

研究種目： 基盤研究 (B)
 研究期間： 2007～2008
 課題番号： 19310051
 研究課題名 (和文) 環境・エネルギー創製システムを指向した酸化チタンナノチューブの高次構造制御と機能共生
 研究課題名 (英文) Hyper-structure Control and Multi-functionalization of Oxide Nanotubes aiming for Environmental and Energy Application
 研究代表者
 関野 徹 (SEKINO TOHRU)
 東北大学・多元物質科学研究所・准教授
 研究者番号：20226658

研究成果の概要：

様々な修飾した酸化チタンナノチューブ及び関連の低次元ナノ構造材料を創製し、その機能解明・向上を目的として、溶液化学的合成法の最適化、多様な複合化プロセス開発を行い一連のナノチューブおよびナノコンポジット材料を作製した。その結果、従来にない優れた化学的特性や複数機能が共生した環境浄化触媒機能、新規な光機能などを明らかとすると共に、低次元ナノ構造とこれら機能の相関ならびに材料設計指針を見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2008 年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
年度			
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、環境技術・環境材料

キーワード：酸化チタンナノチューブ、環境材料、吸着挙動、光触媒、低次元ナノ複合化、ドーピング、高次機能、化学合成

1. 研究開始当初の背景

本研究者らは酸化チタン (チタニア、 TiO_2) が低温溶液化学的な合成手法を用いることでテンプレートなどを一切使わずに、外径 10nm 程度、内径 5-7nm 程度で長さが 100nm から数 μm のチューブ構造を形成することを初めて確認している。 TiO_2 は典型的な酸化チタン半導体であり、光触媒として優れた性能を示す。こうした物性・機能を持つ酸化チタンが結晶性ナノチューブ構造を持つことは、特異構造と物性の相関により、一般的な酸化チタン粒子に比較して高い性能や機能を示すと期待される。これまで酸化チタンナノチューブ (以下

TiO_2 NT, TNT) の特性解明や様々な機能化を目的とした研究を行い、紫外光によるメタノール水溶液からの水素生成触媒性能が優れることや、湿式太陽電池電極としてポテンシャルを有することなどを見出してきた。加えて、微量のカチオンドープによりその導電性や TNT の耐熱性を向上させることに成功した。更に TNT が光触媒機能に加え、高い有機分子吸着能を持つ機能共生型材料であることを見出し、本材料が特徴的なナノチューブ構造に由来した高次機能が共生した材料であり、環境保全やエネルギー創製材料として高いポテンシャルを持つことを示した。

しかしながら、こうした共生機能（吸着＋光触媒能）の発現機構やより高機能化させるための設計・合成指針などは十分明らかにされておらず、本酸化ナノチューブ材料のポテンシャルを最大限に発揮させ、環境保全システムや高効率エネルギー創製システムへ適用させるためには、更なる材料構造・機能の最適化、特性解明およびこれらに基づいたパフォーマンスの改善が必要であった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、TiO₂ NTs（酸化チタンナノチューブ）材料を中心としてその光化学機能・光触媒特性の向上や、TNT そのものが持つ分子吸着機構の改善、ならびにこれら吸着・光触媒を共生させるために、化学組成・結晶構造レベルやナノメートルスケールでの複合化構造設計、合成（高次構造制御）を行い、その光化学的物性評価、機構解明を詳細に行うことで、優れた環境浄化能やエネルギー創製能を有する高次機能共生型の酸化チタンナノチューブ材料の創製を目的とした研究を行った。

3. 研究の方法

具体的には下記の項目についてそれぞれ研究を推進した。

- プロセスチューニングによる多様な酸化チタンナノチューブの合成
- 固溶制御法による NTs の結晶構造制御とその物性調査、構造－機能相関の解明並びに特性改善
- 金属や化合物をナノレベルで複合化させた NTs 材料のプロセス開発と、これによる材料創製ならびに高次構造評価
- 高次構造制御した NTs の分子吸着能と光触媒能（有機物光分解および水素生成能）及び吸着・光触媒共生機能の精査と機構解明
- 環境浄化並びにエネルギー創製システムを想定した材料の特性改善と構造体の作製・機能評価

4. 研究成果

(1) 合成プロセスの最適化による酸化チタンナノチューブの創製

原料 TiO₂ (3N, アナターゼ型、50nm) 粉末を異なる温度 (500°C から 1300°C) で熱処理したところ、熱処理温度の上昇と共に粒径の異なる TiO₂ 粉末 (1300°C 処理で約 120nm) が合成できた。これら異なるサイズのチタニア粉末を用いて TNT を合成したところ、原料粉末サイズに依存して直径が異なる TNT を得ることができた (図 4-1)。500°C 熱処理の場合直径 30nm の TNT が合成された。生成した TNT の比表面積はその原料サイズおよび直径に従って変化し、120nm の粉末を用いた場合、約 105m²/g となった。

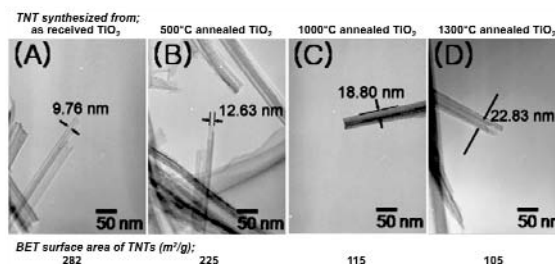


図 4-1 異なる結晶子サイズを持つ原料粉末から合成した TNT の TEM 写真および BET 比表面積。

(2) 湿式環境下における分子吸着・光触媒特性とそのメカニズム

メチレンブルー (MB) 分解法による水溶液中での触媒能評価を行った結果を図 4-2 に示す。市販チタニアナノ粉末の場合、紫外光未照射 (暗条件) ではほぼ濃度変化が認められないのに対し、UV 照射下では急速に MB 濃度が減少することから、典型的な光触媒であることが明確である。

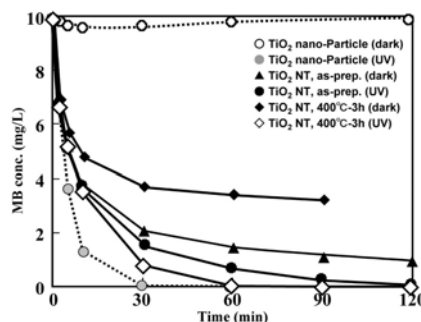


図 4-2 市販チタニアナノ粒子 (nano-Particle)、合成直後 (as-prep.) および 400°C で熱処理 (400°C-3h) したチタニアナノチューブの、暗条件下 (dark) および紫外光照射下 (UV) におけるメチレンブルー濃度の変化。

表 4-1 様々な材料の MB 飽和吸着量

サンプル	飽和吸着量 (mmol/100g 試料)
TiO ₂ NT	25.9
TiO ₂ NT+400°C 熱処理	6.88
Kaolinite*	5 ~ 6
Zeolite*	23
Montmorillonite*	100

*文献値

一方、ナノチューブ (TiO₂ NT) の場合、暗条件下 (dark) でも MB 濃度現象が認められ、UV 照射で更に濃度減少が大きくなった。通常の TiO₂ には大きな吸着能は殆どないが、本研究により、ナノチューブ構造を持つ TNT は優れた吸着能を持つことを初めて発見した。吸着等温測定を行ったところ Langmuir 式により説明できた。TiO₂ NT の飽和吸着量は一般的な吸着材として知られるカオリナイトよりも優れ、ゼオライトと同等またはそ

れ以上の吸着特性を示した（表 4-1）。

(3) 乾式環境下における分子吸着・光触媒特性の発現

高い吸着能と良好な光触媒特性を気相中においても発現するかを検証するため、アセトアルデヒド (AA) の分解実験を行った (図 4-3)。全ての試料において UV 照射により AA 濃度が減少し、またこれに対応して CO₂ の発生が認められたことから、気相中ガスの光分解性能を示すこと (光触媒特性) が確認できた。特に熱処理を行った TiO₂ NT においては、市販のナノサイズチタニア光触媒である P-25 と同等の AA 分解性能を持つことが確認された。

しかし、暗所での AA 濃度変化は TNT が一般的な TiO₂ 粉末 (P-25 及び anatase) に比較して 2 倍以上大きく、溶液中で優れた MB 吸着能を示した未加熱 Cr-TNT が最も大きいことから、AA が TNT に吸着された結果であると考えられる。即ち、TNT はガス分子においても高い吸着特性を持つものと考えられ、更にドーピングでその特性を向上出来ることを本研究により初めて示した。

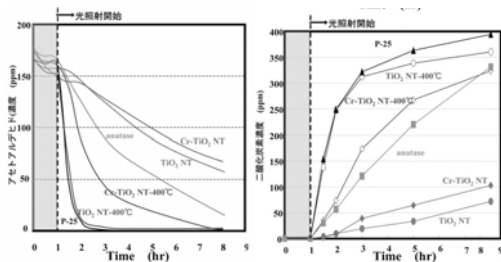


図 4-3 チタニアナノ粒子 (P-25 および anatase), 合成直後 (TiO₂ NT) および 400°C で熱処理 (400°C-3h) したナノチューブ (TiO₂ NT 400°C)、合成直後 (Cr-TiO₂ NT) と熱処理した (Cr-TiO₂ NT 400°C) Cr ドープ TNT の UV 照射下における AA 分解および発生 CO₂ の濃度変化。

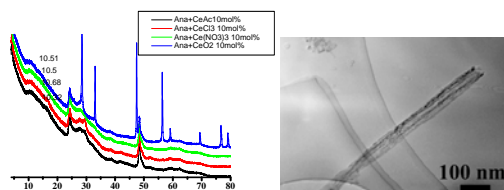


図 4-4 種々の出発原料を用いて作成した Ce 添加 TNT の XRD 回折結果 (Ce=10 mol%) と TEM 写真

(4) 修飾型酸化チタンナノチューブの創製と機能改善

図 4-4 に代表として多様な出発原料を用いて化学合成法で Ce を添加した生成物の XRD 回折結果と TEM 写真を示す。希土類元素を添加し処理しても、純粋な酸化チタンを原料として合成した試料と同様のアナターゼ構造に由来したピークを示すことから、および組織観察結果からも本プロセスを用いることでナノチューブが形成されていることが

分かり、添加した Ce は TNT にドーピングされていると考えられた。

(5) TNT の環境浄化機能

得られた修飾型酸化チタンナノチューブの吸着特性および光触媒特性を調べる為に Methylene Blue (MB) 溶液を用い退色法を用いた。10mg/L 濃度の MB 溶液 200mL に純粋な酸化チタンナノチューブ粉末、元素添加酸化チタンナノチューブ (Ce, Sm) 及び比較用としてアナターゼ型酸化チタン粉末をそれぞれ 20mg 添加し、他の光の影響を受けない Dark 条件および UV 照射条件で実験を行った。それぞれ所定時間毎に MB 溶液をサンプリングし、紫外可視分光光度計で MB 濃度を定量し、時間に対する MB 濃度変化としてその特性を評価した。

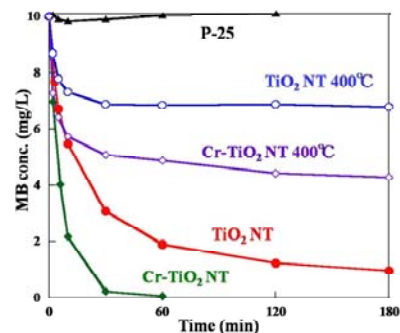


図 4-5 市販チタニアナノ粒子 (P-25)、合成直後 (TiO₂ NT) および 400°C で熱処理 (400°C-3h) した TNT、合成直後 (Cr-TiO₂ NT) と熱処理した (Cr-TiO₂ NT 400°C) Cr ドープ TNT の暗所におけるメチレンブルー濃度変化 (吸着挙動)。

図 4-5 に、Cr ドープ TNT の暗条件下における MB 濃度変化 (即ち吸着特性) を示す。Cr ドープ TNT では光照射を行わない場合でも極めて迅速に MB 濃度が減少しており、これは市販のチタニアナノ粉末の UV 照射下における MB 分解挙動とほぼ同等の性能を示した。一方で熱処理を行うことによって吸着特性が低下した。飽和吸着量を求めた結果、熱処理を行った TiO₂ NT では 6.88 mmol/100g と処理前の値 (25.9mmol/100g) に比べて大きく低下した、しかし、熱処理前の Cr ドープ TNT では 38.8 mmol/100g とゼオライトをも凌ぐ高い飽和吸着量を示し、熱処理後も 22.3 mmol/100g と高い値を示し、熱処理を行った場合でも Cr ドープ TiO₂ NT の方が高い MB 吸着特性を示した。以上の結果より、Cr のドーピングにより TNT 自身が持つ優れた吸着能を更に改善できることが明らかとなった。

図 4-6 に、希土類を固溶した TNT の、暗条件下及び紫外光照射下における MB の濃度変化測定結果を示す。Dark 条件では Ce を添加した TNT では純粋な TNT に比較して吸着性能が低下しているのに対し、Sm 添加した酸化チタンナノチューブの場合は非常に大きい吸着性能を示した。Sm 添加試料の場合、Ti⁴⁺

一部が Sm^{3+} で置換されているため、固溶により酸素欠損が生じ、この V_0 にチャージバランスを補償するために電子が補足され、結果としてカチオン性 MB の吸着能が向上したためと考えられた。

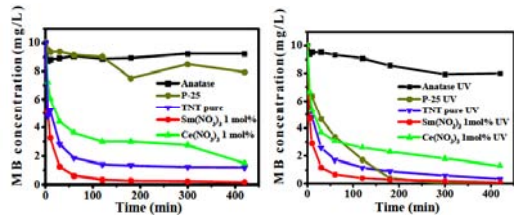


図 4-6 TNT、Ce、Sm を固溶した TNT、アナターゼ型酸化チタン粉末及び代表的な TiO_2 光触媒 (P-25) の退色法による MB 除去性能試験結果。(a) 暗所条件下、および (b) 紫外線照射下。

(6) ナノ粒子担持 TNT 基ナノコンポジットの創製・構造と機能

① 金属担持 TNT

EtOH 溶媒に Pd0 及び合成した TiO_2 NTs を添加し、22.9kHz で 2 時間超音波照射することでソノケミカル反応を行った。得られた生成物を濾過・洗浄および乾燥ののち、観察を行った。図 4-7 にソノケミカル法により金属 Pd を担持した TNT/Pd ナノコンポジットの電子顕微鏡写真を示す。超音波照射により貴金属酸化物を直接還元し、ナノサイズ金属 Pd を一様に複合化させた TiO_2 NTs/Pd ナノコンポジットが生成していることが確認される。生成した Pd ナノ粒子は 3-4nm のシングルナノサイズから 10nm 程度であった。また、観察した限りにおいて、生成 Pd ナノ粒子は NT 表面に凝集することなくそれぞれほぼ孤立した状態で均一に析出複合化していることが確認された。

一方、異なる金属原料溶液および化学還元プロセスを適用した場合、同様に金属担持 NTs を合成できることが確認された。しかし本法の場合、ナノチューブ内部にナノメタルが内包された TiO_2 NTs/金属ナノコンポジットが生成していることが確認された。

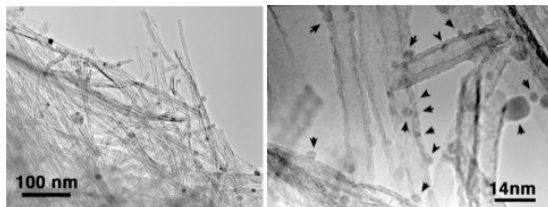


図 4-7 ソノケミカル法による Pd ナノ粒子担持 TNT の TEM 組織写真 (上) およびソノケミカル法による貴金属ナノ粒子の生成・析出メカニズム模式図 (下)

② 化合物半導体担持 TNT

化合物担持として ZnS を複合化した材料は、TNT、亜鉛アセチルアセトネート錯体、チオウレアを真空条件下で加熱する気相反応・析出法 (熱 CVD 法) にて合成した。

ZnS 担持 TNT 複合体の電子顕微鏡写真を図 4-8 に示した。生成した ZnS の粒径は 5nm 以下と非常に小さく凝集も比較的少なかった。また酸化チタンナノチューブに対しても均一に担持していることが確認できた。更に ZnS ナノ粒子が TNT 外壁にのみならずチューブの内側にも担持している事を確認ができた。

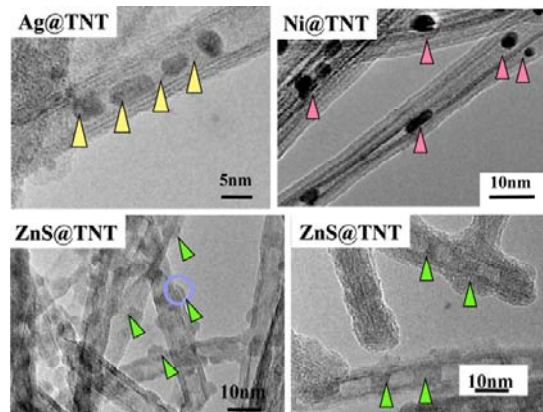


図 4-8 化学還元プロセスで作製した各種金属 (Ag および Ni) ナノ粒子担持 TNT ナノコンポジットおよび、ZnS 化合物担持 TNT ナノコンポジットの電子顕微鏡写真。

③ TNT 基ナノコンポジットの光触媒特性

光照射による水の分解、水素生成試験の結果を図 4-9 に比較して示す。TNT 単体の場合、合成直後では光触媒性能が低いのに対し、加熱処理した TNT の活性が極めて高い。しかし Pd 金属ナノ粒子を担持することで、その助触媒効果 (電子補足サイト) により水素生成能は飛躍的に向上した (図)。この効果は一般的な貴金属担持酸化チタンでも認められているが、TNT は本質的にキャリア寿命が飛躍的に長いといった低次元ナノサイズ効果を持っていることから、高効率水素生成触媒として十分に期待されるものと考えられた。

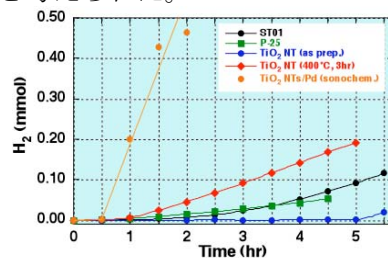


図 4-9 Pd ナノ粒子担持 TNT を用いた水素発生試験結果と構造・機能メカニズムの模式図

(7) 環境浄化システム応用へ向けた合成プロセス開発と最適化：室温プロセスによる酸化チタンナノシート膜の創成

本研究を進めるにあたり、多様な合成条件を用いて Ti 板への直接合成を検討していたところ、加熱を伴わない室温プロセスにより

酸化チタン“ナノシート”膜を直接形成できることを初めて見出した(図4-10)。SEM観察の結果、いずれも表面にはサブマイクロレベルからナノレベルのメッシュ状構造を持っており、TEM観察の結果、これらはナノサイズのシート状からなる事が明らかとなった。室温という非常に穏和な反応条件により極めて高次なナノ構造を持つ膜が形成できたことは、環境浄化システムを、非常に環境負荷の低いプロセスで製造できる可能性があることを示しており、将来的な産業応用の観点からも極めて重要な知見であると考えられた。

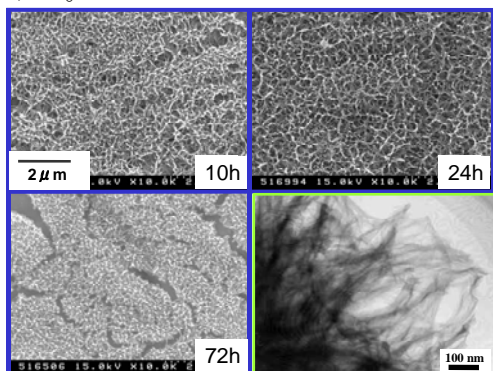


図4-10 Ti板上に直接合成したTNT膜およびナノシート膜の全体像(上左:110°C、72時間処理。上右:室温、24時間処理)、および各反応時間による表面構造変化(SEM)とTEMによる組織観察結果(中・下:合成条件;室温、10~72時間)

(8) 電気化学プロセスによる陽極酸化TNT合成、構造と特性

HClO₄ 溶液などFフリー電解液を用い、陽極酸化条件(電解液濃度(pH)、電流量、時間)を制御することで、高品位TNTアレイの最適条件の最適化をすることができた。硫酸を用いた場合、高速に数μmにもなるナノチューブアレイを合成することが出来た。一方でNaCl又はHClO₄を用いた場合、外径40nm、壁面厚さ8-15nmで長さ10-35mmと極めて高アスペクト比を持つTNT粉末を短時間で得ることができた(図4-11)、通常のラボスケールとしてはきわめて高速且つ多量に得ることに成功した。

陽極酸化法で作製したTNTを色素増感型太陽電池(DSC)の光電極として応用した(表4-2)。本法では導電性を持つ金属基板に直接TNTを生成できることから、これをそのまま光電極としてDSC特性を評価したところ、通常のチタニアDSCやTNT-DCSに比較してなお効率は低いものの、特に開放端電圧(VOC)とフィルファクター(FF)が著しく高いことが解った。これは電極から直接TNTが形成されているため、チタニア/電極間の界面接合性が良く、そのインピーダンスがペースト塗布法に比較して低く、効率的に電荷移動が生じているためと考えられた。

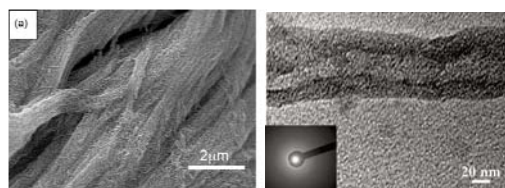


図4-11 HCl(左)およびHClO₄(右)を電解液として陽極酸化法で合成したTNTのSEMおよびTEM組織写真

表4-2 陽極酸化法で得たTNTを電極として用いたDSCの発電特性とその比較

System	<i>J</i> _{sc} (mA/cm ²)	<i>V</i> _{oc} (V)	<i>FF</i> (%)	<i>η</i> (%)
DSSC _(a)	14.3	0.544	0.455	3.54
DSSC _(b)	4.95	0.576	0.538	1.53
DSSC _(c)	1.37	0.856	0.760	0.88
DSSC _{(chem)*}	13.3	0.79	0.68	7.10
DSSC _{(PZS)*}	13.3	0.75	0.63	6.2

(a)生成TNTをペーストとして透明導電ガラス基板に成膜した場合、(b)基板aにTiCl₄処理を行った場合、(c)Ti板上に直接生成したTNTを光電極として、背面光照射(AM1.5, 100mW/cm²)を行った場合

(9) 総括

本研究ではユニークな低次元ナノ構造を持つ酸化物半導体である酸化チタンのナノチューブ(TNT)を対象として、高性能環境浄化システムやエネルギー創製システムなどへの展開を目的として、構造を結晶及びナノレベルで設計・制御・複合化して高次機能化を行い、前記の成果を得た。これ以外に得られた結果は下記に箇条書きで示す。

