

## テーラーメイド無機ナノクリスタルの創製と液中分散制御 Synthesis and Dispersion of Tailor-made Ceramic Nanocrystals

大原 智<sup>a)</sup>・佐藤 和好<sup>b)</sup>

Satoshi OHARA, Dr., Kazuyoshi SATO, Dr.

大阪大学接合科学研究所多元ハイブリッドプロセス技術（栗本鐵工所）寄附研究部門

a) 准教授 b) 助教

Department of Advanced Processing

for Hybrid Materials (Kurimoto Ltd.), Joining and Welding Research Institute, Osaka University

a) Associate Professor b) Assistant Professor

### 1. はじめに

セラミックスに代表される無機ナノ材料は、様々な機能（導電性、半導性、磁性、誘電性、触媒特性等）を有し、広い応用分野が期待されている。これまでの材料開発において、新しい機能を求める場合、新物質の合成に頼っていた。しかし、最近のナノテクノロジーの新興により、同じ物質でもサイズや形態を高次制御することで、新たな物性が発現することが分かってきた。そのため、材料開発におけるナノレベルでの精密な構造制御、すなわち「ナノプロセッシング」「ナノファブリケーション」の位置づけが極めて重要となりつつある。今後、無機ナノ材料をビルディングブロックとして、様々なコンジット・ハイブリッド材料が開発されて行くことが期待できる。しかしながら、そのためには無機ナノ材料の構造制御とそのプロセス技術、および、ナノ材料を液体中に完全に高濃度分散させる技術が鍵である。そこで本稿では、先進ナノコンジット・ハイブリッド材料創製に向けたファーストステップとして、テーラーメイドセラミックスナノクリスタルの合成と液中分散制御、および、テーラーメイドカーボンナノチューブの合成と液中分散制御について、最近の我々の研究成果を中心に報告する。

### 2. テーラーメイドセラミックスナノクリスタルの合成と溶媒中分散制御（超臨界水熱法<sup>1-5)</sup>）

近年、超臨界水を反応場とした無機ナノ粒子の *in-*

*situ* 有機表面修飾プロセスが阿尻教授（東北大・多元研）グループで開発されている。この *in-situ* 有機表面修飾法は、ナノ粒子のサイズや形状制御にも非常に有効であり、通常では得られない結晶面を有するセラミックスナノクリスタルの生成が確認されている。著者の一人もこの研究開発に係わったので、まず、このユニークな無機ナノ粒子の合成と溶媒中分散制御について述べる。

水の物性は臨界点近傍で大きく変化する。室温での水の誘電率は78と極めて高い値を示し、これが電解質を安定に溶解させうる極性溶媒としての重要な特性の要因である。しかし、温度の上昇とともに誘電率は低下し、臨界点近傍では2~10程度の値となり、超臨界水では誘電率が非極性溶媒まで低下し水らしさが失われる。これは、超臨界状態の水は油と均一相を形成することを意味する。この特徴に加え、超臨界水中では無触媒下で有機合成反応が進行することにヒントし、有機分子が表面に結合した無機ナノ粒子（ハイブリッドナノ粒子）が合成できることが世界で初めて見出した（図1）。また、本超臨界水熱合成 *in-situ* 表面修飾法は、無機ナノ粒子のサイズだけでなく形状制御にも有効な手法であることが分かってきた。これは、修飾有機分子の部分的な選択キャッピング効果により、セラミックスナノクリスタルの結晶成長が高度に制御（図2）されたことに起因する。図3に表面修飾する有機分子の量を変化させて合成したセリア（CeO<sub>2</sub>）ナノ粒子を示す。定性的な説明となるが、有機分子を大量に加えると核発生したナノ粒子の全ての結晶面に有機分子が吸着し、キャッピング効果により14面体の

ナノクリスタルが得られる。一方、適量の有機分子を添加すると活性の高い結晶面にのみ有機分子は吸着し、表面修飾により結晶面の活性は低下し安定化する。そのため、通常の水熱反応では得られない6面体のナノクリスタルが合成できる。

図4は6面体のセリアナノクリスタルに関する、3次元トモグラフィ技術を駆使しながら観察した三次元透過型電子顕微鏡(3D-TEM)写真である。ナノクリスタルは薄い四角形状のかたちではなく、明らかに6面体のキューブ状であることが確認できる。また、高分解能TEM写真(図5)から、形状が6面体だけではなく、その表面に非常にアクティブな(100)面を有することが明らかとなった(通常セリアナノ粒子は8面体で表面は(111)面)。そのため、通常セリアの機能を凌駕する特性を有し、全くの新材料のような物性を示すことが確認されている。

