

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 29 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21760539

研究課題名（和文）

エレクトロスピンングを利用したチタニアカーボン複合ナノファイバーの開発

研究課題名（英文）

Fabrication of TiO₂/Carbon Composite Nanofibers by Electrospinning

研究代表者

長嶺 信輔（NAGAMINE SHINSUKE）

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30335583

研究成果の概要（和文）：

カーボン／チタニア コアシェルナノファイバーの新規作製法を開発した。具体的にはエレクトロスピンング法とゾルゲル法を組み合わせた手法によりポリビニルアルコール(PVA)／チタニア複合ナノファイバーを作製し、ヨウ素蒸気による耐炎化処理と炭化処理によりコアの PVA をカーボンに転化した。この結果、カーボンとの複合化により導電性が著しく向上したナノファイバーが得られた。

研究成果の概要（英文）：

The new method for fabricating carbon-core/titania-sheath nanofibers was developed. The method consisted of the following steps: Polyvinyl alcohol (PVA)/titania composite nanofibers were prepared by electrospinning combined with sol-gel reaction. The PVA in the core of the nanofiber was converted to carbon via the stabilization with iodine vapor and the carbonization. The product carbon/titania nanofibers showed exceedingly higher electrical conductivity than that of titania nanofibers.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| 平成 21 年度 | 1,400,000 | 420,000 | 1,820,000 |
| 平成 22 年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 平成 23 年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・(5403) 複合材料・物性

キーワード：有機・無機繊維、エレクトロスピンング

1. 研究開始当初の背景

チタニアの光触媒、色素増感太陽電池への応用が盛んに研究されている。これらの用途において、チタニアの導電性の向上、光照射により生じた正孔と電子の再結合の抑制が、性能向上に向けた課題となっている。解決策の一つとして、カーボンのチタニアへの複合化が検討されている。カーボンは高い導電性を

示すため、チタニアの導電性の低さを補うことができる。また、チタニアとカーボンの間の接合により、正孔と電子の再結合が抑制されるとの報告もある。ここで、カーボンのコアとチタニアのシェルから成るナノファイバーが作製できれば、外表面で生成した電荷を内部のカーボンを経路として効率的に輸送することが可能であり、電極として理想的

な形状であると期待できる。

ナノファイバーの作製法としてエレクトロスピンニングが注目を集めている。エレクトロスピンニングとはファイバーの原料溶液に高電圧を印加し、ノズルから糸状に噴出させファイバーを得る手法であり、高分子やセラミックのナノファイバーを容易に作製できる。エレクトロスピンニングを利用した中空ファイバーや多孔質ファイバーといった構造的なファイバーの作製も盛んに行われており、研究代表者もエレクトロスピンニング法と水-油界面でのゾルゲル反応とを組み合わせた、チタニア中空ナノファイバーの新規作製法を開発し、報告している。

2. 研究の目的

研究代表者が開発したチタニア中空ナノファイバー作製法を拡張し、コアシェル型カーボン-チタニア複合ナノファイバーを創製することを目的とする。ナノファイバーの用途として色素増感太陽電池電極を想定しており、その性能評価の一環として導電性の評価を行う。

3. 研究の方法

(1) カーボン/チタニア コアシェルナノファイバーの作製

高分子水溶液をエレクトロスピンニングによりナノファイバー化し、チタニアの原料であるチタンアルコキシド溶液に直接打ち込む。チタンアルコキシドは高分子ナノファイバーに残存する水により加水分解、縮重合を起こし、チタニアの殻が迅速に形成される。こうして得られる高分子/チタニア コアシェルナノファイバーのコアでカーボンを生成させることにより、カーボン/チタニア コアシェルナノファイバーを作製する。具体的な方策として、次の2つの方法について検討した。

①高分子水溶液に水溶性の炭素源を溶解させておくことにより、チタニア中空ファイバー内部に炭素源を内包させる。これを炭化することにより、カーボン/チタニアナノファイバーを作製する。

