

DMF 還元法による 酸化ニオブナノ粒子の合成

関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科

教授 大洞 康嗣

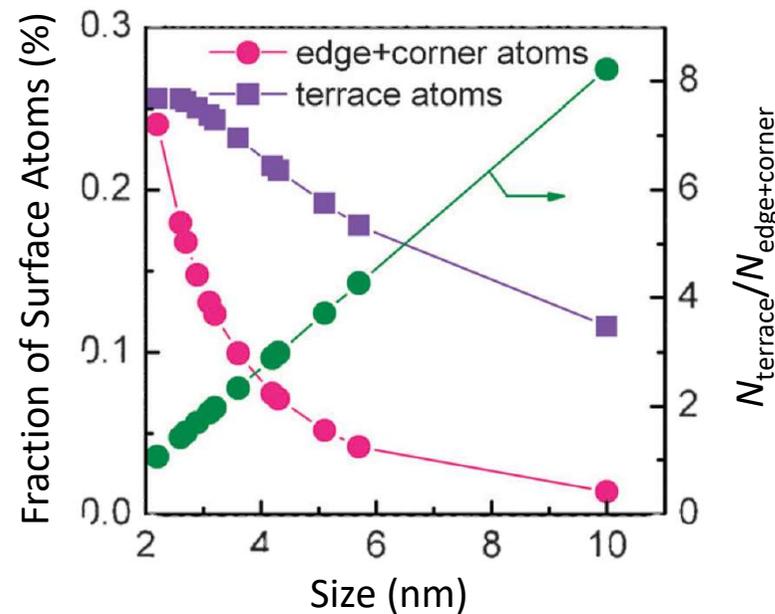
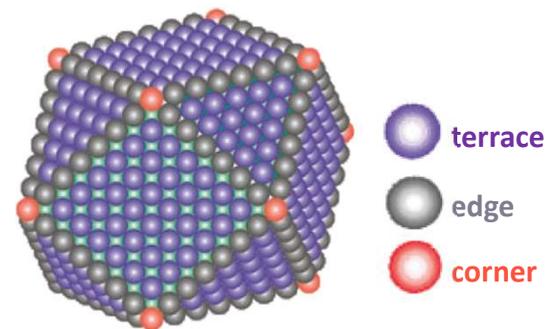
2021年3月11日

ナノ粒子の有用性

粒子のサイズが小さいほど表面に露出している金属が多い
→ バルクのものに比べて金属量を削減できる

Size	Amount of Atom	Ratio of Surface Atom
5.1 nm	2869	28%
3.5 nm	923	39%
2.4 nm	309	52%
0.8 nm	13	92%

Dai, Y. *et al.*; *small*, 2015, 11, 268.



Zhang, Q. *et al.*; *Chem. Commun.*, 2011, 47, 9275.

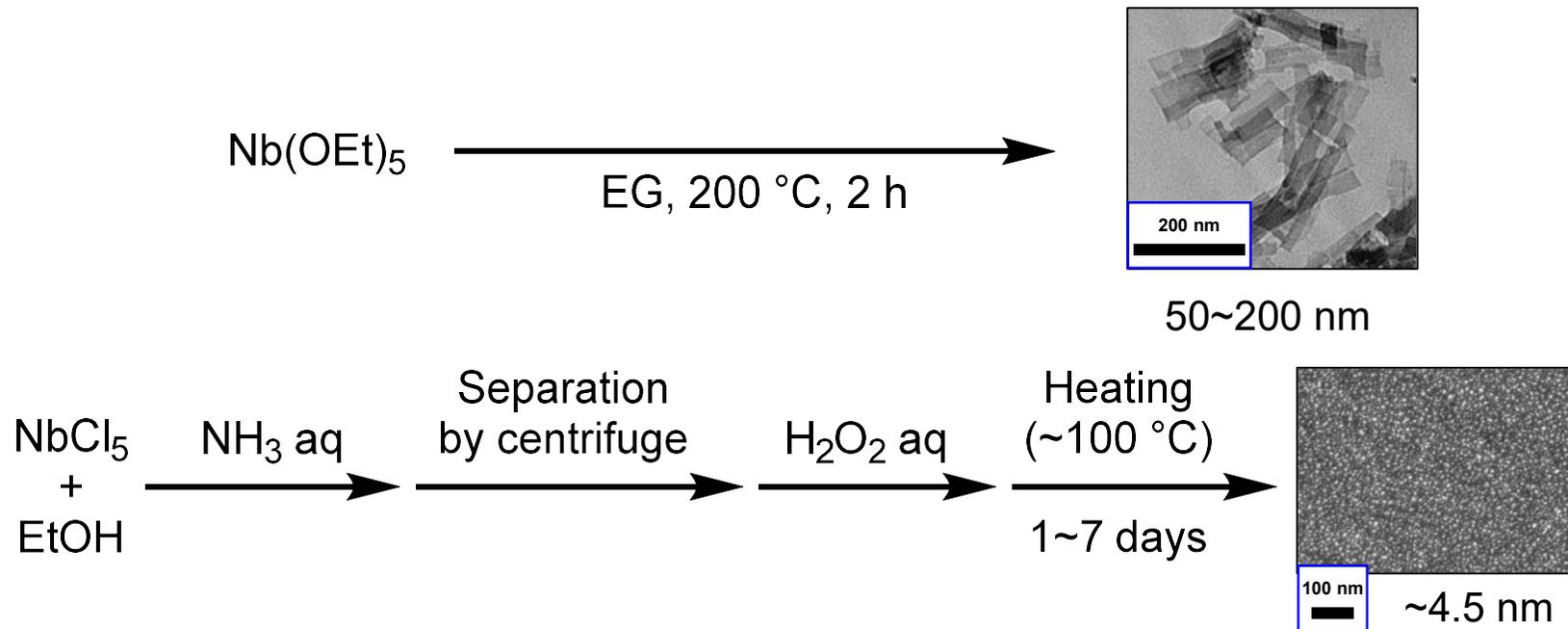
ニオブについて

- 元素記号 Nb
- 前周期遷移金属に分類されるレアメタルで超電導元素
- ニオブ鉱石生産量：56,000トン(2015年)
ブラジル(伯)が全体の約90%
- 主な用途：鉄鋼添加剤(FeNb の形で高張力鋼などに添加)がニオブ需要の90%を占める
- 日伯両国間でニオブの生産及び利用に関する協力覚書を締結(2021年1月8日)

従来技術:酸化ニオブナノ粒子の合成法

前周期遷移金属であるニオブは酸素などの原子と結合しやすく、粒子をナノサイズに制御することは難しいため、合成の工程が複雑でフッ化水素などの劇薬を使用するケースも。

➡ 特にシングルナノサイズにすることは困難であった



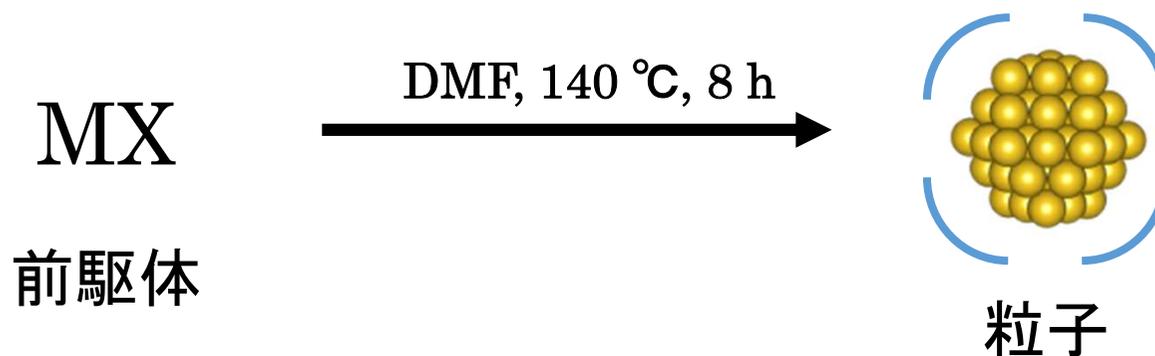
Vicentini, R. *et al.*; *Energy Stor. Mater.*, 2019, 22, 311.

Tamai, K. *et al.*; *Appl. Catal. B*, 2016, 182, 469.

Uekawa, N. *et al.*; *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, 264, 378.

背景技術: DMF還元法によるナノ粒子の合成

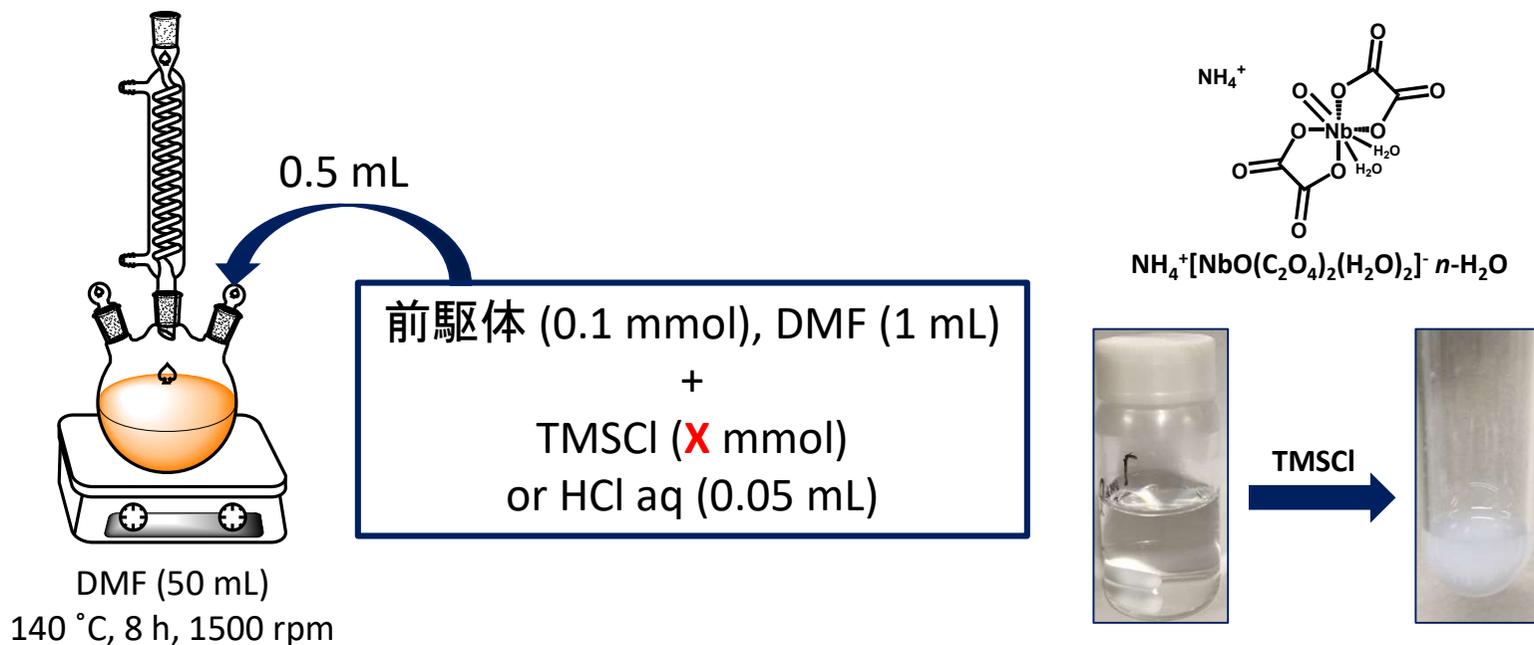
N, N -ジメチルホルムアミド(DMF)を反応溶液, 還元剤, 保護剤として用い, 粒子の前駆体となる金属錯体を加熱することで, 金属ナノ粒子が合成できる.



従来は金やパラジウムといった後周期遷移金属をナノ粒子化

Au) Kawasaki, H. *et al.*; *Langmuir*, 2010, 26, 5926.
Pd) Hyotanishi, M. *et al.*; *Chem. Commun.*, 2011, 47, 5750.

新技術: DMF還元法による酸化ニオブナノ粒子の合成

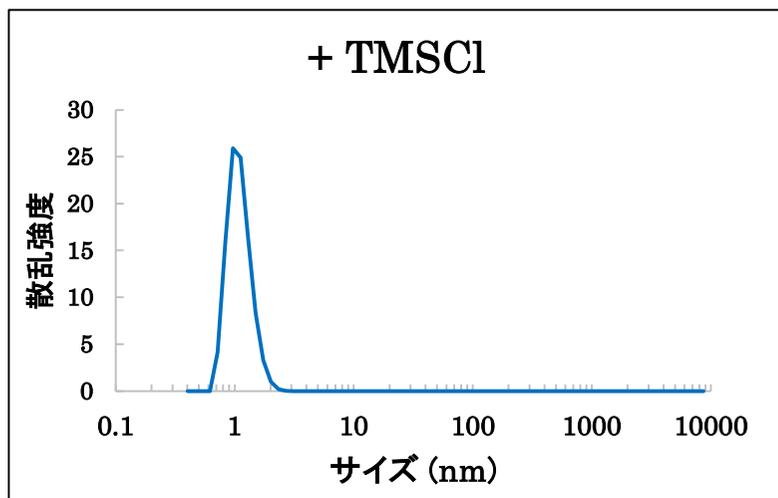
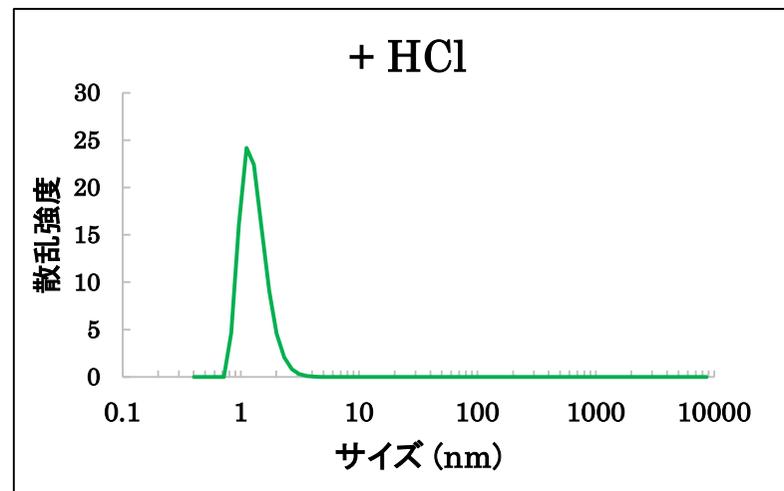
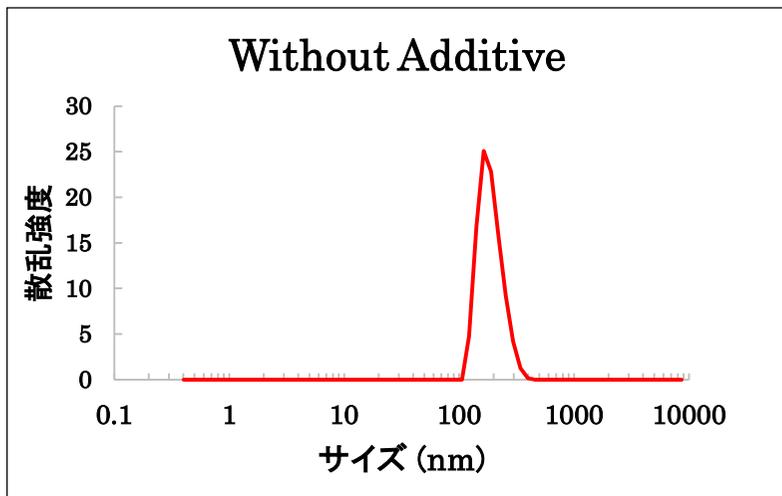


シュウ酸ニオブアンモニウム (ANO) を前駆体とした。
DMF を溶媒, 還元剤, 保護剤として用い, 添加剤 (ハロゲン) 存在下,
加熱攪拌することで酸化ニオブナノ粒子を合成した。

TMSCl : トリメチルシリルクロライド

酸化ニオブナノ粒子の特性評価

DLS(動的光散乱法)による粒度分布 合成時のハロゲン添加の影響



- ◇ ハロゲン添加無し: 100 nm 以上の粒度分布
- ◇ HCl 添加: 10 nm 以下の粒度分布
- ◇ TMSCl 添加: さらに微細な粒度分布



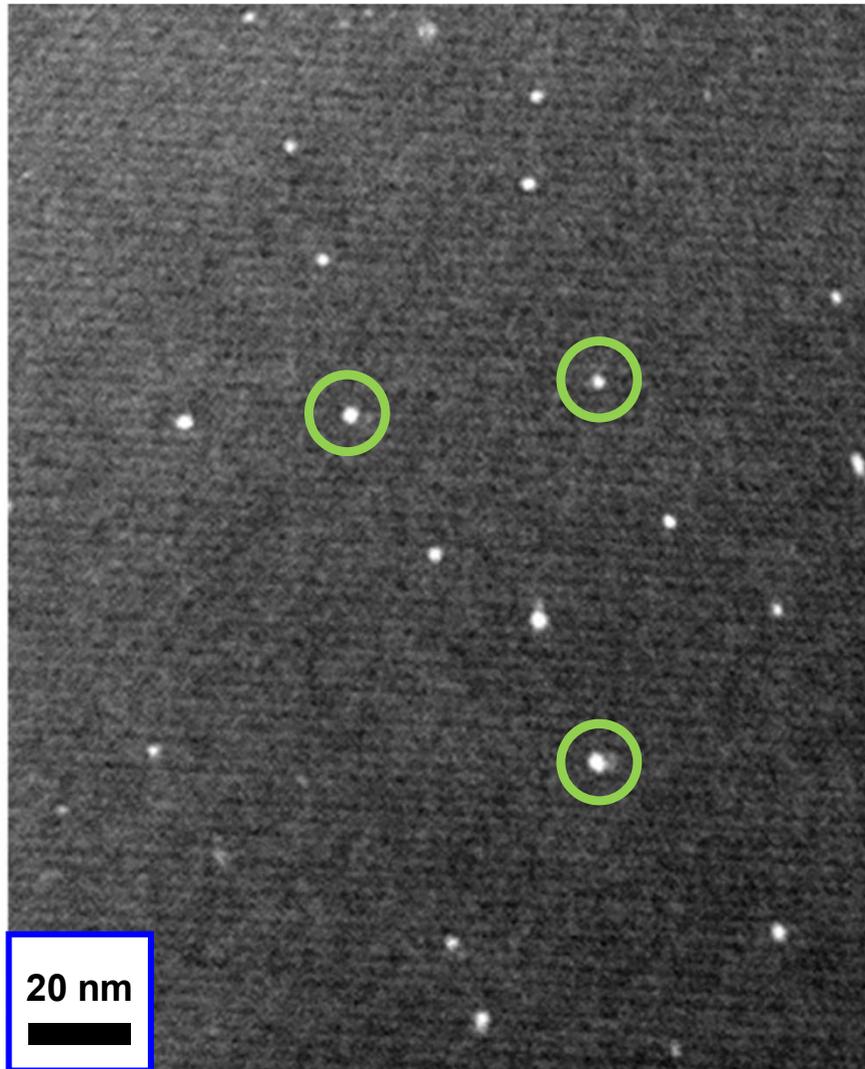
DMF還元時のハロゲン添加により
シングルナノサイズ(10 nm以下)の
酸化ニオブナノ粒子が合成可能

TMSCl : トリメチルシリルクロライド

電子顕微鏡による粒径評価 1

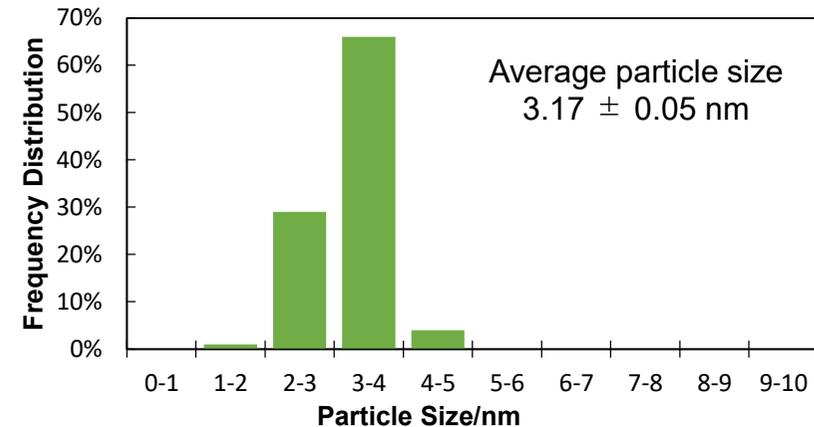
STEM images

- ・ Nb NPs without additive (添加剤無し)

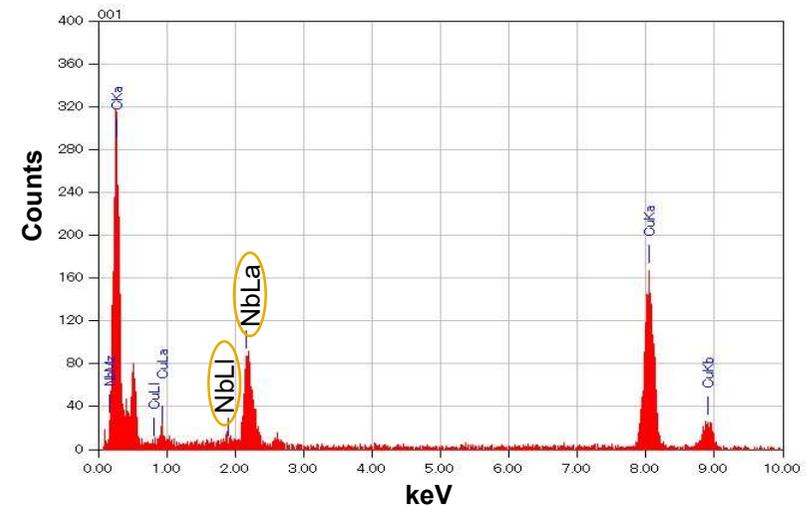


丸囲みは酸化ニオブナノ粒子を表す

Particle size distribution



EDS analysis

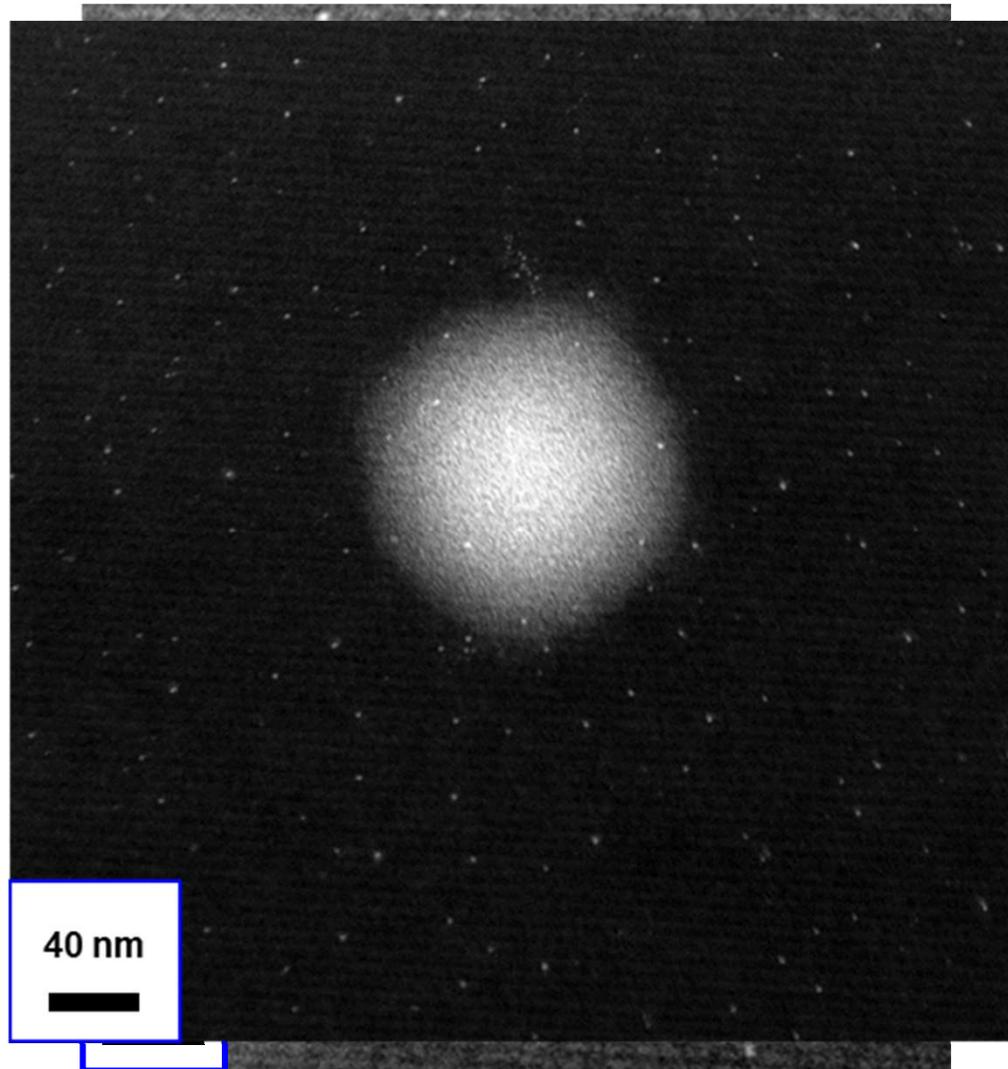


EDS: エネルギー分散型X線

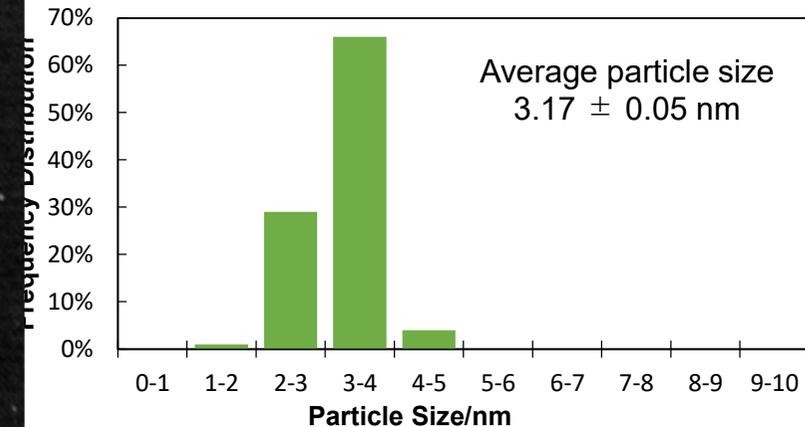
電子顕微鏡による粒径評価 1-2

STEM images

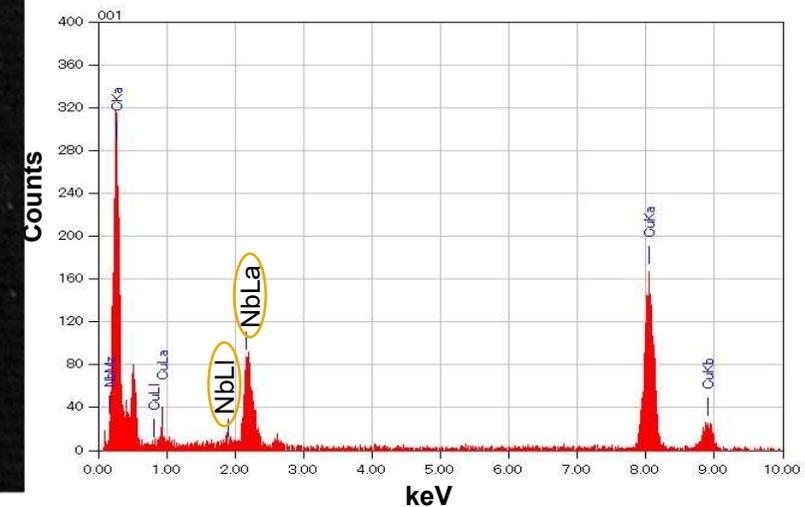
- ・ Nb NPs without additive (添加剤無し)



Particle size distribution



EDS analysis

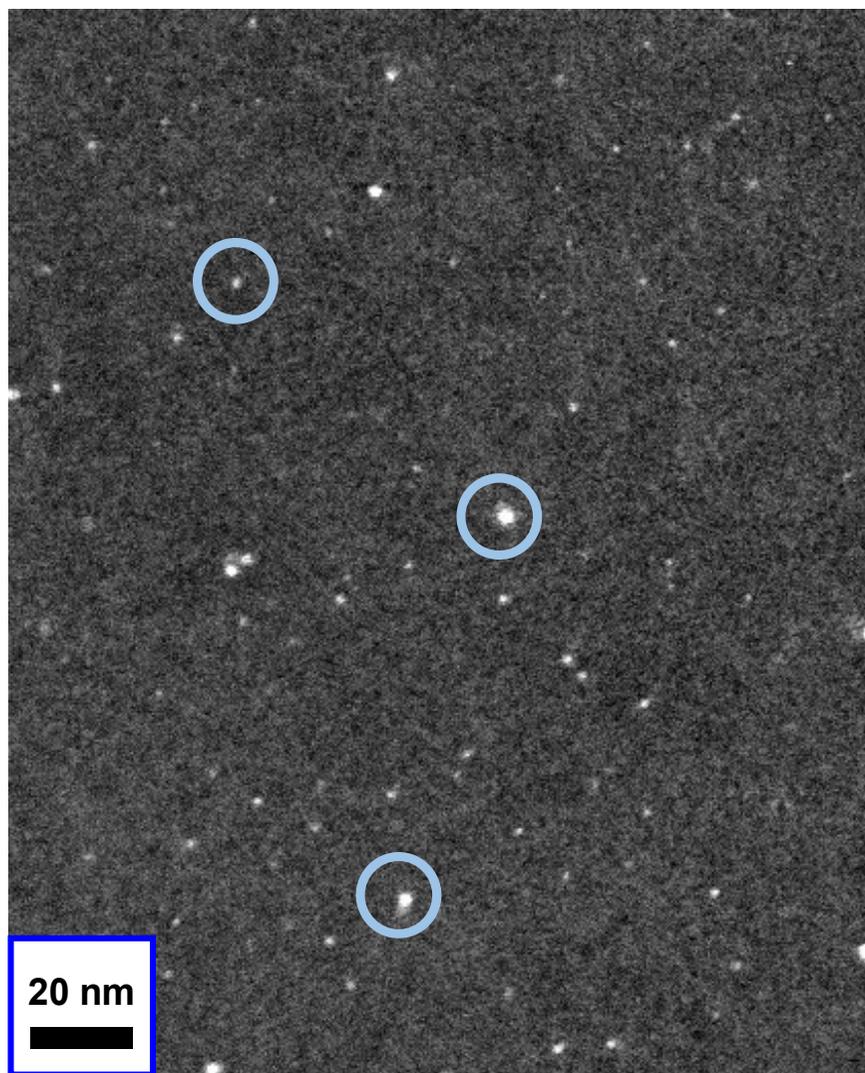


合成時に添加剤無しだと一部で100 nm程度の大きな粒子を観察

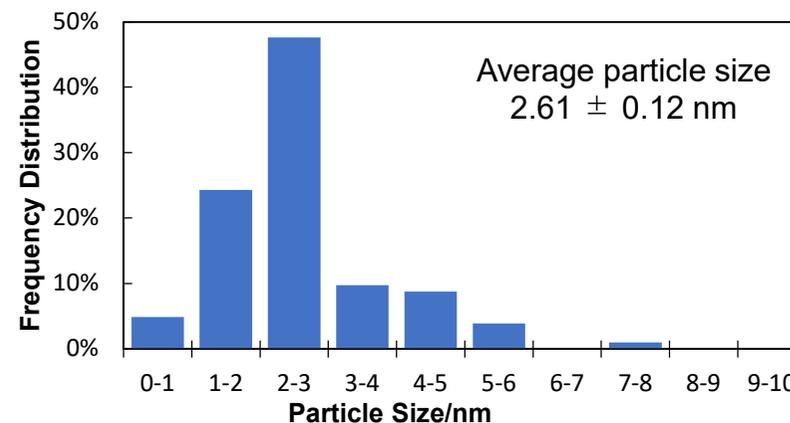
電子顕微鏡による粒径評価 2

STEM images

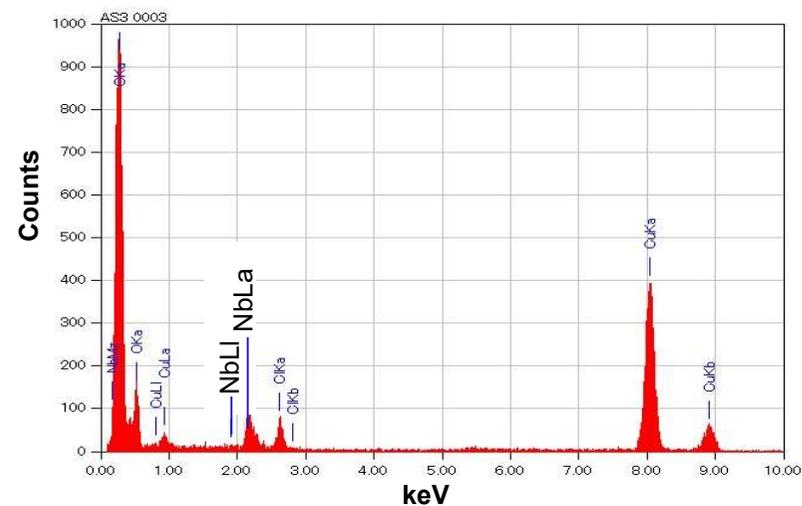
・ Nb NPs with HCl



Particle size distribution



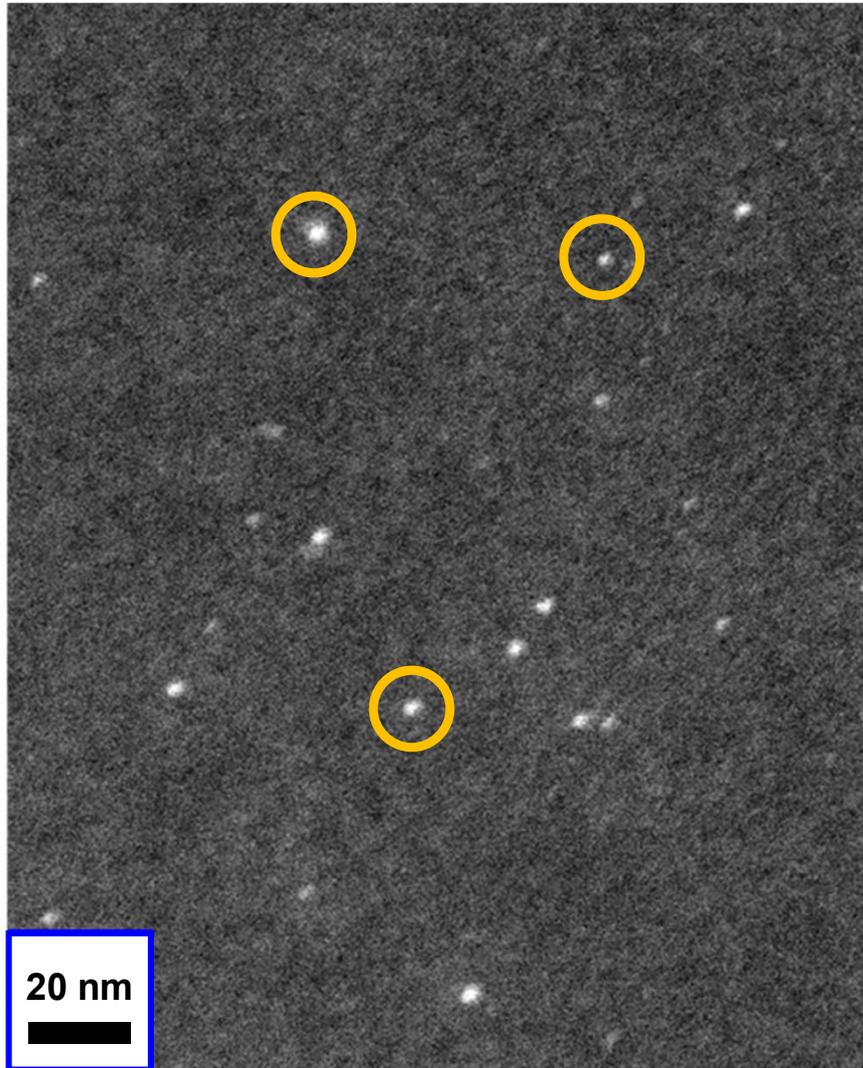
EDS analysis



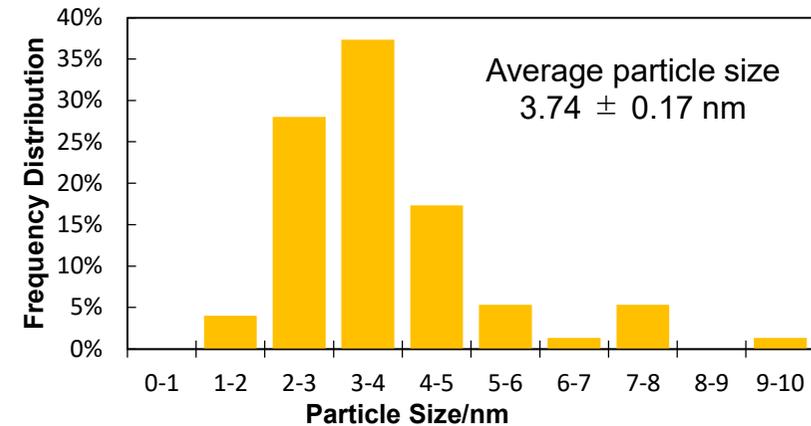
電子顕微鏡による粒径評価 3

STEM images

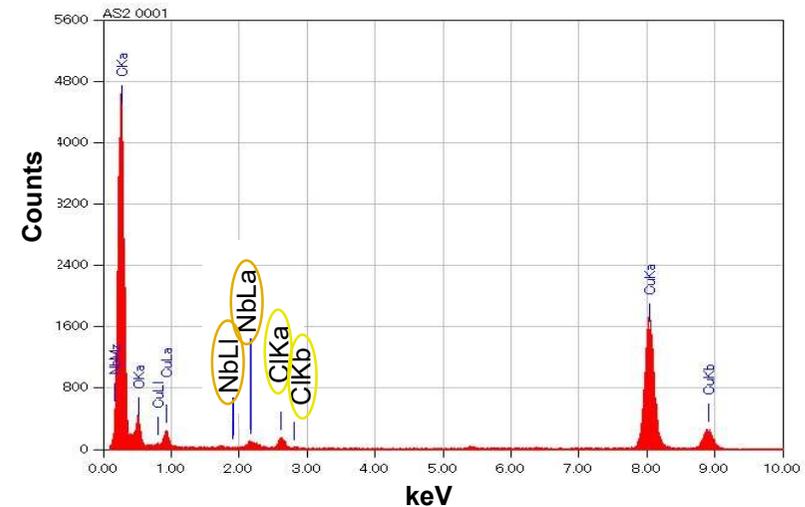
・ Nb NPs with TMSCI



Particle size distribution

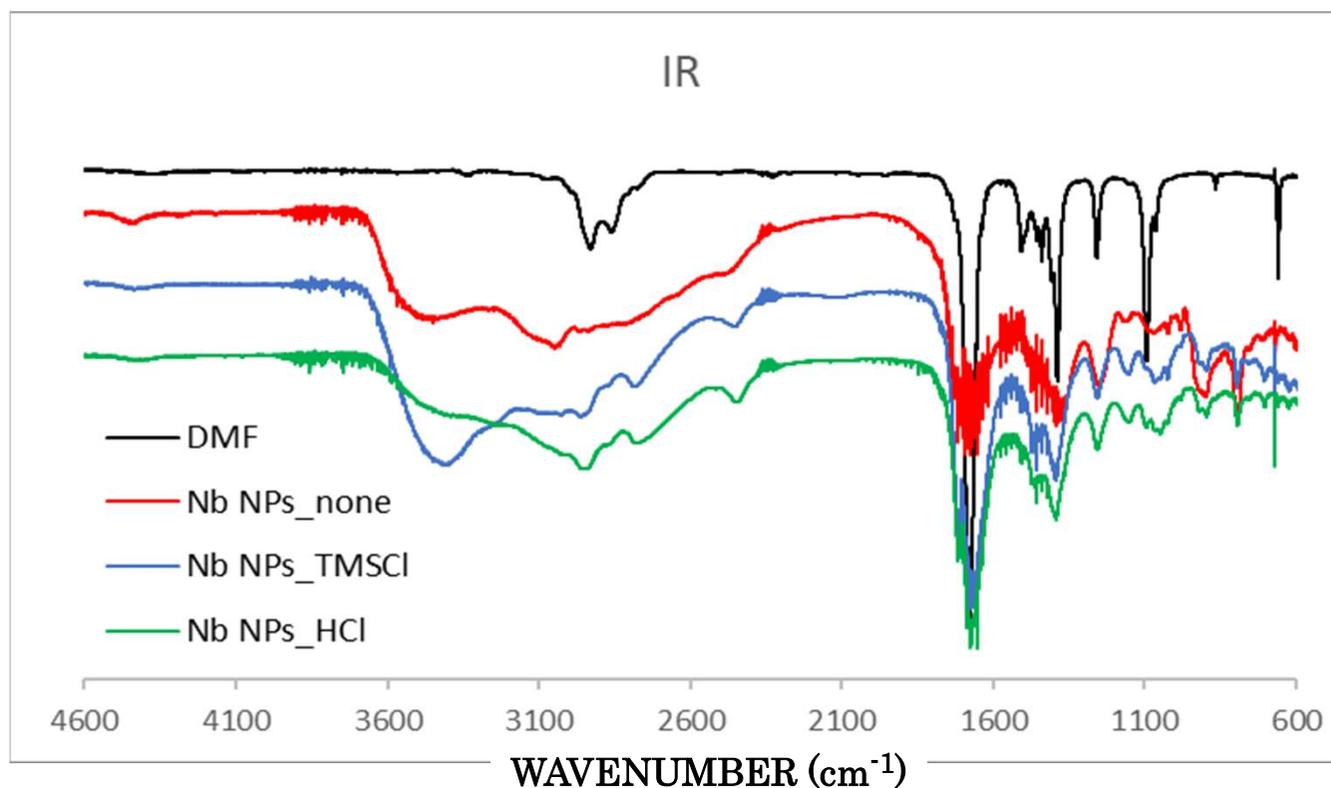


EDS analysis



EDS による元素分析で塩素含有を確認

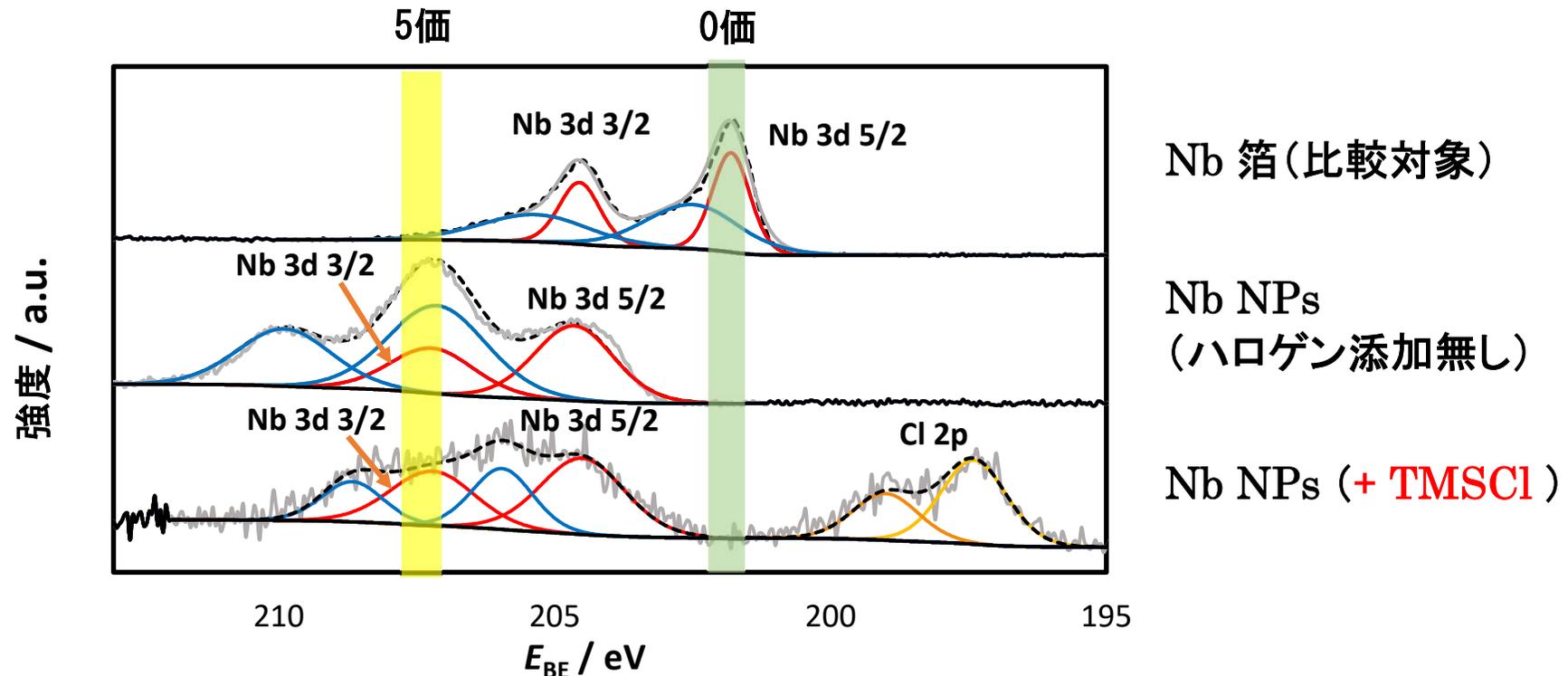
IR (赤外分光分析)による構造解析



サンプル調製: エバポレータで濃縮後, NaCl 板にペースト, NaCl 板で挟んだ.
スペクトル解析: 合成時のハロゲン添加有り無しに関わらず, 1700 cm⁻¹ 付近に DMF と同じ吸収が観察された.

➡ DMF 分子によりナノ粒子が保護されている可能性が示唆

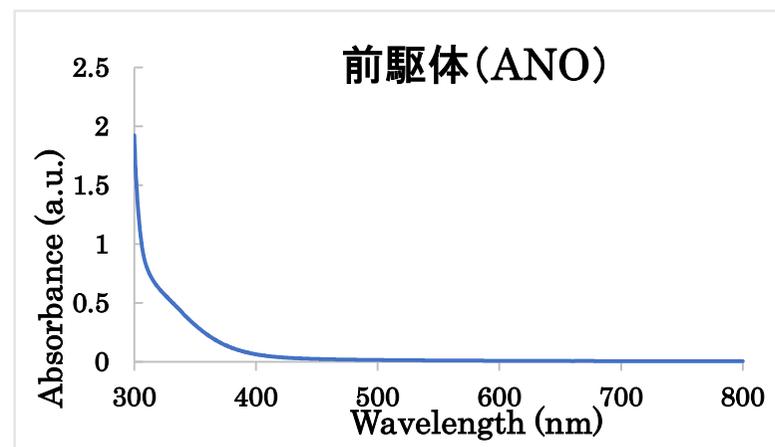
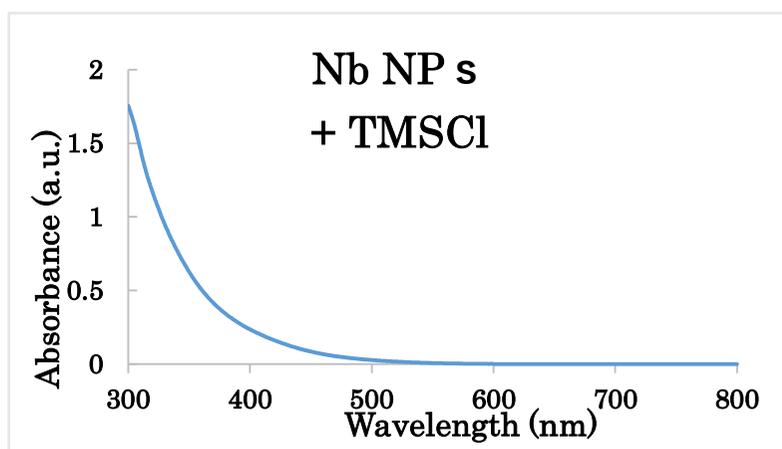
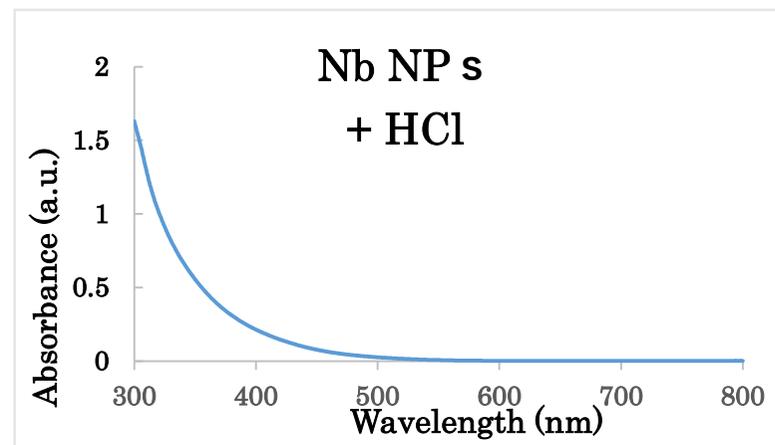
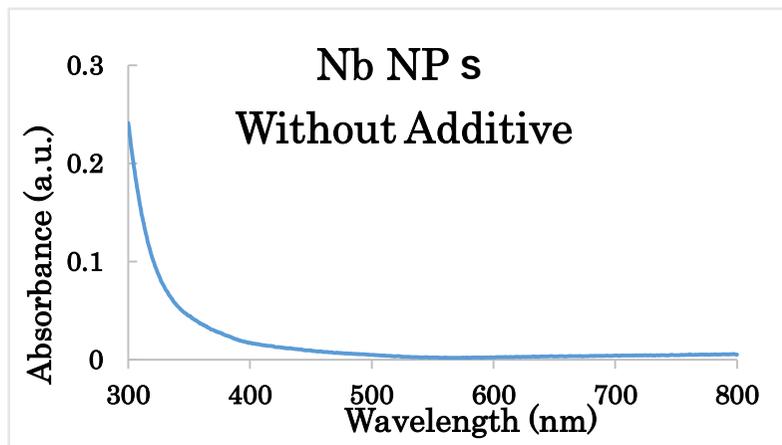
XPS (X線光電子分光)によるニオブ表面の電子状態解析



- ◇ ニオブ箔 (比較対象): 0価 と 3価 のスペクトル
- ◇ Nb NPs (ハロゲン添加無し): 多くが 5価 と 3価 のスペクトル ⇒ 表面の多くは酸化状態
- ◇ Nb NPs (TMSCl 添加): 5価 ピークが一部 4価側にシフト
Cl 基等の配位により表面の酸化が抑制

UV - vis 吸収特性

(溶液濃度 0.1 mM)



Nb NPs: ニオブナノ粒子

ブラックライトを当てたときの発光挙動

(波長: 352 nm)



Nb NPs



Nb NPs (+**TMSCl**)



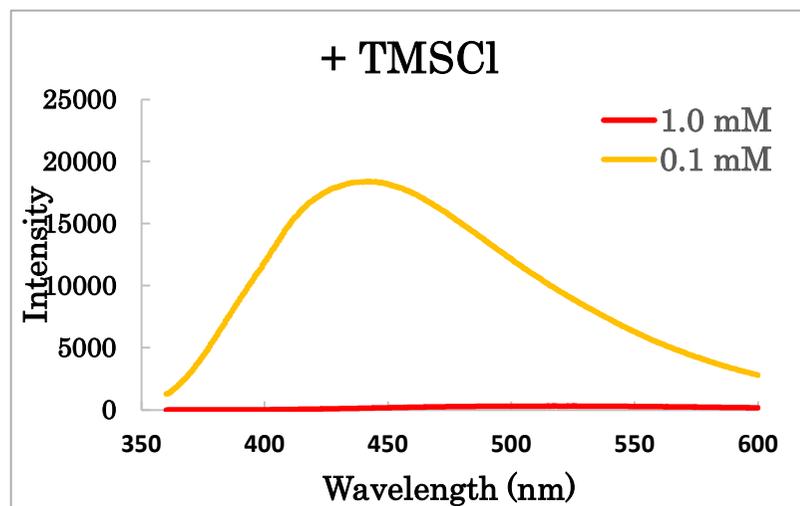
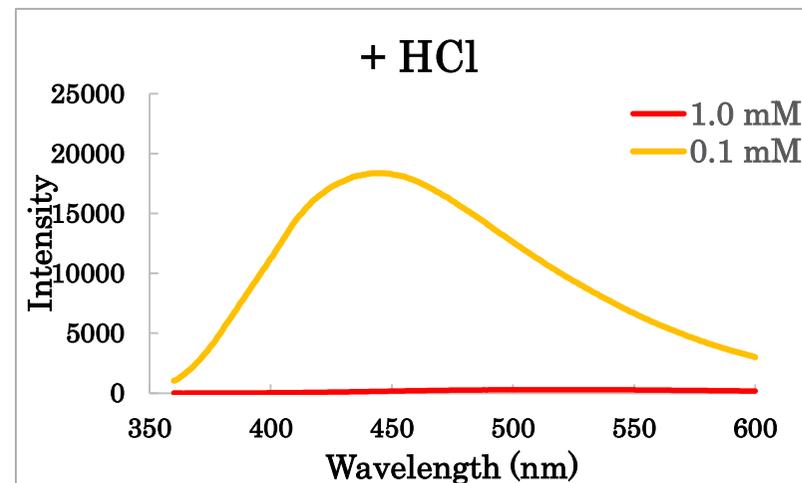
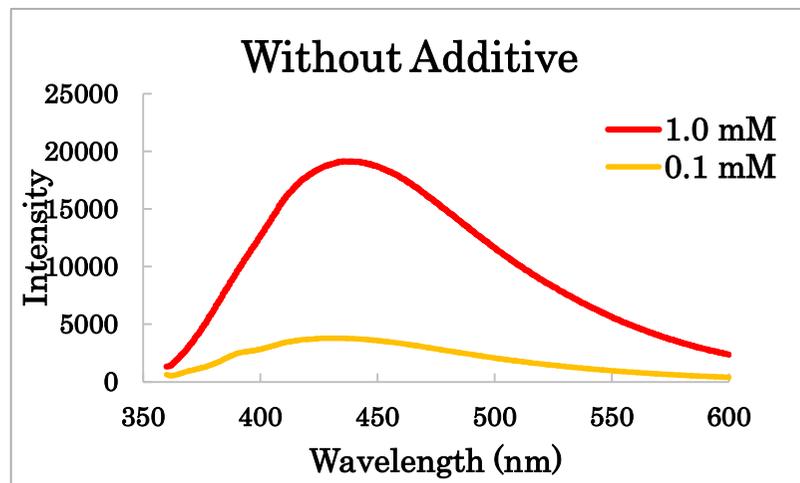
Nb NPs (+HCl)



合成時に **TMSCl** を添加した酸化ニオブナノ粒子が強い蛍光特性を示した

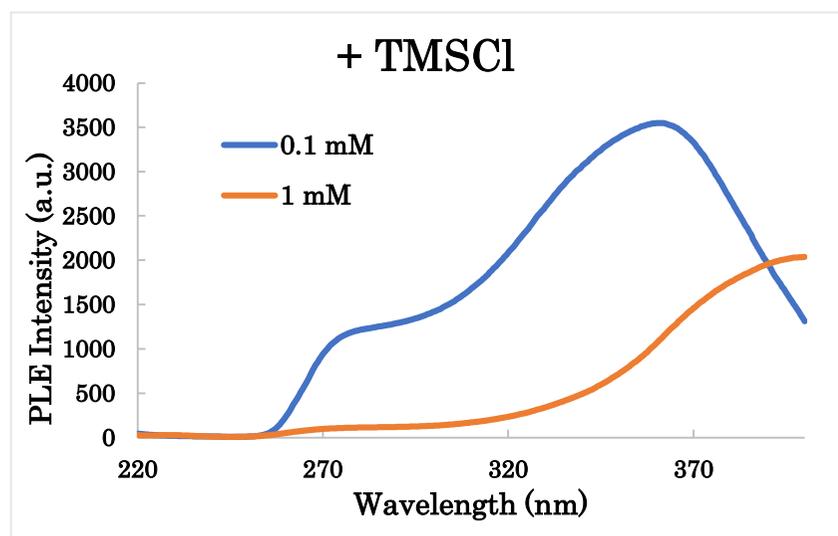
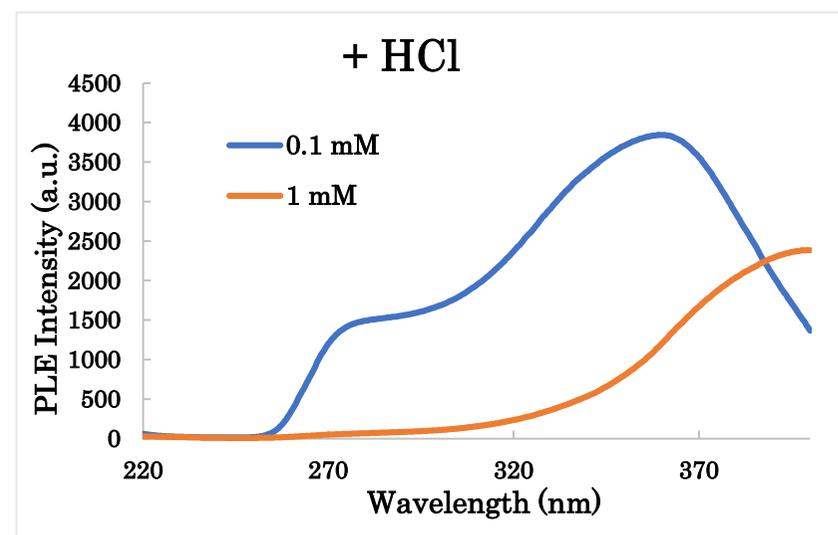
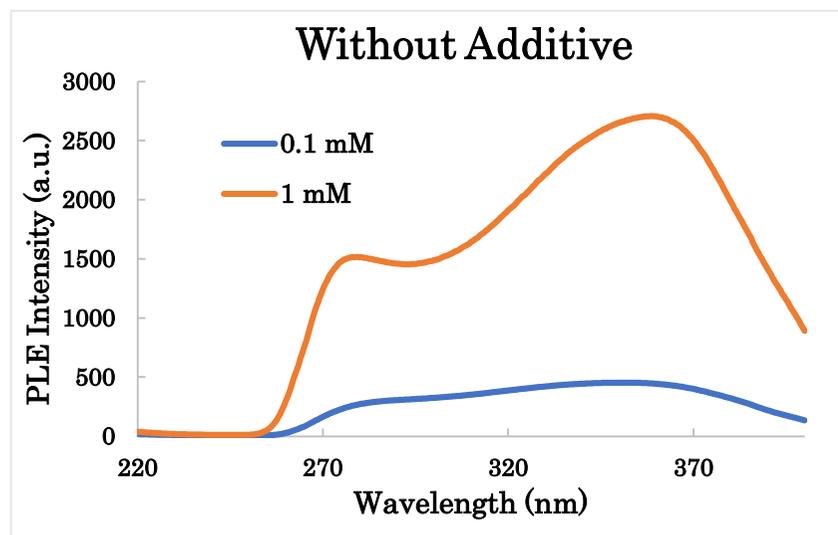
蛍光測定 (PL: フォトルミネセンス)

励起波長：350 nm



合成時にハロゲン(HCl, TMSCl)を添加したニオブ酸化物ナノ粒子は、高濃度(1 mM)で濃度消光、低濃度(0.1 mM)で強く発光

PLE (フォトルミネセンス励起)



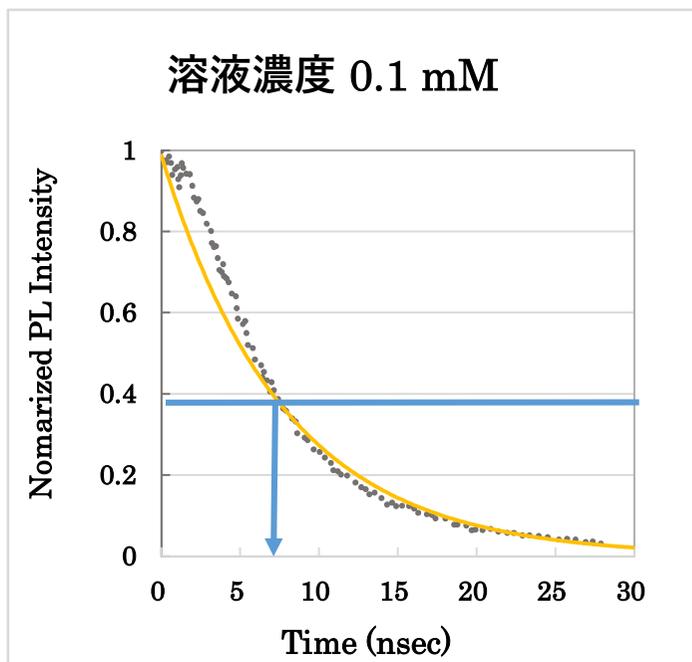
測定条件

蛍光波長 0.1 mM : 434 nm

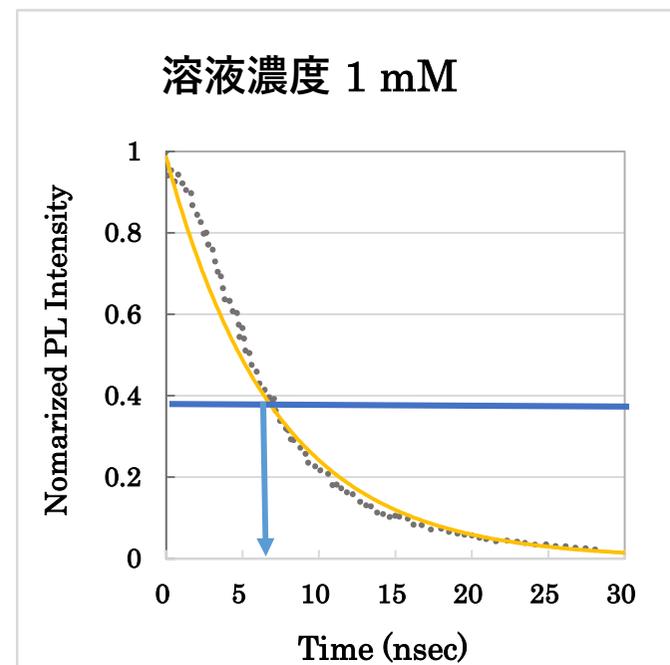
1 mM : 467 nm

PLE: 蛍光波長を固定し、励起波長を連続的に変化させ、得られた蛍光強度をプロット

蛍光寿命 (+ TMSCl)



$\tau = 7.69$ nsec



$\tau = 6.71$ nsec

蛍光寿命: 初めの発光強度の約 37% となった時間とした

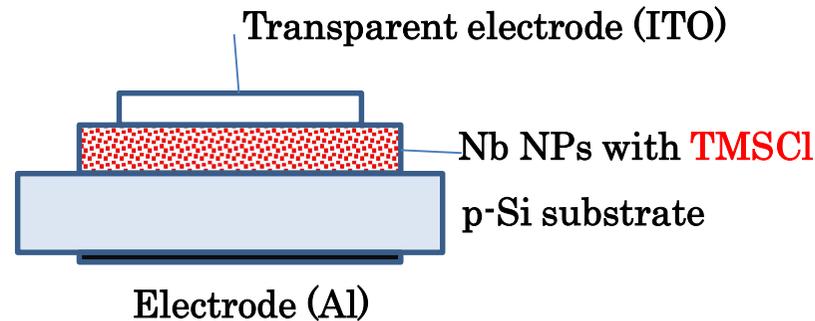
励起波長: 266 nm 測定波長: 350 nm

◇ 蛍光寿命は ナノ秒程度 ⇒ 粒子中離散的なエネルギー準移間もしくは
粒子表面近傍の局在順位の発光

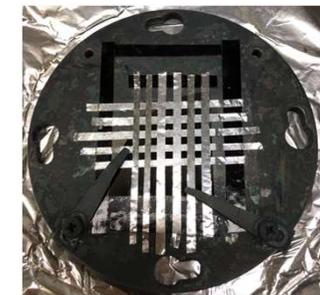
酸化ニオブナノ粒子を用いた EL素子

EL素子: 断面構造と作製手順

・素子の断面構造



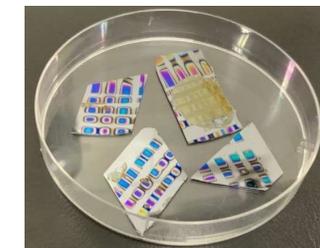
Drop-casted Nb NPs solution



Masks for ITO sputtering

・素子作製手順

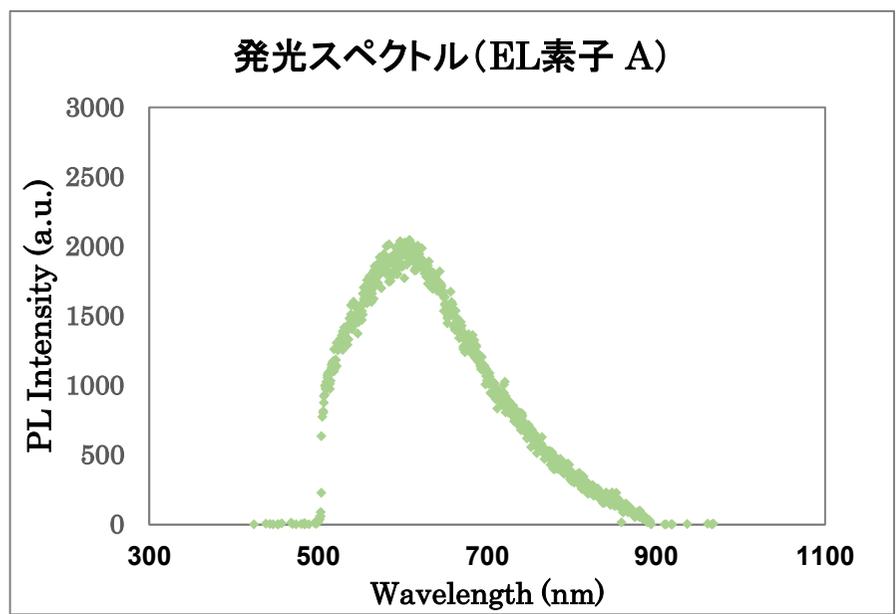
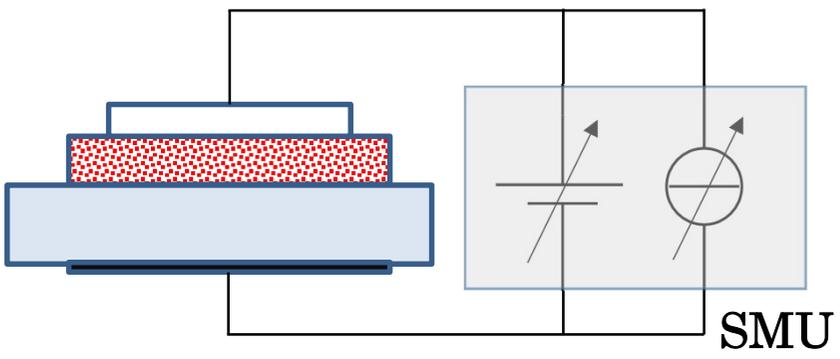
- 1) Si 基板の裏面へのアルミニウム電極の堆積 (エバポレーター)
- 2) Si 基板の表面へのNb NPs溶液のドロップキャスト
溶液を真空中で蒸発 ⇒ Nb NPsの堆積
- 3) Nb NPs への ITO 電極の堆積 (スパッタリング)



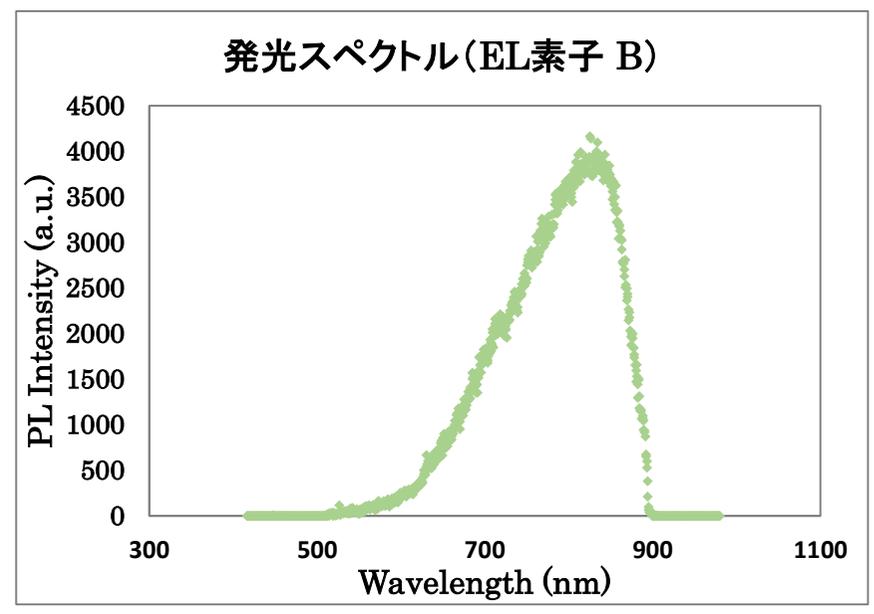
Fabricated Nb NPs EL devices

Nb NPs: ニオブナノ粒子

EL素子：電圧印加による発光状態の観察 1



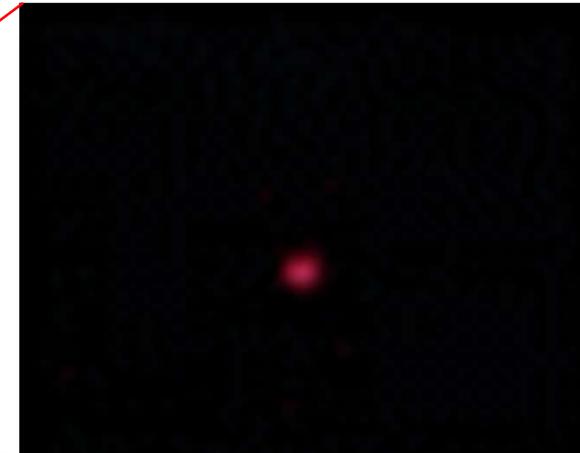
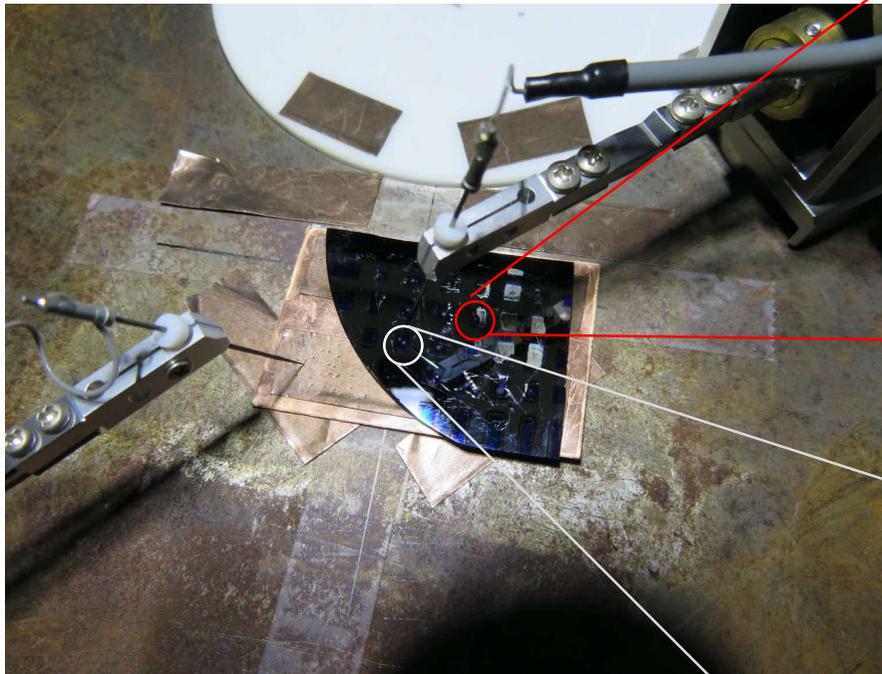
黄白色発光 12V 200mA



赤色発光 8.5V 800mA

EL素子 A:肉眼で白色. 波長 650 nm 付近にピーク. 可視光全域で発光.
EL素子 B:肉眼で赤又は橙色. 波長 810 nm 付近にピーク. 赤外光域で発光.

EL素子：電圧印加による発光状態の観察 2



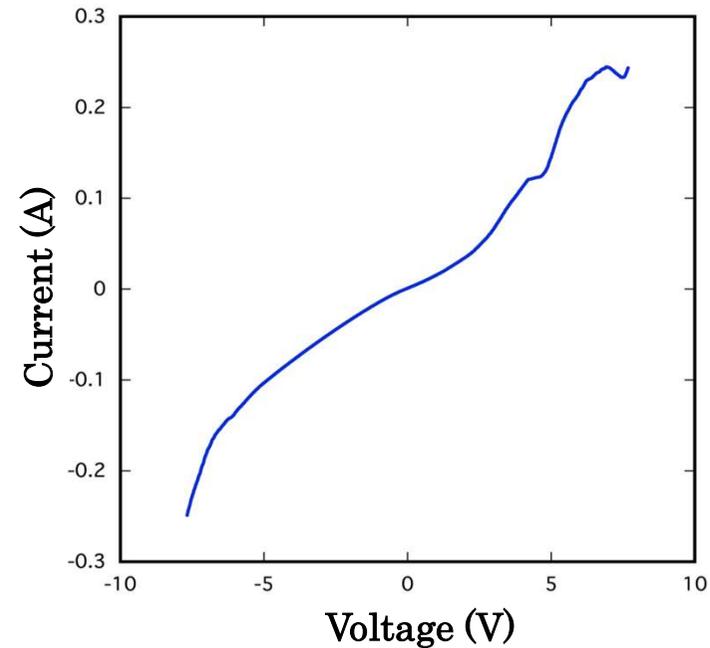
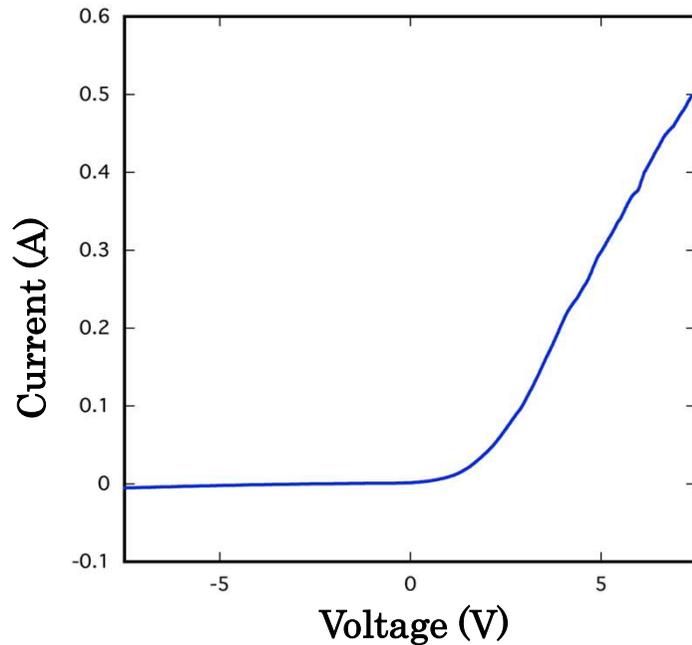
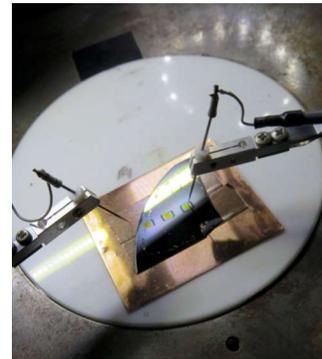
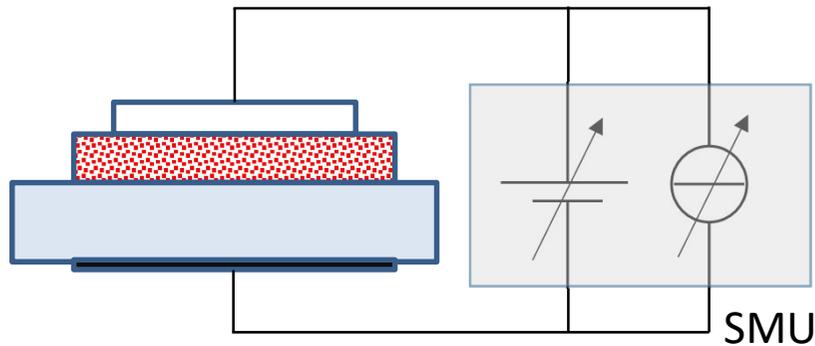
EL素子 B :
赤又は橙色の発光を肉眼で確認
波長 810 nm 付近に発光のピーク



EL素子 A :
白色の発光を肉眼で確認
波長 650 nm 付近に発光のピーク

同じ調製法で同じ測定法に供したEL素子が、
白色や赤色の発光を示した(EL素子 A と B).

EL素子：整流特性の評価



左：電流が印加電圧に対してダイオード様の整流特性を示した
右：電流が印加電圧に対して不均一なオーミック性を示した



発光色と印加電圧-電流の特性との相関は見られなかった

新技術の特徴・従来技術との比較

- 空気雰囲気下、ワンステップの加熱攪拌で簡便に合成可能
- ハロゲン添加により数nmの平均粒径に制御可能
- DMFが配位した状態を保つため極めて安定的に保存可能

想定される用途

- 蛍光体, エレクトロルミネセンス材,
半導体レーザーなどの発光材料
- リチウムイオン電池や太陽電池の材料
- 有機合成におけるルイス酸触媒

実用化に向けた課題

1. ものづくり

- 酸化ニオブナノ粒子合成のスケールアップ

2. 特性評価データの蓄積

- 光学特性
- 触媒特性

企業への期待

- 酸化ニオブナノ粒子の工業生産技術確立
- 用途ごとの特性評価
- 実用化のための協業

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ニオブ酸化物ナノ粒子の
製造方法およびその利用
- 出願番号 : 特願2020-131720
- 出願人 : 関西大学
- 発明者 : 大洞 康嗣, 稲田 貢, 荒谷 駿佑,
井口 穂南

お問い合わせ先

関西大学 社会連携部 産学官連携センター

TEL : 06-6368-1245

FAX : 06-6368-1247

e-mail : syakairenkei@ml.kandai.jp

<https://catalyst.chemmater.kansai-u.ac.jp/index.htm>