

平成21年 5月25日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2006年度～2008年度
 課題番号：18550177
 研究課題名（和文）加水分解反応の協同的制御による酸化物－糖アルコールナノ複合構造の合成とその応用
 研究課題名（英文）Synthesis of oxide-sugar alcohol nanocomplex structure by cooperative hydrolysis reaction and its application
 研究代表者
 氏名（ローマ字）：上川 直文 (Uekawa Naofumi)
 所属機関・部局・職：千葉大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：60282448

研究成果の概要：

1.

酸化物ナノ粒子のナノレベルでの分散および集合構造を制御することでその多様な電子・光物性および触媒活性を制御することが可能になる。本研究では高い親水性と生体親和性を有するだけでなく遷移金属イオンへ強く配位子しその加水分解反応を制御することが可能であるグリコール類などの多価アルコールおよび糖アルコールに着目し、酸化物ナノ粒子－糖アルコール複合体の作成方法とその複合体ナノ粒子の物性の検討を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,100,000	0	2,100,000
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	480,000	4,180,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：酸化チタン・溶液法・ナノ粒子・糖アルコール・蛍光

1. 研究開始当初の背景

TiO₂やZnOを始めとする遷移金属ナノ粒子はその紫外線吸収遮断材料、透明導電性薄膜への応用、光触媒活性の利用などその応用が非常に注目されてきた。この様な遷移金属酸化物ナノ粒子の応用を進めるためには薄膜の作製やナノ複合構造の作製に適した酸化物ナノ粒子の安定な分散ゾルの合成法の確立やナノ粒子の粒径・形態の制御方法の検討そしてナノ粒子表面の修飾による複合構造形成の制御や表面特性の制御法の検討が重要である。

ナノ粒子の合成とナノ複合構造の作製法には大きく分けて気相反応を用いる方法と溶液中での反応を用いる方法が使われてきた。しかし、より精緻な粒子サイズおよび形態の制御とナノ複合構造の設計を行うためには溶液中での合成手法を確立することが重要な課題となっている。本研究では、溶液中での反応により、遷移金属ナノ粒子の合成と安定な分散を同時に実現する低環境負荷な新しい合成手法の確立とナノ複合構造形成による物性制御法の確立を目指し研究を行った。

2. 研究の目的

本研究では、ナノレベルの構造制御を溶液中の反応により実現するために、なるべく低い反応温度で遷移金属イオンの加水分解反応を制御する手法に着目した。とくに生体内での協奏・共同のプロセスによる低温反応による合成過程を模倣することにより室温～100°C程度の反応温度でナノ粒子の合成と安定な分散を同時に実現する新しい合成手法の開発を目指した。

具体的な物質系として TiO_2 および ZnO のナノ粒子安定分散ゾルの調製とその複合構造の制御について検討を行った。これらは半導体性を有し、さらに紫外線吸収能や蛍光発光特性そして光触媒活性を有しナノレベルの制御がその物性や機能に大きな影響を与えるからである。また、溶液中での遷移金属イオンの加水分解反応を制御するために多価アルコールの中でも5価ないし6価の糖アルコールを用いて加水分解反応の制御とナノ粒子の分散・凝集特性の制御を同時に実現する方法を検討した。

3. 研究の方法

糖アルコールは糖を還元して得られる多価アルコールであり、化学的熱的に安定で多価アルコールのグリコール類と同様に金属イオンに強く配位する性質を有する。希薄な濃度でも加水分解反応を制御することができる。更に高親水性を有していることから粒子表面を糖アルコールで修飾することにより水溶液中での分散性を制御することが可能である。本研究では、金属アルコキシドや金属水酸化物ゲルの100°C以下の低温での加水分解反応を多価アルコールおよび糖アルコールの共存により制御する方法を用いて TiO_2 ナノ粒子と ZnO ナノ粒子の安定分散ゾルの合成とその光触媒活性および蛍光特性の制御について検討を行った。具体的には以下の3点について研究を展開した。

