

K301

高温高压水を利用した有機ケイ素化合物による表面修飾銅微粒子生成機構の解析

(東大院新領域)○(学)生駒 健太郎*・(東大環安本)(正)林 瑠美子・(東大院新領域)根津 友紀子
(東レ・ダウコーニング)(正)小川 琢哉・(東大院新領域)(正)大島 義人

1. 背景

無機ナノ粒子を凝集させることなく、有機溶媒やポリマーに高分散させる技術として高温高压水を利用した有機-無機ハイブリッドナノ粒子の合成手法が注目されている¹⁾。当研究室ではシリコンポリマーに無機ナノ粒子を分散させるために、有機ケイ素化合物が無機ナノ粒子表面を修飾した有機-無機ハイブリッドナノ粒子の合成を行ってきた²⁾。本研究では、酸化銅ナノ粒子への有機ケイ素化合物の表面修飾により、粒子に与える影響と生成機構を検討した。

2. 実験

容積 5 ml の SUS316 製の回分式反応器に CuO ナノ粒子 (NanoTek 平均径 48 nm) 200 mg と有機ケイ素化合物である 1,3-bis(2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl)-tetramethyldisiloxane (EDSO) 200 mg および水 1.7-3.4 ml を封入した。反応器を所定温度 (250-400°C) に予熱したソルトバスに入れることで 10 分間反応させ、水浴で急速冷却することで反応を停止した。反応器からメタノールで生成物を洗い出し、遠心分離とデカンテーションを 3 回繰り返した後に減圧乾燥を行い生成物粒子を回収した。

生成物粒子 3 mg を水・クロロホルム各 3 ml からなる二相溶液に超音波分散させ、粒子の分散状態から表面修飾の有無を、透過型電子顕微鏡 (TEM) により粒子の形状と粒子径を、粉末 X 線回折 (XRD) により粒子の酸化還元状態の評価を行った。

3. 結果と考察

原料である CuO ナノ粒子と生成物粒子の水・クロロホルムへの分散状態 (Fig.1) より、反応によって粒子が親水性から親油性に変化することが確認された。また、反応後に粒子径が大きくなること、金属銅に還元されることが確認され、その傾向は高温でより顕著であった。これらの結果より、本反応系においては表面修飾と粒子成長および粒子還元との 3 つの過程がそれぞれ独立の反応温度依存性を持って起こっていることが分かった。TEM 像をさらに細かく分析すると粒子表面に表面修飾によるアモルファス状の膜が確認された (Fig.2)。アモルファス膜が多くついている粒子は粒子径が小さく、アモルファス膜が少ない粒子は粒子径が大きい傾向があり、これは表面修飾によって粒子の凝集・成長が抑制されるためであると考えた。これを検証すべく、還元や粒子成長がほとんど起こらず表面修飾のみが優先して起きる 250°C で反応した後、粒子を再度、高温である 400°C で反応させた。回収され

た粒子の TEM 像から得られた粒度分布を Fig.3 に示す。この結果より表面修飾によって粒子成長が抑制されることが確認された。また、表面修飾を優先的に起こした後でも粒子還元が起こることが XRD により確認された (Fig.4)。このことから表面修飾を優先的に行うことで、粒子径や酸化還元状態がコントロールされ、有機溶媒やポリマーに高分散可能な銅・酸化銅ナノ粒子を調製できる可能性が実験的に示された。

【謝辞】

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) による委託技術開発の一環として行われた。

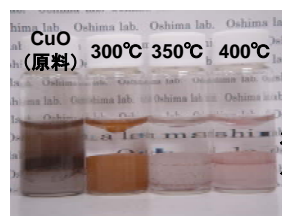


Fig.1 粒子の溶媒分散

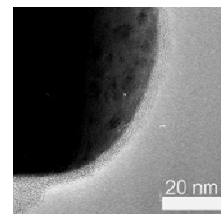


Fig.2 300°C粒子表面の TEM 像

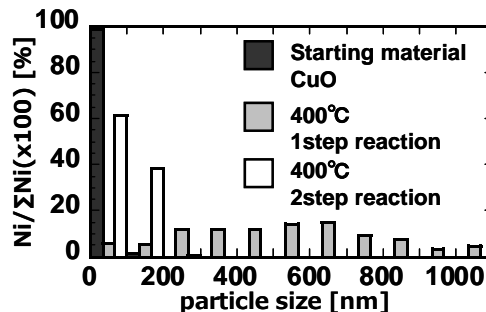


Fig.3 粒子の粒度分布

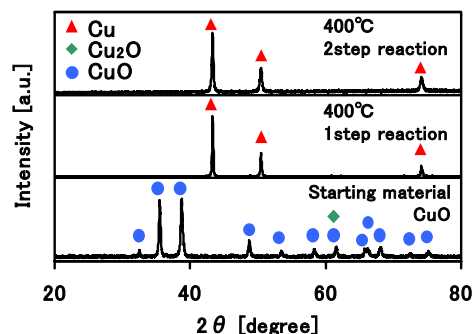


Fig.4 粒子の XRD スペクトル

【参考文献】

- 1) T. Adschiriet al., *J. Mater. Sci.*, 41, 1445-1448 (2006)
- 2) T. Ogawa et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 1619-1625 (2009)

*Tel&Fax : 04-7136-4694

E-mail : ikoma@oshimalab.k.u-tokyo.ac.jp