

助成番号 0706

食塩からのスマートクリスタルの創成と環境機能材料応用

手嶋 勝弥, 大石 修治

信州大学工学部環境機能工学科

概要 現代社会のさまざまな環境問題を鑑みると、新形態エネルギー材料、環境浄化材料あるいは人体毒性物質(アスベストなど)の代替材料などの環境機能材料開発は、重要課題のひとつとして位置づけられる。申請者らの研究グループは、前年度(平成18年度)、“食塩からのスマートウイスキーの創成”という研究題目で貴財団研究助成をいただき、新しい機能性材料の創成に成功した。この研究ではウイスキーという針状の形態に特化した材料創成を推進した。本年度の助成研究では、① 特異な結晶構造をもつ新規スマート酸化物ナノ・マイクロクリスタルの創成、② 新規スマートクリスタルの微細形状やサイズなどの制御、および③ スマートクリスタルの環境機能材料特性(光触媒特性と選択的吸着特性を中心に)の測定・評価の三つの研究課題に注力した。

① 環境機能材料として良好な特性が期待できるペロブスカイト型構造、トンネル構造、層状構造あるいはカラム構造をもつ複酸化物結晶の育成に成功した。特に、環境機能材料特性の高いチタン酸ナトリウム、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸ナトリウム、ニオブ酸カリウム、タンタル酸ナトリウム、タンタル酸カリウム、タンタル酸ストロンチウムに注目した。この7種の結晶種をターゲット物質として選定した。

② 育成時の出発原料組成、育成温度あるいは冷却速度などを制御することで、数十ナノからミリメートルオーダーの幅広い範囲で結晶サイズを調整できた。また、環境機能材料応用を目指して、さまざまな物質を捕獲できる層状結晶の作製に注力したところ、上記7種の組成のうち、三チタン酸ナトリウム、六ニオブ酸カリウム、二タンタル酸ストロンチウムにて目的形状を達成した。

③ 上記7種の複酸化物結晶はいずれも、250~350 nmの紫外光照射下で光触媒特性を発現した。また、有機色素や重金属イオンなどを含む水溶液中にスマートクリスタルを投入することで、これらを吸着・除去できることもわかった。これらの環境機能材料特性は形状やサイズに大きく依存することがわかった。

本研究で提案するスマートナノ・マイクロクリスタル創成プロセスは他の手法に比べて環境にやさしいプロセスであり、環境機能材料の作製に適している。本年度は、結晶種、形状・サイズなどを制御することで、環境機能材料特性(光触媒特性や選択的吸着特性など)を向上できることを確認した。今後は、光触媒特性や選択的吸着特性などの環境機能材料特性の発現メカニズムの解明とともに、実用化するための課題抽出・対策も視野に入れた研究開発を推し進める。

1. はじめに

物質的な豊かさが優先された20世紀にもものづくり技術は革新的に進歩した。そのおかげで我々の生活は非常に便利になったが、その反面、さまざまな環境問題を引き起こしている。この反省から、21世紀は環境の時代ともいわれる。例えば、生命活動には全くの無害であるが、大量に

排出されることで地球温暖化をまねく二酸化炭素の固定化、大気中・水中・地中に排出される有害物質の除去・分解、あるいは生命に重大な影響を及ぼす鉱物・細菌・微生物の分離などは、我々の身近に存在し、早急な対応が必要な環境問題対策である。これら環境問題意識に立脚すると、新形態エネルギー材料、環境有害物質の除去材料

や人体毒性物質の代替材料の開発は、重要課題のひとつであるといえる。化学者・技術者のものづくりの観点から、真に環境問題を解決するためには、環境に調和した材料を環境にやさしい方法で作製し、応用しなければならない。環境負荷が最小といわれる生物生産活動からのものづくりを学ぶことも必要であり、その解決策の一端を垣間見ることができる。上記の環境機能材料だけでなく、オプトエレクトロニクス材料やバイオ材料も同様に、重要な課題として位置づけられる。

近年、最先端デバイスの超精密化や超高性能化の目覚ましい進歩により、形状やサイズ、または配列などを制御する結晶育成がますます重要になっている。その代表例として、サイズ効果が期待されているナノ粒子、一次元材料のチューブやウィスカー、あるいは二次元材料の薄膜が挙げられる^[1-8]。これらの材料は、その特徴的な形態に依存して、さまざまな異方的な特性を示すことが知られている。したがって、その特性を最大限に引き出すためには、形状、サイズあるいは結晶性などを精密に制御することがきわめて重要である。現在、さまざまな一次元・二次元材料が研究開発され、半導体、クリーンエネルギーあるいは環境機能デバイスとしての応用が期待されている。

申請者らの研究グループは、平成18年度（前年度）、「食塩からのスマートウィスカーの創成」という研究題目で貴財団の研究助成に採択され、新しい一次元機能性材料の創成に成功した。研究成果は3報の研究論文（アメリカ化学会2件と日本化学会1件、インパクトファクター計：約10.1）として発表した。上記研究は、ウィスカーという針状の形態に特化した材料創成研究である。申請者が提案する一連の研究の最終目標は、食塩などの環境調和型フラックスから新規スマートクリスタルを創成し、環境機能材料（光触媒、吸着材料）、クリーンエネルギー材料あるいはアスベスト代替材料として応用し、社会に広く普及することである。特に平成19年度（本年度）の研究助成では、自然界の結晶化現象に学んだネイチャーミメティック概念を導入したフラックス法により、さまざまな形態をもつスマートナノ・マイクロクリスタルを創成し、上記、ウィスカーとともに、環境機能材料として応用することに関する基礎研究を以下に記述する目標にしたがって遂行する。

1) 自然に豊富に存在する塩化ナトリウムや塩化カリウムなどをフラックス（溶媒）として、環境や人体に無害な原料

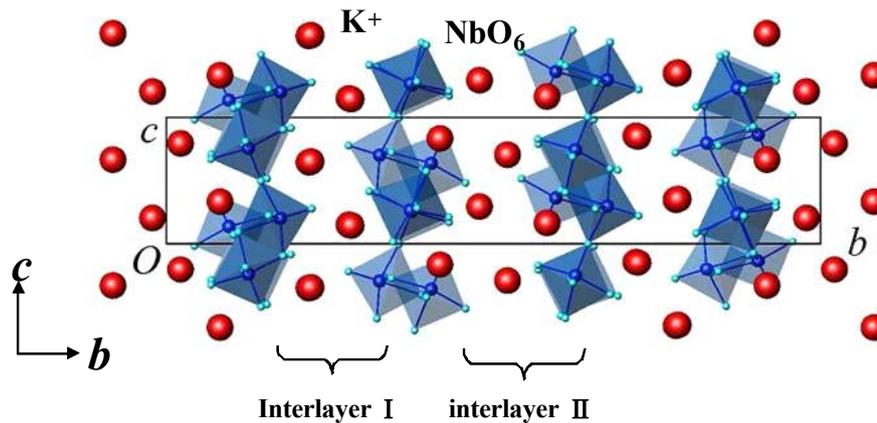
を用いて、特異な結晶構造をもつ新規スマート酸化ナノ・マイクロクリスタルを創成する。本年度はチタン酸塩だけでなく、ニオブ酸塩、タンタル酸塩などの複酸化物や酸化亜鉛、酸化タングステンなどの単純酸化物までターゲットマテリアルを拡大する。

2) 新しい機能性酸化物クリスタルの形状やサイズなどを制御する育成条件を確立する。

3) スマートナノ・マイクロクリスタル（前年度ウィスカー含め）の環境機能材料特性（たとえば、光触媒特性や選択的吸着特性）を測定、評価し、環境機能デバイスへの応用を実施する。特に環境浄化デバイス（有害物質の無害化など）、グリーンエネルギーデバイス（太陽電池や燃料電池など）、アスベスト代替デバイスへの応用に注力する。

われわれは本年度の研究助成にて、塩化ナトリウムや塩化カリウムからさまざまなナノ・マイクロクリスタル（たとえば、チタン酸ナトリウム、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸ナトリウム、ニオブ酸カリウム、タンタル酸ナトリウム、タンタル酸カリウム、タンタル酸ストロンチウムなど）の育成に成功した。ここでは特に、環境機能材料としての特性が良好であった六ニオブ酸カリウム ($K_4Nb_6O_{17}$, 図1) の育成・評価結果を中心に報告する。

$K_4Nb_6O_{17}$ は斜方晶系に属し、層状構造をもつ。その格子定数は $a = 0.783$ 、 $b = 3.321$ および $c = 0.646$ nm である。モース硬度2であり、密度は $4.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ である。図1に示すように、 NbO_6 八面体を基本単位としたニオブ酸シートと層間の K^+ イオンで構成される。 NbO_6 八面体は酸素原子を架橋することで二次元層状構造を形成する。この NbO_6 八面体は負の電荷を帯びており、 K^+ イオンは負電荷を補うために層間に存在する。また、層間には層間Iと層間IIの二種類があり、交互に存在する。 $K_4Nb_6O_{17}$ は層間水を含む層状無機化合物のひとつであり、層間Iと層間IIの電子状態が異なるため、それぞれが異なる水和特性を示す。層間Iは大気中でも容易に水和して $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ となるが、層間IIは大気中では水和しない。また、 $K_4Nb_6O_{17}$ は陽イオン交換特性、インターカレート特性あるいは光触媒特性を示す。陽イオン交換特性は層間IとIIでそれぞれ異なり、 Li^+ や Na^+ イオンが層間IとIIのいずれの K^+ イオンとも交換されるのに対し、 Ni^{2+} イオンは層間Iのみで K^+ イオンと交換される。 $K_4Nb_6O_{17}$ のインターカレーション化合物は、有機アンモニウム塩酸塩水溶液への含浸法などにより得ら

Figure 1. Crystal structure of $K_4Nb_6O_{17}$

れ、ルテニウム系色素や有機色素との陽イオン交換反応による層間修飾が報告されている。また、光触媒作用による水の光分解が可能である。層間に Ni 原子を担持した $K_4Nb_6O_{17}:Ni$ は層間 I と II がそれぞれ H_2 と O_2 発生サイトとして作用するため、水を $H_2:O_2 = 2:1$ の化学量論比で分解できる。 $K_4Nb_6O_{17}$ は固相反応法、チョクラルスキー法、水熱合成法あるいはフラックス法などにより合成されている。しかし、塩化物フラックスから $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶を育成したという報告例は見当たらない。

また、本研究で結晶育成方法として取りあげるフラックス法について簡単に原理やその特長を述べる。結晶育成は、液相法、気相法および固相法に分類できる。大きな結晶や高品質な結晶の育成には、構成原子などの再配列のしやすさから、液相を経由することが一般的である。また、液相法は融液法と溶液法に大別できる。目的結晶の化学組成と全く同じ組成の液相から結晶を育成する方法が融液法である。必ず融点以上にまで加熱する必要がある。過冷却が結晶化の駆動力であるので、冷却方法を工夫して、結晶を育成する。一方、溶液法には、水溶液法、水熱法およびフラックス法がある。結晶化の駆動力は過飽和であるので、溶液の冷却や溶媒の蒸発で結晶を育成する。水溶液法では、水を溶媒とし、室温に近い温度で結晶を育成する。水熱法でも同じく水を溶媒とし、高温高压の条件下で結晶を育成する。水以外の物質(無機化合物や金属など)を溶媒とする結晶育成法がフラックス法であり、状態図(相図)の液相線(溶解度曲線)を利用して結晶を育成する方法である。フラックス法の最大の長所は、物質の融

点よりもはるかに低い温度で結晶を育成できることである。この方法によると、小さな環境負荷のもと、結晶を育成できる。適切なフラックスを選択すれば多種類の結晶を育成できる。フラックス法では、フラックス選択が結晶成長の可否を決定するため、最も重要である。

2. 研究方法

六ニオブ酸カリウム ($K_4Nb_6O_{17}$) 結晶の育成には、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 および KCl (和光純薬工業製、特級試薬) の各粉末試薬を用いた。 KCl 高温溶液中で、 K_2CO_3 と Nb_2O_5 が反応し、目的結晶が成長することを期待した。所定の割合で混合した調合物約 25~30 g を容量 30 cm^3 の白金るつぼに充填し、ふたをして電気炉に入れた。約 $45^\circ C \cdot h^{-1}$ の速度で $700 \sim 1,100^\circ C$ まで加熱し、その温度で 10 h 保持した。その後、温度制御プログラムにより $5 \sim 200^\circ C \cdot h^{-1}$ の冷却速度、あるいは空冷 ($> 9,000^\circ C \cdot h^{-1}$) や水冷 ($> 120,000^\circ C \cdot h^{-1}$) などの温度制御プログラムでは達成できない冷却速度で室温付近まで冷却した。この場合、結晶成長の駆動力は溶液の冷却による過飽和度の変化である。また、 $1,100^\circ C$ での保持時間をさらに延長し、塩化物フラックスの蒸発を駆動力にした結晶成長も試みた。冷却あるいは蒸発後、るつぼを温水中に浸して、残存するフラックスを溶解除去し、生成した結晶を取り出した。同様に、出発原料組成を変え、三チタン酸ナトリウム ($Na_2Ti_3O_7$)、ニオブ酸ナトリウム ($NaNbO_3$)、タンタル酸ナトリウム ($NaTaO_3$) などを塩化ナトリウムフラックスから育成した。

生成した結晶を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)

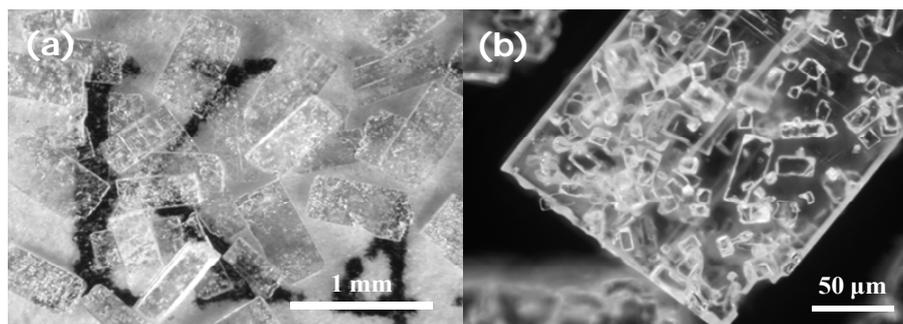


Figure 2. Optical micrographs showing $K_4Nb_6O_{17}$ crystals

および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察し、結晶相を粉末 X 線回折 (XRD) 法により同定した。また、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を用いて、結晶構成元素を確認した。さらに、メチレンブルー (カチオン性色素) とメチルオレンジ (アニオン性色素) の二種類の有機色素を用いて、簡易的に吸着特性を評価した。また、上記有機色素水溶液中にスマートクリスタルを投入し、紫外光 (ブラックライト) を照射することで、スマートクリスタルの光触媒特性を評価した。光触媒特性をもつ場合、クリスタル表面に形成される活性酸素種などにより、有機色素の発色団などが分解されるため、有色から無色に変化する (メチルオレンジの場合はオレンジ色から無色、メチレンブルーの場合は青色から無色)。色変化の度合いは、目視とともに紫外可視分光光度計で測定した。さらに、鉛イオン吸着を連続式通水試験により評価した。

3. 研究結果と考察

KCl フラックス蒸発法および冷却法にて、すべての条件において六ニオブ酸カリウム ($K_4Nb_6O_{17}$) を育成できた。生成した $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶の一例を図2に示す。結晶形状は無色透明の四角板を基本とし、大型結晶の表面に微細結晶が付着する様子が観察できた。

図3に、さまざまな保持温度 [(a) 900 °C, (b) 1,000 °C, (c) 1,100 °C] で育成した $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶を示す。育成した結晶は、保持温度の減少とともに丸みを帯びたことがわかる。KCl フラックスの蒸発量は保持温度の増加とともに増加した。一般に、フラックス蒸発法の場合、フラックス蒸発量は結晶成長と密接に関連する。保持温度 900 °C の場合、フラックス蒸発量は 34 wt% であり、そのとき生成した板状

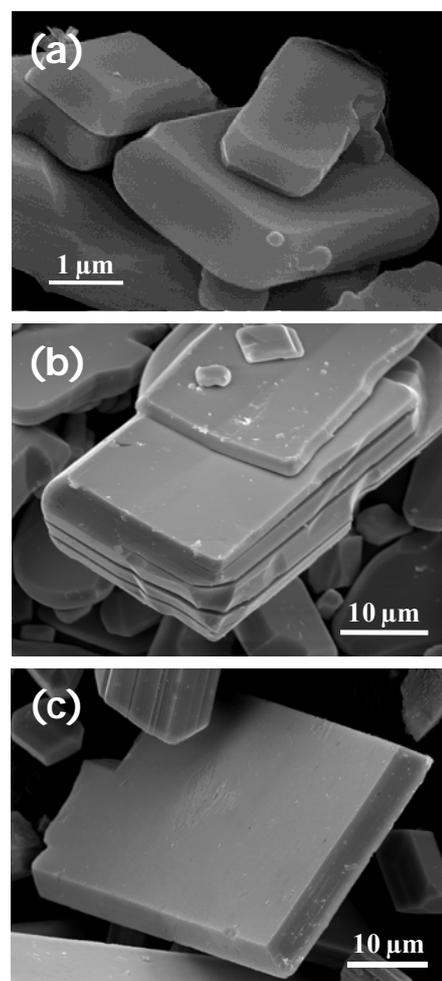


Figure 3. SEM images showing typical $K_4Nb_6O_{17}$ crystals (Flux evaporation method)

結晶の平均サイズ (D50) は約 11.2 μm であった。保持温度 1,000 °C 以上の場合、フラックス蒸発量は急激に増加し、1,000 °C で 86 wt%、1,100 °C で 96 wt% となり、D50 はそれぞれ 30.3 と 27.6 μm となった。1,000 °C で育成した結晶は

1,100 °C よりもわずかに大きくなった。これは、1,000 °C での KCl フラックスの蒸発速度が 1,100 °C の蒸発速度よりもわずかに遅いためと考えられる。本実験では、1,100 °C での育成の場合、保持初期段階ですでに蒸発が完了している可能性がある。つまり、きわめて速く結晶成長が終了してしまったかもしれない。一方、1,000 °C の場合、フラックス蒸発率は 86 wt% であり、保持の間には結晶成長が完了はしていない。つまり、ゆっくりと結晶成長が進行している。その差が今回のサイズの差異に表れていると考えられる。

図 4 に、KCl フラックス冷却法により作製した $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶を示す。図 4a は保持温度 800 °C、冷却速度 300 °C/h、図 4b は保持温度 800 °C、急冷 (10,000 °C/h 以上に相当) により育成した板状結晶の SEM 像である。冷却法により育成した結晶も無色透明であり、板状 (層状構造) を基本形とした。この場合、無数の小さな板状 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶が生成した。蒸発法で育成した結晶よりも明らかに小型化することがわかった。

図 5 に、KCl フラックス冷却法の場合の結晶サイズと (a) 保持温度あるいは (b) 冷却速度との関連性を示す。保持温度を変化させた実験では冷却速度を 60 °C/h と一定にし、冷却速度を変化させた実験では保持温度を 800 °C と一定にした。図 5a に示すように、保持温度 800 °C の場合に生

成した $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶は最も小型化 ($D_{50} = 1 \mu\text{m}$) した。また、図 5b に示すように、冷却速度の増加とともに結晶サイズは徐々に減少し、急冷 (10,000 °C/h 以上に相当) 時には約 400 nm まで小型化した。環境調和をキーワードとする本研究では、800 °C という低温 (通常の融液法やこれまでのフラックス法では 1,000 °C 以上の温度が必要) でも高品質かつ小型の $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶を育成できたことがきわめて重要である。

図 6 に、蒸発法および冷却法で育成した結晶と発達した面を配向させた結晶の XRD パターンを示す。両手法により生成した結晶の XRD パターンは、 $K_4Nb_6O_{17}$ の ICDD PDF と良く一致しており、その結果、 $K_4Nb_6O_{17}$ であると同定した。また、板状結晶の大きく発達した面が $\{010\}$ であることもわかった。

