新機能創製に向けたセラミックスナノクリスタルの高次構造制御

Organic-Ligand-Assisted Hydrothermal Synthesis of Tailor-Made Ceramic Nanocrystals

大原 智*・山本和広*・譚 振 権*・裘 南*・橋新 剛*
Satoshi OHARA, Kazuhiro YAMAMOTO, Zhenquan TAN, Nan QIU and Takeshi HASHISHIN

Key Words: Hydrothermal Synthesis, CeO_2 , TiO_2 , Nanocrystals

1. はじめに

セラミックスナノ粒子は様々な機能（電気、磁気、光学、触媒特性等）を有し幅広い分野での応用が期待されている。また、ナノテクノロジーの進展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、新たな物性や機能が発現することが明らかとなってきた。すなわち、これら高次制御されたナノクリスタルは更なる応用分野の拡大が期待できる。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、つまり「ナノプロセッシング」「ナノファブ리케이션」の位置付けが極めて重要であり、安心・安全かつ安価な物質をサブナノオーダーで高次構造制御した機能性セラミックスナノクリスタルの合成が特に注目されている。我々は水熱反応場を利用しセラミックスナノクリスタルを合成しつつ in-situ で表面修飾を同時に行う手法について研究開発を進めている。ナノクリスタルの表面に任意の有機分子を接合することにより、そのサイズや形態の精緻な制御を目的としている。ここでは、我々が取り組んでいる水熱合成プロセスによるセラミックスナノクリスタルの in-situ での有機表面修飾とそれを活用したナノクリスタルの高次構造制御について中心に紹介する。

2. セリアナノクリスタルの構造制御

近年、超臨界水を反応場としたセラミックスナノ粒子の in-situ 有機表面修飾プロセスが開発されている。筆者の一人もこの研究に関わったので、まず、このユニークな超臨界水熱合成プロセスについて述べる。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と同等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（有機分子）と均一相を形成することを意味する。この特徴に加え、超

Fig.1 The shape control of CeO_2 nanocrystals. (a) A octahedron in the case when no organic-ligand-molecules are used. (b) At a low organic-ligand-molecules to CeO_2 precursor ratio, the preferential interaction of the ligand-molecules with the CeO_2 {001} planes slows the growth of {001} faces relative to {111} faces, which leads to the formation of nanocubes. (c) At a high organic-ligand-molecules to CeO_2 precursor ratio, ligand-molecules block growth on both {001} faces and {111} faces, which leads to the formation of truncated octahedra crystals.

臨界水中では無触媒下で有機合成反応が進行することをヒントとし、有機分子が表面に接合した無機ナノ粒子が合成できることが初めて見出された (Fig.1)^{1)~8)}。

また、本超臨界水熱合成 in-situ 表面修飾法はセラミックス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 (Fig.1)¹⁾。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されたことに起因する。Fig.2 に表面修飾する有機分子の量を変化させて超臨界水熱合成したセリア (CeO_2) ナノ粒子を示す。有機分子を加えない場合、通常の水熱合成法と同様に 8 面体のナノクリスタルが得られる (Fig.2(a))。一方、有機分子を大量に加

* 大阪大学接合科学研究所 (〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘11-1)

Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567-0047 Japan)

Fig.2 TEM images of octahedra CeO_2 nanocrystals (a), CeO_2 nanocubes (b), and truncated octahedra CeO_2 nanocrystals.

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接合し、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 (Fig.2(c))。これに対し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接合し、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、通常の水熱反応や従来の液相プロセスでは得られない 6 面体のナノクリスタル（ナノキューブ）が合成できる (Fig.2(b))。

Fig.3 は 6 面体のセリアナノキューブ (Fig.2(b)) に関して、高分解能の透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) を駆使して観察した写真である。ナノキューブは形状が 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

Fig.3 (a) HRTEM image of a CeO_2 nanocube viewed in the [001] zone axis. A simulated image is superimposed onto the experimental image, Yellow = Ce, red = O, respectively. (b) A multislice simulation of a CeO_2 nanocube of a nanocrystal of similar size and truncation.

Fig.4 Comparative oxygen storage capacity (OSC) of CeO_2 nanocrystals with cubic (100) facets and a sample of irregularly shaped CeO_2 nanopowder.

明らかとなった（通常のセリアナノ粒子は 8 面体で表面は (111) 面²⁾。そのため、通常のセリアナノ粒子を凌駕する触媒（例えば自動車排気ガス浄化用）機能を有し全くの新材料のような物性を有することが確認されている (Fig.4)⁷⁾。

一方、ナノクリスタルの特異的な機能を十分に発揮するには、それらを凝集することなく所望の媒体中に完全に分散させることが大前提となる。すなわち、表面制御および完全分散技術がナノ粒子の本格的実用化を迎える上でブレイクスルーすべき最重要課題であった。これらの技術発展はナノクリスタルの応用分野拡大のみならず、ナノ材料科学における学問体系の構築にも大きく貢献するものと考えられる。これに対し、本超臨界水熱合成された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、Fig.2(b) 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、Fig.5 のように種々のセラミックスナノクリスタルが有機溶媒中に完全（透明）分散させることが可能となり、ナノクリスタルのハンドリング性・分散性が著し

Fig.5 Dispersion behavior of ceramics nanocrystals in solvent.

Fig.6 (Left) HR-TEM image of Gd-doped CeO_2 (GDC) nanocubes. (Right) Dispersion behavior of GDC nanocubes in water.

く向上できている。

3. 希土類ドーブセリアナノクリスタルの構造制御

超臨界水熱合成 in-situ 表面修飾法のコンセプトを更に発展させ、我々は現在、水溶性の有機分子やバイオ分子等を水熱反応場に導入することでセラミックスナノクリスタルの高次構造制御に取り組んでいる。Fig.6 に水溶性の 6-アミノヘキサン酸をキャッピング剤として水熱合成した希土類ドーブセリアナノキューブ（本研究では Gd-doped CeO_2 : GDC）を示す。

先に紹介したセリアナノキューブは、有機配位子としてヘキサン酸やデカン酸といった疎水性有機分子がセリア表面に接合することによってもたらされる。一方、6-アミノヘキサン酸は疎水性の原因となるメチレン鎖 ($-\text{CH}_2-$) が短いだけでなく、末端に親水基であるアミノ基 ($-\text{NH}_2$) を持つため、高い親水性を発現する。Fig.7 に希土類ドーブセリアナノキューブの表面配位子の分析結果を示す。6-アミノヘキサン酸を添加したセリアナノキューブ、希土類ドーブセリアナノキューブ (Fig.7(b), (c)) にのみ、メチレン鎖とカル

Fig.7 FT-IR spectra of cerium oxide samples: a) CeO_2 reagent (Wako Pure Chemical); b) CeO_2 nanocubes; c) GDC nanocubes.

ボキシル基由来の吸収ピークが確認でき、水溶性アミノ酸を用いた場合でも、高次形態制御が可能であることを示す。これによって、新たに水中完全分散が可能なセラミックスナノクリスタルが得られ、安価で安全な水溶媒を用いた液相プロセスへの展開が可能となる。以下にその一例を示す。

セリアに希土類をドーブすると酸化物イオン導電性が向上するため、希土類ドーブセリアは固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) の代表的な構成材料である。燃料電池の中でも SOFC は特に高効率で、長寿命化及び低コスト化が期待できるため、集中型電源から、分散型、家庭用、更には自動車用補助電源としての幅広い普及が待望されている。しかしながら、その実用化には飛躍的な発電性能の向上が鍵である。これに対し我々は、高活性な (001) 面を有する希土類ドーブセリアナノキューブを SOFC の燃料極に適用し、現状の発電性能を凌駕する超高性能な次世代の低温作動 SOFC の開発を目指している。

SOFC の燃料極には希土類ドーブセリアとニッケル (Ni) を複合化させたサーメットが広く使用されている。合成したナノキューブは水中に完全分散 (Fig.6) するため、酸化ニッケルナノ粒子との均一な複合・集積化が可能である。そこでエアロゾルプロセスによりナノキューブと酸化ニッケルナノ粒子とを複合・集積化させた SOFC 燃料極用コンポジットナノ粒子 (Fig.8) を合成し、電極性能の更なる高性能化を試みた。その結果、合成したコンポジットナノ粒子から作製したサーメット燃料極は、世界トップの電極性能 (600°C 程度の低温作動) を有することを実証した (Fig.9)⁹)。

4. チタニアナノクリスタルの構造制御

チタニア (TiO_2) は光触媒をはじめ種々の機能を有する機能性セラミックスの代表である。また、チタニアは紫外

Fig.8 (a) SEM image of NiO-GDC nanocube composite nanoparticles.

Fig.9 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) spectra of NiO-GDC nanocube composite anode and NiO-GDC conventional composite anode.

Fig.10 The shape control of TiO₂ crystals.

線や超音波等を照射することによりラジカルが発生するため、DDS等の医療用材料としても、近年、注目を集めている⁴⁾。そこで我々は、ラジカル発生量の更なる向上を目指し、水熱法によるチタニアナノクリスタルのサイズ・形状（結晶面）等の高次制御技術の確立を試みている。

Fig.11 (a) TEM image of TiO₂ nanosheets with highly exposed {001} facets synthesized with an F/Ti = 1.0. (b & c) Top and side views, respectively, of the {001} surface of TiO₂ synthesized with F/Ti = 1.0. (d, e, f, g) TiO₂ nanosheets synthesized with F/Ti molar ratios of 1.2, 1.5, 1.8, and 2.0, respectively. (h & i) Variation of the specific surface area and percentage of {001} surface area with F/Ti molar ratio, respectively.

Fig.12 Specific surface area (SA) and pseudo-first-order rate constant (k_{app}) of TiO₂ in the photocatalytic degradation of methylene blue.

一般にチタニアクリスタルの結晶面制御は非常に難しく、そのキャッピング剤としては危険性の高いフッ酸 (HF) が有効であることが、これまでに報告されているだけであった。これに対し我々は、水熱合成反応場にフッ素を含む有機分子を共存させることにより、チタニアクリスタルの結晶面制御が可能 (Fig.10) であることを見出し、更にチタニア原料と有機分子の比率を最適化することで、20 nm サイズの高活性 (001) 面を有するチタニアナノクリスタルの合成 (Fig.11) に成功した。また、有機色素を用いて光触媒機能を評価した結果、得られた (001) 面チタニアナノクリスタルは世界最高の性能 (Fig.12) を有することを実証した¹⁰⁾。

Fig.13 TEM image of Pd nanoparticles selectively deposited on the SDS-functionalized CNTs.

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プロセスを中心に紹介した。これらのナノクリスタルは従来の同じ物質を凌駕する物性や新機能の発現を実現できるため、新材料創製の観点から極めて興味深い。

今後は分散制御可能な種々の超高機能セラミックスナノクリスタルを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。更にナノ粒子の自己組織化機能やバイオ分子等の集積化機能を利用することにより無機ナノクリスタルをプログラムドアセンブリーすることが可能となれば、超高性能な次世代の環境・エネルギー材料の開発に加え、これまでに全く無い新規な機能を有する光学材料等の創製に繋がる可能性が非常に高い。その一環として我々は最近、カーボンナノチューブ (CNT) 上に自己組織的に形成した界面活性剤 (例えば SDS : Sodium Dodecyl Sulfate) をテンプレートした金属ナノ粒子アセンブリーに積極的に取り組んでいる。その結果、**Fig.13** に示すように CNT の周囲に 3 ナノメートル程度の Pd ナノ粒子を螺旋状に担持

できることを見出した^{11),12)}。また、ごく最近では同様のテンプレート法により CNT 上に数ナノメートルの銀ナノ粒子をアセンブリーさせることにも成功しており、また、アセンブリーさせた銀ナノ粒子から新奇なラマン散乱を確認している¹³⁾。このように、無機ナノクリスタルの高次構造制御とアセンブリーは、これまでのナノテクノロジーのみでは成しえない革新的ナノテクノロジー領域を拓くことができる。

謝 辞

超臨界水を利用した水熱合成プロセスに関する研究は東北大学多元物質科学研究所・阿尻研究室で行なわれた成果です。阿尻雅文教授をはじめ関係各位に感謝します。

引用文献

- 1) J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatekeyama and T. Adschiri: *Adv. Mater.*, **19** (2007) 203-206.
- 2) K. Kaneko, K. Inoke, B. Freitag, A. B. Hungria, P. A. Midgley, T. W. Hansen, J. Zhang, S. Ohara and T. Adschiri: *Nano Lett.*, **7** (2007) 421-425.
- 3) D. Rangappa, S. Ohara, T. Naka, A. Kondo, M. Ishii, T. Kobayashi and T. Adschiri: *J. Mater. Chem.*, **17** (2007) 4426-4429.
- 4) K. Byrappa, S. Ohara and T. Adschiri: *Advanced Drug Delivery Reviews*, **60** (2008) 299-327.
- 5) T. Mousavand, T. Naka, K. Sato, S. Ohara, M. Umetsu, S. Takami, T. Nakane, A. Matsushita and T. Adschiri: *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 144411-1-5.
- 6) D. Rangappa, T. Naka, S. Ohara and T. Adschiri: *Crystal Growth & Design*, **10** (2010) 11-15.
- 7) J. Zhang, H. Kumagai, K. Yamamura, S. Ohara, S. Takami, A. Morikawa, H. Shinjoh, K. Kaneko, T. Adschiri and A. Suda: *Nano Lett.*, **11** (2011) 361-364.
- 8) J. Zhang, T. Naka, S. Ohara, K. Kaneko, T. Trevethan, A. Shluger and T. Adschiri: *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 045411-1-9.
- 9) K. Yamamoto, T. Hashishin, M. Matsuda, N. Qiu, Z. Tan and S. Ohara: *Nano Energy*, **6** (2014) 103-108.
- 10) Z. Tan, K. Sato, S. Takami, C. Numako, M. Umetsu, K. Soga, M. Nakayama, R. Sasaki, T. Tanaka, C. Ogino, A. Kondo, K. Yamamoto, T. Hashishin and S. Ohara: *RSC Advances*, **3** (2013) 19268-19271.
- 11) Z. Tan, H. Abe, M. Naito and S. Ohara: *Chem. Comm.*, **46** (2010) 4363-4365.
- 12) Z. Tan, H. Abe and S. Ohara: *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 12008-12014.
- 13) J.-C. Valmalette, Z. Tan, H. Abe, and S. Ohara: *Scientific Reports*, **4** (2014) 5238-1-8.