



酸化物ナノ材料の多様な構造制御による 光物理化学機能の創発

Creation of Photo-physical-chemical Functions of Nanostructured Materials via Various Structure Tuning

関野 徹

大阪大学産業科学研究所 教授

Tohru SEKINO

Professor, SANKEN, Osaka University, JAPAN

抄 録

酸化物半導体材料は、そのサイズや形状効果が重畳することで優れた特性や新機能が発現する。本研究ではナノスケールのサイズを持つと同時に、ナノチューブやナノシート構造などの低次元構造を付与することで優れた物理化学的・光化学的機能を発現させた酸化チタン（チタニア）ナノ粉末について、更なる光触媒特性の向上や機能付与を目的とした構造チューニングを行った。具体的には、溶液化学的プロセスにより得られるチタニアナノチューブ（TNT）への異種材料（ナノカーボンおよび導電性ポリアニリンポリマー）のナノ複合化における特異なナノ複合構造とその光触媒特性やセンシング特性について述べる。さらに、簡便な化学処理による低次元ナノ構造チタニアの表面化学構造制御による可視光応答性付与について、プロセスと構造、物性および光化学（光触媒）機能の向上など、環境・エネルギー分野や更には次世代型バイオメディカル分野などへの応用展開を指向した最近の研究成果について示す。

ABSTRACT

Oxide semiconductor materials exhibit excellent properties and new functions due to the synergy of their size and shape. In this study, various structural tunings of titanium oxide (titania) nanopowders, which have low-dimensional nanometer-scale structures such as nanotube structures and, hence, exhibit excellent physicochemical and photochemical functions, were performed to further improve their photocatalytic properties and to add advanced functions. Specifically, we describe the unique nanocomposite structures and their photocatalytic and sensing properties of TNT-based nanocomposites with different materials (nanocarbons and conductive polyaniline polymers) obtained by solution chemical processes. Furthermore, recent research results on the control of the surface chemical structure of low-dimensional nanostructured titania by a simple chemical treatment to add visible light responsivity, including process and structure, physical properties, and improvement of photochemical (photocatalytic) functions, will be presented, aiming at applications in the environmental and energy fields, and even in next-generation biomedical fields.

1 はじめに

ワイドバンドギャップを持つ酸化物半導体の一つである酸化チタン (TiO_2) は、光励起に伴う電荷分離とそれに付随する様々な反応を起こすなどの優れた光化学的性質を持つ。この光触媒特性に基づく人工光合成の可能性が見いだされてから (Fujishima A. and Honda K., 1972)、物性の精査やプロセス開発、機能開拓および応用など実に広範囲で研究が行われ、実用化されている。特に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、光触媒を基礎とした環境保全システムや高機能性コーティングなどの実用化も果たされている。このような多彩な特性を持つ酸化チタン (TiO_2) について、高濃度アルカリ水溶液中 110°C 程度の温和な条件下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 (TiO_2) ナノチューブ, Tiitania Nanotube, 以下 TNT) が春日らにより初めて合成された (Kasuga T. et al., 1998, 1999)。この粉末処理プロセスでは、水溶液内化学反応によりチタニア系ナノシート前駆体を経て自己組織的に結晶性を持つナノチューブ構造の粉末が得られる。すなわち特異な低次元ナノチューブ構造を持つワイドバンドギャップ酸化物半導体が、化学的反應環境の制御により得られる。従ってその構造・形態がもたらす物性や特性、ユニークな低次元ナノ構造の形成機構といった材料学的興味に加え、簡便な低温プロセスによりナノ材料が製造できることから工学的にも非常に興味深い (Sekino T., 2006)。

これまで筆者らは、TNT がチタニア本来の優れた光触媒特性に加え、通常の TiO_2 にはない高い吸着能を兼備すること (Sekino T., 2008; Goto T. et al., 2018, 2022) や、光照射励起子の寿命がナノ粒子系に比較して長いこと (Tachikawa T. et al., 2006)、色素増感型太陽電池電極として優れた特性を示すこと (Ohsaki Y. et al., 2005; Kim J.Y. et al., 2011) などを示した。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 (Sekino T., 2006, 2008) ことから、ユニークな低次元ナノ構造と機能を多元的かつ能動的にチューニングすることで、優れた環境浄化システムやエネルギー創成システム、更には光触媒機能を活用した生体適合性材料など、様々な分野への応用展開が可能と考える。

ところで TiO_2 は一般的に紫外光のみに光吸収特性 (応答性) を示す光触媒材料である。我々の生活環境では紫外から赤外光まで幅広い波長領域の光が存在しており、このため、紫外光以外を励起光源とした光化学反応性を持つ可視光応答型光触媒が望まれている。さらに、光触媒特性だけでなく多様な機能を最大化させて真に実用材料として活用するためには、特性向上や新機能付与・多機能化が求められる。そこで、著者らは特異な低次元ナノ構造チタニアに多様な構造チューニングを行うことで、光化学特性の向上や物理化学特性に基づく機能開拓を目的とした研究を行ってきた (図 1)。こうしたチューニングには、結晶構造レベルでの制御 (固溶制御) や、金属やナノカーボン、高分子などの異種物質とのナノ複合化などが適用可能である。一方、近年著者らは、TNT の結晶・表面の化学構造を簡単な方法で制御することで、容易に可視光応答性 TNT が得られることを示した (Komatsu O. et al., 2014; Park H. et al., 2020c)。これは、前述の従来型の固溶制御による結晶構造制御やナノ複合化とは全く異なる方法論であるといえる。

本稿では、多様な展開が期待される TNT について、光化学的・物理化学的機能の顕在化や、可視光応答性付与による応答波長領域の拡大と更なる光触媒特性の向上を目的とした最近の研究について、TNT と異種物質との低次元ナノ複合化例としてナノカーボン (カーボンナノチューブ: CNT やグラフェン: GO) や導電性高分子であるポリアニリン (PANI) との複合化およびその機能について、また、化学処理やプロセス開拓により結晶中に官能基 (ペルオキシ基) を導入した可視光応答型 TNT についての研究成果を示す。