(1)チタンアルコキシドを糖アルコールおよび多価アルコールが $10^{-5}\text{M}\sim 1\text{M}$ の濃度で溶解している水溶液中にて加水分解を行い表面が糖アルコール分子にて修飾された TiO_2 ナノ粒子を合成しその粒径および水溶液中での分散の安定性の評価を行った。また、得られた糖アルコール- TiO_2 ナノ複合体粒子について光触媒活性の評価を行い、糖アルコールの表面担持量と光還元活性の関係について検討した。(2)水酸化亜鉛($\text{Zn}(\text{OH})_2$)の多価アルコール中での加水分解反応および解膠による ZnO ナノ粒子とその安定な分散系の合成と蛍光発光特性の制御について。(3)アンミン錯体の多価アルコール溶液中での加水分解反応による蛍光発光性酸化物ナノ粒子の合成法の検討

4. 研究成果

(1) TiO_2 -糖アルコール複合体ナノ粒子の合成と光触媒活性の検討

チタンイソプロポキシド($\text{TIP Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$)を $10^{-5}\text{M}\sim 1\text{M}$ の濃度を有する2価から6価のアルコールまたは糖アルコール水溶液中で95°Cにて静置し加水分解反応を行い酸化チタン(TiO_2)粒子を得た。図1は加水分解に用いた多価アルコール水溶液濃度と得られた TiO_2 粒子の結晶子径の関係を示した図である。多価アルコールの価数が大きくなるほどより低い濃度で生成した TiO_2 粒子の結晶子

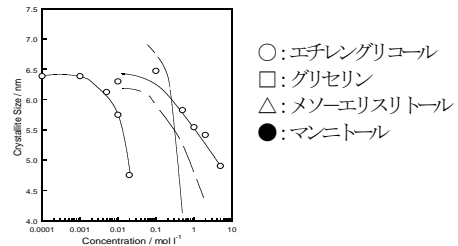


図1. 得られた TiO_2 粒子の結晶子径の多価アルコール・糖アルコール濃度依存性。

径が減少することが明らかとなった。これは糖アルコールのマンニトールでは1分子中に6個のOH基を有しており、これらの水酸基が Ti^{4+} イオンに強く配位し加水分解反応とそれに伴う粒成長を抑制したためであると考えられる。次に実際に得られた生成物中に TiO_2 と複合化している糖アルコールおよび多価アルコールの分子の量を調べるためにCHN元素分析を行った。図2に生成物中のC/Ti(モル比)と加水分解反応に用いた水溶液の濃度の関係を示す。糖アルコールである

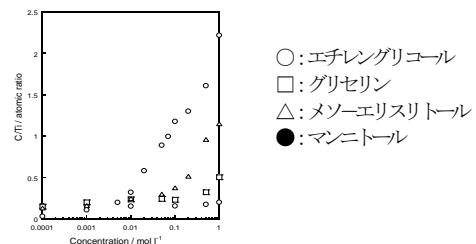


図2. 得られた TiO_2 -多価アルコール・糖アルコール複合体粒子に含まれる炭素原子量の多価アルコール濃度依存性。

D-マンニトールを用いた場合濃度が 10^{-3}M 付近から生成物 C/T(モル比)の急激な増加が始まっていることがわかる。これより、糖アルコールであるD-マンニトール水溶液中でTIPを加水分解することにより TiO_2 -マンニトール複合体を得ることができることが明らかとなった。

次にこの TiO_2 -マンニトール複合体0.5gを0.1M, 0.5M, 1Mの硝酸水溶液100ml中で75°C, 24h静置し解膠することにより TiO_2 ナノ粒子が凝集することなく安定に分散したゾルを得た。この得られたゾル中の TiO_2 ナノ粒子のSEM像を図3に示す。硝酸水溶液濃度が0.1M、

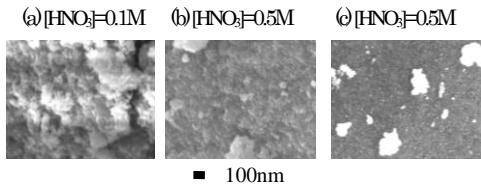


図3 TiO₂-マンニトール複合体粒子を硝酸水溶液で解膠して得られたTiO₂ナノ粒子のSEM像。

0.5M, 1Mの時の得られたTiO₂粒子の平均粒径はそれぞれ22nm, 18nm, 10nmであった。この様に硝酸水溶液濃度が高くなるに従い得られたTiO₂ナノ粒子の平均粒径は減少した。これはTiO₂-マンニトール複合体の解膠による分散過程において硝酸濃度が高いほど溶解過程が強く作用したために得られたTiO₂ナノ粒子の粒径が減少したと考えられる。

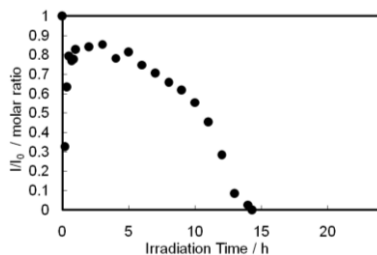


図4 TiO₂-マンニトール複合体ナノ粒子をメチレンブルー水溶液に分散しブラックライトを照射したときの吸光度(580nm)の経時変化。

図4はTiO₂-マンニトール複合体ナノ粒子を0.02gを1.5×10⁻⁵Mのメチレンブルー水溶液に分散し1mW/cm²の強度のブラックライトを照射して溶液中のメチレンブルー分子の580nmにおける吸光度の時間変化をプロットしたグラフである。ブラックライト照射後0.5h程度で大きくメチレンブルーによる吸収が減少した後2hまで吸光度の増加が起こった。このブラックライト照射初期の吸光度の急激な減少は光触媒の還元活性によりメチレンブルー分子が還元されたためである。更にブラックライト照射を続けると2h以降ゆっくりとした吸光度の減少が見られた。これは光触媒の酸化活性によりメチレンブルー分子が酸化分解されたためであると考えられる。この様にTiO₂-マンニトール複合体ナノ粒子はブラックライト照射により素早い還元活性の発現と持続的な酸化活性を示すことが明らかとなった。これは、TiO₂ナノ粒子と複合化されたマンニトール分子が紫外光照射初期にホールを捕捉して還元活性を強めたためであると考えられる。この様にTiO₂ナノ粒子と糖アルコールのマンニトール分子を複合化することで水溶液中での分散性と光触媒活性を制御できることが明らかとなった。

(2)水酸化亜鉛の多価アルコール中での解膠によるZnOナノ粒子の合成と蛍光発光特性の制御

0.1MのZn(NO₃)₂水溶液100mlに0.1MのNH₃水溶液100mlを加えて得られたZn(OH)₂ゲル状沈殿を遠心分離し蒸留水にて洗浄し不純物イオンを取り除いた後Zn(NO₃)₂を0~0.1M溶解したエチレングリコール溶液に分散し35°Cで24h静置することによりZnOナノ粒子分散ゾルを得た。

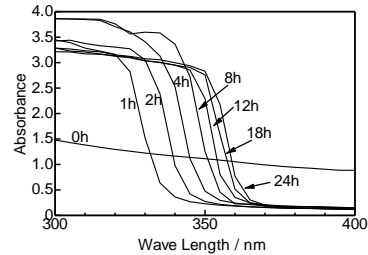


図5 Zn(OH)₂を0.5Mの濃度のZn(NO₃)₂のエチレングリコール溶液中で35°Cにて静置した時の溶液のUV-VIS吸収スペクトルの経時変化。

図5は0.5Mの濃度でZn(NO₃)₂を溶解したエチレングリコール溶液中にZn(OH)₂を分散し35°Cで静置した時の溶液のUV-VIS吸収スペクトルの経時変化を測定した結果である。0hはZn(OH)₂が溶液中にけん濁したのみであり光の散乱が見かけ上吸収になって表れている。これに対して1h静置後のスペクトルには波長が330nm付近にZnOのバンド間遷移による強い吸収が見られている。これより35°Cで1h静置することによりZnOナノ粒子が安定に分散したゾルが生成することが明らかになった。また、静置時間の増加とともにバンド間の吸収端が330nmから360nm付近にシフトした。これは粒成長によるものと考えられる。この様に35°Cという静置温度にも関わらずZn(OH)₂の加水分解反応によるZnOの生成とナノ粒子レベルでの粒成長が起こることがわかった。

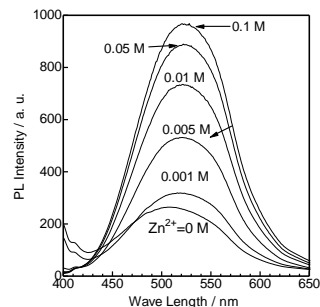


図6 Zn(OH)₂をZn(NO₃)₂のエチレングリコール中に分散し35°C, 24h静置して得られたゾルの蛍光発光スペクトル。励起波長=365nm

次に得られたZnOナノ粒子分散ゾルの蛍光発光特性の評価を行った結果を図6に示す。エチレングリコール中のZn(NO₃)₂の濃度が高くなるにつれて得られたZnOナノ粒子の蛍光発光強度が大きくなった。これは、エチレングリコール中に存在するZn²⁺イオン量が増加することにより生成するZnOナノ粒子に非化学両論性が導入され発生した欠陥準

位の増加が関与していると考えられる。この点に関してラマンスペクトル測定により検討した結果、エチレングリコール中の Zn^{2+} イオン濃度が増加すると得られた ZnO ナノ粒子中の酸素欠陥量が増加明らかとなった。これより $Zn(OH)_2$ を 2 価アルコールのエチレングリコール中で $35^\circ C$ にて静置する簡便な合成法により酸素欠陥量と蛍光発光特性の制御が可能であることを明らかにすることができた。

(3) アンミン錯体の多価アルコール溶液中での加水分解反応による蛍光発光性酸化ナノ粒子の合成法の検討

1.5M の $Zn(NO_3)_2$ 水溶液 1ml に 15M の NH_3 水溶液 1ml を加え調製した $Zn(NH_3)_4^{2+}$ イオンを含有する水溶液に 2 価の多価アルコールであるエチレングリコールを 50ml 加え $55^\circ C$ にて 24h 静置した。図 7 は溶液の UV-VIS 吸収スペクトルの静置時間による変化を調べた

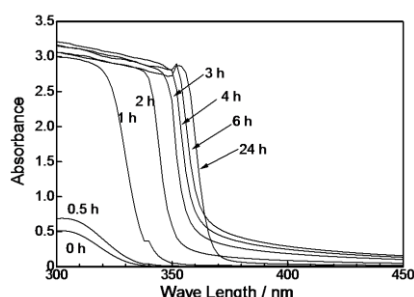


図 7. $Zn(OH)_2$ を $Zn(NO_3)_2$ のエチレングリコール中に分散し $35^\circ C$, 24 h 静置して得られたゾルの蛍光発光スペクトル。励起波長 = 365nm

ものである。 $55^\circ C$ にて 1h 静置したのみで ZnO のバンド間遷移による強い吸収が 335nm 付近に見られている。これより $55^\circ C$, 1h の静置で ZnO ナノ粒子が生成していることがわかる。また、350nm 以上の波長での吸光度も小さく光の散乱の少ない透明性を有するゾルが得られることがわかった。本合成法は原料水溶液の混合と静置のみで構成されており非常に簡便なプロセスである。この反応はエチレングリコールが Zn^{2+} に配位することによって ZnO ナノ粒子の成長速度と凝集を抑制することによって安定なゾルの形成を可能にしている。

