

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630354

研究課題名(和文) 金属酸化物の多面体ナノ結晶から構成される3次元ポラス規則集積構造の実現

研究課題名(英文) Three dimensional porous assemblies comprising polyhedral metal oxide nanocrystals

研究代表者

高見 誠一 (Takami, Seiichi)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：40311550

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：金属酸化物のナノ結晶が規則的に配列した多孔質構造を形成するため、ナノ結晶同士を結合させることが可能な有機分子をナノ結晶の合成場に導入した。酸化セリウムナノ結晶の合成場にアミノ酸を共存させた所、ナノ結晶が向きを揃えて並んだ生成物を得ることに成功した。さらに、合成時間の経過とともにその集積構造が変化する様子が明らかとなった。さらに、有機分子をソフトテンプレートとして用いて酸化チタンや酸化ジルコニウムの多孔質構造の合成に挑戦して、これに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this work, we tried to synthesize porous nano assemblies comprising metal oxide nanocrystal. We synthesized cerium oxide nanocrystal in the presence of amino acid, which can bind cerium oxide nanocrystals. In the cubic product, the primary nanoparticles had well-ordered structures. We also found that the primary nanoparticles were disordered with shorter reaction time. They gradually became ordered with increasing reaction time. In addition to the assembly of nanoparticles, we also tried to synthesize porous structure of TiO₂ and ZrO₂ to realize porous metal oxides.

研究分野：化学工学、材料化学

キーワード：金属酸化物 ナノ結晶 多孔体 水熱合成 有機分子修飾

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、両端にカルボキシル基を有するアジピン酸の存在下で酸化セリウムナノ結晶の水熱合成を行った所、正8面体のナノ結晶が集まった立方体や切頂8面体の合成に成功した。詳しく解析すると、アジピン酸が「接着剤分子」としてはたらき、正8面体ナノ結晶が1.5 deg未満の範囲で向きを揃えて集積し、立方体の形状を持つ規則構造が形成されていることが分かった。

2. 研究の目的

この結果は、多面体ナノ結晶の表面に有機分子を複合化して結合能を付与することで、決まった方向にのみ結合を形成する構造形成ユニットの実現と規則集積が可能なことを意味する。このようなユニットを複数用いれば、多彩なナノ構造が形成できよう。この着想に基づき、本研究では、表面に有機分子を複合化して結合能を付与した金属酸化物ナノ結晶を組み合わせ、3次元規則構造を合成することを目的とする。

3. 研究の方法

実験には図1に示す流通式水熱合成装置を用いた。

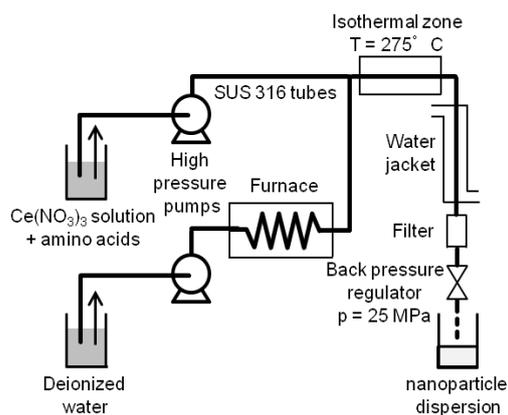


図1 流通式水熱合成装置

濃度0.010 mol/Lの硝酸セリウム溶液を調製し、その5倍の濃度になるようにグルタミン酸、アスパルギン酸、アルギニンのいずれかのアミノ酸を溶解させた。この溶液においてCe(OH)₄が析出しないよう、アルギニンを添加した反応溶液ではHCl水溶液を添加することでpHを7に設定した。また、アミノ酸の影響を確認するため、アミノ酸を添加しない条件でも合成を行った。この反応溶液を高圧ポンプで供給するとともに、純水を別の高圧ポンプで反応装置に供給した反応溶液、純水はそれぞれ4.0、16.0 mL/minの速度で供給した。供給された純水はヒータにより加熱され、T字型をした混合部において反応容器と混合された。混合後の温度が275°Cになる

ようにヒータの温度を調節した。混合後の溶液は均熱部を通ったのちに冷却部で冷やされた。この装置では、混合直後から冷却部に至るまで試料が加熱されている領域であり、反応時間は14秒であった。冷却後、反応溶液は背圧弁より系外に排出された。圧力は25 MPaとした。

生成物は反応溶液中に分散したナノ粒子という形で得られる。そこで、MILIPORE製のVSWP09025 フィルターを用いて生成物を回収し、遠心分離、上澄み除去、再分散を繰り返すことで試料を得た。

4. 研究成果

まず、得られた試料の結晶構造を評価するため、XRDFを用いて結晶構造の評価を行った。図2に示すように、いずれの試料もCeO₂と同様の結晶構造を有していた。

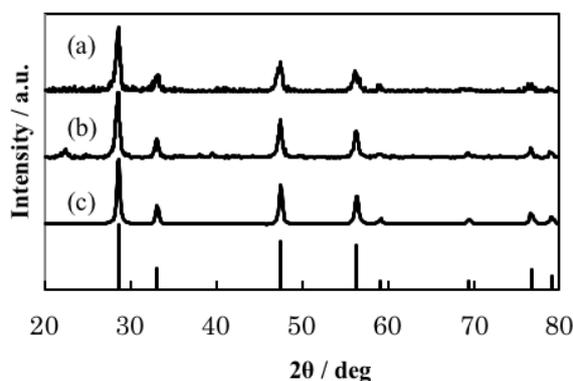


図2 (a)グルタミン酸、(b)アスパルギン酸、(c)アルギニン存在下で合成した試料のXRDパターン

しかし、生成物の形および大きさは大きく異なっていた。図3は生成物の透過電子顕微鏡像である。CeO₂はフッ化カルシウム構造の結晶系に属する。従って、多くの場合はアミノ酸を加えなかった時の生成物である図3aに示されるように正8面体となる。一方、グルタミン酸の存在下で合成した生成物は図3b、3cのように立方体の形状を持つ集積構造であった。

表1にXRDおよびTEMより求めた結晶子径および粒子径を示す。グルタミン酸共存下で合成した生成物のサイズは80 nmであったのに対して、結晶子径は18.6 nmであった。この結果は、生成物は1次粒子が複合化して形成されたものであることを示している。図3b、3cより、1次粒子の径はXRDパターンより求めた結晶子径よりも小さいことがわかる。これは、1次粒子が向きを揃えて並ぶことで、XRDで観察される半値幅が狭くなるためと考える。アスパルギン酸の共存下で合成した生成物(図3d、3e)ではこれよりも小さな4 nm程度の粒子が得られた。

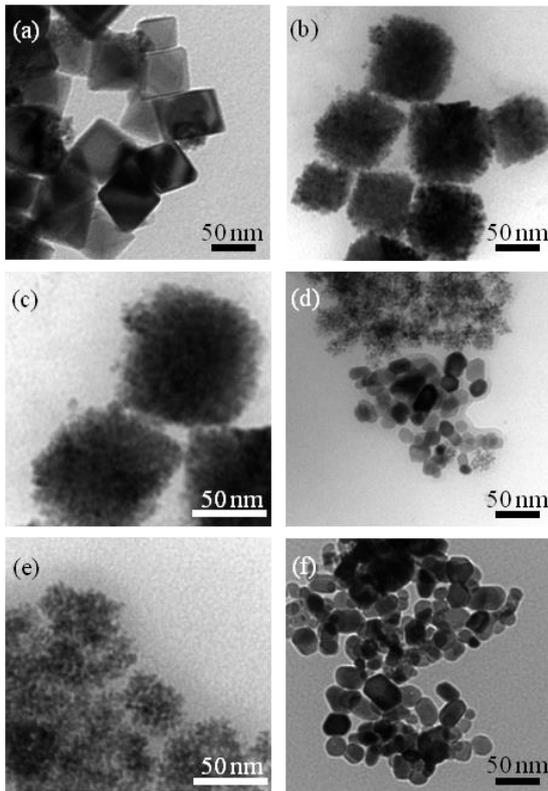


図3 (a) アミノ酸非共存下、(b, c) グルタミン酸、(d, e) アスパルギン酸、(f) アルギニン存在下で合成した CeO_2 の透過電子顕微鏡像

一方、アルギニン存在下で合成した生成物は 22 nm 程度の粒子径を持ち、これは XRD より評価した結晶子径とほぼ同じであった。

表1 XRD より評価した結晶子径および TEM より評価した粒子径 (nm)

アミノ酸	D_{XRD} / nm	D_{TEM} / nm
-	32.7	49
Glu	18.6	80
Asp	19.7	4-20
Arg	24.6	22

このような生成物の違いは用いたアミノ酸によるものである。グルタミン酸は2つのカルボキシル基を有している。研究代表者らは既にカルボキシル基が CeO_2 表面と強い親和性を有していることを明らかにしており、アジピン酸のような両端に2つのカルボキシル基を有する有機分子がナノ結晶を複合化させることが可能なことを示している。本研究においても、グルタミン酸が CeO_2 の表面と結合して複数のナノ結晶を複合化させていると考える。また、この複合化の際に、1次粒子が多面体であるため、決まった向きにしか複合化が生じず、図3b に示すような立方体上の複合体の形状となったと考える。一方、同様に2つのカルボキシル基を有するア

スパルギン酸では1次粒子径は同様であるが複合化がされていない。グルタミン酸とアスパルギン酸の違いは $-\text{CH}_2-$ ユニット1つの違いだけであるが、これまで、炭化水素の鎖長が酸化物表面への吸着を大きく変えたという報告が存在する。そこで、グルタミン酸の方がナノ粒子表面への吸着力が大きく、従って図3b, 3c に示されるような規則的な複合構造を形成したと結論付けられる。アルギニンの場合は、グルタミン酸、アスパルギン酸よりも生成物のサイズは大きい。これは、反応溶液の pH によるものと考えている。 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ の析出を抑制するため、反応溶液に HCl を加えて中性としたが、その条件ではアルギニンは正に帯電するため、同様に正の電荷を有する CeO_2 表面との結合が抑制され、前の2つの条件と比べて大きな粒子が形成されたと考える。

この考えを検証するため、合成した試料の赤外吸収スペクトルを測定した(図4)。3種類のスペクトルは全て 2917 と 2856 cm^{-1} に吸収を有していた。これは $-\text{CH}_2-$ グループの非対称および対称伸縮振動に対応している。グルタミン酸およびアルギニンと共に合成した試料では $-\text{CH}_3$ に対応する 2960 cm^{-1} のバンドが確認できた。これは、この2つのアミノ酸では部分的な分解が進行していることを示唆している。

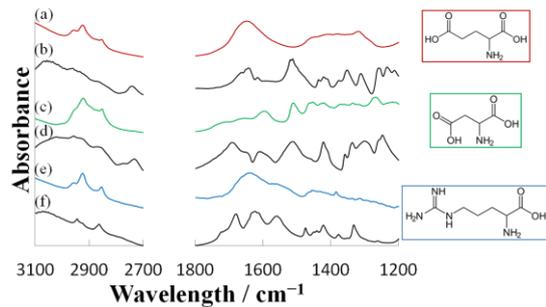


図4 (a) グルタミン酸、(c) アスパルギン酸、(e) アルギニン存在下で合成した CeO_2 およ (b) グルタミン酸、(d) アスパルギン酸、(f) アルギニンの FT-IR スペクトル

グルタミン酸およびアルギニンの分解温度はそれぞれ 205 、 238°C であるのに対してアスパルギン酸の分解温度は 269°C であるため、アスパルギン酸では $-\text{CH}_3$ に相当するバンドがほぼ無かったと考える。グルタミン酸では 1500 から 1700 cm^{-1} と 1250 から 1480 cm^{-1} に、アルギニンでは 1480 から 1700 cm^{-1} と 1220 から 1470 cm^{-1} に広い吸収バンドが存在する。これらのバンドは一級アミンの存在を示している。バンドの重なりのため、 1545 cm^{-1} にある $-\text{COO}-$ グループバンドおよび 1700 cm^{-1} 付近にある結合していないカルボキシル基のバンドは確認できなかった。しかし、 $-\text{CH}_2-$ および $-\text{NH}_2$ が確認できたことからグルタミン酸およびアルギニンは CeO_2 表面に結合し

ていると考える。一方、アスパルギン酸では 1583, 1502, 1438, 1419, 1263 cm^{-1} に吸収を持ち、同様に CeO_2 表面に結合していることを示唆している。

以上の結果をまとめると、グルタミン酸、アスパルギン酸、アルギニン存在下で CeO_2 ナノ粒子を合成したところ、グルタミン酸存在下で合成したナノ粒子は、1次粒子が複合化した直方体状の形状を有していた。FT-IR で評価したところ、グルタミン酸が CeO_2 表面に結合していることが示唆され、これによりナノ結晶が複合化されていると考える。電子顕微鏡像では明確に確認できないが、1次粒子は完全には配列しておらず、従って1次粒子間には空隙を有する多孔質が生成されたと考えられる。このようにして生成されたナノ結晶は、高い比表面積を有すると考えられ、様々な応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① Litwinozicz, S. Takami, D. Hojo, N. Aoki, T. Adschiri, “Hydrothermal Synthesis of Cerium Oxide Nanoassemblies through Coordination Programming with Amino Acids”, Chem. Lett., 43, 1343-1345 (2014). 査読有
DOI: 10.1246/cl.140262

〔学会発表〕 (計 4 件)

- ① 吉田 舜、盧 金鳳、相田 努、青木宣明、北條大介、高見誠一、阿尻雅文、「鋳型分子を用いた遷移金属酸化物ナノ多孔体構造の合成」、化学工学会第 17 回学生発表会、八戸、平成 27 年 3 月 7 日
- ② S. Takami, International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, “Hydrothermal synthesis of organic-modified metal oxide nanocrystals”, カトマンズ (ネパール), 平成 26 年 11 月 4 日
- ③ 高見誠一, 「超臨界水を反応場とした金属酸化物ナノ結晶の水熱合成とその応用」、平成 26 年度東北大学通研共同プロジェクト研究会、仙台、平成 26 年 9 月 25 日
- ④ S. Takami, “Synthesis and functionalization of organic-molecule modified metal oxide nanocrystals”, The 5th PCGMR/NCKU Symposium on Nanotechnology/Materials for Energy, Electronics and Others, 台南 (台湾), 平成 25 年 12 月 11 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高見 誠一 (TAKAMI, Seiichi)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：40311550