

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月22日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360338

研究課題名（和文）異方性ナノ反応場におけるテーラーメイド無機ナノクリスタル創製

研究課題名（英文）Tailor-Made Inorganic Nanocrystals Synthesized in Anisotropic Nanoreaction System

研究代表者

大原 智（OHARA SATOSHI）

大阪大学・接合科学研究所・特任准教授

研究者番号：00396532

研究成果の概要（和文）：無機ナノクリスタルの結晶成長が有機分子等の部分的選択キャッピング効果により精密に制御可能な異方性ナノ反応場に関する基礎技術を確立した。また、異方性ナノ反応場を気相プロセスにも導入し、ユニークな形態の新規ナノカーボンの創製を試みた。さらに、ナノクリスタルを高次に集積化させた多元ナノ構造体の作製を試み、革新的性能を有する燃料電池、触媒、バイオセンサー等への応用展開を検討した。

研究成果の概要（英文）：We report a novel approach to tailor-made inorganic nanocrystals by means of organic ligand-assisted liquid phase reaction. We also report a novel mechanochemical approach to unique carbon nanostructures, including carbon nanotubes, carbon onions, and new carbon nanorings by the high-speed ball-milling process.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：ナノ構造、セラミックス、カーボン、プロセス

1. 研究開始当初の背景

無機ナノ粒子は種々の機能と高い安定性を有し、広い応用分野が期待されている。ナノ粒子応用技術の開発には、分散制御技術が必須であり、特にナノ粒子を溶媒や水中に完全（透明）に高濃度分散させる技術はその大前提である。

本研究代表者らはこれまでに、水熱反応場に有機分子を共存させることにより、無機ナノ粒子の in-situ 有機表面修飾法を実現し、無機ナノ粒子のハンドリング性、分散性を著しく向上させ、有機溶媒中への完全分散を達

成した。また、この in-situ 有機表面修飾法は、ナノ粒子のサイズや形状制御にも非常に有効であり、通常では得られない結晶面を有するセラミックスナノクリスタルの生成が確認されている。このナノクリスタルは、従来の同じ物質を凌駕する物性や新機能発現が大いに期待できる。

さらに最近、上記のコンセプトをベースに、錯体化学を取り入れた液相および固相プロセスに高度に展開し、無機ナノ粒子の結晶成長を有機塩や無機塩の部分的選択キャッピング効果（異方性ナノ反応場）により精密に

制御したテーラーメイドセラミックスナノクリスタルの合成に着手した。本プロセスで合成されるナノ粒子は単分散性に非常に優れ、高濃度でも水中完全分散が可能であり、規則配列した大きな自己組織化構造が形成可能であることが確認されている。さらに、本プロセスはセラミックスナノ粒子の大量製造技術へと展開可能と考えられる。

また最近、アレンデ隕石にヒントを得てナノカーボンの新規物理的プロセスの開発にも着手した。異方性ナノ反応場を気相プロセスに導入し、衝突エネルギーによりユニークな形態のナノカーボン創製の可能性を見出した。

2. 研究の目的

本研究ではまず、(1) 無機ナノ粒子の結晶成長が有機分子や有機塩等の部分的選択キャッピング効果により精密に制御可能な異方性ナノ反応場に関する基礎技術を確認し、液相および固相プロセスにおけるテーラーメイドセラミックスナノクリスタル合成の技術基盤の構築を目指した。また、(2) 異方性ナノ反応場を気相プロセスにも導入し、ナノカーボンの新規物理的合成法の確立を目指した。さらに、(3) ナノ粒子の自己組織化機能を積極的に活用した超格子構造やナノ材料を複合化させた多元ナノ構造体を作製し、革新的性能を有する燃料電池、触媒、バイオセンサー等への応用展開を検討した。

3. 研究の方法

(1) テーラーメイドセラミックスナノクリスタル創製

錯体化学を駆使しキャッピングする有機分子や有機塩の量がセラミックスナノクリスタルの結晶成長機構に及ぼす影響を系統的に検討し、液相プロセスにおける異方性ナノ反応場形成機構の確立を試みた。具体的な材料としては、固体酸化物形燃料電池、触媒、バイオセンサー、医療等への応用の観点から、機能性セラミックスを対象とし、種々のサイズ・形状を有するナノクリスタルを合成し、それらの基礎物性等を評価した。

(2) テーラーメイドカーボンナノ材料創製

高速遊星ボールミルにより鉄鋼材料（スチールボール）を物理的に強力衝突させ、ユニークな形態のナノカーボンの創製に挑戦した。また、鉄鋼ボールの材質、異方性ナノ反応場を意図的に導入するためのナノ粒子の種類・サイズ、衝突エネルギー、ミル内の温度・雰囲気等を網羅的に変化させ、ナノカーボンの形態や生成量に与える合成条件を検討し、反応機構の解明を試みた。

(3) 高次ナノ構造体作製

合成したセラミックスナノ粒子の自己組織化形成に及ぼす要因を系統的に検討し、多元超格子の作製を試みた。これにより、セルフアセンブリー機構の科学の確立を目指した。

4. 研究成果

(1) テーラーメイドセラミックスナノクリスタル創製

水熱反応場でのセラミックスナノ粒子の生成過程において、有機分子や有機塩の存在割合を制御することにより、セラミックスナノ粒子のサイズ制御だけでなく、形状制御も可能であることを見出している。これは、部分的な選択キャッピング効果により、セラミックスナノクリスタルの結晶成長が高度に制御（図1）されたことに起因する。

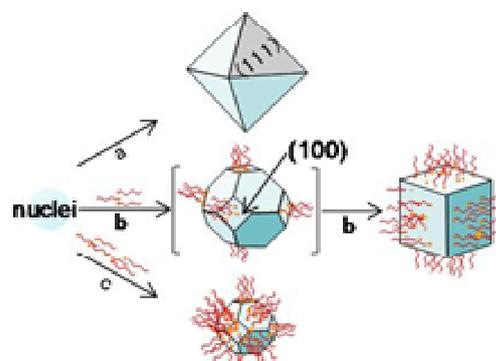


図1 セラミックスナノクリスタル成長制御

合成に成功したセリアナノキューブ（図2）は、形状が6面体だけではなく、その表面に非常にアクティブな(100)面を有した（通常のセリアナノ粒子は(111)面）。そのため、通常のセリアの機能を凌駕する特性を有し、全くの新物質のような物性を示した（図3：通常のセリアでは450℃以上の高温で酸素の脱離・吸着が可逆的に生じるが、セリアナノキューブでは200℃以下の低温でも同じ現象が確認）。

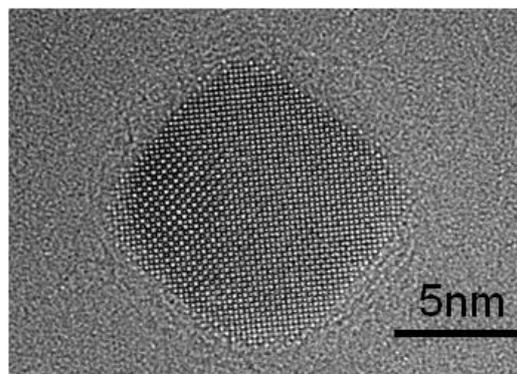


図2 セリアナノキューブ

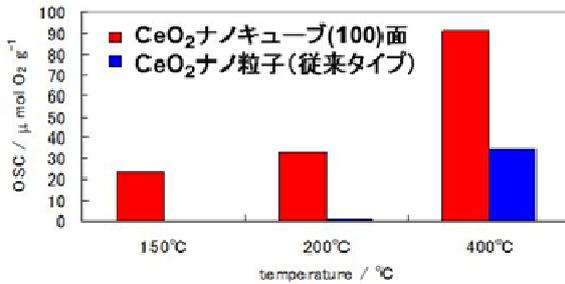


図3セリアナノ粒子の触媒性能比較

(2) テーラーメイドカーボンナノ材料創製
高速遊星ボールミルを活用した衝突プロセスにより、カーボンナノチューブやカーボンオニオンの合成に成功した。これは、衝突により瞬間的にスチールボール表面近傍の局所場が2000°C以上の高温状態になり、スチール中に存在する原子レベルで分散した炭素の気相反応によるものと推測した。

また、カーボンナノリング (図4) 等の新規形態のナノカーボン創製の可能性を見出した。カーボンナノリングは、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンに次ぐグラファイトの高次ナノ構造体であり、計算科学によりその構造安定性が理論的に予測されている。また、カーボンナノリングはその特異なナノ構造に由来するユニークな機械的特性や磁気特性も理論的に予測されている。しかしながら、これまで実際に合成された報告例は無い新ナノ材料の一つである。

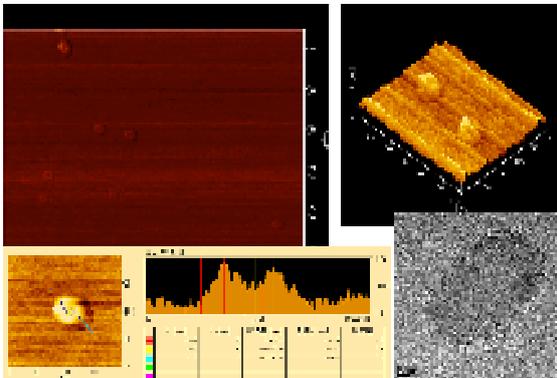
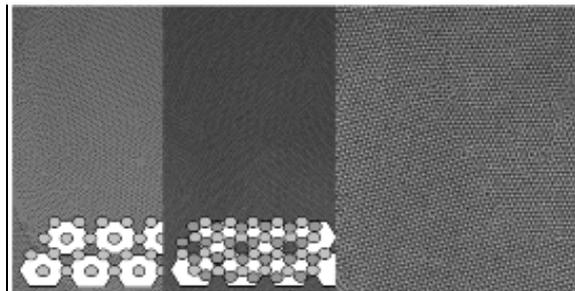


図4カーボンナノリング

(3) 高次ナノ構造体作製

粒子-粒子間、粒子-溶媒分子間の相互作用を高度に制御し、多様性を持つ多層構造形成 (図5) に成功した。また、ナノクリスタルのサイズ・形状の違いがアセンブリー構造に与える影響を明らかにし、セラミックスナノクリスタルの構造形成技術の体系化を試みた。また、2種類以上 (例えば6 nmと3 nmのナノ粒子) のナノクリスタルから、多様性に富む自己組織化構造 (図6) の形成に成功した。



(a) 単層膜 (b) 二層膜 (c) 多層膜

図5ナノ粒子の自己組織化による超格子形成

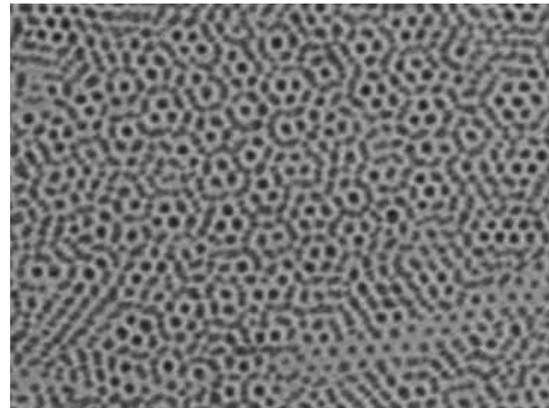


図6 2種類の粒子から形成される超格子構造

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12件)

- ① J. Zhang, T. Naka, S. Ohara, K. Kaneko, T. Trevethan, A. Shluger, and T. Adschiri, Surface Ligand-Assisted Valence Change in Ceria Nanocrystals, Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 84, (2011), p. 045411-1-9
- ② Z. Tan, H. Abe, and S. Ohara, Ordered Deposition of Pd Nanoparticles on Sodium Dodecyl Sulfate-Functionalized Single-Walled Carbon nanotubes, J. Mater. Chem., 査読有, Vol. 21, (2011), p. 12008-12014
- ③ Z. Tan, H. Abe, M. Naito, and S. Ohara, Arrangement of Palladium Nanoparticles Templated by Supramolecular Self-assembly of SDS Wrapped on Single-Walled Carbon Nanotubes, Chem. Comm., 査読有, Vol. 46, (2010), p. 4363-4365
- ④ Z. Tan, H. Chihara, C. Koike, H. Abe, K. Kaneko, K. Sato, and S. Ohara, Interstellar Analogues from Defective Carbon Nanostructures Account for Interstellar Extinction, Astronomical Journal, 査読有, Vol. 140, (2010), p. 1456-1461

⑤ K. Sato, H. Abe, and S. Ohara, Selective Growth of Monoclinic and Tetragonal Zirconia Nanocrystals, J. Am. Chem. Soc., 査読有, Vol.132, (2010), p. 2538-2539

〔学会発表〕(計15件)

- ① S. Ohara, Novel Mechanochemical Synthesis of Carbon Nanomaterials by a High-Speed Ball-Milling Process, 12th Conference of the European Ceramic Society (招待講演), 2011.6.20, Stockholm, Sweden
- ② S. Ohara, Mechanochemical Synthesis of Carbon and Ceramic Nanomaterials by a High-Speed Ball-Milling Process, The 4th International Symposium on Functional Materials (招待講演), 2011.8.5, Sendai, Japan
- ③ S. Ohara, Tailor-Made Ceramic Nanocrystals by Organic-Ligand-Assisted Hydrothermal Synthesis, Materials Science & Technology 2011 Conference & Exhibition (招待講演), 2011.10.19, Ohio, USA
- ④ S. Ohara, Collision Synthesis of Unique Carbon Nanomaterials Inspired by the Allende Meteorite, 216th ECS Meeting, 2009.10.8, Vienna, Austria
- ⑤ S. Ohara, Collision Synthesis of Unique Carbon Nanomaterials Inspired by the Allende Meteorite, 2009 MRS Fall Meeting, 2009.12.1, Boston, USA

〔図書〕(計2件)

- ① 大原智、佐藤和好 (分担執筆)、工業製品技術協会 (株式会社テクノプラザ)、セラミックデータブック 2010 (ハイブリッドセラミックスナノクリスタルの合成と高次構造制御)、(2011)、218(136-139)
- ② 大原智、佐藤和好 (分担執筆)、日刊工業、究極のかたちをつくる (1.4 ナノ粒子の構造を自在に制御する)、(2009)、269(38-46)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

- ①
名称：ナノ複合材料の製造方法およびナノ複合材料
発明者：大原智、阿部浩也、譚振権
権利者：大原智、阿部浩也、譚振権
種類：特許
番号：特願 2010-110431
出願年月日：平成 22 年 5 月 12 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/research/research06_1.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大原 智 (OHARA SATOSHI)
大阪大学・接合科学研究所・特任准教授
研究者番号：00396532

(2) 研究分担者

佐藤 和好 (SATO KAZUYOSHI)
大阪大学・接合科学研究所・助教
研究者番号：40437299
(H21 まで分担者として参画)

譚 振権 (TAN ZHENQUAN)
大阪大学・接合科学研究所・特任研究員
研究者番号：70526201
(H22 まで分担者として参画)