

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655185

研究課題名(和文)磁氣的相互作用を利用するダイヤモンド型粒子集積体調製法の開発

研究課題名(英文)Development of Diamond-shaped Particle Assemblies Using Magnetic Interaction

研究代表者

大谷 文章(Ohtani, Bunsho)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号：80176924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンド中の炭素の配列のように正四面体の中心と各頂点の位置に微粒子が配置された粒子集積体の調製法として、磁気粒子をコア、シリカをシェルとする中空コアシェル粒子を作製し、磁氣的相互作用を利用する手法を検討した。磁気粒子にかえて酸化チタン粒子を用いる予備的検討により中空コアシェル粒子を調製する手法を確立し、これを用いる光触媒反応について検討を行った。つぎに磁気粒子としてマグネタイト型酸化鉄を用いて検討したが、粒子間の磁氣的相互作用により中空コアシェル粒子の合成は困難であった。非磁性のヘマタイト型酸化鉄を光触媒反応に磁化できることを確認した上で、中空コアシェル粒子調製を試みたが合成できなかった。

研究成果の概要(英文)：Preparation method for article assemblies of tetragonal shape using hollow core-shell (hcs) magnetic particles were investigated. First, as a model compound of hcs magnetic particles, titania-core silica-shell hcs particles were successfully prepared and checked their photocatalytic activity for organic synthetic reactions. Then, preparation of hcs magnetic particles through coating of magnetite iron oxide particles with amorphous carbon and silica followed by calcination for removal of carbon layer was tried to obtain hcs magnetic particles with magnetic core of particles assemblies, presumably due to strong magnetic interaction between iron oxide particles. Another strategy for hcs magnetic particles by preparation of non-magnetic hcs particles followed by magnetization was attempted and the latter magnetization reaction was confirmed. The preparation of non-magnetic hcs particles using non-magnetic hematite iron oxide particles was failed due to aggregation.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ナノ粒子 粒子集積体 磁気粒子

1. 研究開始当初の背景

微粒子、とくに粒径や形態がそろったものをユニットとする構造体形成がさかんに行われている。とくに光学的应用をめざしたオパールあるいは逆オパール構造の形成の例が多い。この場合、粒子が最密充填した面心立方格子をつくることが多いが、逆にいえば、真球状の単分散粒子を用いる限り、自己集合させた構造として他のものは得られない。本研究の目的は、粒径が均一で、かつ、真球状とは異なる異方性をもつ粒子の調製をめざしている。異方性は空間的なものであっても、あるいは、真球状で表面組成に異方性があるようなものであってもよい。前者の例としては、大粒子のまわりに4つの小粒子が正四面体方向に接続した「メタン型粒子集合体」があげられる。もし小粒子どうしだけが結合をつくれれば、大粒子の配置が「ダイヤモンド構造」となる粒子集積体を調製することが可能となる。後者の表面組成の場合でも同様であり、粒子間相互作用に異方性をもつ微粒子を簡便かつ大量に合成することができれば、その粒子を自己集積させることによって、自在な集積構造、すなわち任意のコロイド結晶構造をもつ構造体をつくりだすことが可能になる。

上でのべたような異方性粒子を集積させるときに物理的・空間的な重点構造を制御することも粒子集積体の構造制御の一法である。たとえば、真球粒子の一部に突起をつけた異方性粒子を集積させれば、統計的には真球粒子の最密充填構造よりおおきな間隙をもつものが得られる。突起の方向や数を制御することによって空隙構造を制御することも可能であるが、「設計」することは難しい。理想的には、粒子間の結合方向を特定させることができれば、その集積構造を制御できる。この場合、粒子間の結合が化学結合であればもっとも強固なものを調製できるが、これにはいくつかの問題がある。(1) マイクロメートルサイズの粒子を何本の化学結合(共有結合)で連結させうるのか。(2) 粒子間の結合が強固すぎると、再構成が不可能となり、全体として微調整しながら最適なコロイド結晶構造をつくることができない。これに対するひとつの解決策は静電的相互作用、すなわちカチオン部とアニオン部の相互作用を利用することであるが、本研究では、磁性粒子の磁気相互作用を利用する。磁気相互作用により粒子を連結できる(実際には集合させる)ことは知られており、また、分子間相互作用より大きな空間領域での作用であるため、組み替えなどが起こりうると推測した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、大粒径(1マイクロメートル程度)の真球状粒子の外側の正四面体方向に4つの小粒径(100~200ナノメートル程度)の真球状粒子が接続した構造を一例とす

る異方性粒子の集積体を、偏心中空コアシェル磁気粒子をキーマテリアルとして用いる化学的手法によって大量合成可能なプロセスで調製する手法を開発する。

研究提案は国内外を問わずこれまでに類例のないものであり、成功すればコロイド化学に新しい分野を切りひらくものと考えられる。研究提案そのものが斬新なアイデアであり、その内容はチャレンジ性に満ちている。等方性の真球状粒子を出発点とし、これに異方性をもたせて粒子間の接続方向を制御することによって、粒子の集積構造、すなわちコロイド結晶構造を制御するという発想はこれまでに例はない。さらに、粒子間の接続に磁気的な相互作用を利用するのも、磁気による粒子の回収のような単純な集合体についての報告をのぞけば、ほとんどないと思われる。

3. 研究の方法

まず、中空のシリカシェル内に小粒径の磁気粒子コアが入った「偏心中空コアシェル磁気粒子」を、(1) コア磁気粒子の調製、(2) 炭素皮膜による粒径の拡大、(3) シェルとなるシリカなどの無機薄膜のコーティング、および、(4) 空气中焼成による炭素の除去のプロセスで調製する。この「偏心中空コアシェル磁気粒子」を、(6) 鉄やコバルトなどの金属粒子と反応させて両者の粒径の比によってきまる集合体の調製、(7) 金属粒子と磁気粒子間の補強と固定、(8) シェル材料の化学的あるいは物理的除去、および、(9) 金属粒子の表面処理による被覆のプロセスによって、「メタン型粒子集合体」を調製する。この「メタン型粒子集合体」は表面の磁気粒子どうしの相互作用により、ダイヤモンド中の炭素の配列と同様の配列をもつ粒子集積体となる。

偏心中空コアシェル磁気粒子： 本研究のキーマテリアルである「偏心中空コアシェル磁気粒子(D)」を3段階のプロセスで調製する。まず、小粒径(数十~100 nm程度)のものを予定)の磁気粒子(A)を調製する。材料としては、四三酸化鉄あるいは酸化鉄(III)(マグヘマイト)をもちいる。このサイズの磁気粒子についてはすでに多くの報告がある。これをグルコース中で水熱処理する(プロセス1)ことによって炭素皮膜をつけ(B)、さらに外側にシリカなどの無機薄膜で覆う(C)。プロセス1で磁気粒子どうしの凝集を静電的相互作用(反発)などで分散化する対策が必要になる可能性がある。Cを空气中で熱処理することによって炭素を燃焼させて、中空コアシェル磁気粒子Dを調製する。コア粒子はシェルの内側に存在すると考えられ、偏心している。なお、コアになる磁気粒子は後のプロセスで用いる金属粒子Eより小粒径であればよいが、Dの外径は金属粒子Eとの外径比が複合粒子の構造をきめるため、金属粒子Eの調製と並行して検討する必要がある。

メタン型粒子集合体の調製： コバルトや鉄などを材料とする金属粒子Eを調製し、これを中空コアシェル磁気粒子Dと反応（混合）させる。イオン結晶中の配位数と同様の原理で、両者の粒径比により、Eの周囲に配置できるDの数がきまる。ここでは、両者の比（E/D）として0.225～0.414の範囲である。粒子Dのコアの磁気粒子は偏心しているため、同時に2つ以上のEと結合することはできない。また、DとEの相互作用は磁気的なものであり、共有結合とはちがって比較的フレキシブルであり、十分な時間をかければ目的の1：4の集合体が調製できると考えている。つぎの段階がおそらくこの粒子調製のキーステップである。つぎのプロセスでシェルを除去したときに磁気粒子の位置が変化せず、かつ他の粒子の金属部分に磁気粒子が接続しないようにする必要がある。このために、現段階での計画は以下のとおりである。まず、多孔質のシェルを通じて金属粒子と磁気粒子のあいだに化学結合をつくるために、アルキルシリル化剤などを作用させる。つぎに、金属表面と特異的に反応する表面処理剤により金属粒子Fの露出面を被覆する。さいごに、シェルを化学的方法（フッ化水素酸による溶解）あるいは物理的方法（超音波処理による破壊）により除去することによって「メタン型粒子集合体」を得ることができる。

ダイヤモンド型粒子集積体の調製： 理想的には、メタン型粒子集積体を適当な濃度で分散媒中に懸濁させれば、露出した磁気粒子どうしでの接続によって自己集積し、中心の金属粒子の空間的配置がダイヤモンド中の炭素原子の配列と同様のコロイド結晶を形成するものと考えられる。期待どおりに形成されない場合には、粒子H中の磁気粒子の磁力や金属表面の修飾（ブロック）厚さ、あるいは、磁気粒子の正四面体方向の精度の不足が考えられる。これらの問題を上述の異方性粒子調製プロセスの条件最適化のためにフィードバックする。

磁気粒子・金属粒子の磁力の制御： 強磁性材料については、強磁場中での着磁や熱処理による消磁が可能である。前者については、調製後に着磁させることができる。また、後者については材料により消磁される温度が異なるため、選択的な消磁も可能である。さらに、鉄などの金属では酸化して酸化物にすることによって磁性を消去することができる。これらの手法を活用して、メタン型粒子集合体の効率的合成を達成する。

メタン型粒子の正四面体方向の精度の向上： 目標であるダイヤモンド型粒子集積体の構造中の欠陥を減らすためには、構造単位であるメタン型粒子上の磁気粒子の正四面体方向の配置の精度が決め手となる。ひとつのポイントは両粒子の粒径が単分散であること、もうひとつは中空コアシェル磁気粒子Dと金属粒子Eの粒径比（E/D）である。前者については、原料粒子の調製プロセスの精密

制御と必要な粒径範囲のもの分取が考えられる。本申請では分取のための冷却高速遠心機を主要な設備備品として計上した。後者の粒径比については、0.225であればもっとも正四面体方向の精度が向上するが、期待通りにDとEが4：1の分子集合体が生じる割合は低下する。逆に、0.414にちかづくとも粒子数比は4：1でも正四面体方向の精度は低下する。このような状況と、実際のダイヤモンド型粒子集積体の構造解析結果を考慮しながら、最適粒径比を決定していく。

4. 研究成果

磁気を有する微粒子上に炭素皮膜を調製し、さらにその上にシリカ被膜をつけた多層コアシェル粒子を熱処理して磁気粒子をコア、シリカをシェルとする中空コアシェル粒子を作製し、これをもとにして粒子集合体を調製することを目的とした。これを実現するために、まず、磁気粒子にかえて酸化チタン（IV）（チタニア）をコアとする中空コアシェル粒子の調製法の最適化を行った。さまざまな市販チタニア粒子を原料として用いたところ、粒子径が数10ナノメートル程度の場合には、中空コアシェル構造をつくることは成功しなかった。いっぽう、粒子径が100ナノメートル以上ではほぼすべての粒子が中空コアシェル構造をもったものを調製できたが、やはり1個の粒子だけをコアとして含むものを調製することができなかった。しかし、この中空コアシェルチタニア シリカ粒子に少量の白金を担持させ、L-リシンを原料とする光触媒反応を行うとピペコリン酸が生成した。この場合、従来型のチタニア粒子あるいはコアシェル構造をもたないチタニア シリカ複合粒子と比べて、L-リシンの転化速度とピペコリン酸生成選択性を保ったまま、ピペコリン酸の光学純度が向上し、最高で約75%となった。この程度の光学純度をもつ試料では、再結晶法によってほぼ100%の光学純度のものに精製することが可能であることから、中空コアシェル構造粒子の高い機能性が明らかになった。この成果について、2件の招待講演を含む3件の学会発表を行った。

つぎに磁気粒子であるマグネタイト型酸化鉄微粒子をもちいて中空コアシェル粒子の調製を試みたが、やはり1個の粒子だけが含まれるものは調製することができなかった。そこで、磁気を帯びていないヘマタイト型酸化鉄を原料として中空コアシェル粒子を調製し、そのあとで内部の酸化鉄を磁気化する戦略をたてた。まずヘマタイト型酸化鉄粒子について、光触媒還元法により磁気化することを試みた。メタノールなどの電子供与体存在下、無酸素で光照射することにより、ヘマタイト型酸化鉄粒子中に生じる正孔を電子供与体と反応させ、励起電子により酸化鉄じしんを還元して磁気化させることを試みた。結果として、磁気化することに成功し

た。これは、本研究によって始めてえられた知見であり、今後も検討を続けていく予定である。反応機構としては、出発物のヘマタイト中の三価の鉄イオンが電子供与体存在下における光反応によってヘマタイト中に生成した励起電子により還元されて二価の鉄イオンが生成することが端緒となることが考えられるが、生成した磁気試料が、二価と三価の鉄イオンを含むマグネタイトである可能性の他に、三価の鉄イオンのみを含むマグヘマイトである可能性もある。えられた試料は結晶性が低いため、いずれであるのかという確証は得られていない。これらの光誘起磁化現象については現在論文作成中である。

この結果にもとづいて、ヘマタイト型酸化チタンをコアとする中空コアシェル構造粒子の磁気化を行うため、この中空粒子の調製をこころみた。ヘマタイト型酸化鉄粒子を分散させることが非常に困難で、内部に1個のヘマタイト型酸化鉄粒子を含む中空コアシェル構造粒子は得られなかったが、複数のヘマタイト型酸化鉄粒子の集合体を含むものは作製できた。

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0件)

〔学会発表〕(計3件)

(1) Bunsho Ohtani and Sheela Chandren: "Efficient Photocatalytic Stereoselective Synthesis of Pipecolic Acid by Hollow Core-Shell Silica-Titania Particles" Novel Designed Surface and Catalysis for Greener Future: C&FC Pre-Symposium in Himeji, Himeji (2013/11/29)[Invited Lecture]

(2) Bunsho Ohtani and Sheela Chandren: "Stereoselective Photocatalytic Organic Synthesis of L-Pipecolic Acid from Lysine Using Hollow Titania-core Silica-shell Particles" The 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Nagoya (2013/07/03)[Oral]

(3) Bunsho Ohtani and Sheela Chandren: "A Hollow Core-Shell Silica-Titania Photocatalyst for Efficient Stereoselective Synthesis of Pipecolic Acid" The 223rd ECS Meeting, Toronto, Canada (2013/05/15)[Invited Talk]

〔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

<http://www.hokudai.ac.jp/~k15391/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大谷 文章 (OHTANI, Bunsho)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号: 80176924

(2) 研究分担者

(なし)

(3) 連携研究者

(なし)