

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 4 月 1 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 年度 ～ 2011 年度

課題番号：22710102

研究課題名（和文） ナノポーラス無機メンブレンの細孔内構造の精密制御による
新しい機能性材料の開発研究課題名（英文） Synthesis of Novel Metal Nanocrystals-Alumina Membrane Composite
Materials

研究代表者

副島 哲朗（SOEJIMA TETSURO）

近畿大学・理工学部・助教

研究者番号：40512695

研究成果の概要（和文）：本研究では、アルミナメンブレン（貫通膜）の孔の中に異種の金属のナノチューブを連結させて固定化させる手法の開発に成功した。また、これまで有害な化合物で構成されていたアルミナメンブレンの電解着色浴について、環境負荷が非常に小さい新規電解浴を開発することに成功した。

研究成果の概要（英文）：We have successfully developed synthetic methodologies of Au-Pt nanotubes into pores of alumina membrane and novel environmentally-friendly electrolyte for iron electrolytic coloring of alumina membrane.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学，ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ機能材料，ナノチューブ，無機合成

1. 研究開始当初の背景

管の中を物質が移動する流動・輸送は、最もありふれた物理現象である。そもそも人間は、血管中の精密な物質輸送によって、その美しく組み上げられた体全体の活動が支えられている。“流動・輸送”と関連する現象として、自発的に運動する“運動・移動”が存在する。ナノ材料の運動・移動は、“Nanolocomotion（ナノ運動・移動）”と呼ばれ、次世代ナノ化学を支える基幹技術になるものとして認識されている（Small 2009, 5, 1240-1244.）。このナノ移動のさきがけとなった研究が、Mallouk, Sen らによる Pt-Au バイメタリックナノロッドモーターである

（J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 13424.）。これは、Pt 表面で H_2O_2 の酸化反応が発生し、そこで生成した電子 (e^-) とプロトン (H^+) が対極の Au 表面に移動して水の生成を伴う還元反応が起こる。このプロトン移動の際に、溶媒である H_2O 分子が静電的な浸透流れにより Pt から Au へと移動し、プロトン・ H_2O 移動の逆方向へナノロッドが H_2O 分子に押される形で動く。この現象は、electrokinetic self-electrophoresis と呼ばれ、最近では、ナノモーターに物質を運ばせるなどの応用展開が行われ始めている。この現象では、繰り返して述べると、金属ナノロッド状構造体において、その周りで一方向への水流が発生して

いる。

2. 研究の目的

先述したナノモーターに関連する研究は、現在世界中の研究者がその動きを制御することに熱中している。本研究では、この現象を 180 度違う視点で捉え、管中から自発的に水が流れ出す、すなわちポンプと同等の機能を果たすナノ材料の開発を目的とした。その概略図を図 1 に示す。

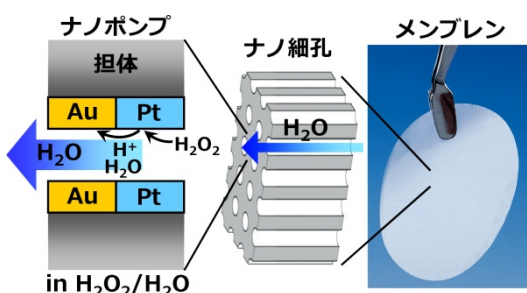


図 1 ナノポンプの模式図

アルミニウム板の陽極酸化などによって、図 1 に示すようなナノ細孔を有するメンブレンが得られる (図 1 真ん中)。この細孔内に、バイメタリックナノモーターと同様の構造を有する、Au-Pt 接合型ナノチューブを作製する。これを、 H_2O_2 を含む水溶液に浸すと、electrokinetic self-electrophoresis による水分子の流れが、細孔内で Pt から Au の方向に発生する。その結果、図 1 で言えばメンブレンの右側面から左側面へ、マイクロ材料でさえ動かし得る激しい流量で水が自発的に流れ出す (ナノポンプ)。

3. 研究の方法

当初は市販されている Whatman のアルミナメンブレンを使う予定であったが販売停止となったため、まずは自前でアルミナメンブレンの作製を試みた。また、ナノチューブの固定化は電気化学的を用いた。すなわち、アルミナメンブレンの細孔をはみ出すように Ag 電極をスパッタで付け、それに続く電気化学還元により、細孔内にバイメタリック金属ナノチューブを形成させた。

4. 研究成果

まず、シュウ酸およびリン酸を主成分とする電解浴を用いることで、非常に最高径の揃ったアルミナメンブレンを合成することに成功した (図 2)。

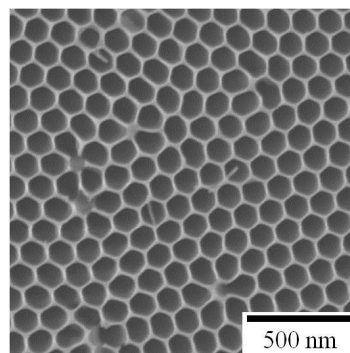


図 2 シュウ酸浴で得られたアルミナメンブレン

次に、このメンブレンに Au スパッタを行ったのちに、これを電極として Au の電析を行った。様々な電析条件について検討した結果、図 3 に示すようにアルミナメンブレンの細孔中にナノチューブを固定化させることに成功した。得られたメンブレンの XRD 測定結果から、これは Au ナノチューブであることが確認できた。

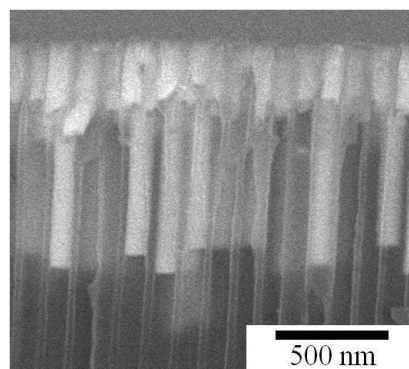


図 3 Au ナノチューブが固定化されたアルミナメンブレン

次に、このようにして得られた Au ナノチューブ/アルミナメンブレンを電極として用いて Pt の電析を行った。その結果、Au ナノチューブに連結した形で Pt ナノチューブを成長させることに成功した。しかしながら、これらをポンプとして作動させると、気泡の発生が激しく穴づまりしてしまい、その自発的な流れを観察することはできなかった。

そこで、本研究ではさらにアルミナメンブレンの環境に優しい電解着色法の開発を検討した。これまでの電解着色法では、電析金属として Ni、電解浴の安定剤として H_3BO_3 と、環境負荷の大きい化合物を用いている。そこで、本研究では電析金属として Fe、電解浴の安定剤としてクエン酸とアスコルビン酸を用いた電解浴について検討した。その結果、工業化されている Ni 電解着色皮膜および電解浴と同等かそれ以上の性能を有する

Fe 電解着色皮膜の合成および電解浴の開発に成功した。この電解浴は、今後、実用化されることが大いに期待される。

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 9 件)

- ① Tetsuro Soejima, Ren-Hua Jin, Yuki Terayama, Atsushi Takahara, Takamasa Shiraiishi, Seishiro Ito, and Nobuo Kimizuka
"Synthesis of TiO₂ Nanocoral Structures in Ever-Changing Aqueous Reaction Systems"
Langmuir 2012, 28, 2637-2642.
- ② Tetsuro Soejima, Seisaku Oshiro, Yasuji Nakatsuji, Seishiro Ito
"Dense Aqueous Colloidal Gold Nanoparticles Prepared from Highly Concentrated Precursor Solution"
Journal of Colloid and Interface Science 2011, 362, 325-329.
- ③ Tetsuro Soejima, Hitomi Yagyu, Nobuo Kimizuka, Seishiro Ito
"One-Pot Alkaline Vapor Oxidation Synthesis and Electrocatalytic Activity towards Glucose Oxidation of CuO Nanobelt Arrays"
RSC Advances 2011, 1, 187-190.
- ④ Taichi Hasegawa, Tetsuro Soejima, Motoki Miyoshi, Seishiro Ito
"Iron Electrolytic Coloring of Anodic Aluminum Oxide in FeSO₄-Citric Acid-Ascorbic Acid Bath"
Material Technology 2011, 29, 149-154.
- ⑤ Taichi Hasegawa, Tatsuya Kitagawa, Motoki Miyoshi, Tetsuro Soejima, Seishiro Ito
"Electrolytic Coloring with Fe of Anodized Al"
Material Technology 2011, 29, 105-109.
- ⑥ Taichi Hasegawa, Yuki Maekawa, Tetsuro Soejima, Seishiro Ito
"Additive Effect of Malonic acid on Electrolytic Coloring of Anodized Al"
Material Technology 2011, 29, 73-78.
- ⑦ Tetsuro Soejima, Hitomi Yagyu,

Seishiro Ito

"One-Pot Synthesis and Photocatalytic Activity of Fe-Doped TiO₂ Films with Anatase-Rutile Nanojunction Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation"
Journal of Materials Science 2011, 46, 5378-5384.

- ⑧ Yusuke Yamada, Chia-Kuang Tsung, Wenyu Huang, Ziyang Huo, Susan E. Habas, Tetsuro Soejima, Cesar E Aliaga, Gabor A. Somorjai, Peidong Yang
"Nanocrystal Bilayer for Tandem Catalysis"
Nature Chemistry 2011, 3, 372-376.
- ⑨ Taichi Hasegawa, Shuhei Matsuda, Tetsuro Soejima, Seishiro Ito
"Fixing of CdS into the Oxide Films Formed by Alternating Current Anodizing on Al in H₂SO₄ Bath and Its Photocatalytic Activity"
Material Technology 2011, 29, 16-23.

[学会発表] (計 11 件)

- ① 副島哲朗, 「有機薄膜/Si 基板上における特異的形状の金ナノ結晶形成」, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 27 日, 慶應義塾大学 (神奈川県)
- ② 副島哲朗, 「マンガン酸化ナノワイヤーアレイの低温・水相合成法の開発とその物性」, 表面技術協会第 125 回講演大会, 2012 年 3 月 13 日, 東京都市大学 (東京都)
- ③ 副島哲朗, 「固液界面での散逸ナノ構造による金ナノワイヤーの形成」, 分子ナノシステムの創発化学第 3 回公開シンポジウム, 2012 年 2 月 3 日, 大阪科学技術センター (大阪府)
- ④ 飯田誠之, 「光に応答した細胞接着制御および薬物パターンニングを達成する TiO₂ ナノリーフ基板の開発」, 第 33 回日本バイオマテリアル学芸大会, 2011 年 11 月 22 日, 京都府民総合交流プラザ 京都テルサ, (京都府)
- ⑤ 副島哲朗, 「散逸ナノ構造による金ナノワイヤーの形成」, 2011 年度色材研究発表会, 2011 年 11 月 15 日, タワーホール船堀 (東京都)

- ⑥ Tetsuro Soejima , 「 Formation of Manganese Oxide Nanowire Arrays and Their Application」, 第 63 回コロイドおよび界面化学討論会, 2011 年 9 月 9 日, 京都大学 (京都府)
- ⑦ 副島哲朗, 「CuO ナノ珊瑚構造の低温気相合成法の開発とグルコースセンサーへの応用」, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月26日, 神奈川大学 (神奈川県)
- ⑧ Tetsuro Soejima , 「 Dissipative nanostructures - gold and metal oxide nanowires formed at interfaces」, 2010 環太平洋国際化学会議, 2010 年 12 月 17 日, ハワイコンベンションセンター (アメリカ合衆国)
- ⑨ 副島哲朗, 「金属酸化物ナノ珊瑚薄膜の水相低温合成法の開発」, 表面技術協会 ARS コンファレンス, 2010 年 11 月 18 日, KKR 江ノ島ニュー向洋 (神奈川県)
- ⑩ 副島哲朗, 「珊瑚状ナノ構造を有する金属酸化物薄膜の低温水相合成法の開発」, 色材協会 2010 年度色材研究発表会, 2010 年 11 月 4 日, タワーホール船堀 (東京都)
- ⑪ 副島哲朗, 「金属酸化物で構成される珊瑚状ナノ薄膜の低温水相合成」, 表面技術協会 第 122 回講演大会, 2010 年 9 月 6 日, 東北大学 (宮城県)

[その他]

ホームページ等

<http://www.apch.kindai.ac.jp/inorg-folder/inorg-index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

副島 哲朗 (SOEJIMA TETSURO)

近畿大学・理工学部・助教

研究者番号：40512695

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：