

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350093

研究課題名(和文) マルチチャンネルTiO₂系光触媒ナノチューブの環境浄化への応用

研究課題名(英文) Application for environmental purification by multi-channel TiO₂-based photocatalytic nanotubes

研究代表者

藤嶋 昭 (Fujishima, Akira)

東京理科大学・学長室・学長・その他

研究者番号：30078307

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,300,000円、(間接経費) 4,590,000円

研究成果の概要(和文)：主な成果は下記のとおりである。

・まず、エレクトロスピンング法を行うための出発原料の選択を行った。チタン源と高分子の組み合わせと、それらの濃度比の最適化を行った。さらにチューブの中に充填される流動パラフィンの粘度の最適化も図った。・作製した最高の光触媒活性をもつナノチューブをネットワーク化するために、出発原料にPDMSを添加し、ファイバーを作製した。・抗菌・殺菌試験を実施した。ナノチューブ不織布上に大腸菌を付着させて、菌の増加量をモニターした。最終的に既存のTiO₂材料と上記の環境浄化能を比較し、優れた環境浄化性能を有していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Main results are below:

We proceeded optimization of ratio of titanium source and polymer for electrospinning. Furthermore, we prepared mixed TiO₂-PDMS fiber with high durability. Finally, we performed sterilization test for evaluation of the TiO₂ fibers using E coli and found that the fibers have high performance for environmental purification.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学、機能材料・デバイス

キーワード：光触媒 ナノチューブ マルチチャンネル エレクトロスピンング 環境浄化

1. 研究開始当初の背景

これまで、光触媒をベースとする環境浄化材料を用いた空気浄化、水質浄化、抗菌・殺菌特性に関する研究が幅広く行われてきた。中でも光触媒の代表例である TiO_2 は強力な酸化分解力を有し、安定でかつ太陽光エネルギーを利用出来るため、実用化に向けた研究が数多くなされ、それらの研究成果に基づいた環境浄化材料が実用化されている。しかし一方で、光触媒は反応効率が低く、現存の環境浄化材料の処理速度で対応できる用途は限られている。そのため、光触媒の更なる高効率化が求められているのが現状である。

我々のグループでは、エレクトロスピンニング法による TiO_2 光触媒のナノファイバー化に関する研究を行ってきた。エレクトロスピンニング法は溶液紡糸法の一つで、高電圧下で溶液をノズルから噴射することでナノファイバーを得る方法である。また、この方法を応用することでナノファイバーが積層した不織布も簡便に得ることができる。ナノファイバー不織布は三次元立体構造を有するため、環境浄化材料として使用されている通常の二次元平面構造の TiO_2 フィルムに比べて比表面積が高く、反応物質と光触媒との高い接触効率が期待できる。また、その形状に由来して、優れた水質浄化や空気浄化のための光触媒フィルターにもなりうるという特徴を持つ。しかし、 TiO_2 ナノファイバーは環境浄化材料としての利点を有しているものの、その報告は少ない。また、既報の TiO_2 ナノファイバーには低活性、低強度という欠点がある。したがって、これらの欠点を克服できるような新しい TiO_2 系ナノファイバーを開発することができれば、環境浄化材料としての用途拡大が可能になると考えられる。これまでの研究で、光触媒の高活性化には 1) 高比表面積化と 2) 電荷分離効率の向上が重要であることが分かっている。このような背景から我々はマルチチャンネルナノチューブや複合系ナノファイバーを作製し、それらが高い光触媒活性を示すことを明らかにしている。一方、高強度化に関しては、高分子シロキサンであるポリジメチルシロキサン (PDMS) を原料溶液に添加することで、ナノファイバー同士が結合してネットワーク化する知見を得ている。そこで我々は、これらの技術を基に高活性かつ高強度なナノチューブを作製すれば、優れた環境浄化材料として用いることができるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、実用性に富んだ高効率・高耐久性環境浄化材料 (水質浄化、空気浄化、抗菌・殺菌) の開発のための基盤技術の確立を目指し、エレクトロスピンニング法によるマルチチャンネル TiO_2 系光触媒ナノチューブの合成とそれを用いた環境浄化試験に関する三つの研究項目を実施する。各研究項目で得られた知見を基に、少なくとも現状の環境浄

