

機関番号：82704

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20350090

研究課題名(和文)

酸化チタン複合ナノファイバーを用いた光機能材料系の構築

研究課題名(英文)

Fabrication of photo-functional materials based on TiO₂ nanofiber composites

研究代表者

藤嶋 昭(FUJISHIMA AKIRA)

財団法人神奈川科学技術アカデミー・重点研究室・室長

研究者番号：30078307

研究成果の概要(和文)：

本研究では実用性に富んだ高効率環境浄化材料の開発を目指すために、エレクトロスピンニング法による TiO₂ 系複合ナノファイバーの合成を行うことを目的とする。具体的に下記の成果をあげた。

(1) TiO₂-PDMS 系複合ファイバーの合成、(2) TiO₂-Al₂O₃ 系複合ファイバーの合成、(3) TiO₂-WO₃ 系複合ファイバーの合成、(4) TiO₂-導電性ポリマー複合ファイバーの合成、(5) TiO₂-Ag 系複合ファイバーの合成、(6) ステンレスメッシュへのナノファイバーのコーティング、(7) 得られた試料の光触媒特性評価、(8) 得られた試料の耐久性評価、(9) 既存の光触媒材料との比較

研究成果の概要(英文)：

This study is focused on fabrications of various TiO₂ fibers and application for environmental purification: (1) TiO₂-PDMS fiber, (2) TiO₂-Al₂O₃ fiber, (3) TiO₂-WO₃ fiber, (4) TiO₂-conducting polymer fiber, (5) TiO₂-Ag fiber, (6) coating of nanofibers on stainless-steel mesh, (7) evaluation of photocatalytic properties, (8) evaluation of durability, (9) comparison of photocatalysts

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
H20年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
H21年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
H22年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：光触媒、酸化チタン、エレクトロスピンニング

1. 研究開始当初の背景

これまでに申請者らは、TiO₂ を中心とした環境浄化材料の水分解、空気浄化、水質浄化、防汚・防曇、抗菌・殺菌特性に関する研究を行っており(例えば、A. Fujishima et. al., *J. photochem. Photobiol. C*, 1,1, 2000)、それらの研究成果に基づいた TiO₂ 環境浄化材

料が実用化されている。しかしながら、現存の環境浄化材料の処理速度で対応できる用途は限られており、光触媒の更なる高効率化が求められている。そこで、申請者らはエレクトロスピンニング法による TiO₂ 光触媒のナノファイバー化に着目した。三次元立体構造を有するナノファイバーは、通常の環境浄化

材料として使用されている二次元平面構造の TiO_2 フィルムに比べて比表面積が高く、反応物質と光触媒との高い接触効率が期待できる。また、その形状に由来して、優れた水質浄化や空気浄化のための光触媒フィルターにもなりうるという特徴を持つ。これまでに、種々のナノファイバーがエレクトロスピニング法によって合成されているものの、環境浄化材料としての TiO_2 ナノファイバーの報告は少ない。また、既報の TiO_2 ナノファイバーには、①低結晶性（低活性）、②低強度という欠点があるため(D. Li and Y. N. Xia, *Adv. Mater.* 15, 1151, 2004)、これらの欠点を克服できるような新しい TiO_2 系ナノファイバーを開発することができれば、地球に負荷のかからない環境浄化材料の用途拡大が可能になると考えられる。そこで、申請者らは、 TiO_2 を含む二種の物質を複合させた新規 TiO_2 系複合ナノファイバーの作製を考案した。本申請研究は、 TiO_2 ナノシートと SiO_2 微粒子とを複合させることで低反射率セルフクリーニングカバーガラスの開発に成功した申請者らの最近の研究成果(X-T. Zhang, A. Fujishima et. al., *Chem. Mater.*, 17, 696, 2005) に着想を得ている。

2. 研究の目的

本申請研究では、実用性に富んだ高効率環境浄化材料（水質浄化、空気浄化、抗菌・殺菌）の開発のための基盤技術の確立を目指し、4つの研究項目からなるエレクトロスピニング法による TiO_2 系複合ナノファイバーの合成を行う。また、各研究項目で得られた知見を基に、少なくとも、現状の環境浄化材料の5倍の活性の向上を達成することを目標とする。

3. 研究の方法

(1) 各種ナノファイバー合成

①アモルファス SiO_2 には TEOS 及び PDMS を、高結晶性 TiO_2 微粒子、 TiO_2 ナノチューブ、カーボンナノチューブには市販の製品を、それぞれ原料に用いる。
②自作のエレクトロスピニングシステムを用い、所定の面積の導電性ガラス上にナノファイバーの成膜し、所定の温度で焼成する。エレクトロスピニング法で得られるナノファイバーの形態は、仕込み反応溶液における、溶媒、ポリマー濃度等に依存するため、仕込み条件の探索を丁寧に行う。

(2) 合成されたナノファイバーの基礎物性評価

① XRD、XPS、UV-vis 分光光度計、SEM、TEM、窒素吸着試験により、得られた試料の同定、形態観察及び気孔率、細孔径分布、比表面積測定を行う。

② 引っ張り強度試験、鉛筆引っかき試験により、得られた試料の強度を評価する。

(3) 合成されたナノファイバーの光触媒特性評価

① 空気浄化能はアセトアルデヒド分解試験、水質浄化能はフェノール分解試験、抗菌・殺菌能は黄色ぶどう球菌分解試験により行う。

(4) Ag 微粒子- TiO_2 複合ナノファイバー合成
① Ag 微粒子には AgNO_3 を、 TiO_2 には Ti アルコキシドを原料に用いる。

② エレクトロスピニング法により、所定の面積の導電性ガラス上にナノファイバーを成膜し、所定の温度で焼成する。

(5) 合成されたナノファイバーの基礎物性評価

① XRD、XPS、UV-vis 分光光度計、SEM、TEM、窒素吸着試験により、得られた試料の同定、形態観察及び気孔率、細孔径分布、比表面積測定を行う。

(6) Ag 電子状態評価

① 種々の波長の光照射前後での XRD、XPS、UV-vis スペクトル測定を行い、Ag 電子状態を明らかにする。

(7) 合成されたナノファイバーの光触媒特性評価

① アセトアルデヒド分解試験及び抗菌・殺菌能は黄色ぶどう球菌分解試験を行う。

② 以上の評価結果を基に、Ag と TiO_2 との相互作用メカニズムを検討する。

(8) ステンレスメッシュへのナノファイバーのコーティング

①市販のステンレスメッシュにナノファイバーのコーティングを行う。

② 引っ張り強度試験、鉛筆引っかき試験により、得られた試料の強度を評価する。

(9) 得られた試料の光触媒特性評価

① アセトアルデヒド分解試験、フェノール分解試験、黄色ぶどう球菌分解試験により行う。

(10) 得られた試料の耐久性評価

① 耐候試験機を用いて、試料の耐久性を評価する。

(11) 既存の光触媒材料との比較

① 以上の検討結果を既存の光触媒材料と比較することで、本研究項目の長所・短所の分析を行う。

4. 研究成果

具体的に下記の成果が得られた。

- (1) TiO_2 -PDMS 系複合ファイバーの合成、
- (2) TiO_2 - Al_2O_3 系複合ファイバーの合成、
- (3) TiO_2 - WO_3 系複合ファイバーの合成、
- (4) TiO_2 -導電性ポリマー複合ファイバーの合成、
- (5) TiO_2 - Al_2O_3 系複合ファイバーの合成、
- (6) TiO_2 -Ag 系複合ファイバーの合成、
- (7) ステンレスメッシュへのナノファイ

イバーのコーティング

(1) については、燃焼することでアモルファス SiO₂ を生成する PDMS を複合した TiO₂ 系ファイバーを作製した。環境浄化材料として性質を調べるために得られたファイバーの水の接触角を調べた。その結果、超撥水性を示すことがわかった。また興味深いことに、短時間 (1 秒) のプラズマ照射により超親水性をしめした。通常時は汚れのつきにくい超撥水性を示し、必要時に汚れを落とす超親水性へと短時間で変化する環境浄化材料へと適用できる可能性があることがわかった。

(2) については、Al₂O₃ を複合したところ、TiO₂ の欠点である高温での安定性を改善することができる結果を得た。また、光触媒性能があることを確認した。(3) は、WO₃ を複合したところ、紫外光に対する応答感度が向上し、かつ可視光にも応答する新規可視光応答型光触媒ファイバーを作製することに成功した。(4) については、TiO₂ ファイバーと導電性ファイバーを複合した結果、(3) と同様に、紫外光に対する光触媒活性が向上し、かつ可視光にも応答する結果が得られた。

(5) については、Al₂O₃ を複合した TiO₂ ファイバーを作製した結果、TiO₂ の欠点である高温での安定性を改善することができる結果を得た。さらに、FE-SEM にて構造の詳細を調べると、TiO₂ に由来する比較的サイズの大きなルチルナノ結晶とサイズの小さい α -Al₂O₃ ナノ結晶の混合物が複合し、ファイバーを構成していることが分かった。また、紫外光照射下でのアセトアルデヒドの分解実験から、複合ファイバーは光触媒性能があることを確認した。成果は論文にて報告した (J. Ceram. Soc. Japan, 117, 1203 (2009))。

(6) については、Ag ナノ粒子を温和な条件下で還元し、TiO₂ 上に析出させたナノファイバーを作製した。TEM から Ag ナノ粒子が TiO₂ ファイバー上に担持されていることを確認した。また Ag/TiO₂ 複合ファイバーを XRD にて調べた結果、TiO₂ はアナターゼ型であった。紫外光照射下でのメチルオレンジの分解性能について調べた結果、Ag の添加量の増加に伴って、光触媒による分解効率も向上した。しかし、一定量を超えると分解効率は減少した。(7) についてはステンレスメッシュへのナノファイバーのコーティングを行った。さらにその光触媒としての特性について評価したが、あまり高効率ではなかった。そこで新しい展開として、酸化チタンに 1) Ag 微粒子および 2) 共役ポリマーを複合することを検討した。その結果、1) については Ag 微粒子を酸化チタンファイバーに担持させることで光触媒活性が向上した。本研究で用いた方法は、穏やかな化学的な反応を用いたものであり、従来法に比べて Ag 微粒子のサイ

ズや担持量を制御することができる。この成果は論文として受理された (J. Nanosci. Nanotech)。2) については共役ポリマーを酸化チタンに担持させたファイバーを作製した。酸化チタンに担持される物質は一般的に無機化合物に限られている。しかし本研究では共役ポリマーを担持させることに成功し、かつ長期間の光照射でも共役ポリマーが安定であることを見出した。さらに酸化チタン-共役ポリマー複合体は可視光に応答し、その光照射下で光触媒活性を示すことが明らかになった。この成果は論文として受理された (J. Nanosci. Nanotech)

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 3 件)

1) K. R. Reddy, K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, D. A. Tryk, A. Fujishima, "Facile fabrication of Ag nanoparticles-TiO₂ nanofiber composites and their photocatalytic performance", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 査読有 2011, 11, 3692-3695.

2) K. R. Reddy, K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, D. A. Tryk, A. Fujishima, "Nanofibrous TiO₂-Core/Conjugated Polymer-Sheath Composites: Synthesis, Structural Properties and Photocatalytic activity" *J. Nanosci. Nanotechnol.* 査読有 2010, 10, 7951-7957.

3) K. Nakata, N. Watanabe, Y. Yuda, D. A. Tryk, T. Ochiai, T. Murakami, Y. Koide, A. Fujishima, "Electrospun fibers composed of Al₂O₃-TiO₂ nanocrystals", *J. Ceram. Soc. Japan* 査読有 2009, 117, 1203-1207.

[学会発表] (計 6 件)

(1) 中田一弥 "環境をきれいにできる光触媒の活躍" 平成 22 年度 東海シンポジウム 2011 年 1 月 28 日, 名古屋国際会議場 (Nagoya, Japan)

(2) 中田一弥 "TiO₂ Photocatalysis-Present Situation and Future Approaches" BMMP-11 2011 年 1 月 25 日, Noyori Conference Hall, Nagoya University (Nagoya, Japan)

(3) 中田一弥 "エレクトロスピンニング法および陽極酸化法による酸化チタンファイバーおよびナノチューブの作製とその光触媒特性" 光機能材料研究会 第 21 回講演会 2009 年 4 月, 東京大学先端科学技術研究センター

(4) 後藤友里, 中田一弥, 落合剛, 酒井秀樹,

村上武利, 阿部正彦, 藤嶋昭, "エレクトロス
ピニング法による可視光応答型 $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$
複合ファイバーの合成と光触媒活性" 日本化
学会第 89 春季年会 2009 年 3 月 28 日, 日本
大学理工学部船橋キャンパス

(5) 渡辺信幸, 中田一弥, 落合剛, 村上武利,
小出芳弘, 藤嶋昭, "エレクトロスピニング法
による $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合ファイバーの作製"
第 15 回シンポジウム 光触媒反応の最近の
展開 2008 年 12 月 2 日, KSP ホール

(6) 後藤友里, 宇田川敬三, 中田一弥, 落合
剛, 酒井秀樹, 村上武利, 阿部正彦, 藤嶋昭
"エレクトロスピニング法による可視光応答
型 $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 複合ファイバーの合成と光触
媒活性" 第 15 回シンポジウム 光触媒反応
の最近の展開 2008 年 12 月 2 日, KSP ホー
ル

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤嶋 昭 (FUJISHIMA AKIRA)

財団法人神奈川科学技術アカデミー・重点研
究室・室長

研究者番号 : 30078307

(2) 研究分担者

中田 一弥 (NAKATA KAZUYA)

財団法人神奈川科学技術アカデミー・重点研
究室光触媒グループ・研究員

研究者番号 : 70514115

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :