

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 17 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420675

研究課題名(和文) アルコキシド法を用いた新規な多孔性粒子合成プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of Novel Synthetic Process for Porous Particles Using Alkoxide Method

研究代表者

小島 隆 (KOJIMA, Takashi)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70333896

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属アルコキシドの加水分解条件の精査により、表面を部分的に溶出可能な水和酸化物の調製条件を見出し、細孔の形成(多孔化)と、低温での結晶化が可能な粒子の合成法を確立した。また、反応性の高い多孔性の水和酸化粒子を原料とし、他の金属種と共に温水や熱水中で処理することにより、多孔性の複合酸化粒子の合成も可能とした。本研究は汎用性の高い多孔性の酸化物系粒子合成手法として、幅広い応用が可能である。

研究成果の概要(英文)：Preparation method of hydrous metal oxide particles with macroporous structure was established by close inspection of hydrolysis conditions of metal alkoxides. Porous particles prepared by this method were easy to be crystallized at low temperature. Porous hydrous metal oxide particles with high reactivity could be converted to porous complex oxides by hot water or hydrothermal treatment with another metal ions. This process has general versatility for preparation of porous metal oxide particles.

研究分野：無機合成化学

キーワード：粒子 多孔性 液相法

1. 研究開始当初の背景

近年、金属酸化物系粒子において高度な微構造の制御が試みられ、界面活性剤の鋳型や、高分子コアの利用等により、多孔性粒子や中空粒子、ナノチューブ等、高い機能性を有する粒子が次々と開発されている。当研究グループではこれまで、金属アルコキシド法(ゾルゲル法)や水熱法を用いた粒子合成プロセスに関する研究を進めてきた。特にチタニア系においては、アルコキシド法による均一な粒子の調製と、その生成機構に関する検討を行ってきた(Kojima et al., *J. Phys. Chem. C* (2008))。アルコキシド法において粒子は、金属アルコキシドの加水分解・重縮合によって生成し、微細な一次粒子の集合体状の構造をとることがある。その検証の際に申請者は、アンモニアと極性溶媒の存在下において、チタンアルコキシドの加水分解により得た水和(含水)チタニア($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)粒子は、重縮合反応が不十分な場合、アルコールに対して粒子を構成する微細な一次粒子が部分的に溶出し、個々の粒子にマクロ孔が形成される現象を確認した(図1(a))。一般に水和チタニア粒子はアモルファスであり、水熱処理(100℃, 1気圧以上の水(熱水)による処理)によって結晶性の粒子に変換される。それに対し、部分溶出によって多孔化した粒子は非常に反応性が高く、80℃の温水中に保持(温水処理)することによっても結晶化が確認された。温水処理後も粒子は多孔性の外観を保っており、全体が微細なナノ結晶によって構成され、ナノ結晶の間隙に由来する2~5nm程度のメソ孔が新たに形成されていた(図1(b))また、水和チタニア粒子は複合酸化物の原料としても用いられるが、予備実験において、多孔性の水和チタニア粒子は、ストロンチウム源との温水処理により、その外観を保ったままチタン酸ストロンチウムに変換可能であった。上記の背景から、粒子の部分溶出現象の活用は、新規多孔性粒子合成法として精査する価値があるものと判断した。

2. 研究の目的

本研究では、均一な粒径・形状を有し、かつマクロ孔とメソ孔の双方が、個々の粒子中に同時に構築された粒子の合成プロセス開発を目的とする。対象としては、チタニア系を中心に検討し、他の金属酸化物系にも展開

