筑波大学 University of Tsukuba

数理物質科学コロキウム

第3回　2012年4月26日（木）
1H201

酸化物1次元ナノ材料の合成と太陽電池への応用

ーナノチューブ・ナノワイヤー・ナノファイバー・ナノロッドー

物性・分子工学専攻

鈴木　義和

suzuki@ims.tsukuba.ac.jp

こんにちは！

本コロキウムでは、最近の研究成果を紹介するとともに、実際の産業化に向けた課題も検討します。最近よく耳にする「ナノ材料リスク」も検討しなければなりません。「新材料を作るだけでなく、使える材料にするにはどうしたらよいのか？」

みなさんで考えてみましょう。

自己紹介

鈴木　義和
こ・て・こ・て大阪人
2011年3月に筑波大学に着任！

本日の概要

0. **ナノワイヤーの概要**

1. **酸化チタン系1次元ナノ材料**
   - **合成と色素増感太陽電池への応用 （厚膜）**
   - **薄膜化**

2. **天然ルチルを用いた低環境負荷・低コスト酸化チタン系1次元ナノ材料の開発**　*（産学連携：実用化の壁を探る！）*

3. **関連トピックスの紹介　＆　質問タイム**

ナノワイヤーの概要

（最初の数枚のスライドだけ
ちょっと堅いですが、ご辛抱を）

ナノ物質とナノ材料

ナノ物質

・大きさ（一次粒径あるいは少なくとも1辺の長さ）がナノメータースケール（1～100nm）

ナノ材料

・ナノ物質のうち、特に、人工的にある用途のために製造されるもの

ナノ物質では、このほかに、「自然界に存在するもの」、「非意図的に発生するもの」がある。「ナノ材料」という場合は、人工的なものを指す場合がほとんど。

従来のナノ関連用語に関する混乱を避けるため、用語に関する定義がISOで行われている
（ISO/TS 27687）

*この定義自体、まだ十分に普及しているとはいえず、現時点では、「目安」といったところ。
2008年以前の文献では、用語自体のばらつきが大きいことに注意。

TS(Technical Specification): 技術仕様書 WGで合意の得られたことを示す規範的な文書

ナノワイヤー化の意義

なぜ、ナノワイヤー化するのか？

・小型・軽量化、省資源・省エネ

・低欠陥密度、高速性、高強度

・高比表面積、高集積化・・・

・量子サイズ効果

・バリスティック伝導
（電子が格子振動や不純物などで散乱されずに結晶内を通る）

ナノ材料の使用状況

表A　ナノ材料の種類、使用状況、用途等

ナノ材料の種類	国内使用量（2006 年）	主な用途	将来用途
フラーレン	約2 トン	ｺｽﾒ用品：100%	燃料電池、太陽電池、バイオ医療、化粧品
単層カーボンナノチューブ（SWCNTs）	約100kg	研究開発中：100%	高速動作トランジスタ、燃料電池、水素ガス吸蔵 等
多層カーボンナノチューブ（MWCNTs）	約60 トン	半導体ﾚｼﾞ：90%、その他：10%	導電ペースト、蓄電デバイス、燃料電池、医療 等
銀＋無機微粒子	約50 トン	日用品、キッチン回り、食品密封容器等	－
鉄	200～300 トン	家電・電気電子製品	－
カーボンブラック	約83 万ﾄﾝ	タイヤ：95%、顔料：4% 等	燃料電池・化粧品・高品質タイヤ
二酸化チタン（ルチル型の使用が多いが、光触媒塗料にはアナターゼ型の使用が多い）	約1,250ﾄﾝ	化粧品：60%、トナー：33%、自動車用塗料：5%	化粧品拡大、トナー・ディスプレイ用、反射防止フィルム
酸化アルミニウム	約700 トン	家電・電気電子製品	－
酸化セリウム	2～3 トン	半導体関連の研磨剤	－
酸化亜鉛	約480ﾄﾝ	化粧品：80%、その他：20%	透明導電膜利用（酸化インジウムスズの代替）
二酸化ケイ素（シリカ）	約13,500ﾄﾝ	ｿﾘｭｰｼｮﾝ：57%、FRP：11%、塗料：10%、その他：22%	既存用途の成熟化
ポリスチレン	約10 トン	ﾃｨｽﾌﾟﾚｲの反射防止光拡散用途、化粧品	－
ナノクレイ	約250 トン	塗料、化粧品、医薬品、食品添加物、触媒等	－
樹状高分子（デンドリマー）	約50 トン	紙用途：95%、その他：5%	紙用途の拡大、医療、燃料電池
顔料微粒子	約800 トン	インクジェット等	－
アクリル微粒子	約225 トン	化粧品、ｲﾝｸﾞｴｯｾ	－
カーボンナノファイバー	60～70ﾄﾝ	ﾘﾁｳﾑｲｵﾝ電池：50%、その他：50%	スポーツ、風力発電用ブレード、燃料電池
白金	約0.09 トン	食品・パッケージ、化粧品、触媒	家電・電気電子製品
量子ドット	数 kg	研究用試薬	医薬品、電気電子製品
ニッケル	約1,200 トン	家電・電気電子製品	－
酸化イットリウム	－	蛍光膜	－

参考資料：
・「第２回ヒトに対する有害性が明らかでない化学物質に対する労働者ばく露の予防的対策に関する検討会、第２回ナノマテリアルの安全対策に関する検討会（第２回合同会合）、資料３：ナノマテリアルの用途・生産量調査結果報告」
・中部経済産業局資料（http://www.chubu.meti.go.jp/technology/hp/pdf/283.pdf）
「－」は明確な情報がないことを示す

2006年時点での、左の表で、あえて「ナノワイヤー」といえるのは、カーボンナノファイバー程度

ナノワイヤーの工業化はこれから・・・と思いきや・・・

出典：　工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン

ついに銀ナノワイヤーが製品化

ニュースリリース

2011年7月21日
日立化成工業株式会社

様々な基板にパターニング可能な転写形透明導電フィルムを開発
－ 顧客の加工プロセスを短縮し、生産効率の向上に貢献 －

日立化成工業株式会社(本社：東京、執行役社長：田中 一行、資本金：155億円)はこのたび、各種基板に転写・接着でき、フレキシブル性に優れ、フォトリソグラフィーによるファインパターニングが可能な上、表面抵抗値10～250Ω/sq(オーム/スクエア)(注1)、全光線透過率85～91%(注1)と、導電性と高透明性を両立するタッチパネル用転写形透明導電フィルムを開発しました。2012年9月までに数十万m²/月の生産体制を整え、今後は有機EL、電子ペーパーや、太陽電池といった幅広い分野への用途展開を積極的に図り、2015年度に年間売上高60億円を目指します。

ClearOhm™

銀ナノワイヤを導電インクとして使用した製品。Cambrios社（米国カリフォルニアのベンチャー企業）。日立化成との共同開発により、透明導電膜を作製。

CAMBRIOS
Hitachi Chemical
Working On Wonders

「クリアオーム(ClearOhm™)は、Cambrios Technologies Corp.社の商標です。クリアオーム(ClearOhm™)は同社が開発した銀ナノワイヤ導電インクで、現行のITOや他の透明導電酸化膜に比べ、自然 な色調の透明導電層を形成できます。」

出典：　http://www.hitachi-chem.co.jp/japanese/information/2011/n_110721.html

Cambrios Technologies Corp.

ベンチャー企業であるため、いまだ情報は少ない。

Cambrios is the leader in nanotechnology-based solutions to enable the development of electronic devices with transparent conductors. Our proprietary nanostructured materials can be deposited using existing production equipment to achieve enhanced performance of display devices and components at lower manufacturing cost. ClearOhm™, our first product, is a directly patternable, wet-processable transparent conductive film, is poised to replace the industry standard sputtered indium tin oxide (ITO). Subsequent products will leverage this technology to produce other functional films for display and thin film applications for multiple consumer electronic device markets.

銀ナノワイヤによるITOの代替を狙う！

http://www.cambrios.com/1/Home.htm

ナノワイヤーの歴史

「1次元ナノ材料」の歴史は「ナノ材料」として意識されなかった時代までさかのぼるとかなり長い。

「ナノワイヤー(nanowire)」としての報告例(論文数)の推移は以下のとおり。

（1） 被引用データベースとして最も広く用いられている 「Web of Science」 採択誌中

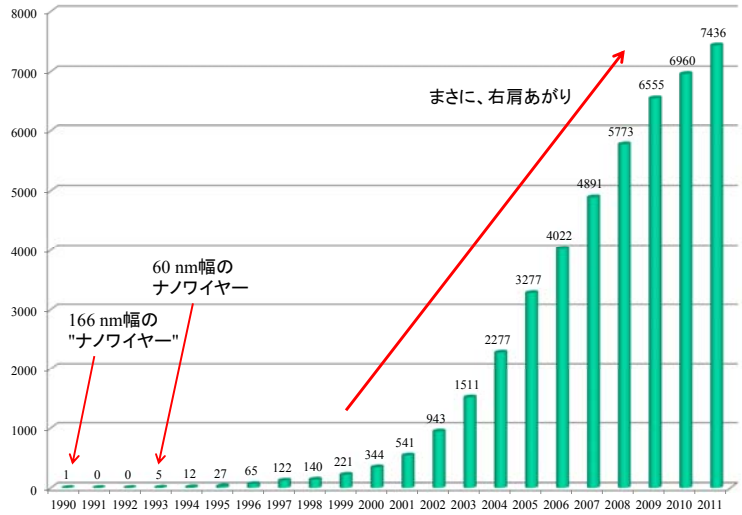
nanowire*をトピック(タイトル、アブストラクト、キーワード)に含む論文 45638報 （2012年2月26日現在）

1898～1989年　0件
1990年　1件
　本データベースでは、1語での"nanowire"の初出 （本文除く）

実際のところ、1990年の論文では、「ナノスケール」とは必ずしも100nm以下ではなく、1000nm未満(サブミクロンスケールを含む)として用いられていた。

この初出論文では、実際のところ、「サブミクロン」スケールである。

"ナノワイヤー"関連の論文



1990年に、初めて"nanowire"と一語で綴った論文が現れる

Web of Scienceより著者作成

ISO/TS 27687でのナノ物質に関する定義

- ナノスケール(nanoscale)： およそ1nm から100nm までの大きさの範囲
- ナノ物質(nano-object)： 1，2あるいは3次元のサイズがナノスケールである物質
- ナノ粒子(nanoparticle)： 3つの次元のサイズがナノスケールであるナノ物質
- ナノファイバー(nanofibre)： 2つの次元のサイズがあまり違わず、かつナノスケールであり、残る1つの次元のサイズがそれらより著しく大きいナノ物質
- ナノプレート(nanoplate)： 1つの次元のサイズがナノスケールであり、他の2つの次元のサイズがそれより著しく大きいナノ物質
- ナノロッド(nanorod)： 中空でないナノファイバー
- ナノチューブ(nanotube)： 中空のナノファイバー
- ナノワイヤー(nanowire)： 導電性又は半導電性のナノファイバー
- アグリゲート(aggregate)： 強く結合した又は溶融した粒子からなるもので、その表面積が個々の構成物の表面積の合計よりもかなり小さな粒子(共有結合や焼結、複雑な物理的絡み合い等の強い力)
- アグロメレート(agglomerate)： 粒子及びアグリゲートあるいは両者が弱く集合したもので、その表面積が個々の構成物の表面積の合計とほぼ同じもの(ファンデルワールス力やそれと同様の単純な物理的絡み合いなどの弱い力)

逆の定義の場合も多いので要注意。

出典： 工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン

アグリゲート（aggregate）とアグロメレート（agglomerate）

意味が逆転することもあるので注意！

Table 1. Summary of the Use of the Terms Agglomerate and Aggregate from Seven Literature Sources

Source	Assemblage of particles that is loosely bound with particles that are loosely attached by contact at their corners and edges. Readily dispersed	Assemblage of particles that is rigidly bound with particles that are firmly attached at their faces by fusion, sintering or growth. Not readily dispersed
BS 2955: 1993[4]	Aggregate	Agglomerate
ISO 14887[5]	Agglomerate	Aggregate
USP 24 2000 (Monograph 776)[6]	Aggregate	Agglomerate
Chambers Science and Technology Dictionary (1988)[2]	Aggregate	Agglomerate
A. Van Hook (1961)[9]	Aggregate	Agglomerate
W. Gerstner (1966)[3]	Agglomerate	Aggregate
J.W. Mullin (1993)[8]	Agglomerate	

JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES, VOL. 91, NO. 10, OCTOBER 2002

COMMENTARY

A Review of the Terms Agglomerate and Aggregate with a Recommendation for Nomenclature Used in Powder and Particle Characterization

GARY NICHOLS,[1] STEPHEN BYARD,[2] MARK J. BLOXHAM,[3] JOANNE BOTTERILL,[4] NEIL J. DAWSON,[5] ANDREW DENNIS,[5] VALERIE DIART,[6] NIGEL C. NORTH,[7] JOHN D. SHERWOOD[8]

ISO/TS 27687でのナノ物質に関する定義　と　一般的な使われ方

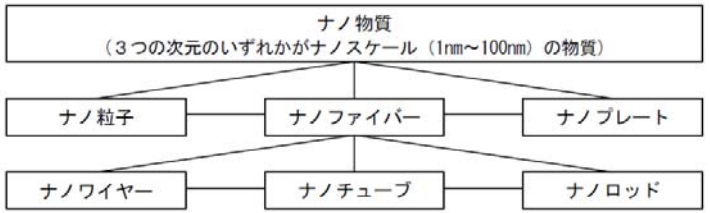


図　ナノ物質に関連した用語の階層構造（ISO/TS 27687 から作成）

この図では、あまりはっきりしませんが、
「ナノワイヤー」と呼ぶ場合は、金属ワイヤーとの類推から、導電性・半導電性のものを指す場合が多いといえるでしょう。
　このため、カーボンナノチューブなども「ナノワイヤー」の一種と分類するケースもありますが、実際には、中空状のものは「ナノチューブ」として別のカテゴリーにするケースが多いと言えるでしょう。

ナノワイヤーとナノロッドは、アスペクト比の違いによる使い分けが多く、
ナノロッドやナノウィスカーという場合には、「単結晶」である場合が多いと言えます。
さらに、断面のアスペクト比・形状から、「ナノリボン」といった用語を使う研究者もいます。

→端的に言えば、みんな、「自分で新しい用語を生み出したい」・・・標準化は始まったばかり。

出典：　工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン

ナノテQuiz（1）

「ナノ材料」化には、どんなメリットが考えられますか？

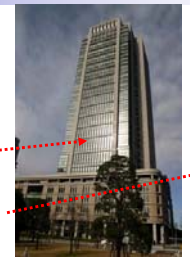
ナイス回答には、粗品（オリジナル）をプレゼント！

酸化チタン系1次元ナノ材料の合成と色素増感太陽電池

酸化チタン（チタニア）粉末, TiO_2

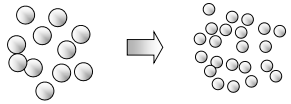
修正液の顔料も酸化チタンです
〇〇〇〇チョコにも！？

- 顔料・化粧品用途
- 誘電体材料
  （セラミックスキャパシタ）
- 光触媒
- 色素増感太陽電池（DSC） ・・・



従来からのアプローチ

粉末のナノサイズ化による
高機能化



新しいアプローチ

さらなる高機能化に向けた
形態制御 （1次元・2次元化）

→ *光散乱の制御、低抵抗化...*

水熱合成法による酸化チタン系ナノチューブの合成

1998年　春日氏（中部電力）らが報告

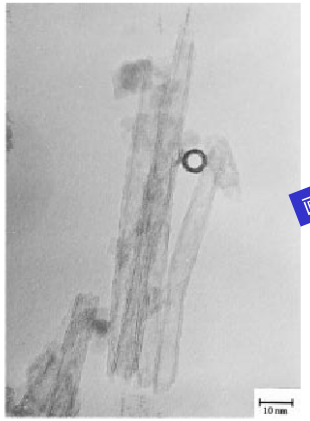


Figure 2. TEM photograph of $80TiO_2$-$20SiO_2$ (in mol %) powders treated with 10 M NaOH aqueous solution for 20 h at 110 °C.

Langmuir, **14**, 3160 (1998).より引用

酸化チタン粉末をNaOH水溶液中で水熱処理することにより、ナノチューブが生成

画期的な手法

- 低コスト・大量合成に適した手法
- テンプレートを使わない。環境負荷が小さい

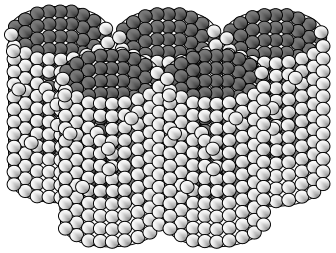
2001年以降、多くのグループが追試や合成手法の改良を行う

G. H. Du et al., *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3702 (2001).
Q. Chen et al., *Acta Crystallogr. B*, **58**, 587 (2002).
Q. Chen et al., *Adv. Mater.*, **14**, 1208 (2002).
X. Sun et al., *Chem. Eur. J*, **9**, 2229 (2003).
・・・・

陽極酸化法と水熱合成法によるナノチューブの合成

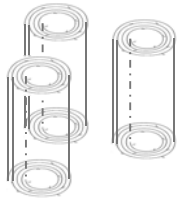
TiO_2 nanotube by Anodic oxidation

- very well ordered
- thermally stable structure
- amorphous or polycrystalline
- ~ 100 nm in diameter
- electrochemical processing



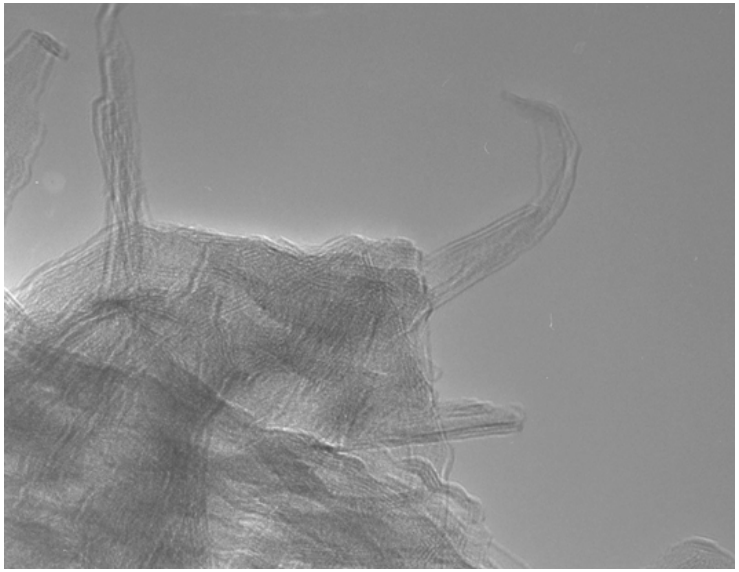
Titanate nanotube by Hydrothermal

- single crystalline-like
- stand alone (but agglomerated)
- thermally unstable
  (decompose @ 500° C)
- ~ 10 nm in diameter
- aqueous solution process



