

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：24506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630348

研究課題名(和文) 機能性無機材料の織布化と革新デバイスへの応用

研究課題名(英文) Development of woven cloth of functional inorganic material and its application to novel device

研究代表者

飯村 健次 (Iimura, Kenji)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30316046

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：無機材料を繊維化することで、新規なデバイスを開発することを目的とし研究を行った。その結果以下の成果を得た。2酸化チタンを繊維化することで不織布とし、電解液とともに導電性ガラスで挟み込むというシンプルな形態の色素増感太陽電池セルの作製に成功した。ゾル-ゲルプロセス由来の表面残存基にリンを導入しイオン交換によりシリカ不織布表面にリン酸銀微粒子を担持させることに成功した。犠牲剤の仕様により可視光下で極めて高い有機物分解効率を得た。ガラス繊維とともに抄紙することで、機械的強度に優れる2酸化チタン含有フィルタを作製し、炭素系PM2.5粒子を捕集、分解しうることを示した。

研究成果の概要(英文)：The objective of this work was the development of novel device via fabrication of fibrous inorganic materials. And the following results have been achieved. By fabrication of fibrous titania and its non-woven cloth, dye sensitized solar cell of simple structure in which non-woven cloth was clipped between conductive glass plate together with electrolyte has been accomplished. By introducing phosphorous group to the unreacted surface functional group due to sol-gel process followed by ion exchange process, silver phosphate fine particle supported on the silica non-woven cloth has been accomplished. With the sacrificial materials such as acetic acid and lactic acid, high degradation performance for organic species was confirmed under visible light irradiation. Fabrication of titania fiber into paper form together with glass fiber to modify the mechanical property, the filter to capture and degrade carbon PM2.5 particle has been accomplished.

研究分野：化学工学、無機材料、界面科学

キーワード：光触媒 無機材料 繊維

1. 研究開始当初の背景

無機材料は、種々の機能を有する反面、脆く加工が困難であるという欠点を有する。本申請課題では、当初この加工困難性を克服すべく、無機材料を細繊維化し、それを紡績することで単繊維の機械的強度が低いという欠点を補い、織布とすることで種々の革新的デバイスを開発し広く応用することを目指したものである。

2. 研究の目的

1) 酸化チタン不織布の太陽電池光電極への応用

太陽光発電はクリーンなエネルギーとして注目されており、低コスト化・高効率化を図るため様々な方式による発電方法が研究されている。特に色素増感型と呼ばれる発電方式においては、現在一般に普及しているシリコン型と比べて発電効率では劣る一方で、大幅な低コスト化が可能であるとされている。色素増感型太陽電池においてより高い発電効率を達成するためには、電極材料である酸化チタンがより多くの色素を吸着し、電気抵抗が少なく、また材料中に光をよく通す事が必要となる。そのための一般的な手法としては酸化チタン多孔質膜を形成する方法が採られているが、これには酸化チタンの粒子をペースト化し、均一に焼き付ける必要があることから、手間が掛かり一定の技術が必要となる。

そこで、光電極材料である酸化チタンの繊維化を行った。薄いシート状の酸化チタン繊維を作製する事で、電気伝導的に優れた構造を得る事が出来、また繊維の隙間によって光透過性が向上すると考えられる。電極材料に大比表面積・高多孔性を付与出来れば多くの色素を吸着する様になり、先ほど述べた三つの条件を十分に満たす可能性があると考えた。繊維化の大きなメリットとして、白金対極上に繊維のシートを載せ、電解質溶液を滴下し、透明電極で挟むだけという非常に簡単なプロセスで電池セル作製が可能となる事が挙げられる。

2) シリカ不織布へのリン酸銀担持と光分解特性

現在、環境汚染は無視できない社会問題である。たとえば、産業廃棄物や生活廃棄物による水源の水質汚濁、SO_x、NO_xによる呼吸器疾患、樹脂材料の焼却によるダイオキシンの発生など、例を挙げればきりが無い。ところがこの環境を浄化するために化石燃料を用いばCO₂の増大を招き、地球温暖化に拍車をかけるため、環境対策に化石燃料を使用できない。つまりこれらの問題を根本的に解決するためには化石燃料を使用せずクリーンエネルギーにより有害物質を酸化分解し、無害化する方法が求められている。光触媒は化

石燃料を使用せずクリーンで無尽蔵なエネルギーである太陽光エネルギーを有効に利用して環境浄化さらにはエネルギー問題の解決に寄与する可能性を秘めた材料である。光触媒の原料として使用されているものに酸化チタンならびに酸化亜鉛が挙げられる。共通する特徴としては、化学的に安定で、且つ安価で地殻に豊富に存在するため、将来性豊かな物質として多種多様な分野での使用が模索され、実用化に向けた研究がなされている。しかしながら、光触媒としての使用を考慮する際、酸化チタン、酸化亜鉛ともにバンドギャップが広くエネルギーの高い紫外光域に存在するため、エネルギーの低い可視光域の光では電子の励起が起こらず光触媒としての機能を発揮しないことである。しかし紫外光は太陽光に3~4%しか含まれていないため、室内灯や太陽光の大部分を占める可視光線に反応する新しい光触媒の開発が期待されている。

近年、リン酸銀が可視光応答性を持つ光触媒であることが独立行政法人物質・材料研究機構(理事長:潮田 資勝)光触媒材料センター(センター長:葉 金花)により報告され注目を集めている。リン酸銀が可視光照射下で極めて高い酸化力を発揮することを、メチレンブルーの分解試験により評価し、420nmでの可視光照射下における量子収率は、約90%と驚異的な値を示すことが報告されている。リン酸銀を用いば紫外線だけでなく可視光も利用することができるため、より効率よく太陽光を利用し、有機物を分解・除去することができる。しかしリン酸銀は高価であり、粒子が大きく比表面積が小さいため、出来るだけ少量で有機物を酸化分解できるようにする必要がある。そのために繊維の表面にリン酸銀を導入することによって、比表面積を増加し、有機物との接触面積を増やすことを試み、光触媒性能を評価した。

3. 研究の方法

1) 酸化チタン不織布の太陽電池光電極への応用

繊維を、ゾルゲル法を利用した前駆体溶液の調製後、エレクトロスプレー法により紡糸する事で作製した。

まず、原料として所定比のTTIP、TEOSをエタノールに溶解し攪拌しておく。この溶液に、HCl、H₂Oのエタノール溶液を徐々に滴下した。KCl飽和水溶液を経由した高湿度の空気流入した環境下で攪拌し、ゲル化直前の時点で繊維を紡糸した。前駆体溶液に導入するTEOSの分量を変える事で、繊維内のSi量を変化させ二つの異なる組成の繊維を作製した。

紡糸した繊維を焼成後、X線回折解析、比表面積、ゼータ電位により評価した。またルテニウム色素液を吸着させ、溶液の吸光度を測定することで、繊維の色素吸着量の評価を行った。

色素増感太陽電池セルは、一般的なサンドウィッチ構造とした。白金対極上に光電極が接地しないようにテフロンスペーサーを両面テープで接着し、焼成後の酸化チタン繊維に色素を吸着させた後に電解質溶液を滴下したものを被せ、透明電極で挟んだ上で両端を入射光を遮らないようにクリップで挟んで固定した。

色素増感太陽電池の効率を評価するため、J-V 測定を行った。光源には 1000mW/m^2 (AM-1.5) のソーラーシミュレーターを用いた。電池セルにフェルトを有効面積 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ にカットしたマスクで覆い測定した。

2) シリカ不織布へのリン酸銀担持と光分解特性

原料に TEOS の 10 量体縮合物であるエチルシリケート 48 (コルコート株式会社製) を用いエチルシリケート 48- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - HCl 系溶液を調製した。調製した溶液を三角フラスコに入れ、還流下で攪拌しながら反応させた。反応を促進するために、 KCl 飽和水溶液を用いて加湿した空気をエアポンプにより 300ml/min の流量で、反応容器に流入させ反応を行った。ゲル化直前の時点 (粘度 $700\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度) で紡糸を行った。紡糸には静電紡糸を用いた。

紡糸した繊維にリン酸基を導入するにあたり、繊維に残存する未反応エトキシ基を利用した。繊維にリン酸基を導入するために、 120°C に加熱したリン酸に繊維を 24 時間浸漬した [以下リン酸改質シリカ繊維とする]。その後、繊維を取り出し、イオン交換水で十分に洗浄し、 60°C の乾燥機の中に 24 時間静置し繊維を乾燥させた。得られた繊維についてフーリエ変換赤外分光光度計 (日本分光株式会社製 FT/IR-619V) を用いて $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ の波数範囲で吸収スペクトルを測定し表面へのリン酸基の導入を確認した。さらに、銀イオンを導入するために硝酸銀水溶液 (1N) 8.0g を蒸留水 30g に溶かした溶液中に 60°C で 48 時間浸漬した [以下リン酸銀担持シリカ繊維とする]。その後、繊維を取り出し、イオン交換水で十分に洗浄し、 60°C の乾燥機の中に 24 時間静置し繊維を乾燥させた。繊維の焼成には電気炉を用い、常温から $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 600°C に達した後 2 時間焼成し、自然放冷した。昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、焼成温度は 600°C とした。得られた繊維について、X 線回折測定を行い結晶構造を分析した。

上記手順で作製したリン酸銀担持シリカ繊維を用い、ローダミン B の分解実験により可視光照射下での光触媒能を評価した。また、犠牲剤を添加しその効果について調べた。

4. 研究成果

1) 酸化チタン不織布の太陽電池光電極への応用

Fig 1 に示す様な繊維シートを得る事が出

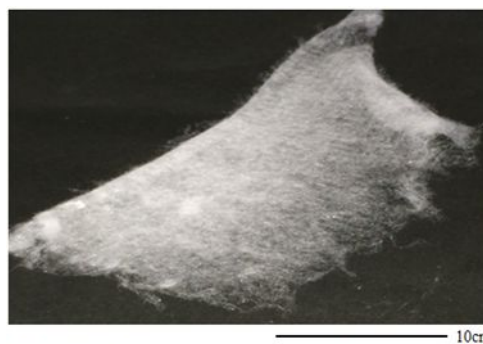


Fig.1 Digital image of Fabricated fiber sheet

来た。得られた繊維を XRD を用いて解析した結果、酸化チタンのアナターゼ型結晶構造を確認した。導入する Si の減少にともなって結晶性が向上している事が確認できた。焼成後の繊維にルテニウム色素 N-719 を吸着させたところ、Si 含量が高い系では、吸着がほとんど見られないのに対し、Si 含量が低い系では、明らかに色素溶液の色が薄くなり、吸着がみられた。用いた各繊維の色素吸着量測定の結果、 $[\text{Si}]/[\text{Ti}]=0.167$ の繊維では $0.31\mu\text{g/g}$ であった色素吸着量が、 $[\text{Si}]/[\text{Ti}]=0.017$ の繊維では $1.01\mu\text{g/g}$ と 3 倍に向上したことが明らかとなった。一方で比表面積の測定結果は、 $[\text{Si}]/[\text{Ti}]=0.167$ 系では $65\text{m}^2/\text{g}$ であったのに対して、 $[\text{Si}]/[\text{Ti}]=0.017$ 系では $39.2\text{m}^2/\text{g}$ であった。

導入する Si 量の減少につれ、比表面積は低下したが色素吸着量は増加するという一見相反する結果となった。この原因は表面電位にあると考えられる。Si 元素の導入により繊維表面は負に帯電する性質があり、 $[\text{Si}]/[\text{Ti}]=0.167$ の繊維では、ゼータ電位が -14.8mV であった。このため比表面積は大きいにもかかわらず、負に帯電したルテニウム色素が吸着しにくいものと考えられる。一方、繊維中に含まれる Ti に対して Si の割合を極力抑えた $[\text{Si}]/[\text{Ti}]=0.017$ 系では、表面電位が $+12.0\text{mV}$ となり、ルテニウム色素が吸着されやすくなったと考えられる。

今回作製した電池セルの発電効率は最大で 0.47% であり、繊維内に導入する Si 量を減少させる事によって色素吸着量が増し、短絡電流密度が増加する結果となった。Si 比が高い系において、特に解放電圧が特に低く、太陽電池としてほとんど機能しないことが明らかとなったが、詳しいメカニズムはさらなる詳細な検討を要する。得られた発電効率は 0.47% とまだまだ低く実用的な効率ではない。しかしながら、不織布状の電極物質を電極間に挟み込むだけという極めて簡易な構造、手順により太陽電池セルを作製できるという点は、大きな利点であり、他に類を見ない成果であるといえる。

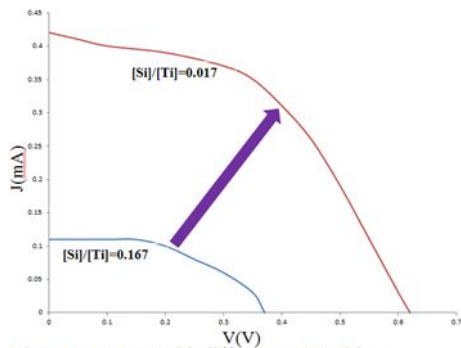


Fig.2 J-V curves with different compositions

結果として、光電極材料のために酸化チタンを繊維化し、簡易な構造の色素増感太陽電池セルを作製することに成功した。繊維中に含まれる Si 量が少ない方が繊維化自体は困難となるものの色素の吸着量が増加し、発電効率が向上することが明らかとなった。

2) シリカ不織布へのリン酸銀担持と光分解特性

リン酸に浸漬する前後での FT-IR のグラフを Fig.3 に示す。繊維のエトキシ基とリン酸基が置換していれば、リン酸への浸漬前後で 1600cm^{-1} 付近のメチル基のピーク強度が下がり、 $1000, 900, 600\text{cm}^{-1}$ 付近のリン酸基のピーク強度が増加することが予想できる。しかし、 600cm^{-1} においてリン酸基のピークの出現が確認できたものの、メチル基のピーク強度の減少は見られなかった。そのため繊維へのリン酸基の導入に成功したという確証は得られなかった。

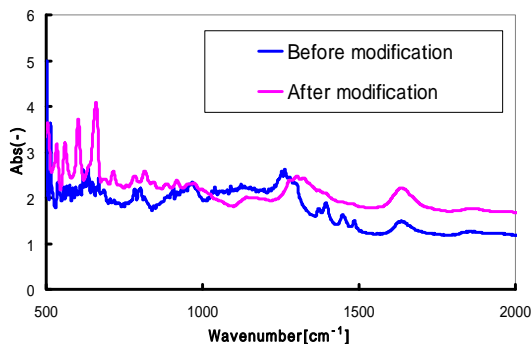


Fig.3 FT-IR spectrum for before and after modification by H_3PO_4

焼成後のリン酸銀担持の XRD パターンを Fig.4 に示す。 $29^\circ, 33^\circ, 36^\circ$ にピークみられ、これはリン酸銀のデータベースピーク位置と一致する。従って、リン酸銀の担持に成功したと考えられる。

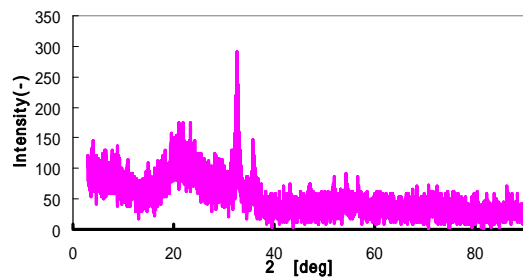


Fig.4 XRD pattern of Silica fiber supported Ag_2PO_4

青色 LED 光照射下で市販のリン酸銀ならびにリン酸銀担持シリカ繊維を用いてローダミン B の分解実験を行なった際のローダミン B 溶液の紫外-可視吸収スペクトルの経時変化を Fig.5,6 に示す。図より、 553nm での吸光度は、照射時間が経つにつれ、いずれの系においても次第に減少しており、色素が分解されていることを確認した。従って、可視光応答性光触媒繊維の開発に成功したと結論付けられる。

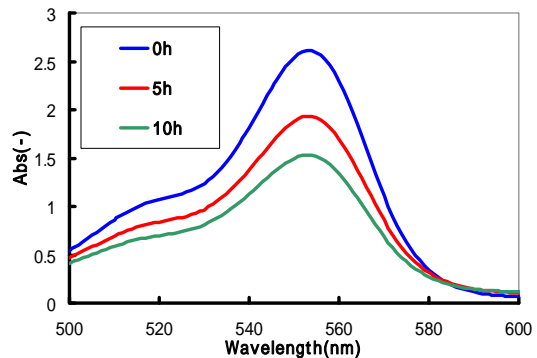


Fig.5 Variation of absorbance of Rhodamine B aqueous solution during irradiation of visible blue light with commercially available Ag_3PO_4

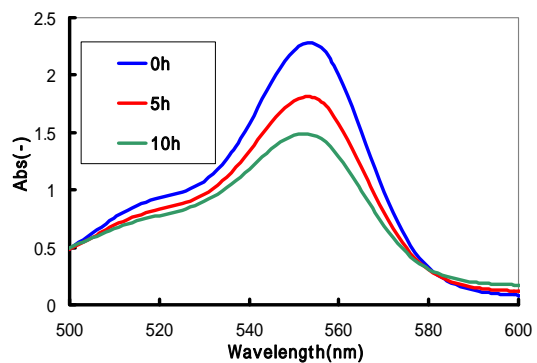


Fig.6 Variation of absorbance of Rhodamine B aqueous solution during irradiation of visible blue light with Silica fiber supported Ag_2PO_4

紫外-可視分光光度計により測定した吸収スペクトルの $\lambda=553\text{nm}$ における吸光度から予め作成した検量線により算出した濃度を用い、2次反応を仮定して以下の式により色素分解速度を求めた。

$$-dC/dt = kC^2$$

$$1/C - 1/C_0 = kt \quad (1)$$

C_0 : 試料添加前のローダミン B 溶液の濃度
 C : 試料添加後のローダミン B 溶液の濃度
 k : 反応速度定数(1/h)
 t : 時間(h)

結果を Fig.7 に示す。近似直線の傾きから速度定数を求め、市販のリン酸銀とリン酸銀担持シリカ繊維の速度定数を比較した結果、市販のリン酸銀では $2.72 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ である一方、リン酸銀担持シリカ繊維では $2.32 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ となりほぼ同等の性能を有するが、若干劣るといった結果となった。

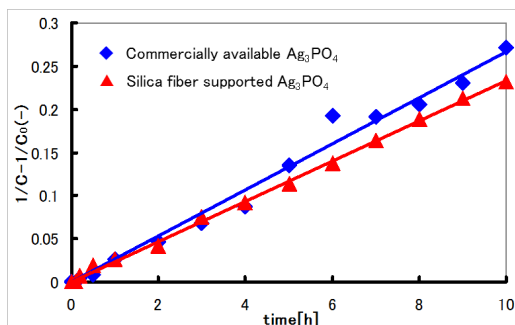


Fig.7 Second order reaction kinetic analysis for commercially available Ag_3PO_4 and obtained fiber

また市販のリン酸銀を用い犠牲剤の添加を調べた。各犠牲剤使用時の分解速度定数を Table1 に示す。プロピオン酸ならびに酪酸が主鎖の短いカルボン酸よりも効果的であることが確認できた。またリン酸担持シリカゲル繊維と市販のリン酸銀において、プロピオン酸の添加時の分解速度を比較した結果、市販リン酸銀では 0.437 h^{-1} であるのに対し、リン酸銀担持では $8.46 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ となった。市販のリン酸銀はプロピオン酸を添加することにより分解速度が犠牲剤を添加しない場合と比べ約 16 倍速くなったのに対し、リン酸銀担持シリカ繊維においては約 4 倍にとどまることが分かった。結論として、リン酸銀担持シリカ繊維にも犠牲剤が有効であることがわかったが、市販のリン酸銀ほどの促進効果は得られないということが確認できた。しかしながら、比較の基準として、市販のリン酸銀と当重量のリン酸銀担持シリカ繊維を用い実験を行っており、リン酸銀担持シリカ繊維の中に含まれるリン酸銀は極めて少量であると考えられる。現時点では、定量に至っておらず正確な比較はできないものの、単位質量あたりのリン酸銀の分解効率は大粒の市販のリン酸銀を大きく上回るものと考えられる。

Table1 Rate constant with several sacrificial reagent

Sacrificial reagent	Control	Formic acid	Acetic acid	Silver nitrate	Propionic acid	Butyric acid
Rate constant (h^{-1})	2.34×10^{-2}	0.1312	0.1387	0.1495	0.4369	0.504

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)

飯村健次, 春尾深月, 佐藤根大士, 鈴木道隆, “遠心紡糸法によるコア-シェル型繊維の開発”, 粉体工学会誌, 52, 150-155 (2015) 査読あり, DOI: <http://doi.org/10.4164/sptj.52.150>
K. Iimura, T. Oi, T. Kikuchi, H. Satone and M. Suzuki, “Preparation of purely inorganic silica doped titania fibers via electrospinning”, J. Ceramic Soc. of Japan, 122, 349-357 (2014) 査読あり, DOI: <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.122.349>

[学会発表](計6件)

飯村健次, 山本慶, 佐藤根大士, 鈴木道隆, “不定比酸化チタンを用いた色素増感太陽電池セルの作製と性能評価”, 第53回粉体に関する討論会, 高山市民文化会館(岐阜県高山市)(2015.9.28)
Kenji Iimura, Ryosuke Imamura, Takeyuki Kikuchi, Hiroshi Satone, Michitaka Suzuki, “Room Temperature Synthesis of Zinc Oxide”, The 6th Asian Particle Technology Symposium (APT 2015), Seoul, Korea (2015.9.16)
飯村健次, 澤田恵佑, 佐藤根大士, 鈴木道隆, “静電噴霧紡糸による強誘電体の繊維化”, 粉体工学会 2015 年度春期研究発表会, 連合会館(東京都千代田区), (2015.5.19)
Kenji Iimura, Keisuke Sawada, Hiroshi Satone, Michitaka Suzuki, “Preparation of BaTiO₃ fiber via electrospinning”, The 5th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI 2015), 倉敷アートホテル(岡山県倉敷市)(2015.7.8)
飯村健次, 山本慶, 佐藤根大士, 鈴木道隆, “不定比酸化チタンを用いた色素増感太陽電池の開発”, 化学工学会姫路大会, じばさんビル(兵庫県姫路市)(2014.12.9)
 春山寛紀, 飯村健次, 佐藤根大士, 鈴木道隆, “酸化チタン繊維を電極とする色素増感太陽電池の簡易作製”, 化学工学会姫路大会, じばさんビル(兵庫県姫路市)(2014.12.9)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯村健次 (IIMURA KENJI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 30316046