

# 化学反応場制御による 低次元ナノ構造チタニアの創製と高次機能

関野 徹\* 田中俊一郎\*\*

## 1. はじめに

ワイドギャップ酸化半導体である酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は、光触媒特性に代表される特異な光化学的性質を持ち、この性質に基づいた無機材料による人工光合成の可能性が見いだされ一躍脚光を浴びた。以来その多様な機能展開の可能性に基づき物性精査、プロセス開発、機能開拓および応用に関する多くの研究が行われてきた。近年ではナノスケールで発現する優れた特性や量子サイズ効果に着眼した研究も精力的に行われ、光触媒や環境浄化システム、さらには環境保全・高機能性コーティングなどの実用化も果たされている。このユニークな特性を持つ酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )について、春日らは高濃度アルカリ水溶液中 383 K 程度の温度で粉末を処理することで、直径 10 nm 前後のナノサイズのチューブ構造を有するチタニア(酸化チタン( $\text{TiO}_2$ ))ナノチューブ、 $\text{TiO}_2$  Nanotube, TNT)が得られることを初めて報告した<sup>(1)(2)</sup>。本法では溶液内化学反応場によりナノシート前駆体を経て自己組織的に  $\text{TiO}_6$  配位多面体を基本骨格とした結晶性ナノチューブが得られる。即ち特異な低次元構造であるナノチューブ構造を持つワイドギャップ酸化半導体が化学的環境を励起した低温度の反応場により得られることから、その成因や構造、物性といった学術的興味に加え、多機能材料が低コストで製造できることから工学的にも非常に興味深いと言える<sup>(3)</sup>。これまで本著者らは、TNT がチタニア本来の優れた光触媒特性に加え、通常の  $\text{TiO}_2$  に無い優れた分子吸着能を兼備すること<sup>(4)</sup>や、光照射励起寿命が長いこと<sup>(5)</sup>、色素増感型太陽電池(Dye Sensitized Solar Cell, DSSC)電極として優れた特性を示すこと<sup>(6)</sup>などを示しており、これらはいずれもナノ構造-物性相関に基づく機能発現であること<sup>(7)</sup>から、ユニークな低次元ナノ構造と機能を多元的且つ動的に制御することで次世代型の環境浄化システム、エネルギー創成システム、更には生体適合性材料など様々な分野への応用展開

が期待される。

本研究では多様な展開が期待される TNT について、低コスト太陽電池セルとして注目を受けている DSSC、いわゆる Grätzel 型太陽電池<sup>(8)</sup>への応用を視野に、TNT のサイズ制御を行った。DSSC 光電極に一次元ナノ構造を持つチタニアを応用した場合、粒界接触点密度低減による電荷輸送特性の向上、高比表面積に伴う担持色素量の増加などが期待され、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子多孔体電極を用いた場合より高い変換効率を示すこと<sup>(6)</sup>を示している。また、異なる結晶子サイズの  $\text{TiO}_2$  粉末を原料として合成することで直径を 10~23 nm 程度で制御できることや、この材料の DSSC 電極特性などを最近報告した<sup>(9)-(11)</sup>。一方、TNT に多様な金属イオンを固溶することで、導電性や耐熱性<sup>(12)</sup>、分子吸着能の向上<sup>(4)</sup>といった多様な機能改善についても報告している。本稿では TNT の多機能化を目的に化学反応場制御を行い、アスペクト比の異なる TNT 創製とその太陽電池発電特性に与える影響を述べると共に、稀土類元素として Sm を固溶した TNT の合成とその環境調和機能について調べた結果を概説する。

## 2. 溶液化学反応プロセスによる TNT のサイズ制御と物理化学的性質

溶液化学反応法で得られる TNT は自己組織化により形成されることから、反応環境が構造規制因子となり得る。そこで、反応溶媒としてエタノール・水( $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ )混合溶媒を用い、異なるアスペクト比を有する TNT の合成と DSSC 電極適用性を検討した。 $\text{EtOH}$  の体積比で 0, 10, 20 および 50 vol% の混合溶媒を調整し、 $\text{NaOH}$  濃度を 10 M に調整して  $\text{TiO}_2$  粉末(アナターゼ型)を添加し、383 K, 86.4 から 223.2 ks 攪拌・還流した。得られたスラリー状生成物を超純水で繰り返し洗浄、ろ過、希塩酸(0.1 M)中和処理を行い、更に水洗を繰り返し、最後に 343 K で乾燥することで最終生成物である TNT 粉末を得た。

\* 大阪大学教授；産業科学研究所(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1)

\*\* 東北大学教授；多元物質科学研究所

Creation and Multifunction of Low-dimensional Nanostructured Titania via Solution Chemical Reaction Field Control; Tohru Sekino\* and Shun-Ichiro Tanaka\*\* (\*The Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR), Osaka University, Ibaraki. \*\*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai)

Keywords: titania nanotube, solution chemical process, low-dimensional nanostructures, structure-function relations, solar cells, environmental catalysis, structure control

2014年 8月17日受理[doi:10.2320/materia.53.546]

混合溶媒を用いた場合、混合比 50 vol%での生成物はナノ粒子状粉末であったが、エタノール 20 vol%以下ではいずれの条件でもナノチューブ構造を持つ粉末を得た。図1に得られた生成物のSEM組織写真を、表1に物理化学的性質をそれぞれ示す。エタノール混合比が上がるにつれ TNT 長さは減少し、直径は増加する傾向を示した。生成物の長さをSEM画像から、直径をTEM画像から求めてアスペクト比を求めたところ、純水中で合成した通常 TNT は100程度であるのに対し、エタノール10および20 vol%混合溶媒ではそれぞれ64および34程度と大きく減少した。一方比表面積は混合溶媒中で合成した場合にも  $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上と既報の TNT ( $250 \sim 350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )と同程度の高い値が保持された。773 Kで熱処理することでその値は減少し、71から  $103 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 程度となったものの、典型的な光触媒  $\text{TiO}_2$ として知られるナノ粒子(P-25)の値( $\sim 60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )より依然として高い値を維持した。

本研究で用いている溶液化学反応場により形成される TNT の成因として、高濃度アルカリ溶液処理中にアルカリ金属イオン( $\text{Na}^+$ )を含む層状構造を持つチタネート前駆体が生成し、その後の水洗過程において  $\text{Na}^+$  が溶出し、ナノサイズのチタネートシートが形成し、最終的にこれが巻く(Scroll)ことでナノチューブが形成されると考えられている<sup>(4)</sup>。溶媒にエタノールを共存させた場合にその添加量に応じて TNT アスペクト比が低下するのは、この溶液化学反応

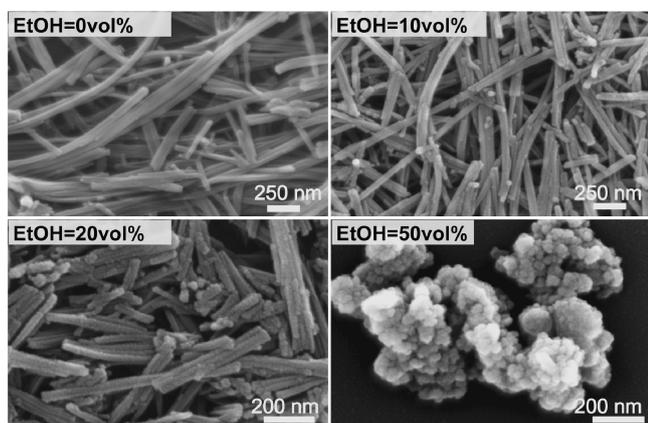


図1 異なるエタノール/水混合溶媒を用いて合成した TNT の走査型電子顕微鏡写真。

表1 異なるエタノール/水混合比の溶媒中で合成した TNT の等電点、アスペクト比および比表面積。

試料	エタノール/水 混合比 (vol : vol)	等電点 (pH)	アスペ クト比	BET 比表面積 ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	
				合成 直後	773 K 熱処理後
TNT	0 : 100	1.89	104	282	103
TNTE10	10 : 90	2.12	64.0	180	71.0
TNTE20	20 : 80	2.29	33.8	310	97.4
TNTE50	50 : 50	3.30	—	278	41.6

過程において、 $\text{TiO}_6$  配位多面体のネットワーク形成が添加エタノール(エトキシ基)によるキレート(配位)効果により成長阻害を受け、中間体として生成するチタニアナノシートサイズが小さくなり、結果として低アスペクト比の TNT が生成したと考えられた。

### 3. サイズ制御 TNT を用いた増感型太陽電池の特性

アスペクト比を制御した TNT 粉末をスラリーとして、透明導電膜(FTO)ガラス基板上にスクリーン印刷法で塗布し、大気中 773 K で焼成することで TNT 光電極 ( $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ , 厚さ約  $15 \mu\text{m}$ ) を作製した。これに増感剤として Ru 錯体色素(N719)を担持し、Pt 薄膜を塗布成膜した FTO ガラス電極を対極とし、ヨウ素系電解質を封入して太陽電池セルを構成した。DSSCセルの発電特性はソーラーシミュレーターを用い  $\text{AM1.5}$  ( $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 条件で J-V 特性測定により評価し、その結果を図2に示した。

得られた TNT のアスペクト比、即ち EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  比に依存して異なる J-V 曲線と発電特性を得た。特にエタノール 20 vol% で合成したアスペクト比約 34 のナノチューブ (TNTE20) を用いた場合、773 K 成膜後の BET 比表面積 ( $97.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) および色素担持量 ( $1.57 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) は純水溶媒で合成した TNT (それぞれ  $103 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  および  $1.46 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) とほぼ同等であるにも関わらず、変換効率  $\eta$  は 6.43% と TNT (5.20%) に比較して大きく改善された。これはアスペクト比が小さくなることで光電極内部での  $\text{TiO}_2$  充填密度が向上しつつ、一方で TNT の一次元構造に由来して高い比表面積を保持しているためであると考えられた。

さらに、混合溶媒で合成した TNT の等電点はエタノール混合比の増加により上昇(表1)したことから、TNT の表面化学状態も変化し、結果として色素吸着密度やその状態が変化することで色素から TNT への電荷注入効率などが向上していることも推察された。そこで TNT 単位表面積あたりの

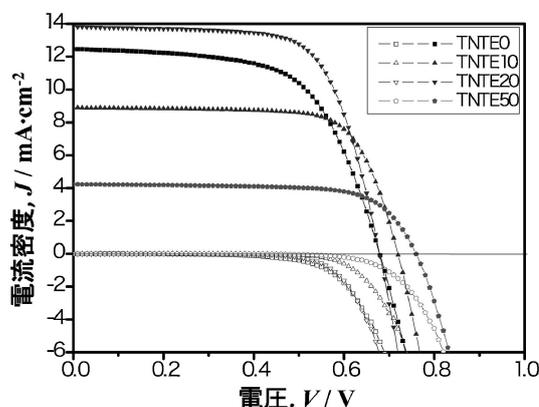


図2 エタノール/水混合溶媒を用いて合成した TNT を用いて得た DSSC の発電特性(J-V 曲線。白抜き記号は暗電流曲線)。

吸着分子数を計算したところ、TNTE0 および TNTE10 では TNT 表面  $1 \text{ nm}^2$  あたりの吸着分子数は約1.7であるのに対し、TNTE20では1.9分子と高い値を示した。このことから本試料の表面状態が色素吸着向上、ひいては電荷注入効率に寄与していると考えられた。以上の結果は溶液化学反応場制御により TNT のサイズや化学的性質を制御できることを示しており、固溶法による TNT においてプロセス由来の欠陥状態変化が色素吸着状態や表面の化学的性質に影響する結果として発電効率が向上する<sup>(11)</sup>との最近の成果も考慮すると、更なる溶液反応場プロセス-低次元異方ナノ構造-物性相関の解明と最適化により変換効率の向上や次世代型太陽電池への展開が可能であると期待された。

#### 4. Sm イオン固溶 TNT の共生型環境浄化機能<sup>(13)(14)</sup>

ナノサイズ  $\text{TiO}_2$  粒子は紫外線 (UV) 照射下では優れた光触媒特性を示し環境中の有機分子などを迅速に分解除去する一方、分子吸着能は極めて小さく、しばしば活性炭やメソポーラスシリカなどの吸着能に優れる物質との複合化が検討されている<sup>(15)</sup>。これに対し、TNT は暗条件下において水溶液中の有機色素などの高い吸着能を兼備し、従来の  $\text{TiO}_2$  光触媒とは大きく異なる機能共生型環境調和材料である。そこで本研究では稀土類 Sm(III) を TNT に固溶し、その物理・化学的および光学的特性を精査した。

元素固溶型 TNT の合成には前出の溶液化学反応場プロセスを用い、 $\text{TiO}_2$  原料と所定量の  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  粉末 (Sm : 0~5 mol%) を同時に 10 M の NaOH 溶液に添加し、前出の合成法にて生成物を得た。いずれもナノチューブ構造を示すと共にその特徴である高い比表面積を示した<sup>(13)</sup>。

この Sm 固溶型 TNT 材料についてメチレンブルー (MB) 色素を用いた退色法にて分子吸着能評価を行ったところ、MB の TNT に対する飽和吸着量は純粋な TNT の値 ( $0.259 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  of  $\text{TiO}_2$ ) に比較して Sm 添加量に依存して向上した (5 mol% Sm-TNT :  $0.74 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  of  $\text{TiO}_2$ )。これらの値は高い吸着機能を持つことで知られるゼオライトと同等ま

たはそれ以上である。TNT そのものが低次元ナノ構造由来の高比表面積と層状類似結晶構造を持つのに加え、3価陽イオン固溶により静電的な吸着活性点が増加することで吸着特性が向上したと解釈された。更に UV 照射により、Sm 固溶体でも良好な MB 除去能が示された (図 3)。一般に固溶体  $\text{TiO}_2$  では固溶元素や生成した欠陥が再結合中心となり触媒特性が低下することがあるが、固溶型 TNT では低次元性に由来して光照射励起子が欠損などで再結合することなく表面に滞在できる<sup>(5)</sup>結果、有機分子を分解するラジカル種も高効率に生成できることで優れた光触媒特性を示すものと解釈でき、低次元ナノ構造材料の優位性が示された。

ところで Sm を含む多くの稀土類元素は *f* 電子エネルギー準位に基づく蛍光発特性を示す。特にホスト結晶が半導体である場合、そのエネルギー準位との間で多様なエネルギー移動が生じることが知られている<sup>(16)</sup>。事実、本 Sm 固溶 TNT はシャープな複数の蛍光発光スペクトル ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$  遷移発光) を示し、非立方結晶場中の  $\text{Sm}^{3+}$  イオンの典型的なスペクトル<sup>(17)</sup>と良く一致し、視認可能な明るい赤色発光が認められた。一方励起スペクトルは非常にブロードで、 $\text{TiO}_2$  結晶の  $E_g$ - $T_{2g}$  バンド間吸収によるものであった。以上より、

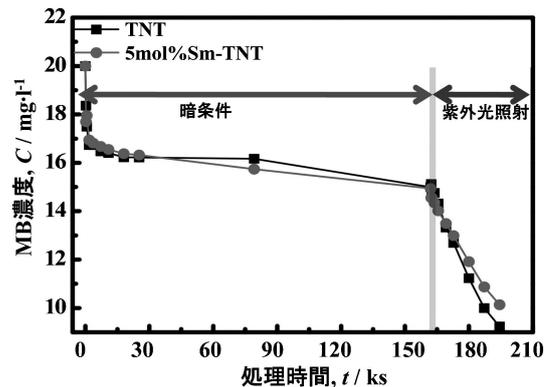


図 3 TNT および 5 mol% Sm 固溶 TNT の暗条件下 (~162 ks) および紫外光照射下 (UV) におけるメチレンブルー濃度の経時変化。

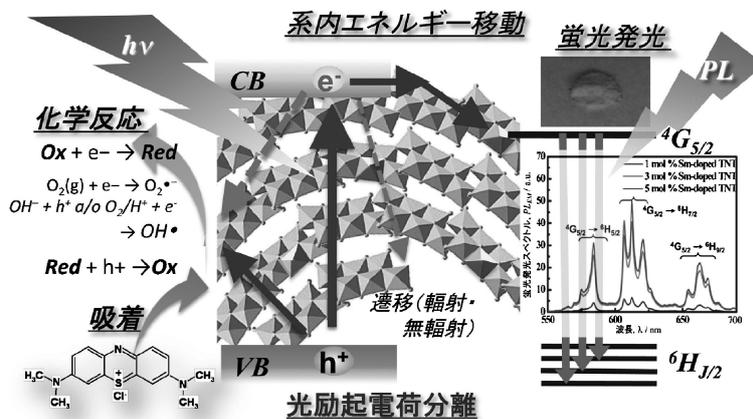


図 4 Sm 固溶 TNT における多様な物理光化学機能の発現模式図。

Sm 固溶 TNT では紫外光照射により TNT 結晶のバンド-バンド励起が生じ、次いで Sm<sup>3+</sup> の *f* 準位へのエネルギー移動と遷移発光を伴うユニークな格子内エネルギー移動が生じていることが明らかとなった。Sm 固溶 TNT は分子吸着能と光触媒機能の共生のみならず蛍光特性も併せ持つこととなり、光励起子(電子正孔対)はある条件では有機物分解など光触媒反応へと寄与し、同時に蛍光発光へも寄与することができる(図 4)。即ち本材料は真の意味で多機能型材料であり、その構造特異性が大きく関与して高次機能が発現する低次元半導体ナノ材料と言える。

## 5. おわりに

チューブ構造というユニークな低次元ナノ構造を持つ酸化物半導体であるチタニアナノチューブ(TNT)に溶液化学反応場制御を適用することで多様なサイズを持つ TNT 材料を得た。太陽電池電極に応用した場合、その構造に依存した発電特性を得た。また、稀土類元素である Sm 固溶 TNT では、吸着光触媒特性などの物理化学機能に加えてユニークなエネルギー移動に伴う明瞭な蛍光発光特性を同時に付与でき、低次元半導体ナノ材料を適切な機能性元素により修飾・制御することで機能チューニングを実現でき、優れた環境調和機能や新規な光機能など高次機能を付与した次世代型ナノ材料の創成が可能であることを示した。一方、低次元酸化物ナノ構造体創製には Ti 金属を用いた陽極酸化(電気化学反応)プロセスを利用できることや<sup>(18)-(20)</sup>、室温条件下で Ti 表面にナノ構造酸化物を均一且つ緻密に合成でき、この表面が優れた生体適合性を示す<sup>(21)(22)</sup> ことなどもこれまで報告している。こうした溶液化学反応場の更なる精密制御・最適化と機能解明を行うことで、高効率エネルギー変換システムや高次環境浄化システム、光電気デバイス、更には高機能生体適合材料システムなど多様な分野へと低次元ナノ構造酸化物を展開できるものと期待される。

本研究は科学研究費補助金(基盤研究 A, 2010年~2013年)および Global Research Laboratory (GRL) プログラム(韓国研究財団; National Research Foundation of Korea (NFR), 2010年~)により行われたものである。

## 文 献

(1) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara: *Langmuir*, **14** (1998), 3160-3163.  
(2) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara: *Adv. Mater.*, **11** (1999), 1307-1311.

(3) 鈴木義和, 関野 徹: *マテリアルインテグレーション*, **18**[1] (2005), 3-10.  
(4) 関野 徹: *セラミックス*, **41** (2006), 267-271.  
(5) T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Sekino and T. Majima: *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006), 14055-14059.  
(6) Y. Ohsaki, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, T. Okamoto, T. Sekino, K. Niihara and S. Yanagida: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** (2005), 4157-4163.  
(7) 関野 徹: *チタニアナノチューブの合成と機能化, 有機・無機・金属ナノチューブ*, 清水敏美・木島剛編, フロンティア出版, (2008), 97-105.  
(8) B. O'Regan and M. Grätzel: *Nature*, **353** (1991), 737-740.  
(9) J.-Y. Kim, T. Sekino, D. J. Park and S.-I. Tanaka: *J. Nanopart. Res.*, **13** (2011), 2319-2327.  
(10) J.-Y. Kim, T. Sekino and S.-I. Tanaka: *J. Mater. Sci.*, **46** (2011), 1749-1757.  
(11) J.-Y. Kim, T. Sekino and S.-I. Tanaka: *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, **8** (2011), 1353-1362.  
(12) T. Sekino, T. Okamoto, T. Kasuga, T. Kusunose, T. Nakayama and K. Niihara: *Key Eng. Mater.*, **317-318** (2006), 251-255.  
(13) D. J. Park, T. Sekino, S. Tsukuda and S.-I. Tanaka: *Res. Chem. Intermed.*, **39** (2013), 1581-1591.  
(14) D. J. Park, T. Sekino, S. Tsukuda, A. Hayashi, T. Kusunose and S.-I. Tanaka: *J. Solid State Chem.*, **184** (2011), 2695-2700.  
(15) H. Uchida, S. Itoh and H. Yoneyama: *Chem. Lett.*, **22** (1993), 1995-1998.  
(16) K. L. Frindell, M. H. Bartl, M. Robinson and G. C. Bazan: *J. Solid State Chem.*, **172** (2003), 81-88.  
(17) B. Sharma, J. Vipin Prasad, S. B. Rai and D. K. Rai: *Solid State Commun.*, **93** (1995), 623-628.  
(18) N. Fahim and T. Sekino: *Chem. Mater.*, **21** (2009), 1967-1979.  
(19) N. F. Fahim, T. Sekino, M. F. Morkes and T. Kusunose: *J. Nanosci. Nanotech.*, **9** (2009), 1803-1818.  
(20) N. F. Fahim and T. Sekino: *J. Nanopart. Res.*, **13** (2011), 6409-6418.  
(21) H. Nishida, H. Egusa, T. Sekino, Y. Taguchi, S. Komasa, K. Kusumoto, M. Tanaka and K. Yamamoto: *J. Jpn. Assoc. Oral Reabili.*, **24** (2011), 52-57.  
(22) H. Xing, S. Komasa, Y. Taguchi, T. Sekino and J. Okazaki: *Int. J. Nanomed.*, **9** (2014), 1741-1755.

★★

関野 徹  
1990年3月 東北大学大学院工学研究科博士前期課程修了  
1990年4月 大阪大学産業科学研究所助手  
1999年4月 同 助教授(2007年4月より准教授)  
2007年11月 東北大学多元物質科学研究所准教授  
2014年4月 現職  
専門分野: ナノ材料科学, セラミックス材料科学, 複合材料科学  
◎ナノ構造設計制御による多機能型材料の創製と構造・機構評価および解明を中心とした研究に従事。

★★



関野 徹



田中俊一郎