

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420732

研究課題名(和文)低次元ナノ構造セラミックス薄膜/金属複合体の創製と応用技術の開発

研究課題名(英文)Syntheses and applications of low-dimensional nanostructured ceramics thin film/metal composites

研究代表者

矢田 光徳(Mitsunori, Yada)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20274772

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：5種類の結晶構造及び形態が異なるリン酸チタン/金属チタン複合体の合成に成功した。これらの薄膜は超親水性を示したが、有機分子の表面修飾により超撥水性を付与することができ、有機分子の選択や照射により水滴の付着力も制御できた。リン酸チタン粒子の新規合成法を開発し、これらを前駆体としたアナターゼ型酸化チタン及びブロンズ型酸化チタンのナノ/マイクロ階層構造粒子への変換に成功し、水溶液中での有機分子除去材料やNaイオン及びLiイオン電池の負極材料として優れた特性を示すことを明らかにした。また、リン酸チタン薄膜及び粒子のイオン交換特性を明らかにし、抗菌材料や金属イオンの吸着材としての可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：The hydrothermal reaction of a titanium plate in a mixed aqueous solution of hydrogen peroxide and phosphoric acid under different conditions resulted in the formation of titanium phosphate particles and thin films with various crystal structures and morphologies. Wettability of the titanium phosphate thin films, including superhydrophilicity, superhydrophobicity, and adhesion force between a water droplet and the thin films, could be controlled. A silver nanoparticle/silver titanium phosphate nanobelt thin film showed excellent antibacterial activity against MRSA. The titanium phosphate particles and thin films could be transformed into hierarchical porous TiO<sub>2</sub> particles and thin films while keeping their morphologies. The hierarchical porous TiO<sub>2</sub> particles showed excellent characteristics of lithium-ion and sodium-ion batteries and removal of organic molecules in aqueous solutions by adsorption and photocatalytic degradation.

研究分野：無機材料化学

キーワード：リン酸チタン 酸化チタン リチウムイオン電池 ナトリウムイオン電池 濡れ性 イオン交換

### 1. 研究開始当初の背景

ナノチューブやナノワイヤーやナノシート等の低次元ナノ構造を有するセラミックスは、低次元構造や大きな比表面積や露出した特定の結晶面に起因する特異な電気的性質や分子認識能や触媒活性等の様々な特性を有することが報告されている。低次元ナノ構造セラミックスの特異な物性を効率的に最大限利用するためには、セラミックスの配列・集合状態の制御が不可欠である。本研究では、金属表面に低次元ナノ構造セラミックスを直接成長させることにより配列・集合状態の制御を達成し、低次元ナノ構造セラミックスの特異な物性と金属の優れた機械的特性や導電性を融合した低次元ナノ構造セラミックス薄膜/金属複合体としての応用技術を開発する。

### 2. 研究の目的

液相法によって金属表面上に低次元ナノ構造セラミックスを直接成長させて薄膜を形成することにより、低次元ナノ構造セラミックスが有する特異な物性と金属が有する優れた機械的特性や導電性が融合した新規低次元ナノ構造セラミックス薄膜/金属複合体を創製し、複合体の応用技術を開発する。具体的には、金属表面での低次元ナノ構造セラミックスの析出反応の制御のために、水熱反応や有機分子や無機陰イオン等の構造制御剤や二次元マイクロ空間等を複合的に利用することにより、高度にナノ構造制御されたリン酸チタン低次元ナノ構造体薄膜/チタン複合体等の種々の複合体を創製し、インプラント材料や多機能分離・吸着材やリチウムイオン電池用正極・負極材料への応用を検討する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 金属チタン表面上でのリン酸チタン薄膜の合成

フッ酸で表面酸化相を除去したチタン板を、所定の濃度で調製したリン酸と過酸化水素の混合水溶液に浸漬し、80 ~ 160 で水熱処理することにより、チタン板上に5種類の結晶構造及び形態が異なるリン酸チタンのナノ構造体薄膜を生成した。

#### (2) リン酸チタン粒子の合成

薄膜の物性を評価する上で、薄膜を構成する粒子の特性を詳細に調べる必要がある。そこで、粒子も同様な方法で合成し、特性評価を行った。

##### 金属チタン板をTi源とした合成

表面をフッ酸で処理して一度表面酸化層を除去したチタン板をリン酸と過酸化水素の混合水溶液に浸漬し、攪拌下において所定の温度と時間で反応を行うことにより、3種類の異なる結晶構造及び形態を有するリン酸チタン粒子を得た。

ペルオキシチタン酸溶液(PTA溶液)をTi源とした合成

PTA溶液とリン酸水溶液を所定量混合後、攪拌下において所定の温度と時間で反応を行った。また、NaClやHClや界面活性剤等の添加剤を加えた合成も行った。生成物は蒸留水で繰り返し洗浄し、反応生成物を得た。

#### (3) リン酸チタンの酸化チタンナノ/マイクロ階層構造体への変換

##### アナターゼ型酸化チタンへの変換

3(2)で合成したリン酸チタン粒子を1 ~ 10 mol/LのNaOH水溶液で処理後、HCl水溶液で処理し、さらに、空气中で所定の温度と時間で熱処理することでアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粒子を得た。また、3(1)で合成したリン酸チタン薄膜についても、NaOH水溶液処理とHCl水溶液処理と熱処理を行うことにより、アナターゼ型酸化チタン薄膜に変換した。リン酸チタン薄膜については、薄膜の金属チタン板への固着処理としてNaOH水溶液処理の前に熱処理をすることもあった。

##### ブロンズ型酸化チタンへの変換

3(2)で合成したリン酸チタン粒子をNaOH水溶液で処理して得られたチタン酸ナトリウム粒子を750で熱処理した。その後、生成物を硝酸リチウム溶融塩で処理後、HCl水溶液処理することでチタン酸水素に変換し、熱処理することでブロンズ型TiO<sub>2</sub>粒子を得た。

#### (4) 薄膜の濡れ性の測定

3(1)で合成したリン酸チタン薄膜をアルキルアミン(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>2</sub>, n=8, 12, 18)の1-プロパノールもしくはエタノール溶液に浸漬して、薄膜表面へのアルキルアミンの表面修飾を行った。また、酸化チタン薄膜については、オクタデシルホスホン酸水溶液に浸漬することにより薄膜の表面修飾を行った。

#### (5) 光触媒特性

光触媒特性は、3(3)で合成した酸化チタン粒子を分散した4 mg/Lのメチレンブルー水溶液に紫外線を照射し、メチレンブルー濃度の経時変化を測定することにより評価した。

#### (6) リチウム及びナトリウムイオン電池特性

リチウム電池特性は、作動電極として電極に活物質とTAB2を重量比6:10で混合して作成した複合電極、対極に金属リチウム、電解液に1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC:DMC(1:2)を用い、充放電電圧範囲1.0 - 3.0 V(3(3)で合成した酸化チタンの測定の場合)もしくは1.5 - 3.5 V(3(2)で合成したリン酸チタンの測定の場合)測定温度30とし、様々な電流密度で電池特性を評価した。

ナトリウムイオン電池評価では、作動電極として活物質とTAB2を6:10の重量比で混合したものを、対極に金属ナトリウム、電解液1 mol/L NaPF<sub>6</sub>/EC:DMC(3:7)を用い、電圧範囲0.1 V - 3.0 V、測定温度30とし、様々な電流密度で電池特性を評価した。

#### (7) イオン交換特性及び抗菌性の評価

リン酸チタンナノベルト薄膜をNaCl、Na(CH<sub>3</sub>COO)、AgNO<sub>3</sub>、Ag(CH<sub>3</sub>COO)の水溶液に浸

漬し、水溶液の pH を測定するとともに、浸漬後の試料の組成や結晶構造等を調べた。また、疑似体液中でのアパタイト形成能や抗菌特性も評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 金属チタン表面上でのリン酸チタン薄膜の合成

金属チタン板表面上に生成するリン酸チタン薄膜の形態や結晶構造は反応温度や原料比に大きく依存し、大別して図 1 に示す 5 種類の薄膜 ( $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ナノベルト薄膜、 $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の細長いプレートからなる花卉状構造体薄膜 (マイクロフラワー薄膜)、 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ナノプレートからなる薄膜、結晶性が乏しい  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  からなるナノシート薄膜、 $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ナノロッド薄膜) の合成に成功した。薄膜生成機構も明らかにした。特に、過酸化水素が重要な役割を果たし、過酸化水素がチタン板に対して酸化剤として働くだけでなく、チタン板から生成したチタンイオンと過酸化水素が反応してペルオキシチタン酸イオン等のイオンを形成し、これらがリン酸と反応してチタン板表面に再析出することによりリン酸チタン薄膜が形成されたと考えられる。



図 1 リン酸チタン薄膜の SEM 写真とドデシルアミンで表面修飾した後の水滴写真

一方、分離膜への応用を考え、金属チタンメッシュ表面上での薄膜合成を試みたところ、合成条件は異なるものの、先述の 5 種類の形態のうち、ナノベルト薄膜とナノロッド薄膜とナノシート薄膜の合成には成功したが、マイクロフラワー薄膜とナノプレート薄膜を得ることはできなかった。これは、チタン板とチタンメッシュとでは表面構造が異なっていたためであると考えられる。チタン板表面が平滑であったのに対してメッシュを構成するワイヤーの表面は多孔質であり、表面近傍で生成する化学種の濃度や種類が異なり、その結果、生成する薄膜の種類に違いが生じたと考えられる。

##### (2) リン酸チタン粒子の合成

###### Ti 板を用いたリン酸チタン粒子の合成

金属チタン表面でリン酸チタン薄膜を合成する際の合成条件を若干変更し、攪拌子を入れて攪拌しながら合成することによって、

チタン板表面へのリン酸チタンの再析出反応を抑制することで、リン酸チタン粒子を合成することができた。しかし、薄膜合成時と同様に合成時に反応容器に高圧がかかるため、注意を要する。1 次元形態である約  $7 \mu\text{m}$  の長さのロッド状の  $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  粒子、2 次元形態である約  $2 \mu\text{m}$  の大きさの六角プレート状の  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  粒子、3 次元形態である大きさ約  $4 \mu\text{m}$  の  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のナノベルト集合体粒子の 3 種類の形態のリン酸チタン粒子を合成できた。

###### PTA 溶液を用いたリン酸チタンナノ粒子の合成

PTA 溶液とリン酸水溶液を混合しても、また、混合溶液を反応のために加熱しても、4 (2) とは異なり、特段の大きな発熱やガスの発生は認められず、安全に反応が進行した。得られたリン酸チタンナノ粒子の結晶構造と形態は、PTA 溶液とリン酸水溶液の混合比と反応時間によって制御可能であった。大きさが比較的均一で平均  $830 \text{ nm}$  の多角形 (主に六角形) の  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  プレート状粒子、幅が平均  $50 \text{ nm}$  で長さが平均  $220 \text{ nm}$  の  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の短冊状のナノ粒子、 $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ナノベルト粒子、長さが平均  $16 \mu\text{m}$  で幅が平均  $300 \text{ nm}$  程度の  $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ファイバー状粒子、低結晶性  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の葉状粒子が生成した。さらに、原料中に  $\text{NaCl}$  を添加して合成すると  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  粒子も生成し、原料中に界面活性剤を添加して合成すると、リン酸チタン/界面活性剤複合体粒子が生成した。

##### (3) リン酸チタンの酸化チタンナノ/マイクロ階層構造体への変換

4 (2) で生成した 3 種のリン酸チタン粒子を  $\text{NaOH}$  水溶液で処理すると、リン酸チタン粒子の外形を保持したままチタン酸ナトリウム粒子へと変換できた。チタン酸ナトリウム粒子は微細なナノシートやナノファイバーから構成されており、それらは  $\text{NaOH}$  水溶液濃度で制御できた。つまり、チタン酸ナトリウムナノ/マイクロ階層構造粒子の合成に成功した。チタン酸ナトリウム粒子はさらに  $\text{HCl}$  水溶液処理によりナノ・マイクロサイズでの形態を保持したままチタン酸水素粒子に変換でき、さらに、熱処理をすることにより、アナターゼ型酸化チタンナノ/マイクロ階層構造粒子へと変換できた。比表面積は、前駆体であるリン酸チタンの形態や  $\text{NaOH}$  水溶液濃度や熱処理温度により変化し、 $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$  台の非常に大きな値を示した。ナノシート間及びナノファイバー間に起因する細孔の存在も確認された。

一方、チタン酸ナトリウム粒子を  $750^\circ\text{C}$  で熱処理するとチタン酸ナトリウムの結晶性が著しく向上するとともに、リン酸チタンの外形を保持したままチタン酸ナトリウムのナノロッドから構成される粒子へと変換できた。これらを硝酸リチウム溶融塩処理、 $\text{HCl}$  水溶液処理、さらに、 $400^\circ\text{C}$  熱処理を行うこ

とで、リン酸チタン粒子の外形が維持されつつもナノロッドから構成された  $\text{TiO}_2(\text{B})$  粒子を得ることができた。

リン酸チタン薄膜の酸化チタン階層構造体薄膜への変換も可能であった。ナノロッド及びナノプレート構造はリン酸チタン薄膜から酸化チタン薄膜に変換する際にリン酸チタンの形態を維持できた。しかし、ナノベルト、マイクロフラワー及びナノシート構造のリン酸チタン薄膜は、酸化チタン薄膜に変換する際にクラックが生じ、完全には形態を維持できなかった。

#### (4) 薄膜の濡れ性

##### リン酸チタン薄膜の濡れ性の評価

5種類のリン酸チタン薄膜に水滴を滴下すると、瞬時に表面に濡れ拡がって超親水性を示した。一方、表面をドデシルアミンで表面修飾すると接触角が大きくなり、ナノロッド薄膜とナノプレート薄膜は  $151^\circ$  の超撥水性となり、ナノシート薄膜は  $128^\circ$ 、マイクロフラワー薄膜で  $98^\circ$ 、ナノベルト薄膜で  $25^\circ$  であった。これらの違いは、薄膜の表面形態の違いに起因し、凹凸構造の凸部の間隔が狭く均一な薄膜が大きな接触角を示す傾向が見られた。次に、ナノロッド薄膜の系における濡れ性の制御について記す。ナノロッド薄膜の水滴の接触角は  $0^\circ$  であったが、オクチルアミン ( $n=8$ ) 溶液で処理した薄膜の接触角は  $147^\circ$ 、ドデシルアミン溶液 ( $n=12$ ) とオクタデシルアミン ( $n=18$ ) 溶液で処理した薄膜の接触角は  $153^\circ$  であった。これらの薄膜を  $90^\circ$  及び  $180^\circ$  に傾けたところ、オクタデシルアミン溶液で処理した薄膜では水滴は容易に転がり落ちたが、オクチルアミン溶液とドデシルアミン溶液で処理した薄膜では水滴は付着したままであった。次に、オクタデシルアミン溶液で処理したナノロッド薄膜に紫外線を照射すると(図2)、紫外線照射 36 時間まではほとんどの領域で接触角は  $150^\circ$  以上であり超撥水性が維持されたが、37 時間以降では照射時間が長くなるにつれて接触角の値が減少するとともに値のばらつきが大きくなり、120 時間以降では接触角が  $20^\circ$  付近の高い親水性の領域も現れた。

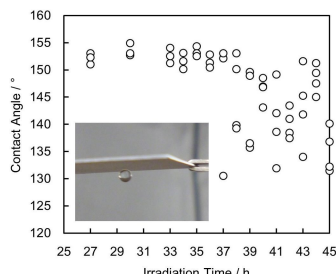


図2 紫外線照射による接触角の経時変化と 34 時間後の水滴写真

また、オクタデシルアミン溶液で処理された薄膜では、紫外線を 36 時間照射すると、薄膜は超撥水性を示すにもかかわらず、薄膜を  $90^\circ$  及び  $180^\circ$  回転しても水滴は薄膜に付着

したままであった。これは、紫外線照射によってオクタデシルアミン吸着層が光触媒分解されてある一定面積のリン酸チタンの表面が露出したことにより薄膜に水滴に対する付着力が発現したと考えられる。以上の結果は、接触角や水滴の付着力は、アルキルアミンのアルキル鎖長  $n$  や紫外線照射によっても制御できることを示している。

リン酸チタン薄膜を前駆体として生成した酸化チタン薄膜の濡れ性

リン酸チタン薄膜と 300 及び 600 の熱処理で生成したアナターゼ型酸化チタン薄膜に有機分子を修飾した時の接触角を比較すると、酸化チタン薄膜のほうが接触角が大きくなり、超撥水性が発現した。例えば、600 で得られた酸化チタン薄膜の接触角は、ナノロッド薄膜で  $164^\circ$ 、ナノプレート薄膜で  $155^\circ$ 、ナノシート薄膜で  $161^\circ$ 、マイクロフラワー薄膜で  $154^\circ$ 、ナノベルト薄膜で  $161^\circ$  であった。ナノロッド薄膜においては、リン酸チタンを酸化チタンに変換する際の  $\text{NaOH}$  処理時にロッド表面に微細な毛羽立ち構造が生成し、酸化チタンでもその構造が保たれていた。ロッド間の凹凸構造とロッド表面での毛羽立ち構造に由来する凹凸構造とが同時に存在するため非常に大きな接触角を示したと考えられる。また、ナノロッド薄膜が一番低い転落角 ( $4^\circ$ ) を示し、ナノシート及びマイクロフラワー薄膜も  $6\sim 7^\circ$  と低い値を示した。一方、ナノベルト及びナノプレート薄膜については  $10^\circ$  以上の大きな転落角を示した。

#### (5) 酸化チタンナノ/マイクロ階層構造粒子の光触媒特性

代表的な例として、ベルト集合体のリン酸チタン粒子を前駆体として、 $1 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  水溶液処理後、 $\text{HCl}$  水溶液処理し、種々の温度で熱処理して得られた酸化チタン粒子について記す。メチレンブルー濃度の経時変化の測定(図3)において、熱処理温度が低いほど暗所下で著しくメチレンブルー濃度が低下した。これは粒子がメチレンブルーを多く吸着したためと考えられ、吸着量は比表面積が大きいほど多かった。ブラックライトを照射して光触媒能を付与すると、250 及び 300 で熱処理した試料は P25 よりもメチレンブルーの除去が速く、450 で熱処理した試料は P25 と比べて除去に 3 倍以上の時間がかかった。また、酸化チタン粒子は、溶液中

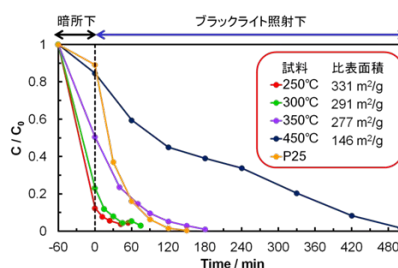


図3 紫外線照射によるメチレンブルーの濃度変化

で負の電荷をもつエオシン Y イオンを吸着しなかった。メチレンブルーは溶液中で正の電荷を有することから、メチレンブルーの吸着は静電的な吸着であることが分かった。ベルト集合体粒子とロッド状粒子と六角プレート状粒子を前駆体とした酸化チタン粒子のメチレンブルー除去能を比較すると、ベルト集合体粒子とロッド状粒子は同程度であり、六角プレート状粒子は除去に長時間を要する傾向が見られた。

#### (6) リチウムイオン及びナトリウムイオン電池特性

酸化チタンナノ/マイクロ階層構造粒子のリチウムイオン電池特性

4 (3) で記した六角プレート、ロッド、ベルト集合体形態のリン酸チタンを前駆体として 1 mol/L NaOH 水溶液処理を経て 300 の熱処理で生成したアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  粒子の 1 サイクル目の充電容量はそれぞれ 255、270、258 mAh/g であり、どの試料も大きな不可逆容量が存在した。熱処理温度が高くなると充電容量は低下する傾向が見られた。一方、六角プレート、ロッド、ベルト集合体形態のリン酸チタンを前駆体として生成した  $\text{TiO}_2(\text{B})$  粒子の 1 サイクル目の充電容量は、それぞれ 216、258、208 mAh/g であり、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  粒子より容量は低い但し不可逆容量は小さかった。形態で比較すると、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  粒子と  $\text{TiO}_2(\text{B})$  粒子両方でロッド状形態が大きな容量を示した。さらに、電流密度 1665 mA/g でロッド状形態のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  粒子と  $\text{TiO}_2(\text{B})$  粒子の充電容量は、それぞれ 199、187 mAh/g の高容量を示し、優れたレート特性も示した。また、サイクル特性も良好であった。これらの電池特性は市販の酸化チタン粒子よりも優れていた。

酸化チタンナノ/マイクロ階層構造粒子のナトリウムイオン電池特性

六角プレート、ロッド、ベルト集合体形態のリン酸チタンを前駆体とし、1 mol/L NaOH 水溶液処理を行い、300 の熱処理を経て得られたアナターゼ型酸化チタン粒子の 1 サイクル目の可逆容量は、それぞれ、237、215、203 mAh/g であり、容量の  $\mu\text{m}$  サイズでの形態依存性が観測された。容量が最も大きい六角プレート形態のアナターゼ型酸化チタン粒子の合成時の NaOH 水溶液の濃度を 1 mol/L から 4 mol/L に変えてアナターゼ型酸化チタン粒子を合成して電池測定を行うと、1 サイクル目の可逆容量は 279 mAh/g (図 4) とさらに高容量を示した。1 mol/L NaOH 水溶液処理を経るとナノシートで、4 mol/L NaOH 水溶液処理を経るとナノファイバーで六角プレート状のアナターゼ型酸化チタン粒子が構成されており、容量はナノ形態にも依存していることがわかった。容量やレート特性は市販のアナターゼ型酸化チタンより優れていた。以上の結果より、 $\mu\text{m}$  及び nm のサイズで形態を制御することにより、ナトリウムイオン電池の特性を向上できることがわかった。

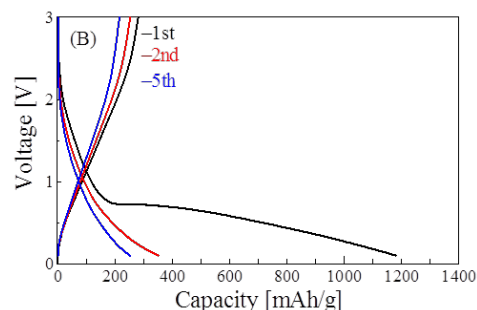


図 4 六角プレート形態のリン酸チタン粒子を前駆体として 4 mol/L NaOH 水溶液処理を経て得られたアナターゼ型酸化チタン粒子の充放電曲線

ロッド状酸化チタン階層構造体薄膜 / 金属 Ti 複合体のリチウムイオン電池特性

ロッド状のリン酸チタンを前駆体とした酸化チタン粒子が優れたリチウムイオン電池特性を示したため、金属チタン上に形成したリン酸チタンロッド薄膜を酸化チタンロッドナノ/マイクロ階層構造体に変換し、これを電極 (1cm x 1cm) として、リチウムイオン電池特性を調べた (図 5)。電極上に存在する酸化チタンの正確な量を現時点では決められないために、横軸は mAh としているが、サイクル特性やレート特性は良好であり、導電材やバインダーを使わずとも電池として作動することが確認された。

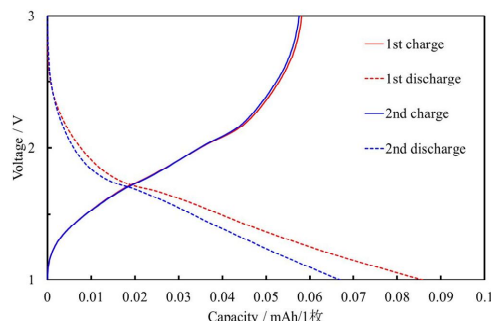


図 5 ロッド状酸化チタン階層構造体薄膜 / 金属 Ti 複合体の Li イオン電池充放電特性

リン酸チタンナノ粒子のリチウムイオン電池特性

充電密度が電流密度 20 mA/g の時、初期可逆容量は六角プレート粒子が 103 mAh/g、葉状粒子が 82 mAh/g、ナノ短冊状粒子が 54 mAh/g、ナノベルト状粒子が 56 mAh/g、ファイバー状粒子が 98 mAh/g であった。可逆容量は六角板状粒子が一番高く、理論容量が一番近いが、サイクル特性は良くなかった。それに対して、ファイバー状粒子は比較的逆容量が高く、サイクル特性も良かった。

#### (7) イオン交換特性及び抗菌性の評価

リン酸チタンナノベルト薄膜のイオン交換処理において、NaCl と  $\text{AgNO}_3$  の水溶液を用いた時にはリン酸チタンナノベルト中に Na や Ag をほとんど担持できなかったが、

Na(CH<sub>3</sub>COO)とAg(CH<sub>3</sub>COO)の水溶液を用いると、それぞれ、モル比 Na/P=0.31 とモル比 Ag/P=0.83 で Na と Ag を含む化合物を合成できた。これは、Na(CH<sub>3</sub>COO)とAg(CH<sub>3</sub>COO)の水溶液の pH が高いことや共存陰イオンである CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>の影響であると考えられる。Ag を担持したリン酸チタンナノベルト薄膜は抗菌活性値 7.4 という非常に高い抗菌性を示したが、疑似体液を用いたアパタイト形成能の評価ではアパタイトの形成は認められなかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

M. Yada, Y. Inoue, A. Sakamoto, T. Torikai, T. Watari, Synthesis and Controllable Wettability of Micro- and Nanostructured Titanium Phosphate Thin Films Formed on Titanium Plates, ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6, 7695-7704. DOI 10.1021/am500974v. (査読有)

〔学会発表〕(計 13 件)

藤木祐太、鳥飼紀雄、渡孝則、矢田光徳、リン酸チタンナノ粒子の形態制御とリチウムイオン電池への応用、第 53 回化学関連支部合同九州大会、2016 年 7 月、北九州国際会議場(北九州市)。

前田みさき、鳥飼紀雄、渡孝則、矢田光徳、チタンメッシュ表面上でのリン酸チタン薄膜の合成、第 53 回化学関連支部合同九州大会、2016 年 7 月、北九州国際会議場(北九州市)。

三浦高史、鳥飼紀雄、渡孝則、野口英行、矢田光徳、ナノ・マイクロ形態が制御された酸化チタン粒子のナトリウムイオン電池特性、日本セラミックス協会 2016 年年会、2016 年 3 月、早稲田大学(東京都)。

今村慎太郎、坂本綾子、花川結妃、鳥飼紀雄、渡孝則、矢田光徳、リン酸チタンナノ構造体薄膜を前駆体とした酸化チタンナノ構造体薄膜の合成、日本セラミックス協会 2016 年年会、2016 年 3 月、早稲田大学(東京都)。

矢田光徳、セラミックス粒子・薄膜の形態制御と機能化、佐賀大学 AP 研究会ポスター発表会、2016 年 1 月、佐賀県窯業技術センター(佐賀県西松浦郡)。

三浦高史、鳥飼紀雄、渡孝則、野口英行、矢田光徳、リン酸チタンナノ粒子を前駆体とした多孔質酸化チタンナノ粒子の合成と Li イオン電池特性、日本セラミックス協会九州支部合同研究発表会、2015 年 11 月、アバンセ(佐賀市)。

木村友佳理、三浦高史、鳥飼紀雄、渡孝則、野口英行、矢田光徳、リン酸チタンを前駆体とした酸化チタンの合成とリチウムイオン電池特性、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、2015 年 9 月、富山大学(富山市)。

末安紘樹、綾部達哉、鳥飼紀雄、渡孝則、

矢田光徳、PTA 溶液とリン酸を原料としたリン酸チタンナノ粒子の簡易合成、日本セラミックス協会 2015 年年会、2015 年 3 月、岡山大学(岡山市)。

木村友佳理、角田空子、古谷泰幸、野口英行、井上侑子、鳥飼紀雄、渡孝則、矢田光徳、リン酸チタンを前駆体とした TiO<sub>2</sub>(B)の形態制御と Li 電池特性、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、2014 年 9 月、鹿児島大学(鹿児島市)。

木村友佳理、松下祐也、鳥飼紀雄、渡孝則、矢田光徳、リン酸チタンを前駆体とした酸化チタン階層構造粒子の合成と光触媒特性、第 51 回化学関連支部合同九州大会、2014 年 6 月、北九州国際会議場(北九州市)。

矢田光徳、セラミックス粒子及び薄膜のナノ・マイクロ構造制御と機能化、平成 26 年度日本セラミックス協会九州支部春季特別講演会、2014 年 4 月、ウェル戸畑(北九州市)。

矢田光徳、坂本綾子、鳥飼紀雄、渡孝則、井上侑子、リン酸チタンナノロッド薄膜の合成と濡れ性の制御、日本セラミックス協会 2014 年年会、2014 年 3 月、慶応義塾大学(東京都)。

松下祐也、松田沙野香、鳥飼紀雄、渡孝則、矢田光徳、リン酸チタンナノ・マイクロ粒子を前駆体としたチタン化合物ナノ・マイクロ粒子の合成と応用、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、信州大学(長野市)。

〔図書〕(計 1 件)

M. Yada, Syntheses and applications of titanium compound nanofiber thin films, Recent development of Nanofibers, InTech, in press (2016). (査読有)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢田 光徳 (YADA, Mitsunori)  
佐賀大学・大学院工学系研究科・准教授  
研究者番号: 20274772

(2) 連携研究者

野口 英行 (NOGUCHI, Hideyuki)  
佐賀大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号: 60093978