(4) まとめ

金属アルコキシドおよび金属水酸化物の加水分解反応による酸化ナノ粒子の生成過程をエチレングリコールを始めとする多価アルコールやマンニトールなどの糖アルコール類水溶液中で行うことによってナノ粒子レベルでの粒径制御や分散の安定性を制御することができた。また、 TiO_2 -糖アルコール複合体ナノ粒子は中性水溶液中に安定分散し光触媒による光還元活性と光酸化活性を合わせて有するなど従来の TiO_2 ナノ粒子には見られない機能を有していることを

明らかにすることができた。また ZnO においては $35^\circ C$ という低温で蛍光発光特性を制御することができ多価アルコールの反応場としての有用性を示すことができた。

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 8 件)

1. N. Uekawa, M. Suzuki, F. Mori, T. Kojima, K. Kakegawa, Synthesis and Characterization of Titania-Sugar Alcohol Complex Nanoparticles, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **114**, 807-813 (2006)
2. N. Uekawa, S. Ishii, T. Kojima, K. Kakegawa, Formation of porous spherical aggregated structure of ZnO nanoparticles by low-temperature heating of $Zn(OH)_2$ in diol solution, *Mater. Lett.*, **61**, 1729-1734 (2007)
3. Z. Min, N. Uekawa, T. Kojima, K. Kakegawa, Formation process of $BaTiO_3$ particles by reaction between barium hydroxide aqueous solution and titania obtained by hydrolysis of titanium alkoxide, *J. Mater. Res.*, **22**, 2631-2638 (2007)
4. Z. Min, N. Uekawa, T. Kojima, K. Kakegawa, Synthesis of Titania Particles by Low-Temperature Hydrolysis Reaction of Titanium Alkoxide and Their Surface Characteristics, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**, 840-845 (2007)
5. N. Uekawa, Y. Mitani, T. Kojima, K. Kakegawa, Synthesis of nitrogen-doped zinc oxide particles by thermal decomposition of mixture between zinc peroxide and ammonium salts, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 283-288 (2009)
6. Y. Harada, K. Ayabe, N. Uekawa, T. Kojima, K. Kakegawa, Formation of $GdAlO_3-Al_2O_3$ composite having fine pseudo-eutectic microstructure, *J. Eurp. Ceram. Soc.*, **28**, 2941-2946 (2008)
7. Y. J. Liu, M. Aizawa, W. Q. Peng, Z. M. Wang, H. Hattori, N. Uekawa, H. Kanoh, Comparative examination of titania nanocrystals synthesized by peroxotitanic acid approach from different precursors, *J. Colloid Inter. Sci.*, **322**, 497-504 (2008)
8. Y. Harada, N. Uekawa, T. Kojima, K. Kakegawa, Formation of ultrafine eutectic-like microstructures of various rare earth oxide- Al_2O_3 systems by use of amorphous phases, *J. Mater. Res.*, **29**, 3396-3402 (2008)

[学会発表] (計 20 件)

1. N. Uekawa, S. Ishii, T. Kojima, K. Kakegawa, Preparation of Nanoporous Aggregated structure of ZnO nanoparticles by heating $Zn(OH)_2$ in a

diol solution and their characterization, IUMRS-ICA-2006, 2006.9.13, Korea

2. 曾敏, 上川直文, 小島隆, 掛川一幸, チタンアルコキシドの直接加水分解反応による BaTiO₃ 粒子の合成と粒子生成過程の検討, 日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム, 2006.9.20(山梨県)

3. 上川直文, 山崎晃範, 小島隆, 掛川一幸, 溶液法による酸化チタンナノ粒子安定分散ゾルの合成とナノ凝集構造制御, 日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム, 2006.9.21(山梨県)

4. 鈴木一也, 上川直文, 小島隆, 掛川一幸, 溶液を用いた CeO₂-TiO₂ ナノ粒子複合体の合成と光還元反応の検討, 日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム, 2006.9.21(山梨県)

5. 曾敏, 上川直文, 小島隆, 掛川一幸, チタンアルコキシドの直接加水分解反応による BaTiO₃ 粒子の合成と粒子生成過程の検討, 日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム, 2006.9.20(山梨県)

6. 上川直文, 三谷知裕, 小島隆, 掛川一幸, 過酸化亜鉛ナノ粒子を前駆体として用いた窒素ドーピング ZnO の調製法の検討, 日本セラミックス協会 2007 年年会, 2007.3.23(東京都)

7. 山崎晃範, 上川直文, 小島隆, 掛川一幸, 水酸化亜鉛のエチレングリコール中低温加熱処理による酸化亜鉛ナノ粒子の合成と蛍光発光特性の検討, 日本セラミックス協会 2007 年年会, 2007.3.23(東京都)

8. 曾敏, 上川直文, 小島隆, 掛川一幸, チタンアルコキシドの低温加水分解による高表面積酸化チタンの合成と光触媒活性の検討, 日本セラミックス協会 2007 年年会, 2007.3.23(東京都)

9. 山崎晃範, 上川直文, 小島隆, 掛川一幸, 水酸化亜鉛のグリコール溶液中低温加熱処理による蛍光発光性 ZnO ナノ粒子の生成挙動, 第 23 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2007.8.31(東京都)

10. 上川直文, 柿沼亮太, 大澤佑介, 小島隆, 掛川一幸, ペルオキシ化合物水溶液を用いた Nb ドーピング TiO₂ の合成と物性の検討, 日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム, 2007.9.21(愛知県)

11. 曾敏, 上川直文, 小島隆, 掛川一幸, アルコキシドの低温加水分解による TiO₂ 粒子の合成と表面特性の評価, 日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム, 2007.9.21(愛知県)

12. N. Uekawa, T. Kojima, K. Kakegawa, Photocatalytic activity of titanium oxide – sugar alcohol complex nanoparticles, ISETS07, 2007.11.24, Japan

13. M. Zeng, N. Uekawa, T. Kojima, K. Kakegawa, Characterization of TiO₂ photocatalist nanoparticles prepared by low temperature hydrolysis reaction of alkoxides, ISETS07, 2007.11.24, Japan

14. 上川直文, 山崎晃範, 小島隆, 掛川一幸, 水酸化亜鉛の低温加熱処理による酸化亜鉛ナノ粒子の合成と蛍光発光特性の検討, 第 46 回日本セラミックス協会基礎討論会, 2008.1.10(愛知県)

15. 上川直文, 小島隆, 掛川一幸, アンモニウム塩低温融体中での硝酸塩の分解による ZnO 粒子の合成とキャラクターゼーション, 日本セラミックス協会 2008 年年会, 2007.3.21(新潟県)

16. N. Uekawa, M. Zeng, T. Kojima, K. Kakegawa, Synthesis of TiO₂ Photocatalyst Particles by Low Temperature Hydrolysis Reaction of Alkoxides and Their Surface Characteristics, 14th International Congress on Catalysis, 2008.7.17, Korea

17. 上川直文, 山崎晃典, 小島隆, 掛川一幸, 水酸化物の低温解凍による蛍光発光性 ZnO ナノ粒子安定分散ゾルの調製と共存陽イオンが蛍光発光特性に与える影響, 日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム, 2008.9.18(福岡県)

18. 若松和哉, 上川直文, 小島隆, 掛川一幸, 低温溶液プロセスによる CeO₂ ナノ粒子-高分子複合体膜の調製と光吸収特性の検討, 日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム, 2008.9.18(福岡県)

19. 上川直文, 小島隆, 掛川一幸, アンモニウム塩と硝酸塩の混合融体中での反応による N ドーピング ZnO 粒子の合成, 日本セラミックス協会第 47 回セラミックス基礎科学討論会, 2009.1.9(大阪府)

20. 上川直文, 松本貴彬, 小島隆, 掛川一幸, 硫化亜鉛沈殿の溶液中での解凍による硫化亜鉛ナノ粒子分散ゾルの調製, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 2009.3.17(千葉県)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上川 直文(Naofumi Uekawa)・60282448・千葉大学・大学院工学研究科・准教授

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし