

令和元年6月6日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19005

研究課題名(和文)超臨界有機修飾した異種ナノ粒子の交互積層構造形成とナノドメイン構造協奏機能発現

研究課題名(英文)Formation of layer-by-layer structures by multi-nanoparticles and their concerted functions based on nanodomains

研究代表者

阿尻 雅文(Adschiri, Tadafumi)

東北大学・材料科学高等研究所・教授

研究者番号：60182995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：2種以上のナノ材料を複合化させることで、物理的・化学的特性の向上や新機能の発現が期待される。本研究では、ナノドメイン構造制御による協奏機能発現材料創成を、異種ナノ粒子の複合構造形成により達成することを目的とし研究を行なった。その結果、修飾鎖同士の間を共有結合形成を介した配列操作により、金属-金属酸化物ナノ粒子構造体の作製に成功した。Au-CeO₂の3次元複合構造体の形成により、メタン改質反応試験において、反応ガスとの接触(物理的構造)が得られるとともにAu-CeO₂間の酸素移動が促進され、それにより酸素吸放出量も増大する、協奏効果の発現が明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、光特性、電気特性、磁気特性など様々なユニーク機能を有するナノ粒子同士を複合化、3次元構造形成させることで、協奏効果を発現させることを目的として研究を行なった。ナノ粒子表面に修飾した有機分子間の共有結合形成を介した配列操作により、金属-金属酸化物ナノ粒子構造体の作製に成功し、複合化による協奏効果を実証した。多様なナノ粒子に適用でき、簡便なプロセスで異種ナノ粒子の複合構造制御を実現する手法を示した本研究は、エレクトロニクス、エネルギー、環境分野など様々な分野で期待されるナノ粒子の社会実装に大きく貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：The fabrication of binary nanoparticles system is anticipated to induce the improvement of physical/chemical properties and the emergence of new functions. In this study, we developed the approach to fabricate the binary nanoparticles system and confirmed the synergetic effect by controlling nano-domain structure.

As a result, ordering of binary nanoparticles by the formation of covalent bonds between the organic compounds modifying nanoparticles successfully formed well-mixed metal-metal oxide nanoparticles composite. The fabricated 3D-structured Au-CeO₂ composite exhibited synergetic effect in methane reforming process. The oxidative ability was enhanced because of improved reaction kinetics on the nanoparticles surface.

研究分野：化学工学

キーワード：ナノ粒子 協奏効果 複合化 構造形成

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2種以上のナノ材料を複合化させることで、物理的・化学的特性の向上や新機能の発現が期待される。特に触媒系においては、活性向上効果などが報告されている。ナノドメイン2次元構造制御による協奏機能発現については、スパッタ法による研究技術開発が進められているが、合成しうる材料系は限られている。自在なナノ粒子で、かつ塗布/乾燥型プロセスが上記構造制御に適用できれば、応用範囲は大きく広がり、異なるナノ粒子の配列・構造化に対する大きなニーズに応えることができる。しかし、異種ナノ粒子を3次元配列しナノドメイン構造制御による協奏機能をはかる研究例は見当たらない。このような技術が確立されれば計算科学を介して新規機能発現を次々に設計する新たな学術分野創成も期待できる。

2. 研究の目的

これまでに我々は、相互に親和性・結合性を有する官能基を呈示した有機修飾ナノ粒子を調整することで、ナノ粒子の規則配列が可能であること明らかにしてきた。本研究では、相互に親和性・結合性を有する官能基を異種ナノ粒子に提示させることで、異種ナノ粒子の複合構造化を行う。これにより、ナノドメインの隔離あるいは相互作用による新規協奏機能発現に挑戦する。たとえば、金属や強相関電子系を酸化物絶縁体で遮蔽したナノドメイン構造では、磁場でトンネル電流を制御する巨大磁気抵抗効果やバリスタ特性等電場応答特性を塗布型で(3次元構造も)実現できるし、水からの酸素引き抜きと炭化水素の酸化といったナノ触媒上電子・イオン移動連動設計により、排熱回収・改質と水からの水素生成の同時達成も可能となる。金属磁性体と誘電体を配列によれば、理想的にはメタマテリアル(負の屈折率を示す夢の材料等)の創成も期待できるだろう。このようなナノドメイン構造制御による協奏機能発現材料創成を、異種ナノ粒子のブロック共重合的構造形成により達成することを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

