoto, Japan, November, 2011)

6. 低品位廃熱利用蓄放熱システムのための銅基板へのセラミックス積層, 小野木伯薫, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, (2012 年 9 月 19-21 日, 名古屋大学).

7. 二重カプセル水熱ホットプレス法によりガラス基板上に作製したゼオライト薄膜, 小野木伯薫, 脇原徹, 日本セラミックス協会 2012 年年会 (2012 年 3 月 19-21 日, 京都大学)

8. 蓄熱セラミックスのアルミニウム金属基板への新しい積層方法, 小野木伯薫, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, (2011 年 9 月 7-9 日, 北海道大学)

[その他]

ホームページ等

<http://biomat.mtr.osakafu-u.ac.jp/onoki.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小野木 伯薫 (ONOKI TAKAMASA)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90375147