化材料の 10 倍の活性の向上を達成することを目標とする。

3. 研究の方法

【平成 23 年度】

1. 高活性光触媒ナノチューブの作製と評価 [1] マルチチャンネルナノチューブの作製と光触媒活性評価

・エレクトロスピンニング法で得られるナノチューブの形態は、原料溶液における、溶媒、ポリマー濃度等に依存するため、仕込み条件の探索を丁寧に行う。まず、出発原料の選択を行う。チタン源 (チタンアルコキシド: チタントetraイソプロポキシド、チタントetraブトキシド等) と高分子 (ポリビニルピロリドンやポリビニルアルコール等) の組み合わせと、それらの濃度比の最適化を行う。さらにチューブの中に充填される流動パラフィンの粘度の最適化も図る。これらはチューブの穴の数に応じて変えなければいけないため、それぞれの穴の数に対応する作製条件を見出す。

・エレクトロスピンニング装置のセットアップを行う。溶液を吐出するシリンジを二層構造にして、外側にチタン源、内側に流動パラフィンが流れるように設計する。

・エレクトロスピンニング時のチューブの作製条件を見出す。電圧および溶液吐出速度の最適化を図る。

・チューブの作製後、焼成を行う。焼成温度、焼成時間、昇温時間の組み合わせの最適化を行う。焼成後は、結晶性やモルフォロジーを確認するために、XRD、SEM、TEM の測定を行う。

・チューブの比表面積の測定を BET 吸着法により行う。また、気孔率、細孔径分布測定も行う。

・光触媒活性を調べるために、ガスクロマトグラフ (本研究室の設置) を用いて、アセトアルデヒドの分解とそれに伴う CO_2 の発生を評価する。

・チューブの直径や穴の数、比表面積などのパラメーターと光触媒活性を比較して、チューブ構造の最適値を抽出する。

・予備実験では 3 穴のナノチューブの作製に成功している。本申請研究では 10 穴のナノチューブを作製することを目指す。

[2] TiO_2 - WO_3 複合ナノファイバーの合成と光触媒活性評価

・出発原料の選択を行う。[1] で得られた TiO_2 ナノチューブの作製に関する知見を基に、タングステン源 (WO_3 微粒子、タングステンアルコキシド等) とチタン源の組み合わせを選択する。

・エレクトロスピンニング時のファイバーの作製条件を見出す。電圧および溶液吐出速度の最適化を図る。 WO_3 微粒子を用いる場合には、エレクトロスピンニング時に溶液中の WO_3 粉体が沈殿するのを防ぐために溶液の攪拌を

行ないながら紡糸する。

・ファイバーの作製後、焼成を行う。焼成温度、焼成時間、昇温時間の組み合わせの最適化を行う。焼成後は、結晶性やモルフォロジーを確認するために、XRD、SEM、TEM の測定を行う。

・UV-VIS 吸収スペクトル測定により、可視光吸収性を調べる。

・光触媒活性を調べるために、ガスクロマトグラフ（本研究室の設置）を用いて、アセトアルデヒドの分解と CO₂ の発生を評価する。また、紫外光及び可視光下での測定を行う。

・TiO₂ と WO₃ の比と、光触媒活性を比較して最も活性の高い最適値を決定する。

[3] マルチチャンネル TiO₂-WO₃ 複合ナノチューブの合成と光触媒活性評価

・上記[1][2]を基に、マルチチャンネル構造を有する TiO₂-WO₃ 複合ナノチューブの作製を行う。チタン源、タングステン源、高分子、流動パラフィンの 4 種類の組合せの最適化を行う。

・エレクトロスピンニング時のチューブの作製条件を見出す。電圧および溶液吐出速度の最適化を図る。

・チューブの作製後、焼成を行う。焼成温度、焼成時間、昇温時間の組み合わせの最適化を行う。焼成後は、結晶性やモルフォロジーを確認するために、XRD、SEM、TEM の測定を行う。

・チューブの比表面積の測定を BET 吸着法により行う。また、気孔率、細孔径分布測定も行う。

・UV-VIS 吸収スペクトル測定により、可視光吸収性を調べる。また、マルチチャンネル化による光吸収の増大を確認する。

・光触媒活性を調べるために、ガスクロマトグラフ（本研究室の設置）を用いて、アセトアルデヒドの分解とそれに伴う CO₂ の発生を評価する。紫外光および可視光下で行う。

・チューブの直径や穴の数、比表面積などのパラメーターと光触媒活性を比較して、チューブ構造の最適値を抽出する。

最終的にチューブの直径や穴の数、比表面積、TiO₂ と WO₃ の混合比などのパラメーターと光触媒活性を比較して最も高活性なナノチューブの作製条件を決定する。

【平成 24 年度】

2. 高強度光触媒ナノチューブの作製と評価

[1] 架橋型光触媒ナノチューブの作製と光触媒活性評価

・上記項目 1. で作製した最高の光触媒活性をもつナノチューブをネットワーク化するために、出発原料に PDMS を添加する。

・エレクトロスピンニング時のチューブの作製条件を見出す。電圧および溶液吐出速度の最適化を図る。

・チューブの作製後、焼成を行う。焼成温度、焼成時間、昇温時間の組み合わせの最適化を

行う。焼成後は、結晶性やモルフォロジーを確認するために、XRD、SEM、TEM の測定を行う。

・光触媒活性を調べるために、ガスクロマトグラフ（本研究室の設置）を用いて、アセトアルデヒドの分解と CO₂ の発生を評価する。

[2] 架橋型光触媒ナノチューブの強度評価

・[1]で作製したナノチューブの強度評価を行う。具体的には、引っ張り試験、摩耗試験に加えて、超音波下での材料の破断についても検討する。

・耐候試験機（本研究室の設備）を用いて、試料の耐久性を評価する。

・PDMS の添加量と材料の強度の関係を考察する。

最終的に、高活性かつ高強度な光触媒ナノチューブを決定する。

【平成 25 年度】

3. 大面積ナノチューブ不織布を用いた環境浄化試験

[1] マルチジェット式エレクトロスピンニングシステムを用いた大面積ナノチューブ不織布の作製

・マルチジェット式エレクトロスピンニングシステムを自作する。

・上記システムを用いて、大面積ナノチューブ不織布の作製を行う。

・作製後のナノチューブ不織布は、光触媒活性、比表面積、モルフォロジー、強度試験の観点から評価する。評価法は上記と同様である。

[2] 大面積ナノチューブ不織布を用いた環境浄化試験

・水質浄化試験を実施する。想定汚染物質としてメチレンブルー、フェノールを用いる。ナノチューブ不織布を汚染物質が溶けている溶液に浸し、光照射下での汚染物質の分解を調べる。汚染物質の量は、UV-VIS スペクトル、HPLC および TOC（全炭素有機量）によって調べる。

・空気浄化試験を実施する。想定汚染物質としてホルムアルデヒドおよびトルエンを用いる。1 m³ のボックスにナノチューブ不織布と汚染物質を導入し、光照射下での汚染物質の量をモニターする。汚染物質の量はガスクロマトグラフおよびマルチガスモニターによって評価する。

・抗菌・殺菌試験を実施する。想定汚染菌として黄色ぶどう球菌を用いる。ナノチューブ不織布上に黄色ブドウ球菌を付着させて、菌の増加量をモニターする。

最終的に既存の TiO₂ 材料と上記の環境浄化能を比較する。

4. 研究成果

本研究では、実用性に富んだ高効率・高耐久性環境浄化材料（水質浄化、空気浄化、抗

菌・殺菌)の開発のための基盤技術の確立を目指し、エレクトロスピニング法によるマルチチャンネル TiO₂ 系光触媒ナノチューブの合成とそれを用いた環境浄化試験に関する三つの研究項目を実施する。各研究項目で得られた知見を基に、少なくとも現状の環境浄化材料の 10 倍の活性の向上を達成することを目標とする。

H23 年度は高活性光触媒ナノチューブの作製と評価を行うために、下記について実施した。

・エレクトロスピニング法で得られるナノチューブの形態は、原料溶液における、溶媒、ポリマー濃度等に依存するため、仕込み条件の探索を行った。まず、出発原料の選択を行った。チタン源(チタンアルコキシド:チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド等)と高分子(ポリビニルピロリドンやポリビニルアルコール等)の組み合わせと、それらの濃度比の最適化を行った。さらにチューブの中に充填される流動パラフィンの粘度の最適化も図った。

・エレクトロスピニング装置のセットアップを行った。溶液を吐出するシリンジを二層構造にして、外側にチタン源、内側に流動パラフィンが流れるように設計した。

・エレクトロスピニング時のチューブの作製条件を見出した。電圧および溶液吐出速度の最適化を図った。

・チューブの作製後、焼成を行った。焼成温度、焼成時間、昇温時間の組み合わせの最適化を行った。焼成後は、結晶性やモルフォロジーを確認するために、XRD、SEM、TEM の測定を行った。

・チューブの比表面積の測定を BET 吸着法により行った。また、気孔率、細孔径分布測定も行った。

・光触媒活性を調べるために、ガスクロマトグラフ(本研究室の設置)を用いて、アセトアルデヒドの分解とそれに伴う CO₂ の発生を評価した。

H24 年度は下記について検討した。

・昨年度に作製した最高の光触媒活性をもつナノチューブをネットワーク化するために、出発原料に PDMS を添加した。

・エレクトロスピニング時のチューブの作製条件を見出した。電圧および溶液吐出速度の最適化を図った。

・チューブの作製後、焼成を行った。焼成温度、焼成時間、昇温時間の組み合わせの最適化を行った。焼成後は、結晶性やモルフォロジーを確認するために、XRD、SEM、TEM の測定を行った。

・光触媒活性を調べるために、ガスクロマトグラフ(本研究室の設置)を用いて、アセトアルデヒドの分解と CO₂ の発生を評価した。

[2] 架橋型光触媒ナノチューブの強度評価

・[1]で作製したナノチューブの強度評価を行

った。具体的には、引っ張り試験、摩耗試験に加えて、超音波下での材料の破断についても検討した。

・耐候試験機(本研究室の設備)を用いて、試料の耐久性を評価した。

・PDMS の添加量と材料の強度の関係を考察した。最終的に、高活性かつ高強度な光触媒ナノチューブを決定した。

H25 年度は下記について検討した。

・マルチジェット式エレクトロスピニングシステムを作製した。

・上記システムを用いて、大面積ナノチューブ不織布の作製を行った。

・作製後のナノチューブ不織布は、光触媒活性、比表面積、モルフォロジー、強度試験の観点から評価した。

・水質浄化試験を実施した。想定汚染物質としてメチレンブルー、フェノールを用いた。ナノチューブ不織布を汚染物質が溶けている溶液に浸し、光照射下での汚染物質の分解を調べた。汚染物質の量は、UV-VIS スペクトル、HPLC および TOC (全炭素有機量)によって評価した。

・空気浄化試験を実施した。想定汚染物質としてホルムアルデヒドおよびトルエンを用いた。1m³ のボックスにナノチューブ不織布と汚染物質を導入し、光照射下での汚染物質の量をモニターした。汚染物質の量はガスクロマトグラフおよびマルチガスモニターによって評価した。

・抗菌・殺菌試験を実施した。想定汚染菌として大腸菌を用いた。ナノチューブ不織布上に大腸菌を付着させて、菌の増加量をモニターした。最終的に既存の TiO₂ 材料と上記の環境浄化能を比較し、優れた環境浄化性能を有していることを明らかにした。

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) S. Liu, B. Liu, K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima "Electrospinning preparation and photocatalytic activity of porous TiO₂ nanofibers" J. Nanomater., 2012, 491927-1-5 (2012)

(2) K. Nakata, M. Sakai, B. Liu, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima "Repeatable Wettability Conversion between Hydrophobic and Superhydrophilic States on Nonwoven Fabrics Based on Electrospun TiO₂-Polydimethylsiloxane Fibers" Chem. Lett., 41 735-737 (2012)

(3) L. Wen, B. Liu, X. J. Zhao, K. Nakata, T. Murakami, A. Fujishima "Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Fe-Doped TiO₂: Combined Experimental and Theoretical Study" Int. J. Photoener., 2012, 368750-1-10

(2012)

(4) K. Nakata, B. Liu, Y. Goto, T. Ochiai, M. Sakai, H. Sakai, T. Murakami, M. Abe, A. Fujishima "Visible Light Responsive Electrospun TiO₂ Fibers Embedded with WO₃ Nanoparticles" Chem. Lett., 40, 1161-1162 (2011)

(5) B. Liu, X. Zhao, K. Nakata, A. Fujishima "Construction of Hierarchical Titanium Dioxide Nanomaterials by Tuning the Structure of Polyvinylpyrrolidone-Titanium Butoxide Complexes from 2- to 3-Dimensional" J. Mater. Chem. A, 1, 4993-5000 (2013)

(6) L. Wen, B. Liu, X. Zhao, K. Nakata, A. Fujishima "Pre-treating Sputtered TiO₂ film by Photoelectrocatalysis to Increase the Performance of Photo-activity and Photoinduced Hydrophilicity" J. Electroanal. Chem., 688, 224-227 (2013)

(7) S. Liu, M. Sakai, B. Liu, C. Terashima, K. Nakata, A. Fujishima "Facile synthesis of transparent superhydrophobic titania coating by using soot as nanoimprint template" RSC Advances, 3, 22825-22829 (2013)

(8) B. Liu, X. Zhao, C. Terashima, A. Fujishima, K. Nakata "Thermodynamic and Kinetic Analysis of Heterogeneous Photocatalysis for Semiconductor Systems" Physical Chemistry Chemical Physics, 16, 8751 -8760 (2014)

〔学会発表〕(計 10 件)

(1) 中田一弥, 電気化学会進歩賞・佐野賞. In 光エネルギー変換に資する光機能性材料の創成と応用, 学術研究に関するもの: 電気化学会, 2012 年 3 月 30 日; Vol. 国内.

(2) 光触媒の現状と将来の課題, 中田一弥, 油化学セミナー2011, 名古屋市工業研究所 (Nagoya, Japan), 2011 年 6 月 17 日.

(3) 環境負荷低減に資する光触媒機能界面の創成と応用, 中田一弥, 横浜国立大学大学院工学研究院 グループ研究セミナー, 横浜国立大学, 2012 年 12 月 21 日.

(4) エレクトロスプレー法と水熱法による可視光応答型光触媒 TiO₂-WO₃ メソポーラス混合粉末の作製とアセトアルデヒド分解性能評価, 山口友一, 中田一弥, L. Baoshun, 落合剛, 酒井秀樹, 村上武利, 阿部正彦, 藤嶋昭, 第 19 回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開, 東京大学生産技術研究所コンベンションホール, 2012 年 12 月 10 日.

(5) エレクトロスプレー法と水熱法によるメソポーラス TiO₂-WO₃ 空孔粒子の作製とアセトアルデヒド分解性能評価, 山口友一, 中田一弥, 寺島千晶, 酒井秀樹, 阿部正彦, 藤嶋昭, 第 20 回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開, 東京大学生産技術研究所コンベンションホール, 2013 年 12 月 13 日.

(6) エレクトロスプレー法と水熱法によるメソポーラス可視光応答型光触媒 TiO₂-WO₃ 空孔粒子の作製とアセトアルデヒド分解性能

評価, 山口友一, 中田一弥, 寺島千晶, 酒井秀樹, 阿部正彦, 藤嶋昭, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋・名古屋大学・東山キャンパス, 2014 年 3 月 27 日.

(7) 光エネルギー変換に資する光機能性材料の創成と応用, 中田一弥, 講演会及び研究者と会員の交流会(第 3 回), 東京・東京理科大学, 2013 年 9 月 18 日.

(8) 光触媒の基礎から応用まで, 中田一弥, サイエンス&テクノロジー セミナー「光触媒の反応メカニズムと設計、応用展開」, 東京・東京都立産業貿易センター浜松町館, 2013 年 11 月 12 日.

(9) 光触媒の新しい応用, 中田一弥, 東京理科大学 新技術説明会, 東京・JST 東京本部別館ホール, 2013 年 11 月 15 日.

(10) 環境浄化に資する機能性材料の開発と応用, 中田一弥, 表面技術協会 第 129 回講演大会, 千葉・東京理科大学野田キャンパス, 2014 年 3 月 13 日.

6. 研究組織

(1)研究代表者

藤嶋昭 (FUJISHIMA AKIRA)

東京理科大学・学長室・学長

研究者番号: 30078307

(2)研究分担者

中田一弥 (NAKATA KAZUYA)

東京理科大学・理工学部応用生物科学科・准教授

研究者番号: 70514115

(3)連携研究者

()

研究者番号: