

-青葉山次世代自動車のための产学官連携イノベーション
:大学発の新製品・新システムの開発-

於 青葉山キャンパス化学系大講義室 2012年8月22日



村松研究室紹介

ハイブリッドナノ粒子の創製と 機能性材料への応用

東北大学 多元物質科学研究所

教授 村松 淳司 mura@tagen.tohoku.ac.jp
准教授 蟹江 澄志 kanie@tagen.tohoku.ac.jp
助教 中谷 昌史 m-nakaya@tagen.tohoku.ac.jp

村松研究室紹介

ハイブリッドナノ粒子の創製と機能性材料への応用

サイズ・形態制御単分散無機ナノ・超微粒子合成

ナノインク塗布による省 ITO ・代替プロセス開発

高性能非鉛圧電セラミックス材料開発

酸化物ナノ粒子の精密形態制御および光触媒への応用

有機無機ハイブリッド液晶の創製

有機無機ハイブリッドデンドリマーの創製

刺激応答性人工リン脂質の合成と評価

錯体を用いた金属および合金ナノ粒子の液相合成

強磁性ナノ粒子の合成とその構造制御

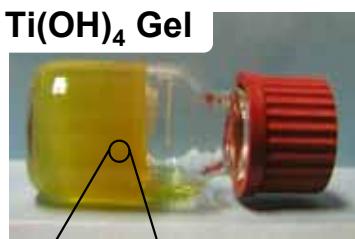
選択的オレフィン合成用ゼオライト触媒の開発

サイズ・形態制御単分散無機ナノ・超微粒子合成

○ Synthesis of Monodispersed TiO_2 Fine Particle with Different Size and Shape



$100\text{ }^\circ\text{C}$
24 h



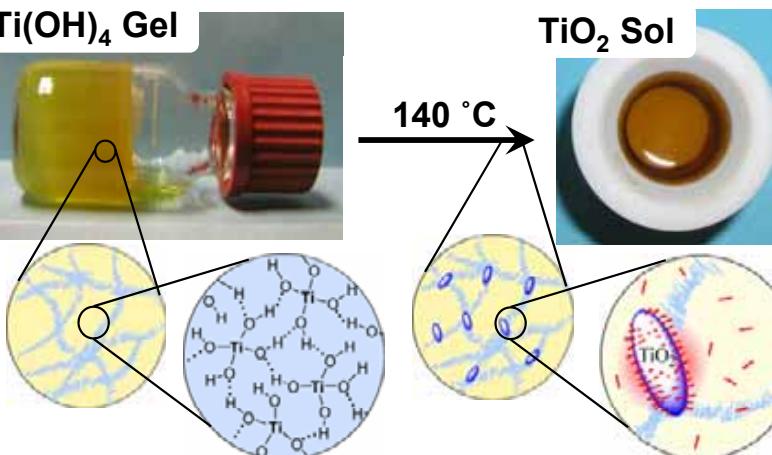
$140\text{ }^\circ\text{C}$



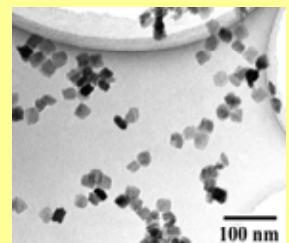
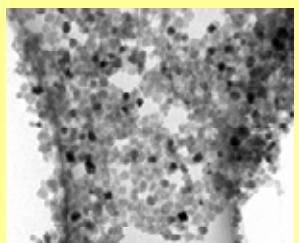
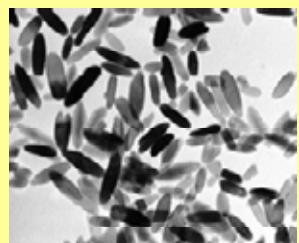
Ti⁴⁺ Solution:

$\text{Ti(O}i\text{Pr})_4/\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3 = 1/2$

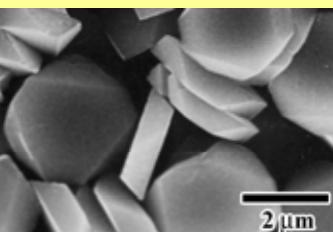
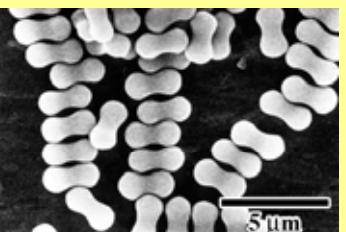
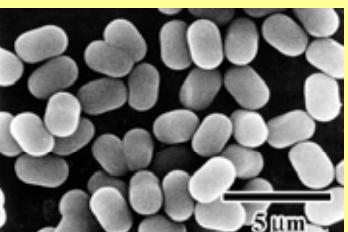
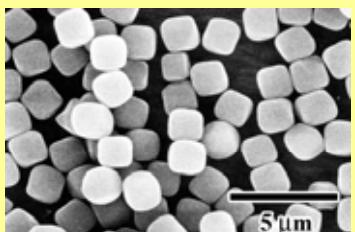
○ TEM Images of TiO_2 Fine Particle Obtained by the “Gel-Sol Method”



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



○ SEM Images of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particle Obtained by the “Gel-Sol Method”



T. Sugimoto, M. M. Khan, A. Muramatsu, H. Itoh, *J. Colloids Surf. A*, **79**, 233 (1993).

T. Sugimoto, *Chem. Eng. Technol.*, **26**, 313 (2003).

ナノインク塗布による省 ITO・代替プロセス開発

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 ($10^{-5} \sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)

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 %)

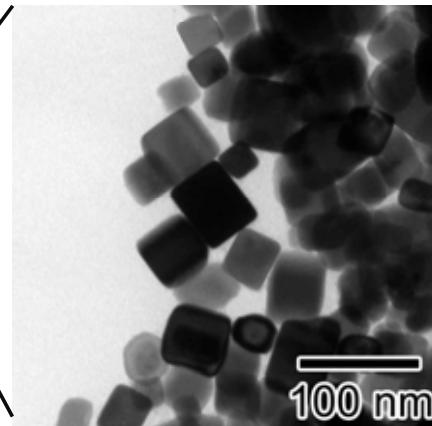
問題点：低い導電性 ($10^{-3} \sim 10^{-1} \Omega \text{ cm}$)



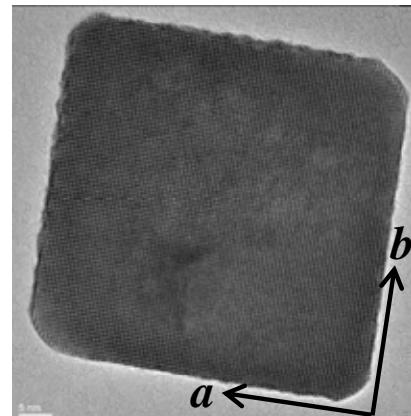
従来法 ITO 粒子



単結晶性 ITO ナノ粒子



圧粉体抵抗： $5 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ を達成

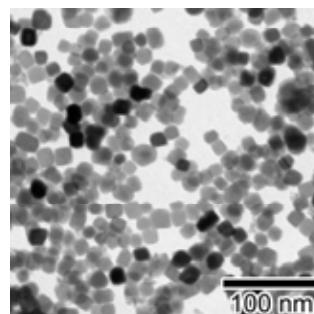
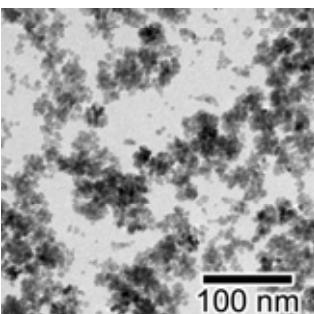
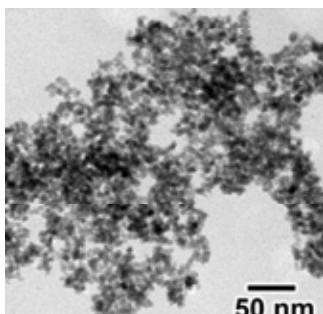


単結晶性 ITO ナノ粒子の HR-TEM, FT 像

日経産業新聞 (H21. 5. 15); 日刊工業新聞 (H21. 5. 19)

J. Mater. Chem., **20**, 8153 (2010); *Mater. Trans.*, **50**, 2808 (2009), *Chem. Lett.*, **37**, 1278 (2008).

● 透明導電性ナノ粒子の直接合成への展開



サイズ・形態制御された透明導電性ナノ粒子の TEM 像

● 透明導電性ナノ粒子インク化技術



インクジェット塗布用
ITO ナノインク

- ・ 膜厚 100 nm 以下均一塗布
- ・ 透過率 90% 以上
- ・ ヘイズ 1% 以下
- ・ 抵抗値 $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 達成

ナノインク塗布による省 ITO・代替プロセス開発

単分散高結晶性 ITO ナノ粒子のソルボサーマル合成

- ゲル状前駆体を経由した単分散 ITO ナノ粒子のソルボサーマル合成

反応前溶液



250 °C
1 h

黄色ゲル状前駆体

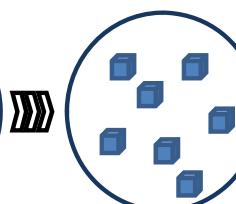
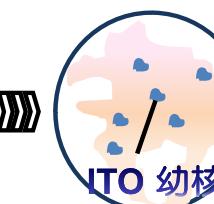
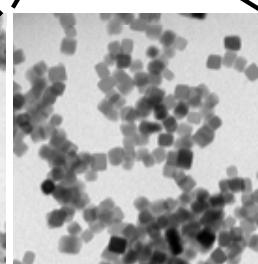
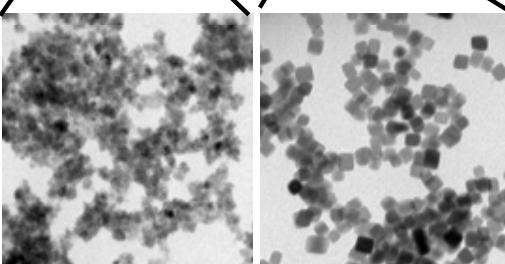
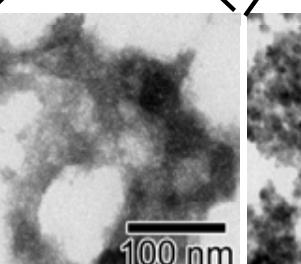
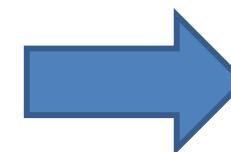


反応後 ITO 懸濁液



250 °C
95 h

スケール
アップ



ゲル前駆体を経由することで核形成と
粒子成長が明確に分離 → 単分散化の実現



ラボでの透明導電性
ナノ粒子大量合成設備
(2 L x 2 台)

0.1 kg 単位でのナノ粒子
合成をラボで実現

- 他の TCO ナノ粒子合成への展開
- 規則配列・最密充填による低抵抗化の実現にむけて

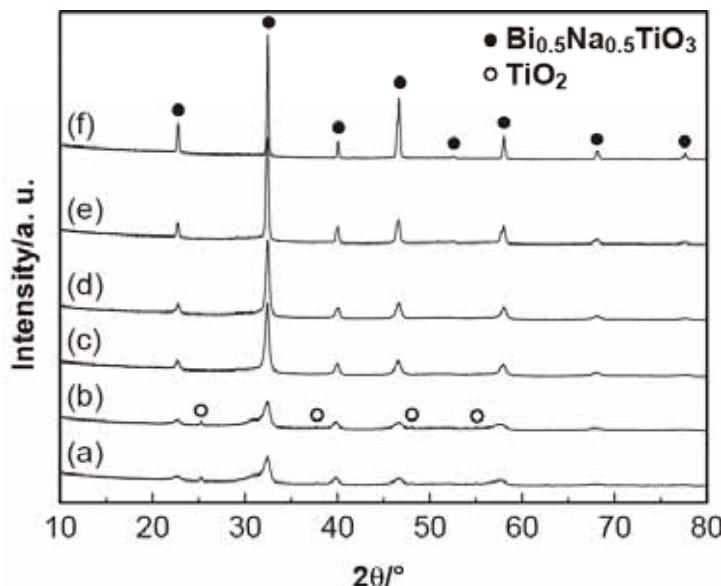
高性能非鉛圧電セラミックス材料開発 チタン酸ビスマスナトリウム・カリウム超微粒子合成

○ Synthesis of Cubic-Shaped BNT and BKT Fine Particles using TiO_2

Reaction conditions:

Ti^{4+} : TiO_2 ; Bi^{3+} : $\text{Bi}(\text{OH})_3$; Na^+ : NaOH
 $\text{Ti}^{4+}, \text{Bi}^{3+} = 0.25 \text{ M}$; $\text{Na}^+ = 2.0 \text{ M}$ in H_2O
250 °C, 3 h

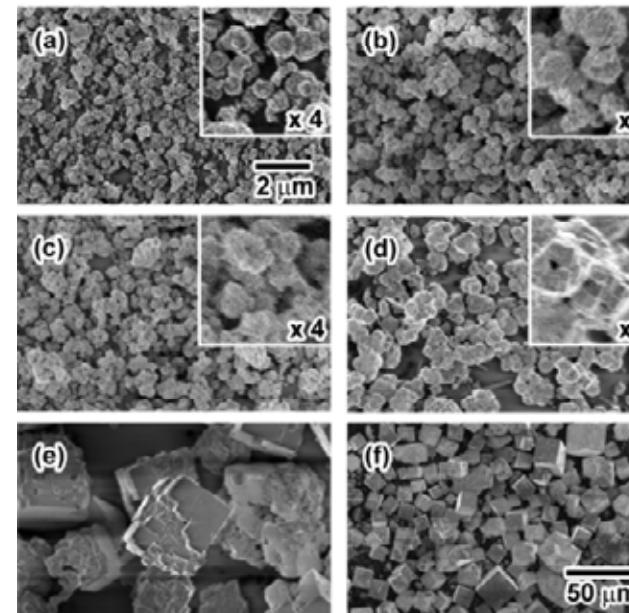
○ XRD Profiles of BNT Particles by Changing NaOH Concentration



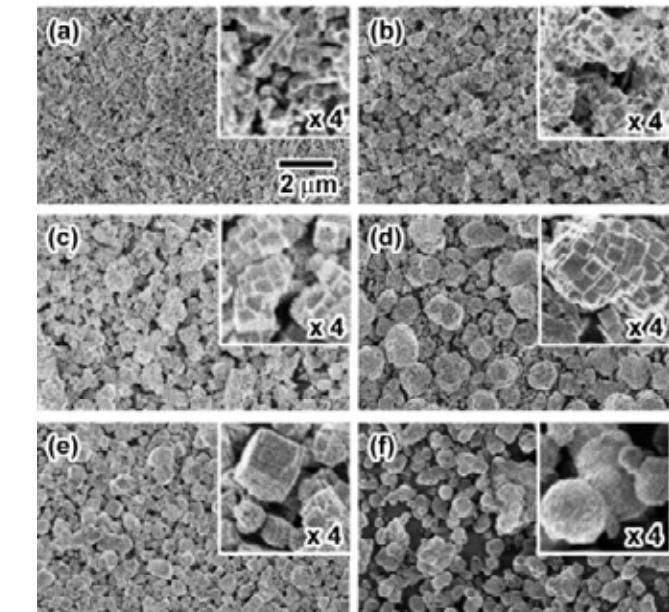
NaOH concentrations:

(a) 4.0; (b) 8.0; (c) 10; (d) 12; (e) 14;
(f) 16 M

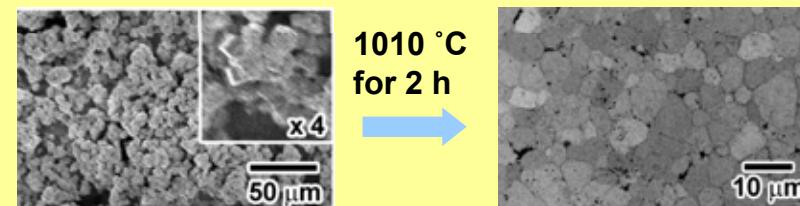
○ SEM Images of BNT Particles by Changing NaOH Concentration



○ BKT Particles Obtained by Changing KOH Concentration



○ Piezoelectric Property of BNT Ceramics



Kanie, et al, Mater. Trans., 48, 2174 (2007);
Mater. Trans., 52, 1396 (2011).

density = 5.63 g/cm³;
 $\tan\delta = 2.14\%$;
 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 324$;
 $k_p = 15.9\%$;
 $d_{33} = 77.3 \text{ pC/N}$

高性能非鉛圧電セラミックス材料開発 ニオブ酸ナトリウム・カリウム超微粒子合成

● Direct Synthesis of NKN Particle ● FE-SEM Image of NKN Particle with an Octahedral Morphology

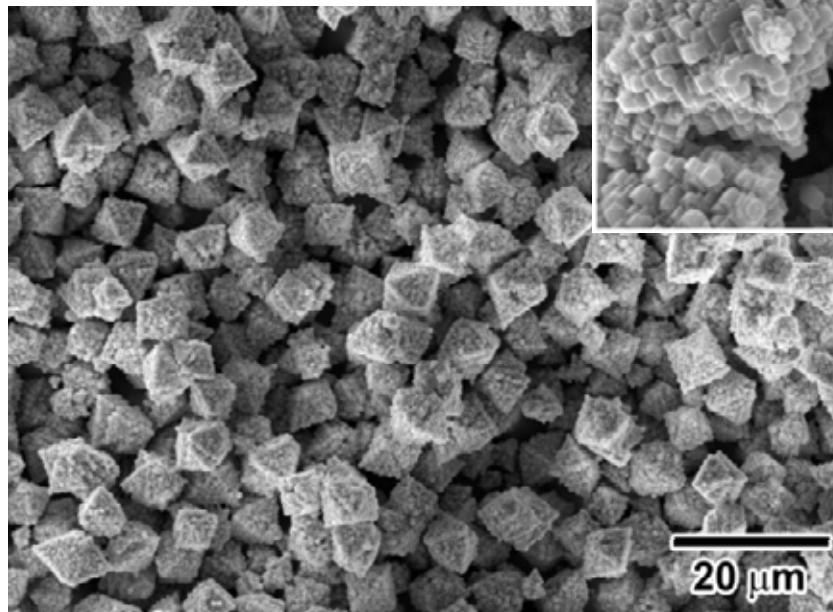
Reaction conditions:

Nb⁵⁺: NbCl₅ in 0.1 M HCl

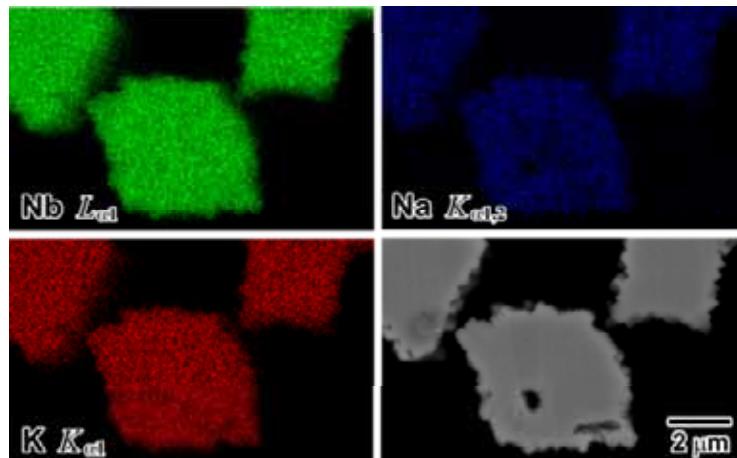
Na⁺, K⁺: 12 M NaOH, 24 M KOH

Nb⁵⁺ Conc. in H₂O: 0.25 M; 200 °C, 3 h

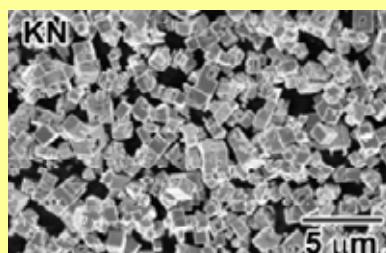
Octahedral-Shape
with a Hierarchical
Structure



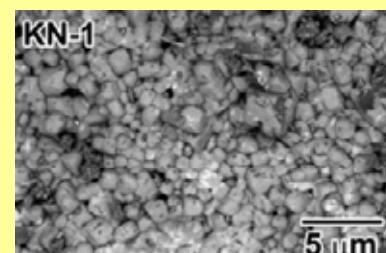
● SEM-EDX Profiles of NKN Particle with an Octahedral Morphology



● SEM of KN Particles



● SEM of KN-1 Ceramic

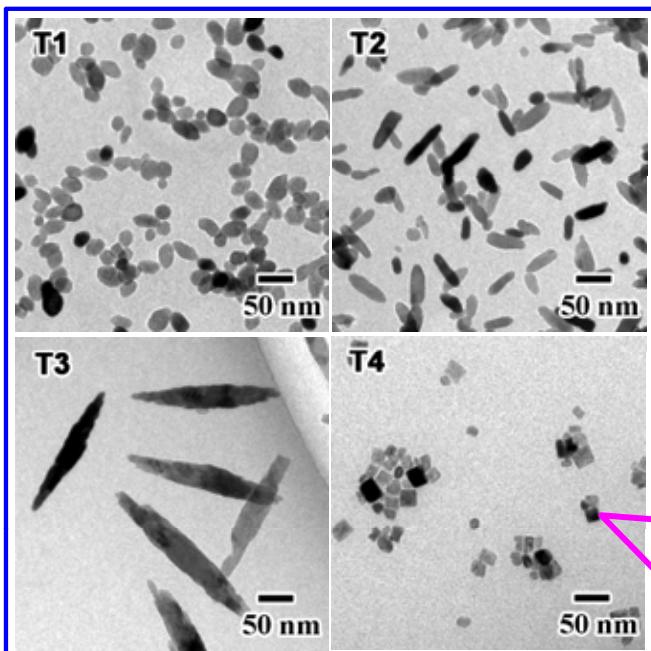


No.	Sintered Temp. (°C)	Density ρ (g/cm ³)	tanδ (%)	d ₃₃ (pC/N)
KN-1	1,020	4.05	8.7	133.4
KN-2	1,040	4.07	6.8	120.0
KN-3	1,060	3.76	8.7	83.7

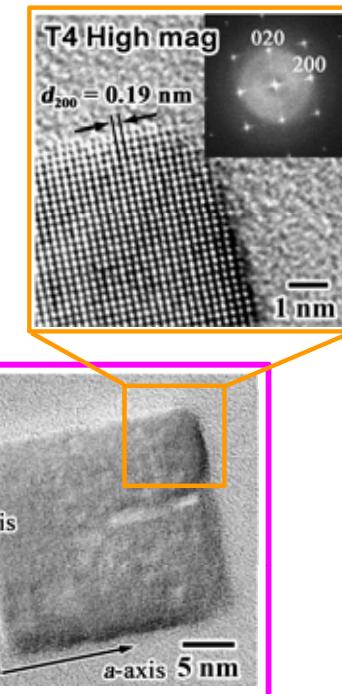
Kanie, et al, Mater. Trans., **52**, 2119 (2011); Jpn. J. Appl. Phys., **50**, 09ND09-1 (2011).

酸化物ナノ粒子の精密形態制御および光触媒への応用

酸化チタン

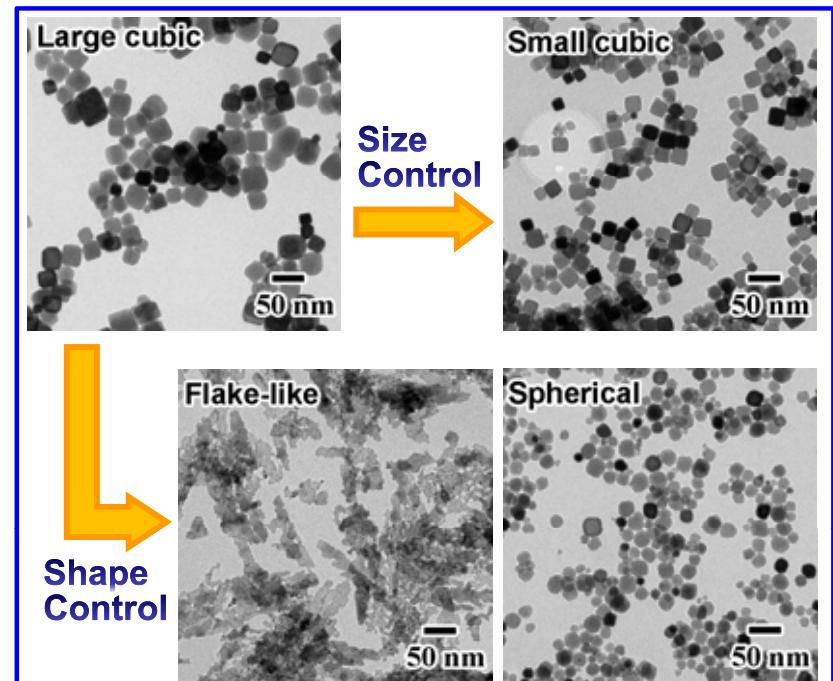


形態制御した酸化チタンナノ粒子

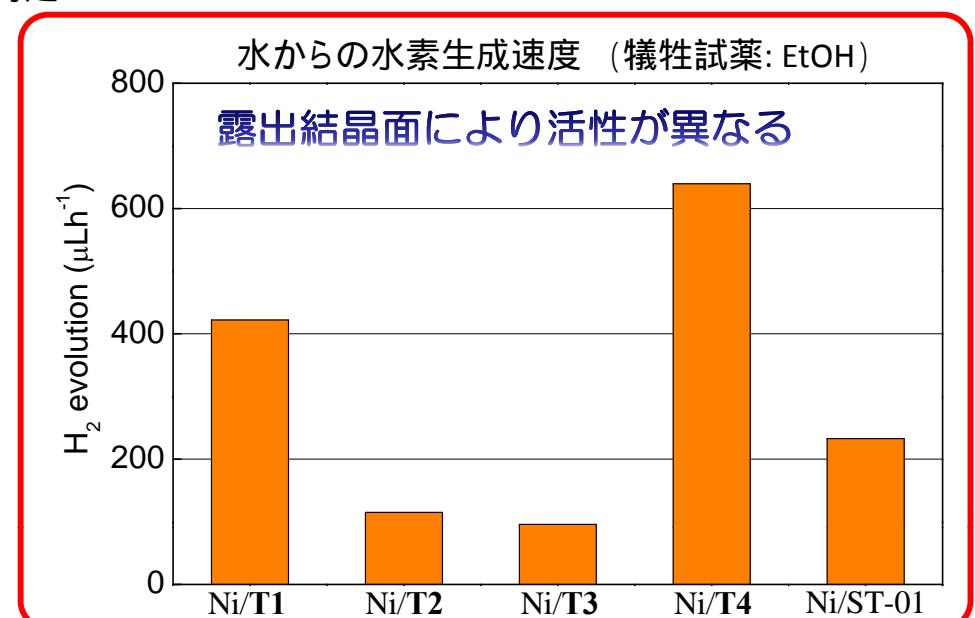
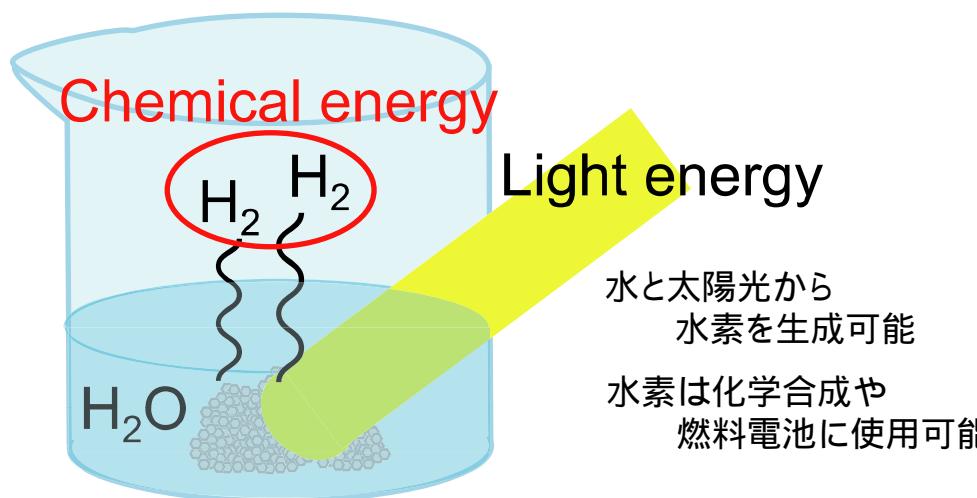


表面に露出する結晶面の特定

チタン酸ストロンチウム



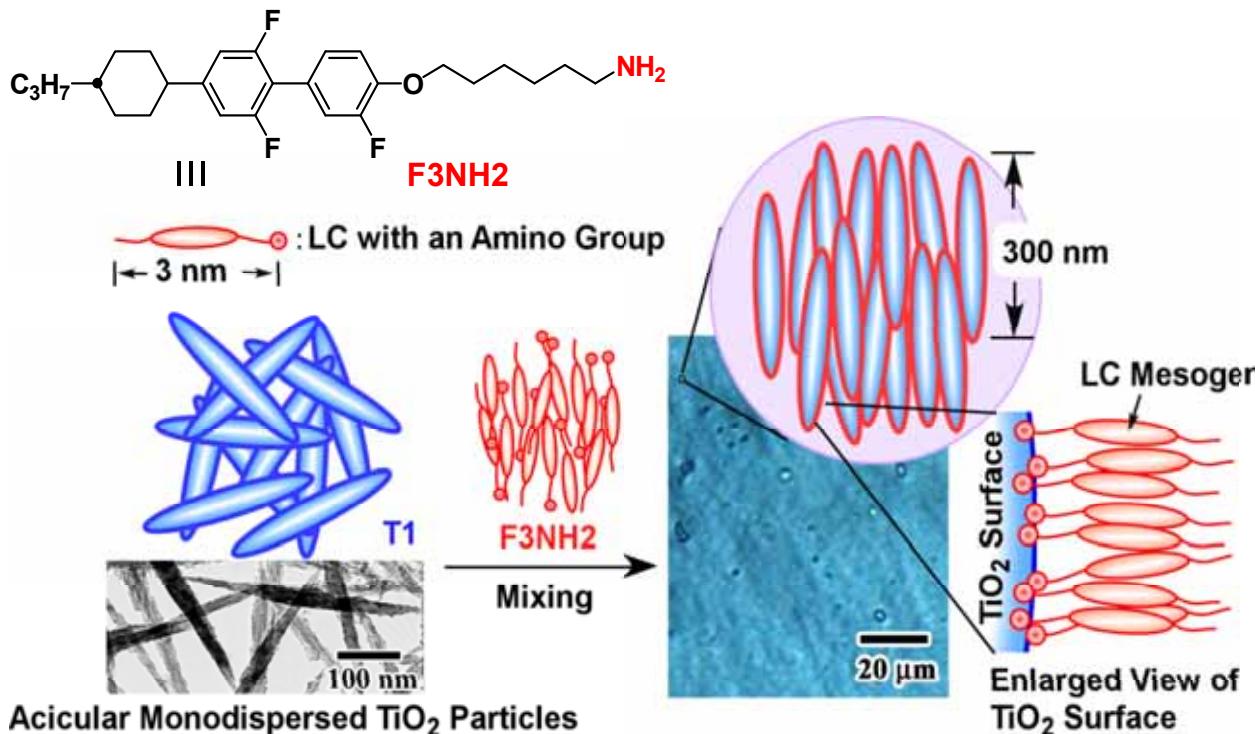
光触媒反応



有機無機ハイブリッド液晶の創製

有機物・無機微粒子の異方的な形状のハイブリッド

- Hybridization of Organic Liquid Crystals with an Amino Group and Shape-controlled TiO₂ Monodispersed Particles



- Scattering-Transmission Control by Alignment Control



Polydomain Uniaxial Align
by Phase Transition



70 °C 120 °C

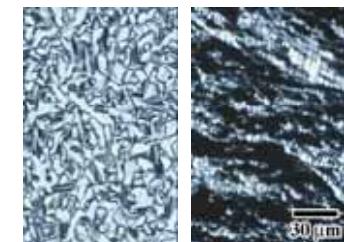
- 無機粒子に流動性・配向性などの動的性質を付与
- 有機物単独にはない高い光散乱性・屈折率の発現

→ 機能の相乗発現

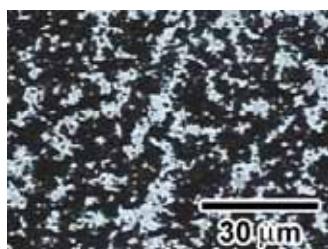
有機無機ハイブリッド液晶の創製

有機物・無機微粒子の異方的な形状のハイブリッド

- Hybridization of Organic Liquid Crystals with an $-OPO_3H$ Group and Shape-controlled $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Monodispersed Particles



L1 at 100 °C 130 °C



Phase Segregation

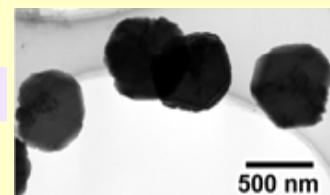
Liquid-Crystalline Phosphate L1



L1

Hybridization through Specific Adsorption

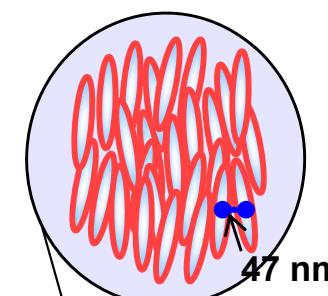
Monodispersed $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles



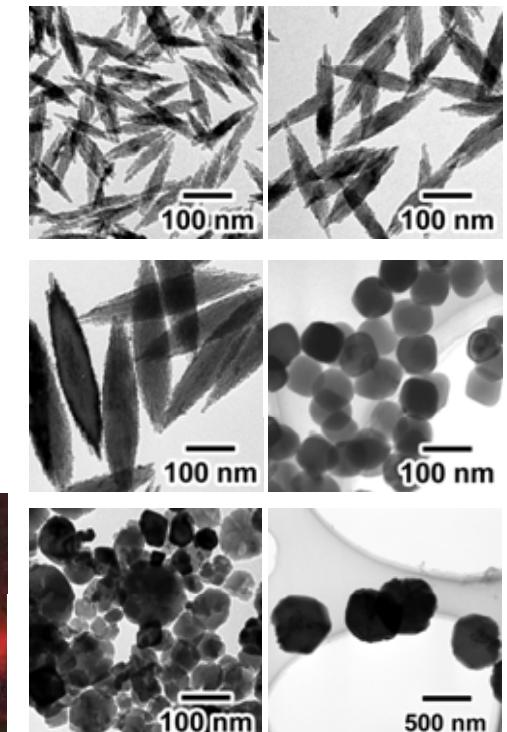
Hexagonal Platelet



Spindle Shape



Thermotropic Nematic Phase



TEM Images of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particles

Specific adsorption of $-OPO_3H$ group on the surface of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particle

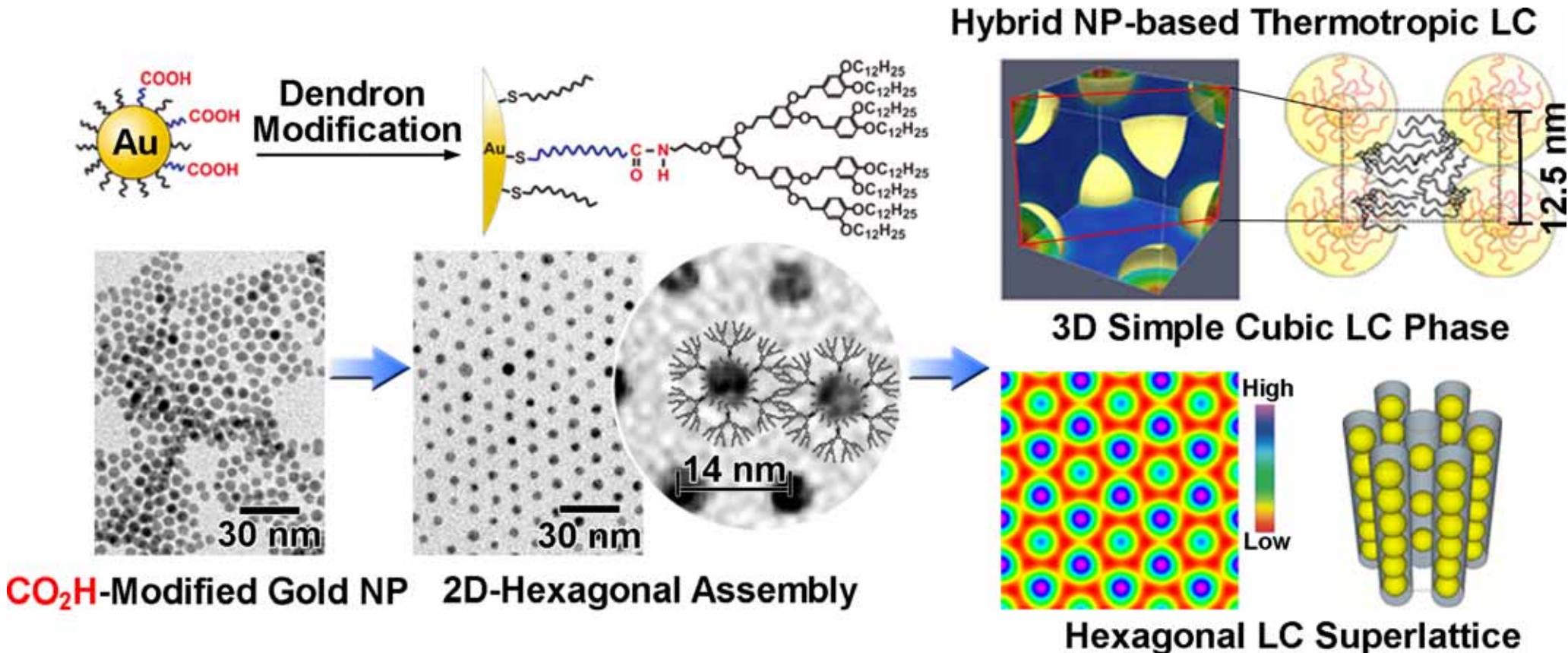
—有機無機ハイブリッド液晶化の鍵—

- 用いる無機微粒子の特徴的な形状と優れた単分散性
- 有機液晶メソゲンの選択と微粒子表面に対して高い吸着性を示す官能基の導入

有機無機ハイブリッドデンドリマーの創製

金ナノ粒子をコアへのデンドロン分子の精密導入

- The first simple cubic liquid crystal was obtained by coating monodisperse gold nanoparticles with a thick corona of amino-substituted organic dendrons

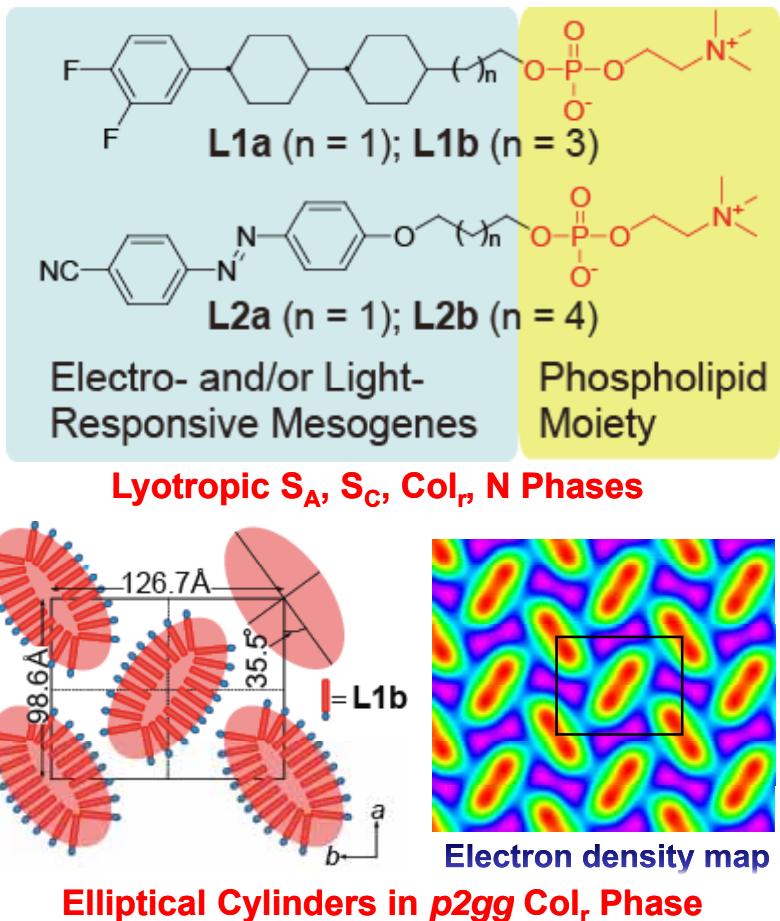


- 液晶性準結晶デンドロンの自己組織性を金ナノ粒子へ転写
- 金ナノ粒子が広い粒子間距離を保ちつつ自発的に2次元・3次元規則配列
- デンドロンの世代・導入量の精密制御が自己組織性の付与への鍵

刺激応答性人工リン脂質の合成と評価

電場・光応答性人工脂質二分子膜

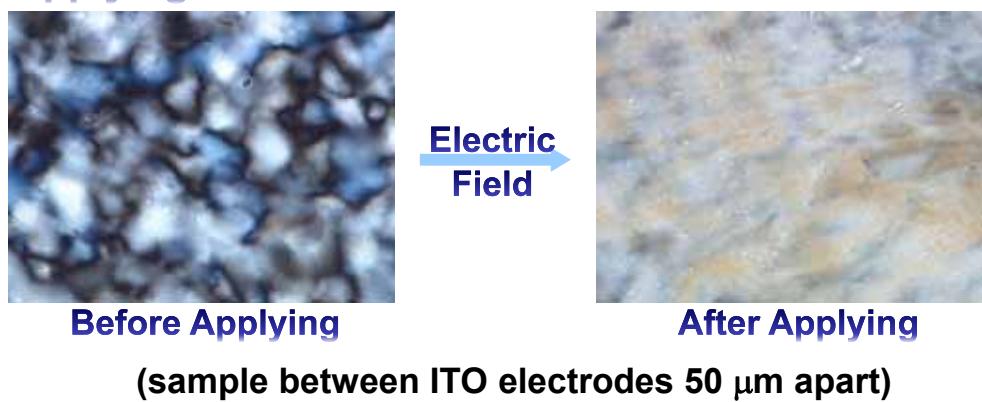
○ Phospholipids with a Thermotropic Liquid-Crystalline Moiety



○ POM Images of MeOH/L1a = 0.5 Before and After Applying a DC Potential of 10 V at 30 °C

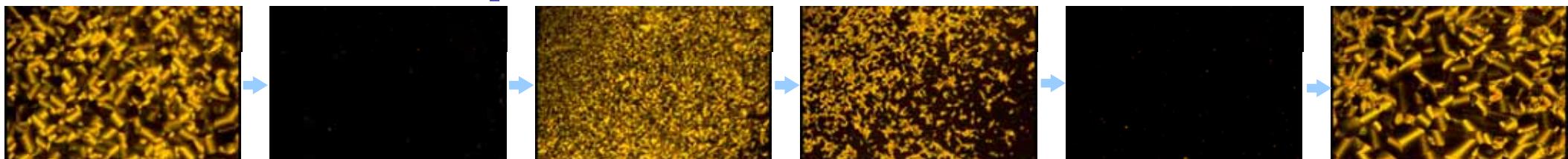


○ POM Images of H₂O/L1a = 1.5 Before and After Applying a DC Potential of 10 V at 40 °C

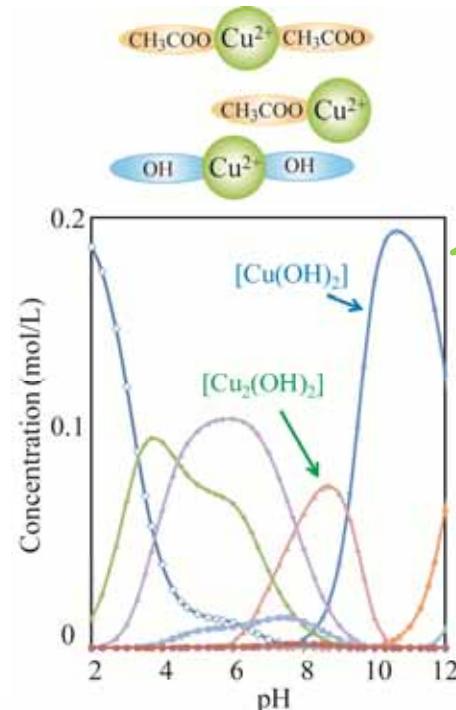


Kanie, et al, *Chem. Commun.*, 47, 6885 (2011).

○ Photo-response behavior of H₂O/L2b = 1 Before and After UV Irradiation at 50 °C

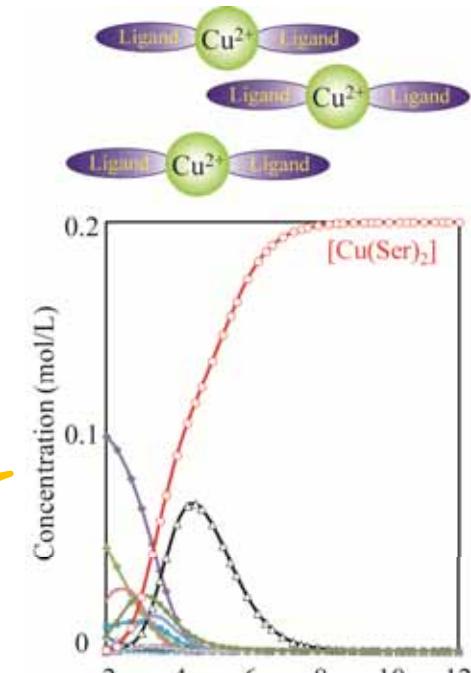


錯体を用いた金属および合金ナノ粒子の液相合成

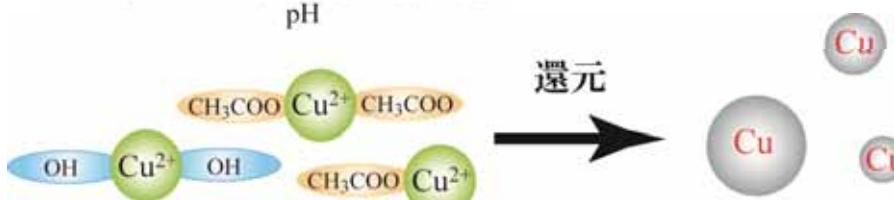


水溶液中では複数の錯体種が存在

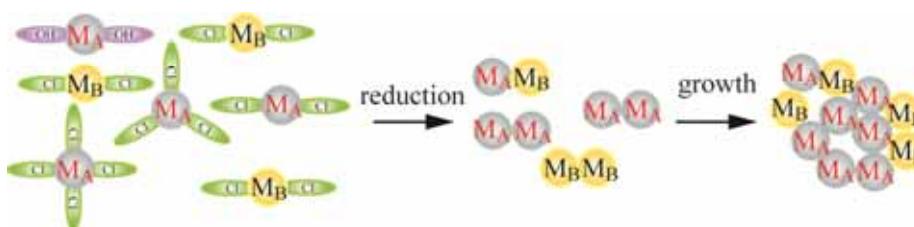
錯体濃度計算から算出した最適な錯化剤の添加



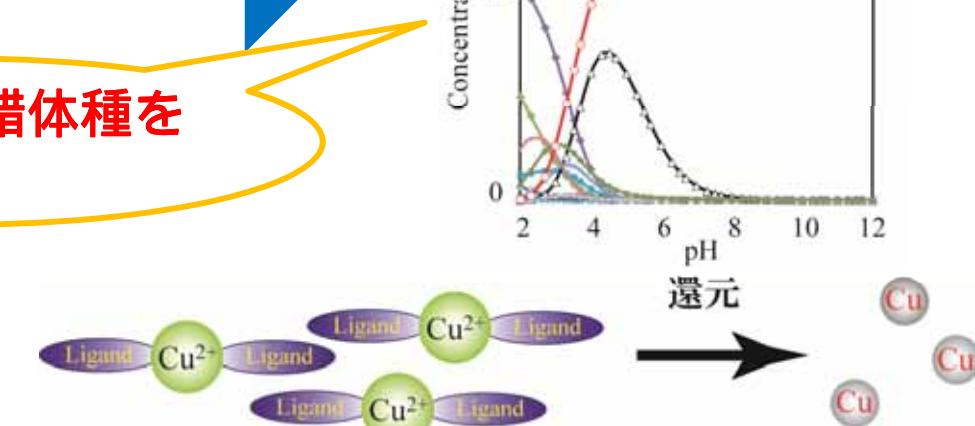
水溶液中の錯体種を均一に制御



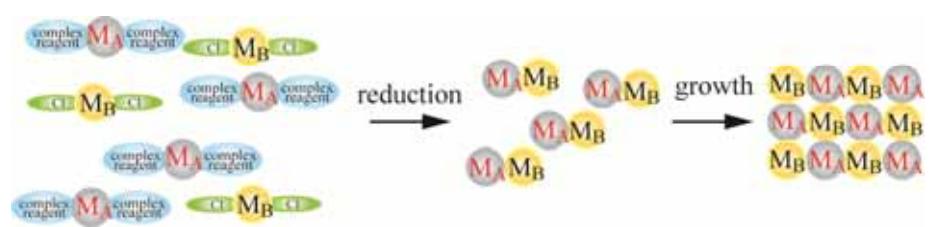
還元速度の差により粒径が不均一



錯体種ごとの還元速度の差により不均質で結晶性の低い合金粒子が生成



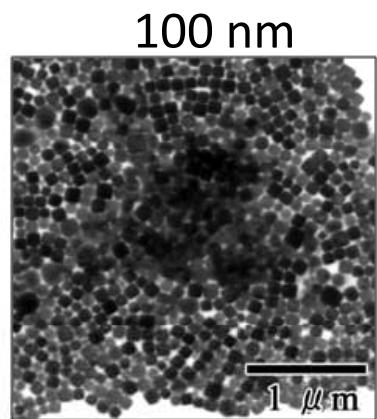
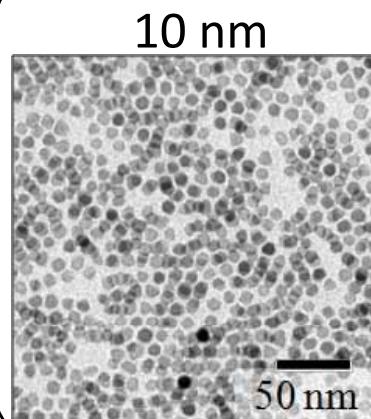
均一な粒径の粒子が合成可能



