

機関番号：12605

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21860026

研究課題名（和文） 無機電解質の低極性有機溶媒へのナノ分散とその応用

研究課題名（英文） Nano-size dispersion of inorganic salts in organic solvents

研究代表者

飯島 志行 (IIJIMA MOTOYUKI)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：70513745

研究成果の概要（和文）：無機塩は触媒や電解質としての機能を有しているが、水や限られた溶媒にしか溶解しないため、利用できる条件が限られていた。本研究では、親水性を示す表面修飾剤を固定化したナノ粒子表面に無機塩を析出させるプロセスを提案することで、無機塩をナノサイズで有機溶媒に分散させることに成功した。無機塩をナノサイズで分散させることで、有機溶媒と無機塩の接触面積が増大し、無機塩の機能が有機溶媒中でも飛躍的向上することが期待される。

研究成果の概要（英文）：A new processing route to disperse inorganic salt species in organic solvents in nano-size was developed. First, nanoparticle with localized hydrophilic pool structures on their surfaces were synthesized by using surfactants with PEG structures. Then, inorganic salts were deposited in the localized hydrophilic pool structures. The prepared nano-sized salts are expected to possess their functional properties in organic solvents due to their high salt/solvent interface area.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	940,000	282,000	1,222,000
2010年度	950,000	285,000	1,235,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,890,000	567,000	2,457,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：表面・界面物性、ナノ材料、複合材料・物性

1. 研究開始当初の背景

NaCl、LiClO₄、K₂CO₃をはじめとした無機電解質は、表面増強ラマン散乱(SERS)を用いた微量成分検出用センサーの増感剤、有機電気化学合成用の溶媒に溶解させる電解質、Williamson エーテル合成を一例とした基礎的な有機合成の触媒/反応助剤など様々な分野で応用されている。しかし、無機電解質は水や極性の高い有機溶媒などの限られた溶媒にしか溶解しないため、その機能を応用

できる系が水系や高い極性の有機溶媒系に限られており、使用できる溶媒種の拡張が望まれている。例えば、無機電解質を低極性溶媒で用いる場合は、電解質固体表面と溶媒間の限られた界面でのみ電解質の機能（触媒反応など）が発現し、極めて効率が悪い。

この課題の解決策として、無機電解質を有機溶媒中にナノ分散させる事により、電解質と溶媒間の界面面積を増大させる事が期待される。しかし、無機化合物を有機溶媒にナ

ノ分散させる技術は、そのほとんどが無機酸化物や硫化物などの不溶性粒子についての研究である。これらの粒子系では有機金属錯体の熱分解法、ポリオール法など、無機酸化物ナノ粒子の合成時に表面修飾剤を介在させるプロセスによって表面修飾剤の種類に応じた溶媒に完全再分散可能なナノ粒子の調製法が確立しており、様々な材料やプロセスへの応用も進んでいる。一方で、NaCl、LiClO₄、K₂CO₃などの無機電解質については、ナノサイズの粒子合成法や、溶媒へのノ分散法に関わる研究事例がなく、関連技術も確立していないのが現状であった。

2. 研究の目的

上記の背景をうけて、本研究では無機電解質を低極性有機溶媒中にノ分散させるプロセスの構築および、従来無機電解質を用いることが出来なかった低極性有機溶媒においても無機電解質の機能を発現させる事を目的とする。

3. 研究の方法

本研究で検討した無機電解質を低極性溶媒にノ分散させるための粒子表面設計法を図1に示す。まず、両新媒性を示すPEG構造を有する表面修飾剤で被覆された無機酸化物ナノ粒子(Fe₃O₄, SiO₂など)を調製した。表面修飾したFe₃O₄ナノ粒子の調製には共沈法、SiO₂ナノ粒子はゾルゲル法を用い、粒子表面に導入する修飾剤はPEG鎖とアルキル鎖から構成される鎖長の異なる4種類のアニオン性界面活性剤を検討した。それぞれの表面修飾剤で被覆された無機酸化物ナノ粒子について、表面修飾剤の種類と吸着量が各種有機溶媒(トルエン、THF、エタノールなど)における分散性に及ぼす影響を整理した。続いて、PEG修飾Fe₃O₄ナノ粒子と無機電解質を良溶媒に分散・溶解させたのち、貧溶媒を添加することでFe₃O₄ナノ粒子表面上に無機電解質を析出させた。ここで、無機酸化物ナノ粒子表面上のPEG鎖が局所な親水性場を提供し、無機塩が析出するサイトとして機能することを期待した。良溶媒、貧溶媒の組み合わせは、調製したPEG被覆Fe₃O₄ナノ粒子の分散試験結果に基づいて決定し、良溶媒と貧溶媒の混合量やその混合法を様々検討することで、無機電解質で被覆されたFe₃O₄ナノ粒子の最適な調製法を明らかにした。

得られた無機電解質を析出させたFe₃O₄ナノ粒子の表面状態はフーリエ変換型赤外分光法(FTR)、表面修飾量を示差熱重量同時測定装置(TG-DTA)、CHN有機元素分析装置、各種溶媒への分散性は動的光散乱法(DLS)による凝集粒子径測定によって評価した。無機電解質の析出・被覆状態は、析出操作前後の粒子について電界放出型走査電子顕微鏡/エ

ネルギー分散型X線装置(FE-SEM/EDS)や誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)によって評価した。また調製された無機塩析出酸化物ナノ粒子について、Aldol反应用触媒としての可能性を検討した。

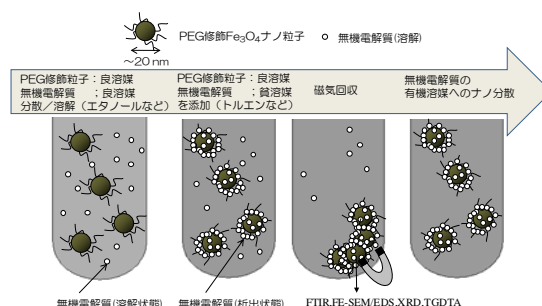


図1 無機電解質を低極性溶媒にノ分散させるための粒子表面設計法

4. 研究成果

(1) アニオン界面活性剤の構造が粒子分散性/無機塩の析出状態に及ぼす影響

PEG鎖を有するアニオン性界面活性剤で被覆したFe₃O₄ナノ粒子表面にNaClを析出させる系を対象に、アニオン性界面活性剤の構造が粒子分散性およびNaCl析出状態に及ぼす影響について検討を行った。Fe₃O₄ナノ粒子表面に局所親水性場を調整するために使用したアニオン性界面活性剤を図2に示す。いずれもリン酸系アニオン性界面活性剤であり、Aは頭基付近で分岐した構造を有している。B, Cは直鎖型の界面活性剤でそれぞれ異なるPEG鎖長、アルキル鎖長を有している。

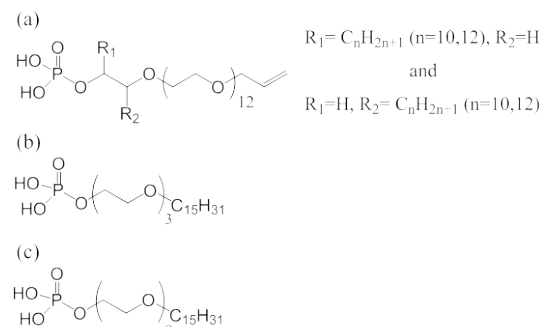


図2 Fe₃O₄ナノ粒子の修飾に用いたアニオン性界面活性剤の構造(それぞれ界面活性剤(a)A, (b)B, (c)Cと表記する)

図2に示したアニオン性界面活性剤のFe₃O₄ナノ粒子への吸着は、共沈法によるFe₃O₄ナノ粒子合成時に界面活性剤を介在させることで行った。まず、それぞれのアニオン性界面活性剤のFe₃O₄ナノ粒子に対する飽和吸着量と粒子分散状態の関係を整理するために、アニオン性界面活性剤の添加量と吸着量の関係をCHN分析装置により評価した(図3)。

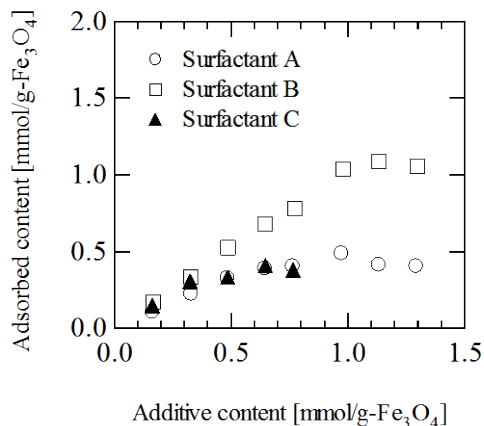


図3 アニオン性界面活性剤の添加量と吸着量の関係

アニオン性界面活性剤の添加量が少ない場合 (0.3 mmol/g-Fe₃O₄) は、界面活性剤の種類によらず添加した界面活性剤量のほぼすべてが吸着した一方で、添加量の増大に伴って吸着量が飽和した。飽和吸着量は界面活性剤の種類により異なり、界面活性剤 A, B, C でそれぞれ 0.41, 1.1, 0.41 mmol/g-Fe₃O₄ であった。A, C では有機鎖の鎖長が長く Fe₃O₄ ナノ粒子表面における占有面積が大きい事が示唆された。また、それぞれの界面活性剤を飽和吸着させた Fe₃O₄ ナノ粒子の各種有機溶媒 (メタノール、エタノール、THF、トルエン) への再分散試験を行ったところ、界面活性剤 A で修飾された粒子は全ての溶媒に一次粒子径近く (約 20nm) まで再分散可能であった一方で、界面活性剤 B, C では極性の低い有機溶媒 (THF, トルエン) のみに分散可能であった。頭基付近で PEG 鎖とアルキル鎖に分岐した構造が、ナノ粒子を極性によらない多くの有機溶媒種に再分散させるのに効果的であることが示された。

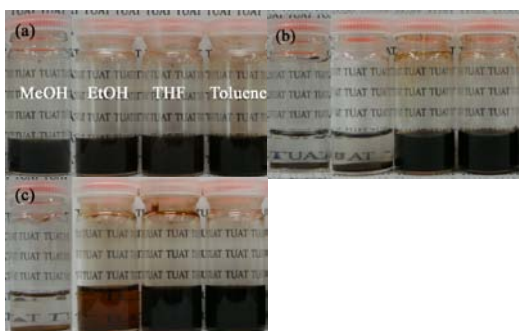


図4 界面活性剤 (a) A, (b) B および (c) C を飽和吸着させた Fe₃O₄ ナノ粒子の分散安定性

Fe₃O₄ ナノ粒子に吸着させた PEG 鎖を含有するアニオン性界面活性剤が無機塩 (NaCl) の析出サイトとなりうることを確認するために、無機塩の析出操作後、貧溶媒で洗浄を施

した Fe₃O₄ ナノ粒子について FE-SEM 観察および EDS 測定を行った結果を示す (図 5)。対照実験として、PEG 鎖を有さないアニオン性界面活性剤 (オレイン酸) を飽和吸着させた Fe₃O₄ ナノ粒子を用いて無機塩の析出操作を施した結果も併せて示す。図 5 の下部は EDS 面分析時における各元素のマッピング結果、上部は EDS スペクトルを示しており、マッピング画像は NaCl を析出させた Fe₃O₄ の乾燥粉末 (一次粒子の集合体) を観察したものである。オレイン酸で修飾された Fe₃O₄ ナノ粒子については NaCl の析出操作後でも Na, Cl に由来する信号が検出されなかった一方で、有機鎖に PEG を有するアニオン性界面活性剤で修飾した Fe₃O₄ ナノ粒子については全ての条件で Na および Cl に起因する信号が確認された。また、PEG 鎖の長い界面活性剤で修飾した Fe₃O₄ ナノ粒子については、より高い強度の Na, Cl の信号が得られた。ICP-AES によって評価した Fe₃O₄ ナノ粒子表面に析出した Na イオン濃度の評価においても同様の結果が得られていることから、Fe₃O₄ ナノ粒子表面において PEG 鎖によって形成されている領域に NaCl が析出しているものと考えられる。