図 7 に、育成した $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶の明視野 TEM 像と関連する回折パターン (図 7a と 7b) および格子像 (図 7c) を示す。図 7a には矢印で示すように明瞭なファセットが観察された。また、回折パターン (図 7b) からは $a = 0.769$ と $c = 0.639$ nm の格子定数をもつ斜方晶系結晶であることも確認でき、以前の我々の報告や過去の $K_4Nb_6O_{17}$ 研究と良く一致した。図 7c の格子像からは欠陥など観察されず、きわめて高品質であることも確認できた。EDS 分析では、フ

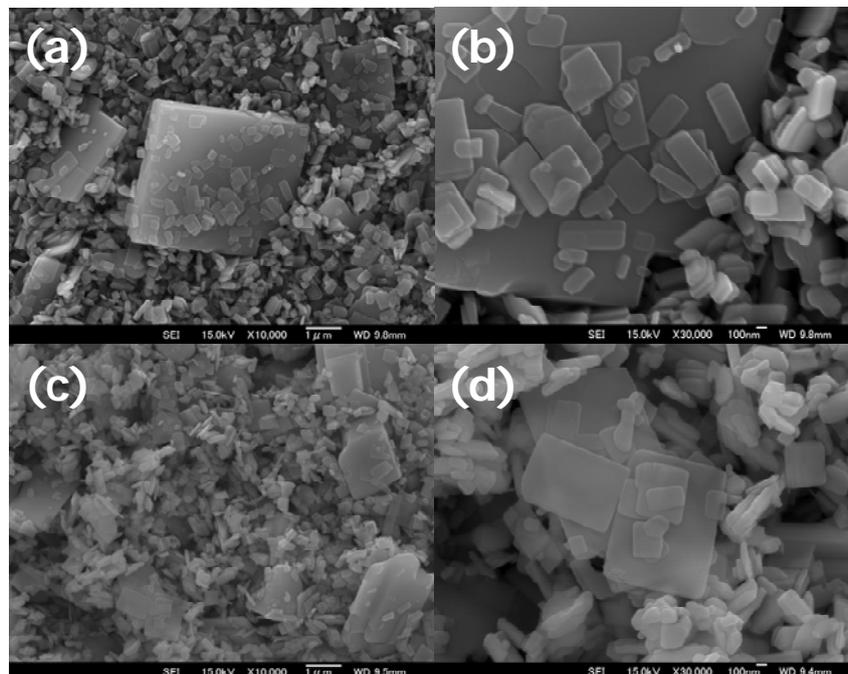


Figure 4. SEM image showing typical $K_4Nb_6O_{17}$ crystals (Flux cooling method)

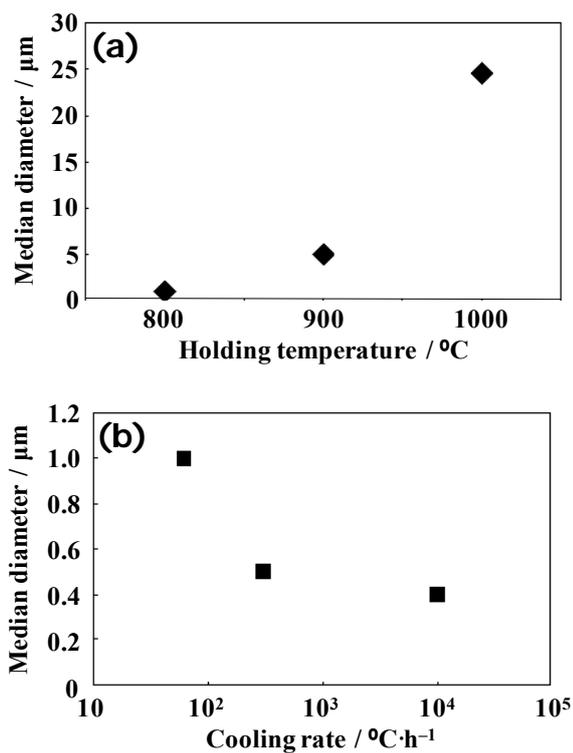


Figure 5. Variation in the median diameter of the $K_4Nb_6O_{17}$ crystals with (a) holding temperatures and (b) cooling rates

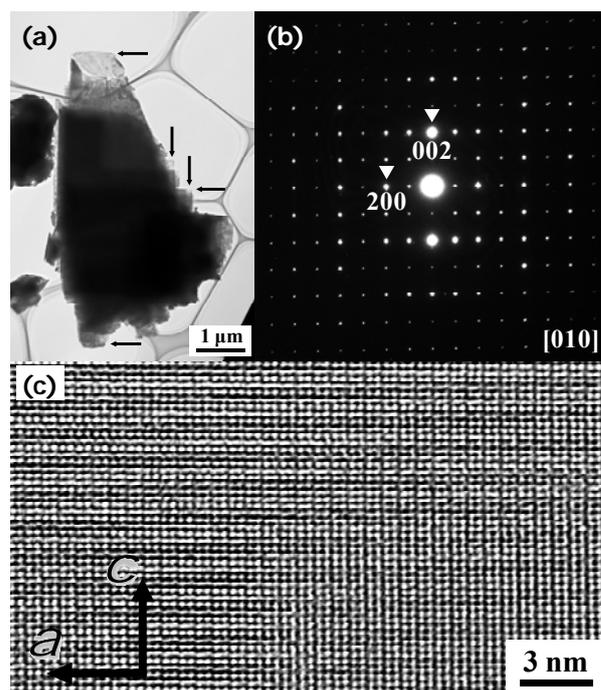


Figure 7. (a)TEM micrograph, (b) diffraction pattern, and (c) lattice image of a typical $K_4Nb_6O_{17}$ whisker.

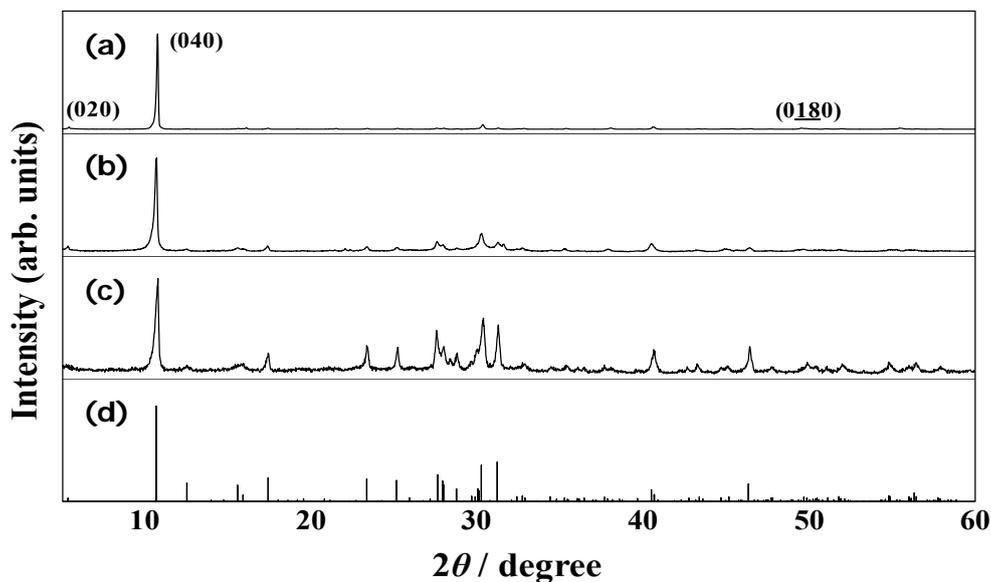


Figure 6. X-ray diffraction patterns of $K_4Nb_6O_{17}$ crystals: (a) plate-like crystals of which well-developed faces were laid in parallel with the holder plate, (b) pulverized crystallites (evaporation method), (c) pulverized crystallites (cooling method) and $K_4Nb_6O_{17}$ ICDD PDF.

ラックスに使用した塩素やるつぼ成分の白金などの不純物が $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶中に含まれないことも確認済みである。

さらに、UV/Vis 拡散反射スペクトル測定により、 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶の光吸収波長(吸収端)を観察した。図8に、 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶の拡散反射スペクトルを示す。いずれの方法で育成した結晶もそのスペクトルは同一であった。このスペクトルから、365 nm 付近の波長から吸収がはじまり、250 nm 付近で最大となることがわかった。 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶の吸収端は光触媒として一般的な酸化チタンや六チタン酸ナトリウム(昨年度報告)に比べると、それぞれ 35 と 15 nm ほど低波長側にシフトしていることがわかる。この結果、254 nm の紫外光を使用すれば、 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶は光触媒材料として良好に作用することが示唆された。

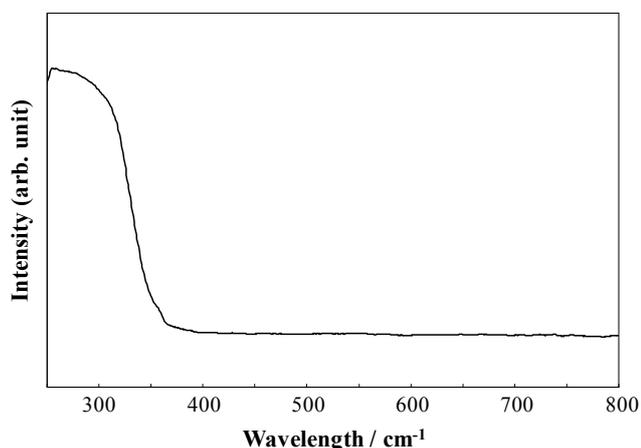


Figure 8. UV/Vis diffuse reflection spectrum of $K_4Nb_6O_{17}$ crystals

これを踏まえ、 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶の光触媒特性と吸着特性を評価した。光触媒特性評価では、メチルオレンジあるいはメチレンブルー水溶液中に $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶を添加し、254 nm の紫外光を照射した。いずれの有機色素水溶液の場合も、紫外光照射時間の増加とともに溶液の色が無色透明に変化した。ちなみに、メチルオレンジは pH に依存して、オレンジーピンク色の変化を示すが、無色にはならない。メチレンブルーの場合、pH に依存して青色から無色に変化する。そのため、無色透明に変化した後の水溶液に酸やアルカリを加え pH を変化させたが、依然として無色透明のままであった。いずれの有機色素も、 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶の光触媒特性により光分解したと考えられ

る。この光触媒効率(光分解速度)は結晶の表面積に依存し、結晶の小型化とともに増大することが確認された。また、この光触媒特性評価の際に、メチレンブルーの結晶への吸着が観察された。これは、カチオン性色素であるため、 K^+ イオンとのイオン交換反応が生じたためと推測できる(アニオン性色素のメチルオレンジでは観察されず)。

さらに、重金属の一種であり、環境汚染物質として取り上げられる鉛イオンの吸着特性を評価した。結晶を担持した中空糸膜に鉛イオンを含む水溶液を通水させ、その吸着特性を簡易評価した(図9)。 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶や $Na_2Ti_3O_7$ 結晶において、200Lの通水後も95%以上の鉛イオン除去率を示していた。昨年度作製に成功した $Na_2Ti_6O_{13}$ ウィスカカー(図中の Ex. Titanate: あずき色点線)や $Na_2Ti_3O_7$ 結晶を機械的粉砕したサンプル(図中の Ex. Titanate: 青色点線)では、良好な除去率を達成できなかった。層状構造が破壊されたため、このような結果になった可能性が高い。この結果、自形が良く発達した層状構造の明白な $K_4Nb_6O_{17}$ や $Na_2Ti_3O_7$ 結晶が、良好な吸着特性を発揮できることがわかった。

最後に、食塩(塩化ナトリウム)から育成した $Na_2Ti_3O_7$ 結晶および $NaTaO_3$ 結晶を図10に示す。 $Na_2Ti_3O_7$ 結晶および $NaTaO_3$ 結晶とも、無色透明であり、自形の発達した高品質な結晶であることを確認した。これらの結晶も $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶と同様に光触媒特性を示すことを確認した。

$Na_2Ti_3O_7$ 結晶は層状構造をもつため、 $K_4Nb_6O_{17}$ に類似の吸着特性を示した(図9参照)。一方、 $NaTaO_3$ 結晶では吸着特性は確認できなかった。これは $NaTaO_3$ がペロブスカイト型構造であり、層状構造のような吸着・イオン交換サイトをもたないためと考えられる。しかし、層状 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶や $Na_2Ti_3O_7$ 結晶よりもはるかに小型化(表面積を増大)できるため、 $NaTaO_3$ 結晶は良好な光触媒特性を示した。これら以外にもターゲット物質として選択した $SrTiO_3$ 、 $NaNbO_3$ 、 $KTaO_3$ および $Sr_2Ta_2O_7$ でも $K_4Nb_6O_{17}$ や $Na_2Ti_3O_7$ 同様の育成や評価を実施しているが、本報告書では省略する。

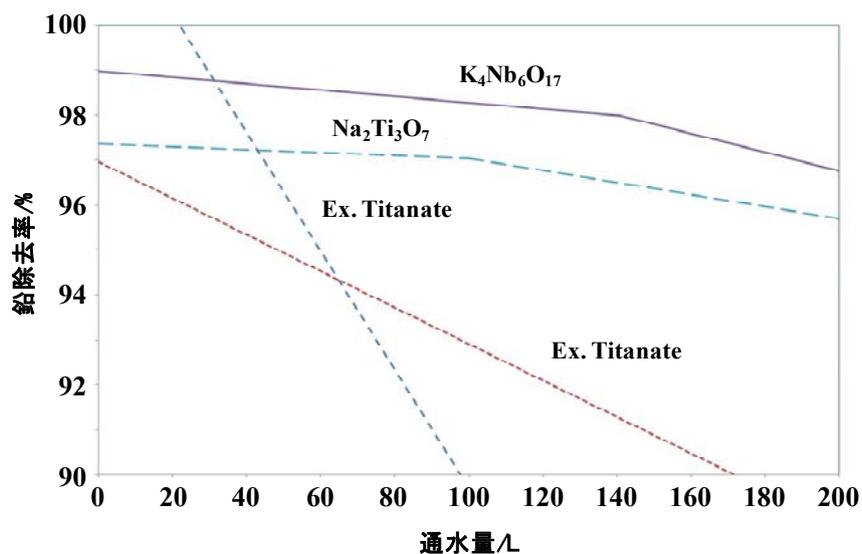


Figure 9. Pb^{2+} ion adsorption test

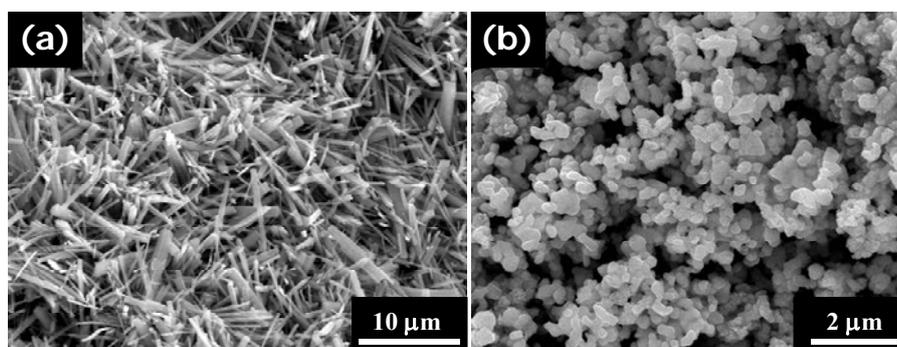


Figure 10. SEM images of (a) $Na_2Ti_3O_7$ and (b) $NaTaO_3$ crystals

4. まとめ

塩化物フラックス蒸発法および冷却法により、無色透明のチタン酸ナトリウム、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸ナトリウム、ニオブ酸カリウム、タンタル酸ナトリウム、タンタル酸カリウムおよびタンタル酸ストロンチウム結晶の育成に成功した(本報告書では $K_4Nb_6O_{17}$ と $Na_2Ti_3O_7$ に焦点をあてた)。育成条件を制御することで、結晶サイズや形状などを制御できた。SEM、TEM、EDS、XRD などの評価により、本研究にて作製した結晶は、自形が良く発達しており、きわめて高品質であることがわかった。また、有機色素を用いた簡易的な吸着特性評価と光触媒特性評価を実施し、選択的吸着特性と紫外光照射下での光触媒特性をもつことを確認した。さらに、実運用を見据えた通水式鉛イオン除去評価では、200 L 程度の通水試験において95%以上の高い鉛イオン除去率を達成できることを確認した

($Na_2Ti_3O_7$ と $K_4Nb_6O_{17}$)。本研究で提案するスマートナノ・マイクロクリスタル育成プロセスは他の手法に比べて環境にやさしいプロセスであり、環境機能材料の作製に適している。

5. 今後の課題

本研究では、ネイチャーミメティックフラックス法という環境にやさしい結晶合成プロセスを採用し、ナノ・マイクロクリスタルの育成とそれらの形状・サイズ制御に注力した。さらに、簡易的な評価により、環境機能材料応用(光触媒や吸着材料など)の可能性を見出した。また、実際の応用を見据えた評価も開始し、比較的良好な結果(鉛除去試験)も得られた。今後、更なる特性向上を実現し、環境機能デバイス(浄化関連, クリーンエネルギー関連など)の試作を目指す。

参考文献

- 1) K. Teshima, K. Yubuta, T. Shimodaira, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*, 465. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 2) K. Teshima, Y. Niina, K. Yubuta, T. Nakazawa, T. Suzuki, T. Shishido, N. Ishizawa, S. Oishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2008**, *47*, 629. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 3) K. Teshima, Y. Niina, K. Yubuta, T. Suzuki, N. Ishizawa, T. Shishido, S. Oishi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, *29*, 4687. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 4) 手嶋勝弥, 杉浦詩織, 湯蓋邦夫, 鈴木孝臣, 遠藤守信, 宍戸統悦, 大石修治, *J. Flux Growth*, **2008**, *2*, 37 [in Japanese]. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 5) K. Teshima, K. Yubuta, S. Sugiura, Y. Fujita, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, *6*, 1598. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 6) K. Teshima, K. Yubuta, S. Ooi, T. Suzuki, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, *6*, 2538. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 7) K. Teshima, K. Yubuta, S. Sugiura, T. Suzuki, T. Shishido, S. Oishi, *Bul. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *79*, 1725. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 8) K. Teshima, S. Sugiura, K. Yubuta, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, S. Oishi, *J. Ceram. Soc. Japan.*, **2007**, *115*, 230 [in Japanese]. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載

No. 0706

Growth of Smart Crystals from a NaCl Flux and Their Application

Katsuya Teshima, Shuji Oishi

Department of Environmental Science and Technology,
Faculty of Engineering, Shinshu University

Summary

One of the most important environmental problems is global warming. Global warming is caused by increases in the amounts of water vapor, methane, carbon dioxide, and other gases being released into the atmosphere as a result of the burning of fossil fuels. Therefore, semiconductor photocatalysts have attracted much attention due to their potential applications in various industrial fields. In particular, they have been studied for the conversion of photon energy into chemical energy because of their applications such as splitting of water, degradation of toxic substances, and several types of solar cells. Among various semiconductor photocatalysts, TiO_2 has been widely researched due to its high activity and stability and high photoinduction under ultraviolet (UV) light. In recent years, a variety of metal oxides such as titanates, niobates, tantalates and multi oxides have also been found to exhibit photocatalytic activity. In general, these metal oxides are synthesized via a conventional solid-state reaction or melt growth at high temperatures in excess of their melting points. These methods are not environmentally friendly. Here we report the growth of high-quality metal oxides such as titanates, niobates and tantalates from chloride fluxes (NaCl and KCl etc.) at a growth temperature much less than the melting point of each metal oxide. Furthermore, their photocatalytic properties and selective adsorption properties were also evaluated.

Highly crystalline photocatalytic crystals of sodium titanates, strontium titanates, sodium niobates, potassium niobates, sodium tantalates, potassium tantalates and strontium tantalates were successfully grown by the cooling and evaporation of chlorides as the fluxes. Among these metal oxides, the layered $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ and $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ crystals were transparent and colorless, and they were plate-like in form with well-developed faces. The crystal sizes were dependent on the holding temperature and the cooling rate. For flux cooling, the crystal size drastically decreased with a decrease in holding temperature and gradually decreased with an increase in cooling rate.