

# ハイブリッドナノ粒子プロセス研究分野

プロセスシステム工学研究部門 村松研究室

IMRAM

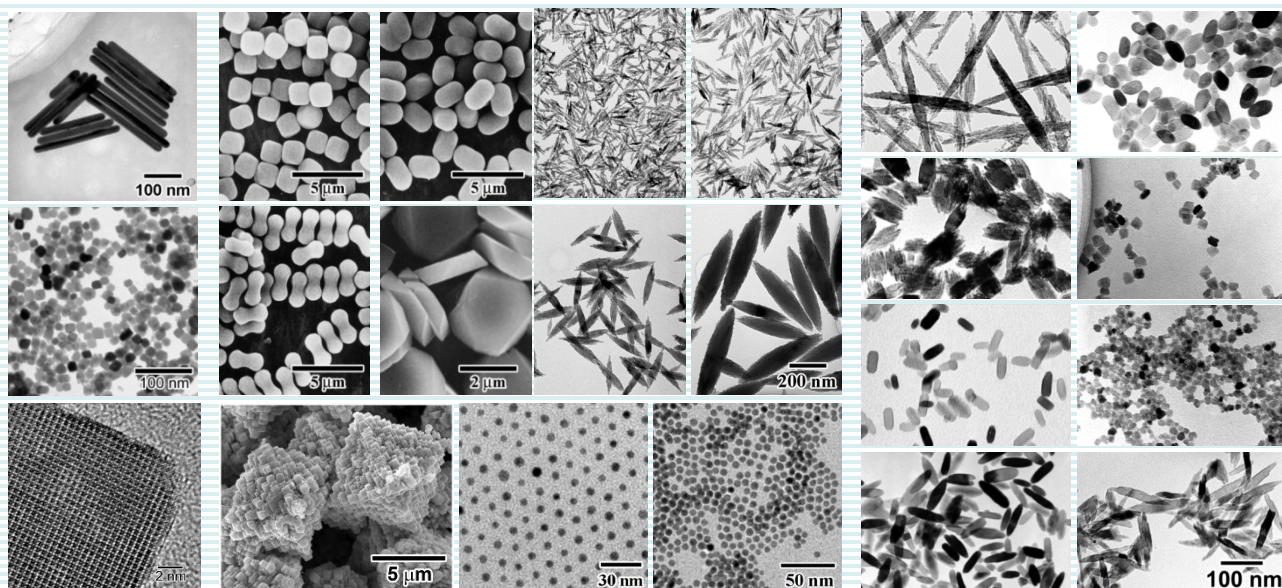
教授：村松 淳司, 助教：大須賀 遼太  
(連絡先 Tel: 022-217-5163 / E-mail: mura@tohoku.ac.jp)



## 研究室構成(2022年1月現在)

スタッフ 教員2名 秘書1名 技術補佐員3名

学生 D3 1名 D2 1名 M2 4名 M1 3名 B4 2名



“ナノ粒子” “ハイブリッド材料” をキーワードとして、  
シングルナノ粒子の新規合成法の開発とその応用について研究を行っています

“ゲル-ソル法”による単分散無機ナノ粒子の合成

ゲル-ソル法: 金属水酸化物ゲルを出発物質とした超微粒子・ナノ粒子作製技術

例: 形状異方性を有する単分散 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子合成時のマクロ状態変化

100 °C 24 h → 140 °C → 水熱合成用オートクレーブ

- ・Ti(OPr)<sub>4</sub>
- ・錯形成剤 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>)
- ・形態制御剤 (Amine, Amino Acid)
- ・pH 制御剤

Ti(OH)<sub>4</sub> の水素結合ネットワーク形成によるゲルの形成

単分散微粒子生成によるソルの形成

T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, 259, 53 (2003).  
K. Kanie and T. Sugimoto, *Chem. Commun.*, 2004, 1584.

“ゲル-ソル法”によるサイズ・形態制御 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成

形態制御

none Init pH: 10.5	Glycine Init pH: 10.5	Succinic Acid Init pH: 10.5	Gluconic Acid Init pH: 9.5
ED Init pH: 10.5	4-Aminobutylic Acid Init pH: 11.5	Oleic Acid Init pH: 11.5	Oleic Acid Init pH: 9.9

サイズ制御

Seeds: 0 mol% ED: 0.20 M	Seeds: 0.83 mol% ED: 0.80 M
Seeds: 2.5 mol% ED: 0.80 M	Seeds: 2.5 mol% ED: 1.0 M
Seeds: 5.0 mol% ED: 1.0 M	Seeds: 6.7 mol% ED: 1.0 M

ED: Ethylenediamine

アミンによる形態制御機構の模式図

SrTiO<sub>3</sub> ペロブスカイトナノ粒子のサイズ・形態制御液相合成

H<sub>2</sub>O/solvent = 43/57 (v/v)

H<sub>2</sub>O/EG = 59/41 (v/v)

MTiO<sub>3</sub> (M = Ba, Ca, Sr) ナノ粒子の液相サイズ・形態制御合成と光触媒活性評価

T. Kimijima, K. Kanie, M. Nakaya, A. Muramatsu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 462-467 (2014).  
*Materials Transactions*, 55, 147-153 (2014); *CrystEngComm*, 16, 5591-5597 (2014).

高性能非鉛圧電セラミックス開発: Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 代替

ニオブ酸ナトリウムカリウム (NKN) 超微粒子の水熱合成

単分散正八面体型 NKN 微粒子の FE-SEM 像

Octahedral-Shape with a Hierarchical Structure

超微粒子

セラミックス

プリンタヘッド

超音波モーター

Na および K イオンは粒子内部に均一に分布

KN テトラゴonal相に Na イオンが均一ドープされた構造

K. Kanie, et al, *Materials Transactions*, 48, 2174 (2007);  
*Materials Transactions*, 52, 1396 (2011); *Mater. Trans.*, 52, 2119 (2011); *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, 09ND09-1 (2011).

ソルボサーマル法による形態制御 ITO ナノ粒子の一段階合成

ITO 電極作製法

スパッタ法

利点: 透明性・低抵抗値 (10<sup>-6</sup>~10<sup>-4</sup> Ω cm)

問題点: 低い ITO 使用効率 (10 %程度)

インク塗布法

利点: 優れた使用効率 (100 %)

問題点: 低い導電性 (10<sup>-1</sup> ~ 10<sup>0</sup> Ω cm)

従来 ITO

単結晶性 ITO ナノ粒子

圧粉体抵抗: 5 x 10<sup>-2</sup> Ω cm を達成

単結晶性 ITO ナノ粒子の HR-TEM, FT 像

ゲル前駆体を活用した単分散高結晶性 ITO ナノ粒子ソルボサーマル合成

反応前溶液

黄色ゲル状前駆体

反応後 ITO 懸濁液

Chem. Lett., 37, 1278 (2008); *Mater. Trans.*, 50, 2808 (2009);  
*J. Mater. Chem.*, 20, 8153 (2010); *Chem. Lett.*, 42, 738 (2013). 単分散高結晶性 ITO ナノ粒子

メカノケミカル法を利用したヘテロ原子導入ゼオライトの合成

Synthesis of [Fe]-MWW zeolite by mechanochemical method

Amorphous Si-Fe composite oxide

Hydrothermal treatment

[Fe]-MWW

SiO<sub>2</sub>

α-FeOOH

Mechanochemical reaction

メカノケミカル法を用いることで様々な金属含有ゼオライトを合成可能

Sci. Technol. Adv. Mater., 19, 545-553 (2018); *Mol. Catal.*, 478, 110579 (2019); *CrystEngComm*, 22, 7556-7564 (2020);  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, 60, 10101-10111 (2021); *J. Jpn. Petrol. Inst.*, Accepted, (2022).

放射光計測を利用した触媒材料の局所構造解析

XAFSスペクトル (Fe-K)

Pre-edge

[Fe]-MWW<sub>mc</sub>(50)

[Fe]-MWW<sub>mc</sub>(100)

[Si, Fe]-Pre(30)\_24 h

α-FeOOH

7080 7120 7160 7200 7240 Energy [eV]

Fe近傍の動径分布関数

Fe-O

Fe-Fe<sup>II</sup>

[Fe]-MWW<sub>mc</sub>(50)

[Fe]-MWW<sub>mc</sub>(100)

[Si, Fe]-Pre(30)\_24 h

α-FeOOH

Intensity [a.u.]

Radial distance [Å]

✓ 24 h ボールミルを施した試料と [Fe]-MWW<sub>mc</sub> のスペクトル形状が類似している

XAFS測定によりゼオライト中の金属種別の局所構造を解析

*J. Jpn. Petrol. Inst.*, Accepted, (2022).

ヘテロ原子導入ゼオライト触媒によるメタン酸化カップリング

メカノケミカル (MC) 法による Ce 含有ゼオライトの合成と Pd 金属担持による触媒応用

SiO<sub>2</sub> + CeO<sub>2</sub>/nH<sub>2</sub>O

Mechanochemical reaction

Hydrothermal treatment

Mechanochemical method

Ce-MFI<sub>mc</sub>

SiO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> + Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Hydrothermal treatment

Conventional one-pot method

Ce-MFI<sub>cc</sub>

Siilcalite-1 + Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Impregnation

Ce-MFI<sub>cc</sub>-1

Ce L<sub>2,3</sub>-edge EXAFS

Distance [Å]

Ethane yield [%]

3 wt% Pd/Ce-MFI<sub>mc</sub>

Temp. /°C

HAADF

Si

Ce

O

Si

50 nm

Pd/Ce-MFIは低温領域において特異的なOCM活性を示す