

称号及び氏名	博士（工学） 石井 将之
学位授与の日付	平成 26 年 3 月 31 日
論文名	Study on Surface Reaction of Hydrothermally Synthesized Titanate Nanotubes and the Electrical Properties (水熱合成チタネートナノチューブの表面反応とその電気特性に関する研究)
論文審査委員	主査 藤村 紀文 副査 石田 武和 副査 秋田 成司

論文要旨

固体表面で生じる化学反応(表面反応)は、触媒やエネルギーなど多くの分野において中心的な役割を果たしており、盛んに研究が行われている。近代科学における表面反応に関する最初の研究は、ファラデーによる白金触媒についてであり、20世紀に入るとラングミュアによって、表面吸着の概念が表面反応に導入され、現在の表面反応過程に関する理論構築がなされた。表面反応を促進させる有用な方法として、大きな比表面積を持つナノ構造物質の反応媒体としての導入が挙げられる。カーボンナノチューブ、BN ナノチューブなど様々なナノ構造物質の研究が行われている中で、本研究ではTiO₂ ナノシートがスクロールした構造を持つ水熱合成チタネートナノチューブ(水熱合成 TNT)に着目した。最も盛んに研究が行われている TiO₂ ナノチューブは2001年に報告された陽極酸化法で作製されたものである。50~100 nm 程度の直径を有しており、色素増感太陽電池、ガスセンサなどへの応用が検討されている。陽極酸化 TiO₂ ナノチューブを用いたガスセンサでは、室温において1000 ppm の水素ガスに対して、10⁷の電気抵抗変化比が報告されている。一方、水熱合成 TNT は径が8.4 nm、長さが数百 nm であり、陽極酸化 TiO₂ ナノチューブに比べて2~3倍の大きな比表面積(250~300 m²/g)を有していることから、高い表面反応性が期待できる。半導体の表面反応では、吸着物質と半導体中のキャリアとの間に密接な関係があるが、水熱合成 TNT の電気的特性に関する報告は少ない。圧粉ペレットを用いて水熱合成 TNT の電気伝導が調べられているものの、プロトン伝導が電気伝導を支配しており、水熱合成 TNT そのものの電気伝導は明らかになっていない。そこで本研究では、まず水熱合成 TNT の電

気伝導の評価を行い、その表面反応物性を明らかにした。さらに、そこで得られた知見に基づいてガスセンシングおよび光触媒特性について議論した。

本論文は全6章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第1章では、本研究の背景、目的および内容について概略を示し、本論文の構成について述べた。

第2章では、水熱合成 TNT の電気伝導の評価を行うため、誘電泳動によってこの TNT をチャンネルとした電界効果トランジスタ(TNT-FET)の作製を試みた。水熱合成 TNT の分散液として、エタノール、2-プロパノール、超純水を用いた。分散液の種類によらず、誘電泳動を行うために電極間に印加する電圧の周波数が100 kHz の時は TNT チャンネルが形成し、10 MHz では形成しないことが明らかになった。これは印加電界の周波数の増大に伴って水熱合成 TNT の泳動距離が短くなるためと考えられる。上記の3種類の溶媒と TiO_2 は10 MHz 以下では誘電緩和が生じず、強い電場が生じている電極ギャップに水熱合成 TNT が引き寄せられる正の誘電泳動が生じていることから、水熱合成 TNT の比誘電率が水(比誘電率: 80)よりも高いことがわかる。また、前述のように水熱合成 TNT は水分を含んでおり、その水分が物性に影響を及ぼすことから、水分量を制御するための検討を行った。比表面積と熱重量の測定の結果から、100 °C 程度の熱処理で物理吸着した水分が脱離し、400 °C 以上の熱処理により水熱合成 TNT の比表面積が低下することが明らかになった。

第3章では、第2章で確立した条件を用いて TNT-FET を作製した後、ドレイン電流(I_D)-ドレイン電圧(V_D)測定を行った。純窒素雰囲気中150 °C の熱処理によってプロトン伝導の要因である表面の吸着水分を脱離させた試料では、水熱合成 TNT 間に生じるダブルショットキーバリア(DSB)が伝導を支配していることがわかった。DSB の伝導モデルを用いて、障壁高さ(ϕ_b)と伝導帯下端とフェルミ準位のエネルギー差(ϵ_t)を求めた結果、50 °C での ϕ_b と ϵ_t はそれぞれ0.35 V、1.54 eV となった。 TiO_2 の ϵ_t は0.24 eV 以下であることから、水熱合成 TNT は真性半導体に近い性質を有しており、またキャリアは電子であることが明らかになった。この低いキャリア濃度に起因して水熱合成 TNT チャンネルの I_D - V_D 特性は大きな非線形指数($d \log I_D / d \log V_D$)を示す。また吸着水分の脱離により ϵ_t は増加し、この水分は電子ドナーとして作用していることが明らかになった。このような伝導特性と比表面積が大きいという特徴から、水熱合成 TNT はガスセンシングに適していると考えられる。さらに ϕ_b を高める効果を有する吸着水分はガスセンシングの高感度化に有用と考え、熱処理を行っていない水熱合成 TNT チャンネルの電気伝導機構についても調べた。この試料は20 °C において、高い非直線指数(11.8)と ϕ_b (0.61 e V)を示した。また、50 °C での算出した ϕ_b と ϵ_t はそれぞれ0.41 V、1.47 eV であった。吸着水分を脱離させたチャンネルでの結果と比較すると、 ϕ_b は0.06 V 高く ϵ_t は0.07 eV 低くなっており、吸着水分によって電子が供与され ϕ_b が増加する機構が明らかになった。

第4章では、水熱合成 TNT のガスセンシング特性を調べた。吸着水分のガスセンシングへの効果を明らかにするため、吸着水分の脱離が生じない 95 °C での熱処理を前処理として導入した。前処理を施した試料と施していない試料の室温でのガスセンシング特性を調べた。TNT-FET を石英管内に設置した。室温で純 N_2 ガスとエタノール/ N_2 混合ガスを交互に60~80 sccm の流量で石英管内に流し、それぞ

れのガス雰囲気下での I_D - V_D 測定を行った。用いたエタノールガスの濃度は30 ppb であった。前処理を施していない試料ではエタノールの吸着により I_D が減少するのに対し、前処理を施した試料では I_D が増加した。それぞれの試料に対してエタノールの吸着による ϕ_0 と ε_s の変化を調べた結果、前処理を施していない試料ではエタノールが吸着することで ϕ_0 が0.26 V から0.24 V に、 ε_s の1.40 eV から1.43 eV に変化すること、前処理を施した試料では ϕ_0 が0.36 V から0.21 V に、 ε_s の1.16 eV から1.21 eV に変化することがわかった。エタノールはチャンネル上の水分中で解離しヒドロキシル基を生成し、これが水分内にドナーとして存在する H_3O^+ を中和するため、 ϕ_0 や水熱合成 TNT のキャリア濃度に変化を生じさせる。前処理を施した試料の方が TNT 間の吸着水分量が多いため、エタノールの吸着により ϕ_0 が大きく減少したことで I_D が増加したと考えられる。また、前処理を施していない試料の I_D が減少するのは ϕ_0 の変化よりもキャリア濃度の変化が伝導を支配しているためと考えられる。前処理を施した試料において、30 ppb のエタノールガスに対して33.8の抵抗変化比が得られた。TiO₂ ガスセンサの報告例における室温での最高感度は3.5であることから(エタノールガス濃度は30 ppm)、本研究で得られた結果は、水熱合成 TNT が高いガスセンシング特性を有していることを示している。

第5章では、第4章において ϕ_0 がガスセンシングに大きな影響を与えることが示されたので、 ϕ_0 の制御の検討を行った。紫外線オゾン水を水熱合成 TNT に照射し、その前後での ϕ_0 と ε_s の変化を調べた結果、どちらもほとんど変化しないことがわかった。水熱合成 TNT 表面の水分がオゾンの効果を減衰させていることが要因と推察されたので、220 °C の熱処理後にオゾン照射を行った。その結果、熱処理によって減少した I_D が、その後のオゾン処理によって回復し、オゾン照射が水熱合成 TNT の電気特性に影響を及ぼすことが明らかになった。220 °C の熱処理後のオゾン照射の光触媒特性への効果をメチレンブルーの分解実験を通じて評価した結果、この処理により分解レートは高まり、代表的な TiO₂ ナノ粒子である P25 の2.1倍の分解レートを得ることができた。

第6章では、本研究で得られた研究成果を総括した。

審査結果の要旨

本論文は、50~100 nm 程度の直径を有し広く研究に用いられている陽極酸化 TiO₂ ナノチューブと比較して、その径が8.4 nm と 1/10 以下でありセンシング材料としての応用が期待されているにもかかわらず、その電気伝導特性が全く報告されていない水熱合成 TiO₂ ナノチューブ(TNT)の電気特性の評価を通じて水熱合成 TNT の表面反応とキャリアの挙動の相関およびそのセンシング特性について研究したものであり、以下の成果を得ている。

(1) 水熱合成 TNT は凝集体を形成しやすく、その電気伝導特性は明らかになっていなかった。本研究

では誘電泳動法を採用することで水熱合成 TNT で形成されたマイクロチャネルを作製することに成功し、その電気伝導を評価した。水熱合成 TNT は真性に近い n 型半導体の性質を有していること、チャネルの伝導は水熱合成 TNT 間に存在するダブルショットキーバリア(DSB)に支配されていることを明らかにした。さらに水分の存在は DSB の障壁高さを高める効果があることを見出した。これらの結果から、水熱合成 TNT はセンシング応用に適していると結論付けた。

- (2) 水熱合成 TNT のガスセンシング特性を調べた。95 °C の熱処理を大気中で行うことで DSB の障壁高さが増大することを明らかにし、この特性を利用することで 30 ppb のエタノールガスに対して電気抵抗の変化比 33.8 を得ることに成功した。センシング特性の解析結果から、エタノールの吸着による DSB の障壁高さの変化が高感度なガスセンシングを可能にしたことを明らかにした。
- (3) DSB の障壁高さの制御を目的として、紫外線オゾン処理が水熱合成 TNT の電気特性に与える影響について考察した。その結果、熱処理後の紫外線オゾン処理によって、導電性が向上することを明らかにした。さらに、水熱合成 TNT の光触媒特性を白色光照射下でのメチレンブルーの分解実験を通じて評価した。熱処理後の紫外線オゾン処理によって光触媒特性が向上し、代表的な TiO₂ ナノ粒子である P25 に比べて 2.1 倍の分解レートを得ることに成功した。

以上の諸成果は、水熱合成 TNT の表面反応はガスセンサや光触媒として有用であることを示すものであり、本分野の表面科学的・産業的な発展に大きく貢献するところである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識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、本論文の審査ならびに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。