

平成 21 年 6 月 30 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19860095  
 研究課題名（和文） 全角回転電子線トモグラフィーを用いた銀担持チタニアナノチューブの3次元構造解析  
 研究課題名（英文） The direct analysis of 3-D nanostructure in TiO<sub>2</sub> nanotubes by using all angle rotation electron tomography  
 研究代表者：苗 蕾（MIAO LEI）  
 財団法人ファインセラミックスセンター 材料技術研究所 副主任研究員  
 研究者番号：60455540

研究成果の概要：、粉碎したアナターゼ相チタニアアエロゲル（平均粒径 14nm）を強アルカリ NaOH 中に分散させた溶液から、水熱合成法において、その中和洗浄過程で、HNO<sub>3</sub> と AgNO<sub>3</sub>、あるいは HCl と AgNO<sub>3</sub> 溶液を用いて PH 値を 8 程度に調整することによって、従来にない数ミクロンの長尺の、AgCl あるいは Ag<sup>+</sup> 担持したチタニア（あるいはチタネート（Na<sub>x</sub>H<sub>2-x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>））多層ナノチューブ（以後 TMWNT と略する）を作製した。次に、TMWNT の TiO<sub>6</sub> 八面体の層構造・形態、電気電導度、熱伝導率などを極低温電子顕微鏡観察（TEM, EDS, EELS 等）によって調べた。特に層構造・形態の観察には、本研究で開発できた「360° 傾斜像試料支持台」による連続傾斜像の利用が有効であった。また、多色の photochromism の出現も確認した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,330,000	0	1,330,000
2008年度	1,260,000	378,000	1,638,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,590,000	378,000	2,968,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノマイクロ科学 ナノ材料 2102 A

キーワード：(1) 銀担持チタネートナノチューブ (2) 三次元ナノ構造(3) 全角回転電子線トモグラフィー (4) 多色フォトクロミズム

## 1. 研究開始当初の背景

フォトクロミック材料とは、光によって色が可逆的に変化する材料のことである。多くの無機物や有機物でフォトクロミズムは発現しているが、無機物の中では、ガラス中に埋め込まれた Ag ハライド (AgCl, AgBr, AgF, etc) 粒子の光還元反応による着色及び熱 decay による消色を mechanism とするフォトクロミズムの基礎から応用に至る幅広い研究が、古く (1962) から行われてきた。一

方、Ohko 等(2003)が、Ag ナノ粒子担持ポラス酸化チタンによってフルカラーフォトクロミズムが得られることを最近報告して以来、より高機能な光記録材料を目指したさまざまな材料設計が報告されてきた。このフォトクロミズムのメカニズムは、Naoi 等(2004)、及び Okumu 等(2005)によって提出されている。両者は細部で些細な違いがあるものの、その大要は以下の通りである：Ag 粒子の表面 plasmon 共鳴と、それに引き続く励

起電子の Ag 粒子近傍に存在する吸着酸素への電子移動によるスーパー酸素アニオン形成(電子 storage)による着色、及び storage された電子の thermal decay による消色を mechanism とする。

このような経緯の下、申請者も、チタニアナノチューブ (TNT) 上に粒径と形状が不均一な Ag 微粒子を析出させる方法によって、波長 450-640nm の可視光領域で使用可能なフルカラーフォトクロミズムを発現する TMWNT 材料を合成することに成功した(図 1)。

この TMWNT をさらに高機能な多色フォトクロミック材料とする開発や設計のために、多色フォトクロミズム現象の正確な発現メカニズムの解明が 2007 年以来急務となっている。本研究の Ag 担持多層チタニア(あるいはチタネート)ナノチューブ (Ag@MWTNT) の場合も、銀粒子の表面プラズモン吸収がそのフォトクロミズムに深く関与していることは間違いない。しかし、その詳細を研究するためには、TMWNT の内部や外部に析出した直径 10nm 以下の Ag 粒子を実空間で観察し、粒子径 最近接粒子間距離 チタニアナノチューブとの接合状態などをナノレベルで精密測定する必要がある。

このような結晶化していない非周期のナノ構造を観察する手法として電子線トモグラフィーが有力である。電子線トモグラフィーでは X 線 CT (Computed Tomography) と同じく、全ての回転角 から電子線を照射し、各々の に対し投影データを取得して試料の断面図を得る。コンピュータによって再構成された立体像には、従来の透過電子顕微鏡像(投影像)では失われていた奥行き方向(Z 方向)の情報も復元されるため、ナノサイズの高次構造体を容易に 3 次元観察することが可能となるからである。

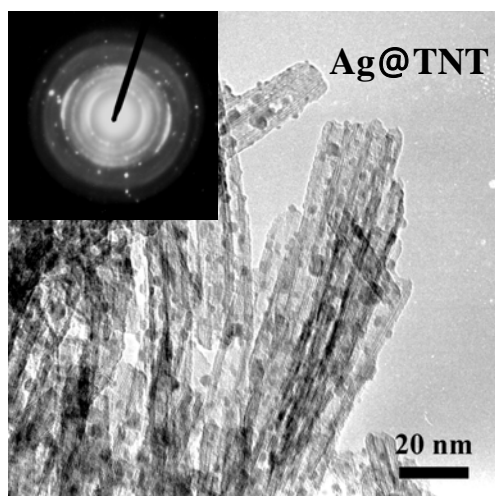


図 1 : Ag 微粒子を複合したチタニアナノチューブの TEM 像と SAED パターン。

## 2. 研究の目的

本研究では、電子線トモグラフィーの実用材料への応用を検証すると共に、研究対象とするフォトクロミック材料について、担持金属の 3 次元分散をナノレベルで測定することを狙う。このために TNT の内部や外部に担持された直径 10 nm 以下の Ag 粒子を実空間で観察し、粒子径、最近接粒子間距離、

TNT との接合状態などをナノレベルで精密測定する。これまでの先行研究では連続傾斜像の測定に特殊な針状ホルダーを用いるのに対し、本研究では既存の電子顕微鏡および試料に一切の変更を必要としない「360° 傾斜像試料支持台」を作製することによって上記の精密測定を実現する。「360° 傾斜像試料支持台」はマイクログリッドと呼ばれる一般の試料支持台と同じサイズで設計(図 2 に設計図を示した)されているため、既製の電子顕微鏡用試料ホルダーに装着できる。本研究は材料の分野をベースとして、電子線トモグラフィーの、実用材料への応用を検証することにより、「材料工学」と「電子顕微鏡学」双方の研究領域に貢献することが目的である。

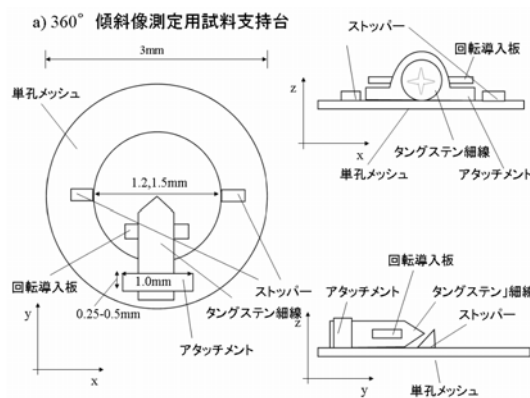


図 2 : 360° 傾斜像試料支持台設計図

## 3. 研究の方法

観察試料には、水熱合成された Ag@MWTNT を用いる。図 3 に Ag 微粒子を複合した層状(多層)チタニア(あるいはチタネート)ナノチューブの作製プロセスイメージを示す。出発原料は充分粒径の小さな  $TiO_2$  粒子であるが、の水熱合成処理を行うことによってアナターゼから層状チタン酸塩( $Na_2Ti_3O_7$ )へと構造変化が起こる。の中和処理の段階で  $AgNO_3$  を用いることによって洗浄溶液中に Ag 粒子を共沈、分散させる。この中和処理と後

の蒸留水洗浄の段階で  $\text{Na}^+$  と  $\text{H}^+$  が置き換わり、シート形状であった層状チタンが丸まることによって MWNT を形成する(研究業績 1)。洗浄の段階で試料中に Ag 微粒子が残存し、のようにナノチューブと Ag 微粒子が複合した Ag@MWNT 物質が得られる。

電子顕微鏡装置には極低温電子顕微鏡 TECNAI-Polara 及び JEM-3000F を用いた。作製した図 2 にその設計図を示した「 $360^\circ$  傾斜像試料支持台」を用いて、連続傾斜像の実用性を検証した。

### Hydrothermal reaction

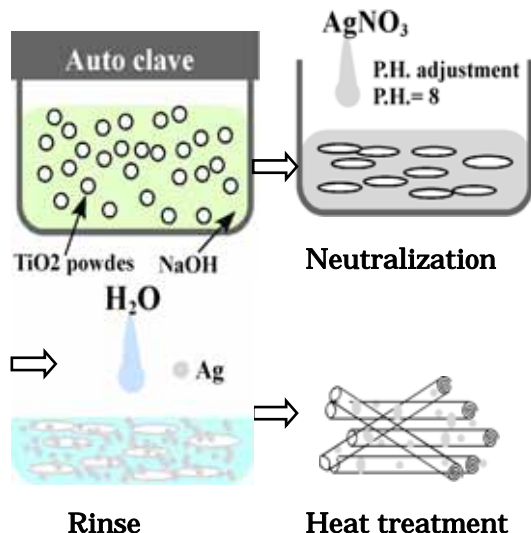


図 3 : Ag 担持 TNT の水熱合成プロセス

### 4. 研究成果

20年度は19年度の成果を利用して、チタニアアルコキシドからの水和ゲルを液化炭酸ガスを超臨界媒体として、9.8MP及び温度 100 で超臨界乾燥させ、その後数時間の結晶化加熱処理をして得たアナターゼ相チタニア・アエロゲル(以後TAGと略)を粉砕した粉末(平均粒径14nm)を出発原料に用い、強アルカリNaOH中に分散させた溶液から水熱合成し、次にその中和洗浄過程で、 $\text{HNO}_3$  と  $\text{AgNO}_3$ 、あるいは  $\text{HCl}$  と  $\text{AgNO}_3$  溶液を用いてPH値を8程度に調整し、従来にない数ミクロンの長尺の、AgClあるいは $\text{Ag}^+$ 担持したチタニア(あるいはチタネート( $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ))多層ナノチューブ(TMNT)を先ず作製し、その $\text{TiO}_6$ 八面体の層構造・形態、電気電導度、熱伝導率などを電子顕微鏡観察(TEM, EDS, EELS等)によって調べた。特に、八面体の層構造や形態解析には、本研究で試作された「 $360^\circ$  傾斜像試料支持台」を利用した連続傾斜像観察の有効性も調べた。また、多色のphotochromismが出現するかどうか単色光照射によって調べた。その

結果は以下に纏められる。

- (1) Ag@MWNT のAgあるいはAgCl粒子はチューブの外内に担持され、その粒径は1.7~8.7nmに分布し、その内70%は1.7~2.6nmに集中する。
- (2) チューブの内径は4~7nm、外径は10nmの多層構造で、部分によってその層数に違いがあること、また上層と下層で層数に差があること、等が観察される。但し、層数は異なるものの、層間距離は約0.7nmでほぼ一定である。これらはTMNTの生成にも関連するものと考えられる。
- (3) 先ず、Ag+担持した試料にUV光で照射し光還元によってAg化する。次に、単色化した可視照射光(波長640nm(赤)、580nm(黄色)、520nm(緑)、及び450nm(青))照射(15分間)する時、多色のphotochromismを示した。着色原理は表面プラズモン共鳴による電子移動と、titania上吸着酸素への電子蓄積と考えられる。
- (4) 次に、HAADF-STEMや収差補正TEM像、さらには当該研究の全角回転電子線トモグラフィーによるTNT観察から、当該作製法によって得られたTNTは、図4に示すように $\text{TiO}_6$ 八面体から成るシートが筒状に巻き、4~2層になっているものと解析できた。チューブの軸は[010]である。これはカイラリティーが観察されないことや、TNT作製時の化学環境の非対称性(特に電荷について)が大いにあり得る等からも妥当と考えられた。このように、本研究で開発された「 $360^\circ$  傾斜像試料支持台」を装着することによって、従来の二次元投影情報では得られなかった、巻き方・層厚・アスペクト比など、より正確な3次元構造解析を電子顕微鏡解析において実現できた。

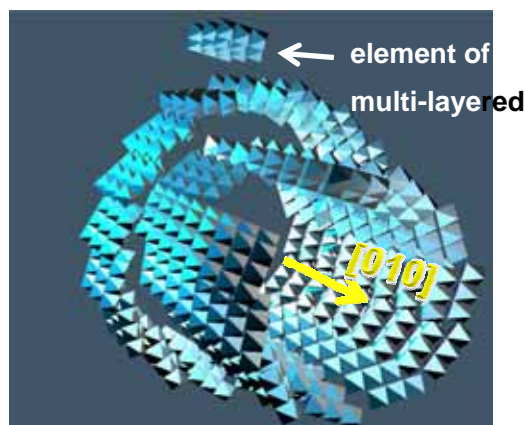


図 4 : 得られた Ag@MWNT の詳細な構造。筒状に巻いた  $\text{TiO}_6$  八面体シートが多層を形成する。チューブの軸は[010]。(提供は吉田健太氏)

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. T. Jiang, L. Miao, S. Tanemura, M. Tanemura, G. Xu, R.P. Wang "Tunable Ag surface-plasmon-resonance wavelength and its application on the photochromic behavior of TiO<sub>2</sub>-Ag films", Superlattice & Microstructure, 46 (2009) 159-165. DOI : 10.1016/j.spmi.2008.10.043
2. L. Miao, S. Tanemura, T. Jiang, M. Tanemura, K. Yoshida, N. Tanaka, G. Xu, "The first observation of titanate nanotubes by spherical aberration corrected high-resolution transmission electron microscopy", Superlattice & Microstructure, 46 (2009) 357-364 . doi:10.1016/j.spmi.2008.12.017
3. K. Yoshida, L. Miao, N. Tanaka and S. Tanemura, "Direct observation of TiO<sub>6</sub> octahedron forming titanate nanotube by advanced transmission electron microscopy", Appl. Phys. Lett. (Submitted)

[学会発表](計2件)

1. L. Miao, S. Tanemura, T. Jiang, M. Tanemura, K. Yoshida, R. Huang, G. Xu "Titanate nanotubes: synthesis, properties and loading with silver-nanoparticles for photochromic application", International nanoelectronics conference (IEEE INEC 2008), 2008/3/27, Shanghai, China.
2. L. Miao, S. Tanemura, T. Jiang, M. Tanemura, K. Yoshida, N. Tanaka, G. Xu "Low resistivity titanate nanotube firstly observed by spherical aberration corrected high-resolution transmission electron microscopy", the 2nd International Conference on Nanostructures Self-Assembly (NANOSEA 08), Villa Mondragone, Roma, Italy, 7-10, July, 2008

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計1件)

1. 発明者：吉田健太、平山司、山本和生、

苗 蕾、田中信夫、齋藤晃、山崎順

出願番号：2007-235315

名称：3次元構造観察用の試料支持台及び分度器並びに3次元構造観察方法

出願日：2007年9月11日

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

苗 蕾(MIAO LEI)

財団法人ファインセラミックスセンター  
材料技術研究所 副主任研究員

研究者番号：60455540

(2)研究分担者

(3)連携研究者

吉田 健太(YOSHIDA KENTA)

財団法人ファインセラミックスセンター  
客員研究員

研究者番号：無し