

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02062

研究課題名(和文) マイクロリアクターを利用した金属酸化物ナノ粒子・ナノシートの高効率表面修飾

研究課題名(英文) Highly efficient surface modification of metal oxide nanoparticles and nanosheets using microreactors

研究代表者

菅原 義之 (Sugahara, Yoshiyuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50196698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、液-液二相系を反応場とした、マイクロリアクターを用いることによるニオブ酸ナノシートの効率的表面修飾を達成した。まず、ニオブ酸ナノシートの表面修飾が液-液二相系で可能かどうかバルクレベルでの合成で検討した。テトラブチルアンモニウム塩を用いて層状ペロブスカイトを剥離して得られたニオブ酸ナノシート水分散液を水相、リン酸オレイルを溶解したシクロヘキサンを有機相として用いることにより、表面修飾が進行することを明らかにした。次いで、ダブルY型のマイクロ流路をマイクロリアクターとして用い、同様の系で表面修飾を行ったところ、4.6秒以内に表面修飾が完了することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロリアクターはこれまでも化学に広く応用されており、有機合成やナノ粒子の合成などに用いられてきた。一方、液-液二相系を利用したナノ粒子の表面修飾はこれまで行われており、水相に分散しているナノ粒子が界面で表面修飾された後、有機相に移動(相間移動)することが知られている。本研究が示したマイクロリアクターの表面修飾への応用は、マイクロリアクターの全く新しい用途を提示しており、マイクロリアクターの応用範囲を拡張したことは意義深い。また、数秒間で表面修飾反応が完了するという、非常に高い効率を示しており、マイクロリアクターの表面修飾への利用の高い学術的意義を示している。

研究成果の概要(英文)：Highly efficient surface modification in a liquid-liquid biphasic system was achieved using a microreactor. First, the surface modification of niobate nanosheets in a bulk liquid-liquid biphasic system was achieved by using an aqueous dispersion of niobate nanosheets prepared by exfoliation of layered perovskite using a tetrabutylammonium salt as an aqueous phase and cyclohexane dissolving oleyl phosphate as an organic phase. Surface modification of niobate nanosheets in a microreactor was also achieved using a double-Y type microchannel and similar aqueous and organic phases, and surface modification was completed within 4.6 sec.

研究分野：無機材料化学

キーワード：表面修飾 マイクロリアクター ナノシート ナノ粒子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) マイクロリアクターは、基板上に流路幅 100 μm 程度のマイクロチャンネルを作製したデバイスで、様々な操作をその中で行うことができることから、これまでの化学合成装置に代わる新しい合成デバイスとして注目されている。[1]その応用は多岐に渡っているが、合成化学の領域でも、有機合成やナノ粒子作製等にこれまで広く応用されてきた。水溶液と疎水性有機溶媒を接触させ、その後分離するダブル Y 型マイクロリアクターでは、2つの液体が接している領域を二相流とすることが可能であり、この時2つの液体の界面の体積に対する割合(比界面積)は非常に大きい。また、マイクロチャンネルの幅が狭いことから、溶解している分子等や分散しているナノ粒子等の界面までの移動距離が非常に短くなる。したがって、2つの液体中の物質間で効率的な反応が可能となる。例えば、ダブル Y 型マイクロリアクターを利用して不混和な2液の界面で水相の金属イオンと有機層の抽出剤を反応させることにより、高効率で金属イオンの抽出を行えることが報告されている。[2]

(2) 無機材料の中には、高分子材料が持ち得ない性質を示すものが知られている。そこで、高分子の成形性や透明性を保ちつつ所望の物性を達成するために、高分子中に無機ナノ材料を分散させて有機-無機ハイブリッド材料を作製する研究が盛んに行われている。[3]無機ナノ材料の中でも金属酸化ナノ材料の表面は親水性であり、有機高分子中に分散しても、凝集してしまい、透明性が失われたり、機械的性質が劣化したりする可能性がある。そこで金属酸化ナノ材料の表面に有機基を固定化する手法が発展している。表面修飾反応は、分散媒中の金属酸化ナノ材料に表面修飾剤を加えることで進行する。水に溶解しにくい表面修飾剤を用いる場合は、分散媒を有機溶媒に変更する手法以外に、液-液二相系を用いる手法が用いられている。[4]この手法では、不混和な水と有機溶媒の界面で反応が進行し、表面修飾された金属酸化ナノ材料は、有機層に移動する(相間移動)。従って、生成物は有機溶媒に分散して得られることから、操作を簡略化できる可能性がある。液-液二相系を用いる表面修飾は、金属ナノ粒子に最初に適用されたが、その後酸化ナノ粒子についても報告されている。

2. 研究の目的

(1) 金属酸化ナノ粒子に適用されている液-液二相系を用いた表面修飾手法が、酸化ナノシートに適用可能であるかどうか調査する。ガラス容器に mL レベルのニオブ酸ナノシートの水分散液を水相、同じく mL レベルの表面修飾剤であるリン酸オレイルを溶解したシクロヘキサンを有機相として表面修飾反応を試み、金属ナノ粒子、金属酸化ナノ粒子同様、金属酸化ナノシートでも表面修飾が可能であるかどうか検討する。

(2) ダブル Y 型マイクロ流路をマイクロリアクターとして用い、(1)と同様にニオブ酸ナノシートの水分散液を水相、リン酸オレイルを溶解したシクロヘキサンを有機相として表面修飾反応を試み、マイクロリアクターを用いた高効率の表面修飾が可能であるかどうか調査する。

(3) 二酸化チタンナノ粒子の液-液二相系での表面修飾では、これまで副生成物の生成が問題となっている。そこで、マイクロリアクターでの表面修飾で問題となる可能性が高い副生成物の生成を抑制するため、緩衝溶液を用いた二酸化チタンナノ粒子のドデシルホスホン酸による表面修飾について検討する。

3. 研究の方法

(1) ニオブ酸ナノシートの水分散液は、既報[5]に基づいて合成した $\text{HLaNb}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HLaNb) を 40 wt% テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAOH) 水溶液中で 1 週間攪拌して剥離させることにより得た。液-液二相系の反応は、水相として pH を 2、4、6、8、10 に調整した HLaNb 水分散液 (1.5 g/L) 15 mL、有機相としてリン酸オレイル(モノエステル ($(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$) とジエステル ($(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$) の混合物) を溶解させたシクロヘキサン (HLaNb/OP = 1:4) 15 mL を用い、これらからなる二相をガラス容器中で 6 日間、界面に泡が発生しないように攪拌して行った。超遠心分離を用いてシクロヘキサン相のニオブ酸ナノシートを分離し、シクロヘキサンで洗浄した後、再度超遠心分離によりニオブ酸ナノシートを回収し、試料とした。対照実験として、HLaNb のデコキシ基誘導体を既報[5]に基づいて合成し、2-ブタノン中でリン酸オレイルと還流条件で反応させて層表面修飾を行い、これを超音波処理により剥離してニオブ酸ナノシート分散液を得た。

(2) 水相として pH を 6 に調整した HLaNb 水分散液 (0.44 g/L)、有機相としてリン酸オレイルを溶解させたシクロヘキサン (0.44 g/L) を用い、ダブル Y 型マイクロ流路を用いて反応を行った。また対照実験として、HLaNb 水分散液 (0.44 g/L) 15 mL とリン酸オレイルを溶解させたシクロヘキサン (0.44 g/L) 15 mL を用い、内径 2.8 cm の円筒形のガラス容器を用いて

(1)と同じ実験方法でバルクでの液-液二相系での表面修飾を行った。

(3) 二酸化チタンナノ粒子水分散液(0.5 wt%)0.5 mLと酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液(pH 3.9) 14.5 mLを加えたものを水相、*n*-ドデシルホスホン酸のトルエン溶液(9.3 mmol/L)を有機相として用い、これらからなる二相をガラス容器中で4日間、界面に泡が発生しないように攪拌して行った。超遠心分離を用いてトルエン相のニオブ酸ナノシートを分離し、トルエンで洗浄した後、再度超遠心分離により二酸化チタンナノ粒子を回収し、試料とした。対照実験として、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液の代わりに水を用いた表面修飾も行った。

