

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25286013

研究課題名(和文) ナノ材料のハンドリング手法を拡張する多面体酸化物ナノ結晶のプログラマブル集積

研究課題名(英文) Assembly of polyhedral metal oxide nanocrystal to facilitate handling of nanomaterials

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) 15,100,000円

研究成果の概要(和文)：金属酸化物は多彩な機能を有しており、その利用形態として比表面積が大きなナノ粒子がある。一方、金属酸化物は結晶面方位により異なる物性を示すことが知られている他、比表面積を保ちながら回収などが容易となるナノ粒子の複合集積体が注目されている。そこで本研究では、異種原子による置換を行うつつ面方位を制御して、高い酸素吸蔵能を実現できるCr置換CeO<sub>2</sub>ナノ粒子の合成を試みて成功したほか、ナノ粒子表面と結合しうる官能基を複数もつ有機分子を使って多面体ナノ粒子の複合集積構造の形成を行った。

研究成果の概要(英文)：Metal oxides have various properties and are used in the form of nanoparticles. Their functions depend on the crystal face and the assembly of nanoparticles have a merit to facilitate their handling including recovery and dispersion. This research synthesized Cr-substituted cerium oxide nanocrystal that showed higher oxygen storage capacity. Also the assemblies of cerium oxide nanoparticles are formed by using bi-functional organic molecules.

研究分野：化学工学、反応化学、ナノ材料

キーワード：ナノ粒子 結晶面

1. 研究開始当初の背景

金属酸化物は、表1に示す豊富な機能を有する他、空气中・水中で安定、生体に対して安全という実用上の利点を持つ。研究代表者は、機能の宝庫とも呼べる金属酸化物のナノ結晶を合成し、その表面を有機分子で修飾することで溶媒中での均一分散・生体分子との複合化を実現できれば、一層広い範囲での応用が可能になると考え、表面修飾金属酸化物ナノ結晶の連続水熱合成(図1)に取り組み、世界に先駆けてこれに成功した。

表1 金属酸化物の機能

出力	光	電子	磁場	熱 / phonon	化学
光	蛍光 非線形光学	光伝導性 光起電力	光誘起磁性	振動スペクトル	光触媒
電子	LED, EL カー効果	電界効果 誘電体	電気磁気効果	誘電性	電気分解
磁場	ファラデー効果	磁気誘導 CMR	強磁性	磁気加熱	
熱 / phonon	黒体放射	圧電性 ゼーベック効果	磁気相転移		
化学		燃料電池 化学センサ			触媒

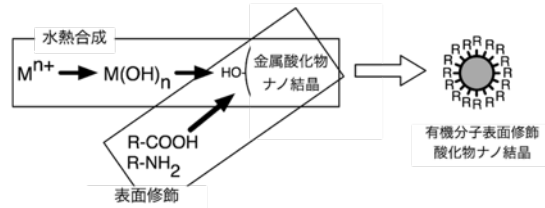


図1 金属酸化物ナノ結晶の水熱合成場における表面単分子層修飾法の概要

この研究成果を基盤とし、研究代表者は酸化物表面の結晶面制御による新機能実現と、これを複合化した機能デバイス実現を提案した。金属酸化物表面が示す性質は、結晶面により大きく異なる。一方、研究代表者は、有機分子の存在下で酸化物ナノ結晶を合成することで、有機分子と親和性の高い結晶面を表出したナノ結晶を合成できることを既に明らかにしている。また、これらナノ結晶はサイズが小さいため比表面積が大きいことが特徴となるが、一方、沈殿、分離などのハンドリングにおいては、サイズが大きい方が取り扱いやすいという課題が存在するため、ナノ結晶を複合化した構造の形成手法が期待されていた。

2. 研究の目的

以上の背景のもと本研究では、金属酸化物ナノ結晶の結晶面を制御した多面体ナノ結晶を合成し、その機能を評価することを最初の目的とする。特に本研究では酸化セリウムに注目し、熱力学的に不安定であり化学的反応性が期待できる(001)面を表出したナノ結晶の合成と、その酸素吸蔵能などを評価する。一方、前述のように研究代表者はデカン酸など直鎖カルボン酸の存在下で酸化セリウムナノ結晶を合成し、カルボン酸をナノ結晶表面

