

球状多孔質金属酸化物ナノ粒子の一段階合成とその応用

One-step Synthesis of Spherical Mesoporous Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications

大谷 政孝、[○]小廣 和哉 (高知工科大学 環境理工学群)

Masataka Ohtani, [○]Kazuya Kobiro (Kochi University of Technology)

E-mail: kobiro.kazuya@kochi-tech.ac.jp

はじめに 多孔質材料は表面積が極めて大きくナノスケールの細孔内部に種々の物質を導入できるため、吸着材や触媒担体としての工業プロセスへの応用を目的に盛んに研究が行われている。我々は多孔質ナノ粒子として球状多孔質金属酸化物ナノ粒子に着眼し、その外見がマリモに極めて類似していることから、これら一連の球状多孔質金属酸化物ナノ粒子を **mesoporously architected**

roundly integrated metal oxide (MARIMO) ナノ粒子と名付けた¹⁾。本講演では、超臨界アルコールを反応媒体とする MARIMO ナノ粒子の単工程ワンポット合成法と応用を紹介する¹⁾。

結果 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ とギ酸またはフタル酸を 300 °C あるいは 400 °C の超臨界メタノールで処理することにより中実および中空 MARIMO TiO_2 ナノ粒子を得た(図 1)²⁾。また、希土類元素ドーパアップコンバージョン蛍光セラミックスナノ粒子として、Er(+Yb)塩を用い Er ドープ MARIMO ナノ粒子(TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2)を単工程ワンポット合成した(図 2 a)³⁾。得られた Er ドープ MARIMO ナノ粒子を赤外レーザー(980 nm)で励起したところ、未焼成かつ極めて低出力光源(10 mW)による励起であるにもかかわらず安定な緑色発光を観測した(図 2 b)。さらに、中空 MARIMO TiO_2 ナノ粒子を Au 塩, Pt 塩, および Pd 塩を含む超臨界メタノールで処理したところ、内孔内に Au-Pt-Pd 合金ナノ粒子を包含した **yolk-core-shell** 型 MARIMO TiO_2 ナノ粒子が得られた(図 3)⁴⁾。内孔内の Au-Pt-Pd 合金ナノ粒子は Au を殻としその周りを Pt-Pd 合金が取り囲む **core-shell** 構造を示し、全体で **Au@Pt-Pd@TiO₂ yolk-core-shell** の入れ子構造であった。

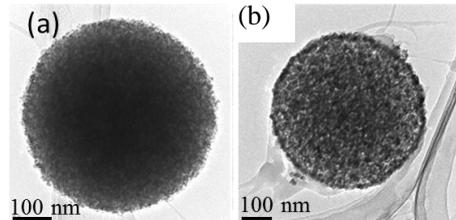


図 1. MARIMO TiO_2 ナノ粒子の TEM 画像。補助剤, 加熱温度, 粒子形状の順に記述; (a) フタル酸, 300 °C, 中実粒子; (b) ギ酸, 400 °C, 中空粒子。

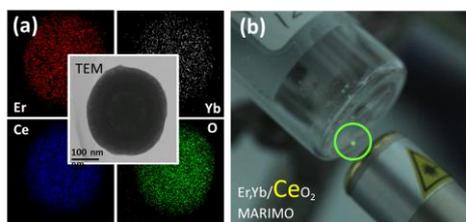


図 2. Er,Yb 共ドーパ MARIMO CeO_2 ナノ粒子の, (a) TEM 画像と EDX マッピング図, (b) 赤外励起アップコンバージョン緑色発光 (励起光 980 nm, 10 mW 赤外レーザー)。

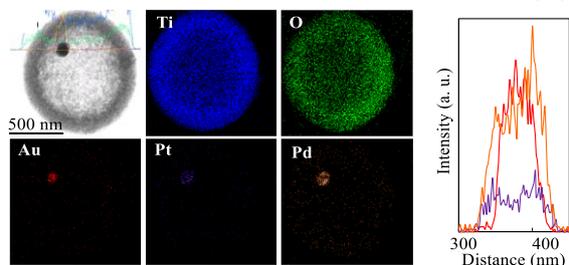


図 3. Au@Pt-Pd 合金@MARIMO TiO_2 ナノ粒子の EDX マッピング図とラインスキャンプロット。

1) P. Wang et al., *Pure Appl. Chem.* **2014**, 86, 785; 2) P. Wang et al., *Chem. Lett.* **2012**, 41, 264; 3) P. Wang et al., *J. Supercrit. Fluids*, **2013**, 80, 71; 4) P. Wang et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4254.