4. 研究成果

(1) まずニオブ酸ナノシート水分散液のpHが表面修飾反応に与える影響について検討した。水分散液のpHが2と4の場合は、1日後に反応前に透明であった有機相が白濁し、3日後には反応前に白濁していた水相が透明となった。pHが6の場合は、1日後に反応前に透明であった有機相が白濁したが、反応前に白濁していた水相が透明となるのに6日間を要した。これに対して、pHが8と10の水分散液を用いた場合は、6日後も水相、有機相に変化は認められなかった。したがって、水層が酸性である時に相間移動が起こり、表面修飾されたニオブ酸ナノシートが有機相に移動したと考えられた。

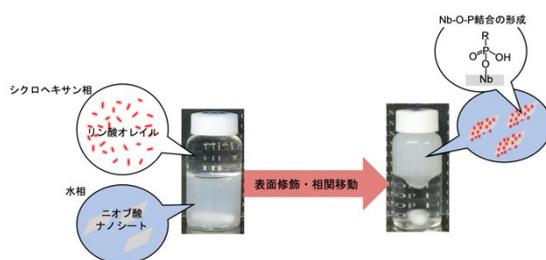


図1 液-液二相系を用いたニオブ酸ナノシートの表面修飾

次にpHが2、4及び6の水分散液を用いた場合に得られた有機相中のニオブ酸ナノシートを回収し、分析を行った。赤外吸光分光分析では、いずれの生成物のスペクトルでもオレイル基に帰属される吸収帯が観測された。交差分極法とマジック回転角法を用いた固体高分解能¹³C核磁気共鳴分光分析(CP/MAS NMR)スペクトルでは、いずれの生成物においてもオレイル基に帰属されるシグナルが観測された。加えてテトラブチルアンモニウムイオン(TBA⁺)に帰属されるシグナルも観測された。マジック回転角法を用いた固体高分解能³¹P核磁気共鳴分光分析(MAS NMR)スペクトルでは、0 ppmにシャープなシグナルが観測され、そのショルダーシグナルとして-2 ppm付近にブロードなシグナルも観測された。HLaNbのデコキシ基誘導体から作製したリン酸オレイル基で修飾されたニオブ酸ナノシートの固体高分解能³¹P MAS NMRでは、-2 ppmにブロードなシグナルのみが認められた。リン酸オレイルの³¹P NMRスペクトルではシグナルは2.4、1.4 ppmに観測されることから、高磁場シフトした-2 ppmのシグナルはNb-O-P結合を形成していることを示しており、したがって本シグナルはナノシート表面に結合しているリン酸オレイル基に帰属できると推定される。

0 ppmのシャープなシグナルの帰属を明らかにするため、まずTBAOH水溶液とシクロヘキサン中のリン酸オレイルの反応を液-液二相系で行った。得られた白色固体の固体高分解能³¹P MAS NMRでは0 ppmにのみシグナルが観測された。また、水分散液のpHが低いほど、0 ppmのシャープなシグナルの強度は相対的に低下したことから、pHが6の水分散液を用いた液-液二相系で得られたシクロヘキサン分散液とpHが4の酢酸水溶液とで二相系を形成させ、7日間攪拌したところ、0 ppmのシャープなシグナルの相対強度が大きく低下した。したがって、生成物は酸に溶解する塩であると結論できる。以上の結果から、0 ppmのシャープなシグナルはTBA⁺とリン酸オレイルから生成したアニオンからなる塩であり、副生成物として存在していると考えられる。

これらの結果は、金属ナノ粒子、酸化物ナノ粒子だけでなく、酸化物ナノシートに対しても液-液二相系での表面修飾が有効な手法であることを示しており、ナノシートの表面修飾手法を拡張したことで、今後のナノシートの研究を加速することが期待される。

(2) 水相と有機相が二相流を形成して接触している時間は4.6秒と計算された。マイクロリアクターでの反応後の水相と有機相に対して、レーザー光を照射した。その結果、チンダル現象を示したのは有機相であり、水相ではチンダル現象が認められなかった。反応後の水相と有機層の誘導プラズマ発光分光分析(ICP分析)の結果から、水相から有機相への相間移動の割合を算出したところ、89.4%であった。

次に有機相に分散しているニオブ酸ナノシートを回収し、分析を行った。赤外吸光分光分析、固体高分解能¹³C CP/MAS NMR、固体高分解能³¹P MAS NMRの結果は、(1)の結果と非常に類似していた。従って、リン酸オレイル基がニオブ酸ナノシートの表面とNb-O-P結合を形成して固定化されていることと、TBA⁺とリン酸オレイルから生成したアニオンからなる塩が共存していることが明らかとなった。

対照実験として行ったバルクでの液-液二相系での表面修飾では、4時間後、有機相は白濁したが、水相もチンダル現象を示していた。一方、7時間反応後では水相にはチンダル現象は認め

られなかった。ICP 分析の結果から算出した相間移動の割合は、4 時間の反応では 35.1%、7 時間の反応では 97.6%であった。7 時間反応後に有機相に分散していたニオブ酸ナノシートを回収し、分析を行った。赤外吸光分光分析、固体高分解能 ^{13}C CP/MAS NMR、固体高分解能 ^{31}P MAS NMR の結果は、マイクロリアクターを用いて得られた生成物の結果と非常に類似していた。

これらの成果は、マイクロリアクターが表面修飾に可能であり、マイクロリアクターの利用により非常に短時間で表面修飾が可能であることを世界で初めて実証しており、大きな波及効果が期待できる。

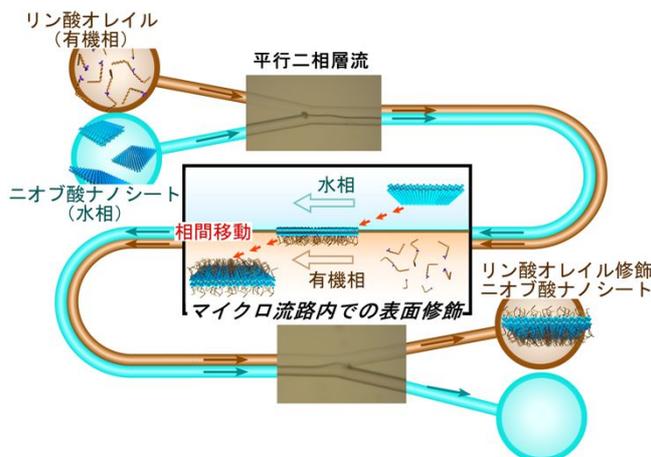


図2 マイクロリアクターによるニオブ酸ナノシートの表面修飾

(3) 4 時間の反応後有機層は白濁し、一方水相は透明となった。ICP 分析により水相から有機相への相間移動の割合を算出したところ、1 時間の反応で 23.6%、2 時間の反応で 35.7%、3 時間の反応で 76.9%、4 時間の反応で 100%であった。

4 時間反応後の有機相中に分散している二酸化チタンナノ粒子を回収し、分析を行った。赤外吸光分光分析では、ド

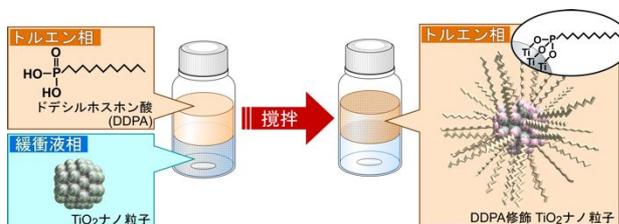


図3 緩衝溶液を用いた二酸化チタンナノ粒子の表面修飾

デシル基に帰属される吸収帯が観測された。固体高分解能 ^{31}P MAS NMR では、30 ppm にブロードなシグナルが観測された。ドデシルホスホン酸のシグナルは 42 ppm から高磁場シフトしており、ドデシルホスホン酸基と二酸化チタンナノ粒子が Nb-O-C 結合を形成したことを示している。

次に対照実験として、緩衝溶液の代わりに水を用いて表面修飾を行った。ICP 分析により水相から有機相への相間移動の割合を算出したところ、1 時間の反応で 46.8%、2 時間の反応で 48.6%、3 時間の反応で 51.0%、4 時間の反応で 54.7%であった。

4 時間反応後の有機相中に分散している二酸化チタンナノ粒子を回収し、分析を行った。赤外吸光分光スペクトルは、緩衝溶液を用いて表面修飾を行った試料と類似していた。固体高分解能 ^{31}P MAS NMR では、30 ppm にブロードなシグナルが観測される点は緩衝溶液を用いて表面修飾を行った試料と同じであるが、さらに 7 ppm にシグナルが認められた。このシグナルは、二酸化チタンナノ粒子水分散液-クロロフォルム二相系での二酸化チタンナノ粒子のドデシルホスホン酸による表面修飾でも報告されており、層状構造を有する副生成物に帰属されている。[6] 従って、緩衝溶液を使用しなくてもドデシルホスホン酸基と二酸化チタンナノ粒子間に Nb-O-C 結合は形成されたものの、副反応も進行したことが明らかとなった。

以上の結果は、液-液二相系での二酸化チタンナノ粒子の有機ホスホン酸による表面修飾における緩衝溶液の使用により、副生成物の生成を抑制できることを明らかにしており、二酸化チタンの表面修飾における問題点を解決する手法を提案していることから、今後の波及効果が期待できる。

引用文献

- [1] 北森武彦, 庄子習一, 馬場嘉信, 藤田博之, “マイクロ化学 チップの技術と応用”, 丸善, (2004) pp.153-177.
- [2] W. E. TeGrotenhuis, R. J. Cameron, M. G. Butcher, P. M. Martin, R. S. Wegeng, *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 951-974 (1999).
- [3] “Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications”, edited by G. Kickelbick, Wiley-VCH, Weinheim (2007).
- [4] J. Yang, J. Y. Lee and J. Y. Ying, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1672-1696(2011).
- [5] H. Suzuki, K. Notsu, Y. Takeda, W. Sugimoto and Y. Sugahara, *Chem. Mater.*, **15**, 636-641 (2003).
- [6] C. S. Pauly, A.-C. Genix, J. G. Alauzun, G. Guerrero, M.-S. Appavou, J. Pérez, J. Oberdisse and P. H. Mutin, *Langmuir*, **31**, 10966-10974 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Takeshi Sugaya, Masahiko Ozaki, Regis Guegan, Naokazu Idota and Yoshiyuki Sugahara | 4. 巻 35 |
| 2. 論文標題 Surface Modification of Layered Perovskite Nanosheets with a Phosphorus Coupling Reagent in a Biphasic System | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Langmuir | 6. 最初と最後の頁 6594-6601 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.8b03923 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Takeshi Sugaya, Regis Guegan, Naokazu Idota, Takehiko Tsukahara, and Yoshiyuki Sugahara | 4. 巻 36 |
| 2. 論文標題 Highly Efficient Surface Modification of Layered Perovskite Nanosheets with a Phosphorus Coupling Reagent Making Use of Microchannels | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Langmuir | 6. 最初と最後の頁 7252-7258 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.0c00560 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|--------------------|
| 1. 著者名 井戸田 直和, 塚原 剛彦, 菅原 義之 | 4. 巻 98 |
| 2. 論文標題 リン系カップリング剤を用いた無機ナノ構造体の有機表面修飾 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 PHOSPHORUS LETTER | 6. 最初と最後の頁 5-13 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 菅原義之, 鈴木涼子, 井戸田直和, 塚原剛彦, 國武雅司, 西見大成 | 4. 巻 56 |
| 2. 論文標題 有機リン化合物による金属酸化物ナノ材料の表面修飾 ハイブリッド用ナノフィラー からヤヌスナノシートまで | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 セラミックス | 6. 最初と最後の頁 172-175 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 菅谷 剛士, 尾崎 正彦, ゲガン レジス, 井戸田 直和, 菅原 義之 |
| 2. 発表標題 液-液二相系を用いた酸化ナノシートの表面修飾 |
| 3. 学会等名 第68回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yoshiyuki Sugahara |
| 2. 発表標題 Preparation of Metal Oxide Nanomaterials and Their Surface Modification |
| 3. 学会等名 The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 清水 優佑, 井戸田 直和, ゲガン レジス, 塚原 剛彦, 菅原 義之 |
| 2. 発表標題 液-液二相系によるTiO ₂ ナノ粒子の表面修飾 |
| 3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|---|---|----|
| 研究分担者 | 塚原 剛彦 (Tsukahara Takehiko) (10401126) | 東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授 (12608) | |

6. 研究組織（つづき）

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------------------|---|--|----|
| 研究 分 担 者 | 井戸田 直和 (Idota Naokazu) (60451796) | 東京工業大学・科学技術創成研究院・助教 (12608) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |