

2010年3月修了

高温高压水を利用した金属銅・有機ケイ素ナノハイブリッド材料の合成

環境システム学専攻 大島研究室

086653 生駒 健太郎 (指導教官: 大島義人教授)

Keywords: supercritical water, surface modification, functional nanoparticles, copper

1. 緒言

有機・無機ナノハイブリッド材料とは、有機材料と無機材料がナノサイズ(通常 1-100 nm 程度)で複合化したもので、特に有機材料として高分子成分が関与した場合を強調してポリマーハイブリッドと呼ばれることもある。このポリマーハイブリッドでは、柔軟で成形性に優れるポリマー材料に無機ナノ粒子が分散することで、ポリマー材料を飛躍的に高性能、高機能化することが期待されており、実際に実用化もされてきている¹⁾。有機材料であるポリマーと無機ナノ粒子は親和性が低く、かつナノ粒子は表面エネルギーが高いためそのままポリマー材料に無機ナノ粒子を導入しても、ナノ粒子が凝集してしまい高い効果が期待できない。そのような課題に対して、有機ポリマーと無機ナノ粒子の親和性を向上させてナノ粒子を凝集させることなく分散させる手法が試みられている。

そのような手法の一つに、高温高压水を利用しての有機・無機ハイブリッドナノ粒子の合成²⁾やポリシロキサンの合成³⁾があり、これらは超臨界水に代表される高温高压下での物性変化を利用して水を合成反応場として利用している。高温高压水を用いた手法は、温度・圧力をパラメータとすることで流体の溶媒物性を任意に操作できるため反応場を選択でき、有機溶媒を用いずに有機合成場としても利用できるため、環境負荷の少ない方法といえる。

そこでこれら2つの手法を組み合わせることで、有機溶媒を必要としない、新しいポリマーハイブリッドの合成法が期待できる (Fig.1)。

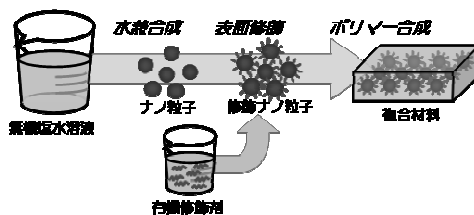


Fig.1 高温高压水を用いたポリマーナノハイブリッドの合成法

2. 目的

本研究では、高温高压水の特徴を活かし、熱伝導性に優れた高性能なハイブリッド放熱材料の合成に必要な修飾金属銅微粒子の新規合成法を確立することを目的とする。具体的には、(1)金属微粒子の表面修飾、(2)ナノ粒子の凝集の抑制、(3)粒子径の分布制御と作り分け、の各要求事項に対し、操作条件依存性を実験的に検討することにより、表面修飾金属銅微粒子の合成メカニズムを明らかにするとともに、最適な合成条件の探索を行う。

3. 実験方法

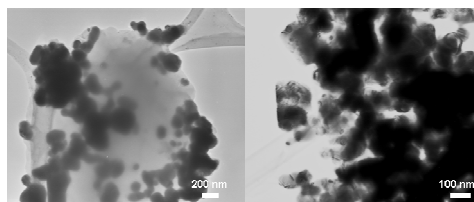
実験は、SUS316 製の内容積 5 ~10 ml の耐圧回分式反応器を用いて行った。反応器に原料である金属ナノ粒子と有機修飾剤および反応場となる水を所定量封入し、250-400°C に予熱しておいたソルトバスに投入して反応を開始させた。10 分後に反応器を取り出し、水浴に投入することで反応を停止させた。常温まで温度が下がった後、水浴から取り出して開栓し、反応生成物を精製回収した。生成粒子の評価は、水相と有機相の二相溶媒への生成粒子の分散状態と TG-DTA により表面修飾を、TEM により粒子形状や粒子径を、XRD により酸化還元状態を評価した。