なお、これらのナノクリスタルは表面修飾された有機分子により溶媒中に完全分散するため、図3のよう

な大面積で自己組織化した超格子構造を形成する。これまでに、超臨界水熱合成*in-situ*表面修飾法により、種々の無機ナノ粒子が有機溶媒中に完全(透明)分散させることが可能となり、無機ナノ粒子のハンドリング性、分散性が著しく向上できている。また、様々な有機化合物が無機ナノ粒子表面と反応することが見出されており、高機能なハイブリッドナノ粒子の合成が可能となってきている。

### 3. テーラーメイドセラミックスナノクリスタルの合成と水中分散制御(錯体液相反応法<sup>6)</sup>)

発表者らは最近、液相プロセス中におけるセラミックスナノ粒子の結晶成長を、錯体化学を駆使し有機塩や無機塩等の部分的選択キャッピング効果により精密に制御した、テーラーメイドセラミックスナノクリスタルの合成に着手している。本プロセス(図6, 7)

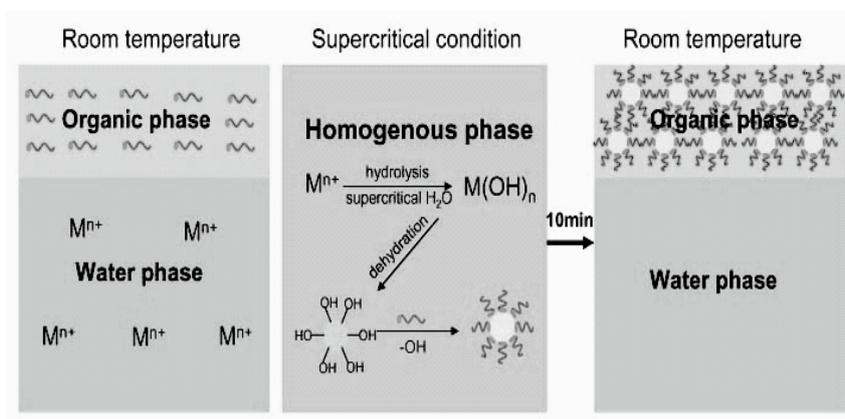


図1 超臨界水熱合成 *in-situ* 有機表面修飾法

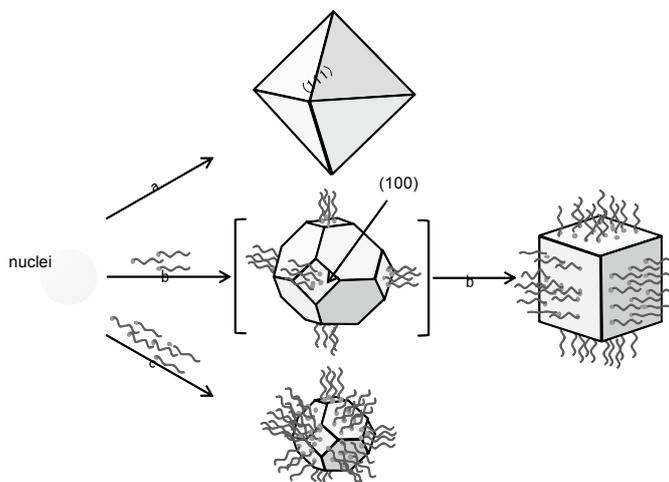


図2 有機分子表面修飾によるセラミックスナノクリスタルの結晶成長制御

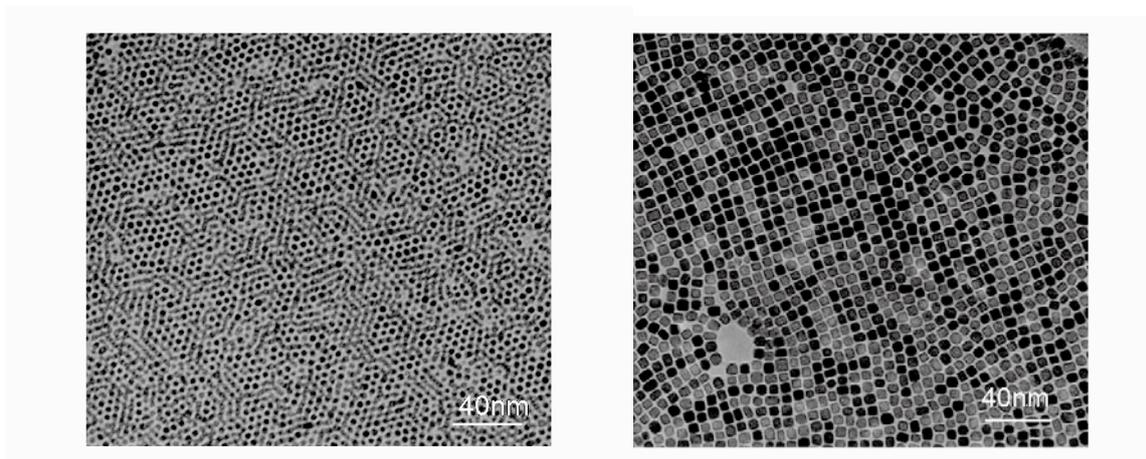


図3 テーラーメイドセリアナノクリスタルと自己組織化構造  
(左図：14面体（4 nm），右図：6面体（7 nm））

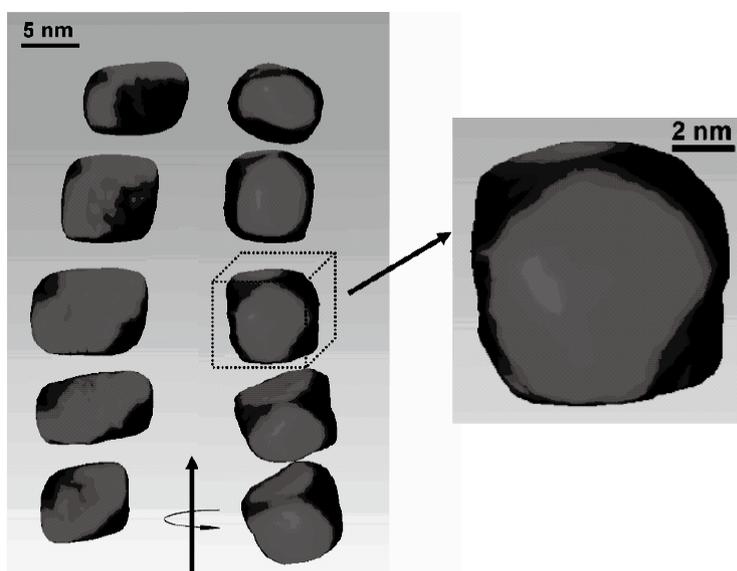


図4 セリアナノキューブの3D-TEM写真

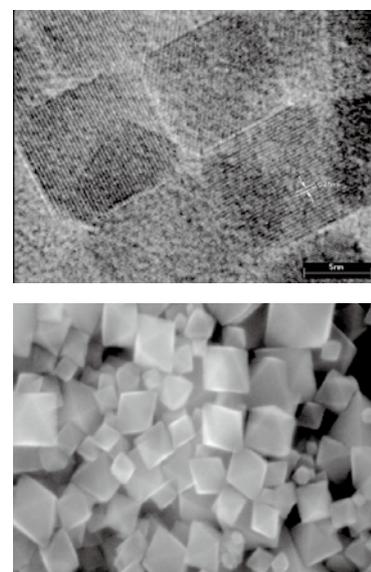


図5 セリアナノキューブ（上）と通常のセリアナノ粒子（下）

は、セラミックスナノ粒子のサイズや形状の制御に非常に有効であり、これまでにキューブ状、リボン状、リング状のセラミックスナノクリスタルの合成に成功している。また、大量製造技術へと展開可能である。さらに、本プロセスで得られるナノ粒子は単分散性に非常に優れ、pH制御による表面電位の静電反発力により水中完全分散が可能であることが確認されている。

完全分散のメカニズムは、低pH域では表面電位が高く、粒子表面間距離も10 wt%程度であればポテンシャル極大となる位置よりまだ十分大きいのでDLVO理論から説明がつくかもしれない。しかし、シングルナノ領域では、次の二つの要素の影響も予測される。第一に、3 nm程度のナノ粒子では、表面に存在する分子の割合が全分四の50%にもなる。その

ため、表面に存在する水酸基密度が高く、周りの水分子も水素結合し易いため表面電位が非常に高くなり、水素結合した水は先の2で述べた表面修飾剤のような効果を発現して、ナノ粒子間に働く van der Waals 引力を抑制することが推測される。第二の要素として、ここで生成したシングルナノ粒子のサイズ分布にばらつきが小さく、単分散性に優れることがあげられる。ナノ粒子の大きさにばらつきがあると、大きな粒子の van der Waals 力によりシングルナノ粒子は引きつけられ、凝集することが容易に想像できる。

では、シングルナノ粒子の水中完全分散できる濃度限界は、どれくらいであろうか？図7のサンプルでは、約10wt.%（2vol.%程度）のナノ粒子が水中に完全（透明）分散している。この状態から水分を乾燥に

より取り除いても、その透明性はほとんど維持できる。乾燥後もナノ粒子表面には水酸基や吸着水が幾分存在するが、その分を差し引いても約30wt.% (7vol.%程度)のナノ粒子で構成されていると思われる。なお、乾燥後のサンプルに再び水を加え超音波処理を施すと、シングルナノ粒子は容易に再分散し、図7のように完全透明化し、分散する。この理由は現在検討中であるが、水和相等が構造化し水和斥力などが作用している可能性が考えられる。

#### 4. テーラーメイドカーボンナノ材料の合成と水中分散制御(衝突気相反応法<sup>7,8)</sup>)

また発表者らは最近、アレンデ隕石にヒントを得て

カーボンナノ材料の新規物理的プロセス(図8)の開発にも着手している。強力遊星ボールミル装置を活用した衝突エネルギーにより、ユニークな形態のカーボンナノチューブ(図9)やオニオン(図10)の生成に成功した。これは、衝突により瞬間的に鉄鋼材料表面近傍の局所場が2000℃以上の高温状態(メカノナノホットスポット)になり、鉄鋼中に存在する原子レベルで固溶した炭素の気相反応によるものと推測している。また、カーボンナノリング(図11)等の新規形態のカーボンナノ材料創製の可能性を見出している。なお、合成されたカーボンナノ材料は有機分子(Sodium Deoxycholate (SDC), Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), ビタミンE 誘導体等)の表面修飾により水中完全分散が実現できている。

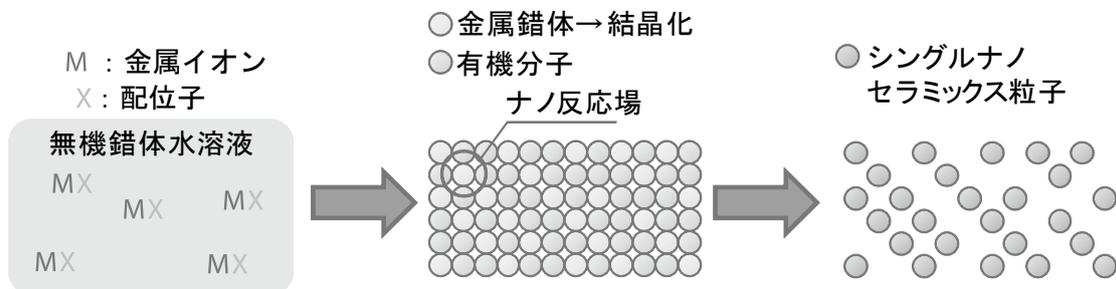


図6 無機錯体を原料としたセラミックスナノ粒子の新規化学合成プロセス

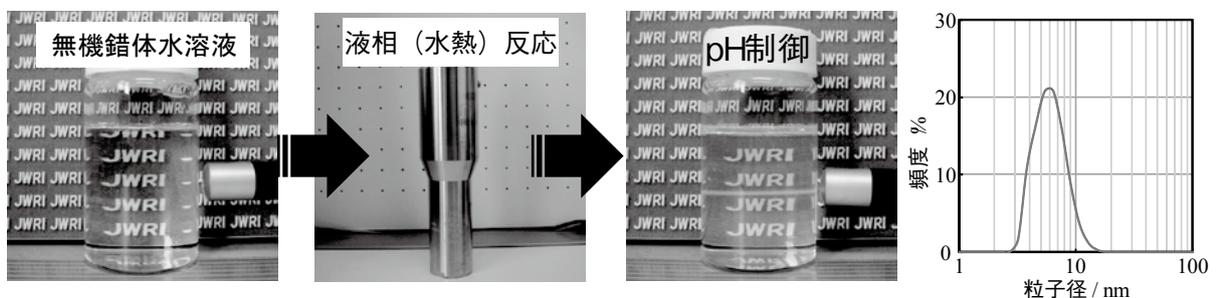


図7 無機錯体を原料としたセラミックスナノ粒子の液相プロセス

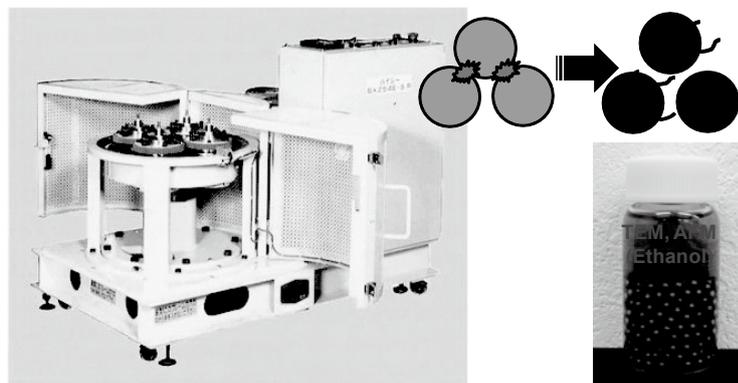


図8 カーボンナノ材料の新規衝突合成プロセス

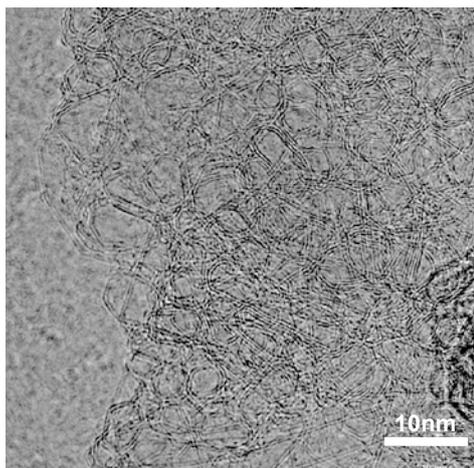


図9 カーボンナノチューブ

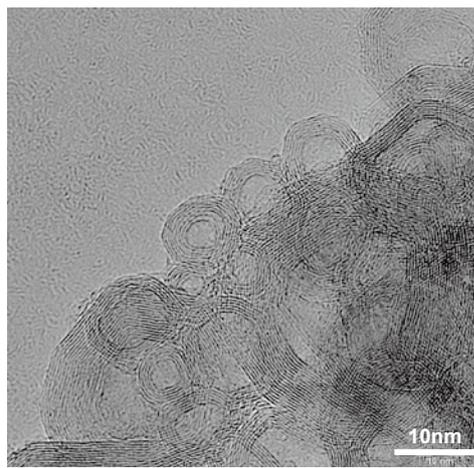


図10 カーボンオニオン

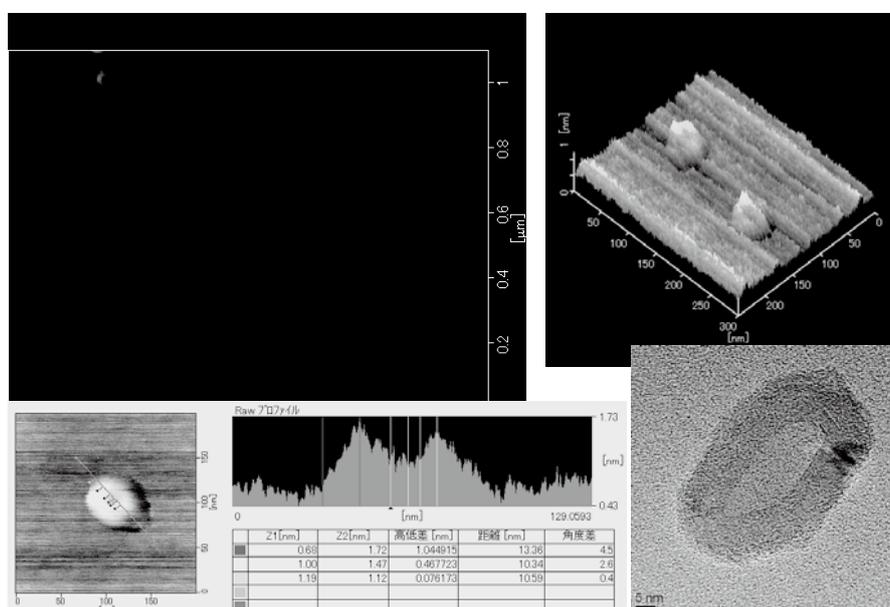


図11 カーボンナノリング

## 5. おわりに

セラミックスナノ粒子の結晶成長を有機分子等の部分的選択キャッピング効果により精密に制御した、テーラーメイドセラミックスナノクリスタルを中心に紹介した。このセラミックスナノ粒子は、従来の同じ物質を凌駕する物性や新機能発現が大いに期待でき、新材料創製の観点から極めて興味深い。今後、分散制御した種々の超高機能セラミックスナノ粒子をナノビルディングブロックとして活用し、先進ナノコンポジット・ハイブリッド材料が開発されていくことが大いに期待できる。そのための次のステップとして、異種ナノ物質・材料間の接合界面制御技術が重要となるが、平成19年度からスタートした二つの国プロジェクト

(鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発 PL：野城教授（阪大・接合研）、超ハイブリッド材料技術開発 PL：阿尻教授（東北大・多元研））等で、技術基盤が構築されつつある。我々はそれらの基盤技術をさらに発展させ、テーラーメイドナノ材料をコアとした無機有機融合材料の創製を目指し、栗本鐵工所と強く連携し研究開発を推進する計画である。さらに、これからの持続可能社会の実現には、循環連鎖可能な接合界面制御技術も、益々、重要となるものと思われる。今後は、21世紀の材料循環連鎖システム構築の観点も含めた多元接合界面設計についても取り組む予定である。

参考文献

- 1) J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatekeyama, and T. Adschiri, "Novel Approach to Colloidal Ceria Nanocrystals: Tailor-made Crystal Shape in Supercritical Water", *Adv. Mater.*, 19, p.203-206, (2007).
- 2) K. Kaneko, K. Inoke, B. Freitag, A. B. Hungria, P. A. Midgley, T. W. Hansen, J. Zhang, S. Ohara, and T. Adschiri, "Structural and Morphological Characterization of Cerium Oxide Nanocrystals Prepared by Hydrothermal Synthesis", *Nano Lett.*, 7, p.421-425, (2007).
- 3) D. Rangappa, S. Ohara, T. Naka, A. Kondo, M. Ishii, T. Kobayashi, and T. Adschiri, "Synthesis and Organic Modification of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Nanocrystals under Supercritical Water Conditions", *J. Mater. Chem.*, 17, p.4426-4429, (2007).
- 4) K. Byrappa, S. Ohara, and T. Adschiri, "Nanoparticles Synthesis using Supercritical Fluid Technology -towards Biomedical Applications-", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, p.299-327, (2008).
- 5) S. Takami, S. Ohara, T. Adschiri, Y. Wakayama, and T. Chikyow, "Continuous Synthesis of Organic-Inorganic Hybridized Cubic Nanoassemblies of Octahedral Cerium Oxide Nanocrystals and Hexanedioic Acid", *Dalton Transactions*, p.5442-5446, (2008).
- 6) 特願2008-284815, "金属酸化物分散液およびその製造方法", 発明者: 佐藤和好, 阿部浩也, 大原智, 福井武久, 出願者: 大阪大学, 株式会社栗本鐵工所, 出願日: 平成20年11月5日.
- 7) 特願2008-274811, "ナノ材料の製造方法およびナノ材料", 発明者: 大原智, 阿部浩也, 野間淳一, 塩崎修司, 出願者: 株式会社栗本鐵工所, 出願日: 平成20年10月24日.
- 8) S. Ohara, Z. Tan, J. Noma, T. Hanaichi, K. Sato, and H. Abe, "Collision Synthesis of Unique Carbon Nanomaterials Inspired by the Allende Meteorite", *Solid State Comm.* (submitted).

Captions

- Fig. 1 The strategy for the synthesis of ceramic nanocrystals in the organic-ligand-assisted supercritical hydrothermal process
- Fig. 2 The shape control of ceramic nanocrystals
- Fig. 3 TEM images of the synthesized  $\text{CeO}_2$  nanocrystals; left: truncated octahedral nanocrystals (4nm), right: nanocubes (7nm)
- Fig. 4 3D volume rendered images of  $\text{CeO}_2$  nanocubes
- Fig. 5 TEM images of the synthesized  $\text{CeO}_2$  nanocubes (up) and conventional octahedral nanocrystals (down)
- Fig. 6 The strategy for the synthesis of ceramic nanocrystals from inorganic complex in the liquid-phase reaction
- Fig. 7 The synthesis of ceramic nanocrystals from inorganic complex by the hydrothermal process
- Fig. 8 The strategy for the synthesis of carbon nanomaterials by a novel collision process
- Fig. 9 TEM images of the synthesized carbon nanotubes
- Fig. 10 TEM images of the synthesized carbon onions
- Fig. 11 AFM and TEM images of the synthesized new carbon nanorings