

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05660

研究課題名(和文) 金属-塩複合材料を用いた金属酸化物ナノ材料の開発と応用

研究課題名(英文) Synthetic method for metal oxide nanomaterials using metal-salt composites

研究代表者

浅尾 直樹 (Asao, Naoki)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：60241519

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：金属-塩複合材料を用いた金属酸化物ナノ材料の作製法について検討を行い、ボールミルで作製されたチタン-食塩複合材料を温和な条件下でアルカリ水に浸漬するだけで、チタン酸ナトリウムのナノワイヤー材料を作製することに成功した。更に、ニオブ-食塩複合材料についても同様に反応を行ったところ、ニオブ酸ナトリウムのナノロッド材料が得られ、本作製法の一般性を明らかにした。続いて、得られた材料を酸処理後に不活性ガス下で焼成すると有色の粉末材料となり、それぞれがアルコールの空気酸化反応やオレフィンの空気酸化開裂反応の光触媒として機能することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属酸化物ナノ材料は、その優れた機能性により様々な分野で利用されているが、その作製方法は、対応する金属酸化物をアルカリ水中高温処理する水熱法が一般的である。この従来法は簡便であるが、高温条件を伴うため、生成物の結晶化が促進され肥大すると共に、熱力学的に安定で反応性に乏しい材料が生成しやすい。これに対して本研究で得られたチタンやニオブのナノ材料は、金属と塩の複合材料を室温でアルカリ処理するだけで作製できるため、従来法とは異なり準安定構造を維持した活性に富む材料の作製が可能であり学術上極めて有用である。また新たな材料の創出は、新たな機能性の発現による社会への貢献が期待され、社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：A facile synthetic method for metal oxide nanomaterials was developed using metal-salt composites. Simple immersion of Ti-NaCl composite, prepared by ball milling, in alkaline aqueous solution under mild conditions resulted in the formation of sodium titanate nanowires. The synthetic generality was demonstrated by preparation of sodium niobate nanorods from Nb-NaCl composites under the similar procedures. Acid followed by heat treatment under inert gas of the resulting nanomaterials gave dark colored powders, which exhibited visible light responsive photocatalytic properties in aerobic oxidation of alcohols and aerobic oxidative cleavage of olefins under blue LED irradiation, respectively.

研究分野：材料化学

キーワード：金属 塩複合材料 ナノワイヤー ナノロッド 光触媒 酸化チタン 酸化ニオブ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

チタン酸化物ナノ材料は、光触媒活性やイオン交換機能といった様々な機能性を有することから、エネルギー分野や環境分野で現在盛んに研究が行われている。研究代表者はこれまでに、チタンとアルミニウムの合金リボンを室温で水酸化ナトリウム水溶液に浸漬するだけで、極めて微細なチタン酸ナトリウムナノワイヤーを作製することに成功した (*Nano Lett.* **2015**, *15*, 2980)。本脱合金化は、両性金属であるアルミニウムが合金から溶出して微細な金属チタンを放出し、これが酸化されて進行していると考えられる。本材料はナトリウムイオン層を持つ層状構造から成り、ストロンチウムイオンに対して優れた吸着性能を示したことから、研究代表者は本材料を福島原発の汚染水用吸着剤として利用するべく更なる検討を行った結果、優れた吸着性能を有する造粒吸着剤を開発することに成功した (*ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 6793)。また本脱合金化法は他の合金にも適用可能であり、例えばセリウム - アルミニウム合金をアルカリ処理したところ、酸化セリウムナノロッドが得られた。酸化セリウムは酸素吸蔵能を示すことから自動車排ガス浄化触媒の助触媒として用いられるが、300 以下の低温域では活性が低下する。これに対し研究代表者が開発した材料は 200 以下でも酸素吸蔵能を示したことから、本材料により排ガス浄化機能の大幅な改善が期待される (*Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1467)。このように脱合金化法で作製した材料は、従来法で得られた材料と比べて優れた機能性を示すため、本手法は新たなナノ材料作製法として優れている。しかし、その作製工程には溶解炉を用いた合金作製やメルトスピンによるリボン化などやや煩雑な操作が必要である。また本手法では両性金属の介在が鍵となるが、両性金属は最終的に生成物に残らないため、材料作製時の原子効率の低さが否めない。そこで本作製法の長所である温和な作製条件を活かしつつ、両性金属を用いない作製法の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

上記脱合金化法に代わる新たな金属酸化物ナノ材料の作製法を開発し、得られた材料の触媒機能を活用した優れた物質変換反応の開発を目指す。

3. 研究の方法

研究代表者は予備研究として、チタン金属粒子と食塩粉末の混合物をボールミルしたところ黒色粉末となり、これを室温でアルカリ処理したところ、チタン酸ナトリウムナノワイヤーが得られることを見出した。黒色粉末はチタンと食塩の複合材料であると考えられることから、この結果は、食塩が脱合金化法の両性金属の役割を担うことを意味している。すなわち、金属と食塩の複合体を用いれば、脱合金化法の作製工程における煩雑さを緩和すると共に、原子効率の飛躍的な改善が期待できる。そこで本研究では、チタン - 食塩複合材料からのナノ材料化を検討すると共に、得られた材料の触媒活性を明らかにする。更に、本作製法の一般性を明らかにするために、チタン以外の金属としてニオブを用いて同様なニオブ - 食塩複合材料からのナノ材料化を検討する。具体的には、以下の三つの項目について検討する。

チタン - 塩複合材料を用いたチタン酸ナトリウムナノワイヤーの作製

上記予備研究で見出された知見について、詳細な検討を行う。まず、チタン - 食塩複合材料を作製し、X線回折によりその組成を明らかにする。また比較として、食塩を加えずにチタンだけでボールミルを行い、食塩の有無が与える影響を明らかにする。次にチタン - 食塩複合材料をアルカリ処理してチタン酸ナトリウムナノワイヤーを作製し、X線回折を行い得られた材料の構造を明らかにする。

黒色酸化チタンナノワイヤーの作製と光触媒機能評価

研究代表者は、脱合金化法で得られたチタン酸ナトリウムナノワイヤーを希塩酸で処理した後に焼成すると、黒色酸化チタンナノワイヤーが得られることを見出している。そこで、チタン - 食塩複合材料から得られたナノ材料についても同様な処理により、黒色酸化チタンナノワイヤーが得られるかを明らかにすると共に、X線回折を行い構造解析を行う。

ニオブ - 塩複合材料を用いた材料開発

チタン - 塩複合材料と同様にニオブ - 塩複合材料を作製し、これを原料とするナノ材料開発を検討し、本手法の一般性を明らかにする。更に、得られた材料の機能性評価を行う。

4. 研究成果

チタン - 塩複合材料を用いたチタン酸ナトリウムナノワイヤーの作製

遊星型ボールミルを用いて、Ti-NaCl 複合材料の作製を行った。アルゴン置換したグローブボックス内で、チタン粉末、NaCl 粉末、粉碎用ボールをボールミル容器に入れ、ボールミリングを行ったところ、黒色粉体が得られた (図 1a)。本材料の X 線回折パターンを測定したところ、

チタン金属と NaCl の回折パターンと一致した (図 1b)。この結果は、チタンと NaCl がボールミル条件下で何ら変化せず、機械的に混合されていることを示している。また比較として、NaCl 粉末を加えずにチタン粉末のみでボールミルを行った材料を作製し、両方の材料から食塩を溶かして得られるチタン微粒子について動的光散乱測定を行い、チタン微粒子の平均粒子径を比較した。その結果、NaCl 粉末を加えて得られたチタン微粒子の粒子径は、無添加体と比べて大きく低下することがわかった。この結果は、NaCl 粉末がチタンの研磨剤として機能することを意味している。更に、無添加体材料の X 線回折パターンを測定したところ、チタンと食塩以外に酸化チタンのピークが見られた。この結果は、NaCl 粉末がボールミル過程で表面積が増大したチタンの酸化を防止する保護剤として機能していることを示すものである。

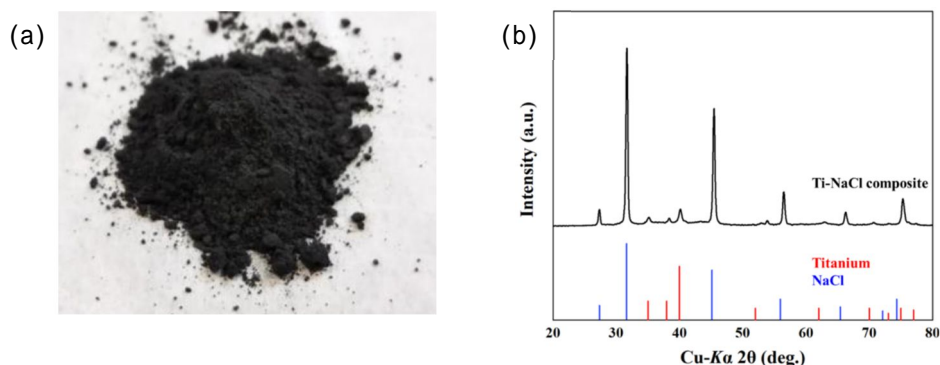


図 1. Ti-NaCl 複合材料の(a)写真と(b)XRD パターン

続いて、得られた Ti-NaCl 複合材料を NaOH 水溶液に浸漬した。得られた粉体に対して TEM を用いて観察したところ、ワイヤー構造を確認した (図 2a)。また X 線回折パターンを測定したところ、以前研究代表者が報告した脱合金化法により得られたレピドクロサイト型のチタン酸ナトリウム (青棒) と良く一致した (図 2b)。以上から、Ti-NaCl 複合材料から得られた材料も、層状構造から成るレピドクロサイト型のチタン酸ナトリウムであり、その形状も同じナノワイヤー構造であることが分かった。

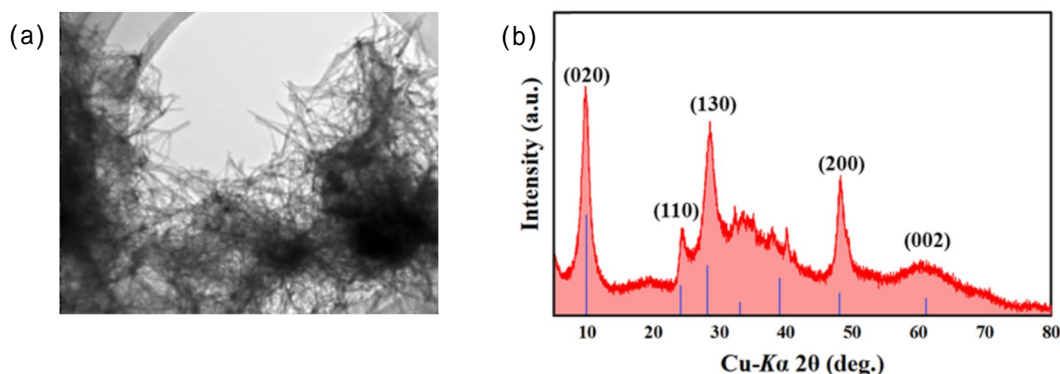


図 2. Ti-NaCl 複合材料のアルカリ処理体の(a)TEM 像と(b)XRD パターン

黒色酸化チタンナノワイヤーの作製と光触媒機能評価

得られた材料を希塩酸で処理した後にアルゴン雰囲気下で焼成したところ、黒色粉末 (BTNWs) が得られた (図 3a)。X 線回折パターンを測定したところ、アナターゼ型の酸化チタンのパターンと一致した (図 3b)。この結果は、レピドクロサイト型チタン酸ナトリウムを構成しているナトリウムイオン層のナトリウムイオンが酸によりプロトンに置換され、焼成により酸化チタンに変化したと考えられる。また、焼成はアルゴン雰囲気下で行われたため、酸化チタンへ変化する際に酸素欠陥が生じて黒色化したと考えられる。実際この焼成をアルゴンの代わりに空気下で行うと材料は白色粉末 (WTNWs) となった。WTNWs の X 線回折パターンを測定したところ、BTNWs と同様にアナターゼ型酸化チタンであることが分かった (図 3b)。

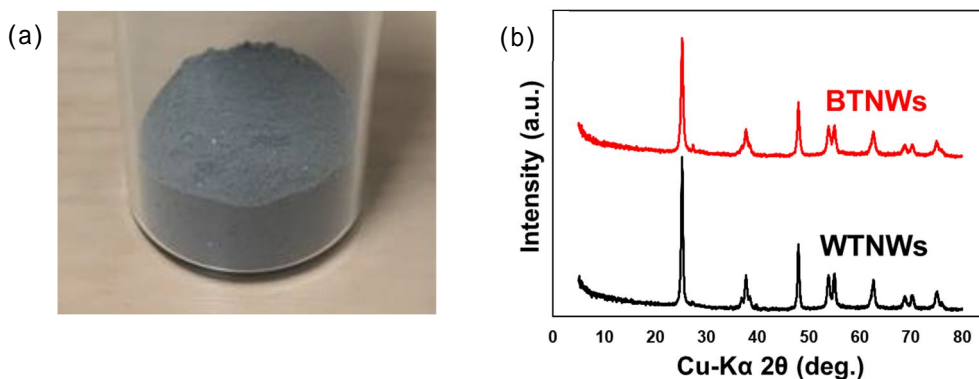


図 3. (a)BTNWs の写真と(b)BTNWs と WTNWs の XRD パターン

そこで本材料の光触媒活性を調べるため、青色 LED を照射してベンジルアルコールおよびその誘導体の空気酸化を行った (図 4)。ベンジルアルコールを用いて反応を行ったところスムーズに反応が進行し、対応するアルデヒド体を 99% の収率で得た。パラ位に電子供与性のメトキシ基を持つアルコール体でも反応は定量的に進行したが、電子求引性基であるトリフルオロメチル基置換体では反応性が低下することがわかった。

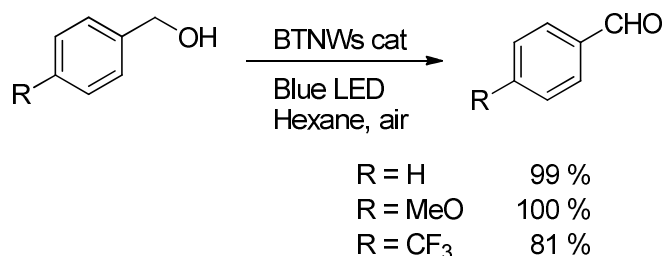


図 4. BTNWs 光触媒を用いたアルコールの空気酸化反応

ニオブ - 塩複合材料を用いた材料開発

遊星型ボールミルを用いて、Nb-NaCl 複合材料の作製を行った。アルゴン置換したグローブボックス内で、ニオブ粉末、NaCl 粉末、粉碎用ボールをボールミル容器に入れ、ボールミリングを行ったところ、黒色粉体が得られた (図 5a)。本材料の X 線回折パターンを測定したところ、ニオブ金属と NaCl の回折パターンと一致した (図 5b)。この結果は Ti-NaCl 複合材料の場合と同様に、ニオブと NaCl がボールミル条件下で何ら変化せず、機械的に混合されていることを示している。

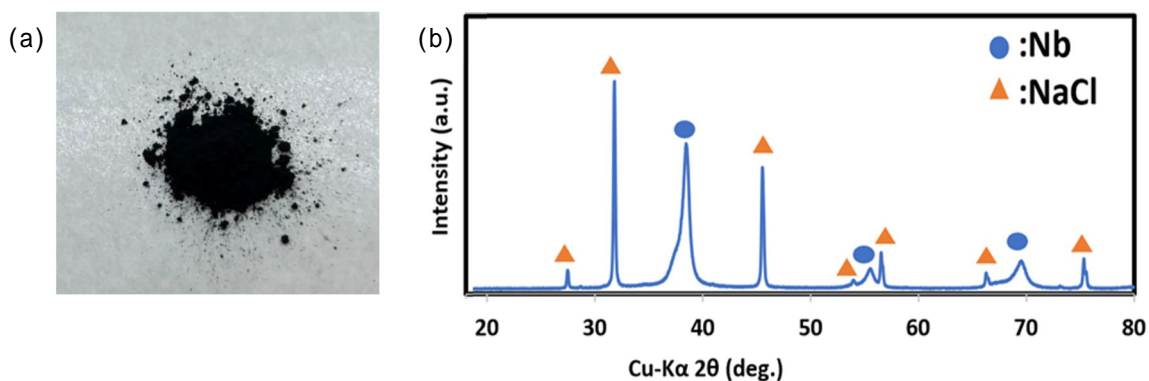


図 5. Nb-NaCl 複合材料の(a)写真と(b)XRD パターン

続いて、得られた Nb-NaCl 複合材料を NaOH 水溶液に浸漬し、得られた粉体に対して TEM を用いて観察したところ、ナノロッド構造を有していることを見出した (図 6)。EDS 測定から、ニオブ、ナトリウム、酸素の存在が確認されたことから、本材料はニオブ酸ナトリウムであることが

推定された。

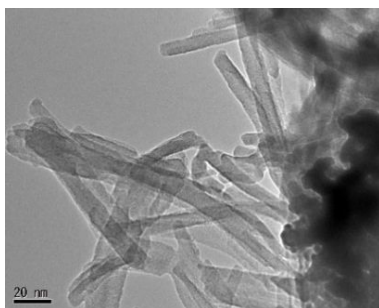


図 6. Nb-NaCl 複合材料のアルカリ処理体の TEM 像

得られた材料を希硫酸で処理した後にアルゴンガス雰囲気下で焼成したところ、灰色の粉末 (BNNWs) が得られた (図 7)。X 線回折を測定したところ、ブロードな回折パターンが得られた。以上からこれらの変化は、酸処理によりニオブ酸ナトリウムのナトリウムイオンがプロトンに置換され、焼成により酸素欠陥を有する酸化ニオブに変化したことを示唆している。そのため本材料も、チタンの場合と同様に光触媒として機能することが期待された。



図 7. BNNWs の写真

そこで本材料に青色 LED を照射して、オレフィンの酸化開裂反応を行った (図 8)。-メチルスチレンを用いて酸素雰囲気下で反応を行ったところスムーズに反応が進行し、アセトフェノンが 79% の収率で得られた。パラ位に電子供与性のメトキシ基を持つ誘導体では収率の大幅な低下が見られたが、電子吸引性のフルオロ基を持つ誘導体では収率よく反応が進行することが分かり、BTNWs を用いたアルコール酸化とは逆の電子的効果が見られた。

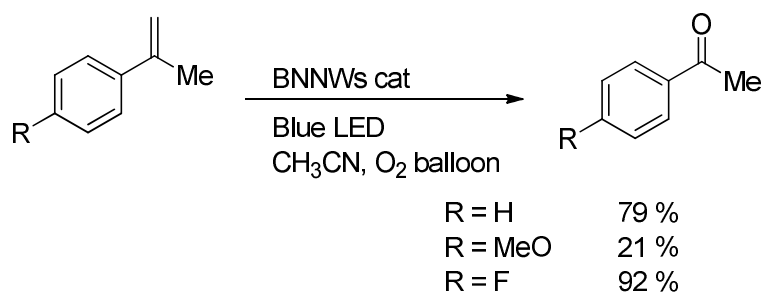


図 8. BNNWs 光触媒を用いたオレフィンの空気酸化開裂反応

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 塩入 萌恵、土屋 洋輔、森岡 佑太、唐澤 典一、浅尾 直樹
2. 発表標題 チタン酸塩ナノ材料を用いた可視光応答型光触媒の作製と活性評価
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 疋田 侑士、浅尾 直樹
2. 発表標題 可視光応答ニオブ酸ナノワイヤー光触媒によるオレフィンの酸化的開裂反応
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------