

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22241017

研究課題名(和文)低次元構造集積による酸化物ナノチューブへの革新的環境・エネルギー創成機能の集約

研究課題名(英文) Integration of novel environmental-friendly and energy creation functions to oxide nanotubes through low-dimensional nanoarchitecture control

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,100,000円、(間接経費) 10,830,000円

研究成果の概要(和文)：環境エネルギー問題解決に資する機能集約型材料への深化を目的として、チタニアナノチューブ(TNT)の構造を原子・分子・ナノレベルで設計制御した材料創製を行い、合成環境制御により多様にサイズ制御したTNT合成に成功し、分子吸着能、電荷輸送特性および光学的特性を解明した。増感型太陽電池にTNTを適用し、構造との相関解明および特性向上に成功した。また、多様な金属固溶型TNT合成に成功し、光物理化学特性の解明、分子吸着能の飛躍的改善と優れた光触媒特性の共生に成功すると共に、特異なエネルギー移動機構を明らかとした。更に貴金属ナノ粒子担持TNT合成に成功し、光触媒機能の向上と、分子吸着能の共存を確認した。

研究成果の概要(英文)：To facilitate titania nanotubes (TNTs) as for the novel multifunctional environmental and energy materials, various process optimization, structure modification and function analyses were carried out. Size-controlled TNTs were successfully synthesized by process optimization, and synergy of molecular adsorption and photochemical properties were clarified and enhanced. When the size-controlled TNTs were used for dye-sensitized solar cells, enhanced dye adsorption and follower efficiency increase was achieved. Metal-doped and metal nanoparticles loaded TNTs were also developed. It was found that these modified TNT exhibited better physico-photochemical functions, and also found that unique multifunctionalities in energy transfer processes as well as visible light responsibility as the photocatalyst were clarified. These results rationalize that the present architecture control of low-dimensional nanostructured oxides is a promising method for novel materials and systems.

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：ナノ材料 環境材料 酸化物ナノチューブ 光触媒 太陽電池 機能共生材料 ナノハイブリッド 光化学特性

1. 研究開始当初の背景

本研究代表者はこれまで酸化チタン(チタニア、TiO₂)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 のチューブ構造を自己組織的に形成することを世界に先駆けて確認し、これに端を発して酸化チタンナノチューブ(TiO₂ NT、TNT)合成、構造解析や物性評価など実に多数の研究が精力的に行われている。本材料は、光触媒機能など優れた酸化物半導体 TiO₂ 結晶と特異ナノ構造との物性相関により優れた性能や従来に無い機能を示す。事実、本提案者らはこれまでの研究で、紫外光による水素生成触媒性能が優れることや、太陽電池電極としてポテンシャルを有すること、光触媒機能と高い分子吸着能を兼ね備えた機能共生型材料であることなどを見出した。しかし機能共生発現機構や更なる高次機能化のための設計合成指針などは十分解明されておらず、材料ポテンシャルを最大限に発揮させ、エネルギー創製システムや環境保全システムへ適用するためには、低次元構造の集積に基づく機能集約が有効且つ重要であると提起した。

2. 研究の目的

そこで本研究では、酸化物半導体であるチタニアナノチューブに関し、可視光応答性を含めた光触媒特性の向上や、分子吸着・光触媒機能の更なる深化、並びに新規な光物理化学特性の開拓を目指し、化学組成や結晶構造、ナノスケールでの構造設計、複合化などの高次構造制御を行い、その光化学的物性・機構解明を詳細に行うことで優れた環境浄化能や水素生成能を有する高次機能共生型酸化物ナノチューブ材料の創製(機能集積)を目的とした研究を実施し、革新的な高効率エネルギー創製システムや環境浄化システム実現を視野に入れた研究展開と酸化物ナノチューブサイエンスの体系化のための指針構築を目指した。

3. 研究の方法

材料創製(低次元構造高次集積化)では、格子制御法によるナノチューブの結晶構造・組成制御とその物性調査、多様な酸化物半導体ナノチューブの合成、構造・機能相関の解明並びに特性改善を目的としたプロセス開拓と材料評価を行った。また、ナノハイブリッドプロセスでは、金属や化合物などを複合させたナノハイブリッド材料のためのプロセス設計・開発と、材料創製ならびに構造・特性評価を行った。

一方集約型機能評価と機構解明を目的に、構造集積化した TNT の光化学機能評価、機構解明と更なる機能向上のための指針抽出を行い、次いで環境・エネルギー機能深化のための環境浄化システム、水素生成触媒や太陽電池などのエネルギー創製システムを想

定した材料の特性改善・最適化と構造体の作製ならびにこれら機能評価を行った。以降では得られた代表的な成果について示す。

4. 研究成果

(1) サイズ制御した TNT の合成と構造

ナノチューブ型酸化チタンを DSSC へ応用した場合、粒界数低減による電荷輸送特性向上、高比表面積化による色素担持量増加などによる効率向上が期待される。そこで異なるサイズを持つ TNT を合成し、発電特性に与える影響について調べた。

アナターゼ型 TiO₂ 粉末を 500, 1100 および 1300 で熱処理することで異なる結晶子サイズを持つ TiO₂ 粉末を得た。これらを 10M-NaOH 水溶液中にて 110 ℃、24 から 48h 攪拌・還流し、生成物を超純水で繰り返し洗浄および中和し、最終的に乾燥させることで TNT 試料粉末を得た。熱処理温度を変え異なる結晶子サイズの TiO₂ 粉末を得ることができ、これらを用いることで直径約 10nm (TNT) から 23nm (TNT1300) まで直径の異なる TNT を得ることに成功した。

合成した TNT を透明導電膜 (FTO) ガラス基板に塗布・焼成した TNT 光電極を作製し、これに Ru 錯体色素 (N719) を吸着させ、Pt 対極、ヨウ素系電解質を封入した色素増感型太陽電池セルを構成し、AM1.5 (100 mW/cm²) 条件で太陽電池発電特性を評価した。直径 13nm 程度の TNT (TNT500: 500 仮焼粉末より調整) を用いた場合、直径 10nm 程度の TNT に比較して大きな色素吸着量と高い短絡電流密度 J_{sc} (12.76 mA/cm²) および変換効率 η (5.83%) が得られた(図 1 および表 1)。これはサイズ最適化で色素担持量が向上したこととナノチューブ内での電荷移動特性が向上したためと考えられた。

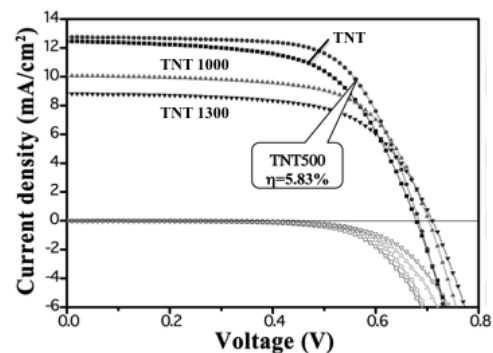


図 1 異なる直径の TNT を用いた増感型太陽電池の発電特性(図中数字は用いた TiO₂ 粉末の熱処理温度)

一方、TNT は高いアスペクト比を持つことから、太陽電池セル光電極部分での光散乱はナノ粒子系に比較して大きいことが期待される。そこでナノ粒子層とナノチューブ層の二層構造光電極を成膜し、発電特性を評価したところ、単層酸化チタン光電極セルに比較して電流密度 J_{sc} の向上が認められた(表 1)。

これはナノチューブとナノ粒子の積層電極とすることで多孔体構造を保持したまた充填密度が向上した結果色素吸着量が増加したこと、ナノ粒子層の導入により FTO 基板と TNT 層との間の結合性が向上したこと、更には照射光がサイズの異なる TNT の層内で効果的に散乱されることで効率的に色素に到達し、結果的に光誘起電荷分離特性が向上したためと考えられ、本材料の多機能性が示された。

表 1 各種 TNT 光電極 (単層/二層) の太陽電池発電特性と材料特性 (P25 は TiO₂ ナノ粒子)

材料系	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	F 値 (-)	変換効率 (%)	比表面積 (m ² /g)	色素担持量 (mol/cm ²)
TNT	12.46	0.679	0.613	5.196	282	14.6×10 ⁻⁸
TNT500	12.76	0.683	0.668	5.830	225	11.1×10 ⁻⁸
TNT100	10.06	0.703	0.654	4.630	115	8.62×10 ⁻⁸
TNT1300	8.820	0.710	0.634	3.976	105	7.23×10 ⁻⁸
TNT/P25	13.36	0.684	0.650	5.835	-	20.2×10 ⁻⁸
TNT1300/P25	13.12	0.681	0.649	5.799	-	18.8×10 ⁻⁸
P25 (NPs)	11.37	0.712	0.669	5.422	52.0	7.65×10 ⁻⁸

(2) 水素発生光触媒能

チタニアは光照射による水分解水素生成触媒として期待されている。本研究では合成した TNT の水素生成光触媒能について白金ナノ粒子を担持し更なる特性改善を検討した。チタニアナノチューブ試料は前述の溶液化学合成プロセスで得た。また、結晶性を向上させるため熱処理を行った。これら粉末を塩化白金酸溶液に浸漬し、紫外線照射する光還元法で Pt ナノ粒子を析出担持させることに成功した (図 2)。

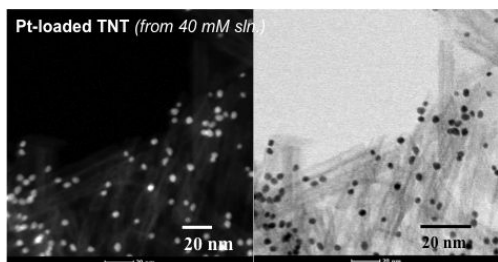


図 2 Pt ナノ粒子担持 TNT の透過型電子顕微鏡写真 (左: 暗視野像、右: 明視野像)

紫外線照射による水素発生量を評価したところ、TNT ではその水素発生量は小さいが、Pt 担持により向上した。更に熱処理 TNT に Pt を担持させた場合 H₂ 発生量は飛躍的に向上し、市販 TiO₂ へ Pt 担持した試料に比較して約 20 倍の発生量を得ることに成功した。これは TNT 中での光誘起電荷分離した電子の寿命がナノ粒子に比較して長いことと Pt ナノ粒子が効果的な電子捕集/反応サイトとして機能しているためと考えられた。これらのことから、低次元酸化半導体であるチタニアナノチューブを元にした 0/1 次元ナノ複合材料は次世代型の高機能触媒として非常に有効であることが示された。

(3) 固溶制御型 TNT の創成と環境機能
多様な固溶元素として Cr, Nb, V, Sm などを選定し、TiO₂ 原料とこれら元素原料粉末を同時に NaOH 水溶液に添加して合成反応を行った結果、金属固溶 TNT を高収率で合成することに成功した。メチレンブルー (MB) 退色法にて分子吸着能および光触媒能の評価を行った結果、固溶 TNT は MB に対して高い吸着能を示し、その飽和吸着量は純粋な TNT の 0.26 mmol/g of TiO₂ に比較し、5 mol%Sm 固溶 TNT では 0.74 mmol/g of TiO₂ と大きく向上し、他の固溶体 TNT でも同様に大きな値を得た。これは TNT 自体が高比表面積と配位多面体層状構造を持つことに加え、陽イオン固溶により静電的な吸着活性点が増加したためと解釈された。

酸化チタン光触媒に遷移金属イオンを固溶させることで光触媒特性が低下することがしばしば指摘されているが、本研究では Sm や Cr を固溶した TNT でも未固溶 TNT 同様に UV 光照射による MB 退色が確認された (図 3)。このことは本固溶 TNT においては 3 価イオン固溶でも光触媒特性を低下させる再結合中心の寄与が抑制されていることを示唆しており、ナノチューブ構造の材料では固溶制御が共生型環境浄化機能の更なる

一方、Sm 固溶 TNT では固溶元素に由来した蛍光発光特性を示すことが見出された (図 4)。詳細な検討の結果、酸化チタンの E_g-T_{2g} バンド間遷移により TNT に生じた励起子が Sm イオンの 4f 準位に系間交差により移動して蛍光発光するとの特異なエネルギー移動機構であると考察された。

改善に有効であることを示している。

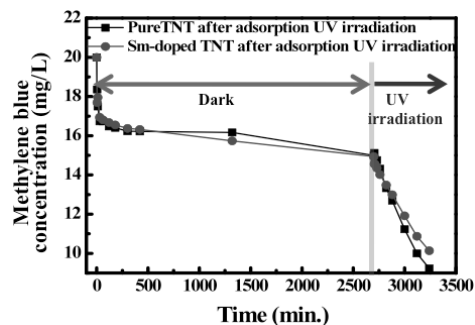


図 3 Sm 固溶 TNT の MB 除去能 (遮光 + 紫外線照射条件下)

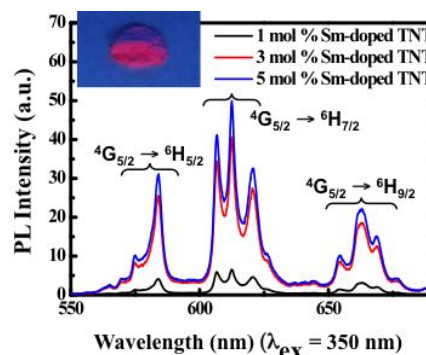


図 4 Sm 固溶 TNT の蛍光発光スペクトル

(4) まとめ

低次元ナノ構造酸化物半導体であるチタニアナノチューブを中心に溶液化学反応や固溶・複合構造を制御する手法を展開し、多様な TNT を得る事に成功した。加えて増感型太陽電池電極への応用、優れた水素性触媒としてのポテンシャル、更には共生型環境浄化機能の検証を行い、低次元ナノ構造(1D)およびその複合構造(0D/1D)に基づく機能チューニングにより構造-半導体物性相関に基づく優れた物理化学的機能を更に向上させると共に、これまでにない新規な機能付与も可能であると考えられ、次世代型の高次機能材料として本法が有効かつ大きな期待が持たれるものと考えられた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 13 件)

1. Osteogenic activity of titanium surfaces with nanonetwork structures, H. Xing, S. Komasa, Y. Taguchi, T. Sekino, and J. Okazaki, *Int. J. Nanomed.*, **9**, 1741-1755 (2014). 査読有, DOI: 10.2147/IJN.S58502
2. Synthesis of Solar Light Responsive Fe, N Co-doped TiO₂ Photocatalyst by Sonochemical Method, T.-H. Kim, V. Rodríguez-González, G. Gyawali, S.-H. Cho, T. Sekino, S.-W. Lee, *Catal. Today* **212**(2013) 75-80. 査読有, DOI: 10.1016/j.cattod.2012.09.014
3. Novel Method for Insertion of Pt/CeZrO₂ Nanoparticles into Mesoporous SBA-16 using Hydrothermal Treatment, H. Yoto, T. Okamoto, M. Ito, T. Sekino, S.-I. Tanaka, *Appl. Catal. A: General* **458**(2013) 137-144. 査読有, DOI: 10.1016/j.apcata.2013.03.025
4. Synthesis of Sm-doped TiO₂ Nanotube and Analysis of Its Methylene Blue Removal Properties under Dark and UV Irradiated Conditions, D. J. Park, T. Sekino, S. Tsukuda, and S.-I. Tanaka, *Res. Chem. Intermed.* **39**(2013) 1581-1591. 査読有, DOI: 10.1007/s11164-012-0614-x
5. Dye-sensitized Solar Cells using Purified Squid Ink Nanoparticles Coated on TiO₂ Nanotubes/Nanoparticles, J.-W. Lee, T. Sekino, S.-I. Tanaka 他(計 8 名), *J. Ceram. Soc., Jpn* **121**(2013)123-127. 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.121.123
6. Nanostructures and Physicochemical Properties of Pt Nanoparticle-loaded Titania Nanotubes Synthesized by Photoreduction Method, D. J. Park, T. Sekino, S. Tsukuda, S.-I. Tanaka, *J. Ceram. Soc., Jpn*, **120**(2012) 307-310. 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.120.307
7. 酸化物ナノチューブの構造修飾による機能化, 関野 徹, 朴 動鎮, 金 長烈, 田中俊一郎, *マテリアルインテグレーション*, **25**[3](2012)17-24. 査読無
8. Photoluminescence of Samarium-doped TiO₂ Nanotubes, D. J. Park, T. Sekino, S. Tsukuda, A. Hayashi, T. Kusunose, S.-I. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **184**(2011) 2695-2700. 査読有, DOI: 10.1016/j.jssc.2011.08.012
9. Anodic TiO₂ Nanotubes Powder and Its Application in Dye-sensitized Solar Cells, N. F. Fahim and T. Sekino, *J. Nanopart. Res.* **13**(2011) 6409-6418. 査読有, DOI 10.1007/s11051-011-0393-0
10. Synthesis and Characterization of Ti_{1-x}Sn_xO₂ Nanoparticles and Nanotubes and Their Photovoltaic Properties as Dye-sensitized Solar Cell Photoelectrodes, J. Y. Kim, T. Sekino, S.-I. Tanaka, *Int. J. Appl. Ceram. Tech.* **8**(2011) 1353-1362. 査読有, DOI: 10.1111/j.1744-7402.2011.02610.x
11. Influence of the Size-controlled TiO₂ Nanotubes Fabricated by Low-temperature Chemical Synthesis on the Dye-sensitized Solar Cell Properties, J.-Y. Kim, T. Sekino, S.-I. Tanaka, *J. Mater. Sci.* **46**(2011) 1749-1757. 査読有, DOI: 10.1007/s10853-010-4994-2
12. Morphology Modification of TiO₂ Nanotubes by Controlling the Starting Material Crystallite Size for Chemical Synthesis, J. Y. Kim, T. Sekino, D. J. Park, S.-I. Tanaka, *J. Nanopart. Res.* **13**(2011) 2319-2327. 査読有, DOI: 10.1007/s11051-010-9990-6
13. 励起反応場の高次制御に基づく多様なナノ機能材料の創成, 田中俊一郎, 関野 徹, 佃 諭志, *マテリアルインテグレーション*, **24**[4-5](2011)86-91., 査読無

[学会発表](計 31 件)

1. T. Sekino, Enhanced Molecular Adsorption and Photocatalytic Properties of Tinania Nanotubes by Cation Doping, 38th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, January 26-31, 2014, Hilton Daytona Beach Resort and Ocean Center, (Daytona Beach, USA) [Invited]
2. T. Sekino, Low-dimensional oxide nanomaterials – design, structure and multifunctions for sustainable eco-society, The 15th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, January 12-15, 2014, Hanoi Univ. of Sci.

- and Tech. (Hanoi, Vietnam) [Plenary Talk]
3. T. Sekino, Development of Low-dimensional Nanocomposites based on Titania Nanotubes and Their Multi-functions, The 4th International Symposium on Advanced Ceramics and Technology for Sustainable Energy Applications toward a Low Carbon Society, November 10-13, 2013, Grand Hotel, (Taipei, Taiwan) [Invited]
 4. T. Sekino, Modification and photochemical multifunctionalities of titania nanotubes, Materials Science & Technology 2013 Conference & Exhibition (MS&T13), October 27-31, 2013, Palais des Congres de Montreal (Montreal, Canada) [Invited]
 5. T. Sekino, Nanostructure Modification of Titania Nanotubes and Their physicochemical Functions, IUPAC 9th International Conference on Novel Materials and Synthesis, October 17-22, 2013, Fudan University (Shanghai, China.) [Invited]
 6. 関野 徹, 低次元酸化チタンナノ材料の構造修飾と多角的機能の展開, 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 2013年9月4日-6日, 信州大学(長野県長野市) [招待講演]
 7. T. Sekino, Low-dimensional Nanostructured Oxides Formation on Ti-based Metal Surfaces by Solution Chemical Eco-processing, The 14th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Jan. 15-18, 2013, Kagoshima Prefectural Citizens Exchange Center, (Kagoshima, Japan) [Invited]
 8. T. Sekino, "Structure Tuning of Titania Nanotubes and their Photochemical Multifunctions", IUPAC 8th International Conference on Novel Materials and Synthesis, Oct.14-19, 2012, Grand New World Hotel Xi'an (Xi'an, China) [Invited]
 9. T. Sekino, "Synthesis and physical-chemical characteristics of titania nanotubes and their roles on sensitized solar cell electrode", The 21st International Materials Research Congress, Aug. 12-17, 2012, Casa Magna Marriott (Cancun, Mexico). [Invited]
 10. T. Sekino, "Synthesis of Size-controlled Titania Nanotubes and their Properties as Dye-sensitized Solar Cell Electrode", The 6th International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings, July 14- 17, 2012, Singapore Management University (Singapore, Singapore). [Invited]
 11. 関野 徹, 溶液化学反応場制御による酸化チタンナノチューブのエネルギー創製機能, 日本金属学会 2012年春期大会, 2012.3.28-30, 横浜国立大学(神奈川県横浜市) [基調講演]
 12. T. Sekino, "Architecture Control of TiO₂ Nanotubes under Solution Chemical

- Processing and their Role on DSSC Performance", The 13th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design, January 7-10, 2012, Lijiang Waterfall Hotel (Guilin, China). [Invited]
13. 関野 徹, Sm 固溶による TiO₂ ナノチューブの光学および化学的機能化, 日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム合同セッション, 2011.9.7-9.9, 北海道大学(北海道札幌市) [招待講演]
 14. T. Sekino, "Architecture and Functions Tuning of Oxide Nanotubes for Solar Energy Conversion", The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, July 10-14, 2011. Cairns Convention Centre (Cairns, Australia) [Invited]
 15. T. Sekino, "Nanoarchitecture Tuning of TiO₂ Nanotubes for Advanced Energy and Environmental Applications", The 27th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, November 23-26, 2010, Songdo ConvensiA, (Inchon, Korea). [Invited]
 16. T. Sekino, "Tuning of Structures and Functions in Oxide Nanotubes for Advanced Energy and Environmental Applications", IUMRS-ICEM 2010, August 22-27, 2010, KINTEX, (Gyeonggi-Do, Korea) [Invited]
 17. T. Sekino, "Multifunctions in Titanium Oxide Nanotubes Synthesized by Simple Solution Chemical Route", The 2nd International Solvothermal & Hydrothermal Association Conference, July 27 - 29, 2010, China National Convention Centre (Beijing, P.R. China) [Invited]

ほか 14件

〔図書〕(計3件)

1. J. Newell 著, 滝澤博胤, 関野 徹, 林大和訳, 材料科学・材料工学-基礎から応用まで-, 東京化学同人, 2012 (pp.33-52, 78-104, 125-138).
2. 関野 徹, エヌ・ティー・エス, 触媒調製ハンドブック, 2011 (pp.440-444).
3. T. Sekino, Springer-Verlag, *Inorganic and Metallic Nanotubular Materials-Recent Technologies and Applications-*, 2010 (pp.17-32).

〔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.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/mmp/>

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

佃 諭士 (TSUKUDA, Satoshi)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：00451633
楠瀬 尚史 (KUSUNOSE, Takafumi)
香川大学・工学部・准教授
研究者番号：60314423
(平成25年度より連携研究者)

(3)連携研究者

田中 俊一郎 (TANAKA, Shun-Ichiro)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：00345943