

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17835

研究課題名(和文) アモルファスを起点とするマンガン酸化物ナノ粒子ライブラリの構築とその応用

研究課題名(英文) Synthesis and application of manganese oxide nanoparticles obtained by amorphous route

研究代表者

副島 哲朗 (SOEJIMA, Tetsuro)

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号：40512695

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)：過マンガン酸カリウムのアンモニア水溶液を室温で静置しておくこと、ナノサイズのアモルファスマンガン酸化物粒子が生成する。このアモルファスマンガン酸化物ナノ粒子が生成する際に、異種の金属イオンや無機化合物などをアンモニア水溶液に溶解あるいは分散させておくこと、アモルファスマンガン酸化物に異種金属や無機化合物が内包された複合ナノ粒子が得られた。これを焼成すること異種金属-マンガン複合酸化物や、異種無機化合物とマンガン酸化物で構成される複合材料へと変換でき、それらは非常に高い色素分解能を示した。また、マンガン酸化物や酸化銅などの金属酸化物の形状制御法や、種々の無機ナノ粒子の複合体合成法を開発した。

研究成果の概要(英文)：Amorphous manganese oxide nanospheres form by standing potassium permanganate aqueous ammonia solution. We successfully obtained metal ions or inorganic materials-amorphous manganese oxide composite nanoparticles by dissolving or dispersing beforehand metal ions or inorganic materials. The two types of composite amorphous materials converted to metal-manganese composite oxides or inorganic materials-manganese oxide composites after calcination and they show high chemical reactivity towards oxidative decomposition of organic dyes. Additionally, we developed synthetic method of shape-controlled manganese oxides and copper oxides and various inorganic nanomaterials.

研究分野：ナノ材料, 無機合成

キーワード：マンガン酸化物 ナノ材料 複合体 無機合成

1. 研究開始当初の背景

マンガン (Mn) は、一般的に 2 価から 7 価にまで及ぶ多数の酸化数を取る元素で、その酸化物は広範囲の分野において機能性材料として研究対象とされている。例えば、リチウムイオン二次電池の電極材料や、マンガンと他の金属の複合酸化物は室温付近でも巨大磁気抵抗効果を示し、磁気メモリ素子として有望視されている。また、様々な有機物の酸化反応、メタンからの C2 炭化水素の生成に関するカップリング反応など、数多くの反応で熱触媒として働く。そのような機能の中でも、マンガン酸化物は、燃料電池で重要な酸素還元、およびその逆反応となる水の電気分解における酸素発生の方について電極触媒として作用するというユニークな二面的特性を示し、特に最近非常に大きな注目を集めている材料である。

このような背景の中、申請者はマンガン酸化物の合成法の開発について検討し、過マンガン酸カリウムをアンモニア水溶液に溶解させて室温でただ静置しておくだけで、直径 200~300 nm の単分散性アモルファスマンガン酸化物ナノ粒子が得られることを見出した。このナノ粒子は、その後の焼成で形やサイズを変えることなく、結晶性マンガン酸化物へと容易に変換できる (図 1)。

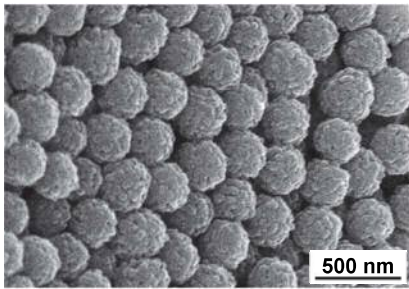


図 1. 研究者が開発した合成法で得られたマンガン酸化物ナノ粒子の SEM 写真

2. 研究の目的

本研究では、次の 2 点について明らかにすることを基本的な目的とした。① 申請者が見出した手法を発展させ、種々の機能性マンガン酸化物ならびにそれらを基盤とする複合ナノ材料ライブラリを創製し (図 2)、本手法の有用性を示す。② 合成したマンガン酸化物材料群を用いて OER および ORR 電極、あるいは色素の分解活性等に関する機能を探索する。

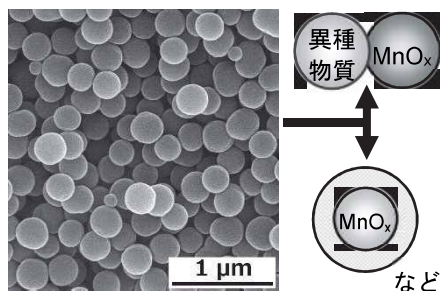


図 2. 本研究の目的の概要

具体的には、次のような合成スキームに従って様々なマンガン酸化物ナノ粒子を得ることを計画した。

手法 A: アモルファスマンガン酸化物ナノ粒子の成長溶液にあらかじめ別の化合物 X (例: 金属ナノ粒子, 酸化物粒子) を分散させ、これを静置しておくことでアモルファスナノ粒子と異種化合物の複合体が得られる。これを焼成・結晶化することによって、マンガン酸化物と異種物質の複合型粒子 (X-MnO_x) を合成することができる。

手法 B: 過マンガン酸カリウムを含む成長溶液に別の金属塩 (Z) を溶解させておくことで、マンガンと別の金属イオンを含んだアモルファス粒子が得られる。これを焼成することによって、マンガンと異種金属イオンからなる酸化物ナノ粒子 (ZMnO_x) が得られる。

3. 研究の方法

手法 A:

アンモニア水溶液に、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化チタン、酸化ランタン、酸化アルミニウム、酸化ネオジム、酸化コバルトの粒子を分散させて、ここに過マンガン酸カリウムを溶解させて数分攪拌後、室温で静置した。得られた粒子を焼成した。

手法 B:

市販のアンモニア水溶液に硝酸銅、硝酸コバルト、硝酸カルシウム、硝酸亜鉛、硝酸ニッケル、硝酸ストロンチウムを溶解させ、ここに過マンガン酸カリウムを溶解させて数分攪拌後、室温で静置した。得られた粒子を焼成した。

その他複合材料の合成:

- ・銅ナノ構造体
シリコン基板上にヨウ化銅薄膜を合成し、これに金属銅を熱蒸着させた。
- ・金-臭化銀/酸化チタン
酸化チタン薄膜を硝酸銀と塩化金酸と臭化カリウムの水溶液に交互に浸漬させ、得られた薄膜に紫外光を照射した。

4. 研究成果

手法 A:

得られた、酸化チタンとマンガン酸化物の複合体の TEM 像と対応する EDS マッピング像を図 3 に示す。酸化チタン粒子の表面を覆うようにマンガン元素が存在しているのが確認できる。また、XRD 測定の結果 (図 4) から、酸化チタンに帰属できる回折シグナルと、マンガン酸化物のシグナルの存在を確認することができた。以上の結果から、酸化チタンとマンガン酸化物の複合体の合成に成功したことがわかった。同様にして、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化ランタンについても、明らかな複合体の形成を確認することができた。一方、酸化アルミニウム、酸化ネオジム、酸化コバルトについては、TEM の元素

マッピング像としては均一でありながら、XRD では各種金属酸化物とマンガン酸化物の回折シグナルが確認できた。これは、マンガン酸化物に微小な粒子として異種金属酸化物が内包されていることなどが考えられる。

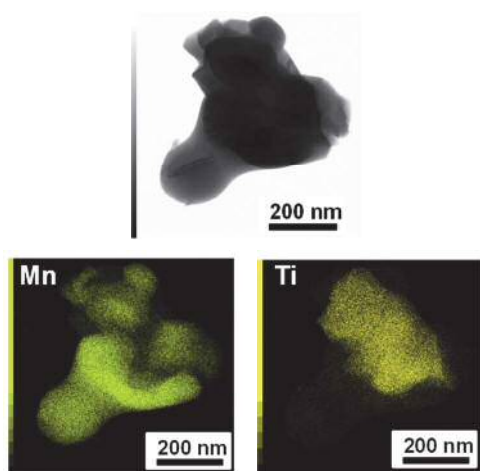


図 3. 酸化チタンを用いて手法 A で得られた複合体の TEM 像とそれに対応するマンガンとチタンの EDS マッピング像

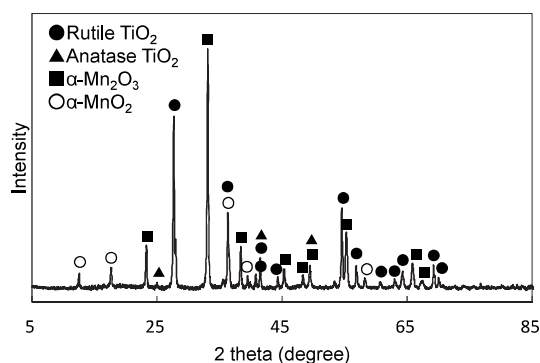


図 4. 酸化チタンを用いて手法 A で得られた複合体の XRD パターン

手法 B :

得られた、コバルトとマンガンからなる複合酸化物の TEM 像と対応する EDS マッピング像から、マンガンとコバルトがひとつの粒子中において均一に存在していることがわかった。また、XRD 測定を行ったところ、 MnCo_2O_4 と、マンガンとコバルトからなる物質の XRD パターンのみが見られ、それ以外の物質の XRD シグナルは見られなかった。以上の結果から、マンガンとコバルトで構成される複合酸化物ナノ粒子が合成できたことがわかった。また、合成した粒子について、ローダミン B の酸化分解による化学的反応性を評価したところ、複合体ナノ粒子がマンガン単独酸化物と比べて、非常に高い反応性を示すことがわかった。

その他複合材料の合成 :

・銅ナノ構造体

ヨウ化銅薄膜に銅を蒸着させると、興味深いことに銅ナノワイヤーが成長することがわかった。蒸着する際の温度を変えることによって、銅ナノ構造体の形状も変化することがわかった。

・金-臭化銀/酸化チタン

酸化チタンの表面上に、微細な金と臭化銀からなる構造体を構築することに成功した。

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 5 件)

1. Tetsuro Soejima, Kazuki Nishizawa, Ryoisuke Isoda, Monodisperse manganese oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, and chemical reactivity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 510, 272-279 (2018). DOI: 10.1016/j.jcis.2017.09.082. 査読有り

2. Yasuhiro Seguchi, Tetsuro Soejima, Facile vapor-phase synthesis of copper nanostructures on cuprous iodide films, *Vacuum*, 144, 53-62 (2017). DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.07.017. 査読有り

3. Shin-ichi Naya, Yoshihiro Hayashido, Ryo Akashi, Kaoru Kitazono, Tetsuro Soejima, Musashi Fujishima, Hisayoshi Kobayashi, Hiroaki Tada, Solid-Phase Photochemical Growth of Composition-Variable Au-Ag Alloy Nanoparticles in AgBr Crystal, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 20763-20768 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04531. 査読有り

4. Tetsuro Soejima, Yukihiro Katayama, Sohei Fujii, Growth of gold nanostructures on a Si wafer by concerted mechanisms of photoreduction and galvanic displacement, *CrystEngComm*, 18, 6683-6688 (2016). DOI:10.1039/C6CE01199C. 査読有り

5. Tetsuro Soejima, Takeshi Maedo, Seishiro Ito, Formation of Green Colored Structures on Copper Plate in Low-temperature Aqueous Reaction System, *Material Technology*, 34, 5-10 (2016). 査読有り

[学会発表] (計 11 件)

1. 中村 吉宏, 副島 哲朗, 表面支援レーザー脱離イオン化質量分析法における多用途性 TiO₂ ナノ珊瑚基板, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月, 船橋市日本大学.

2. 高橋 怜希, 大橋 樹, 中島 健太, 副島 哲朗, 光還元法を用いる金ナノ粒子の形状・構造制御法の開発, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月, 船橋市日本大学.

3. 大橋 樹, 副島 哲朗, 金錯体の光還元を利用する金ナノ結晶の合成, 第 19 回関西表面技術フォーラム, 2017 年 11 月, 神戸市甲南大学.

4. 中尾 一晴, 隅田 健斗, 北松 瑞生, 副島 哲朗, ペプチドで表面修飾された無機ナノブロックの自己集合挙動, 第 19 回関西表面技術フォーラム, 2017 年 11 月, 神戸市甲南大学.

5. 花井 亮雅, 副島 哲朗, マンガン複合酸化物の簡便合成法の開発とその化学的反応性, 第 19 回関西表面技術フォーラム, 2017 年 11 月, 神戸市甲南大学.

6. 中村 吉宏, 副島 哲朗, 酸化チタンナノ珊瑚基板を用いた表面支援レーザー脱離イオン化質量分析法の開発, 第 19 回関西表面技術フォーラム, 2017 年 11 月, 神戸市甲南大学.

7. Tetsuro Soejima, Kazuki Nishizawa, Ryosuke Isoda, Synthesis, Characterization, and Reactivity of Monodisperse Manganese Oxide Nanospheres, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月, 横浜市慶應義塾大学.

8. Yoshihiro Nakamura, Tetsuro Soejima, Anatase/Rutile TiO₂ Nanocoral Structure Films for Mass Spectrometry, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月, 横浜市慶應義塾大学.

9. Issei Nakao, Kento Sumida, Mizuki Kitamatsu, Tetsuro Soejima, Self-Assembly of Metal Nanoparticles via Electrostatic Interaction of Peptide Ligands, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月, 横浜市慶應義塾大学.

10. 副島 哲朗, 藤井 草平, 片山 幸弘, ガルバニック置換反応を用いた Si 基板上への Au ナノ構造体の構築, 2016 年色材研究発表会, 2016 年 10 月, 豊中市大阪大学.

11. 副島 哲朗, 吉岡 雄一, 田中 洋行, アナターズ/ルチル接合型 TiO₂ ナノ材料の新規低温合成法の開発, 2015 年材料技術研究協会討論会, 2015 年 11 月, 東大阪市近畿大学.

[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]

ホームページ

<http://www.apch.kindai.ac.jp/inorg-folder/inorg-index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

副島 哲朗 (SOEJIMA, Tetsuro)

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号: 40512695

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし