

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成30年度研究進捗評価用〕

平成27年度採択分
平成30年3月22日現在

酸化物系ナノチューブの高次構造チューニングによる
物理光化学機能の深化と体系化
Physical Photochemical Functionalization of Oxide
Nanotubes through Hierarchical Structure Tuning



課題番号：15H05715

関野 徹 (SEKINO TOHRU)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究の概要

低次元ナノ異方特異構造を有するチタニアなどの酸化物半導体ナノチューブ材料に関し、高効率な高次環境保全システムやエネルギー創製システムなどの次世代型サステナブルシステムへ応用可能な多機能インテグレーション材料へ深化することを目的とし、低次元ナノ構造のチューニングにより物性-特異ナノ構造相関に基づく機能を協奏的・相乗的に発現・集約する。

研究分野：環境学

キーワード：物質循環システム

1. 研究開始当初の背景

本研究対象のひとつであるチタニアナノチューブ（TNT）は、光触媒能など優れた光化学機能を示す直径 10nm 程度のナノチューブ構造を有するナノマテリアルである。この材料が特異な低次元ナノ構造と半導体物性の共生により通常のナノ粒子に比較して優れた光触媒特性を示すことや、高い分子吸着能を同時に兼備していることなどを示した。一方こうした機能共生機構や更なる高次機能化のための設計指針は必ずしも十分解明・構築されていない。酸化物半導体ナノチューブなどのポテンシャルを最大限に発揮させ、エネルギー創製や環境保全システムへと展開するために、低次元ナノ構造の集積化に基づく機能集約が必須である。

2. 研究の目的

低次元ナノ異方・特異構造を有し、優れた物理化学的、光化学的機能や従来にない複合環境浄化機能などを示す多機能材料である酸化物半導体ナノチューブ材料を、革新的に高効率な高次環境保全システムやエネルギー創製システムなど次世代型サステナブルシステムへ適応しうる多機能材料へと深化することを目的として、構造を原子・分子・ナノレベルで設計・制御・融合（低次元ナノ構造チューニング）し、物性-特異ナノ構造相関に基づく多機能などを協奏的・相乗的に発現・集約・深化（インテグレーション）させ、酸化物ナノチューブサイエンスの体系化および応用展開へ向けた指針構築を図る。

3. 研究の方法

低次元ナノ構造チューニングと集積フェーズでは、固溶制御法による結晶・組成制御とその物性、構造-物性相関の解明を実施し、ナノハイブリッド構造チューニングとして金属・化合物・有機物の複合したナノハイブリッド材料・プロセス創出と高次構造評価を実施する。物理光化学機能インテグレーションとして、酸化物ナノチューブの物理光化学機能（吸着・光照射電荷分離・再結合）精査と機構解明、機能向上のための指導原理抽出を行い、次いで環境保全システム、エネルギー創製システム（エネルギーキャリア創製触媒、光電変換など）や、多機能性生体適合機能化材料を指向した構造物性設計・最適化と構造体作製および機能評価を実施し、これらを総括することで目的の達成を図る。

4. これまでの成果

・サイズ制御 TNT の合成

広範なサイズ制御のため混合溶媒（水/エタノール）環境下での TNT 合成、エタノール混合比率制御によりアスペクト比を 100 程度から 34 程度まで制御することに成功し、合成環境（溶媒極性、親疎水性等）を制御することで形態、更には表面化学的性質も制御できることが示された。

・化学処理による TNT の表面および物性チューニング

本研究では合成した TNT を過酸化水素水溶液（ H_2O_2 ）により処理することで黄色に着色し、この結果、通常の酸化チタンには無い可

視光応答性が付与できることを見いだした。UV-vis スペクトルでは光学吸収端の可視光側への大きなシフトし(図1)が認められた。光学的バンドギャップエネルギーは、未処理 TNT の 3.4 eV 程度から大きく低下し、2.3~2.4eV となることを見いだした。この結果、化学処理 TNT は可視光照射下で優れた誘起色素分子の可視光下 (>420nm) 分解特性を示すことを見いだした。

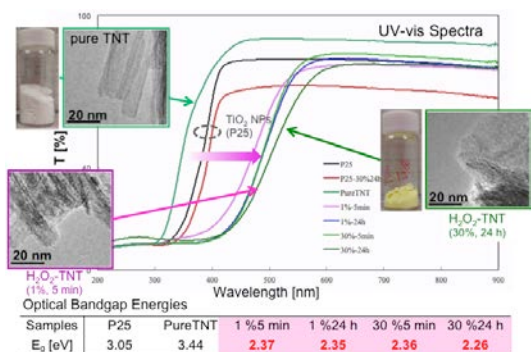


図1 H₂O₂ 処理した TNT の紫外可視スペクトル、構造とバンドギャップ変化

・機能性ナノカーボンとの低次元ナノコンポジット創製

機能性ナノ材料であるカーボンナノチューブ (CNT) やグラフェン (GO) を共存させて TNT を化学合成し、電子顕微鏡観察の結果、GO/TNT ではシート状構造が生成し、表面には繊維状のナノチューブが被覆した構造を持ち、CNT/TNT 系では、CNT の周囲に TNT が巻き付く形状で殻を形成した新規な“コアシェル型” ナノコンポジットチューブであることが明らかとなった(図2)。更に本材料は優れた光触媒能と色素吸着能を兼ね備えることを見だし、低次元ナノ構造-機能相関による性能向上が可能であることを示した。

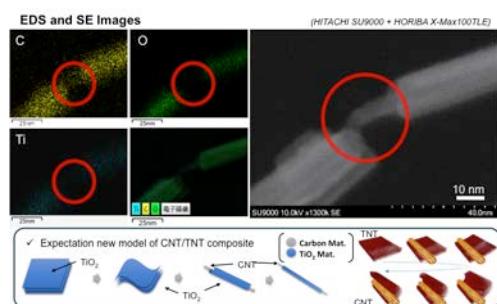


図2 CNT/TNT の元素マッピングおよびコアシェル構造形成過程模式図

・有機-無機低次元ナノハイブリッド材料の新規な自己反応誘起法による創製

TNT が持つ優れた光触媒特性を積極的に利用し、且つ低次元の有機-無機 (TNT) ナノハイブリッドの合成法を創起した。TNT をアニリンモノマー塩酸水溶液に分散し、紫外光を

照射することで、通常の高分子合成に必須の重合開始剤等を一切必要とせず、導電性や半導性など多様な機能を示すポリアニリン (PANI) を合成し、TNT と複合化させることに世界で初めて成功した。

・TNT による Cs⁺イオン吸着特性

TNT による Cs の吸着を調べた結果、Cs の TNT 構造中への取り組みは早く、TNT 由来の層状構造中に Cs を取り込んだためと考えられる。TNT はラングミュア型吸着を示すことを明らかにし、その最大吸着量 (Q_{max}) は 1.06 mmol/g であり、これは Cs と Na のイオン交換反応によることが検証できた。

・TNT の生体用機能性材料評価

酸化チタンナノチューブ (TNT) 表面に有機分子を担持したものは細胞との親和性に優れ、また、UV 照射により酸化ストレスをヒト子宮頸がん細胞 (HeLa 細胞) へ与えること、これにより HeLa 細胞のアポトーシスを誘導できることを初めて確認した。

5. 今後の計画

酸化物半導体ナノチューブ材料を環境保全システム (光触媒・物質回収/改質触媒など) やエネルギー創製システム (水分解光触媒・太陽電池等) などへの展開に向けた材料チューニングを更に進め、新規な構造機能の開拓を行うことで目的の達成を図る。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- 1) Structure and Properties Tunings of Low-dimensional Nanostructured Titania, *T. Sekino, *J. Tech Assoc of Refract, Japan*, **37**, 160(2017).
- 2) Photocatalytic activity under UV/Visible light range of Nb-doped titanate nanostructures synthesized with Nb oxide, J. M. Byun, T. Sekino, *S.H. Kim, et al, *Appl Surf Sci*, **415**, 126-(2017).
- 3) Effect of ultraviolet treatment on bacterial attachment and osteogenic activity to alkali-treated titanium with nanonetwork structures, H. Zhang, *S. Komasa, T. Sekino, et al., *Int J Nanomed*, **12**, 4633-4646(2017).
- 4) Induction of Oxidative Stress in HeLa Cells with Reactive Oxygen Species generated in Titanium Oxide Nano-tubes, *H. Nishida, T. Tanaka, Y. Honda, T. Goto, S. H. Cho, T. Sekino, *Nano Biomed*, **8**, 41(2016).
- 5) Characterization and Bone Differentiation of Nanoporous Structure Fabricated on Ti₆Al₄V Alloy, Y. Su, *S. Komasa, T. Sekino, H. Nishizaki, and Joji Okazaki, *J Nanomate*, **2015** (2015) 358951. ほか
関野 徹、第 70 回日本セラミックス協会賞 学術賞 (2016 年 6 月 3 日)

ホームページ等 :

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/mmp/>