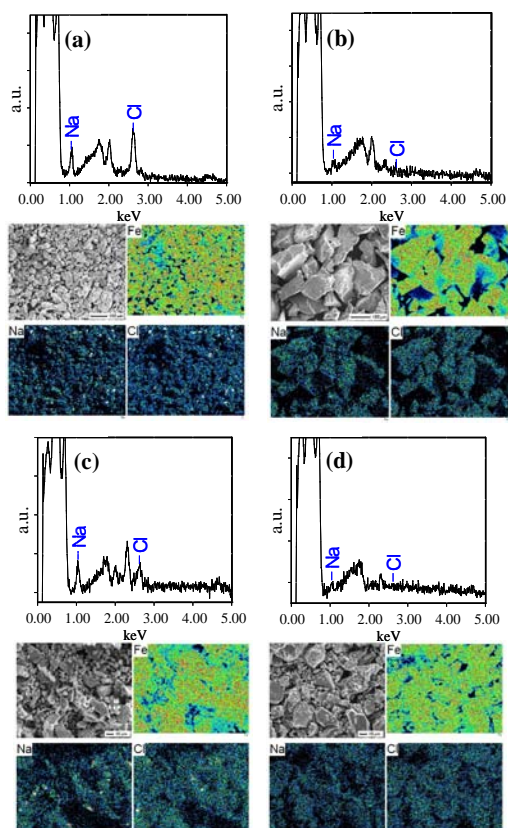


図5 アニオン界面活性剤を飽和吸着させた Fe₃O₄ ナノ粒子に NaCl を析出させた粒子の FESEM/EDS 測定結果 (それぞれアニオン性界面活性剤として (a) A, (b) B, (c) C, および (d) オレイン酸を修飾している。Bar = 100 μm。)

図6にはNaClを析出させる前後の Fe_3O_4 ナノ粒子についてのトルエン中における粒度分布をDLSで評価した結果を示す。A, B, Cいずれの界面活性剤で修飾された Fe_3O_4 ナノ粒子についてもNaCl析出後に粒子の凝集は認められず、NaClが析出された Fe_3O_4 ナノ粒子がナノサイズで分散していることが確認された。

無機ナノ粒子表面にPEG鎖を有するアニオン性界面活性剤を吸着させ、局所な親水性場を設計したうえで無機塩を析出させる新しいプロセスを構築することで、無機塩を低極性溶媒にナノサイズで分散させることに成功した。

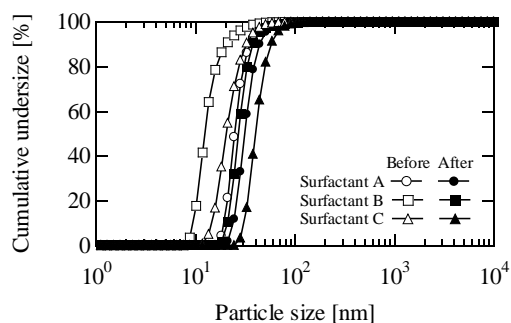


図6 アニオン界面活性剤を飽和吸着させた Fe_3O_4 ナノ粒子のNaClを析出前後におけるトルエン中における粒子分散状態

(2) 無機塩化学種が析出状態に及ぼす影響

低極性有機溶媒にNaClをナノサイズで分散させる手法が構築されたので、このプロセスを用いて分散する塩の化学種の拡大を検討した。図7には界面活性剤Aを飽和吸着させた Fe_3O_4 ナノ粒子上に、NaCl、NaOH、 K_2CO_3 を析出させた粒子のFESEM/EDS測定結果を示す。

塩の析出操作条件は同様であるのに関わらず、NaClと比べてNaOH、 K_2CO_3 の析出量が飛躍的に増大していることが確認できる。ICP-AESを用いた塩の析出量評価においても、NaClでは0.068 [mg/g- Fe_3O_4]であった一方、 K_2CO_3 では6.3 [mg/g- Fe_3O_4]となり析出量の増大が確認され、塩基性塩とPEG鎖の相互作用により析出量が増大していることが示唆された。

(3) 無機塩析出量増大に向けた粒子設計と応用検討

無機塩の析出サイトとなるナノ粒子表面の局所な親水性場領域の拡大を目的に、交互吸着プロセスを用いた表面修飾法を検討した。具体的には SiO_2 やAgナノ粒子を対象に、まずカチオン性高分子分散剤であるポリエチレンジアミン(PEI)を飽和吸着させ、その後アニオン性界面活性剤Aを吸着させた。PEIを飽和吸着させた後にAを吸着させることで界面活性剤Aの構造に由来する粒子分散特性

が発現することが確認され、従来法と比べて粒子表面に大きな親水性場を有するナノ粒子の設計に成功している。

また、 K_2CO_3 やNaOHを界面活性剤Aで修飾した Fe_3O_4 ナノ粒子に析出させた材料を用いてWilliamsonエーテル合成やAldol反応への応用検討を進めており、触媒/反応助剤としての応用可能性が示唆されている。

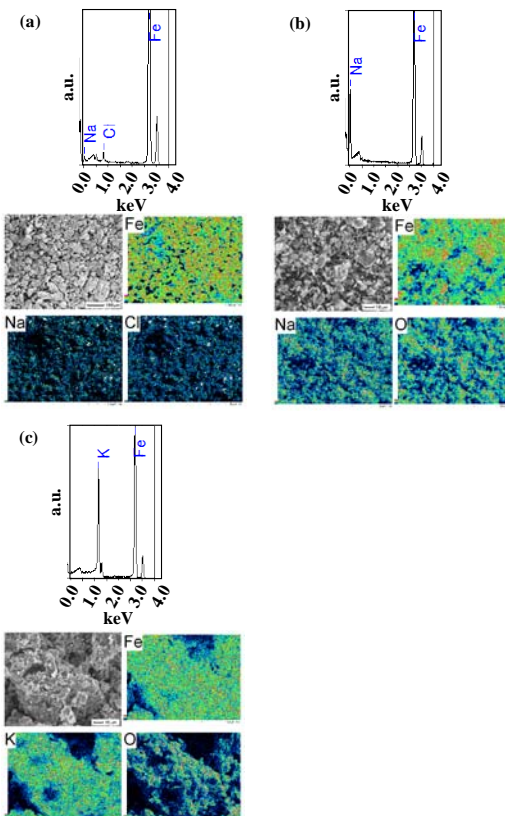


図7 アニオン界面活性剤Aを飽和吸着させた Fe_3O_4 ナノ粒子に(a)NaCl、(b)NaOH、(c) K_2CO_3 を析出させた粒子のFESEM/EDS測定結果(Bar = 100 μm)

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2件)

① Motoyuki Iijima, Hidehiro Kamiya, Layer-by-Layer Surface Modification of Functional Nanoparticles for Dispersion in Organic Solvents, Langmuir、査読有、Vol 26, No. 23, 2010, pp. 17943-17948.

② Motoyuki Iijima, Takahiko Otsubo, Hidehiro Kamiya, Anionic surfactant with hydrophilic and hydrophobic chains: toward dispersing nano-sized inorganic salts in organic solvents, Proceedings of

the 19th Nisshin Engineering Particle Technology International Seminar、査読無、2010, pp. 43-53.

〔学会発表〕(計4件)

① Motoyuki Iijima, Anionic surfactant with hydrophilic and hydrophobic chains: toward dispersing nano-sized inorganic salts in organic solvents, The 19th Nisshin Engineering Particle Technology International Seminar, 2010年12月6日、ホテル瑞鳳(宮城県)(Invited)

② 飯島志行、神谷秀博、交互吸着法によるSiO₂ ナノ粒子の表面修飾と有機溶媒への分散、粉体工学会 2010年度春期研究発表会、2010年5月26日、京大会館(京都府)

③ 大坪孝彦、飯島志行、神谷秀博、無機塩の有機溶媒へのナノ分散法、粉体工学会 2010年度春期研究発表会、2010年5月25日、京大会館(京都府)

④ 飯島志行、竹之内峻、神谷秀博、シランカップリング剤の複合添加によるナノ粒子の液中分散制御、粉体工学会 2009年度秋期研究発表会、2009年10月22日、ホテルコスモスクエア国際交流センター(大阪府)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯島 志行 (IIJIMA MOTOYUKI)
東京農工大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 70513745

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし