

【研究活動報告】 ハイブリッドナノ粒子研究部 (2004. 1~2004. 12)

(兼) 電子機能制御研究分野

教授：村松淳司

助手：山本勝俊，高橋英志，蟹江澄志

P. D.：君島堅一

研究留学生：Jhon Cuya, Bamber Davasuren, Salomon Eduardo Borjas Garcia

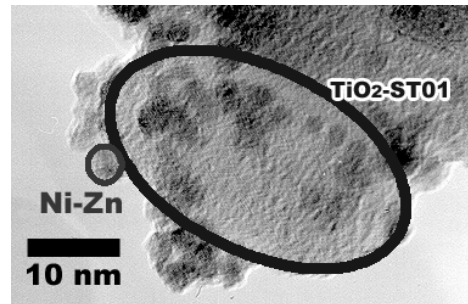
大学院生：Sarantuya Myagmarjav, 砂川洋二, 柿本一利, 吉永勝己,

学部学生：小西範和, 酒井 洋, 飯塚展誉, 小野寺麻衣子, 竹内 瞬

本研究分野ではナノハイブリッド素材の創製について研究活動を行っている。2004年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 液相還元選択析出法によるNi-Zn/TiO₂ナノコンポジット粒子の合成

液相還元法によって調製した金属ナノ粒子触媒はその高い表面活性のために反応中凝集，凝結して失活することが多いが，適当な担体に担持することによって防止できる。本研究では，アモルファスNi-Znナノ粒子をアナタースチタニアナノ粒子上に，選択的に還元析出させる新しい触媒調製法を開発した。Niナノ粒子のサイズはZn添加量の増加とともに小さくなり，等モルのときに1~2 nmまでに至った。このナノ粒子はチタニア上できわめて安定であり，Niとして初めて安定なシングルナノ粒子が合成できたものと考えられる。



また，その成長機構は，液相中での粒子生成ではなくチタニア表面に吸着したNi錯体が還元を受け（核生成），そこが成長中心となって溶液中のNiが次々と当該サイトで還元を受け，Niが成長するものと解析された。ZnはこのNi成長には影響しないが，ごく近傍のNi同士の相互作用を弱め，成長中の凝集を防止しているものと推察される。

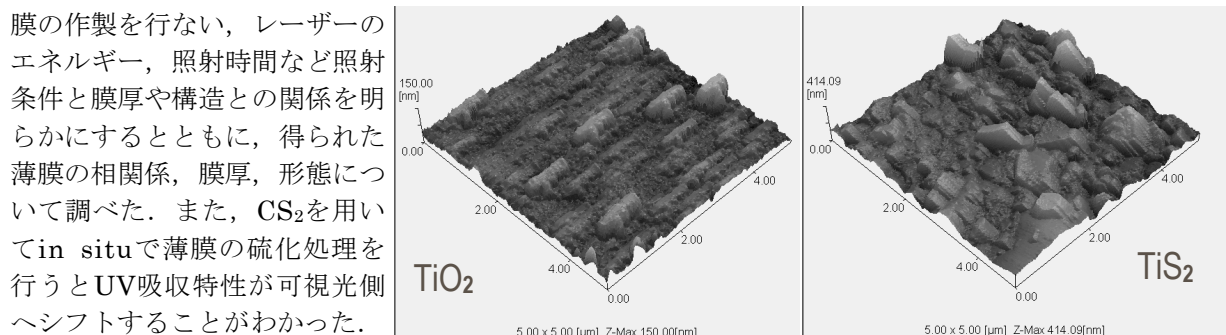
2. 液相還元選択析出法Ni-Zn/YSZナノコンポジット粒子の固体燃料電池燃料極への応用

液相還元選択析出法で得た複合粒子の固体燃料電池燃料極への応用研究をスタートさせた。YSZにNi系ナノ粒子を担持させ，NiOと混合させて焼結し，それを燃料極にして電極特性を測った。

NiOとYSZの表面電位に着目した新しい混合条件についての検討も行った。

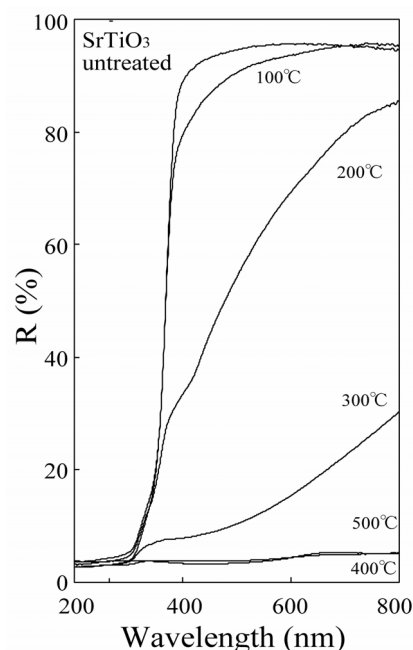
3. 遷移金属化合物薄膜の局所構造制御と機能評価

遷移金属化合物の薄膜を種々の方法を用いて形態および組成を精密に制御して作製するとともに，薄膜の機能評価を行った。Nd:YAGパルスレーザーを用いるアブレーション法によるチタン酸化物薄膜の作製を行ない，レーザーのエネルギー，照射時間など照射条件と膜厚や構造との関係を明らかにするとともに，得られた薄膜の相関係，膜厚，形態について調べた。また，CS₂を用いてin situで薄膜の硫化処理を行うとUV吸収特性が可視光側へシフトすることがわかった。



4. 複合酸化物の部分硫化と光触媒への応用

TiO₂の他, SrTiO₃, BaTiO₃, BaZrO₃等の複合酸化物についても石英製のTG装置によりCS₂+N₂雰囲気中での硫化特性を解明した. TiO₂と同様粒子の微粒化と表面水酸基の存在により硫化反応速度が早くなることが分かった. また, 部分硫化条件を詳細に検討し得た硫化条件で硫化した複合酸化物粒子のUV-visスペクトルは明らかに可視光側にシフトしていることをしめし, 光触媒に極めて有効であることが示唆された. またこれまで全く報告例のないBaZrO₃の部分硫化物が高い可視光吸収能を示し, 全く新しい光触媒が得られたことがわかった.

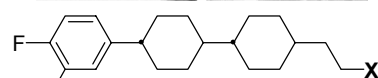
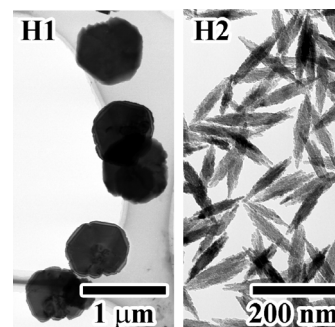


5. 構造指向剤の複合化による新規ゼオライト合成

近年, 高機能触媒や高性能吸着剤への応用を狙った新規構造ゼオライトの合成研究が盛んになされている. しかし, それらの研究では複雑な構造を持つ有機化合物が構造指向剤 (structure-directing agent, SDA) として用いられることが多く, 製造コストが高くなるため, 工業的な利用には不利である. そこで本研究では, 容易に入手あるいは合成が可能で, 比較的安価な有機化合物2種を複合してSDAとして用いることによりゼオライト合成を行い, 得られた物質に対してキャラクター化を行った. その結果, 2種のSDAを複合化して用いた場合, これら両生成物の物理混合物ではなく, 新たな相が得られることがわかった.

6. 異方性単分散酸化鉄微粒子の有機無機ハイブリッド液晶化

“ゲルゾル法”により得られる異方性単分散 α -Fe₂O₃粒子に着目し, 吸着部位を有する有機液晶とハイブリッド化することで, あらたな有機無機ハイブリッド液晶を調製した. 有機液晶としては □-Fe₂O₃ 表面に高い吸着性を示すと期待されるリン酸基あるいはカルボキシル基を有する液晶分子を合成したところ, 偏光顕微鏡観察の結果, スピンドル状の単分散 α -Fe₂O₃微粒子との重量比 1:1 混合物は, ナノレベルで均一にハイブリッド化し, サーモトロピック液晶性を示した. 一方, 六角盤状単分散 α -Fe₂O₃微粒子との混合では, 両者がマクロレベルで相分離した様子が観察された. 六角盤状とスピンドル状微粒子はそれぞれ c- 軸方向に垂直, 平行な面が発達しており, 有機液晶の α -Fe₂O₃表面への面特異的吸着が有機無機ハイブリッド液晶性の発現に重要な要素となることが明らかとなった.



L1: X = CH₂CH₂PO₃H₂: Cr 113 Col_{ho} 187 Col_{hd} 208 X 215 Iso
L2: X = CO₂H: Cr @ N @ Iso

6. 水溶液中におけるGreen Rustの酸化機構～鉄錆生成機構解明へのアプローチ

e(II)の酸化過程では, Green Rust (GR)と呼ばれる反応中間体を経由してFeOOHが生成する. 酸化の条件により, α および/もしくは γ -FeOOHが生成するが, その機構は, 十分に明らかにされていない. これらは, 酸化鉄微粒子の合成や鉄の腐蝕制御等の観点から興味深い問題である. 本研究では純粋なGRを出発物質に, 水溶液系における酸素による酸化過程をXRD, 酸化還元電位 (ORP), pH測定により追跡した. 酸素分圧およびアニオン添加などの酸化条件と, 酸化速度および生成物との関係から, アニオンの影響を中心にGRの酸化機構を検討した.

その他, 本研究分野においては, 多元物質科学研究所内の各研究分野や, 金属材料研究所, 工学部, 他大学, あるいは企業の研究所などと積極的に共同研究の展開をはかっており, 多元ナノ材料研究センターに課せられた社会的要請に応えるべく, 研究を進めている.