

称号及び氏名	博士（工学） 久保 敬
学位授与の日付	平成21年3月31日
論文名	「Structural Evaluation of TiO <sub>2</sub> -derived Titanate Nanotubes Prepared by Hydrothermal Process and Their Functionalization」 (水熱合成チタニア誘導チタネートナノチューブの構造評価と機能化)
論文審査委員	主査 中平 敦 副査 間渕 博 副査 岩瀬 彰宏

## 論文要旨

材料のナノ化や材料の持つ様々な形態を利用し、従来にはない新規な機能を見出そうとする研究が活発に行われている。カーボンナノチューブはその代表例であり、グラファイトやフラーレンとは異なった電気のおよび機械的特性を持つ。カーボンナノチューブの発見以降、硫化物やグラファイト類似の構造を持つBNナノチューブなど、非酸化物系層状化合物を中心に無機系ナノチューブの研究開発が行われてきた。こうした状況のなか、機能性材料としての応用が期待される酸化物のナノチューブ化についても次第に関心が高まり、種々のテンプレートや層状化合物を用いることによって、様々な酸化物ナノチューブが合成されてきた。

酸化物ナノチューブの中で酸化チタン（チタニア）由来のナノチューブに注目が集まっている。チタニアは、塗料や白色顔料として広く用いられ、またアナターゼ型チタニアは光触媒活性に優れた材料として知られ、NO<sub>x</sub>除去やアルデヒド分解などのガスや水の浄化、汚染物質の分解など環境浄化や水素製造などへの触媒反応や次世代安価太陽電池の光半導体材料としての応用が期待されている大変興味深い材料である。チタニアナノチューブの合成には、陽極酸化アルミナテンプレート法、ゾル-ゲル法、水熱法、陽極酸化直接法が利用されている。水熱法は、低コストかつ簡便な合成手法に加え、直径が10 nm程度で形状の揃ったナノチューブが高収率で得られることから、低次元構造とベース材料の物性に由来した新規な多機能調和型のナノ材料として注目を集めている。このような水熱合成チタニアナノチューブに関して、光触媒特性、プロトン伝導特性、電子電導特性、イオン交換特性、骨再生能などの特性に関する報告が数多くなされ、近年では、色素増感太陽電池における電極材料への応用も検討されている。また、これら特性評価や材料としての応用を念頭に、形態制御（特に薄膜化）プロセッシングも併せて検討されている。例えば、ポリマーとの静電的相互作用を利用した自己組織化プロセスである交互積層法（Layer-by-layer）により薄膜化することによる親水性発現が報告されている。

一方で、水熱合成チタニアナノチューブの構造やチューブ化メカニズムをはじめとする生成機構については不明な点が多く、未だ統一の見解が得られていないのが現状であり、解明が求められている。これら構造に関する基礎的知見を得ることにより、チタニアナノチューブの微細構造制御が可能となり、

新たな機能発現や形態制御プロセッシングの確立に繋がると考えられる。本研究では、水熱合成チタニア誘導ナノチューブの微細構造制御に基づいた高機能化を主題とし、ナノチューブの構造および生成機構を解明することを目的とした。特に、水熱プロセスにおけるチューブ形成に伴う Ti 周辺の短範囲の構造変化に着目し、チタニア誘導ナノチューブの構造および生成機構を X 線吸収微細構造 (XAFS) により議論した (第 2 章)。さらに、微細構造制御による Ti 周辺の局所構造変化を調査し、チューブ構造の熱安定性との相関について考察した (第 3 章)。チューブ構造の熱安定性の違いを利用し、水熱プロセスを応用することにより、形態制御プロセッシングを確立した (第 4 章)。また、種々の添加物により、機能性および耐熱性を付与し、その特性および添加物がナノチューブの構造に与える影響について調査した (第 5、6 章)。

本論文は、7つの章で構成されており、各章の内容は以下の通りである。

第 1 章では、材料における機能化について述べた。特にチタニアナノチューブに主題を置き、関連する既往の研究を概観するとともに、本研究の位置づけを明確にし、研究の目的および本論文の概要を述べた。

第 2 章では、水熱プロセスにより合成されるチタニア誘導ナノチューブの生成機構解明を目的とし、チタニア誘導ナノチューブの基本構造およびナノチューブ形成に伴う構造変化を透過型電子顕微鏡 (TEM)、X 線吸収微細構造 (XAFS) などの種々の方法により検討した。アナターゼ型チタニアを高濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いて水熱処理することにより、チタニア粒子表面にナノシート状生成物が生成し、これらナノシート状生成物が巻く (スクロールする) ことによってチューブ化することが明らかとなった。また、このようなナノシートはチタネートを主構造に持つことを明らかにし、その基本ユニット構造は、出発原料であるアナターゼ型チタニアの  $\text{TiO}_6$  八面体骨格とは異なることが示唆された。さらに、ナノシートのチューブ化に伴い、局所的にアナターゼ構造を形成することも併せて見出した。

第 3 章では、酸処理が水熱合成チタニア誘導チタネートナノチューブの微細構造に与える影響について検討した。チタネートナノチューブを機能性材料として応用する場合、その目的に応じて、Na/Ti 比を制御することが重要になると考えられる。これまでに、Na/Ti 比の違いがナノチューブの熱安定性に影響を与えることが報告されている。本章では、塩酸処理により、チタネートナノチューブの Na/Ti 比を制御し、これに伴う構造変化を調べた。塩酸による酸処理により、ナノチューブの分散性が向上し、高比表面積化した。また、過剰酸処理により、チタネート→チタニア (アナターゼ相) が進み、これに伴い、チューブ構造の熱安定性が低下することが確認された。酸処理 ( $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ ) に伴い、チタネートナノチューブにおける最近接 Ti-O に由来する平均の配位数や原子間距離に変化は認められなかったが、第 2 近接以遠の中距離構造が変化し無秩序化することが明らかとなった。この結果から、酸処理により  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$  が進むとともに中距離構造が変化し、チューブ構造として不安定化し、熱安定性の低下に繋がったと結論付けた。

第 4 章では、チタネートナノチューブの形態制御 (特にバルク化) およびその微細組織制御を試みた。バルク化をはじめとする形態制御の実現はチタネートナノチューブ自身の機械的特性に関する知見を得るという意味でも非常に重要である。しかしながら、水熱合成チタネートナノチューブは、 $300 \sim 500^\circ\text{C}$  付近でアナターゼ型チタニアもしくはナトリウムチタネートへの転移が始まり、これに伴いチューブ構造が崩壊してしまう。そのため、焼結法や高温処理をとるプロセスを利用することは困難である。本章では、水熱ホットプレス法により、チタネートナノチューブのバルク化を試みた。本技術により、低温、短時間で、欠陥やピンホールのないメソポーラス構造を有する緻密かつ強固なバルク状チタネー

トナノチューブの作製に成功した。作製されたバルクはメソ細孔（平均細孔径：約 4 nm）を有するため、吸着色素などを多量に固着させることが可能である。さらに、ナノチューブ特有のネットワーク構造およびサイズ効果による電子電導性向上が期待できるため、色素増感太陽電池への応用が期待される。また、バルク化には、チタネートナノチューブにおける Na/Ti 比の制御が不可欠であり、Na が水熱ホットプレスによるバルク化の際に、ナノチューブ構造を安定化させる役割を担っていることが示唆された。このように、作製されたバルクにおいて、所定量の Na が残存しており、Na 濃度 (Na/Ti) を制御する必要があった。本章では、蒸気酸処理を利用することにより、緻密構造を保持したまま、チタネートナノチューブバルクにおける Na/Ti 比の制御に成功した。さらに、蒸気酸処理条件を制御することにより、バルクの持つメソ細孔のサイズ制御にも成功し、フィルター材料としての応用展開の可能性もあることも示した。

第 5 章では、チタネートナノチューブの触媒分野への応用を念頭に、白金分散チタネートナノチューブを合成し、その光触媒能を、紫外線照射下における 2-プロパノール溶液の光酸化反応により評価した。チタネートナノチューブに白金塩（塩化白金酸）を添加し、水素焼成（水素還元）することにより、ナノチューブ内外に白金ナノ結晶（粒子径：5-8 nm）を析出させることに成功した。チタネートナノチューブでは、2-プロパノールを吸着したものの、その分解生成物であるアセトンの生成が認められず、光酸化反応が起こらなかった。一方、白金ナノ結晶含有試料では、アセトン生成が認められ、光酸化による分解が進んだことを確認した。このように、チタネートナノチューブに白金ナノ結晶を複合化させることにより、光触媒能付与を実現した。また、本章では、第 4 章で用いた水熱ホットプレス法を利用し、バルク状の白金含有試料の作製も併せて試みた。チタネートナノチューブに白金塩を添加し、水熱ホットプレス処理することにより、水素還元処理なしに、ナノチューブ内外に白金ナノ結晶が析出した緻密バルクの作製が可能であることを見出した。また、本白金含有バルクについても、粉末と同程度の光酸化能を示し、バルク中においても白金ナノ結晶が十分に機能していることが示唆された。

第 6 章では、チタネートナノチューブの熱安定性向上を目的に、シリカとの複合化を試みた。先述のように、水熱合成チタネートナノチューブは、その耐熱性の低さが、材料として応用する際のデメリットとなっている。また、シリカとの複合化により吸着能も併せて付与でき、触媒としての機能向上にも繋がると考えられる。本章では、チタネートナノチューブに添加シリカ種としてテトラエトキシシラン ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si : TEOS) を用いた。本章では特に、シリカ複合化に伴うチタネートナノチューブの微細構造変化および Si 種の状態について詳細に検討した。その結果、チタネートナノチューブをシリカと複合化することにより、チューブ構造の耐熱性が向上することを見出した。また、シリカとチタネートナノチューブとの間に Si-O-Ti 結合の形成が明らかとなった。Si-O-Ti 結合は高温（～1300℃）においても安定であるため、この結合がチタネートナノチューブのチタニア（アナターゼ相）転移を抑制したものと結論付けた。

第 7 章では、各章で得られた結果を要約して示し、結論を述べた。

このように本研究では、水熱合成チタニア誘導チタネートナノチューブの原子レベルでの構造的理解を深めることができ、その構造制御により、形態制御プロセッシングの確立および新規機能性発現へ繋がることを示した。

## 審査結果の要旨

本論文は、水熱プロセスにより合成されるチタニア誘導ナノチューブを取り上げ、本材料の構造や物性の解明を目標に、その生成機構および構造を検討し、その応用・高性能化のための材料学的解明を目的としたものであり、以下の項目に要約できる。

- (1) チタニア誘導ナノチューブの基本構造およびナノチューブ形成に伴う構造変化を透過型電子顕微鏡 (TEM) や X 線吸収微細構造 (XAFS) などの方法により検討した。その結果、アナターゼ型チタニアを高濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いて水熱処理することにより、チタニア粒子表面にナノシート状生成物が生成し、これらナノシート状生成物がスクロールすることによってチューブ化することを明らかにした。また、このナノシートはチタネートを主構造に持つことを明らかにし、その基本ユニット構造は、出発原料であるアナターゼ型チタニアの  $\text{TiO}_6$  八面体骨格とは異なることを示した。さらに、ナノシートのチューブ化に伴い、局所的にアナターゼ構造を形成することも併せて明らかにした。
- (2) 酸処理によるチタネートナノチューブの  $\text{Na}/\text{Ti}$  比の制御ならびに酸処理にともなう構造変化を明らかにした。その結果、酸処理はナノチューブの分散性の向上、高比表面積化をもたらす事を明らかにした。さらに、過剰酸処理により、チタネート→チタニア (アナターゼ相) が進み、チューブ構造の熱安定性が低下することが確認された。このような酸処理 ( $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ ) にともないチタネートナノチューブにおける最近接  $\text{Ti}\cdot\text{O}$  に由来する平均の配位数や原子間距離に変化は認められなかったが、第 2 近接以遠の中距離構造が変化し無秩序化することが明らかとなった。この結果から酸処理にともない  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$  が進むと中距離構造が変化し、チューブ構造として不安定化し、熱安定性の低下をもたらす事を示した。
- (3) チタネートナノチューブの構造を制御し、水熱ホットプレス技術を利用することにより、低温、短時間で、欠陥やピンホールのないメソポーラス構造を有する緻密かつ強固なバルク状チタネートナノチューブの作製に初めて成功した。さらに、蒸気酸処理条件を制御することにより、バルクの持つメソ細孔のサイズ制御にも成功し、フィルター材料としての応用展開の可能性があることも示した。
- (4) チタネートナノチューブに白金を添加することにより、光触媒能を付与することに成功した。また、水熱ホットプレスを利用することにより、白金含有チタネートナノチューブのバルク化に成功した。
- (5) チタネートナノチューブにシリカを複合化することにより、チューブ構造の耐熱性が向上することを見出した。また、シリカとチタネートナノチューブとの間に  $\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Ti}$  結合の存在が明らかとなった。 $\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Ti}$  結合は高温においても安定であるため、この結合がチタネートナノチューブのチタニア (アナターゼ相) 転移を抑制したものと結論付けた。

以上の研究成果は、水熱合成チタニア誘導チタネートナノチューブの原子レベルでの構造的理解を深めることができ、その構造制御により、形態制御プロセッシングの確立および新規機能性発現へ繋がることを示した。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識とを有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。