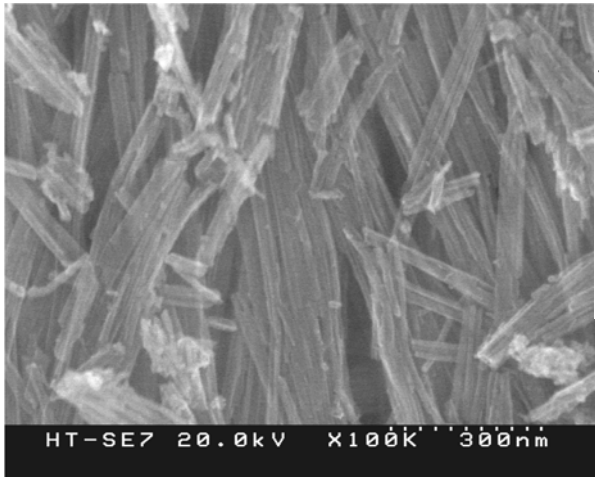
e.g. $(Na, H)_2Ti_3O_7 \cdot xH_2O$

Scrolled nanotubes from titanate nanosheet



生成するのは層状チタン酸ナノチューブ

酸化チタンを原料として水熱合成で得られるナノチューブ



Easily formed by 10 M NaOH
Treatment at 110-150ºC

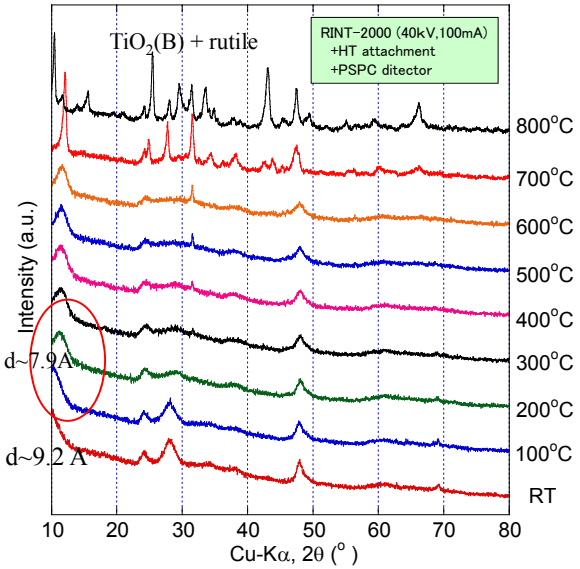
Layered titanate:
~ $(Na, H)_2Ti_3O_7 \cdot nH_2O$

~ 10 nm in diameter
~ 0.5 – 1 μm in length

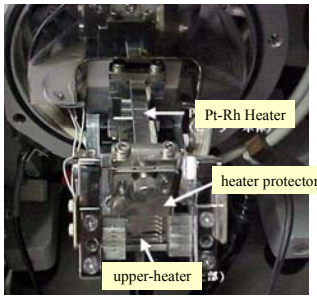
High surface area

Y. Suzuki and S. Yoshikawa, *J. Mater. Res*, **19** [4] 982 (2004).

TiO_2-derived 1-D nanomaterials



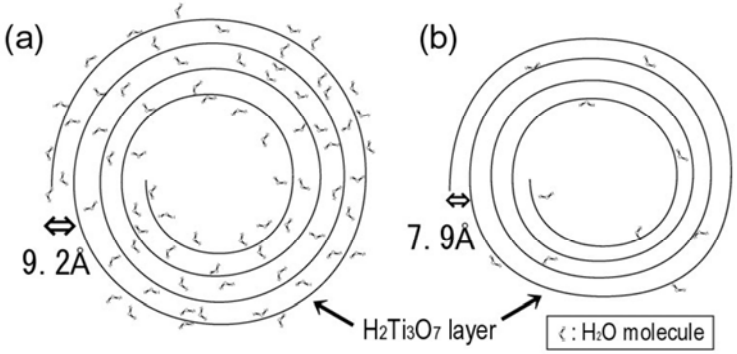
At higher temperatures, nanotubes transformed into several polymorphs:



Y. Suzuki and S. Yoshikawa, *J. Mater. Res*, **19** [4] 982 (2004).

Introduction: TiO_2-derived 1-D nanomaterials

Structural change during heating



as-prepared

heated at 200-300ºC, or
in high-level vacuum (*e.g.*in TEM)

Y. Suzuki and S. Yoshikawa, *J. Mater. Res*, **19** [4] 982 (2004).

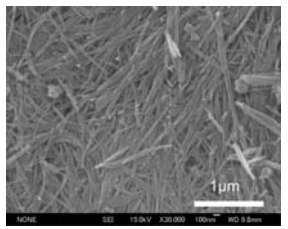
層状チタン酸ナノチューブの耐熱性

samples	Na : Ti比(EDS)
(a) H_2O 洗浄のみ	20 : 80
(b) 1 time HCl treatment	9 : 91
(c) 2 times HCl treatment	2 : 98
(d) 3 times HCl treatment	~ 0 : ~ 100

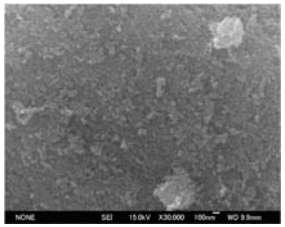
酸による洗浄回数を増やすほどNaは減少

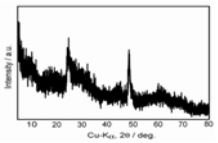
pH2で3回酸処理すれば完全にイオン交換

After 3 times HCl treatment



500 ºC 2 h





残留Naイオン濃度が低い場合、
高温下での構造安定性は低い

In situ HT-SEM observation of TiO_2-derived nanotubes

Collaboration work with Prof. Sekino, Osaka Univ.

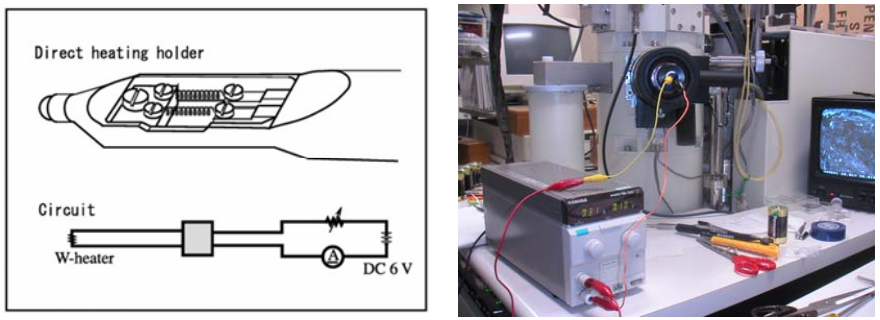


Fig. Structure of a direct heating holder for FE-SEM. The holder is a side-entry type. Two tungsten heaters are attached and can be controlled independently.

Y. Suzuki et al., *Ceram. Trans*., **159**, 185-192 (2005).

In situ HT-SEM observation of TiO_2-derived nanotubes

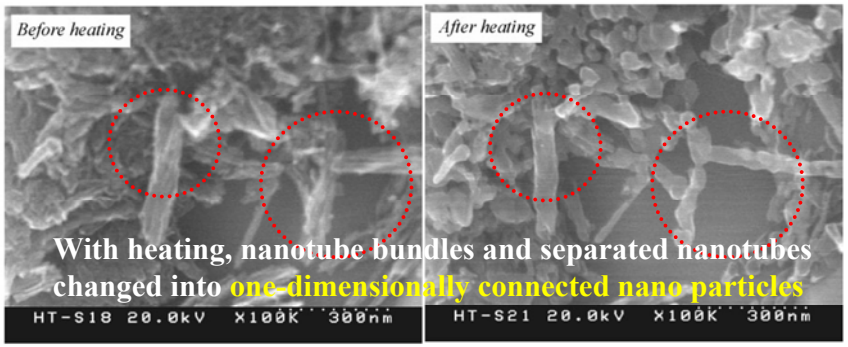
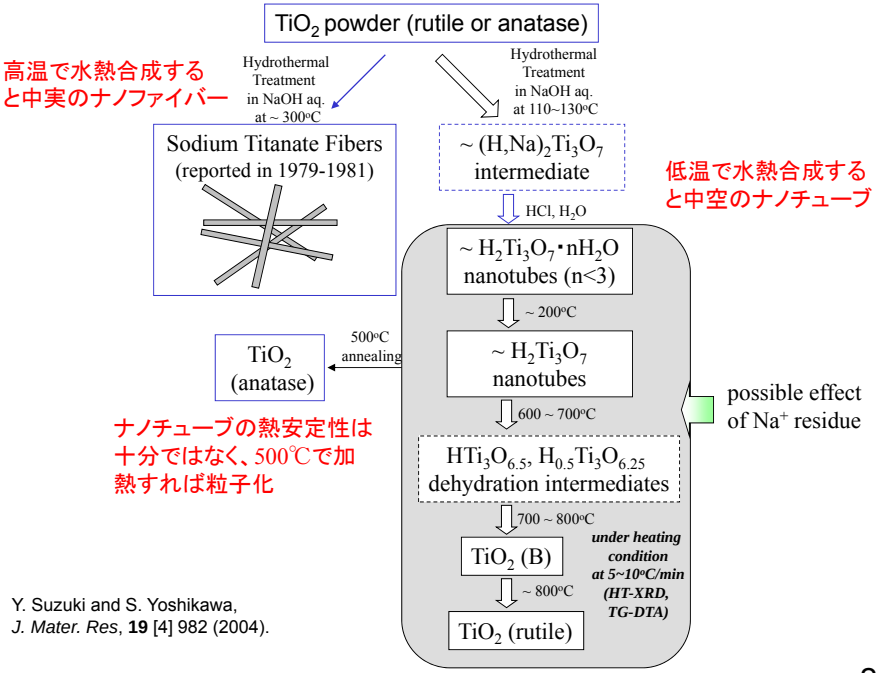


Fig. SEM micrographs of the TiO_2-derived nanotubes before and after heating, respectively (*in situ* heating observation).

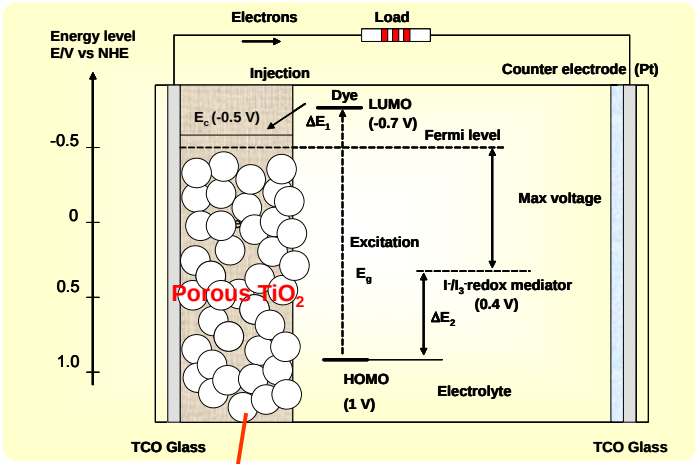
Hydrothermal Process can be used as a base-technology to produce various types of 1-D nanomaterials

Y. Suzuki et al., *Ceram. Trans*., **159**, 185-192 (2005).



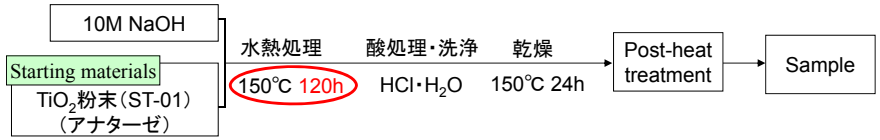
Y. Suzuki and S. Yoshikawa,
J. Mater. Res, **19** [4] 982 (2004).

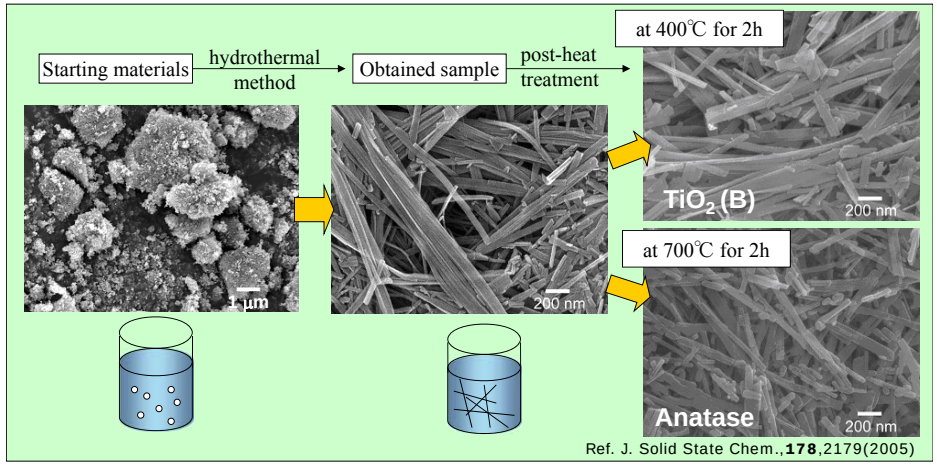
色素増感太陽電池 (Grätzel cells)



