

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6044756号  
(P6044756)

(45) 発行日 平成28年12月14日(2016.12.14)

(24) 登録日 平成28年11月25日(2016.11.25)

(51) Int.Cl.

F 1

|               |           |               |
|---------------|-----------|---------------|
| CO 1 G 25/02  | (2006.01) | CO 1 G 25/02  |
| CO 1 G 53/04  | (2006.01) | CO 1 G 53/04  |
| CO 1 G 23/053 | (2006.01) | CO 1 G 23/053 |
| CO 1 G 49/02  | (2006.01) | CO 1 G 49/02  |
| CO 1 B 33/18  | (2006.01) | CO 1 B 33/18  |

請求項の数 2 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2012-120216 (P2012-120216)

(22) 出願日

平成24年5月25日(2012.5.25)

(65) 公開番号

特開2013-245137 (P2013-245137A)

(43) 公開日

平成25年12月9日(2013.12.9)

審査請求日

平成27年4月23日(2015.4.23)

(73) 特許権者 513067727

高知県公立大学法人

高知県高知市永国寺町2番22号

(74) 代理人 100082072

弁理士 清原 義博

(72) 発明者 小廣 和哉

高知県香美市土佐山田町宮ノ口185番地  
公立大学法人高知工科大学内

(72) 発明者 王 鵬宇

高知県香美市土佐山田町宮ノ口185番地  
公立大学法人高知工科大学内

審査官 壱内 信吾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法、並びに該合成方法により製造される多孔質無機酸化物ナノ粒子及び球状多孔質無機酸化物ナノ粒子

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

超臨界流体中で無機化合物とカルボン酸とを反応させる工程を備える多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法であって、

前記超臨界流体が超臨界メタノール又は超臨界エタノールであり、

前記超臨界流体中にはさらに、酢酸エルビウム4水和物、酢酸ユーロピウムn水和物、酢酸セリウムー水和物、酢酸金、酢酸銀又は酢酸パラジウムが加えられており、

前記無機化合物が、 $Ti(O^iPr)_4$ 、 $Zr(O^iPr)_4$ 、 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 又は $Si(OCH_2)_4$ であり、

前記カルボン酸が、ギ酸、酢酸又はオルトフタル酸であることを特徴とする多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法。

## 【請求項2】

超臨界流体中で無機化合物とカルボン酸とを反応させる工程を備える球状多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法であって、

前記超臨界流体が超臨界メタノール又は超臨界エタノールであり、

前記超臨界流体中にはさらに、酢酸エルビウム4水和物、酢酸ユーロピウムn水和物、酢酸セリウムー水和物、酢酸金、酢酸銀又は酢酸パラジウムが加えられており、

前記無機化合物が、 $Ti(O^iPr)_4$ 、 $Zr(O^iPr)_4$ 、 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

10

20

$\text{Si}_2\text{O}$  又は  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  であり、

前記カルボン酸が、ギ酸、酢酸又はオルトフタル酸であることを特徴とする球状多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法、並びに該合成方法により製造される多孔質無機酸化物ナノ粒子及び球状多孔質無機酸化物ナノ粒子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、多孔質ナノ粒子が、物質の吸着、分離、除去、触媒といった様々な用途で用いられている。多孔質ナノ粒子とは、径  $2 \sim 50 \text{ nm}$  の孔（メソポア）を有するナノ粒子のことをいう。

特に、酸化チタンの多孔質ナノ粒子は、特有の光学特性、光電子特性、生物学的特性、徐放性、電気特性及び化学特性を有するので、白色顔料、触媒担持、光触媒、反応触媒、光半導体、太陽電池、遺伝子導入試薬、薬物送達、細胞マーカーなどに主に用いられている。

【0003】

多孔質酸化チタンナノ粒子が球状であることにより、優れた安定性、単分散性、高い集光特性、再利用の容易さなどの優れた特性を示すことが明らかとなってきている。

従来用いられてきた球状多孔質酸化チタンナノ粒子の合成方法としては、水熱法、ゾルゲル法、自己集合（自己組織化）法などがある。

【0004】

非特許文献 1 には、水熱法による、光触媒に用いられる球状多孔質酸化チタンナノ粒子の合成法が記載されている。詳しくは、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  と  $\text{NH}_4\text{F}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  とを 160

で 6 時間反応させることにより、球状多孔質酸化チタンナノ粒子を合成する方法が記載されている。

非特許文献 2 には、ゾル ゲル法による、太陽電池に用いられる球状多孔質酸化チタンナノ粒子の合成法が記載されている。詳しくは、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  とジエチレングリコールとをアセトン中で 8 時間攪拌し、次いで 1 時間遠心分離することにより、球状多孔質酸化チタンナノ粒子を合成する方法が記載されている。

非特許文献 3 には、自己集合（自己組織化）法による、生物化学分野（ドラッグデリバリ）に用いられる球状多孔質酸化チタンナノ粒子の合成法が記載されている。詳しくは、酸化チタン粒子を集合させ、 $\text{SiO}_2$  でコーティングしてクラスターを形成し、焼成、シリカエッキングにより、球状多孔質酸化チタンナノ粒子を合成する方法が記載されている。

しかしながら、これら従来の合成方法は、非常に複雑であり、合成に長時間を要するという問題があった。

【0005】

超臨界流体中における球状多孔質ナノ粒子の合成法も知られてきている。

非特許文献 4 には、超臨界流体中で球状多孔質  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子を合成する方法、非特許文献 5 には、超臨界流体中で球状多孔質  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を合成する方法が記載されている。

超臨界流体中でチタンテトライソプロポキシドと有機修飾剤を用い、球状多孔質酸化チタンナノ粒子を合成する方法も知られている。有機修飾剤としては、ヘキサン酸、ヘキサンアール、デシルホスホン酸などが知られている。

これらの超臨界流体中における球状多孔質ナノ粒子の合成法は、ワンポット合成であり、反応時間が短く操作が容易であるという利点がある。

しかしながら、これらの合成法では、用途に応じて球状多孔質酸化チタンナノ粒子の粒子径や孔径を調整することは容易ではなかった。

10

20

30

40

50

## 【0006】

本出願人は、上述したような課題を解決するべく、国際出願PCT/JP2012/51884において、超臨界メタノール中でチタンテトライソプロポキシドとカルボン酸とを反応させる工程を備える球状多孔質酸化チタンナノ粒子の合成方法を出願している。

しかしながら、酸化チタン以外の他の無機酸化物について上述したような課題を解決した合成方法は未だ達成されていない。

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0007】

【非特許文献1】Z. Liu et al. Chem. Eur. J. 2007, 13, 1851

10

【非特許文献2】W.-G. Yang et al. J. Mater. Chem. 2010, 20, 2870

【非特許文献3】Y. Yin et al. Anal. Chem., 2010, 82, 7249; Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 1862

【非特許文献4】T. Adschari et al. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 11061. Dalton Trans., 2011, 40, 1073.

【非特許文献5】T. Adschari et al. J. Nanoparticle Res. 2007, 9, 1067; Chem. Lett. 2010, 39, 961.

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

20

本発明は、上述したような問題点を解決すべくなされたものであって、操作が容易であり、合成に長い時間を必要とせず、用途に応じて多孔質無機酸化物ナノ粒子の粒径や孔径を容易に調整することができる多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法、及び該合成方法により製造される多孔質無機酸化物ナノ粒子及び球状多孔質無機酸化物ナノ粒子を提供するものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

請求項1に係る発明は、超臨界流体中で無機化合物とカルボン酸とを反応させる工程を備える多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法であって、前記超臨界流体が超臨界メタノール又は超臨界エタノールであり、前記無機化合物が、 $Ti(O^iPr)_4$ 、 $Zr(O^iPr)_4$ 、 $ZrO(NO_3)_22H_2O$ 、 $Ce(NO_3)_36H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_39H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_26H_2O$ 又は $Si(OCH_2H_5)_4$ であり、前記カルボン酸が、ギ酸、酢酸又はオルトフタル酸であることを特徴とする多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法に関する。

30

## 【0010】

請求項2に係る発明は、前記工程において、さらに超臨界流体中に、酢酸エルビウム4水和物、酢酸ユーロピウムn水和物、酢酸セリウム一水和物、酢酸金、酢酸銀又は酢酸パラジウムを加えることを特徴とする請求項1記載の多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法に関する。

## 【0011】

40

請求項3に係る発明は、請求項1記載の多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法により製造される球状多孔質無機酸化物ナノ粒子に関する。

## 【0012】

請求項4に係る発明は、請求項2記載の多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法により製造される多孔質無機酸化物ナノ粒子であって、Er、Eu、Ce、Au、Ag又はPdがドープされたことを特徴とする請求項3記載の多孔質無機酸化物ナノ粒子に関する。

## 【0013】

請求項5に係る発明は、Au又はPdが核内にドープされたことを特徴とする請求項4記載の多孔質無機酸化物ナノ粒子に関する。

## 【発明の効果】

50

## 【0014】

請求項1に係る発明によれば、超臨界メタノール又は超臨界エタノール中で  $Ti(O^iPr)_4$ 、 $Zr(O^iPr)_4$ 、 $ZrO(NO_3)_22H_2O$ 、 $Ce(NO_3)_36H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_39H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_26H_2O$ 又は $Si(OCH_2H_5)_4$ とギ酸、酢酸又はオルトフタル酸とを反応させる工程を備えることにより、一次粒子同士が分離することなく球状多孔質の酸化チタンナノ粒子、酸化ジルコニウムナノ粒子、酸化セリウムナノ粒子、酸化鉄ナノ粒子、酸化ニッケルナノ粒子、酸化ケイ素ナノ粒子を合成することができる。また、ワンポット合成とすることができます、反応時間が短く操作が容易である合成法とすることができます。

## 【0015】

10

請求項2に係る発明によれば、前記工程において、さらに超臨界流体中に、酢酸エルビウム4水和物、酢酸ユーロピウムn水和物、酢酸セリウム一水和物、酢酸金、酢酸銀又は酢酸パラジウムを加えることにより、Er、Eu、Ce、Au、Ag又はPdがドープされた多孔質無機酸化物ナノ粒子を合成することができる。このEr又はEuがドープされた多孔質無機酸化物ナノ粒子は、光を照射することにより発光するので、無機物の細胞マーカーとしての利用が期待できる。また、Ce、Au、Ag又はPdがドープされた多孔質無機酸化物ナノ粒子は、光触媒、化学触媒としての利用が期待できる。

## 【0016】

請求項3に係る発明によれば、一次粒子同士が分離することなく、優れた安定性、単分散性、高い集光特性、再利用の容易さなどの優れた特性を示す球状多孔質無機酸化物ナノ粒子とすることができます。

20

## 【0017】

請求項4に係る発明によれば、Er又はEuがドープされた多孔質無機酸化物ナノ粒子は、光を照射することにより発光するので、無機物の細胞マーカーとしての利用が期待できる。さらに、Ce、Au、Ag又はPdがドープされた多孔質無機酸化物ナノ粒子は、光触媒、化学触媒としての利用が期待できる。

## 【0018】

請求項5に係る発明によれば、Au又はPdが核内に包含されていることにより、多孔質殻内外に化学ポテンシャルを発生し、新奇化学触媒としての機能を発現するという効果がある。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0019】

【図1】実施例1で得られた球状多孔質酸化ジルコニウムナノ粒子のSEM写真である。

【図2】実施例2で得られた球状多孔質酸化ジルコニウムナノ粒子のSEM写真である。

【図3】実施例5で得られた球状多孔質酸化ジルコニウムナノ粒子のX線回析結果である。

【図4】実施例5で得られた球状多孔質酸化ジルコニウムナノ粒子のSEM写真である。

【図5】実施例6で得られた球状多孔質酸化セリウムナノ粒子のX線回析結果である。

【図6】実施例6で得られた球状多孔質酸化セリウムナノ粒子のSEM写真である。

【図7】実施例15で得られた球状多孔質酸化ケイ素ナノ粒子のSEM写真である。

40

【図8】実施例16で得られた球状多孔質酸化ケイ素ナノ粒子のSEM写真である。

【図9】実施例17で得られたErドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子のX線回析結果である。

【図10】DMFに分散させた実施例17で得られたErドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子のEDXマッピングである。

【図11】実施例18で得られたEuドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子のX線回析結果である。

【図12】実施例18で得られたEuドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子のTEM写真である。

【図13】実施例18で得られたEuドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子のEDXマッ

50

ピングである。

【図14】実施例19で得られたCeドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子のX線回析結果である。

【図15】実施例19で得られたCeドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子のTEM写真である。

【図16】実施例19で得られたCeドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子のEDXマッピングである。

【図17】実施例20で得られたAuドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子のX線回析結果である。

【図18】実施例20で得られたAuドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子のTEM写真 10である。

【図19】実施例20で得られたAuドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子のEDXマッピングである。

【図20】実施例21で得られたAgドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子のX線回析結果である。

【図21】実施例21で得られたAgドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子のTEM写真である。

【図22】実施例21で得られたAgドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子のEDXマッピングである。

【図23】実施例22で得られたPdドープ多孔質酸化チタンナノ粒子のX線回析結果である。 20

【図24】実施例22で得られたPdドープ多孔質酸化チタンナノ粒子のTEM写真である。

【図25】実施例22で得られたPdドープ多孔質酸化チタンナノ粒子のEDXマッピングである。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0020】

以下、本発明に係る多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法、並びに該合成方法により製造される多孔質無機酸化物ナノ粒子及び球状多孔質無機酸化物ナノ粒子について説明する。 30

##### 【0021】

本発明に係る多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法は、超臨界流体中で無機化合物とカルボン酸とを反応させる工程を備える多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法である。

超臨界流体とは、臨界点以上の温度及び圧力下において物質の状態のことをいい、気体と液体の区別がつかない状態といわれ、気体の拡散性と液体の溶解性をもつ。

本発明において、超臨界流体として超臨界メタノール又は超臨界エタノールが用いられる。

超臨界メタノール又は超臨界エタノールを用いることにより、一次粒子同士が分離することなく球状多孔質の無機酸化物ナノ粒子を合成することができる。

##### 【0022】

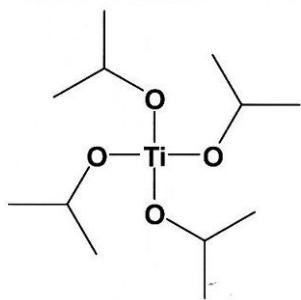
本発明の超臨界流体中でカルボン酸と反応させる無機化合物は、Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>、Zr(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>、ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O又はSi(OCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>である。 40

##### 【0023】

Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (iPrはイソプロピル基: -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (チタンテトライソプロポキシド)とは、チタンアルコキシドの一種であり、CAS. No. 546-68-9であって、下記(式1)に示す構造を有している。

##### 【0024】

## 【化1】



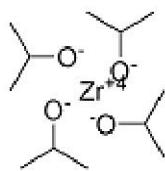
【0025】

10

Zr(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (<sup>i</sup>Pr is isopropyl group: -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (ジルコニウムテトライソプロポキシド) とは、ジルコニウムアルコキシドの一種であり、C A S . N o . 2 1 7 1 - 9 8 - 4 であって、下記(式2)に示す構造を有している。

【0026】

## 【化2】



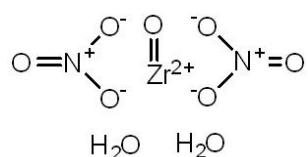
20

【0027】

ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (硝酸ジルコニル二水和物) とは、C A S . N o . 1 4 9 8 5 - 1 8 - 3 であって、下記(式3)に示す構造を有している。

【0028】

## 【化3】



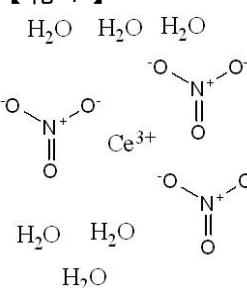
30

【0029】

Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (硝酸セリウム六水和物) とは、C A S . N o . 1 0 2 9 4 - 4 1 - 4 であって、下記(式4)に示す構造を有している。

【0030】

## 【化4】



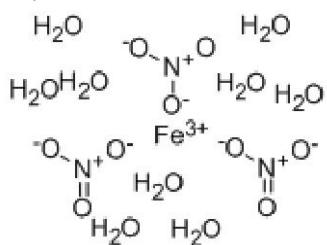
40

【0031】

Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (硝酸鉄九水和物) とは、C A S . N o . 7 7 8 2 - 6 1 - 8 であって、下記(式5)に示す構造を有している。

【0032】

## 【化5】

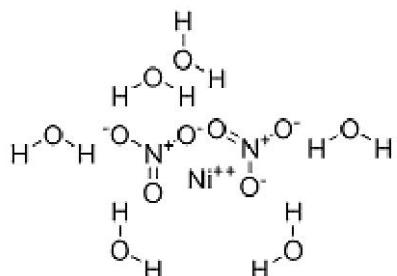


## 【0033】

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (硝酸ニッケル六水和物) とは、C A S . N o . 1 3 4 7 8 10 - 0 0 - 7 であって、下記(式6)に示す構造を有している。

## 【0034】

## 【化6】



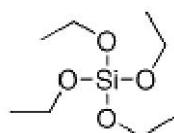
20

## 【0035】

Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (テトラエトキシシラン) とは、C A S . N o . 7 8 - 1 0 - 4 であって、下記(式7)に示す構造を有している。

## 【0036】

## 【化7】



30

## 【0037】

これら無機化合物のメタノール又はエタノールに対する濃度としては、0.01~1.0mol/L が好ましい。

## 【0038】

本発明において、無機化合物と反応させるカルボン酸は、ギ酸、酢酸又はオルトフタル酸である。

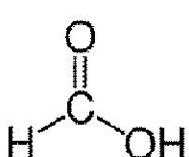
## 【0039】

ギ酸は、C A S . N o . 6 4 - 1 8 - 6 の低級カルボン酸の一種である。化学式 HCOOH であって、下記(式8)に示す構造を有している。

## 【0040】

40

## 【化8】



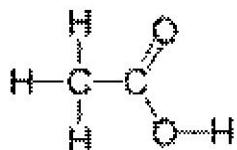
## 【0041】

酢酸は、C A S . N o . 6 4 - 1 9 - 7 の低級カルボン酸の一種である。化学式 CH<sub>3</sub>COOH であって、下記(式9)に示す構造を有している。

## 【0042】

50

## 【化9】

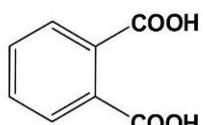


## 【0043】

オルトフタル酸は、C A S . N o . 8 8 - 9 9 - 3 の芳香族カルボン酸の一種である。化学式  $C_6H_4(COOH)_2$  であって、下記(式10)に示す構造を有している。

## 【0044】

## 【化10】



## 【0045】

上記のカルボン酸を、超臨界メタノール又は超臨界エタノール中で上記無機化合物と反応させることにより、一次粒子同士が分離することなく球状多孔質の酸化チタンナノ粒子、酸化ジルコニウムナノ粒子、酸化セリウムナノ粒子、酸化鉄ナノ粒子、酸化ニッケルナノ粒子、酸化ケイ素ナノ粒子を生成することができる。

上記のカルボン酸のメタノール又はエタノールに対する濃度としては、0.05~5.0 mol/L が好ましい。

## 【0046】

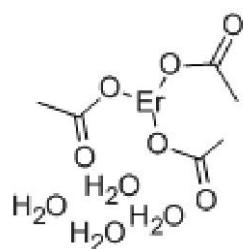
超臨界メタノール又は超臨界エタノール中で上記無機化合物と上記カルボン酸とを反応させる工程において、上記カルボン酸の他に、超臨界メタノール又は超臨界エタノール中に酢酸エルビウム4水和物、酢酸ユーロピウムn水和物、酢酸セリウムー水和物、酢酸金、酢酸銀又は酢酸パラジウムを加えることができる。これにより、E r、E u、C e、A u、A g 又はP d がドープされた多孔質無機酸化物ナノ粒子を生成することができる。

## 【0047】

酢酸エルビウム4水和物は、C A S . N o . 1 5 2 8 0 - 5 7 - 6 の化合物である。化学式  $E r(C_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  で表され、下記(式11)に示す構造を有している。

## 【0048】

## 【化11】



## 【0049】

酢酸エルビウム4水和物のメタノール又はエタノールに対する濃度としては、0.001~0.02 mol/L が好ましい。

エルビウムドープ球状多孔質無機酸化物ナノ粒子は、赤外レーザ光を照射することにより緑色発光するので、無機物の細胞マーカーとしての利用が期待できる。

## 【0050】

酢酸ユーロピウムn水和物は、C A S . N o . 6 2 6 6 7 - 6 4 - 5 の化合物である。

10

20

30

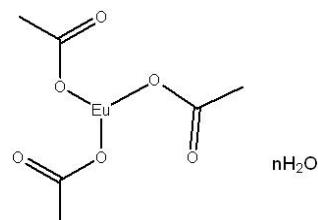
40

50

化学式  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  で表され、下記（式12）に示す構造を有している。

【0051】

【化12】



10

【0052】

酢酸ユーロピウム  $n$  水和物のメタノール又はエタノールに対する濃度としては、0.01~0.1 mol/L が好ましい。

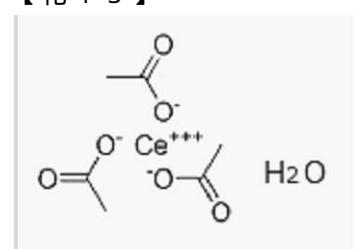
ユーロピウムドープ球状多孔質無機酸化物ナノ粒子は、紫外光で励起すると蛍光発光するので、無機蛍光体や細胞マーカーとしての利用が期待できる。

【0053】

酢酸セリウムー水和物は、CAS No. 537-00-8 の化合物である。化学式 ( $\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Ce} \cdot \text{H}_2\text{O}$  で表され、下記（式13）に示す構造を有している。

【0054】

【化13】



20

【0055】

酢酸セリウムー水和物のメタノール又はエタノールに対する濃度としては、0.001~0.1 mol/L が好ましい。

30

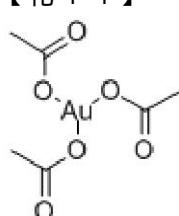
セリウムドープ球状多孔質無機酸化物ナノ粒子は、紫外光を吸収し蛍光発光するので、紫外光吸収剤、無機蛍光体や細胞マーカーとしての利用が期待できる。また、触媒としての利用も期待できる。

【0056】

酢酸金は、CAS No. 15804-32-7 の化合物である。化学式 ( $\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Au}$  で表され、下記（式14）に示す構造を有している。

【0057】

【化14】



40

【0058】

酢酸金のメタノール又はエタノールに対する濃度としては、0.001~0.2 mol/L が好ましい。

金ドープ球状多孔質無機酸化物ナノ粒子は、金原子が多孔質ナノ粒子に分散しているので、化学触媒としての利用が期待できる。

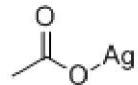
【0059】

50

酢酸銀は、C A S . N o . 5 6 3 - 6 3 - 3 の化合物である。化学式  $\text{C H}_3\text{C O O A g}$  で表され、下記（式15）に示す構造を有している。

【0060】

【化15】



【0061】

酢酸銀のメタノール又はエタノールに対する濃度としては、0.001~0.1 mol / L が好ましい。

10

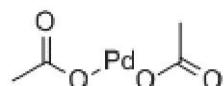
銀ドープ球状多孔質無機酸化物ナノ粒子は、銀原子が多孔質ナノ粒子に分散しているので、化学触媒としての利用が期待できる。

【0062】

酢酸パラジウムは、C A S . N o . 3 3 7 5 - 3 1 - 3 の化合物である。化学式  $(\text{C H}_3\text{C O O})_2\text{Pd}$  で表され、下記（式16）に示す構造を有している。

【0063】

【化16】



20

【0064】

酢酸パラジウムのメタノール又はエタノールに対する濃度としては、0.001~0.1 mol / L が好ましい。

パラジウムドープ多孔質無機酸化物ナノ粒子は、パラジウム原子が多孔質ナノ粒子に分散しているので、化学触媒としての利用が期待できる。

【0065】

このうち、A u と P d については、多孔質無機酸化物ナノ粒子の核の中へドープすることができる。これにより、化学ポテンシャルが多孔質ナノ粒子の内外に生じるため、高機能化学触媒となる。

【0066】

30

本発明において、反応温度は200 以上が好ましく、300~400 がより好ましい。

反応温度が200 より低い場合、一次粒子径が小さくなることにより孔径が小さくなりすぎ多孔質粒子を形成できないため好ましくない。

【0067】

本発明において、反応時間は少なくとも1秒以上が好ましく、1~10分がより好ましい。

【実施例】

【0068】

以下の実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明に係る多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法、並びに該合成方法により製造される多孔質無機酸化物ナノ粒子及び球状多孔質無機酸化物ナノ粒子は、これらに限定されるものではない。

40

【0069】

実施例1

$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  27.8 mg とメタノール 10 mL を混合し、有機修飾剤としてギ酸 23.5 mg を 0.5 mol / L となるように添加した。この溶液を 300 まで上昇させ、超臨界メタノールとし、10 分間反応させた。その後、遠心分離、メタノールでの超音波洗浄、乾燥して球状多孔質酸化ジルコニウムナノ粒子の粉体を得た。

球状多孔質酸化ジルコニウムナノ粒子のSEM写真を図1に示す。

【0070】

50

実施例 2

実施例 1 とは温度を 400 としたこと以外は同じ条件で、球状多孔質酸化ジルコニウムナノ粒子の粉体を得た。

球状多孔質酸化ジルコニウムナノ粒子の SEM 写真を図 2 に示す。

【0071】実施例 3

実施例 1 とはギ酸の代わりにオルトフタル酸を用いたこと以外は同じ条件で、球状多孔質酸化ジルコニウムナノ粒子の粉体を得た。

【0072】実施例 4

実施例 3 とは温度を 400 としたこと以外は同じ条件で、球状多孔質酸化ジルコニウムナノ粒子の粉体を得た。

【0073】実施例 5

$Zr(O^iPr)_4$  388 mg とメタノール 10 mL を混合し、有機修飾剤としてギ酸 235 mg を 0.5 mol/L となるように添加した。この溶液を 300 まで上昇させ、超臨界メタノールとし、10 分間反応させた。その後、遠心分離、メタノールでの超音波洗浄、乾燥して球状多孔質酸化ジルコニウムナノ粒子の粉体を得た。

得られた球状多孔質酸化ジルコニウムナノ粒子の X 線回析結果を図 3 に、球状多孔質酸化ジルコニウムナノ粒子の SEM 写真を図 4 に示す。

【0074】実施例 6

$Ce(NO_3)_3$  6 H<sub>2</sub>O 443 mg とメタノール 10 mL を混合し、有機修飾剤としてギ酸 25 mg を 0.5 mol/L となるように添加した。この溶液を 300 まで上昇させ、超臨界メタノールとし、10 分間反応させた。その後、遠心分離、メタノールでの超音波洗浄、乾燥して球状多孔質酸化セリウムナノ粒子の粉体を得た。

得られた球状多孔質酸化セリウムナノ粒子の X 線回析結果を図 5 に、球状多孔質酸化セリウムナノ粒子の SEM 写真を図 6 に示す。

【0075】実施例 7

実施例 6 とは温度を 400 としたこと以外は同じ条件で、球状多孔質酸化セリウムナノ粒子の粉体を得た。

【0076】実施例 8

実施例 6 とはギ酸の代わりにオルトフタル酸を用いたこと以外は同じ条件で、球状多孔質酸化セリウムナノ粒子の粉体を得た。

【0077】実施例 9

実施例 8 とは温度を 400 としたこと以外は同じ条件で、球状多孔質酸化セリウムナノ粒子の粉体を得た。

【0078】実施例 10

$Fe(NO_3)_3$  9 H<sub>2</sub>O 408 mg とメタノール 10 mL を混合し、有機修飾剤としてギ酸 235 mg を 0.5 mol/L となるように添加した。この溶液を 400 まで上昇させ、超臨界メタノールとし、10 分間反応させた。その後、遠心分離、メタノールでの超音波洗浄、乾燥して球状多孔質酸化鉄ナノ粒子の粉体を得た。

【0079】実施例 11

実施例 10 とはギ酸の代わりにオルトフタル酸を用いたこと以外は同じ条件で、球状多孔質酸化鉄ナノ粒子の粉体を得た。

10

20

30

40

50

## 【0080】

実施例12

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  29.7 mg とメタノール 10 mL を混合し、有機修飾剤としてギ酸 23.5 mg を 0.5 mol/L となるように添加した。この溶液を 400 まで上昇させ、超臨界メタノールとし、10 分間反応させた。その後、遠心分離、メタノールでの超音波洗浄、乾燥して球状多孔質酸化ニッケルナノ粒子の粉体を得た。

## 【0081】

実施例13

実施例12 とはギ酸の代わりにオルトフタル酸を用いたこと以外は同じ条件で、球状多孔質酸化ニッケルナノ粒子の粉体を得た。

10

## 【0082】

実施例14

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  0.24 mL とエタノール 10 mL を混合し、有機修飾剤としてギ酸 84.8 mg を 0.5 mol/L となるように添加した。この溶液を 400 まで上昇させ、超臨界メタノールとし、10 分間反応させた。その後、遠心分離、メタノールでの超音波洗浄、乾燥して球状多孔質酸化ケイ素ナノ粒子の粉体を得た。

## 【0083】

実施例15

実施例14 とはエタノールの代わりにメタノール、ギ酸の代わりにオルトフタル酸を用いたこと以外は同じ条件で、球状多孔質酸化ケイ素ナノ粒子の粉体を得た。

20

球状多孔質酸化ケイ素ナノ粒子の SEM 写真を図 7 に示す。

## 【0084】

実施例16

実施例14 とはギ酸の代わりにオルトフタル酸を用いたこと以外は同じ条件で、球状多孔質酸化ケイ素ナノ粒子の粉体を得た。

球状多孔質酸化ケイ素ナノ粒子の SEM 写真を図 8 に示す。

## 【0085】

実施例17

酢酸 23.5 mg の 10 mL メタノール溶液 0.5 mol/L に 0.33 mL (1 mmol) のチタンテトライソプロポキシドを激しく攪拌しながら加えた。そこに、酢酸エルビウム 4 水和物 43.9 mg を加え、一晩攪拌した。この溶液を 3.5 mL 計り取り、同様の S U S 3 1 6 反応に移し、この溶液を 400 まで上昇させ、超臨界メタノールとし、60 分間反応させた。その後、遠心分離、メタノールでの超音波洗浄、乾燥して E r ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の粉体を得た。

30

得られた E r ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の X 線回析結果を図 9 に、E r ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の粉体の TEM 写真及び E D X マッピングを図 10 に示す。

## 【0086】

実施例18

酢酸 23.5 mg の 10 mL メタノール溶液 0.5 mol/L に 0.33 mL (1 mmol) のチタンテトライソプロポキシドを激しく攪拌しながら加えた。そこに、酢酸ユーロピウム n 水和物 35 mg を加え、一晩攪拌した。この溶液を 3.5 mL 計り取り、同様の S U S 3 1 6 反応に移し、この溶液を 400 まで上昇させ、超臨界メタノールとし、60 分間反応させた。その後、遠心分離、メタノールでの超音波洗浄、乾燥して E u ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の粉体を得た。

40

得られた E u ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の X 線回析結果を図 11 に、E u ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の粉体の TEM 写真を図 12 に、E D X マッピングを図 13 に示す。

## 【0087】

実施例19

50

酢酸 235 mg の 10 mL メタノール溶液 0.5 mol / L に 0.33 mL (1 mmol) のチタンテトライソプロポキシドを激しく攪拌しながら加えた。そこに、酢酸セリウム一水和物 ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>3</sub> $\text{CeH}_2\text{O}$  34 mg を加え、一晩攪拌した。この溶液を 3.5 mL 計り取り、同様の SUS 316 反応に移し、この溶液を 400 まで上昇させ、超臨界メタノールとし、60 分間反応させた。その後、遠心分離、メタノールでの超音波洗浄、乾燥して Ce ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の粉体を得た。

得られた Ce ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の X 線回析結果を図 14 に、Ce ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の粉体の TEM 写真を図 15 に、EDX マッピングを図 16 に示す。

#### 【0088】

##### 実施例 2-0

酢酸 235 mg の 10 mL メタノール溶液 0.5 mol / L に 0.33 mL (1 mmol) のチタンテトライソプロポキシドを激しく攪拌しながら加えた。そこに、酢酸金 ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>3</sub> $\text{Au}$  26 mg を加え、一晩攪拌した。この溶液を 3.5 mL 計り取り、同様の SUS 316 反応に移し、この溶液を 400 まで上昇させ、超臨界メタノールとし、60 分間反応させた。その後、遠心分離、メタノールでの超音波洗浄、乾燥して Au ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の粉体を得た。

得られた Au ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の X 線回析結果を図 17 に、Au ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の粉体の TEM 写真を図 18 に、EDX マッピングを図 19 に示す。

#### 【0089】

##### 実施例 2-1

酢酸 235 mg の 10 mL メタノール溶液 0.5 mol / L に 0.33 mL (1 mmol) のチタンテトライソプロポキシドを激しく攪拌しながら加えた。そこに、酢酸銀  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  17 mg を加え、一晩攪拌した。この溶液を 3.5 mL 計り取り、同様の SUS 316 反応に移し、この溶液を 400 まで上昇させ、超臨界メタノールとし、60 分間反応させた。その後、遠心分離、メタノールでの超音波洗浄、乾燥して Ag ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の粉体を得た。

得られた Ag ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の X 線回析結果を図 20 に、Ag ドープ球状多孔質酸化チタンナノ粒子の粉体の TEM 写真を図 21 に、EDX マッピングを図 22 に示す。

#### 【0090】

##### 実施例 2-2

酢酸 235 mg の 10 mL メタノール溶液 0.5 mol / L に 0.33 mL (1 mmol) のチタンテトライソプロポキシドを激しく攪拌しながら加えた。そこに、酢酸パラジウム ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub> $\text{Pd}$  23 mg を加え、一晩攪拌した。この溶液を 3.5 mL 計り取り、同様の SUS 316 反応に移し、この溶液を 400 まで上昇させ、超臨界メタノールとし、60 分間反応させた。その後、遠心分離、メタノールでの超音波洗浄、乾燥して Pd ドープ多孔質酸化チタンナノ粒子の粉体を得た。

得られた Pd ドープ多孔質酸化チタンナノ粒子の X 線回析結果を図 23 に、Pd ドープ多孔質酸化チタンナノ粒子の粉体の TEM 写真を図 24 に、EDX マッピングを図 25 に示す。

#### 【0091】

図 1, 2, 4, 6 ~ 8 の SEM 写真に示すように、実施例 1 ~ 16 において球状多孔質の酸化ジルコニウムナノ粒子、酸化セリウムナノ粒子、酸化鉄ナノ粒子、酸化ニッケルナノ粒子及び酸化ケイ素ナノ粒子を形成することができた。

#### 【0092】

図 10, 13, 16, 19, 22, 25 に示すように、実施例 17 ~ 22 においてそれぞれ、Er、Eu、Ce、Au、Ag 及び Pd をドープした多孔質酸化チタンナノ粒子を形成することができた。このうち、Er、Eu、Ce、Au、Ag をドープした多孔質酸

10

20

30

40

50

化チタンは球状であり、Pdをドープした多孔質酸化チタンナノ粒子は非球状であった。

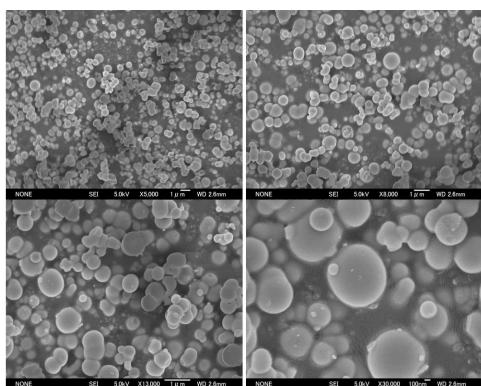
また、図19, 25に示すように、Au及びPdは酸化チタンナノ粒子の核内にドープされていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

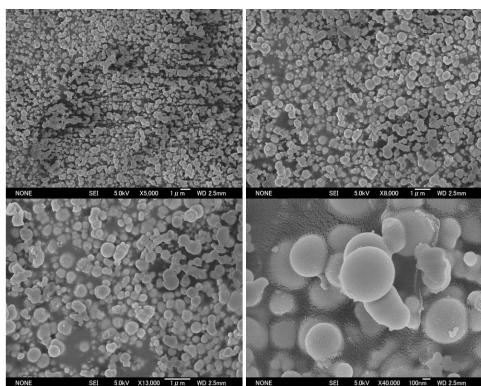
【0093】

本発明は、白色顔料、触媒担持、反応触媒、光触媒、太陽電池、光半導体、遺伝子送達試薬、細胞マーカー、薬物送達試薬、液晶スペーサなどに好適に利用されるものである。

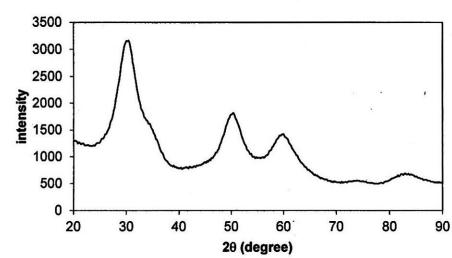
【図1】



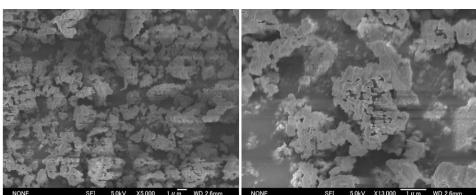
【図2】



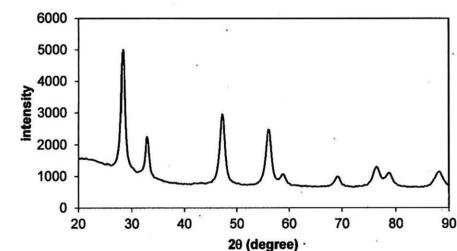
【図3】



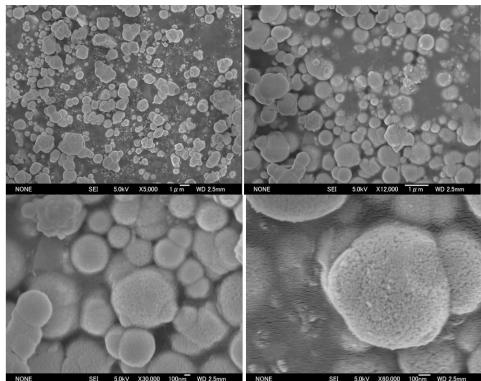
【図4】



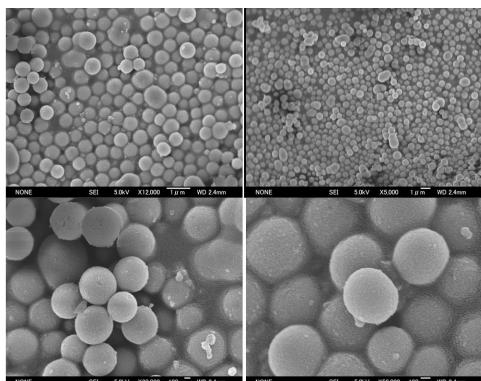
【図5】



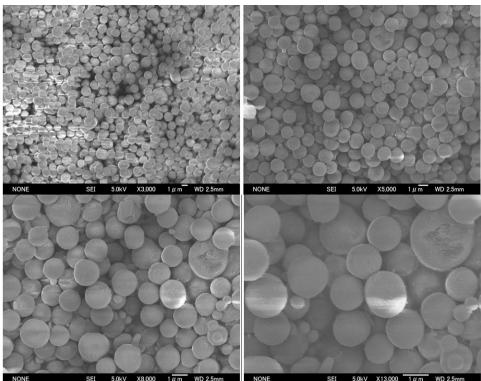
【図6】



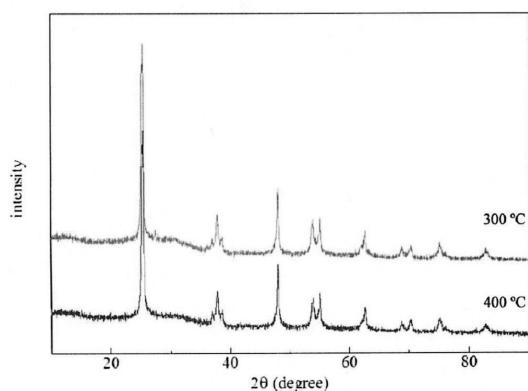
【図7】



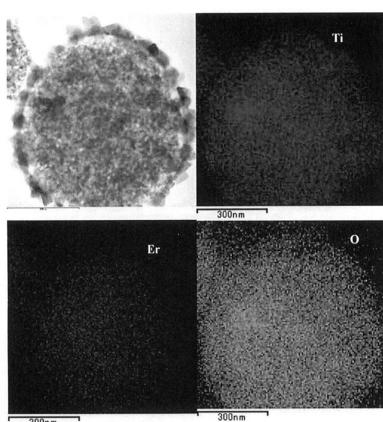
【図8】



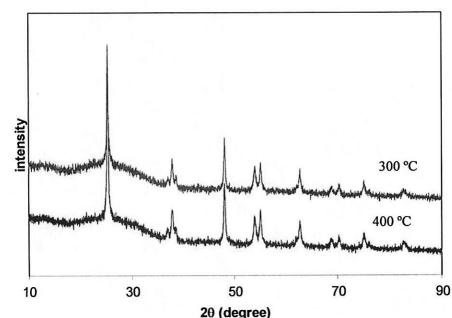
【図9】

XRD spectra of Er (10%) doped mesoporous TiO<sub>2</sub>

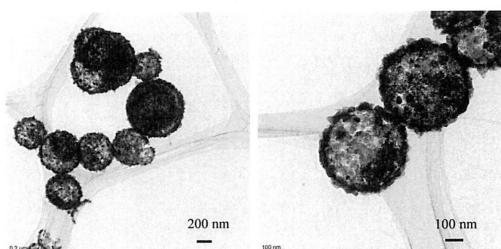
【図10】



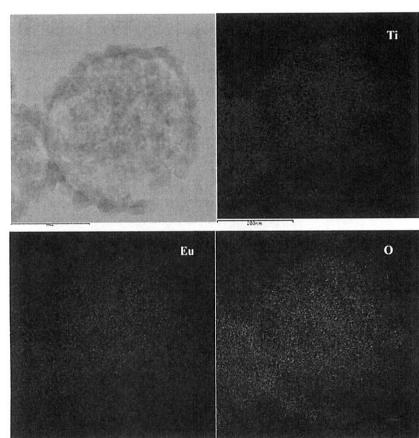
【図11】



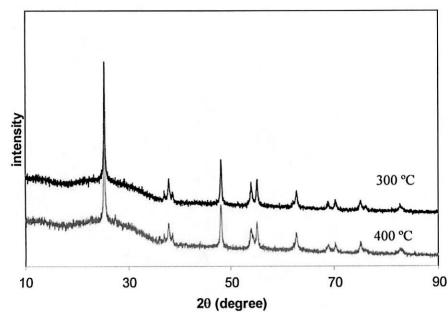
【図12】



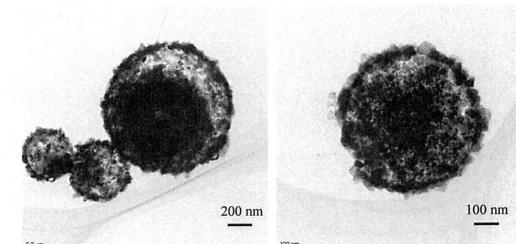
【図13】



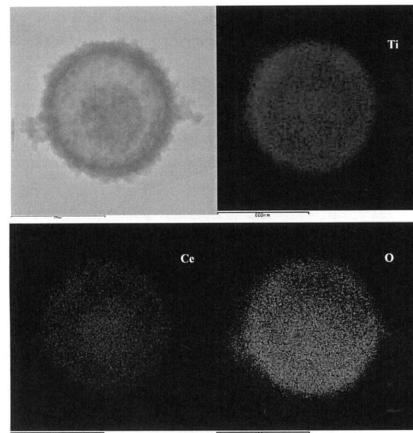
【図14】



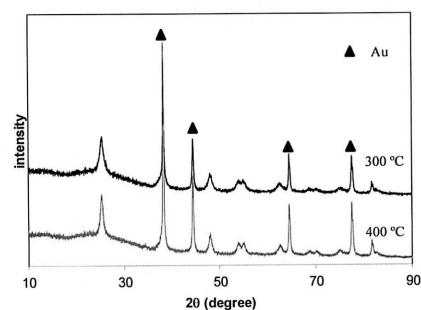
【図15】



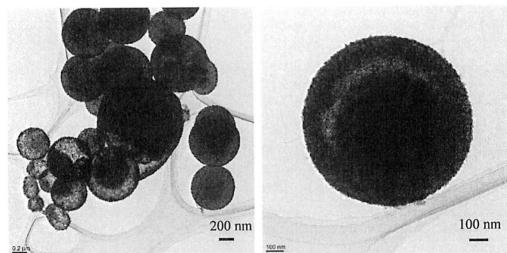
【図16】



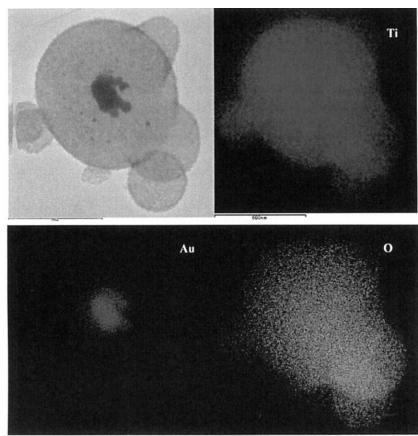
【図17】



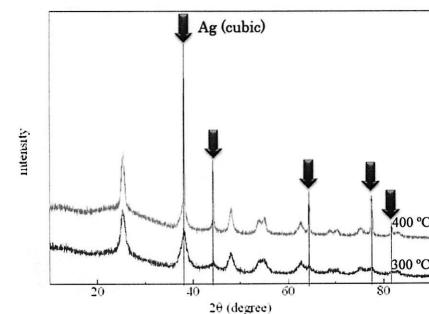
【図18】



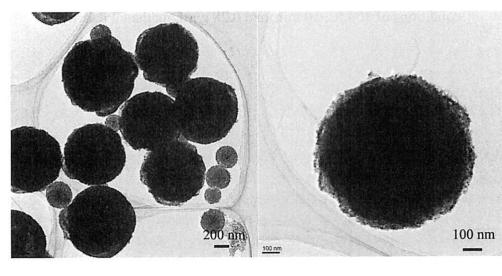
【図19】



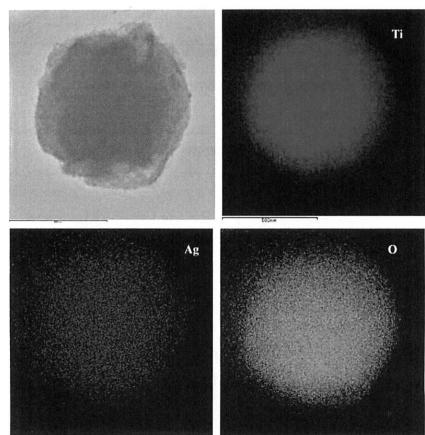
【図20】



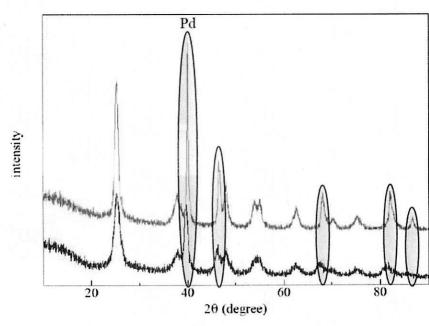
【図21】



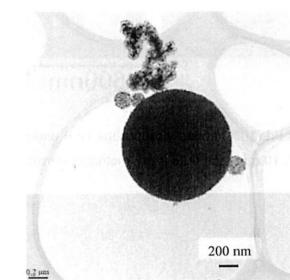
【図22】



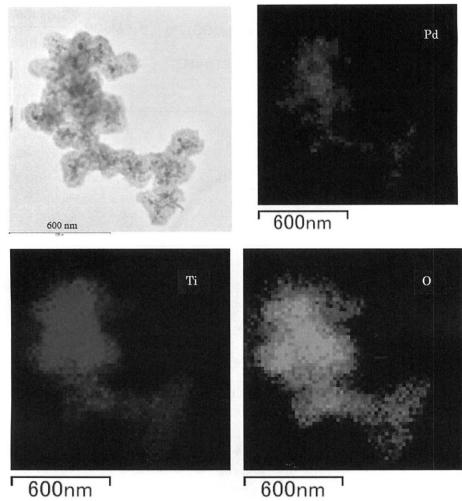
【図23】



【図24】



【図25】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 1 F 17/00 (2006.01) C 0 1 F 17/00 A

(56)参考文献 特開2012-167314 (JP, A)  
特開2002-362923 (JP, A)  
特開2009-233845 (JP, A)  
特開平10-265223 (JP, A)  
米国特許出願公開第2007/0166226 (US, A1)  
特開2006-290680 (JP, A)  
特表2006-512264 (JP, A)  
特表2009-518167 (JP, A)  
特開平10-130003 (JP, A)  
横山和哉ほか, 中空構造を伴ったメソポーラス酸化チタンナノ粒子の合成, 日本化学会第92春季  
年会 講演予稿集III, 2012年 3月 9日, p.1116

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0  
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I )