

有機表面修飾金属酸化物ナノ粒子の水熱合成

高見 誠 一*

1. はじめに

ナノ粒子とは直径が1~100 nmの固体であり、量子サイズ効果に代表されるように様々な物性がサイズに応じて変化することが知られている⁽¹⁾⁽²⁾。「超微粒子」とも表現され、バルクや原子と異なる機能を持つことが期待されたため、金属ナノ粒子を中心として精力的な研究が行われた。さらに、ナノテクノロジーに対する関心の高まりの中、合成手法に加え精製や観察技術の発展も相まって液相還元法やゾルゲル法・噴霧熱分解法など液相中で多彩な金属ナノ粒子や金属酸化物ナノ粒子を合成するプロセスが発達してきた⁽³⁾⁽⁴⁾。筆者らは加熱された水と金属イオンとの反応である水熱合成反応に注目し、液相プロセスでは比較的高温な数百℃という条件で金属酸化物ナノ粒子の合成を行うとともに、様々なアプリケーションを想定してナノ粒子の表面に有機分子を結合させるプロセスの開発を行ってきた。さらに、ナノ粒子の生成過程を精密に制御できる流通式水熱合成装置を活用した材料合成にも取り組んでいる。本稿では有機表面修飾金属酸化物ナノ粒子の水熱合成について、筆者らの最近の成果を中心に紹介したい。

2. 金属酸化物ナノ粒子の水熱合成

(1) 水熱合成プロセス

水熱合成とは、上述のように金属イオンを含む水溶液を加熱することで金属酸化物を生成する反応である⁽⁵⁾。遷移金属の酢酸塩・硝酸塩水溶液を加熱すると、図1に示すように水中で解離した金属イオンが水と反応して水酸化物を生成し、

さらに高温において脱水反応が生じて酸化物となる。水酸化物から反応を開始して酸化物を合成することも可能である。100℃以上の条件で行うことが多いが、溶媒である水が気化して失われる事を防ぐためオートクレーブなど密閉した容器を用い、温度により決まる水の平衡蒸気圧下で反応を進行させる。化学的に不活性なテフロンなどの樹脂を容器の一部に用いる場合、合成温度は二百数十℃程度に限られてしまうが、筆者らはインコネル合金製の反応容器を用いることで、最高500℃での水熱合成を行なっている。反応後は、生成した金属酸化物ナノ粒子が副生成物である酢酸水溶液や硝酸水溶液中に分散した形で得られる。典型的にはナノ粒子の大きさは数~数十 nm であり、単結晶として得られる。アルカリ金属やアルカリ土類金属の場合、水中で脱水反応が生じにくい酸化物の合成は困難であるが、他の多くの金属について酸化物を得ることができる。水熱合成法は、硝酸塩など安価な無機塩を原料として利用できること、水を反応溶媒とするため安全かつ廃液処理が容易であること、比較的高温での合成のため高い結晶性を実現できることなどのメリットを有している。これまでに筆者らは表1に示す様々な金属酸化物のナノ粒子を合成しており、遷移金属酸化物に加え希土類酸化物や複酸化物などが得られている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。また、原料水溶液に還元剤を加え反応場で還元することで、イオン化傾向が比較的小さな金属のナノ粒子を合成することも可能である⁽⁸⁾。多くの場合で反応率は100%に近く、得られる金属酸化物ナノ粒子の量は原料水溶液の金属イオン濃度と反応器に封入す

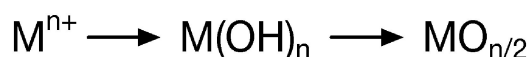


図1 水熱合成反応。

* 名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻；教授（〒464-8603 名古屋市中種区不老町）
Hydrothermal Synthesis of Organic Modified Metal Oxide Nanoparticles; Seiichi Takami (Department of Materials Process Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya)
Keywords: *nanocrystal, metal oxide, hydrothermal synthesis, surface modification, flow-type reactor*
2019年12月9日受理[doi:10.2320/materia.59.199]

表1 合成したナノ粒子.

TiO ₂	ZrO ₂	LiCoO ₂
ZnO	HfO ₂	LiMn ₂ O ₄
NiO	CeO ₂	ITO, IZTO
CuO	VO ₂	GdVO ₄
Cu ₂ O	RuO ₂	TiO ₂ : Nb-Co
Ga ₂ O ₃	MnO ₂	AlOOH
Co ₃ O ₄	MgFe ₂ O ₄	Ga(OH) ₃
Fe ₂ O ₃	BaTiO ₃	Pt
Fe ₃ O ₄	CoAl ₂ O ₄	

る水溶液体積で決まる。筆者が用いている内容積 5 mL の回分式反応器の場合、典型的には 1 つの反応器で数十 mg 程度のナノ粒子が合成される。

(2) 機能、アプリケーションとハンドリングの重要性

このように合成された金属酸化物ナノ粒子に対して、様々なアプリケーションが期待されている。そもそも金属酸化物は、磁性や誘電性・蛍光特性・触媒作用など多彩な性質を持つことが知られている。そこで金属酸化物のナノ粒子を合成し、半導体デバイスなどにおける機能材料として用いる試みや生体分子と複合化して診断・治療に用いる研究が進められている⁽⁹⁾。筆者は、これらに加えてナノコンポジット材料も金属酸化物ナノ粒子をうまく活用できる分野だと考えている。ナノコンポジット材料(図2(a))とはプラスチックなどのマトリックス中にナノメートルサイズのフィラーを分散させたものであり、これまでに粘土鉱物の複合化による機械的特性の向上やガスバリア性の改善が実現されている⁽¹⁰⁾。金属酸化物ナノ粒子をフィラーとして用いれば様々な機能をマトリックスに付与することができ、「可塑性のある高誘電体」など新奇な材料の実現が期待できよう。また、ナノ粒子を液体中に高濃度分散したナノフルイド(図2(b))も、機能の宝庫である金属酸化物のナノ粒子を活用する方法である⁽¹¹⁾。磁性ナノ粒子を高濃度で分散させた磁性流体はその1例だが、その他にもセラミックス材料の3Dインクジェット印刷や伝熱媒体への応用が期待できる。