(1) 静電的相互作用による構造制御

修飾鎖の静電引力により金属ナノ粒子と金属酸化物ナノ粒子で複合構造形成を試みた。モデル系として CeO_2 ナノ粒子と Au ナノ粒子を用いた。 CeO_2 ナノ粒子(粒径 7.5 nm)に 3,4-ジヒドロキシ安息香酸(DHBA)、Au ナノ粒子(粒径 3.5 nm)に 11-メルカプトウンデシル-N,N,N-トリメチルアンモニウム(TMA)をそれぞれ修飾した。DHBA はカルボキシ基が、TMA はトリメチルアンモニウム基が外側に露出する。これら、異なる有機分子で修飾した異種ナノ粒子を、同一溶媒中に分散させた分散液を準備し、その両分散液を混合接触させることで、官能基の結合等による複合体沈殿生成を行った。

(2) 共有結合による構造制御

3,4-dihydroxybenzoic acid(DHBA) 修飾 CeO_2 ナノ粒子(粒径 7.5 nm)と 2-aminoethanethiol (AET)修飾 Au(粒径 7.9 nm)ナノ粒子を調製した。 CeO_2 粒子分散水と Au 粒子分散メタノールを混合し、4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium(DMT-MM)を加えることで DHBA 修飾 CeO_2 ナノ粒子の外側に呈示したカルボキシル基と AET 修飾 Au ナノ粒子の外側に呈示したアミノ基を反応させ、アミド結合を形成し、複合体形成を行なった。また比較のため DMT-MM を加えず攪拌、観想したサンプルも作製した。

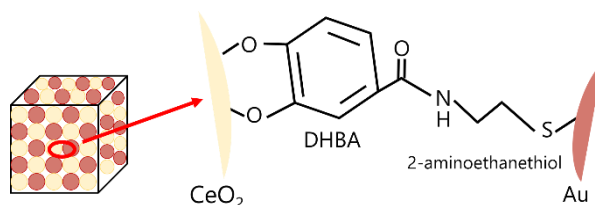


図1 異種ナノ粒子間の結合イメージ図

(3) 協奏効果の実証

Au- CeO_2 複合体を 400 °C の空气中で熱処理し、修飾鎖を除去した。この複合体を触媒評価装置内に配置し、十分な酸化処理を施した後、400 °C でメタンと接触させ、ガスクロマトグラフにて生成ガスを分析した。

4. 研究成果

(1) 静電的相互作用による構造制御

DHBA 修飾 CeO_2 ナノ粒子のゼータ電位測定の結果、等電点が pH4.2 となった。一方 TMA 修飾 Au ナノ粒子のゼータ電位測定の結果、等電点は pH10.2 となった。そこで Au 粒子が正電荷を、 CeO_2 粒子が負電荷を帯びる pH 条件において、複合体沈殿生成を行なった。

CeO_2 粒子と Au 粒子の複合体の SEM 観察結果(図2)から、表面が滑らかで構造体が形成されているように見える部分と不規則に凝集した部分が存在している様子が見取れた。さらに EDS により、両部分の組成を解析したところ、表面が滑らかな部位においては Ce/Au 元素比がおおよそ

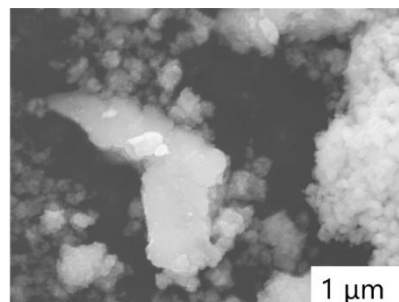


図2 Au ナノ粒子- CeO_2 ナノ粒子複合体の SEM 像

6±1 程度となったのに対し、不規則な凝集部分では、元素比のばらつきが大きかった。作製された構造体を AB_x ($A=Au$, $B=CeO_2$ とする) の組成を持つ結晶であると仮定すると、 $AB_{1.89}$ の組成を持つことが示唆され、Au ナノ粒子-CeO₂ ナノ粒子系において、修飾鎖の静電的相互作用を利用した規則構造形成の可能性が示された。

(2) 共有結合による構造制御

図3に原料となる各有機修飾ナノ粒子とそれらの複合体のFT-IR結果を示す。作製物のFT-IRスペクトルを図4-8に示す。DMT-MMを加えて粒子分散液を混合したサンプルを structured、DMT-MMを加えず分散液を混合したサンプルを not structured と表している。

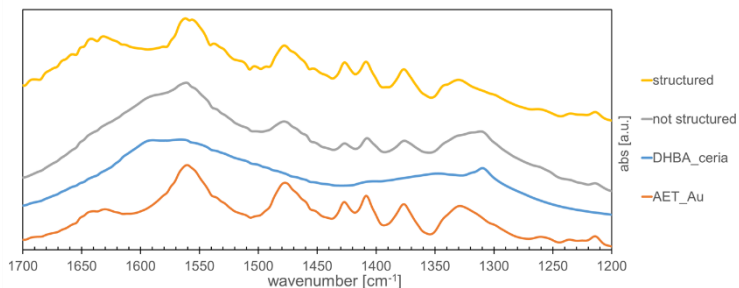


図3 有機修飾ナノ粒子単体と複合体のFT-IRスペクトル

粒子混合物の1560 cm⁻¹付近にあるピークは、DHBAによる

芳香族 C-C 結合のピークと AET による N-H 結合ピークが複合したものであると考える。structured の1630~1650 cm⁻¹にあるブロードなピークはアミド1バンドと呼ばれるアミノ結合に特有の C=O 伸縮ピークである。修飾分子間の共有結合形成により、アミド2バンドと呼ばれる C-N 伸縮ピークが1500~1600 cm⁻¹の間に現れるはずだが、明確なピークを確認できなかった。アミド2バンドの吸光度は有機分子の剛性により左右されるため、両端に有機分子よりはるかに大きな金属ナノ粒子が存在し、一般的な環境よりも剛性が高くなったことで、アミド2バンドの吸光度が低下したことが一因として考えられる。一方、DHBA 修飾 CeO₂ ナノ粒子と not structured サンプルに見られる1310 cm⁻¹のピークはアルコールの C-O 伸縮ピークであり、アミド1バンドの存在とアルコール C-O ピークの消失は、DMT-MMを加えた structured サンプルでは修飾鎖同士のアミノ結合が行われていることを示唆している。

次に、アミド結合の有無による形成構造の差異を観察するため、EDS 解析を行い、表面状態における元素分布を観察した。観察結果を図4、5に示す。EDS マッピングより、DMT-MM 使用サンプルは作製結晶全体に2種の粒子が分布していることが分かる。一方、不使用サンプルでは Au と Ce の分布が分離しており、CeO₂ ナノ粒子と Au ナノ粒子が独立に凝集している様子が見て取れる。これより、DMT-MM 使用サンプルでは修飾鎖のアミド結合形成による構造形成が行われていると考える。また、静電的相互作用を介した構造形成を図ったサンプルと比較し、共有結合を介した構造形成を図ったサンプルでは、ナノレベルでも CeO₂ 粒子と Au 粒子が良好に混合している様子が確認された。

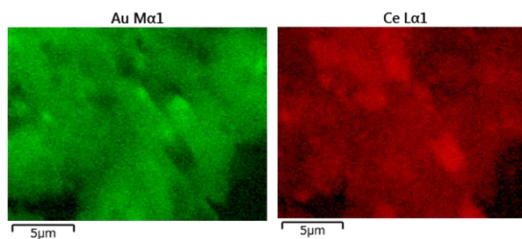


図4 形成構造のEDS(DMT-MMあり)

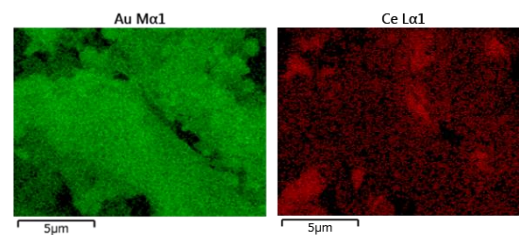


図5 形成構造のEDS(DMT-MMなし)

(3) 協奏効果の実証

複合体サンプルをメタン改質反応を進行させる酸素キャリアとして利用し、その反応特性の評価を行った。その結果、化学結合処理を施していない Au ナノ粒子-CeO₂ ナノ粒子混合物と比較し、化学結合形成を介した配列処理を施した Au ナノ粒子-CeO₂ ナノ粒子複合体では酸化反応がより進行し、さらに H₂ が H₂O に酸化されるという結果を得た。この結果は、Au 粒子と CeO₂ 粒子の良好な混合により CeO₂ 格子酸素の放出量が増加し、また酸化活性が増大したことを示している。粒子が反応ガスに、より接触する3次元構造形成が得られたことで、CeO₂ の酸素吸蔵能が十分発現するとともに、Au を介した酸化反応が進むことで、CeO₂ の格子酸素の移行、反応速度が向上したものと考えている。

以上より、修飾鎖同士の間共有結合形成を介した配列操作により、金属-金属酸化物ナノ粒子構造体の作製に成功した。Au-CeO₂ の3次元複合構造体の形成により、メタン改質反応試験において、反応ガスとの接触(物理的構造)が得られるとともに Au-CeO₂ 間の酸素移動が促進され、それにより酸素吸放出量も増大する、協奏効果の発現が明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Hao, X., Chen, C., Saito, M., Yin, D., Inoue, K., Takami, S., Adschiri, T., Ikuhara, Y.
“Direct imaging for single molecular chain of surfactant on CeO₂ nanocrystals”
Small, 14(31), 1801093 (2018)
DOI: 10.1002/sml.201801093
- ② Hao, X., Yoko, A., Chen, C., Inoue, K., Saito, M., Seong, G., Takami, S., Adschiri, T.,
Ikuhara, Y.
“Atomic-Scale Valence State Distribution inside Ultrafine CeO₂ Nanocubes and Its Size
Dependence”
Small, 14(42), 1802915/1–8 (2018)
DOI: 10.1002/sml.201802915
- ③ Adschiri, T., Yoko, A.
“Supercritical Fluids for Nanotechnology;”
The Journal of Supercritical Fluids, 134, 167–175 (2018)
DOI: 10.1016/j.supflu.2017.12.033

[学会発表] (計 2 件)

- ① Adschiri, T.
“Chemical Engineering Approach for Nano Materials –Supercritical Process for Nano
Catalyst, Hybrid Materials and Nano Ink–”
ACHEMA2018, Frankfurt, Germany, 2018.6.11–15
Plenary lecture
- ② Adschiri, T.
“Hydrothermal Reforming Using CeO₂ Nanocatalyst Synthesized by Supercritical
Hydrothermal Method”
GCMSE2018, Roma, Italy, 2018.6.14–16
Invited lecture

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/ajiri_labo/

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：筈居 高明

ローマ字氏名：Takaaki Tomai

研究協力者氏名：横 哲

ローマ字氏名：Akira Yoko

研究協力者氏名：成 基明

ローマ字氏名：Gimyeong Seong

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。