

令和元年6月13日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04559

研究課題名(和文) 多彩な金属酸化物ナノフルイドを実現する有機分子表面修飾のデザイン手法

研究課題名(英文) Design strategy of organic-modified metal oxide nanoparticles and their nanofluids

研究代表者

高見 誠一 (Takami, Seiichi)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：40311550

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：金属酸化物ナノ粒子の溶媒中分散を実現するため、ナノ粒子の表面に有機分子を結合して表面化学特性を制御する表面修飾が行われてきた。しかし、どのような分子を結合すれば良いかは試行錯誤により決定されてきたため、本研究では、ナノ粒子の分散を決める有機分子の評価に関する研究を行った。その結果、未修飾粒子のHansen溶解度パラメータ測定、COSMO-RSによる分散媒と修飾分子との親和性評価により、実験で観察された分散の傾向をある程度説明できることがわかり、これらを指標として有機分子-分散媒を提案できることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機分子など異なり、無機ナノ粒子はたとえ同じ化学式で表されたとしても大きさや表面状態により物理的、化学的性質が大きく異なる。その性質については様々な評価方法が存在したが、本手法は、分散などの関係する表面化学特性を評価するものであり、さらに、それに対して表面修飾有機分子が与える影響を明らかにし、その制御を実現した。無機ナノ粒子は、ポリマーやプラスチックなどと複合化することで様々な新材料を実現することができるが、本研究はその複合化を容易にするものである。

研究成果の概要(英文)：The surface of metal oxide nanoparticles are modified with organic molecules to disperse them in solvents. However, the organic molecules are selected in the try and error manner. In this research, we studied what determine the dispersion of nanoparticles in solvents and showed that Hansen solubility parameter and COSMO-RS method can be used to choose the combination of solvent and organic molecule that is used for the organic modification.

研究分野：反応工学、ナノ材料

キーワード：ナノ粒子 表面制御 金属酸化物 分散

1. 研究開始当初の背景

(1) 表面修飾金属酸化物ナノ粒子

金属酸化物は、表1に示す豊富な機能を有する他、空気中・水中で安定、生体に対して安全という実用上の利点を持つ。研究申請者は、機能の宝庫とも呼べる金属酸化物のナノ粒子を合成して表面に有機分子を結合させれば、ナノ粒子の表面化学特性を制御でき、規則配列構造など一層広い範囲での応用が可能になると考え、表面修飾金属酸化物ナノ粒子の水熱合成(図1)に取り組み、世界に先駆けてこれに成功した(Mater. Lett. 61, 4769 (2007) など)。

表1 入力と出力で整理した金属酸化物の機能

出力	光	電子	磁場	熱/phonon	化学
入力	光	電子	磁場	熱/phonon	化学
光	蛍光 非線形光学	光伝導性 光起電力	光誘起磁性	振動スペクトル	光触媒
電子	LED, EL カー効果	電界効果 誘電体	電気磁気効果	誘電性	電気分解
磁場	ファラデー効果	磁気誘導 CMR	強磁性	磁気加熱	
熱/phonon	黒体放射	圧電性 ゼーベック効果	磁気相転移		
化学		燃料電池 化学センサ			触媒

(2) 限られた系でのナノ粒子の高濃度分散

この研究成果を基盤とし、研究申請者は金属酸化物ナノ粒子の溶媒中高濃度分散に取り組んだ。塩基性酸化物である酸化セリウム(CeO_2)ナノ粒子の表面に直鎖カルボン酸($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$; $n=5,7,9$)が強く結合することを発見(Dalton Trans. 5445 (2008) など)後、様々な溶媒中におけるカルボン酸修飾酸化セリウムナノ粒子の分散性を評価して、シクロヘキサン中では高濃度条件でも良分散することを見出した。

このように酸化セリウム-直鎖カルボン酸-シクロヘキサン系では、ナノ粒子表面への有機分子の結合、つまり表面修飾による高濃度分散に成功したが、他の《金属酸化物》-《溶媒》の組み合わせに対して、直鎖カルボン酸による表面修飾は必ずしも有効でない。幾つかの個別の系に対しては、化学の知識に基づく経験則と試行錯誤による修飾分子の選択によって溶媒中分散が成功したが、系統的な探索、設計手法は全く手付かずであった。

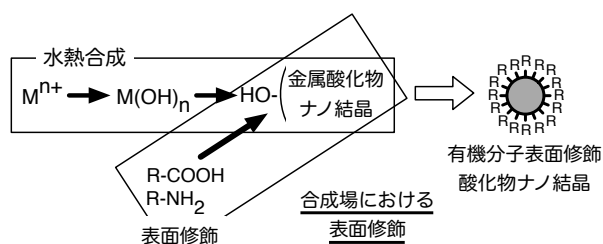


図1 金属酸化物ナノ結晶の水熱合成場における表面単分子層修飾法の概要

2. 研究の目的

(1) ナノフルイドが実現する新しいものづくり

一方、ナノ粒子を溶媒中に高濃度で分散させたナノフルイドに対する期待は一層高まっている。合成法や分散手法が進展している貴金属ナノ粒子については、銀や銅ナノフルイドを用いたインクジェット配線が実用化されようとしている。一方、金属酸化物については、従来の磁性体などに加えITOやZnOなど限られた酸化物についてナノフルイドの調製が研究されてきたが、他の金属酸化物に対して広く適用できる調製手法は存在しない。もし、多岐にわたる金属酸化物ナノフルイドが実現できれば、太陽電池や燃料電池、電子デバイスなど複雑な構造が性能向上のキーとなるデバイスを印刷法で形成することなどが可能となろう(図2)。

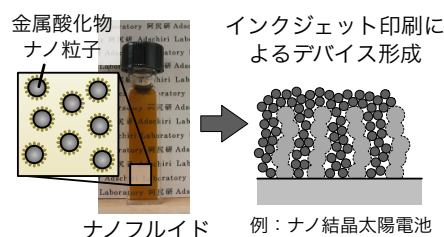


図2 ナノ粒子分散液であるナノフルイドによるデバイス形成

(2) 低分子有機分子の合成場修飾によるナノ粒子分散

前述のように、研究申請者は有機分子で表面修飾した金属酸化物ナノ粒子の合成手法を開発してきた。この手法では、水溶液原料からナノ粒子を合成する場において炭素鎖が6から12程度の炭化水素を結合させるため、合成後にナノ粒子同士が強く凝集することを防ぐことができる。また、既存のポリマー分散剤を用いる手法と比べて、分散剤成分が占める体積分率が小さく、高濃度での低粘性など良ハンドリング性を実現しやすいという利点がある(図3)。

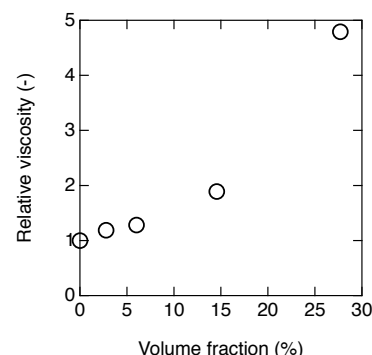


図3 有機修飾酸化物ナノ粒子分散液の粘性

(3) 多彩な酸化物ナノフルイドの実現を目指す本研究

そこで本研究計画では、ナノフルイドの用途に応じ金属酸化物が決まった時、溶媒中での高濃度分散を実現する表面修飾有機分子-溶媒の組み合わせを選択・設計できる手法を開発する。その実現のため、表面修飾ナノ粒子の合成機構の解明とナノ粒子上の有機分子の存在様態の観察に加え、有機分子と溶媒との親和性を向上させるための有機分子主構造の選択、さらには表面修飾ナノ粒子が与えられた時に良分散する溶媒の選択を可能とする手法の開発に取り組んだ。

3. 研究の方法

本研究では、表面修飾に用いる有機分子の設計を可能とするために、有機分子修飾ナノ粒子と各種溶媒との親和性を実験的に評価し、続いて、この実験結果をハンセン溶解度パラメーターおよび COSMO-RS 法を用いて整理、予測することができるかを確認した。

(1) 溶媒中における 2-エチルヘキサン酸修飾 ZrO_2 ナノ粒子の分散性評価

既知の手法を用いて 2-エチルヘキサン酸修飾 ZrO_2 ナノ粒子を合成し、これをトルエン中に分散した。この分散液を様々な溶媒と混合し ZrO_2 を溶媒中に移相させ、その溶媒中における分散性を評価した。溶媒として、水、メタノール、エタノール、1-ブタノール、2-プロパノール、ヘキサン、シクロヘキサノン、アセトン、ベンゼン、トルエン、p-キシレン、スチレン、ピリジン、2 塩化メタン、クロロホルム、テトラクロロエチレン、メタクリル酸メチル、メチルエチルケトン、エチルアセテート、n-ブチルアセテート、THF、n-メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルスルホキシドを用いた。

(2) ハンセン溶解度パラメーターの評価

液体の凝集エネルギーを体積で割った値の平方根を δ とすると、2つの正則溶液の混合に要するエネルギーは成分1と成分2の δ の差の自乗に比例する。この δ は溶解度パラメータと呼ばれ、正則溶液以外でも2つの液体の混合しやすさの指標として用いられている。Hansen は δ を分散力 (δ_d)、双極子間力 (δ_p)、水素結合力 (δ_h) に由来する3つの因子に分解できると提案し、液体について各因子をグループ寄与法などにより決定できるとした。さらに、この方法で求めることができないナノ粒子などの物質に対しては、ハンセン溶解度パラメータが既知である様々な溶媒中への分散を実験的に評価し、これより決定する手法を提案している。そこで本研究では、上記の実験で評価した各溶媒中への分散に基づき、HSPiP ソフトウェアを用いてハンセン溶解度パラメータを決定した。

(3) COSMO-RS 法による評価

上記方法は、実験結果に基づきパラメータを決定するものであるが、ある溶媒に分散するために表面修飾分子を設計するという立場からは、実験を行わずに分散媒と有機分子との親和性を評価できれば好都合である。そこで、量子力学に基づき混合物の熱力学物性を推算する手法である COSMO-RS 法による評価を試みた。この手法では、対象とする分子表面を微小なセグメントとして分割し、セグメント間の相互作用を統計熱力学によって計算することで溶液中における分子の化学ポテンシャルを算出し、これに基づき溶液および混合物の熱力学物性を推算している。

4. 研究成果

(1) 溶媒中における 2-エチルヘキサン酸修飾 ZrO_2 ナノ粒子の分散性評価

上記溶媒中に 2-エチルヘキサン酸修飾 ZrO_2 ナノ粒子を分散させた結果を図4に示す。

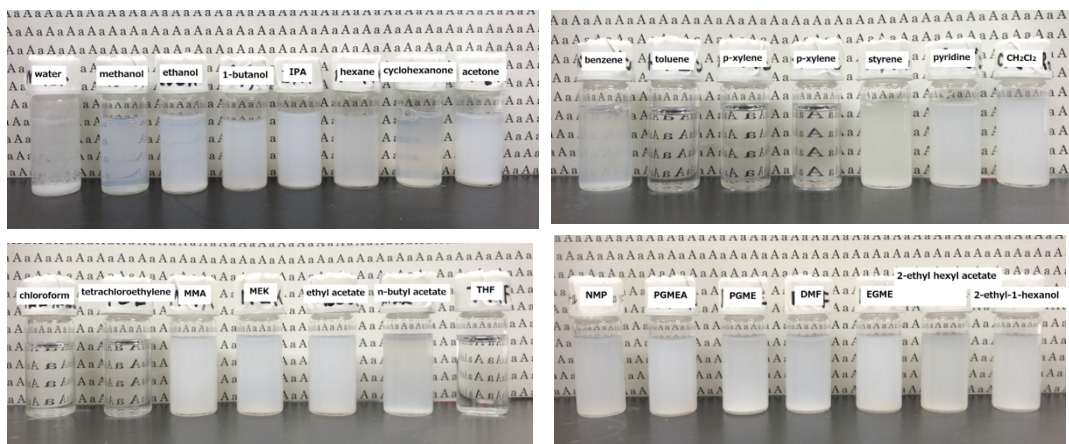


図4 2-エチルヘキサン酸修飾 ZrO_2 ナノ粒子の分散挙動

この分散結果に基づき、レーザー光照射時の目視により良分散する溶媒を評価した。今回試験を行った範囲内では、トルエン、p-キシレン、o-キシレン、クロロホルム、テトラクロロエチレン、THF の6種類の溶媒に対して良く分散することが明らかとなった。

(2) ハンセン溶解度パラメータの決定

上記の評価結果と、用いた溶媒のハンセン溶解度パラメータを表2に示す。

表2 各溶媒のハンセン溶解度パラメータと分散の可否

溶媒	δ_d [MPa ^{0.5}]	δ_p [MPa ^{0.5}]	δ_h [MPa ^{0.5}]	分散
水	15.5	16.0	42.3	
メタノール	14.7	12.3	22.3	
エタノール	15.8	8.80	19.4	
1-ブタノール	16.0	5.70	15.8	
IPA	15.8	6.10	16.4	
ヘキサン	14.9	0	0	
シクロヘキサノン	17.8	8.40	5.10	
アセトン	15.5	10.4	7.00	
ベンゼン	18.4	0	2.00	
トルエン	18.0	1.40	2.00	○
o-キシレン	17.8	1.00	3.10	○
p-キシレン	17.8	1.00	3.10	○
スチレン	18.6	1.00	4.10	
ピリジン	19.0	8.80	5.90	
CH ₂ Cl ₂	17.0	7.30	7.10	
クロロホルム	17.8	3.10	5.70	○
テトラクロロエチレン	18.3	5.70	0	○
MMA	15.8	6.50	5.40	
MEK	16.0	9.00	5.10	
酢酸エチル	15.8	5.30	7.20	
酢酸 n-ブチル	15.8	3.70	6.30	
THF	16.8	5.70	8.00	○
NMP	18.0	12.3	7.20	
PGMEA	15.6	5.60	9.80	
PGME	15.6	6.30	11.6	
DMF	17.4	13.7	11.3	
EGME	16.0	8.20	15.0	
酢酸 2-エチルヘキシル	15.8	2.90	5.10	
2-エチル-1-ヘキサノール	15.9	3.30	11.8	

ここで示されている各溶媒のハンセン溶解度パラメータは、HSPiP ソフトウェア中データベースより得た値である。これらの結果をもとに、2-エチルヘキサン酸修飾 ZrO₂ ナノ粒子のハンセン溶解度パラメータを評価した。ナノ粒子のハンセン溶解度パラメータは、分散力、双極子間力、水素結合力の各パラメータより張られる3次元空間中の球の中心として求められ、その球の中心、大きさは、良分散する溶媒に対応する点が球内に存在し、それ以外の溶媒は球の外に存在するように決定される。HSPiP ソフトウェアを用いた結果を図5に示す。

これらの結果より、 $\delta_d=17.60$, $\delta_p=4.53$, $\delta_h=3.57$ となり、この球の大きさは $R_0=4.1$ であった。この結果は、2-エチルヘキサン酸修飾 ZrO₂ ナノ粒子に対して、ハンセン溶解度パラメータがこの球の内部にある溶媒であれば、良分散が期待できることを示している。これより、表面修飾ナノ粒子が与えられた時に良分散する溶媒、その混合物の選択が可能になると考える。

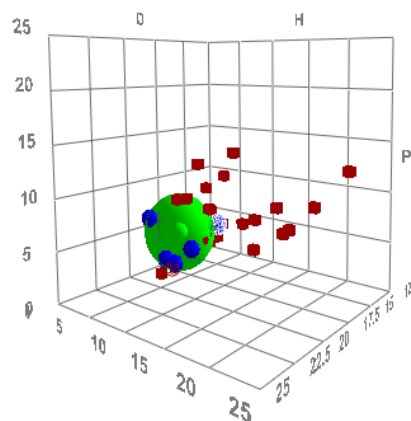


図5 2-エチルヘキサン酸のハンセン溶解度パラメータの決定

(3) COSMO-RS 法による評価

上述のように、COSMO-RS 法は量子化学計算に基づき溶媒と溶質との混合物の熱力学物性を推算する手法であるが、本研究ではその指標として無限希釈時の活量係数の自然対数 ($\ln \gamma$) を用いた。まず、 ZrO_2 を修飾している 2-エチルヘキサン酸分子の各溶媒中での活量係数を求めた所、 $\ln \gamma$ の値が小さく親和性の高いと予想される溶媒が、実際にはナノ粒子を分散しない傾向にあることが明らかとなった。その理由として、2-エチルヘキサン酸がナノ粒子表面に結合して修飾している場合、粒子との結合に関与する COO は溶媒と相互作用しないにも関わらず、計算上は分子の全てが相互作用するとして計算されたためだと考える。そこで、より現実に即したモデルとして、 ZrO_2 クラスタに 2-エチルヘキサン酸を結合し、このモデルと溶媒との相互作用を評価した。結果を表 3 に示す。ここに示すように、良分散する溶媒がは COSMO-RS 法により、 $\ln \gamma$ の値が小さく親和性の高いと判断される事が示された。一方、 $\ln \gamma$ の値が小さい溶媒でも分散性の低い分子もあり、その理由を明らかにする事で量子化学計算に基づく修飾分子の設計が可能になると考える。

表 3 各種溶媒中でのモデルクラスターの活量係数と分散の可否

溶媒	$\ln \gamma$ [-]	分散
CH_2Cl_2	-11.46	
クロロホルム	-9.070	○
ベンゼン	-4.498	
スチレン	-3.839	
トルエン	-3.125	○
o-キシレン	-2.637	○
p-キシレン	-2.413	○
酢酸エチル	-1.596	
酢酸 n-ブチル	-1.516	
THF	-1.504	○
MMA	-1.422	
ピリジン	-0.8793	
テトラクロロエチレン	-0.4318	○
PGMEA	-0.3270	
シクロヘキサノン	-0.2334	
酢酸 2-エチルヘキシル	0.2973	
MEK	1.186	
ヘキサン	1.453	
NMP	2.456	
2-エチル-1-ヘキサノール	3.019	
アセトン	3.617	
1-ブタノール	4.124	
IPA	4.579	
エタノール	5.791	
EGME	5.919	
PGME	7.050	
DMF	7.076	
メタノール	7.738	
水	49.60	

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

1. A. Litwinowicz, S. Takami, S. Asahina, X. Hao, A. Yoko, G. Seong, T. Tomai, T. Adschiri, "Formation dynamics of mesocrystals composed of organically modified CeO_2 nanoparticles: Analogy to particle formation model", CrystEngComm, in press. (査読有)
2. X. Hao, A. Yoko, C. Chen, K. Inoue, M. Saito, G. Seong, S. Takami, T. Adschiri, Y. Ikuhara, "Atomic-Scale Valence State Distribution inside Ultrafine CeO_2 Nanocubes and Its Size

Dependence”, *Small*, 14, 1802915-1–1802915-8, 2018. (DOI: 10.1002/sml.201802915) (査読有)

3. X. Hao, C. Chen, M. Saito, D. Yin, K. Inoue, S. Takami, T. Adschiri, Y. Ikuhara, “Direct Imaging for Single Molecular Chain of Surfactant on CeO₂ Nanocrystals”, *Small*, 14, 1801093-1–1801093-7, 2018. (DOI: 10.1002/sml.201801093) (査読有)

〔学会発表〕 (計 11 件)

1. 暮石 圭佑, 高見 誠一, 「酸化ナノ粒子の溶媒分散を目指した修飾剤設計手法の開拓」, ナノ学会第 16 回大会, 東京, 2018/5/10
2. 高見 誠一, 「反応場としての超臨界水の特徴と有機系資源変換などへの応用」, 第 52 回 化学工学の進歩講習会, 名古屋, 2018/11/30.
3. S. Takami, “Hydrothermal synthesis of organic-modified metal oxide nanocrystals”, 13th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces, Busan, 2018/11/22.
4. 高見 誠一, 「表面修飾酸化ナノ結晶の水熱合成と応用、合成過程の解明」, 日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム, 名古屋, 2018/09/05.
5. S. Takami, “Hydrothermal Synthesis of Organic-modified Metal Oxide Nanocrystals”, 12th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, Singapore, 2018/07/24.
6. 高見 誠一, 「有機表面修飾した金属酸化ナノ結晶の水熱合成」, 第 10 回ナノ物質集積複合化技術研究会, 名古屋, 2018/03/09.
7. 高見 誠一, 「有機分子修飾金属酸化ナノ粒子の水熱合成と機能化」, 日本分析化学会 X 線分析研究懇談会第 263 回例会, 千葉, 2018/01/29.
8. S. Takami, “Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic-modified Metal Oxide Nanocrystals”, Supergreen 2017, Nagoya, 2017/12/03.
9. 高見 誠一, 「超臨界水熱合成への反応工学的アプローチ」, 化学工学会第 49 回秋季大会, 名古屋, 2017/09/21.
10. S. Takami, “Hydrothermal Synthesis of Organic-modified Metal Oxide Nanocrystals”, 2017 International Conference on Nanospace Materials, Shanghai, 2017/08/26.
11. 高見 誠一, 「超臨界技術を使ったナノ粒子、ナノ構造の作製」, 日本セラミックス協会 資源・環境関連材料部会 講演会, 東京, 2016/10/21.

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：成 基明

ローマ字氏名：Seong Gimyeong

所属研究機関名：東北大学

部局名：未来科学技術共同研究センター

職名：助教

研究者番号：30747259

研究分担者氏名：盧 金鳳

ローマ字氏名：Lu Jinfeng

所属研究機関名：東北大学

部局名：未来科学技術共同研究センター

職名：産学連携研究員

研究者番号：70532422