1. TNTの高次機能は、特徴的なナノ構造と格子レベル構造に由来することをX線回折法や電子顕微鏡観察などの結果と合わせて考察した。
2. 固溶型TNTでは稀土類添加により蛍光発光特性が付与出来ることを見出した。
3. 合成したTNTが優れた光触媒特性を示すことを確認すると共に、増感型太陽電池セルの電極として有効に作用することを確認した。
4. 多様なプロセスにより得られたTNTは有機分子のみならず、様々なイオンにも吸着特性を持つことを明らかにした。
5. 化学プロセスで得られたTNTは生体適合性を持ち、骨伝導性を持つことを示した。
6. 溶液組成を制御した電気化学的手法により、高配向なTNT配向膜を金属Ti上に直接高速且つ高品位に合成する手法を確立した。

以上、得られた一連の酸化物ナノチューブおよびその修飾型材料は、優れたエネルギー・環境調和機能を示すとともに、生体適合性や生体材料のホスト材料として機能することを見出し、次世代型の高次機能調和型材料として多様な展開が可能であることを示した。

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 8 件)

- ① N. F. Fahim, T. Sekino, A Novel Method for Synthesis of Titania Nanotube Powders using Rapid Breakdown Anodization, Chem. Mater., vol. 21, 1967-1979 (2009). (査読有)
 - ② N. F. Fahim, T. Sekino, M. F. Morks, T. Kusunose, Electrochemical Growth of Vertically-Oriented High Aspect Ratio Titania Nanotubes by Rapid Anodization in Fluoride-Free Media, J. Nanosci. Nanotech., Vol. 9, No. 3, 1803-1818 (2009). (査読有)
 - ③ Y.-G. Han, T. Kusunose, T. Sekino, One-pot Synthesis of the Core-shell Structure Titania/Polyaniline Hybrid Materials: the Effect of the Sodium Dodecylsulfate Surfactant, Chem. Lett., vol. 37, 858-859 (2008). (査読有)
- ほか 5 件

[学会発表] (計 21 件)

- ① T. Sekino, D. J. Park, T. Miwa, J. Y. Kim, T. Kusunose, S. Seino, and S.-I. Tanaka, Synergy of Molecular Adsorption and Photocatalytic Properties in Titania Nanotube and Its Enhancement, The 10th international symposium on Eco-Materials Processing and Design, January 13-16, 2009, Xian, China. (招待講演)
 - ② T. Sekino, Design and Development of Titanium Oxide Nanotube and its Advanced Multifunctions, T. Sekino, The 9th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, November 10-14, 2008, Shanghai, China. (招待講演)
 - ③ 関野 徹・朴 動鎮・楠瀬尚史・中山忠親・清野智史, ナノチューブ材料の高次構造制御による革新的機能化, 日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム, 2008 年 9 月 17 日~19 日 (金)、福岡県北九州市. (招待講演)
- ほか 18 件

[図書] (計 2 件)

- ① Tohru Sekino, Synthesis and Applications of Titanium Oxide Nanotubes (Chapter 2), in 「Inorganic

and Metallic Nanotubular Materials-Recent Technologies and Applications-」, T. Kijima Ed., Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, in print, 2010.

- ② 関野 徹 (分筆)、チタニアナノチューブの合成と機能化 (第 5 章第 1 節)、「有機・無機・金属ナノチューブ -非カーボンナノチューブ系の最新技術と応用展開-」、清水敏美・木島剛編集、フロンティア出版、pp.97-105、2008.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/tanaka/sekino/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関野 徹 (SEKINO TOHRU)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：20226658

(2) 研究分担者

楠瀬尚史 (KUSUNOSE TAKAFUMI)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：60314423

清野智史 (SEINO SATOSHI)

大阪大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：90432517

中山忠親 (NAKAYAMA TADACHIKA)

長岡技術科学大学・極限エネルギー密度工学
研究センター・助教

研究者番号：10324849

(*平成 19 年度)

(3) 連携研究者

清野智史 (SEINO SATOSHI)

大阪大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：90432517

中山忠親 (NAKAYAMA TADACHIKA)

長岡技術科学大学・極限エネルギー密度工学
研究センター・准教授

研究者番号：10324849