

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 3月31日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560703

研究課題名（和文） 新しいスリランカイト型結晶化合物・固溶体ナノ粒子の創製，形態制御と応用

研究課題名（英文） Synthesis, Morphology, and Application of New Compound with Srilankite-like Structure and Solid Solution Nanoparticles

研究代表者

平野 正典（HIRANO MASANORI）

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号：60267888

研究成果の概要（和文）：水溶液プロセス（水熱反応）を用いて、これまで知られていない組成をもつスリランカイト型類似（ α - PbO_2 関連）構造の結晶化合物，アナターゼ型構造の新規結晶化合物，およびルチル型構造の準安定な金属酸化物固溶体ナノ粒子等を低温で直接的に合成し，微構造・形態の制御などを試みた。これら新しい結晶化合物および準安定相の生成条件や構造・物性・機能等を明らかにした。また，特性に応じて機能性材料（環境浄化用触媒，蛍光体等）への応用を検討した。

研究成果の概要（英文）：The effect of processing parameters, e.g. hydrothermal treatment temperature, pH of the solution, and precursor materials on the formation, properties, and morphology of metastable and new nano-sized compounds such as srilankite-like (α - PbO_2 related), anatase-type, and rutile-type structure was investigated using hydrothermal synthesis techniques. The phase stability, structure, and characteristics of their new and metastable compounds were estimated. The applications of their nanostructured materials to the functional materials, e.g. photocatalyst and photoluminescent materials were also investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：水熱合成、スリランカイト、チタニア、固溶体、光触媒、アナターゼ、ルチル

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは，産学が連携した「ケミカル光デバイス研究会」において，持続可能な循環型社会構築を目指し，太陽光エネルギーの利用の観点から光触媒を用いた化学プロセスを検討してきた。その成果を進展させ，広範な組成範囲のアナターゼ光

触媒の合成に取り組み，結果として180以下の低温で，多量のTi以外の異種元素を含む，従来知られていない極めて広範な固溶領域をもつアナターゼ型チタニア光触媒の合成に成功している。

本申請の合成プロセスが注目されるに至る以前より，先駆的研究として，これま

で水溶液プロセス（水熱条件下の材料合成法）を駆使し、異形状ジルコニア微粒子、Sc部分安定化ジルコニア固体電解質、セリア-ジルコニア酸素貯蔵触媒材料、 $ZnGa_2O_4$ スピネル透明導電性結晶、リチウムイオン電池の電極材料 MnV_2O_4 結晶などに代表されるナノサイズ微粒子が、水溶液中において直接生成する反応条件、および生成物の特性を明らかにしてきた。また、ジルコン型の新規な $ZrGeO_4$ 結晶、 $Zr(Ge,Si)O_4$ 固溶体結晶などを初めて合成した。

2. 研究の目的

天然鉱物が地下マグマの活動に関連する熱水作用によって生成するように、水熱条件下では特徴ある新たな結晶や準安定な結晶の合成が期待される。また大気中の加熱処理をとともう合成法と比較すると、低温における直接的な材料合成が水熱法の特色である。純粋な TiO_2 に関し、アナターゼ、ルチル、ブルカイト等の主要な結晶のほか、超高压下ではスリランカイト (α - PbO_2 型)、バデライト構造の存在が明らかにされている。最近では、バンド構造計算により、これら超高压相が可視光を吸収する光触媒材料としての可能性をもつことも報告されている。（*Physical Review B* 70, 115101 (2004)）これまでの研究結果より、代表者らは、純粋な TiO_2 では超高压下で存在が確認されているスリランカイト型類似の結晶相が、組成制御により、これまで知られていない新しい組成において合成しうる糸口を発見した。

本研究では、ハイドロサーマル法などの水溶液プロセスを駆使し、従来見出されていない組成の結晶、新規な固溶体を、低温で直接的に合成する。例えば合成条件と生成物の微構造・形態との相関を調べる。これらの特徴あるナノ粒子を例えば環境浄化用触媒、蛍光体等へ応用する。具体的には、以下の研究を行う。

- (1) 新しいスリランカイト型類似結晶化合物および準安定な新規固溶体ナノ粒子の直接合成
- (2) 準安定相の生成原因の解明、準安定相の安定性、相転移挙動の調査
- (3) 鉱化剤・錯形成剤などによる生成物の微構造・形態制御
- (4) 複合ナノ粒子の調製と、環境浄化用材料への応用、蛍光体への応用展開
- (5) 触媒活性の評価、触媒活性の制御因子

の解析

3. 研究の方法

本研究では、平野（無機材料化学）服部・吉田（触媒反応・設計学）、小林（無機材料化学）の3者が、下記のように役割分担しつつ、密接な協力のもとに、新しいスリランカイト型類似結晶化合物および準安定で新しい金属酸化物固溶体ナノ粒子の創製とその形態制御、および環境浄化用触媒、蛍光体への応用展開に至る研究を遂行する。

平野正典（無機材料化学）

- ・新しいスリランカイト型類似結晶化合物の合成
- ・準安定で新しい金属酸化物固溶体ナノ粒子の合成
- ・調製した結晶微粒子の物性評価・応用

服部 忠・吉田寿雄（触媒反応・設計学）

- ・触媒反応の解析
- ・触媒活性評価

小林雄一（無機材料化学）

- ・結晶微粒子の構造評価
- ・形態・微構造の評価

4. 研究成果

(1) 新規なアナターゼ型結晶 $ScTiNbO_6$

水溶液プロセスを用いて、新しい結晶化合物・固溶体組成に基づく機能性材料（ナノ結晶）の創製について検討した。生成物の結晶相の同定には、X線回折装置を使用し、透過型電子顕微鏡を用いて微粒子の粒子径・形態を観察した。また生成した試料のBET比表面積、拡散反射スペクトル、バンドギャップ、光触媒活性などを測定し、アナターゼ結晶の相安定性を評価した。その結果、広範な固溶領域を有するニオブとスカンジウムを固溶したナノサイズのアナターゼ型酸化チタン ($Ti_{1-2x}Nb_xSc_xO_2$) 粒子が水溶液中において直接生成する条件や生成物の特性などの詳細が明らかになった。

ニオブとスカンジウムの固溶量が一定量以下においては、これら得られたアナターゼ型結晶は、大気中の加熱により系外に副成分の生成を伴わず、ニオブとスカンジウムを固溶した単一相のルチル型固溶体結晶へ相転移した。すなわち $Ti_{1-2x}Nb_xSc_xO_2$ 組成のルチル型結晶が生成した。相転移温度は組成に依存して変化した。また TiO_2 に対する

異種元素の置換量を増大させていくと、格子定数、光学的バンドギャップなども組成変化に対応して連続的に変化し、モル比で1/3しかTi成分を含有しない単相の新規なアナターゼ型結晶微粒子ScTiNbO₆が水熱条件下で直接的に生成することが明らかになった。

(2) 新規なスリランカイト型類似結晶ScTiNbO₆

水熱合成された新規なアナターゼ型結晶ScTiNbO₆は、大気中の加熱によりルチル型構造へは相転移せず、スリランカイト類似構造をもつほぼ単一相の新規な結晶組成物へ直接相転移することを見出し、その構造、格子定数、光学的バンドギャップなどを明らかにした。このように水熱条件下でニオブとスカンジウムを合計で、モル比でチタンの2/3置換し共固溶させると、ScTiNbO₆組成のアナターゼ型結晶が得られ、この結晶は大気中の加熱により、スリランカイト類似のα-PbO₂構造をもつほぼ単一相の新規な結晶組成物へ相転移する。一方、3価の金属陽イオンがスカンジウムではない場合は、置換固溶量も少なく(約15 mol%程度)、スカンジウムの固溶量が少ない場合と同様に大気中の加熱によりルチル型構造へ相転移した。

(3) 金属酸化物固溶体微粒子の創製と応用

酸化チタン結晶において、チタンとイオン半径、電気陰性度が近似する元素として、5価のニオブと種々の3価の金属によるチタンの共置換を検討した。水熱条件下、チタンをニオブで置換し、電気的中性を保つためにニオブ置換量と同量の3価イオンとなりうる種々の元素(アルミニウムやガリウム等)をチタンに共固溶させたチタニア結晶を水溶液中にてナノサイズ微粒子として直接合成した。生成物の結晶相の同定には、X線回折装置を使用し、透過型電子顕微鏡を用いて微粒子の粒子径・形態を観察した。また生成した試料のBET比表面積、拡散反射スペクトル、光触媒能などを測定し、アナターゼ結晶の相安定性を評価した。3価イオンとなりうる元素の違いによる共固溶させたチタニア結晶の生成組成領域、結晶構造(格子定数)、光学的バンドギャップ、光触媒能、相安定性およびアナターゼからルチルへの相転移挙動などは、これら共固溶した成分およびその量に依存して大きく変化した。

次に、新しい固溶体ナノ粒子の創製に関し、酸化チタンを基とする系として、酸化チタン-酸化スズの系について検討した。この系の相平衡状態図では、1450℃から室温までの温度域に、幅広い組成範囲にわたる2相分離の領域が広がっている。このため、熱力学的な平衡状態では、TiO₂に富んだルチル型結晶とSnO₂に富んだルチル型結晶の2相に分離し共存する。本研究では、準安定なルチル型完全固溶体結晶微粒子およびこの系の複合ナノ粒子の直接的な合成に取り組んだ。耐圧容器に装填したテフロン製の試料容器中にて、スズとチタンの塩を所定の組成になるように混合溶解した水溶液を酸性の水熱条件下で加熱加水分解した。その結果、酸性の水熱条件下で調製された生成物は、全ての組成範囲でルチル型単一相であり、その格子定数変化はVegardの法則に従い、組成変化に対応してほぼ直線的に変化した。この結果より、調製条件の制御によって、TiO₂-SnO₂系の全組成領域において、ルチル型単一相の完全固溶体(全率固溶体:準安定相)を、水熱条件下の並行的加水分解により酸性水溶液からナノサイズ微粒子として直接的に合成することができた。また、合成されたルチル型固溶体の大気中高温下の相安定性と相分離挙動を明らかにした。

次に、スズとチタンの塩を所定の組成になるように混合溶解した水溶液にアンモニア水を加え、弱塩基性の条件下で水熱処理しTiO₂-SnO₂系の結晶性微粒子の合成について検討した。その結果、Ti=0~70mol%まではルチル型単一相の固溶体(準安定相)が弱塩基性水溶液からナノサイズ微粒子として水熱結晶化した。また、Ti=80~90mol%組成ではルチル型とアナターゼ型結晶から成る複合ナノ粒子が生成した。紫外可視分光光度計を用いて測定した光触媒活性評価の結果として、Ti=80~90mol%組成の複合ナノ粒子は、Sn成分を含まない酸化チタンTi=100mol%よりもかなり優れた光触媒活性を示すことが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計16件)

M. Hirano and T. Ito, New compound ScTiNbO₆ synthesized via phase transformation from anatase to srilankite-like structure, Materials Letters, 163, 1508-1510 (2009). 査読有り

M. Hirano and T. Ito, Synthesis of Anatase Nanoparticles with Extremely Wide Solid Solution Range and ScTiNbO_6 with $\alpha\text{-PbO}_2$ Structure, Journal of Solid State Chemistry, 182, 1581–1586 (2009). 査読有り

M. Hirano and Y. Ichihashi, Phase Transformation and Precipitation Behavior of Niobium Component out of Niobium-Doped Anatase-Type TiO_2 Nanoparticles Synthesized via Hydrothermal Crystallization, Journal of Materials Science, 44, 6135-6143 (2009). 査読有り

M. Hirano and M. Kozawa, Hydrothermal Synthesis of Anatase-type Solid Solution/Silica Composite Nanoparticles, Journal of the Australian Ceramic Society, 45, 13-18 (2009). 査読有り

平野正典, 水溶液プロセスの特徴と応用展開, セラミックス 43, 598–601 (2009).

M. Hirano and T. Ito, Hydrothermal Synthesis of Anatase-type ScTiNbO_6 Nanoparticles, 愛知工業大学総合技術研究所報告, 11, 51-54 (2009).

M. Hirano and N. Kuno, Anatase-Type $\text{Ti}_{1-2x}\text{Nb}_x\text{Al}_x\text{O}_2$ Solid Solution/Silica (SiO_2) Composite Nanoparticles: Synthesis, Phase Stability, and Photocatalytic Performance, Materials Science Forum, 654-656, 2735-2738 (2010). 査読有り

M. Hirano, K. Ota, and S. Oya, Photocatalytic Properties of Titania/Silica Composite Nanoparticles and Gels, Ceramic Transactions, 219, 99-104 (2010). 査読有り

M. Hirano and T. Ito, Titania Solid Solution Nanoparticles Co-Doped with Niobium and Gallium, Journal of the Ceramic Society of Japan, 118, 1170-1175 (2010). 査読有り

平野正典, 久野規雄, アナターゼ型チタニア固溶体ナノ粒子の性質に及ぼす調製条件の影響, 愛知工業大学総合技術研究所報告, 12, 53-55 (2010).

M. Hirano and T. Ito, Effect of Co-Dopant on the Formation and Properties of Anatase-Type Titania Solid Solutions Doped with Niobium, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 72, 661-666 (2011). 査読有り

M. Hirano and S. Sato, Hydrothermal Synthesis of Yttrium and Niobium Co-Doped Anatase-Type Titania Nanoparticles, Journal of the Ceramic Society of Japan, 119, 464-469 (2011). 査読有り

M. Hirano, H. Dozono, and T. Kono, Hydrothermal Synthesis and Properties of Solid Solutions and Composite Nanoparticles in the $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ System, Materials Research Bulletin, 46, 1384-1390 (2011). 査読有り

M. Hirano and T. Ito, Formation and Characteristics of Anatase-Type Titania Solid Solution Nanoparticles Doped with Nb^{5+} and M ($\text{M}=\text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$), IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Vol. 18, 062010 (4pages) (2011) 査読有り

M. Hirano and T. Kono, Synthesis of Rutile-Type $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ Solid Solution Nanoparticles by “Forced Co-Hydrolysis” under Hydrothermal Conditions, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Vol. 18, 062015 (4pages) (2011). 査読有り

M. Hirano and T. Kono, Hydrothermal Synthesis of Rutile-Type Complete Solid Solution Nanoparticles in the $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ System under Acidic Conditions, Journal of the American Ceramic Society, 94, 3319-3326 (2011). 査読有り

[学会発表](計18件)

M. Hirano and M. Kozawa, New Anatase-Type Solid Solution/Silica Composite Nanoparticles, The International Conference and Exhibition on Materials and AustCeram 2009 (MA2009), Gold Coast, Australia, (2009. 7).

M. Hirano K. Ota, and S. Oya, Characteristics of Titania/Silica Composite Nanoparticles and Gels, The Third International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, and Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials (ICCCI 2009), Kurashiki, Japan, (2009. 8).

平野正典, 伊藤貴晴、広範な固溶領域をもつアナターゼ型ナノ粒子の調製、日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム、松山 (2009. 9) .

平野正典, 河野 健, TiO₂-SnO₂系固溶体ナノ粒子の水熱合成, 日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム、松山 (2009. 9) .

久野規雄, 平野正典, Nb とAl を固溶したチタニア微粒子の調製, 平成21年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 名古屋, (2009.11)

佐藤信吾, 平野正典, Fe₂O₃-TiO₂-Nb₂O₅ 系微粒子の水熱合成, 平成21年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 名古屋, (2009.11)

M. Hirano and N. Kuno, Anatase-Type Ti_{1-2x}Nb_xAl_xO₂ Solid Solution/Silica (SiO₂) Composite Nanoparticles: Synthesis, Phase Stability, and Photocatalytic Performance, The 7th Pacific Rim, Cairns, Australia (2010. 8).

M. Hirano and T. Ito, Formation and Characteristics of Anatase-Type Titania Solid Solution Nanoparticles Doped with Nb⁵⁺ and M (M=Ga³⁺, Al³⁺, Sc³⁺), 3rd International Congress on Ceramics, Osaka, Japan, (2010. 11)

M. Hirano and T. Kono, Applicability Test of Neural Network to Analysis of Factors Controlling Catalytic Activity by Using Model Data, 3rd International Congress on Ceramics, Osaka, Japan, (2010. 11)

佐藤信吾, 平野正典, 遷移元素を含むチタニア微粒子の水熱合成, 平成 22 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 名古屋(2010 12).

市橋弘樹, 平野正典, CeO₂ - TiO₂ 系微粒子の水熱合成と性質, 平成 22 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 名古屋(2010 12).

M. Hirano and T. Kono, Synthesis of Composite Nanoparticles in the TiO₂-SnO₂ System under Hydrothermal Conditions, 18th International Conference of Composite Materials, Jeju Island, Korea (20011. 8).

平野正典, 河野 健, 加水分解による酸化チタン-酸化スズ系微粒子の調製, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 札幌, pp. 39 (2011, 9)

平野正典, 堂園隼人, 河野 健, 水熱法による酸化チタン-酸化スズ系微粒子の調製, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 札幌, pp. 439 (2011, 9)

市橋弘樹, 平野正典, 水熱法による CeO₂ - TiO₂系微粒子の合成と性質, 平成 23 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 名古屋, pp. 43 (2011.12)

布目佑介, 平野正典, 水熱法によるスピネル型固溶体微粒子の合成, 平成 23 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 名古屋, pp. 44 (2011.12)

堂園 隼人, 平野正典, 水熱法によるニオブ含有複酸化物系微粒子の調製, 平成 23 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 名古屋, pp. 45 (2011.12)

平野正典, 佐藤信吾, アナターゼ型チタニア固溶体微粒子の水熱合成とその性質, 日本セラミックス協会 2012 年年会, 京都 pp.30 (2012, 3)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

平野 正典 (HIRANO MASANORI)
愛知工業大学・工学部・教授
研究者番号：60267888

(2)研究分担者

小林 雄一 (KOBAYASHI YUICHI)
愛知工業大学・工学部・教授
研究者番号：40234851

服部 忠 (HATTORI TADASHI)
愛知工業大学・工学部・教授
研究者番号：50023172

(3)連携研究者

吉田 寿雄 (YOSIDA TOSHIO)
名古屋大学・工学研究科・准教授
研究者番号：80273267