

超臨界流体を利用した酸化物ナノ粒子の表面・構造制御

Surface/structure control for metal oxide nanoparticles using supercritical fluid process

東北大多元研 °告居 高明

Tohoku Univ. IMRAM, °Takaaki Tomai

E-mail: takaaki.tomai.e6@tohoku.ac.jp

ナノ材料は、巨大な比表面積や量子サイズ効果等に起因し、バルクには見られないユニークな性質を発現することで知られる。その特性利用を企図して、エレクトロニクス、触媒、エネルギー、医療にいたるまで様々な分野において、その応用が試みられている。ナノ材料は、高い表面エネルギーから容易に凝集し、特性劣化を生じることから、合成時、ハンドリング時に凝集しないよう、周囲の媒体とナノ材料の親和性を制御する必要がある。

超臨界流体は、温度圧力操作により、溶媒特性を大きく変化できる媒体である。超臨界流体を反応場として利用し、適切な溶媒特性に設定することで、凝集が抑制されたナノ材料の合成プロセスが実現できる。ナノシート材料の場合、プロセス反応場の制御により、積層数が少なく、活性なエッジサイトが表面に露出した構造の形成が可能となる[1]。

また、超臨界水は有機物と均一相を形成するという特徴を有するため、酸化物ナノ粒子の生成反応と表面の有機修飾反応を同一反応場で進行することができる。このようにして、有機溶媒との親和性を高めるよう表面修飾が施された酸化物ナノ粒子は、溶媒中において高濃度でも単分散性を示す[2]。さらに有機分子修飾は熱力学的に不安定な面に優先的に生じ、修飾された面の結晶成長を抑制することから、結果的に、ナノ粒子のサイズ、露出結晶面制御も可能となる。熱力学的に不安定な面、つまり活性の高い面を選択的に露出させた CeO_2 ナノ粒子は、低温でも高い活性を有する触媒として機能することが知られており、これを利用することで低温改質プロセス等が検討されている[3]。

この CeO_2 ナノ粒子の高い活性が、露出結晶面に加え、内部の結晶構造の変化にも起因することが近年の研究で明らかとなっている[4]。ナノ材料では、バルク材料と比較して表面原子の比率が高く、有機修飾による表面エネルギー変調が材料の構造、電子状態に与える影響は相対的に強くなる。5-12nm のサイズの CeO_2 ナノ粒子について EELS スペクトルから価数分布を解析したところ、 Ce^{3+} は、比較的サイズの大きい粒子では表面のみに存在していた一方で、サイズの小さい粒子では粒子内部にも分布することが分かった。第一原理計算の結果、表面エネルギーにより誘起された格子の膨張が、 CeO_2 ナノ粒子内部の化学結合状態に影響していることが明らかになった。

本講演では上記のような超臨界流体プロセスを用いたナノ材料の表面、構造制御による機能向上について概説し、作製したナノ粒子を利用した新たな化学プロセス開発についても紹介する。

[1] Y. Nakayasu et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6, 11502–11510 (2018). [2] T. Arita et al. *Chem. Lett.*, 41 1235-1237 (2012). [3] A. Yoko et al. *Chem. Eng. Process.*, 142, 107531 (2019). [4] X. Hao et al., *Small*, 14, 1802915 (2018).