に結合させている。ここで、2つ以上のカルボキシル基を有する分子を用いることで、ナノ結晶同士が架橋された複合構造の形成も期待できる。本研究では、そのような分子として一部のアミノ酸に着目し、その存在下で酸化セリウムナノ結晶を合成し、複合化の有無やその速度を評価することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) アミノ酸存在下における酸化セリウムナノ結晶の合成

酸化セリウムナノ結晶の合成には、図2に示す連続式合成装置を用いた。1つの高压ポンプより水を送液(16 g/min)し、これをヒータで加熱するとともに、硝酸セリウム(0.010 mol/L)とアミノ酸(0.050 mol/L)の混合水溶液を別の高压ポンプで送液(4.0 g/min)し、これらをT字型の継ぎ手で混合して水熱反応を進行させた。反応溶液は均熱部を通過後、冷却されて背圧弁より排出される。系の圧力は背圧弁により25 MPaに保持され、均熱部の反応管長を変えることで反応時間(0.7~30 s)を制御した。反応温度は250~300℃とし、アミノ酸としてアルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸を用いた。

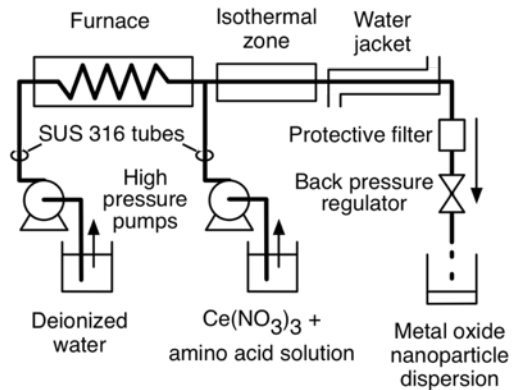


図2 流通式水熱合成装置

(2) 立方体酸化セリウムナノ結晶の合成と酸素吸蔵能の評価

立方体酸化セリウムナノ結晶は、回分式反応器を用いて合成した。内容積 5 mL の高温高压反応容器に0.25 mmolの水酸化セリウム、0.75 mmolのデカン酸、2.5 mLの水を封入し、150℃で20分間加熱後、400℃で10分加熱した。ここで、水酸化セリウムに水酸化クロムを10, 20, 30 mol%添加してCr置換を図り、酸素吸蔵能の向上を試みた。この場合、セリウムイオンとクロムイオンを合わせて0.25 molとなるように調製した。

4. 研究成果

(1) アミノ酸存在下における酸化セリウムナノ結晶の合成

各アミノ酸の存在下、275℃で合成した生成物の透過電子顕微鏡像を図3に示す。アルギニン存在下では粒子径が20~30 nm程度の粒

子が合成されたのに対し、アスパルギン酸では5 nm程度の粒子が疎に凝集した構造、グルタミン酸では1次粒子が複合化した生成物が得られた。

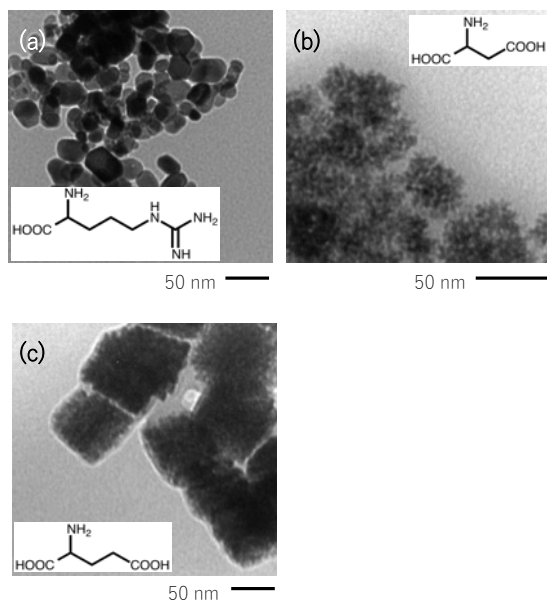


図3 (a)アルギニン、(b)アスパルギン酸、(c)グルタミン酸共存下、275°Cで合成した酸化セリウムナノ結晶の透過電子顕微鏡像

このように、アルパルギン酸、グルタミン酸など分子内にカルボキシル基を2つ有するアミノ酸の共存下で合成すると、数 nm 程度の一次粒子が複合化した構造が得られた。このうち、複合化後の構造が立方体状の構造を示すグルタミン酸存在下の合成物について、その生成過程を明らかにするため、反応時間を0.72~8.0 sの範囲で変化させ、生成物の構造を走査電子顕微鏡で評価した。結果を図4に示す。合成時間が0.72 sの場合、10 nm程度の立方体の粒子が球状に凝集した生成物が得られたのに対して、合成時間が2.0 sになると、立方体が向きを揃えて並んだ生成物が得られた。集積構造の形状は立方体では無かったが、合成時間が3.7 sとなると凝集体

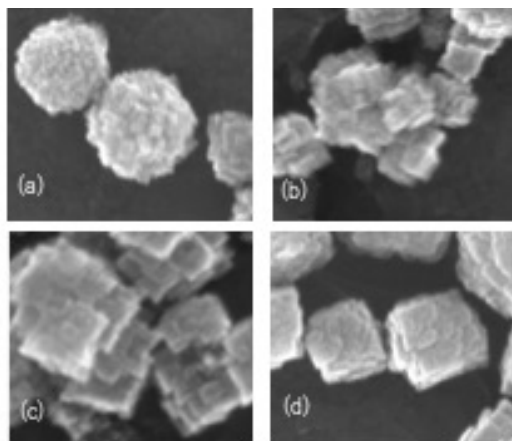


図4 275°C、(a) 0.72 s、(b) 2.0 s、(c) 3.7 s、(d) 8.0 sの各時間で合成した酸化セリウムナノ結晶の複合構造

の構造は立方体に近づき、8.0 sでは凝集体の構造がほぼ立方体となっている。この結果は、生成した5~10 nm程度のナノ粒子が275°Cの水中で複合化し、2次構造を形成する過程を示していると考えている。このように、表面と結合しうる官能基を複数有するアミノ酸を用いることで、酸化物ナノ結晶の集積構造を形成できることが明らかとなった。

## (2) 立方体酸化セリウムナノ結晶の合成と酸素吸蔵能の評価

酸化セリウム中のCe原子をCrにより置換したCr-CeO<sub>2</sub>ナノ結晶について、Crの組成比をEDXにより求めた所、原料中のCr/(Cr+Ce)が10, 20, 30 mol%のとき、生成物中のCr/(Cr+Ce)比は4, 5, 6 mol%程度であることが明らかとなった。これは原料中のCrと比べてかなり小さい値であり、平衡論的に置換可能なCr量に限界があるためと考える。これらの試料の透過電子顕微鏡像を図5に示す。このように、Crにより置換した場合でもCeO<sub>2</sub>ナノ結晶は立方体の形状を保つことが明らかとなった。XRDのピーク位置より格子定数を求めた所、Crの置換量が増えるに従い、格子定数は減少した。これは、CrがCeを置換するように存在していることを示している。

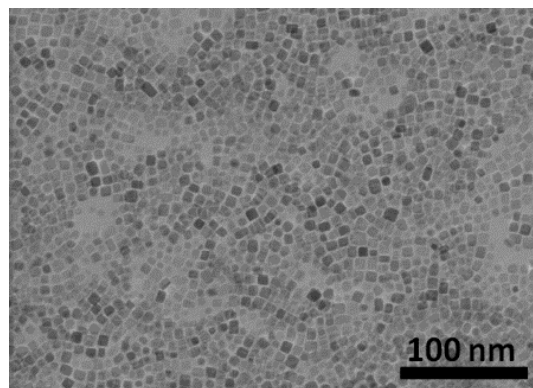


図5 4 mol%Cr 置換したCeO<sub>2</sub>ナノ結晶

この4 mol%Cr 置換したCeO<sub>2</sub>ナノ結晶について酸素吸蔵能を評価した。その結果、Cr置換を行わない立方体CeO<sub>2</sub>と比べ、酸素吸蔵能が上昇することが明らかとなった(図6)。

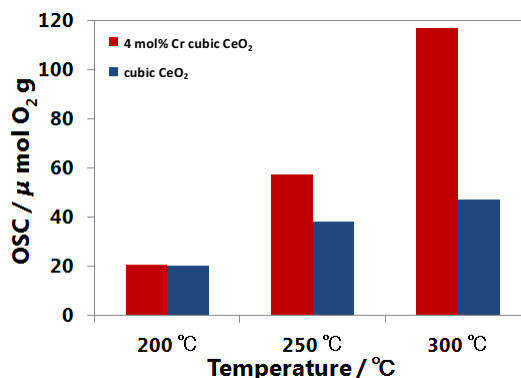


図6 4 mol% Cr 置換CeO<sub>2</sub>ナノ結晶の酸素吸蔵能

これは、Cr 置換により  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ 間の酸化還元が容易になり、それに伴い酸素の吸蔵量が増加したためと考えるが、さらに検討が必要である。これまで、結晶面を制御することにより酸素の吸蔵量が増大することは、研究代表者らの研究により明らかとなっていたが、さらに、Cr の置換により、一層の酸素吸蔵量の増大が実現できることが明らかとなった。

#### 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 8 件)

- ① B. Giroire, C. Slostowski, S. Marre, C. Aymonier, T. Aida, D. Hojo, N. Aoki, S. Takami, T. Adschiri, “Tuning surface grafting density of  $CeO_2$  nanocrystals with near- and supercritical solvent characteristics”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 1727–1734, 2016. (査読有)  
DOI: 10.1039/c5cp07034a
- ② Y. Zhu, S. Takami, G. Seong, M. Dejhosseini, M. Z. Hossain, T. Noguchi, D. Hojo, N. Aoki, T. Aida, T. Adschiri, “Green solvent for green materials—Supercritical hydrothermal method and shape-controlled synthesis of Cr-doped  $CeO_2$  nanoparticles—”, *Philos. Trans. A*, 373, 20150012-1–20150012-14, 2015. (査読有)  
DOI: 10.1098/rsta.2015.0012
- ③ Litwinowicz, 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
- ④ V. Singh, S. Takami, N. Aoki, D. Hojo, T. Arita, T. Adschiri, “Hydrothermal synthesis of luminescent  $GdVO_4:Eu$  nanoparticles with dispersibility in organic solvents”, *J. Nanopart. Res.*, 16, 2378-1–2378-11, 2014. (査読有)  
DOI: 10.1007/s11051-014-2378-2

[学会発表] (計 1 4 件)

- ① 高見誠一, 「超臨界技術を使ったナノ粒子、ナノ構造の作製」, 日本セラミックス協会 資源・環境関連材料部会 講演会, 2016 年 10 月 21 日, 東京都立産業技術センター(東京都江東区)
- ② 高見誠一, 阿尻雅文, 「表面修飾金属酸化物ナノ粒子の合成手法とその利用」, 『ナノマテリアルの新展開』 in ナノマテリアルコロキウム, 2016 年 1 月 12 日, 秋田大学(秋田県秋田市)
- ③ S. Takami, “Hydrothermal synthesis of organic-modified metal oxide nanocrystals”, *International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology*, 2014 年 11 月 4 日, カトマンズ (ネパール)
- ④ S. Takami, “Synthesis and Application of

Organic-molecule Modified Metal Oxide Nanocrystals”, 4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, 2014 年 10 月 28 日, ボルドー (フランス)

- ⑤ A.-A. Litwinowicz, S. Takami, D. Hojo, N. Aoki, T. Adschiri, “Synthesis of  $CeO_2$  nanoassemblies using a flow-type reactor and their structural change during reaction”, 2014 European Materials Research Society, Spring Meeting, 2014 年 5 月 26 日, リール (フランス)
- ⑥ A.-A. Litwinowicz, S. Takami, D. Hojo, N. Aoki, T. Adschiri, “Structural Evolution of  $CeO_2$  Nanoassemblies During Their Hydrothermal Synthesis in a Flow-Type Reactor”, 2013 Materials Research Society Fall Meeting, 2013 年 12 月 4 日, ボストン (アメリカ)
- ⑦ A.-A. Litwinowicz, 高見誠一, 北條大介, 青木宣明, 阿尻雅文, 「流通式反応器を用いたアミノ酸存在下での酸化セリウムナノ結晶の水熱合成」, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 2013 年 9 月 4 日, 信州大学(長野県長野市)

[図書] (計 2 件)

- ① N. Aoki, D. Hojo, S. Takami, T. Adschiri, Elsevier 社, 「Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental」, 2014, 99-110 ページ
- ② 北條大介, 高見誠一, 青木宣明, 阿尻雅文, エヌ・ディー・エス社, 「高分子テクノロジーハンドブック」, 2014, 540-546 ページ

#### 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

##### (2) 研究分担者

齊藤 丈靖 (SAITO, TAKEYASU)  
大阪府立大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：70274503

富樫 貴成 (TOGASHI, TAKANARI)  
山形大学・理学研究科・助教  
研究者番号：80510122