このようにプラスチックや溶媒中への金属酸化物ナノ粒子の分散には多彩な応用、用途が期待できるが、実際には分散は困難であり限られた応用しか実現されていなかった。その1つの理由はナノ粒子の凝集である。ナノ粒子は体積あたりの表面積が大きいため、その挙動は表面化学特性に大きく左右され、分散媒との親和性が低いとナノ粒子同士が凝集してしまう。上述したナノ粒子の用途において凝集が好ましくないものも多く、分散媒中におけるナノ粒子の分散を何らかの方法で制御する必要がある。従来、溶媒中に粒子を分散させるため各種の分散剤が用いられてきた。溶媒中に溶解した分

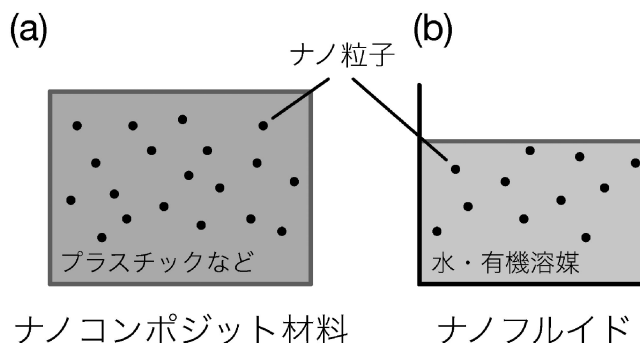


図2 (a) ナノコンポジット材料, (b) ナノフルイド。

散剤は、その一部が粒子表面に吸着することで粒子の表面化学特性を変化させ、溶媒との親和性を向上させる。ナノ粒子に対しても分散剤が有効なケースは多いが、同じ分散濃度でもサイズが小さいと表面積が大きくなり必要となる分散剤の量も大きくなる。場合によっては 10 wt% 程度に達することもあり⁽¹¹⁾、分散剤がナノフルイドやコンポジット材料の物性に影響を与える可能性が出てくる。また、ナノ粒子合成後、コンポジット材料を形成する過程で凝集が進み、分散剤を用いても良分散が実現できない問題点も存在した。そこで筆者らは、金属酸化物のナノ粒子の合成過程において有機分子を表面に結合させ、分散性の向上などハンドリングを良くする手法の開発に取り組んだ。

(3) 表面修飾と形状・結晶面制御

通常、水熱合成された酸化物ナノ粒子の表面は水酸基で終端されている。水が分散媒の場合、pHの制御などで分散性の向上を図れるが、ナノコンポジット材料や非水系分散媒中では難しい。そこで、分散媒と親和性の高い有機分子をナノ粒子表面に化学結合させることで、ナノ粒子の表面化学特性を制御して分散性を向上させるアプローチを考えた。様々な検討の結果、粒子表面と結合しうる有機分子の共存下で水熱合成を行うことで、ナノ粒子表面に有機分子を修飾できることを見出した(図3)⁽¹²⁾。例えば硝酸セリウム水溶液や水酸化セリウム分散液を400°Cで加熱すると酸化セリウムナノ粒子が得られるが、デカン酸(C₉H₁₉COOH)などのカルボン酸を加えて同様の合成を行うと、ナノ粒子表面に存在するCe原子にデカン酸がC₉H₁₉COO⁻の形で配位するデカン酸修飾酸化セリウムナノ粒子が生成した⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。有機分子の存在様態は赤外分光分析や走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察⁽¹⁵⁾より明らかとなり、ナノ粒子表面におけるデカン酸分子の密度は熱重量分析より4~5分子/nm²であると見積もられた。結晶構造から計算したCe原子の表面密度は7.1個/nm²であり、かなり高密度の表面修飾が実現されている。このように合成したデカン酸修飾酸化セリウムナノ粒子は、いくつかの有機溶媒中に高濃度で分散する(図4)。例えばシクロヘキサン中には23 vol%程度まで分散しており⁽¹⁶⁾、他にもトランスデカリン中でも高濃度分散が可能であった。

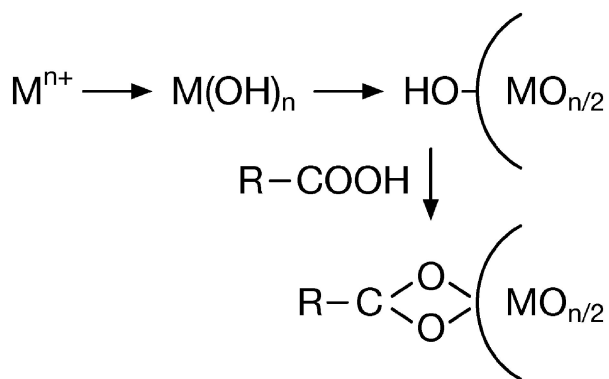


図3 表面修飾酸化ナノ粒子の合成機構例。

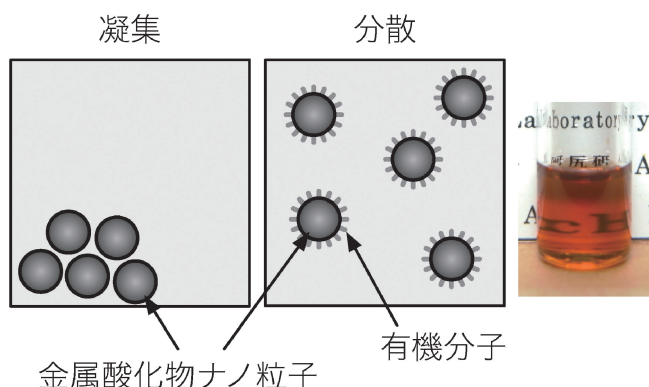


図4 表面修飾ナノ粒子の溶媒中分散。(オンラインカラー)

粒子表面と結合しうる有機分子の存在下で水熱合成を行い、生成するナノ粒子に有機分子を結合させるアプローチは他の金属酸化物でも有効であり、ZnO⁽¹⁷⁾、Fe₃O₄⁽¹²⁾⁽¹⁸⁾、ZrO₂⁽¹⁹⁾、HfO₂⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、CoAlO₃⁽²²⁾、ITO⁽²³⁾、YAG⁽²⁴⁾、GdVO₄⁽²⁵⁾など様々な系で有機表面修飾金属酸化物ナノ粒子を実現している。さらに、有機分子の結合が合成されたナノ粒子に影響を及ぼすことも明らかとなってきた。先の例で取り上げた酸化セリウムナノ粒子の場合、結晶構造はCaF₂構造をとるため{111}面が安定面であり(図5(a))、通常は正8面体のナノ粒子が生成される(図6(a))。一方、デカン酸の存在下で合成される表面修飾ナノ粒子は立方体の形状を有していた(図6(b))。立方体ナノ粒子を終端する{100}面はCe面とO面が交互に存在する極性面であり、熱力学的には不安定である(図5(b))。それにも関わらず{100}面が表出したナノ粒子が生成したのは、デカン酸の配位によりこの面が安定化されたため、もしくはデカン酸に修飾されることで成長速度が遅くなり{100}面が表出したためであると考えている。この{100}面は熱力学的には不安定であるため、触媒作用など化学的に活性であることを期待して様々な評価を行った。加熱処理により有機分子を除去後、触媒能に関する1つの指標である酸素吸蔵能を評価した所、不定形粒子と比べて大きい酸素吸蔵能を持つことがわかった(図7)⁽²⁶⁾。酸素吸蔵能とは、文字通りO₂を吸蔵・放出する能力であり、

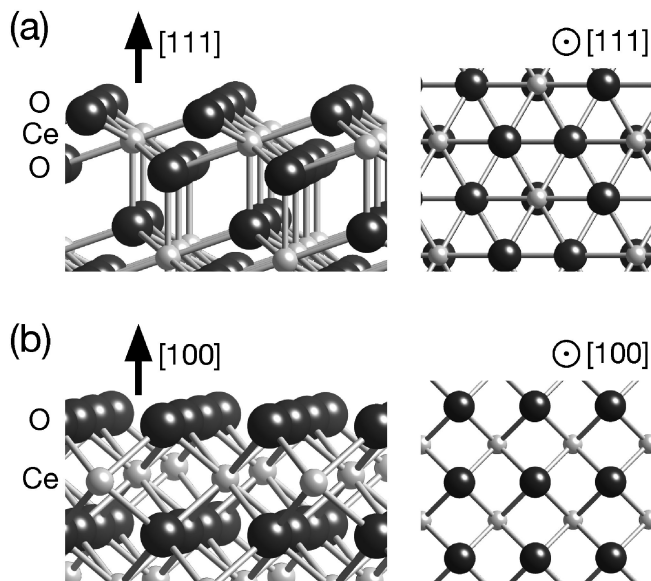


図5 CeO₂(a){111}面、(b){100}面の表面構造。

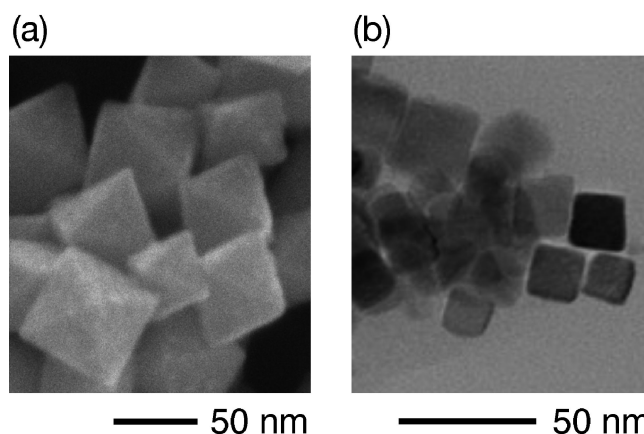


図6 カルボン酸(a)非存在下、(b)存在下で合成したCeO₂ナノ粒子。

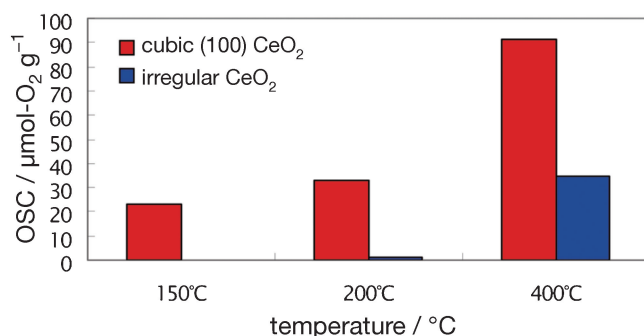
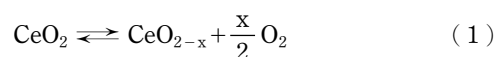


図7 立方体、不定形CeO₂の酸素吸蔵能⁽²⁶⁾。(オンラインカラー)

CeO₂の場合はCeがCe³⁺とCe⁴⁺の価数を行き来しやすいことに起因し、以下の化学反応式を伴い実現される。



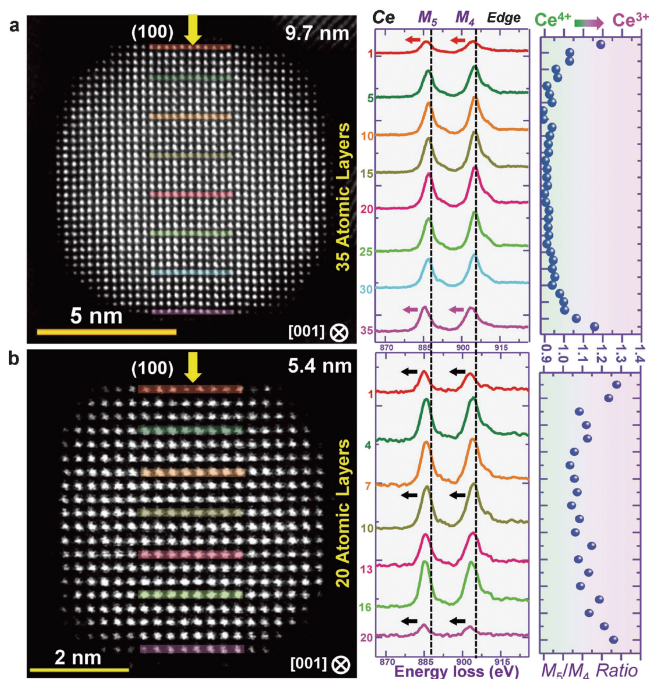


図8 (a) 9.7 nm, (b) 5.4 nm の CeO₂ ナノ粒子の走査型透過電子顕微鏡像および EELS スペクトルより評価した Ce³⁺/Ce⁴⁺ 比⁽²⁷⁾.

図7に示すように{100}面を呈示した立方体 CeO₂ は大きな酸素吸蔵能を持つことが明らかとなったが、O₂ の放出は CeO₂ 内における酸素欠陥の形成および Ce³⁺ 種の生成を伴う。そこでナノ粒子内部における Ce³⁺ の分布を評価するため STEM を用い電子エネルギー損失分光 (EELS) 分析を行った。ナノ粒子内部の各位置における EELS スペクトルより Ce³⁺/Ce⁴⁺ 比を評価した所、7.3 nm 以上の立方体粒子では表面近傍に Ce³⁺ が偏在する一方、6.1 nm 以下の立方体粒子ではナノ粒子内部にも表面同様に Ce³⁺ が存在していることが明らかとなった(図8)⁽²⁷⁾。この結果は、ナノ粒子の表面近傍に Ce³⁺ と酸素欠陥が形成しやすいこと、ナノ粒子のサイズが小さくなるとそれらが結晶全体で形成されることを示している。酸素吸蔵反応は Ce³⁺ と Ce⁴⁺ の行き来であり、顕微鏡測定下の Ce³⁺ の分布と酸素吸蔵能の大きさ、速さとの関係、さらには{111}など他の面方位での状況は不明であるが、さらに詳細な検討を行っていきたい。

3. 合成プロセスの制御

以上に紹介した金属酸化物ナノ粒子の合成と表面修飾は、オートクレーブに代表される回分式反応器で行なったものである。筆者らはこれに加えて、流通式合成装置を用いたナノ粒子の合成も行っている。化学工業で用いる装置には槽型反応器と管型反応器という代表的な形状が存在するが、回分式反応器は槽型反応器に、流通式合成装置は管型反応器に類する装置である。流通式合成装置の概要を図9に示す。この装置では高圧ポンプで送液された水をヒータにより数百℃程度

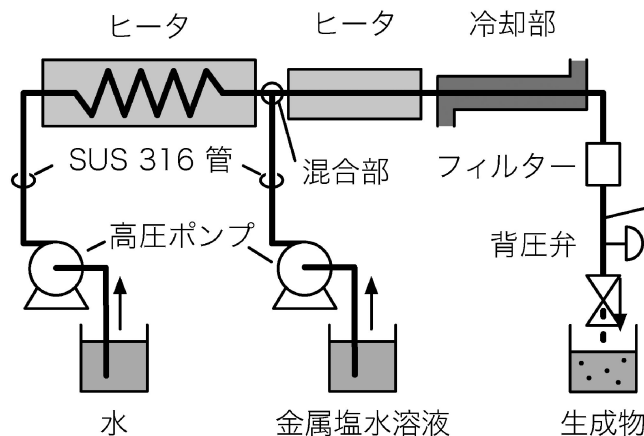


図9 流通式水熱合成装置。

まで加熱し、別の高圧ポンプを用いて送液された原料水溶液と管内で混合することで原料水溶液を加熱する。混合された原料水溶液は均熱帯を通過後に冷却され、系全体の圧力を調整する背圧弁より排出される。筆者が用いる流通式合成装置では外径 1/8 inch の SUS316 管を反応管としている。この装置では混合部から冷却部までの滞在時間が反応温度に相当し、数秒～数十秒という水熱合成としては極めて短い時間で合成を可能にしている。この流通式合成装置を用いる1つの理由は、大量合成である。同様の機構を持ちポンプ・ヒータをスケールアップした装置には、10 ton/year の合成量を実現したものもある。さらに筆者らは、流通式合成装置のメリットが合成量のみならず、制御性良くナノ粒子を合成できることにありと考え、様々な新規材料合成に取り組んできた。以下に例を紹介する。

(1) 混合状態の理解による合成条件の設定

上述のように、流通式水熱合成装置では原料水溶液を加熱された水と混合することで反応を進行させるが、生成する粒子のサイズやその分布が混合部の形状や重力の向き、混合の仕方で異なることが知られていた⁽²⁸⁾。混合前の流体は室温および数百℃の水であり、例えば400℃、25 MPa の水の密度はおよそ0.2 g/cm³程度と、室温の水と大きく異なる。これらが管内で混合するため、重力の方向や混合部の形状が混合状態、そして水熱合成反応に影響を与えることは容易に予想されるが、どのように混合されるかは不明であった。透明な流路を用いた観察や計算機シミュレーションも可能だが、前者は400℃、300気圧などという条件に耐える材料がないという問題が、後者は水の臨界点では比熱が尖点を持ち微分を定義することができず、臨界点近傍でも比熱の温度依存性が十分尖っていることから、計算はできてはいても実験で妥当性を示さなくてはならないという問題があった。そこで筆者らは、中性子ラジオグラフィを用いた流通式水熱合成装置における混合状態の観察に取り組んだ⁽²⁹⁾。

中性子ラジオグラフィとは、内部を可視化したい物体に中性子線を照射し、透過率の2次元分布を得るものであ

る。中性子線は Gd, B, H など良く減衰される一方, Fe, Cr, Ni は透過しやすい。具体的には, 熱中性子線に対し 1 mm の常温常圧の水と 3 mm の SUS316 が同程度の減衰能を持つ。従って, 筆者らが用いている SUS316 製の T 字型混合部の内部流路における水分子の密度分布を明らかにできると考える。同じ圧力下において室温の水と 400°C の水の密度が大きく異なることは既に述べた通りであり, この密度差を観察するために筆者らは流通式水熱合成装置を京都大学原子炉実験所(現 複合原子力科学研究所)に持ち込み, 中性子ラジオグラフィ測定を行った(図10)。観察では原料水溶液に代わり純水を流し, 温度が異なる水の混合過程を可視化した。その例を図11に示す。このように内径 2.3 mm の T 字型流路において密度の高い室温水と密度の低い高温水が混合している様子を観察することに成功した。管内の流速を考慮すると, 0.1 s という極めて短い時間内に混合・加熱が完了していることがわかる。これより, 流通式合成装置が合成時間の精密な制御, 反応速度定数の評価などに適した装置であることを確認できる。さらに筆者らは, 超臨界水と室温水を流しつつ混合部を回転できる装置を製作し, 中性子線 CT 観察を行なった⁽³⁰⁾。その結果, 上から高温水を流した時と横

から高温水を流した時で混合状態が大きく異なる様子も明らかとなった。同様の混合様式で酸化セリウムナノ粒子を合成すると, 横から高温水を流した時の方が, 上から流した時と比べ粒径分布が広いことがわかった(図12)。そこで, 観察した水密度分布を再現するように流体シミュレーションを行い混合部近傍の流れに注目すると, 横から供給された高温水の密度が低いため, 混合部から上方に流れて渦を形成することが明らかとなった^{(31),(32)}。この渦の形成により原料の滞在時間分布が生じて広い粒径分布に至ったと考えている。このように混合部における水の温度分布を可視化することで, 混合状態の評価および均一なナノ粒子を合成するための指針を確認できた。

(2) 異種元素の高濃度ドーピング

中性子ラジオグラフィより, 流通式水熱合成装置では原料水溶液の昇温がおおよそ 0.1 s 程度で完了することが明らかとなった。一方, オートクレーブなどを用いて外部から熱伝導により加熱する場合, 昇温には 4~5 分程度を要する。この昇温速度の大きな違いにより, オートクレーブでは合成できない物質でも流通式水熱合成装置を用いて合成できる可能性があり, 一例として, 酸化物への異種元素ドーピングを挙げたい。

CeO₂ が高い酸素吸蔵能を持つことは既に述べたが, 遷移金属など異種元素のドーピングで酸素吸蔵能が増加することが報告されている。そこで Cr をドーピングした CeO₂ の合成を試みた⁽³³⁾。モル比が 9 : 1 の Ce(OH)₄, Cr(OH)₃ を原料とし, 立方体の CeO₂ を合成するためデカン酸を共存させた条件下で回分式装置を用いて 400°C で合成すると, Cr を 4 mol% 程度含む CeO₂ ナノ粒子が合成された。しかし, モル比が 7 : 3 の原料を用いても CeO₂ 中の Cr 濃度は 6 mol% と, ほぼ同じであった。その原因を探るため 400°C への昇温途中でオートクレーブを冷却して反応溶液中の Ce, Cr 濃度を評価すると, まず Cr 濃度が減り始め, 続いてこれより高い温度で Ce 濃度が減少することが明らかとなった。つまり Cr イオンの反応温度が低く先に固体を形成するため, CeO₂ へのドーピングが進まないことが明らかとなった。反応時間

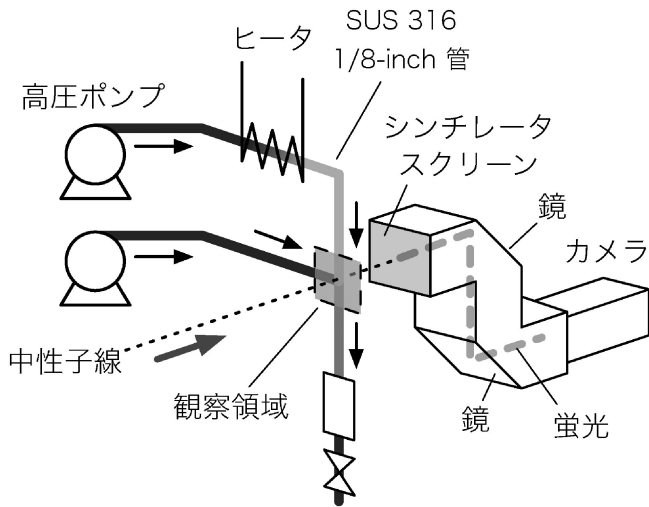


図10 中性子ラジオグラフィ測定の模式図。

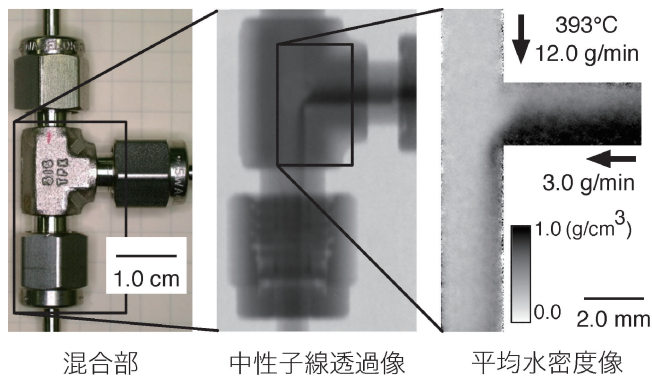


図11 混合部の中性子ラジオグラフィ測定の結果。(オンラインカラー)

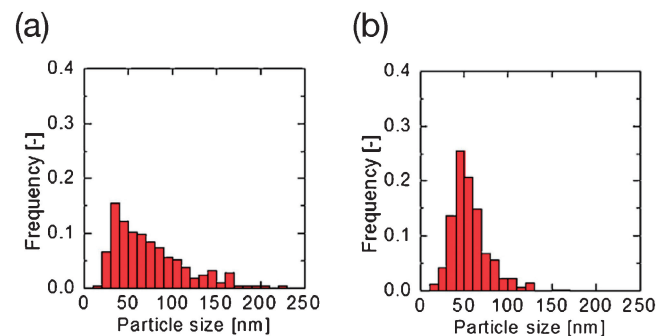


図12 (a)横から, (b)上から超臨界水を供給して合成した CeO₂ ナノ粒子のサイズ分布⁽³²⁾。(オンラインカラー)

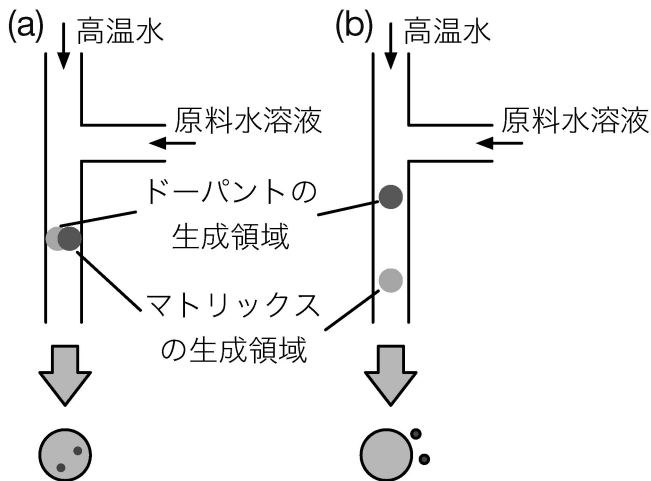
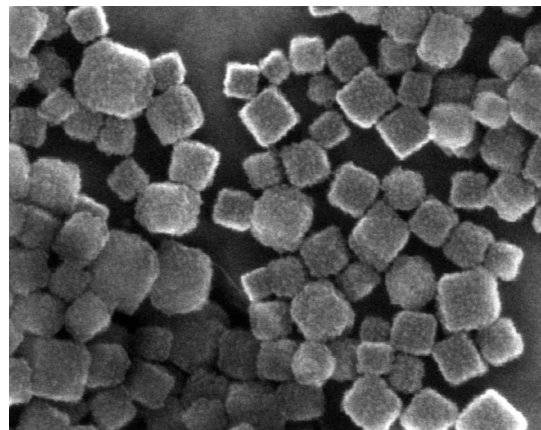


図13 マトリックスとドーパントの生成する領域が(a) 同じ、(b)異なる場合の生成物予想。



— 50 nm

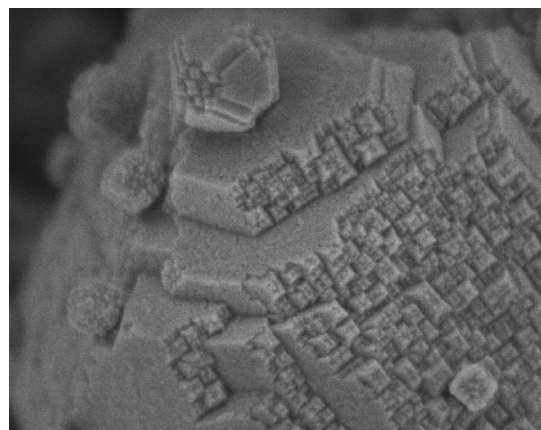
図14 アジピン酸存在下で合成した CeO₂ 集積構造⁽³⁴⁾。

を十分に長くすれば、溶解・再析出を経て平衡組成に近づくことも期待できるが、上述した特徴をもつ流通式水熱合成装置を用い、プロセスによる解決を試みた。流通式水熱合成装置を用いた典型的な合成条件では、0.1 s 以下という極めて短い時間で原料水溶液が反応温度まで昇温されるため、Ce, Cr イオンから固体が生成される反応時間、つまり反応管内での固体生成位置がかなり近くなる(図13(a))。これに対し、仮に原料水溶液が徐々に加熱され、さらに Ce, Cr イオンの反応温度が大きく異なる場合、これらのイオンから固体が生成される位置は異なり、生成物として2種の酸化物の混合物が予想される(図13(b))。この考察より、急速加熱などにより固体が生成させるタイミングを合わせることが Cr イオンの高ドーピングに対する1つの解であると考えられる。実際にモル比が9:1の Ce(NO₃)₃, Cr(NO₃)₃ を原料として急速加熱が実現できる条件で実験を行うと、Cr が9 mol%程度ドーピングされた CeO₂ が生成した。さらに、モル比が7:3の原料を用いたところ、23 mol%まで Cr が添加された CeO₂ ナノ粒子を合成することに成功した。このように合成された Cr ドープ CeO₂ ナノ粒子は高い酸素吸蔵能を示すことも明らかとなった⁽³³⁾。

(3) 複合化ナノ構造の合成

このように合成場を精密に制御できる手段として流通式水熱合成装置を活用することで、従来は得られなかった物質の合成やメカニズムの解明が可能となった。本項では別の例を紹介したい。

先に示したように、酸化物ナノ粒子の表面と結合しうる官能基を持つ有機分子の存在下で水熱合成を行うと、有機分子が表面に結合した金属酸化物ナノ粒子が合成された。では、両端に官能基を持つ有機分子を用いると、どのような生成物が得られるであろうか。この疑問のもと、流通式水熱合成装置を用いジカルボン酸の1つであるアジピン酸(HOCO-



— 100 nm

図15 成長した CeO₂ 集積構造⁽³⁵⁾。

(CH₂)₄-COOH)の共存下で酸化セリウムナノ粒子の合成を行なった⁽³⁴⁾。その結果、図14に示すように表面に凹凸構造を持つ立方体に近いナノ粒子が得られた。既に述べたように、CeO₂ ナノ粒子は正8面体の形状を好み、デカン酸などカルボン酸の共存下で合成すると立方体ナノ粒子となる。アジピン酸共存下で合成した粒子の場合も同様の理由で立方体に近い形状を持つと考えたが、表面の凹凸構造も含め形状を詳細に評価するため透過電子顕微鏡を用いて観察した所、正8面体のナノ粒子が向きを揃えて集合し、立方体のナノ粒子を形成していた。さらに高分解能の走査電子顕微鏡を用い、大きく成長した生成物の表面構造を観察すると、正8面体が辺を共有する形で配列している様子が明らかとなった(図15)⁽³⁵⁾。この生成物が形成される理由として、両端にカルボキシル基を持つアジピン酸が接着剤の役割を果たしてナノ粒子同士を結合し、配列させた可能性が挙げられる。そこで、アジピン酸に加え、アミノ酸の1つであり分子内に2つのCOOH基を持つグルタミン酸を共存分子として使い、数秒の単位で合成時間を変えつつ合成を行った。走査電子顕微鏡を用いて生成物の構造を観察すると、図16に示すように40

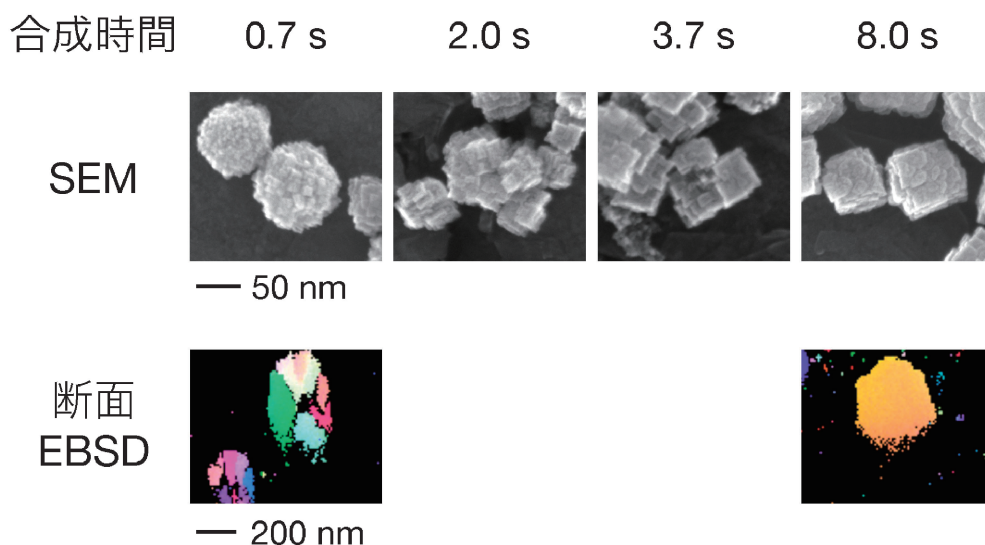


図16 グルタミン酸存在下で合成した CeO_2 の走査電子顕微鏡像および断面の EBSD 像⁽³⁶⁾.

～100 nm 程度の集積構造が得られること、合成時間の経過に伴い球状から立方体状に変化することが明らかとなった。その内部構造を明らかにするため Ar イオンビームを用いて上記集積構造よりやや大きい生成物の断面を加工し、電子線後方散乱回折法 (EBSD) による結晶方位解析を行った所、合成時間 0.7 s では断面に複数の結晶方位ドメインが存在していたが、合成時間が 8.0 s になると断面の全領域が同じ結晶方位を共有していた。この結果は、合成時間が短い段階ではナノ粒子がドメインごとに方位を揃えて集積しているのに対し、合成時間が長くなると単結晶体のようにナノ粒子の方位が集積構造全体において揃ったことを示している⁽³⁶⁾。この過程は数秒という時定数で生じており、流通式水熱合成装置を用いることではじめて明らかにすることができたと考えている。今後、原子配列が揃う過程、つまり結晶化過程との類似点・相違点を明らかにするとともに、他のコロイド結晶と速度過程の比較を進めていきたい。

4. おわりに

本稿では、金属酸化物ナノ粒子の水熱合成と、その表面への有機分子修飾に関して筆者らの研究を中心に紹介した。既に述べたように金属酸化物は多岐にわたる機能を持っており、そのナノ粒子を合成して様々なマトリックスと複合化することで、従来は存在しなかった材料を実現して一層広い応用を開拓できると考える。また、その実現のため有機分子修飾を開発し、形状・物性の制御など酸化物ナノ粒子の新しい物性を引き出しうることを明らかにした。そのような材料を制御性良く合成する材料合成プロセスの開発・解明を通じて、これまでに無かった材料合成への道を開くことができると考えている。

酸化セリウムナノ粒子の STEM 像, EELS スペクトルは,

陝西科技大学 郝曉東君, 東北大学材料科学高等研究所 陳春林先生, 井上和俊先生, 東京大学・日本電子産学連携室 斎藤光浩先生, 東京大学総合研究機構 幾原雄一先生との共同研究で観察・測定されたものです。

文 献

- (1) C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas and P. P. Edwards: *Chem. Soc. Rev.*, **29**(2000), 27–35.
- (2) W. J. Stark, P. R. Stoessel, W. Wohlleben and A. Hafner: *Chem. Soc. Rev.*, **44**(2015), 5793–5805.
- (3) B. L. Cusing, V. L. Kolesnichenko and C. J. O'Connor: *Chem. Rev.*, **104**(2004), 3893–3946.
- (4) R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston: *Chem. Rev.*, **108**(2008), 845–910.
- (5) A. Rabenau: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**(1985), 1026–1040.
- (6) 高見誠一, 南 公隆, 北條大介, 有田稔彦, 阿尻雅文: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **52**(2009), 550–556.
- (7) T. Adschiri, Y.-W. Lee, M. Goto and S. Takami: *Green Chem.*, **13**(2011), 1380–1390.
- (8) G. Seong, S. Takami, T. Arita, K. Minami, D. Hojo, A. R. Yavari and T. Adschiri: *J. Supercrit. Fluids*, **60**(2011), 113–120.
- (9) Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones and J. Dobson: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**(2003), R167–R181.
- (10) A. Okada and A. Usuki: *Macromol. Mater. Eng.*, **291**(2006), 1449–1476.
- (11) 高見誠一, 相田 努, 佐藤 優, 鈴木 明, 成基 明, 青木 宣明, 北條大介, 阿尻雅文: *化学工学*, **80**(2016), 164–167.
- (12) S. Takami, T. Sato, T. Mousavand, S. Ohara, M. Umetsu and T. Adschiri: *Mater. Lett.*, **61**(2007), 4769–4772.
- (13) J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama and T. Adschiri: *Adv. Mater.*, **19**(2007), 203–206.
- (14) M. Taguchi, N. Yamamoto, D. Hojo, S. Takami, T. Adschiri, T. Funazukuri and T. Naka: *RSC Adv.*, **4**(2014), 49605–49613.
- (15) X. Hao, C. Chen, M. Saito, D. Yin, K. Inoue, S. Takami, T. Adschiri and Y. Ikuhara: *Small*, **14**(2018), 1801093.
- (16) M. Z. Hossain, D. Hojo, A. Yoko, G. Seong, N. Aoki, T. Tomoai, S. Takami and T. Adschiri: *Colloids Surf. A*, **583**