還元速度がそれぞれ1種類となるため均質で結晶性の高い合金粒子が合成可能

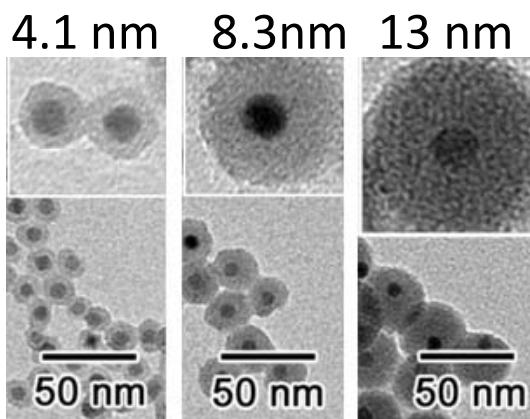
強磁性ナノ粒子の合成とその構造制御

酸化鉄ナノ粒子の粒径制御



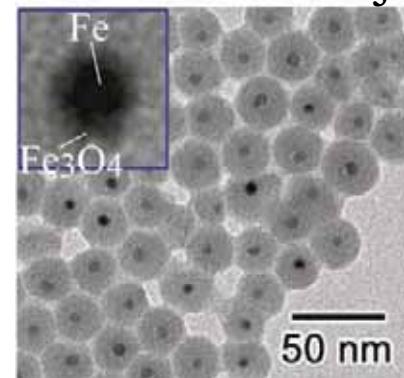
~

シリカ被覆

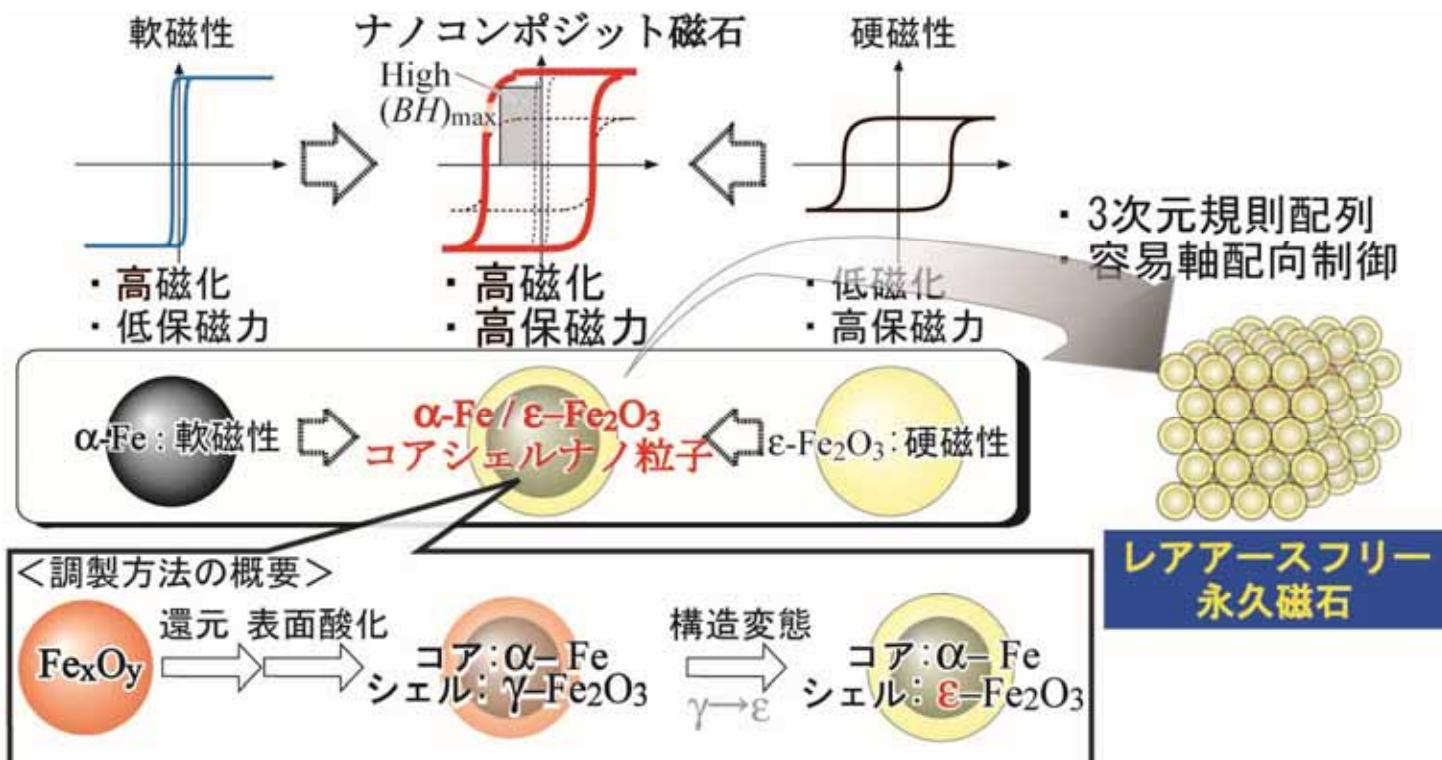


不動態化 α -Feナノ粒子

8 nm α -Fe / 2 nm Fe_3O_4



α -Fe (軟磁性) と ε - Fe_2O_3 (硬磁性) がコアシェル構造を形成した
ナノコンポジット磁石ナノ粒子の調製

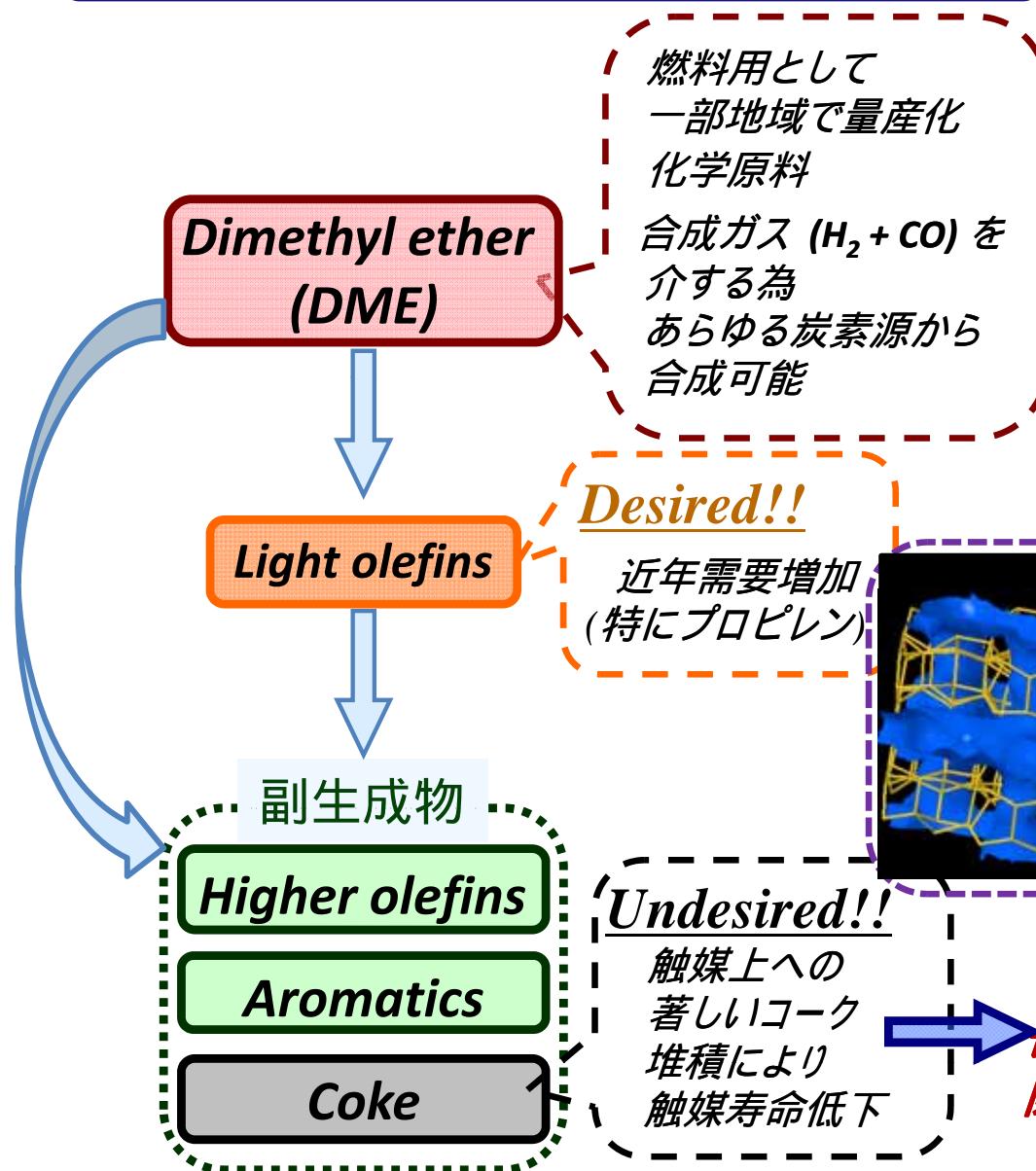


選択的オレフィン合成用ゼオライト触媒の開発

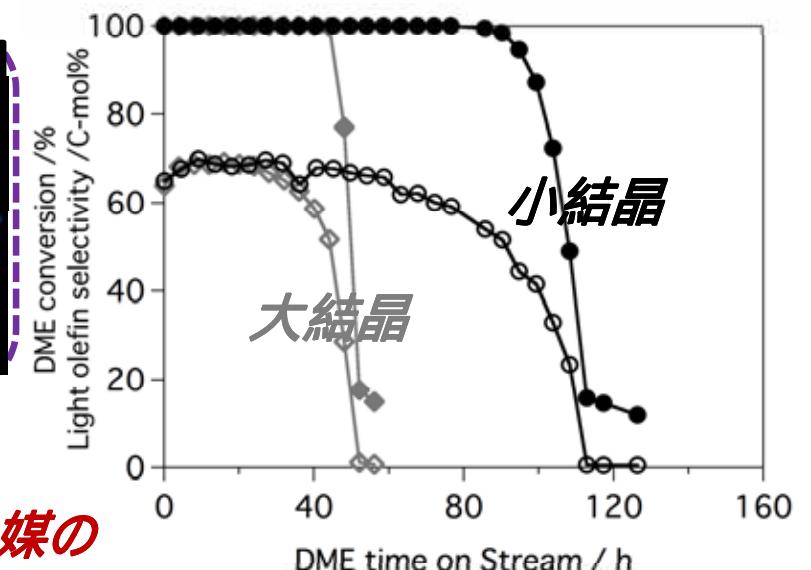
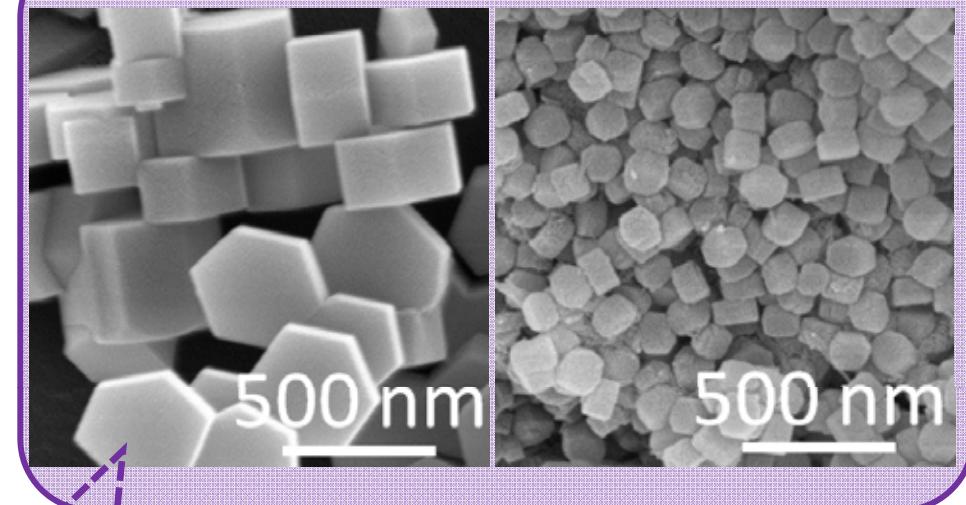
高活性・高選択性を前提とした長寿命触媒の開発

Y. Yamazaki, M. Nakaya,
K. Omata, M. Yamada,
A. Muramatsu, submitted.

Dimethyl ether to olefin (DTO) reaction



触媒: ゼオライト (ZSM-5 ; MFI)



Filled symbols: conversion, open symbols: selectivity,
reaction condition: atmospheric pressure,
 $550^\circ C$, W/F=5.8 (g · h)/mol-DME.