②エレクトロスピンニングに用いた高分子を炭素源とみなし、高分子の耐炭化処理を経た後炭化を行い、カーボン/チタニアナノファイバーを作製する。

(2) カーボン/チタニア コアシェルナノファイバーの導電性評価

カーボン/チタニアナノファイバーを基板上に成膜し、表面抵抗測定により導電性を評価した。

4. 研究成果

(1) カーボン/チタニア コアシェルナノファイバーの作製

研究開始当初は、炭素源内包ファイバーからのカーボン/チタニア複合ファイバーの作製に着手した。高分子としてポリビニルアルコール (PVA)、炭素源としてスクロースを用い、炭素源内包チタニアファイバーを作製した。このファイバーを窒素中で熱処理し、内部のスクロースの炭化とチタニア殻の結晶化を同時に進行させることにより、コアシェル型カーボン-チタニア複合ファイバーの作製に成功した。複合ファイバーのカーボン含有率を制御するために、紡糸液中のスクロース濃度の影響について検討した。その結果、スクロース濃度の増加により、最終的に得られるファイバーのカーボン含有率を増大させられることを見出したが、一方で、紡糸液の粘度が高くなるために、ファイバーが太くなる、チタニア殻が薄くなる、安定な紡糸が困難になる等の問題が生じた。得られたファイバーのSEM像を図1に示す。ファイバー径は1ミクロン以上であり、太陽電池電極への利用を志向すると、この10分の1程度までファイバーを微細化する必要がある。

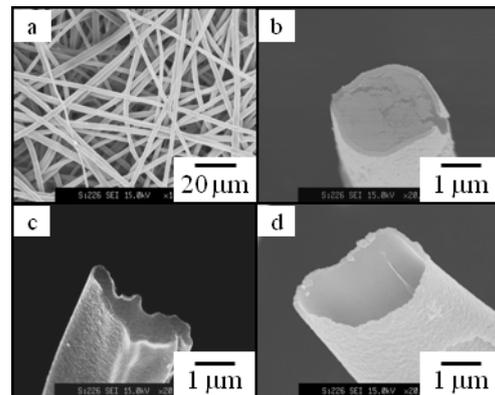


図1 スクロースを炭素源として作製した試料のSEM像 (a, b) 炭化前, (c) 炭化後, (d) 燃焼によるコア除去後

上述の問題の解決策として、紡糸に用いる高分子をカーボン源とする新たな手法の開発に取り組んだ。本手法で用いる高分子の要件として、水溶性であること、および炭素化が可能であることが挙げられ、これらを満たす高分子としてPVAを選択した。PVAは熱分解が起こり易くカーボン化は困難であるが、ヨウ素蒸気を触媒とした脱水反応によりカーボン化が容易なポリエチレンに転換できることが報告されている。PVA-チタニア複合ファイバーをヨウ素蒸気に暴露しPVAの脱水処理を行った後、窒素中での熱処理により高分子コアをカーボン化し、カーボン/チタニア複合ファイバーを作製した。SEM、TEM観察によ

り、試料が直径 100–300 nm のコアシェル型ファイバーであることを確認した (図 2)。500–800°C の各炭化温度における試料を XRD により解析した結果、チタニアシェルの結晶構造は 500–700°C ではアナターゼであるのに対し、800°C ではアナターゼに少量のルチルを含む混合相であることがわかった。また、700°C 以上でアモルファスカーボンに対応するピークが観察され、コアのカーボン化には 700°C 以上の熱処理温度が必要であることが示された。

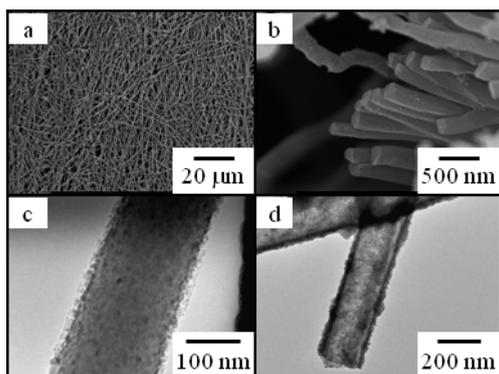


図2 PVAの炭素源として作製した試料のSEM像, TEM像 (a, b) 炭化後のSEM, (c) 炭化後のTEM, (d) 燃焼によるコア除去後のTEM

(2) カーボン/チタニア コアシェルナノファイバーの導電性評価

カーボン/チタニア コアシェルナノファイバーの導電性を測定したところ、同じ直径のチタニア中空ファイバーに比較して 10^4 倍以上の値を示し、カーボンとの複合化によりチタニアに高い電荷輸送特性を付与できることを明らかにした。また、熱処理温度の増加に伴い導電性は単調に増大し、500°C から 800°C に温度を増加させることで導電性が 6 桁向上することを確認した (図 3)。

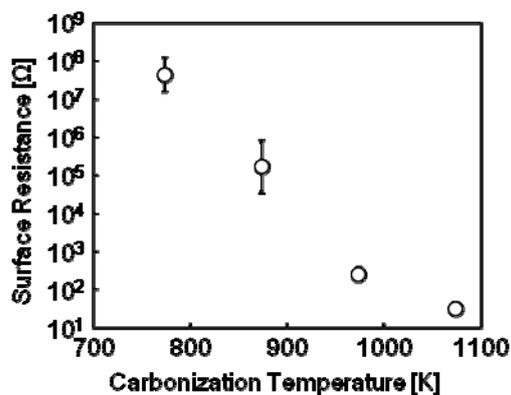


図3 PVAの炭素源として作製したカーボン/チタニアナノファイバー膜の表面抵抗と炭化温度の関係

以上、カーボン/チタニア コアシェルナノファイバーの新規作製法を確立した。エレクトロスピニングを用いたカーボンナノファイバーの作製においては、ポリアクリロニトリル (PAN) を原料に用いるのが一般的であるが、本研究ではより安価なポリビニルアルコール (PVA) を用いた。PVA からのカーボン材料作製に関しては幾つかの先行する研究があるものの、チタニア等の無機材料との複合ナノファイバーの作製例はほとんどなく、カーボン/セラミック複合材料の作製において新たな可能性を示す結果であると考えている。

また、得られたナノファイバーは、チタニアナノファイバーに比較して導電性が大幅に向上している。また、カーボンをチタニアに複合化させることにより、光触媒や太陽電池の用途において問題となる正孔と電子の再結合が抑制されるとの報告もある。そのため、本研究で作製したカーボン/チタニア コアシェルナノファイバーは太陽電池電極や光触媒として高い性能を示すことが期待できる。本研究期間ではこれらの性能評価まで実施することができなかったため、今後の課題として取り組んでいきたい。

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 2 件)

① 長嶺 信輔, 粉体工学会誌, 「水滴-油界面でのゾル-ゲル反応によるチタニア中空微粒子, ファイバーの創製」 査読無 vol. 49, pp 123-128, 2012.

② Shinsuke Nagamine, Shingo Ishimaru, Kentaro Taki, Masahiro Ohshima, “Fabrication of carbon-core/TiO₂-sheath nanofibers by carbonization of poly(vinyl alcohol)/TiO₂ composite nanofibers prepared via electrospinning and an interfacial sol-gel reaction”, Materials Letters, 査読有, vol. 65, pp 3027-3029, 2011.

[学会発表] (計 5 件)

① Shinsuke Nagamine, Shingo Ishimaru, Asumi Tanaka, Masahiro Ohshima, “Fabrication of carbon-core/TiO₂-sheath nanofibers from poly(vinyl alcohol)/TiO₂ nanofibers by iodine vapor treatment and carbonization”, 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2012), 2012年2月22日, シンガポール

② Shinsuke Nagamine, Shingo Ishimaru,
Masahiro Ohshima, “Novel
Electrospinning-related Method for
Fabricating Carbon/TiO₂ Core/Sheath
Fibers”, World Congress on Particle
Technology (WCPT6), 2010年4月27日, ド
イツ

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長嶺 信輔 (NAGAMINE SHINSUKE)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30335583