4. 結果と考察

4.1 金属の酸化還元状態での検討

原料の金属ナノ粒子を Cu と CuO (共に粒子径 50-100 nm 程度) で検討した。有機ケイ素化合物を表面修飾剤として用い、反応温度は 300, 385°C で行った。反応後に生成粒子を水、クロロホルムからなる二相溶媒に超音波分散した。生成粒子は表面状態の変化により有機物への親和性の向上が確認され、Cu を原料としたときは凝集しやすいのに対し、CuO を原料としたときでは高い分散性を示した。次に、生成粒子の TEM 像を Fig.2 に示す。(a),(b)ともに粒子径 100-400 nm 程度の粒子が確認できる。原料として Cu ナノ粒子を用いたほうでは、粒子の表面修飾とは別に数 μm のポリマーのみの塊が形成していた。これらより、表面修飾は CuO でないと起こりにくいと考えられる。

また、XRD 測定より、385°C の反応において CuO を原料としたときでも生成粒子として還元銅が生成されることが確認された。



(a) (b)

Fig.2 生成粒子の TEM 像
(a)Cu 原料, (b)CuO 原料
(反応温度:300°C)

4.2 表面修飾反応の検討

原料として CuO ナノ粒子で検討する。修飾剤としては、ポリマーのみの塊が出来てしまうのを回避するために、ポリマーにならない有機修飾剤を用いた。

生成粒子を水・クロロホルムの二相溶媒に超音波分散した写真を Fig.3 に、TG から求めた生成粒子に占める表面修飾量の重量割合を

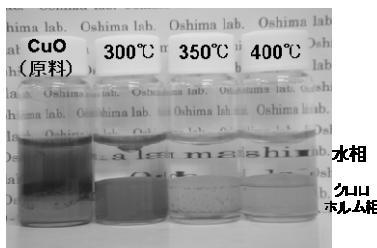


Fig.3 生成粒子の溶媒分散

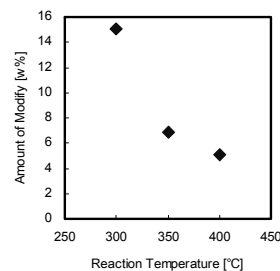


Fig.4 生成粒子に占める表面修飾量

Fig.4 に示す。300°C の反応で有機溶媒への分散性が高く、350, 400°C では有機相内で凝集している。修飾量も相関を示し、300°C より、350, 400°C で修飾量が減少している。

次に XRD による生成粒子の酸化還元状態を Fig.5 に示す。これにより、反応によって粒子の還元が起きていることが分かる。そして、高温の反応で還元性が高く 350, 400°C では Cu まで還元されている。

また、TEM 像から得られた粒度分布を Fig.6 に示す。これにより反応後に粒子径が大きくなること、高温の反応でそれがより顕著に現れている。

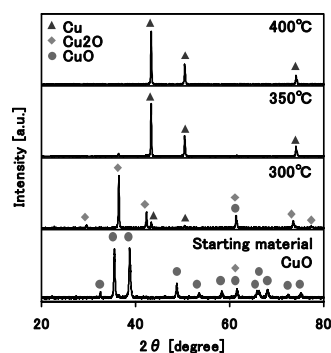


Fig.5 生成粒子の XRD スペクトル

4.3 合成メカニズムの検討

これらの分析結果を総合すると、表面修飾反応によって表面修飾、粒子還元、粒子成長の反応プロセスが起き、さらにそれらが相互影響を及ぼしていると考えられる。観測された現象をまとめると次のよ

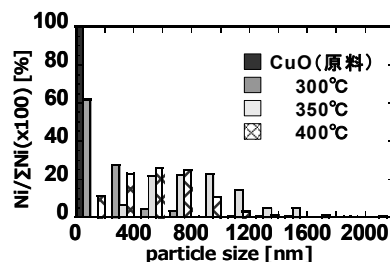


Fig.6 生成粒子の粒度分布

うになり、**Fig.7**に示す反応スキームで整理される。

(1) 表面修飾

- CuO は表面修飾される、Cu は表面修飾されない
- 高温反応で修飾量が減少する

(2) 粒子還元

- 高温で粒子還元が起こる

(3) 粒子成長

- 還元銅は凝集しやすい
- 高温で粒子径が大きくなる

これを操作温度で整理した場合、高温条件では銅粒子の還元は起こるが、表面修飾が十分に進まず、粒子の凝集・成長も起こりやすくなる。一方、低温で反応させた場合は、表面修飾による凝集の抑制ははたらし、粒子成長は起こらないが、還元は十分に進行しない。

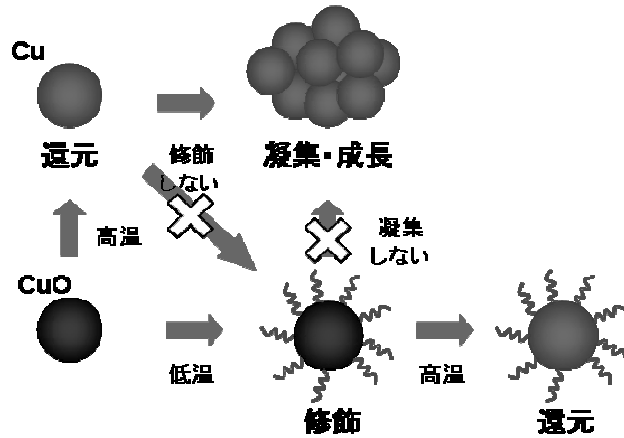


Fig.7 表面修飾の反応スキーム

これより、凝集を抑制しながら粒子還元を行うには、はじめに低温で酸化銅表面への修飾を行い、その後に高温で還元を起こすことが有効であると考えられる。

4.4 2段表面修飾反応実験

まず、表面修飾が優先する低温での反応を行い、つづいて還元が起きる高温での反応と2段に分けた表面修飾反応を行う。1段目を250°Cで反応させ、4.2のように生成粒子回収後に、この回収粒子を原料として2段目の反応を300~400°Cで行った。この反応による生成粒子はいずれも水・クロロホルムの二相溶媒分散でクロロホルム相に高分散を示した。代表的な400°Cでの1段と2段で行った場合の生成粒子のTEM像とそこから得られた粒度分布の比較を**Fig.8**に示す。原料CuOの個数平均径は49nmなのに対して、400°C1段で反応を行った場合には524nmになり、2段で反応させたときは92nmであった。この結果より、表面修飾後も粒子還元は可能であり、2段表面修飾を行うことで粒子の凝集・成長を起こすことなく還元銅が得られることが分かった。

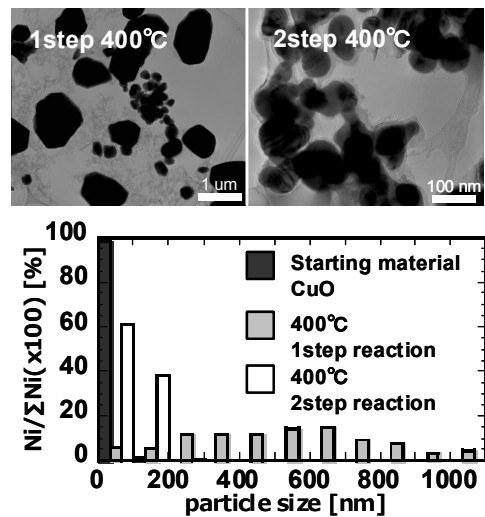


Fig.8 1段反応と2段反応のTEM像と粒子径比較(400°C)

4.5 流通式反応装置での金属塩水溶液からの表面修飾ナノ粒子の調製

コントロールされた粒子径の金属酸化物を合成する手法として、高温高压水中での水熱合成法がある。粒子径のコントロールには、反応場を急激に変化させることや秒単位の反応時間の精度が求められるので、流通式反応装置が使用される。本研究でも流通式装置で

粒子径をコントロールし、そこへ 4.4 で検討した表面修飾反応のプロセスを適用することで、目的材料の合成を行う。

本研究においては、流通式反応装置での金属塩水溶液からの水熱合成、生成する粒子の表面修飾、粒子金属の還元、の 3 段式に分けて反応を行う。装置図を Fig.9 に示す。

まず、流通装置での粒子合成及び表面修飾について検討すべく、還元剤を使用せずに酢酸銅水溶液と有機修飾剤のみで合成反応を行った。温度、酢酸銅水溶液濃度、表面修飾剤の種類をいくつか変えて実験を行い、粒子径と表面修飾状態について分析を行った。結果の一例を Fig.10 に示す。これらの粒子はいずれも有機溶媒に分散することから表面修飾されていると考えられる。すなわち、本手法により、金属塩水溶液を出発物質として、粒径の異なる表面修飾粒子が連続的に合成できる可能性が示された。さらに、この粒子の還元を行うために、表面修飾後に還元剤としてグリセリンを流し、Fig.10(a)と同条件で反応を行った。生成した粒子を Fig.11 に示す。各条件の最適化を行っていないため、本条件では得られた粒子が CuO/Cu₂O の混合物であり、還元が不十分であったが、温度や還元剤の種類、還元剤導入のタイミングなどについてさらに検討を進めることにより、連続的な還元銅微粒子を生成することができると考えられる。

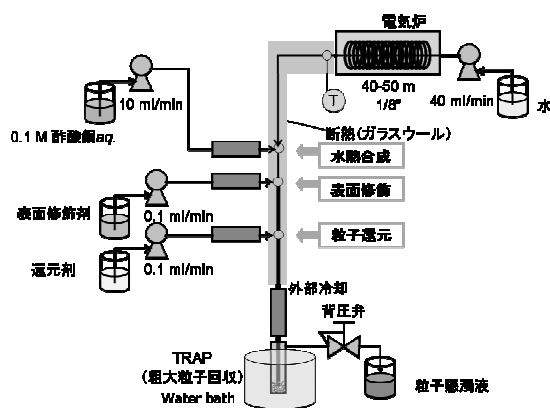


Fig.9 3段流通式反応装置

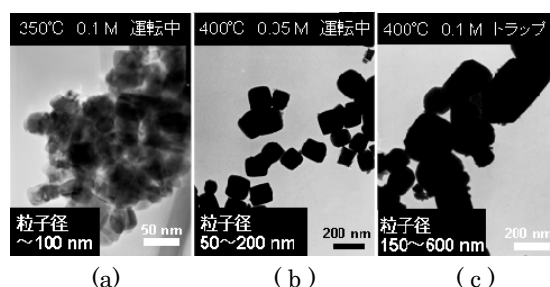


Fig.10 生成粒子の TEM 像

(a) 350°C 酢酸銅 aq. 0.1 mol/L

(b) 400°C 酢酸銅 aq. 0.05 mol/L

(c) 400°C 酢酸銅 aq. 0.1 mol/L トラップ

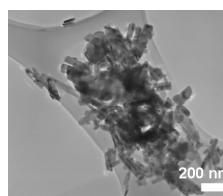


Fig.11 生成粒子の TEM 像

(3 段反応装置)

5. 結言

本研究では、酸化銅を原料とした表面修飾反応での反応プロセスを検討した結果、表面修飾・粒子還元・粒子成長のそれぞれの過程があることを明らかにした。それら 3 つの過程の相互関係を利用した 2 段表面修飾反応により、酸化銅粒子を出発物質として、表面修飾された還元銅微粒子を生成することに成功した。さらに、流通式装置を用いて、金属塩水溶液から連続的に表面修飾微粒子を合成できることを確認した。今後、還元条件の最適化を行うことにより、ナノハイブリッド材料の合成に適した表面修飾還元銅微粒子を連続合成できる可能性が期待される。

【参考文献】 1) 中條澄, ポリマー系ナノコンポジットの技術動向, シーエムシー出版 (2001).

2) T.Adshiri, *Chem. Lett.*, **36**, 1188-1193 (2007). 3) 渡邊潤, 東京大学卒業論文 (2007).