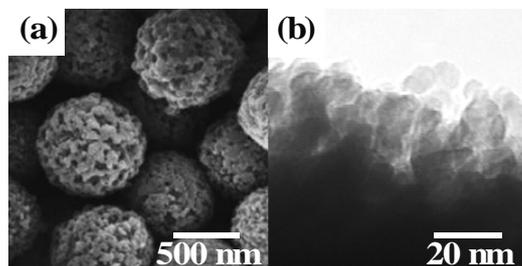


図1 (a)部分溶出により多孔化した水和チタニア粒子および(b)結晶化後の粒子表面部の微構造

する。具体的には、

(1) 金属アルコキシドの加水分解を温和な条件で行い、均一な粒径を有し、かつ重縮合度の低い水和(含水)酸化物粒子を調製する。調製した粒子はアモルファスの状態であり、極微細な一次粒子の集合体として構成されている。この一次粒子の集合体中において、特に重縮合度が低い部位を選択的に溶出させ、粒子全体にマクロ孔を構築する。

(2) (1)で合成したマクロ孔を有する水和酸化物粒子を、できる限り低温での温水または水熱処理により結晶化し、粒子を構成するナノ結晶の間隙サイズを任意に制御しながらメソ孔の構築を試みる。結晶化後の細孔構造を制御するには、アモルファスの水和酸化物粒子の合成段階における重縮合度の制御が極めて重要である。本研究では、(a)温度、(b)時間等の反応条件に加え、(c)加水分解触媒や(d)反応溶媒の極性の影響を精査することにより、均一な細孔構築を試みる。さらに、マクロ孔を有する粒子上に金属ナノ粒子を担持することにより、多孔性粒子のさらなる高機能化も試みる。

(3) (1)で合成した重縮合度の低い、反応性に優れた多孔性の水和酸化物粒子を原料とし、多孔性の複合酸化物の合成を試みる。水和酸化物粒子中に他の金属種が拡散する場合、原料の多孔性を維持した複合酸化物粒子が得られるものと予想される。

上記の様に本研究におけるマクロ孔の形成手法は、粒子の部分的な再溶解を利用するという、他に例の見られないものである。マクロ孔形成の後、さらに結晶化させた粒子においては、個々の粒子中にメソ孔とマクロ孔の骨格が共存するため、メソ多孔体の機能と、マクロ孔による溶媒等の輸送効率の高さを併せ持っている。また、水和酸化物粒子中における一次粒子の粒径が比較的均一であることから、各種細孔サイズの均一化も期待できる。このような粒子は触媒、触媒担体、吸着材、薬物輸送担体、カラム充填剤、各種電極や分離膜の構成材料等、様々な応用が期待できる。

3. 研究の方法

(1) 多孔性水和チタニア粒子における重縮合度の制御と結晶化に関する検討

アセトニトリルとアルコールとの混合溶媒中で、チタンアルコキシドをアンモニア水で加水分解・熟成することにより、均一な粒径を有する球形の水和チタニア粒子を合成した。また、合成に用いるアンモニア水の量を、表面が平滑な粒子が得られる条件よりも減らすことで粒子中における重縮合が不十分な状態の粒子を調製し、アルコール等で洗浄することにより、粒子の部分的な溶出によるマクロ孔の形成を試みた。特に水和チタニア粒子の合成条件が、温水処理による結晶化に与える影響を詳細に検討した。また、複合酸化物粒子の原料として用いるため、様々な

重縮合度を有する粒子の調製を行った。

(2) 各種金属水和酸化物粒子中におけるマクロ孔構築と結晶化に関する検討

多孔性粒子の合成技術を、ジルコニア系やタンタル系等、チタニア系以外にも展開した。具体的には、金属アルコキッド法を用いて水和ジルコニアおよび水和酸化タンタルの球状粒子および多孔性粒子合成を試みた。アルコキッドの加水分解時に用いる極性溶媒やアンモニアの濃度等を中心に、均一な粒子が得られ、かつ多孔性の粒子が得られる条件の探索を行った。

(3) 多孔性複合酸化物粒子の合成に関する検討

多孔性の水和チタニア粒子を主たる原料とし、多孔性の複合酸化物粒子の合成を試みた。水和チタニア粒子を各種金属水酸化物と混合し、温水・水熱処理することにより、ペロブスカイト型構造を有するチタン酸ストロンチウムやチタン酸バリウム粒子に変換した。この際、複合酸化物への変換を可能な限り温和な条件で行うことにより、原料の多孔性を維持したままでの変換を試みた。また、チタン酸ナトリウム系の粒子合成についても検討を行った。

(4) 多孔性粒子上への金属ナノ粒子担持による高機能化に関する検討

合成した多孔性粒子上への銀ナノ粒子の担持を試みた。銀ナノ粒子の担持は、銀のアンミン錯体水溶液を高濃度のブドウ糖で還元することにより行った(Kojima et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, (2009))。また、色素の光分解試験により、合成した粒子の光触媒能の評価も行った。

4. 研究成果

(1) 多孔性水和チタニア粒子における重縮合度の制御と結晶化に関する検討

球状および多孔性の水和チタニア粒子の合成を 25~80 の温度範囲で試みたところ、全ての合成温度において粒径が均一な球状および粒子表面にマクロ孔を有する多孔性の水和チタニア粒子が得られた(図 2)。また、これらの粒子を 80 で温水処理したところ、全ての粒子において原料の外観およびマクロ孔を保ったままアナターゼへの結晶化が確認された。この際、多孔性の粒子の方が、より短時間の温水処理でも結晶化した(図 3)。また、水和チタニア粒子合成時の温度を下げるほど、アナターゼへの結晶化に要する時間は短くなっていった。エタノールでの洗浄によりマクロ孔が形成するような水和チタニア粒子は、粒子中の重縮合度が低いために反応性が高く、より結晶化しやすかったものと考えられる。100 で水熱処理を行った場合、マクロ孔をもたない球状の粒子は長時間の処理によって崩壊し、外形を保つことはできなかった。それに対し、多孔性の粒子は 100 , 168 h の処理を行っても崩壊しなかった。これは、多孔性の粒子には細孔が形成されてい

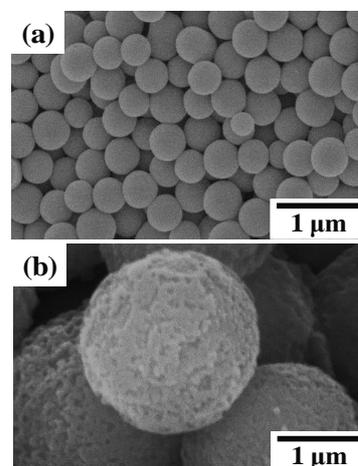


図 2 (a) 球状水和チタニア粒子の SEM 像, (b) 多孔性水和チタニア粒子の SEM 像

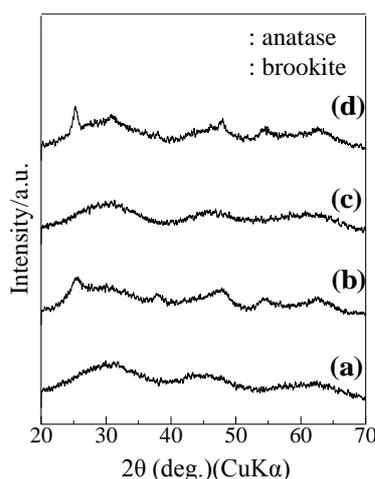


図 3 水和チタニア粒子を温水処理した試料の XRD 測定結果

(水和チタニア粒子合成条件: 80 , 30 分, 温水処理温度: 80) ,
(a) 温水処理無し, 多孔性粒子
(b) 温水処理時間: 6 h, 多孔性粒子
(c) 温水処理時間: 6 h, 球状粒子
(d) 温水処理時間: 24 h, 球状粒子

るため、チタニアの結晶子の成長に伴って生じる応力やひずみを緩和できたものと考えられる。

(2) 各種金属水和酸化物粒子中におけるマクロ孔構築と結晶化に関する検討

チタニア系と同様の手法で水和ジルコニア粒子の合成を試みたところ、表面にマクロ孔が形成された水和ジルコニア粒子を得ることができた。この水和ジルコニア粒子 130 で水熱処理したところ、24 h の処理により比表面積は処理前の約 6 倍の値である 300m²/g 程度まで向上した。また、水熱処理後の粒子は主に正方晶ジルコニアに結晶化していた。

同様に水和酸化タンタル粒子の多孔化を試みたところ、タンタル単独系では均一な球状粒子や粒子表面が幾分崩壊した粒子の合成は可能であるものの、粒子表面の多孔化は

困難であることが判明した。そこで、Ta と Ti のアルコキッドを混合し、同時に加水分解することで粒子を調製、さらに粒子中の Ti 系の部位を優先的に溶出することで多孔化を試みた。その結果、アンモニア水を粒子が生成する限界まで減らし、Ti/Ta = 4 以上とした際に、粒子表面にマクロ孔を有し、かつ均一な粒径を有する多孔性粒子の合成に成功した。

(3) 多孔性複合酸化物粒子の合成に関する検討

合成した各種水和チタニア粒子を、水酸化ストロンチウムと共に温水処理したところ、若干の非晶質相および炭酸ストロンチウムも残存しているものの、ほぼチタン酸ストロンチウムに結晶化した粒子が得られた。残存している非晶質相および炭酸ストロンチウムは、希塩酸での洗浄によって容易に取り除くことができた。マクロ孔を有さない球状の水和チタニア粒子を原料とした場合、結晶化には 90 で 24 h の処理を要した。一方、多孔性水和チタニア粒子を原料とした場合はより短時間で結晶化が可能であり、長時間の処理では 80 でもチタン酸ストロンチウムへの変換が可能であった。多孔性の水和チタニア粒子を用いた際に、より穏やかな条件でチタン酸ストロンチウムが得られた理由としては、マクロ孔の存在によりストロンチウムイオンが、より拡散しやすいためと考えられる。また、マクロ孔が形成されるような粒子は、粒子中の重縮合度が低いことから、反応性がより良好であったと思われる。

チタン酸ストロンチウムの合成と同様の手法でチタン酸バリウム粒子の合成を試みた。その結果、Ba と Ti の仕込み比を 1:1 とした条件においては、チタン酸バリウムに結晶化するには鉍化剤として高濃度の水酸化カリウムを添加する必要があった。そこで、Ti に対する Ba の仕込み比を高くして粒子の合成を試みたところ、鉍化剤を加えなくとも 100 程度の水熱処理で BaTiO₃ に結晶化した粒子を得ることができた。この際、Ba/Ti = 2, 3 の仕込み比では結晶化後も原料の多孔性の外観を保っていたが、Ba:Ti = 4:1 の条件で得られた粒子は崩壊していた。

合成した水和チタニア粒子を水酸化ナトリウムと共に水熱処理したところ、100 での処理でチタン酸ナトリウム (Na₂Ti₂O₄(OH)₂) に結晶化した。この系においても、球状の水

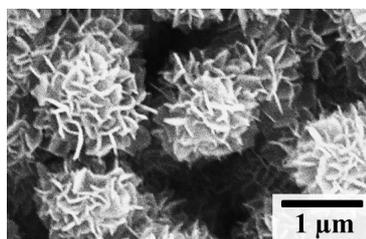


図 4 チタン酸ナトリウム粒子の SEM 像 ([NH₃] = 0.02 M, [H₂O] = 0.31 M, 水熱処理条件: 140 , 24 時間)

和チタニア粒子を原料に用いた場合に比べ、マクロ孔が形成された多孔性水和チタニアの方が結晶化しやすかった。水熱処理後の粒子の微構造を観察したところ、原料の水和チタニア粒子の粒径をほぼ保ちつつ、粒子表面にはプレート状の結晶が成長していた(図 4)。(4) 多孔性粒子上への金属ナノ粒子担持による高機能化に関する検討

温水処理により結晶化した球状および多孔性のチタニア粒子を純水中に分散し、硝酸銀とアンモニアを暗所で溶解した水溶液を加え、さらにブドウ糖水溶液を加えて攪拌することにより、銀ナノ粒子の担持を試みた。その結果、チタニアに対する銀粒子の量を、仕込み組成で 1~5 wt%とした際に、3 nm 程度の銀ナノ粒子が比較的均一にチタニア粒子上に析出した。銀の仕込み量をさらに多くした条件では銀粒子が粗大化した。球形および多孔性のチタニア粒子を用いて水中でのメチレンブルーの光分解試験を行ったところ、多孔性チタニア粒子は高いメチレンブルー吸着能を有し、ほぼ吸着のみである程度のメチレンブルーを回収してしまうことが判明した。このため、チタニア上に吸着しにくいエバンスブルー (EB) を用いて試験を行った。表面にマクロ孔が構築されている多孔性の粒子は、球状のチタニア粒子と比較して BET 比表面積が低いにも関わらず高い活性を示した。これは、マクロ孔の存在が、粒子表面へのエバンスブルーの輸送効率を高めたためと考えられる。また、銀の仕込み組成を 2 wt% または 5 wt% として合成した銀担持多孔性チタニア粒子は、銀を担持していない粒子と比較して高い光分解活性を示した(図 5)。

以上の様に本研究では、金属アルコキッドの加水分解・重縮合反応条件の精査により、部分溶出によるマクロ孔の形成と、低温での結晶化が可能な粒子の調製条件を確立した。また、重縮合度の低い(反応性の高い)多孔性水和酸化物粒子を原料とし、他の金属種と反応させることにより、多孔性の複合酸化物粒子の合成も可能とした。本研究の手法は汎用性の高い多孔性の酸化物系粒子合成手法として、幅広い活用が期待される。

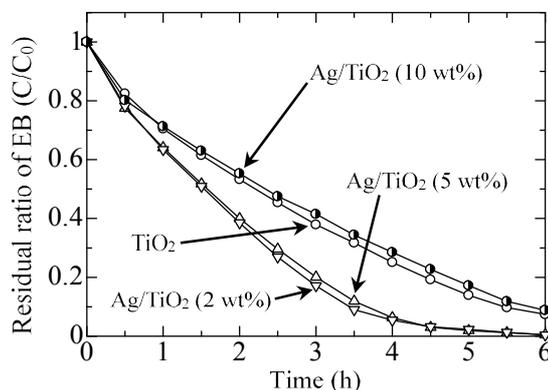


図 5 各種チタニア粒子の光分解活性試験結果 (多孔性チタニア粒子、温水処理条件: 80 , 72 h、UV 照射処理あり)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

T. Kojima, T. Baba, K. Ota, C. Yukita, K. Inamoto, and N. Uekawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, 査読有, 124 [12] 1226-1228 (2016). DOI: 10.2109/jcersj2.16208

〔学会発表〕(計19件)

T. Kojima, Fabrication of Porous Titania and Metal Titanate Particles by Partial Dissolution and Hot Water Conversion of Hydrous Titania, 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design (ISEPD2017), 2017年2月19日、沖縄県市町村自治会館(那覇).

丹波雅之、小島 隆、石井健太、鈴木里英、上川直文、余語利信、針状チタニア粒子を用いた多孔体の作製と銀ナノ粒子の担持、第6回CSJ化学フェスタ2016、2016年11月15日、タワーホール船堀(東京)

小林俊介、小島 隆、上川直文、水和酸化タンタル粒子を原料としたタンタル系複合酸化物の水熱合成、第6回CSJ化学フェスタ2016、2016年11月16日、タワーホール船堀(東京)

小島 隆、太田公介、Fatin Rosyadah、音田信人、上川直文、水和チタニアの温水・水熱変換によるペロブスカイト型複合酸化物粒子の合成、日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム、2016年9月7日、広島大学(東広島)

武田明子、小島 隆、小林俊介、上川直文、金属アルコキッド法によるTa-Ti系多孔性水和酸化物粒子の合成と結晶化、日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム、2016年9月7日、広島大学(東広島)

武田明子、小林俊介、小島 隆、上川直文、金属アルコキッド法を用いた水和チタニア粒子の合成と水熱・温水結晶化条件の検討、無機マテリアル学会第132回学術講演会、2016年6月3日、船橋市民文化創造館(船橋)

八巻圭祐、雪田千恵子、小島 隆、上川直文、金属アルコキッド法を用いた水和チタニア粒子の合成と水熱・温水結晶化条件の検討、無機マテリアル学会第132回学術講演会、2016年6月3日、船橋市民文化創造館(船橋)

丹波雅之、小島 隆、石井健太、鈴木里英、上川直文、銀を担持した針状チタニア粒子による多孔体の作製、日本セラミックス協会2016年年会、2016年3月16日、早稲田大学(東京)

小林俊介、小島 隆、上川直文、均一な水和酸化タンタル粒子を原料としたタンタル系酸化物および複合酸化物の水熱合成、日本セラミックス協会2016年年会、2016年3月15日、早稲田大学(東京)

小島 隆、液相法によるセラミックス系粒子の粒径・形状制御と焼結体への応用、粉体工学会2015年度第2回関東談話会、2015

年10月30日、千葉大学(千葉)

太田公介、小島 隆、上川直文、水和チタニアを原料とした温水処理による多孔性チタン酸ストロンチウム粒子の合成、第5回CSJ化学フェスタ2015、2015年10月14日、タワーホール船堀(東京)

丹波雅之、小島 隆、石井健太、鈴木里英、上川直文、銀ナノ粒子を担持した針状チタニア粒子の合成、日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム、2015年09月16日、富山大学(富山)

小林俊介、小島 隆、武田明子、上川直文、金属アルコキッド法による均一な球形酸化タンタル粒子の合成、日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム、2015年09月16日、富山大学(富山)

太田公介、小島 隆、加藤茉奈、上川直文、水和チタニアの水熱変換によるチタン酸ナトリウム粒子の合成、日本セラミックス協会2015年年会、2015年03月19日、岡山大学(岡山)

雪田千恵子、小島 隆、上川直文、多孔性水和チタニア粒子の合成と結晶化条件の検討、第4回CSJ化学フェスタ2014、2014年10月16日、タワーホール船堀(東京)

小野寺拓、小島 隆、柳原佑哉、上川直文、掛川一幸、部分溶出および水熱結晶化による多孔性ジルコニア粒子の合成、第4回CSJ化学フェスタ2014、2014年10月16日、タワーホール船堀(東京)

太田公介、小島 隆、上川直文、掛川一幸、水和チタニアの水熱変換による多孔性チタン酸ストロンチウム粒子の合成、日本セラミックス協会第27回秋期シンポジウム、2014年9月9日、鹿児島大学(鹿児島)

田原裕二、小島 隆、上川直文、掛川一幸、銀ナノ粒子を担持した多孔性チタニア粒子の作製、日本セラミックス協会第27回秋期シンポジウム、2014年9月9日、鹿児島大学(鹿児島)

佐多究務、小島 隆、上川直文、掛川一幸、各種チタン源粒子を原料とした $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 粒子の水熱合成、日本セラミックス協会第27回秋期シンポジウム、2014年9月9日、鹿児島大学(鹿児島)

〔その他〕

ホームページ等

千葉大学 大学院工学研究科 共生応用化学専攻 セラミックス化学研究室(共生9)ホームページ

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb09/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

小島 隆(KOJIMA Takashi)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 70333896