2 低次元ナノ複合化によるナノ構造チタニアへの機能付与

2.1 ナノ構造カーボンとのナノスケール複合化およびその機能

本研究で対象としている TNT は TiO_2 と同様に一般的に高い電気抵抗性を持つ。本研究では、導電性を持ち、多様な形態と機能を持つ機能性低次元ナノ材料であるカーボンナノチューブ (CNT) やグラフェン (GO) とナノスケールで複合化させることで、

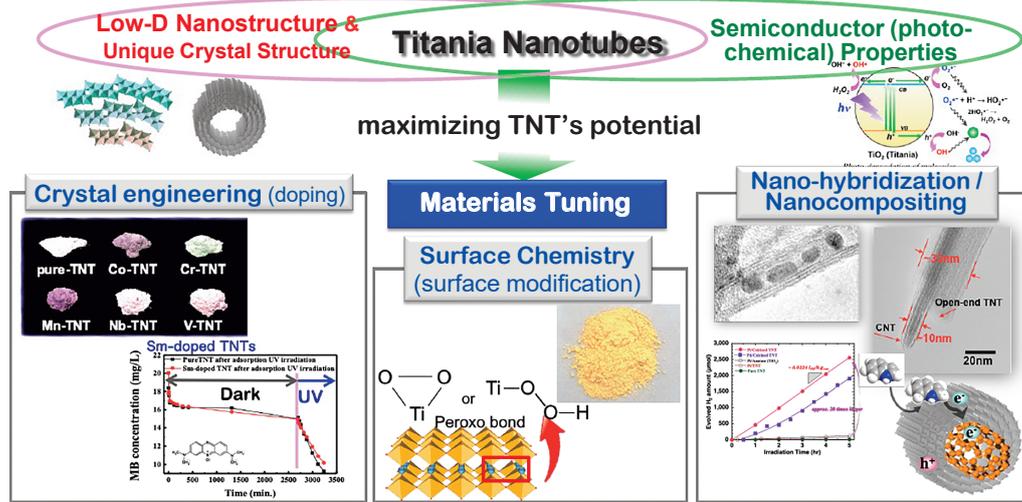


図1 本研究開発におけるナノチューブ酸化半導体の特徴とその構造チューニング手法

Fig. 1 Strategic schematic drawing for structure tunings of low-dimensional nanostructured oxide nanotubes.

半導体特有の TNT の物理化学的・光化学的機能と導電機能を低次元ナノ複合構造で共生させた (Eom S.H. et al., 2019)。

複合材料合成は、既報の TNT 合成に用いられる溶液化学プロセス (Kasuga T. et al., 1998, 1999) を用い、この合成反応過程でナノカーボン材料を共存させることで得た。本研究ではナノカーボンとして多層カーボンナノチューブ (CNT) (O.D. 10–20 nm, Sigma Aldrich) および改良ハーマス法でグラファイトを剥離させて得た酸化グラフェン (GO) を用いた。これらナノカーボン粉末と、TNT 原料として選定した TiO₂ 粉末 (P25, Degussa) を、カーボン/TiO₂ 質量比で 1/100 から 10/100 の割合となるよう所定量秤量し、10 M の NaOH 水溶液中に分散して 115°C, 24 h 大気開放下で攪拌還流処理を行った。得られたスラリー状反応物について、超純水の洗浄および吸引ろ過を、溶液の電気伝導度が 5 μS/cm 以下となるまで繰り返し行い、最後に凍結乾燥を行うことで TNT, CNT/TNT および GO/TNT 複合材料粉末を得た。

合成反応後には CNT および GO いずれも溶解や分解を起こすことなくナノ構造カーボンを保って TNT との複合構造が得られた。これらの構造を図 2 に示す。GO/TNT ではシート状構造体が生成し、表面には繊維状の TNT が被覆した厚みがナノサイズである大面積のシート構造を持つものが得られた。一方、CNT/TNT 材料は、図 2(b) に示すとおり、CNT の周囲に TNT が巻き付いた特異的な“コアシェル

型”ナノチューブであることが明らかとなった。等軸状 (球状) ナノ粒子のコアシェル構造は多様な材料系において合成されているが、本研究ではナノチューブ分散系において自発的に“一次元構造”の導電体コア (CNT) – 酸化半導体シェル (TNT) のヘテロ構造が得られており、構造的にもまた物性的にも特異なものである。

このユニークな複合構造を持つ材料の、水系における有機分子 (色素) 除去能をメチレンブルー (MB) 色素退色法により評価した結果を図 3 に示す。TNT で報告されているのと同様 (Sekino T. et al., 2006), 暗所下において CNT/TNT でも高い MB 色素吸着 (除去) 特性を示し、さらに紫外光照射下では光触媒特性が十分に発揮され、MB 色素が極めて迅速に除去された。この除去特性は吸着能をほとんど持たない通常の酸化チタンナノ粒子触媒 (図 3) に比較して極めて有利な特性である。

さらに、粉末材料の電気抵抗率を測定した結果、いずれも低次元ナノ複合構造を反映し、TiO₂ や TNT に比較して低い電気抵抗値を示した。このように低次元ナノ構造を持つ導電体と半導体がナノレベルで複合化されたことにより、高い比表面積と分子やガスへのアクセシビリティ、さらには表面物理化学機能の顕在化が期待できる。そこで、無機ガスの検出機能を CO ガスを用いて評価したところ、GO/TNT 材料は ppm レベルの低濃度でも室温にて CO ガス検知が可能であることが示された (図 4)。これは、ナ

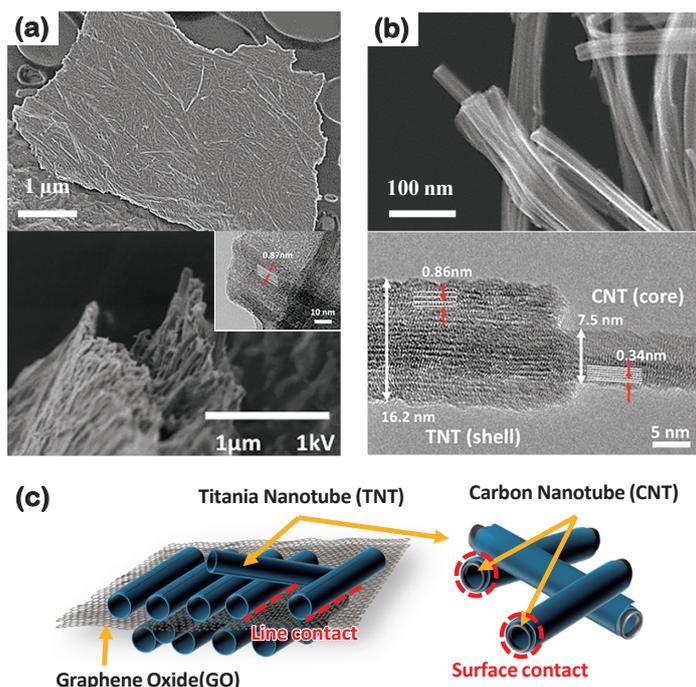


図2 GO/TNT (a), CNT/TNT (b) の走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡写真, および GO/TNT と CNT/TNT ナノ複合材料の構造模式図 (c)。

Fig. 2 Microstructures of GO/TNT (a) and CNT/TNT (b) nanocomposites, and their schematic drawing of low-dimensional nanocomposite structures (c).

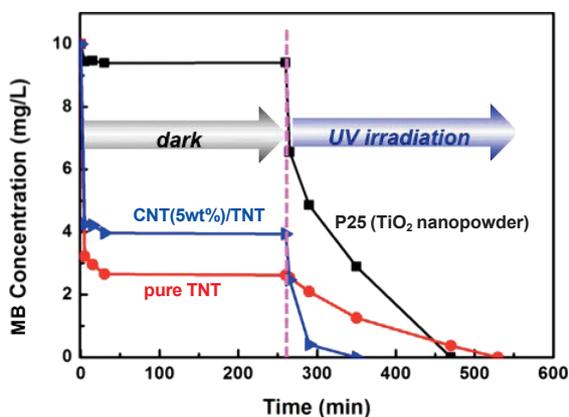


図3 酸化チタンナノ粒子粉末 (P25), 純粋な TNT および CNT/TNT ナノ複合材料の暗所下 (4.5 h) および紫外光照射下 (Xe ランプ) におけるメチレンブルー濃度の変化 (退色試験結果)。

Fig. 3 De-coloration performance of TiO₂ nanoparticle (P25), pure-TNT and core-shell CNT/TNT nanocomposites under the dark (4.5 h) and UV irradiation condition.

ノハイブリッド化により, CO ガス分子が GO/TNT 複合材料におけるシェルである半導体 TNT 表面へ吸着することで生じる電荷が, 短い経路 (ナノス

ケール) で GO へと伝達されて効果的に電荷移動が生じるためであり, 特異なナノ構造と物性の協奏に由来する機能であると考えられた。この結果より, 室温で動作する新規なガスセンシングデバイスへの応用展開のほか, 光照射電荷分離挙動や光触媒機能などに「ナノスケール機能分担」を果たした新規な光化学機能材料としても展開が可能と考えられた。

2.2 光化学反応誘起法による機能性ポリアニリンとの低次元有機-無機ナノハイブリッド構造形成

有機-無機ナノレベルハイブリッド材料では, 本質的に特性の異なる物質が融合させることができ, 様々な機能化が期待できる。本研究では, TNT が持つ光触媒特性を積極的に利用した低次元の有機-無機 (TNT) ナノハイブリッド合成法を提案, 実証した。一般的にポリマー合成には, 重合反応を誘引させるラジカルを形成する開始剤が使われる。導電性の機能性高分子の代表格であるポリアニリン (Polyaniline: PANI) の場合, 重合開始剤としてペルオキシ二硫酸アンモニウム (Ammonium persulfate; APS) が用いられ, これらを用いることで TiO₂/PANI

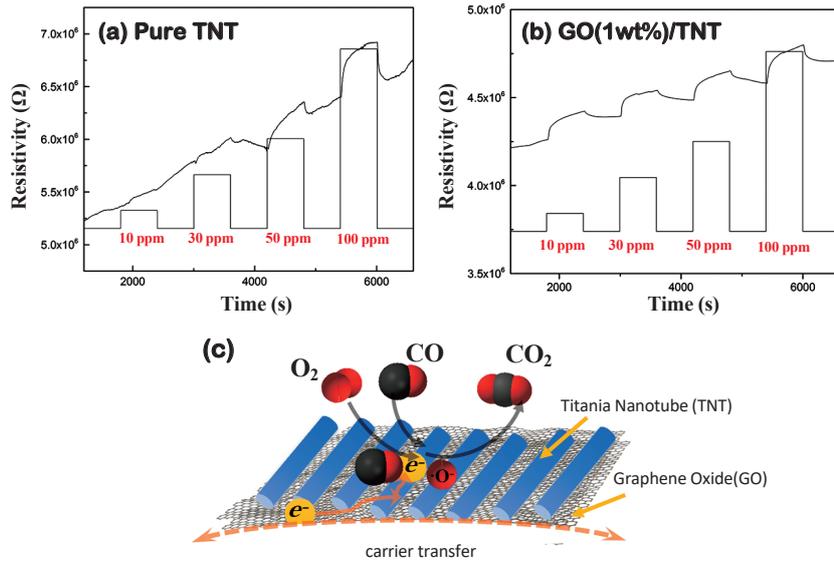


図4 TNT, GO/TNT および CNT/TNT の室温に置ける CO ガスセンシング特性

Fig. 4 Room temperature CO gas sensing properties for pure TNT, CO/TNT and CNT/TNT nanocomposites.

ナノハイブリッドが得られる (Han Y.G. et al., 2008)。これに対し、優れた光触媒特性と有機分子吸着能が共生した TNT 特有の機能を用い、開始剤を一切使わず、光照射に伴い発生するラジカルを開始剤として TNT 表面へ PANI を形成させるプロセスを提案した。

この結果、アニリン (C₆H₅NH₂) モノマー塩酸水溶液に合成した TNT を分散し、紫外光を照射することで、通常の高分子合成に必須の重合開始剤等を一切必要とせず、導電性や半導性など多様な機能を示すポリアニリン (PANI) を合成し、TNT との有機-無機低次元ナノハイブリッド複合化を“ワンポット”プロセスで in-situ に創製することに世界で初めて成功した。

通常酸化チタンナノ粉末 (P25) を用いた場合、生成物は薄茶色を呈しており、これは過剰な分岐構造を持つ絶縁体のポリマーが生成していることを示唆しており、導電性 PANI は得られなかった (図 5(a))。一方 TNT を用いた場合、紫外光照射により緑色の生成物が得られた。これは導電性の PANI である Emeraldine salt に典型的な色であり、これにアルカリ水溶液を滴下すると絶縁性 PANI (Emeraldine Base) 特有の青色を呈した (図 5)。この色変化は酸-アルカリ条件により可逆的に起きることから本プロセスにより PANI が形成していることが示された。PANI の形成は FT-IR 分光分析および CHN 元素分析結果からも支持されると共に、これらが合成条



図5 酸化チタンナノ粒子 (P25) および TNT を用いて光照射法で作製した PANI 複合材料の pH 変化による色調変化 (a) およびリンカー修飾 TNT-PANI ナノハイブリッドの色調変化 (b)。

Fig. 5 Effect of pH change by dropping alkaline (NaOH) solution on TiO₂ (P25)/PANI and TNT/PANI nanohybrids (a) and linker-modified TNT/PANI nanohybrid (b) synthesized by the direct UV induced in-situ polymerization method.

件、特に合成溶液の pH に依存し、酸性条件側で良好に形成されることが確認された。また、紫外可視拡散反射スペクトルでは TNT に由来する吸収端のほか、PANI に帰属される吸収帯が波長 425 nm 付近に確認され、そのエネルギーバンドギャップは TNT 由来が 3.46 eV、PANI のそれが 2.48 eV であった。

電子顕微鏡による生成物の観察を行った結果を図 6 に示す。TNT 特有の繊維状構造が明確に観察され、EDX 元素分析の結果より、PANI が含む窒素 (N) がナノチューブ上に均一に分布していることが明らかとなった。一方で TNT と複合化していない孤立した

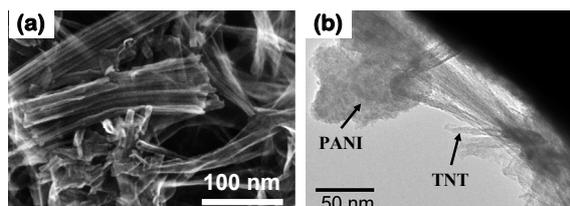


図6 TNT/PANI ナノハイブリッド材料の走査型 (a) および透過型 (b) 電子顕微鏡観察像。

Fig. 6 Scanning (a) and transmission (b) electron micrographs for TNT/PANI nanohybrid materials.

PANI 粒子の形成も認められた (図 6(b))。このため、TNT 表面へリンカー分子 (Terephthalic acid; TPA) の導入を行い、TNT 表面へのより選択的な PANI 形成を試みた。この結果、リンカー分子の導入でも導電性 PANI の生成が可能であった。本材料の構造をより詳細に解析するために、1 本の TNT の断面方向に電子顕微鏡による EDX 線分析を行ったところ、元素分布に二つの山が認められ (図 7)、これは PANI がごく薄い層として TNT 表面に形成していることを示しており、この TNT/PANI ナノハイブリッドは、有機-無機の一次元ナノコアシェル構造体であることが明らかとなった。

光触媒特性をローダミン B 色素の退色試験により評価した結果、本材料は可視光照射下 (>420 nm) において色素の退色が認められ、本材料では、PANI の増感効果により移動した電荷が TNT 表面で光触媒反応を生じると示唆された。本知見は、優れた光化学機能を利用し、ごく簡便な方法でユニークな「有機無機ナノハイブリッド」構造を同時に得られ、光化学・光物理機能を活用でき、新規合成プロセスおよび融合型機能性材料の創製など複数の観点から画期的であると考えられる。

3 化学的構造制御によるナノ構造チタニアへの可視光応答性光化学機能の付与

3.1 化学処理による TNT への官能基導入とその光化学機能の発現

酸化チタンを始めとする光触媒への可視光応答性付与方法として陽イオン固溶や窒素などの陰イオン固溶法が研究されている。これらは格子中のイオンを置換することでエネルギー準位を形成させるものである。本研究者は過去の研究において、TNT を過酸化水素水溶液 (H_2O_2) により処理することで

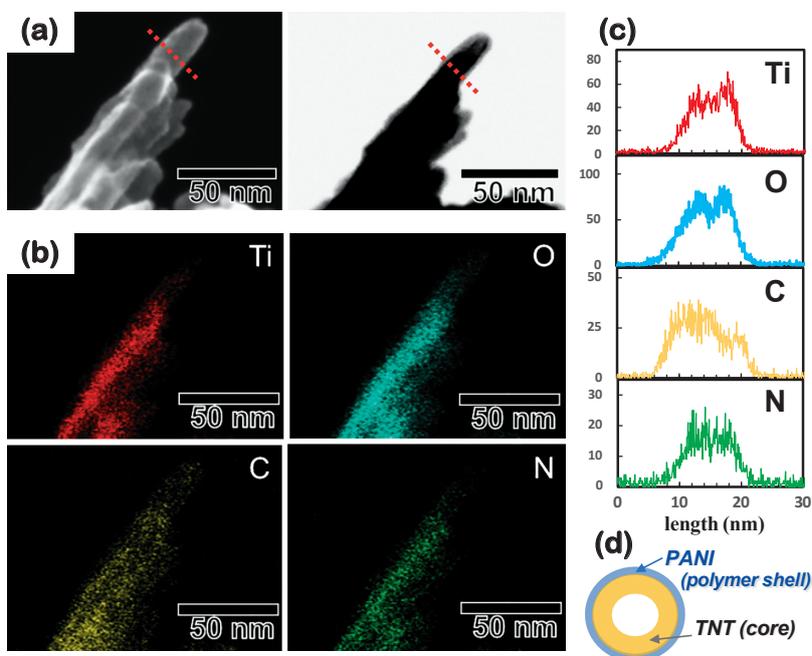


図7 リンカー修飾 TNT/PANI ナノハイブリッドの走査型電子顕微鏡像 (a:二次電子像および透過像), 構成元素分布 (b), チューブ断面方向における元素線分析 (c) および材料構造の模式図 (d)。

Fig. 7 Scanning electron micrographs of linker-modified TNT/PANI nanohybrid tube (a), its elemental mapping images (b), line analysis of nanotubes cross-section (c), and schematic drawing of the core-shell structures (d).

白色の TNT が淡黄色に着色し、通常の酸化チタンにはない可視光応答性の光触媒特性が発現することを見いだした (Komatsu O. et al., 2014)。本研究ではこの過酸化水素処理 TNT (以下 H_2O_2 -TNT) についてその機能発現機序と可視光応答性について精査した。実験には前述の方法で合成した TNT を用いた。この粉末を 3 wt% から 30 wt% の H_2O_2 水溶液に加えて攪拌・濾過・洗浄により H_2O_2 -TNT を作製した。

処理する過酸化水素濃度が高いほど TNT の黄色化は顕著となり、これに従って UV-Vis 拡散反射測定から得られたスペクトルにおける光学吸収端波長は可視光側 (長波長側) へ大きくシフトした (図 8)。

また、最も高濃度 (30 wt%) で処理した試料はその形態がナノチューブからナノシート状へと変化した。吸収スペクトルから求めたエネルギーバンドギャップは、未処理 TNT の 3.4 eV 程度から大きく低下し、2.3~2.4 eV を示した。この結果、化学処理 TNT は可視光照射下 ($\lambda > 420$ nm) でローダミン B (RhB) 色素退色特性を示すことが認められ、その特性は処理 H_2O_2 濃度に依存して向上した (図 9(a))。

フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定, XPS 測定および Ti K-edge XANES スペクトル解析の結果, H_2O_2 -TNT では O-O 結合に由来ピークが認められたことから、ペルオキシ基が修飾されていると考えら

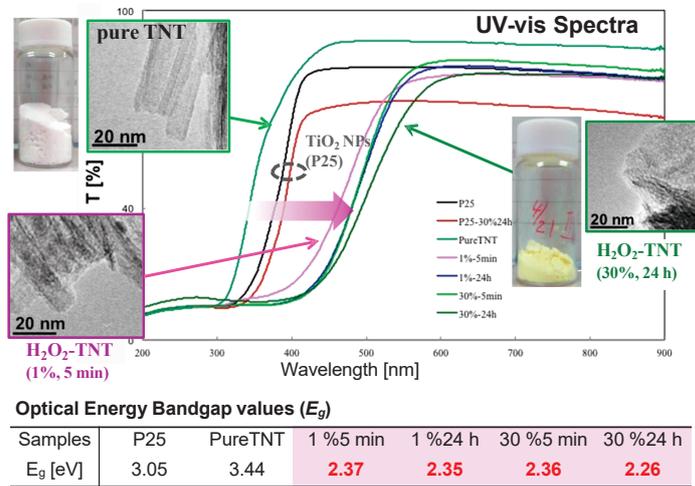


図 8 多様な条件で処理した H_2O_2 -TNT の紫外可視拡散反射スペクトル, ナノ構造とエネルギーバンドギャップ値の変化 (比較材として TiO_2 (P25), 純粋な TNT を示している)。

Fig. 8 UV-vis diffused reflectance spectra, morphology (TEM) and optical bandgap energy values for H_2O_2 -TNT samples treated by different conditions. Results of TiO_2 (P25) and pure TNT were also shown as a comparison.

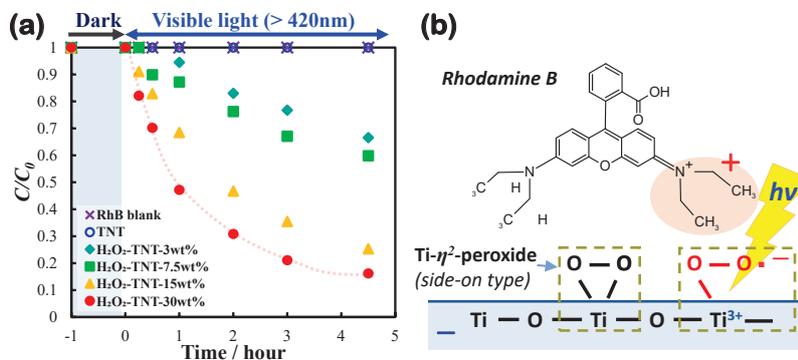


図 9 多様な濃度の H_2O_2 で処理した H_2O_2 -TNT の可視光照射下における RhB の退色試験結果 (a), および TNT 表面におけるペルオキシ基構造モデルと光照射励起機構の推定模式図 (b)。

Fig. 9 De-coloration performance of TNT and H_2O_2 -treated TNTs with different H_2O_2 concentrations (a) and plausible structure model of peroxy-modified TNT crystal surface and photocatalytic processes (b).

れた。特に FT-IR スペクトルより、TNT のターミナル OH 基ピークが H_2O_2 処理濃度増加とともに低下し、O-O 振動由来ピーク強度が増し、その振動ピーク位置より $\text{Ti}-\eta^2\text{-peroxide}$ (side-on 型) と示唆され (図 9(b))、TNT の H_2O_2 処理で官能基 (ペルオキシ基) が TNT の結晶表面や層内に修飾形成された結果、TNT の電子構造変化・バンドギャップの狭帯が生じ、可視領域に吸収帯が形成されたと考察された。また、ラジカルなどの活性種トラップ剤共存下での可視光触媒特性を評価したところ、導入されたペルオキシ基 ($\text{Ti}-\eta^2\text{-peroxide}$) が O_2 と同様のラジカル活性種として機能するのではとも考察された。

以上より、TNT では、簡単な化学プロセスにより、金属種などを一切用いず、酸素 (O) (および水素 H) で構成される官能基のみを導入することで、優れた光物理化学機能を向上させることが可能であり、環境触媒に加え、多様な可視光応答型光材料やデバイスへの応用可能性が示された。

3.2 ワンポットプロセスによる可視光応答性ナノ構造チタニアの創製と光触媒機能

可視光応答性を持つペルオキシ基修飾 TNT について、合成時に使用するアルカリ原料の大幅な低減と簡便な一段階での合成方法構築のためのプロセス開発およびその機能検証を行った。従来のチタニアナノチューブ合成プロセスは、10 から 15 M と極め

て高濃度のアルカリ (NaOH) 水溶液を用いて化学合成する必要があった (Kasuga T. et al., 1998, 1999)。近年、このアルカリ使用量を大幅に低減させ (1.5 M 以下の NaOH 濃度)、なおかつ一段階の溶液内化学合成プロセスでペルオキシ基修飾させた可視光応答性チタニアナノチューブ (以下 PTNT) を合成するプロセス開発 (図 10) に成功した (Park H. et al., 2020a, 2020b, 2020c)。これはラボスケール (机上設置の設備) であるが、環境負荷が少なく (低アルカリ使用量, 作業者の QOL 向上)、かつ、高機能・高品位のナノ材料合成のスケールアップが可能であると期待される。

本プロセスでは、Ti 源として TiH_2 を用い、これを NaOH- H_2O_2 混合溶液に溶解させてペルオキシチタニウム錯体溶液を合成し、これを前駆体原料として 110°C 程度の温和な条件での加熱還流処理を行い、濾過洗浄を繰り返して PTNT を得る (図 10)。このプロセスでは初期に導入される NaOH が PTNT 形成を駆動するが、PTNT 合成に用いる NaOH 量を従来法に比較して 1/6 以下に低減させながら PTNT 収率 95% 以上で合成することが可能である。

ペルオキシ基が挿入されているこの可視光応答性 TNT (PTNT) の熱安定性を高温 XRD 装置を用いて評価した結果、図 11 に示すとおり、およそ 300°C から TNT 構造が緩やかに崩壊し、通常のチタニアであるアナターゼ相が形成 (相変態する) こと、その形状もナノチューブ/ナノファイバー状からナノ

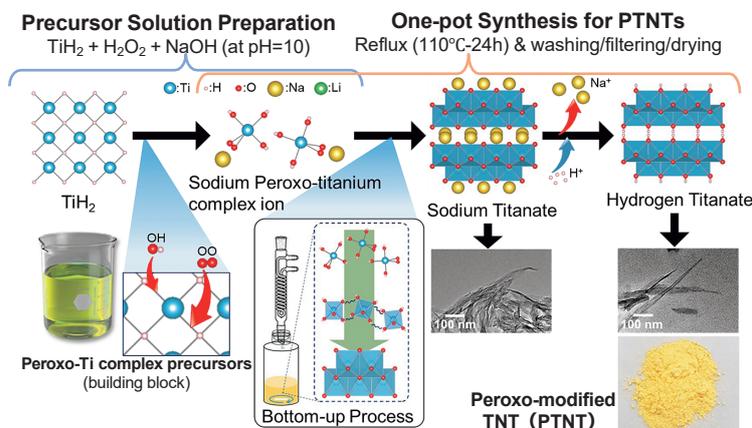


図 10 可視光応答性チタニアナノチューブ (PTNT) の合成プロトコルおよび対応する構造形成機構の模式図と得られた生成物の TEM および粉末の写真。

Fig. 10 Schematic drawing of fabrication processes and corresponding structure formation for visible-light responsible peroxo-modified TNT (PTNT) and TEM and obtained powder images.

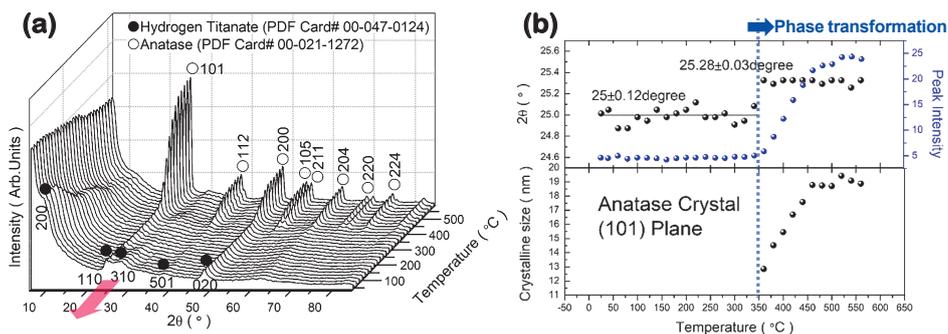


図 11 合成 PTNT の高温 X 線回折図形 (a) と TNT (110) 面の回折角度と強度, および高温で生成したアナターゼ型 TiO₂ (101) 回折線から求めた結晶子サイズの温度依存性 (b) (Park H. et al., 2020a)

Fig. 11 High-temperature X-ray diffraction patterns of PTNT (a) and temperature dependency of peak intensity and diffraction angle of TNT (110) and crystalline size calculated from anatase TiO₂ (101) reflection formed above 600 °C from PTNT (b). (Park H. et al., 2020a)

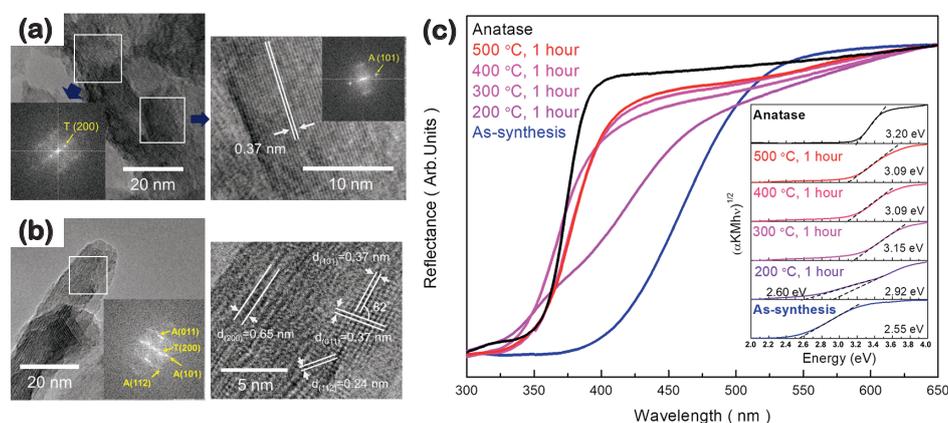


図 12 異なる温度で加熱した PTNT (a: 400 °C および b: 500 °C) の透過電子顕微鏡像と FFT 回折図形 (T: チタン酸, A: アナターゼ型 TiO₂), および 200 °C から 500 °C で加熱した PTNT の拡散反射スペクトルと光学的バンドギャップエネルギーの変化 (c: 挿入は光学エネルギーに対する (αhν)^{1/2} のプロットと対応するエネルギーバンドギャップ値) (Park H. et al., 2020a)

Fig. 12 TEM images and FFT diffraction patterns (T=Titanate, A=Anatase) of annealed PTNT at (a) 400 and (b) 500 °C for 1 h, respectively, and reflectance spectra of PTNTs annealed at different temperatures (c: inset shows the plots of (αhν)^{1/2} vs. Energy and obtained energy bandgap values) for the annealed PTNTs at different temperatures. (Park H. et al., 2020a)

ロッド/ナノ粒子へと変化することが高分解能透過型電子顕微鏡観察も含めて確認された (図 12(a))。

ただし, 500 °C で加熱後の粉末の TEM 観察 (図 12(b)) から, 約 500 °C 程度ではナノロッド構造の主にアナターゼ型からなる TiO₂ 結晶が得られるものの, 結晶の一部領域には PTNT に類似の面間隔の広い結晶領域があること, さらに FT-IR 測定からペルオキシ基 (-O-O-) が僅かに残存していることが示唆された。光学吸収スペクトルから求められたエネルギーバンドギャップは 3.09 eV と通常のアナターゼ型

TiO₂ (3.10 eV) とほぼ同様の値となった (図 12(c))。これらの結果より, ペルオキシ基が導入された PTNT では適切な加熱処理により一部のペルオキシ基が残存した領域を持つ「混合構造を持つ」結晶性ナノ構造粉末が形成されているものと考えられた。

また, 最近ではこれら可視光応答性 PTNT 合成に Na 以外のアルカリが利用可能であることも示しており, 前述の NaOH に代えて KOH や LiOH を用いた場合でもそれぞれナノリボン状 (TNR) およびナノプレート (TNP) 状のナノ構造チタニアが形成で

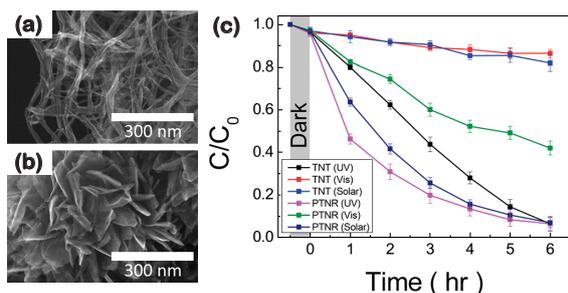


図 13 カリウムおよびリチウムを含む合成原料から作製したチタニアナノリボン (a: PTNR) とチタニアナノプレート (b: PTNP) の走査型電子顕微鏡写真, および TNT と PTNR の紫外光, 可視光および疑似太陽光照射下における RhB 色素の分解挙動 (c)。 (Park, H. et al., 2022)

Fig. 13 SEM images of potassium (K) derived titania nanoribbon (a: PTNR) and lithium (Li) derived titania nanoplate (b: PTNP), and normalized intensity (C/C_0) of RhB dye with respect to incident light irradiation time in the presence of TNT and PTNR under UV, visible, and solar lights (c). (Park, H. et al., 2022)

きる (図 13)。特に K を用いた場合, Na 系で得られた PTNT と同様のサイズ (10~35 nm) のナノリボン構造を持ち, かつペルオキシ基により構造修飾した試料が得られた。これら試料の可視光照射下における光触媒特性を評価した結果, PTNT に比較して疑似太陽光および紫外光照射下で優れた有機色素 (RhB) 分解特性を示した。以上の結果より, プロセスの選択および最適化により, 結晶・化学・ナノおよびマイクロ構造と多階層で多様な構造をチューニングすると共に, これらの協奏により優れた機能を持つ酸化チタン系ナノ材料が創製できることが期待された。

4 おわりに

ナノサイズのチューブ構造などユニークな低次元ナノ構造を持つ酸化チタン半導体である TNT について, 溶液化学反応環境を制御したプロセスにより, ナノカーボンや導電性ポリマーなどの異種材料とのナノ複合化が可能であることを示し, ナノチューブ構造を基本とした「低次元コアシェル型」ヘテロナノ複合・ナノハイブリッド構造材料を創製した。また, 酸素というありふれた元素からなる官能基 (ペルオ

キシ基) を構造中に導入して構造修飾させることで, 可視光応答性をワイドバンドギャップ酸化チタンナノ材料に付与できることを示し, 化学構造制御したナノ構造チタニアの物理化学的性質や構造精査からその特徴を顕在化させた。こうした一連のナノ構造チタニアについて, 光触媒特性やガスセンシング特性などの光物理機能の検証と機構解明を行った。

このような多階層での構造チューニングを幅広く展開することで, 材料が本来持っている低次元ナノ構造-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。特に TNT の優れた光触媒特性を活かすことで光照射による抗菌性発現や光線力学療法用ナノ材料などのバイオメディカル応用などが期待される。

本稿では概ね 110°C 程度までの温和な溶液化学プロセスでのナノ材料創製を述べたが, 原料種の選定や反応系の設定により室温およびその近傍温度の溶液化学プロセスでナノシートやナノチューブなどの低次元ナノ構造酸化チタンネットワークを基材表面へ直接形成できることを示し, ナノ構造に由来した生体適合性を示すことを示している (Fujino T. et al., 2014)。

こうした低次元構造を有する多機能型ナノ材料粉末の, 低コスト・大量合成が可能な化学反応プロセスのさらなる最適化を進めると共に, 新機能・高次機能の解明とチューニングを行うことで, 高性能環境浄化システムや高効率エネルギー変換・貯蔵システム, さらには高機能衛生医療材料や生体適合材料など多様な分野へと展開できると期待された。

References

- Eom S.H., Cho S.H., Goto T., Chun M.P., Sekino T., Low-dimensional carbon and titania nanotube composites via a solution chemical process and their nanostructural and electrical properties for electrochemical devices, *ACS Applied Nano Materials*, 2(10) (2019) 6230–6237.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01188>
- Fujino T., Taguchi Y., Komasa S., Sekino T., Tanaka M., Cell differentiation on nanoscale features of a titanium surface: effects of deposition time in NaOH solution, *Journal of Hard Tissue Biology*, 23 (2014) 63–69.
<https://doi.org/10.2485/jhtb.23.63>
- Fujishima A., Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37–38.

- <https://doi.org/10.1038/238037a0>
Goto T., Cho S.H., Lee S.W., Sekino T., Sorption capacity of Cs⁺ on titania nanotubes synthesized by solution processing, *Journal of Ceramic Society of Japan*, 126 (2018) 801–807.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.18078>
- Goto T., Kondo Y., Cho S., Seino S., Sekino T., Comparative study of divalent cation sorption on titania nanotubes using Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, and Sr²⁺, *Chemical Engineering Journal Advances*, 12 (2022) 100388.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100388>
- Han Y.G., Kusunose T., Sekino T., One-pot synthesis of the core-shell structure titania/polyaniline hybrid materials: the effect of the sodium dodecylsulfate surfactant, *Chemistry Letters*, 37 (2008) 858–859.
<https://doi.org/10.1246/cl.2008.858>
- Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K., Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir*, 14 (1998) 3160–3163. <https://doi.org/10.1021/la9713816>
- Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K., Titania nanotubes prepared by chemical processing, *Advanced Materials*, 11 (1999) 1307–1311.
[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4095\(199910\)11:15%3c1307::aid-adma1307%3e3.0.co;2-h](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-4095(199910)11:15%3c1307::aid-adma1307%3e3.0.co;2-h)
- Kim J.Y., Sekino T., Tanaka S.-I., Influence of the size-controlled TiO₂ nanotubes fabricated by low-temperature chemical synthesis on the dye-sensitized solar cell properties, *Journal of Materials Science*, 46 (2011) 1749–1757.
<https://doi.org/10.1007/s10853-010-4994-2>
- Komatsu O., Nishida H., Sekino T., Yamamoto K., Application of titanium dioxide nanotubes to tooth whitening, *Nano Biomedicine*, 6 (2014) 63–72.
<https://doi.org/10.11344/nano.6.63>
- Ohsaki Y., Masaki N., Kitamura T., Wada Y., Okamoto T., Sekino T., Niihara K., Yanagida S., Dye-sensitized TiO₂ nanotube solar cells: fabrication and electronic characterization, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7 (2005) 4157–4163.
<https://doi.org/10.1039/B511016E>
- Park H., Goto T., Cho S.H., Lee S.W., Kakihana M., Sekino T., Effects of annealing temperature on the crystal structure, morphology, and optical properties of peroxo-titanate nanotubes prepared by peroxo-titanium complex ion, *Nanomaterials*, 10 (2020a) 1331.
<https://doi.org/10.3390/nano10071331>
- Park H., Goto T., Cho S.H., Nishida H., Sekino T., Enhancing visible light absorption of yellow-colored peroxo-titanate nanotubes prepared using peroxo titanium complex ion, *ACS Omega*, 5(34) (2020b) 21753–21761.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02734>
- Park H., Goto T., Han D.H., Cho S.H., Nishida H., Sekino T., Low alkali bottom-up synthesis of titanate nanotubes using a peroxo-titanium complex ion precursor, *ACS Applied Nano Materials*, 3 (2020c) 7795–7803.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01347>
- Park H., Han D.H., Goto T., Cho S., Morimoto Y., Sekino T., A facile bottom-up method for synthesis of peroxo-potassium titanate nanoribbons and visible light photocatalytic activity derived from a peroxo-titanium bond, *Nanoscale Advances*, 4 (2022) 3573–3584.
<https://doi.org/10.1039/D2NA00234E>
- Sekino T., Structures, functions and applications of titania nanotubes, *Ceramics Japan*, 41 (2006) 267–271. 関野 徹, チタニア系ナノチューブの特徴・機能と応用の可能性, セラミックス, 41 (2006) 267–271.
- Sekino T., Synthesis and applications of titanium oxide nanotube, in: Shimizu T. and Kijima T. (Eds.), *Inorganic and Metallic Nanotubular Materials*, Frontier Publishing, 2008, pp. 97–105., 関野 徹, チタニアナノチューブの合成と機能化, 清水 敏美, 木島 剛 (編), 有機・無機・金属ナノチューブ—非カーボンナノチューブ系の最新技術と応用展開, フロンティア出版, 2008, pp. 97–105, ISBN: 978-4-902410-14-3.
- Tachikawa T., Tojo S., Fujitsuka M., Sekino T., Majima T., Photoinduced charge separation in titania nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 14055–14059.
<https://doi.org/10.1021/jp063800q>

著者紹介



関野 徹 Tohru SEKINO

〔経歴〕1990年東北大学大学院工学研究科材料化学専攻博士前期課程修了。1997年博士(工学)(大阪大学)。大阪大学助手・助教授, 東北大学准教授を経て, 2014年より大阪大学産業科学研究所教授(現職), 2020年より同所長。

〔専門〕セラミックス材料工学, ナノ材料科学および無機材料プロセス。主に機能共生型の材料設計・創製と機能開拓研究に従事。

〔連絡先〕sekino@sanken.osaka-u.ac.jp