従来の等軸状のナノ粒子を焼結した多孔体酸化チタン膜のかわりに、1次元ナノ材料が使えるのでは？

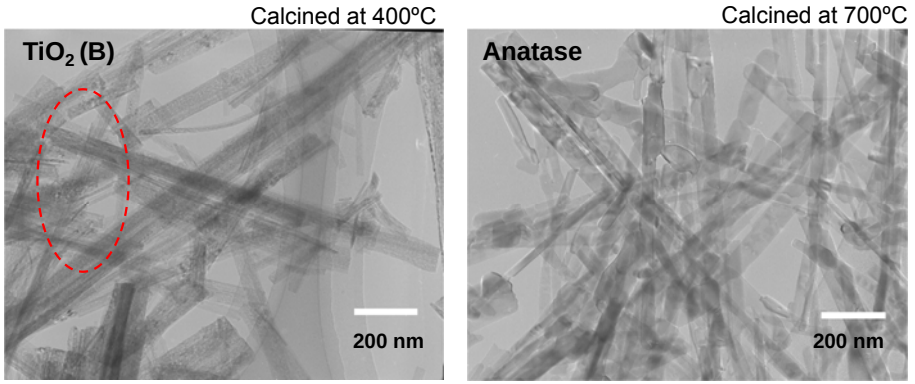
ナノワイヤーの合成スキーム





To understand the role of TiO_2 nanowires ...

To prepare two types of nanowires with almost same appearance and energy band gap (3.2 eV) but different defect density.



Containing much structural defects

70 m^2/g

Improved crystallinity

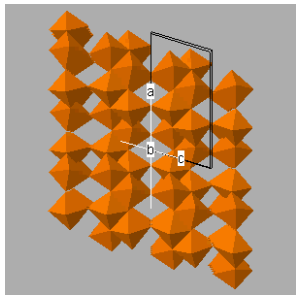
24.7 m^2/g

TiO_2(B) → TiO_2 Anatase

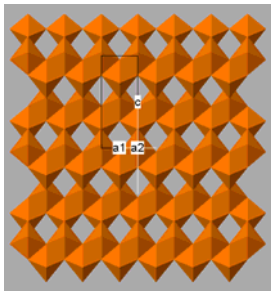
Leach out Na from Na_xTiO_2 bronze structure

	TiO_2 (B) (monoclinic)	TiO_2 Anatase (tetragonal)
Lattice constants	a=12.163 Å, b=3.735 Å, c=6.513 Å β=107.29° (Z=8)	a=3.7852 Å, c=9.5139 Å (Z=4)
Volume per TiO_2 unit	35.3 Å	34.0 Å

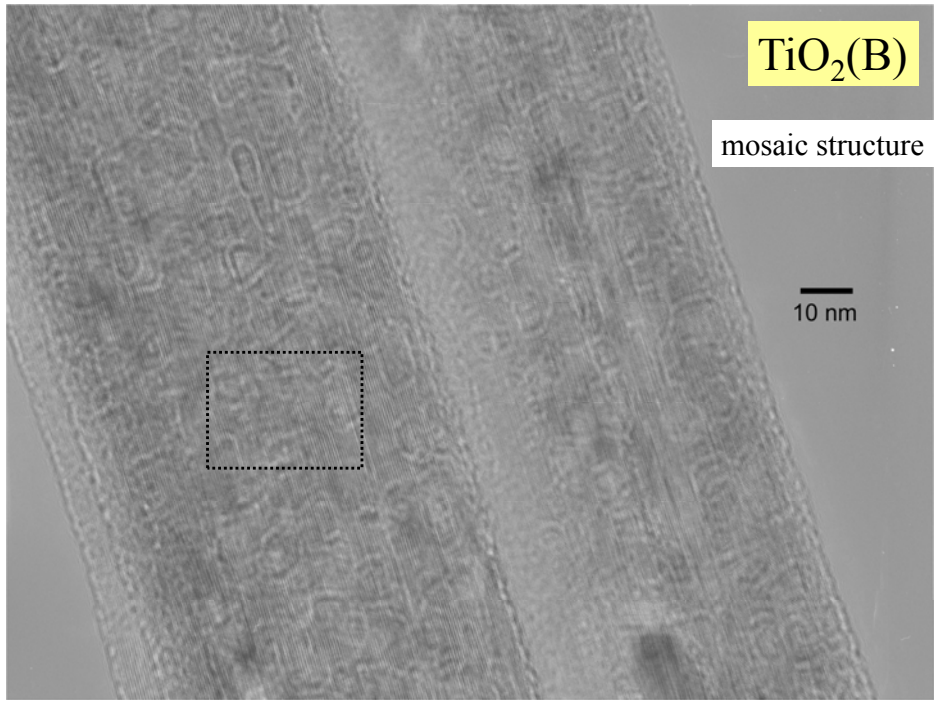
TiO_2 (B)

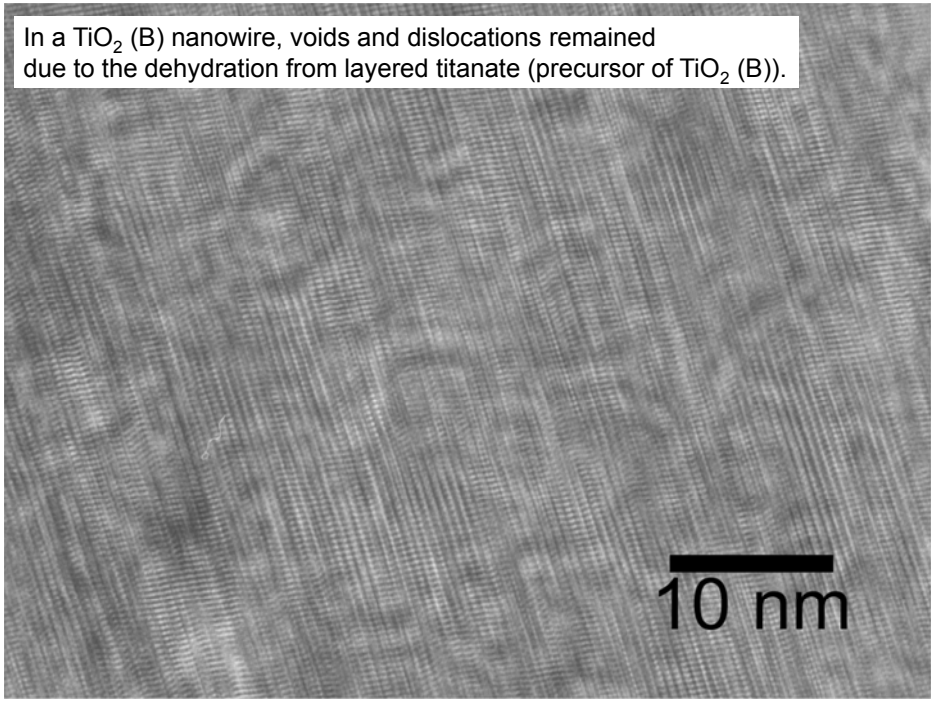


TiO_2 Anatase

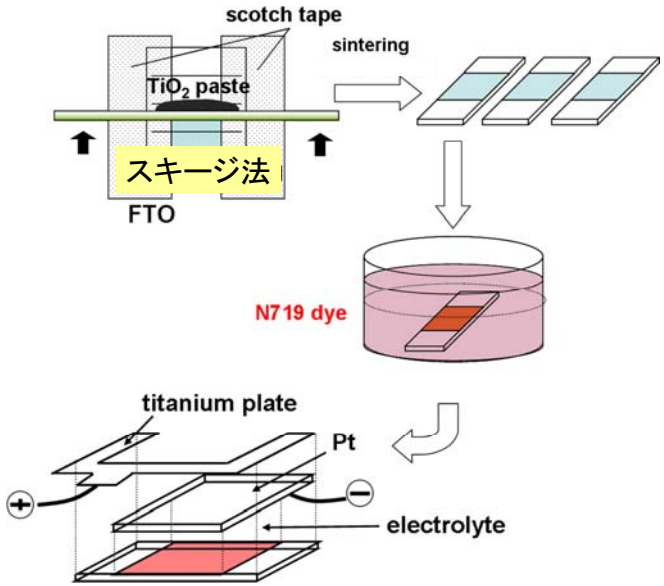


Ref. L. Brohan, A. Verbaere, M. Trounoux, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 355-361 (1982)





色素増感太陽電池の簡易的作製法（ラボレベル、開放セル）



色素増感太陽電池の評価

ソーラーシミュレータ

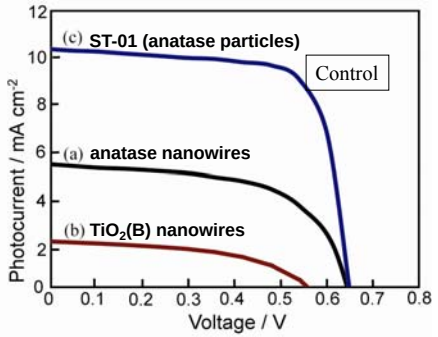
分光計器　CEP-2000
- AM 1.5
- 100 mW/cm^2
- 標準セル（BS-520）で光強度を校正

校正用の標準セル（仕様）

- Area 0.0534 cm^2
- J_{SC} = 11.6 mA/cm^2
- V_{OC} = 0.540 V
- FF = 0.702
- η = 4.40 %

測定用セル（0.25cm^2）

ナノワイヤーを用いた太陽電池　(初期データ)



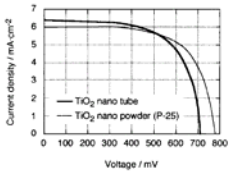
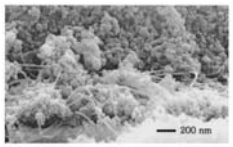
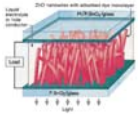
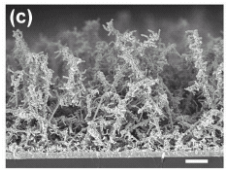
予想されるほどには
特性が上がらない・・・

（TiO_2 paste was sintered on FTO glass at 500℃）

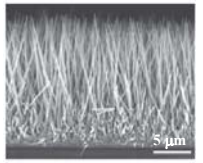
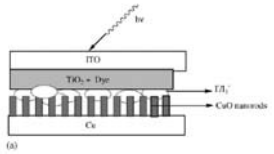
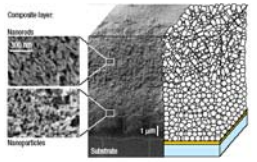
samples	変換効率 η (%)	J_{sc} (mA / cm^2)	V_{oc} (V)	FF	dye (10^{-8} mol/cm^2)	thickness (μm)	焼成前粉体の比表面積 S_{BET} (m^2 / g)
(a) anatase nanowires*	2.1	5.3	0.65	0.62	7.2	14	14
(b) TiO_2(B) nanowires	0.57	2.0	0.59	0.43	8.1	12	20
(c) ST-01 (anatase particles)	5.0	10.5	0.65	0.73	19	9.5	280

*Post heat-treated at 700℃ for 2h

1次元ナノ材料をDSCに用いた報告例（1）

報告例	概　要	代表的なデータ・図
S. Uchida, R. Chiba, M. Tomiha, N. Masaki, M. Shirai, *Electrochem.*, **70** (6) 418 (2002).	春日氏らによって開発された水熱合成（化学合成）チタニア系ナノチューブをDSCに応用 ・短絡電流密度の増加 ・開放電圧、ff の低下 （効率は約3%）	
K. H. Jung, J. S. Hong, R. Vittal and K. J. Kim, *Chem. Lett.*, **31** [8] 864-865 (2002). K. H. Jung, et al., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24** [10] 1501-1504 (2003).	SWカーボンナノチューブをTiO_2に混合。 ・短絡電流密度の増加 ・開放電圧、ff の低下	
J. B. Baxter, and E. S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.* **86** [5] 053114 (2005). 	dendritic ZnOナノワイヤーを用いたDSC。MOCVDを利用 ・Jsc: 1.62 mA/cm², Voc: 0.74V, ・ff 38%, 変換効率　0.5%	

1次元ナノ材料をDSCに用いた報告例（2）

報告例	概　要	代表的なデータ・図
M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykallyand P. D. Yang, *Nature Mater.*, **4** [6] 455-459 (2005).	ZnOナノワイヤーアレイを用いたDSC。 ・Jsc: 5.3-5.85 mA/cm², Voc: 0.61-0.71V, ・ff 36-38% ・変換効率1.2-1.5%	
S. Anandan, X. G. Wen and S. H. Yang, *Mater. Chem. Phys.* **93** [1] 35-40 (2005).	カソード（正極側）にp型半導体であるCuOナノロッドを用いたDSC ・Isc: 0.45 mA, Voc: 0.564V ・ff: 17% ・変換効率　0.29%	
M. Dürr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda and G. Nelles, *Nature Mater.*, **4** [8] 607-611 (2005).	等軸状ナノ粒子とナノロッド（異方性粒子）の積層構造を作製	

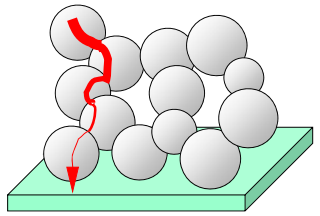
自然から学べること・・・

ナノワイヤー/ナノ粒子複合電極のデザイン

- Electron Expressway Concept -

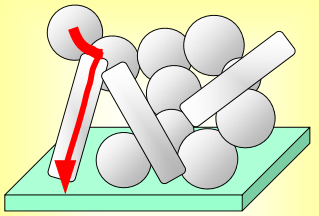
1次元ナノ材料を使うことで、多孔体電極粒界での抵抗が低下し、変換効率が改善されるのではないか？

従来の多孔質酸化チタンによる電極



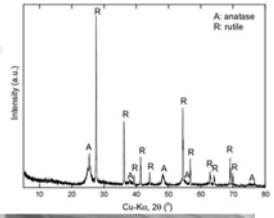
粒界のネック部分の径を太くするなどで、低抵抗化が検討されてきた（$TiCl_4$処理など）

1次元ナノ材料利用のコンセプト



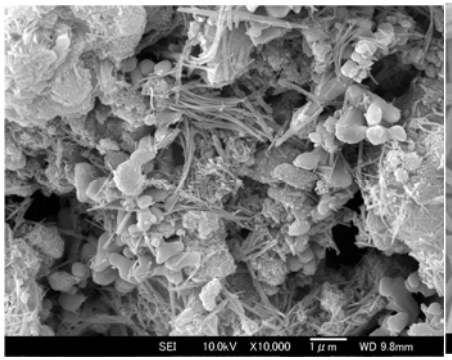
より効率の高い導電パスを形成できる可能性あり

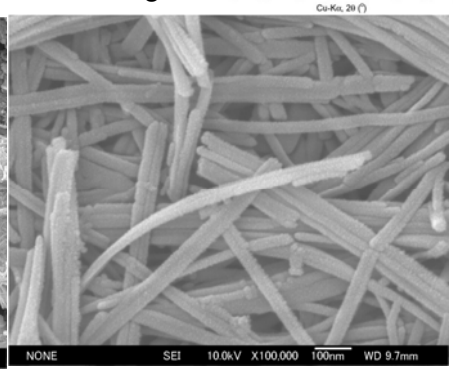
部分ナノワイヤー化TiO_2



150℃、24h水熱合成試料を300℃ 4h熱処理

比表面積　150~170 m^2/g

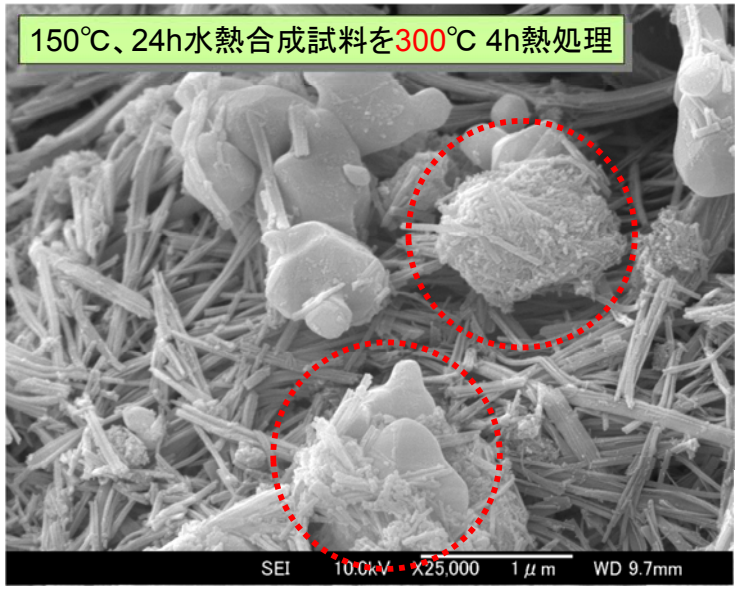


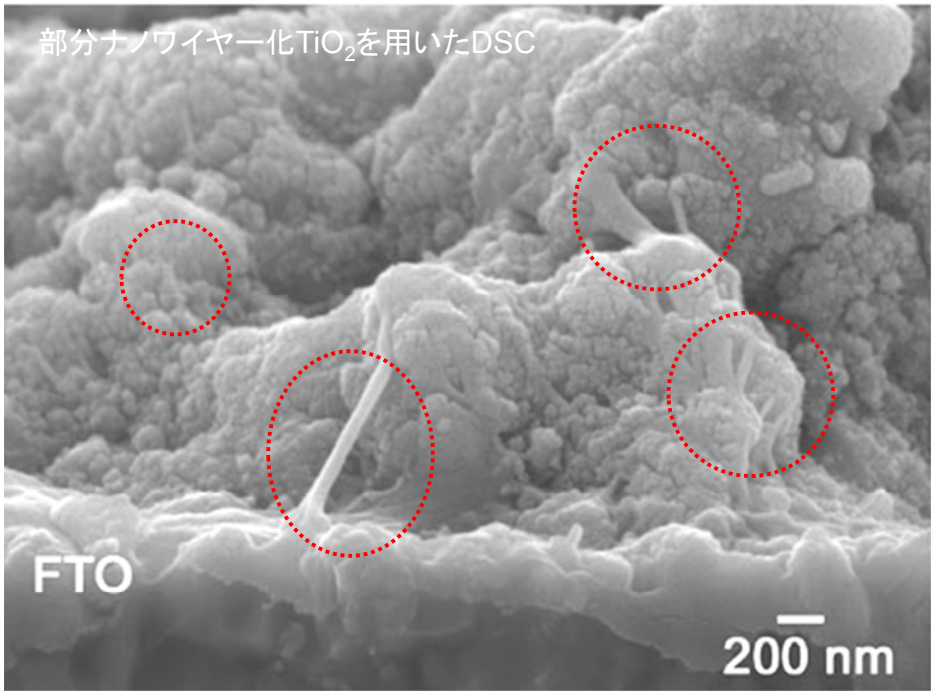


ナノワイヤーと粒子が混在　　ナノワイヤーは直径20-50nm程度

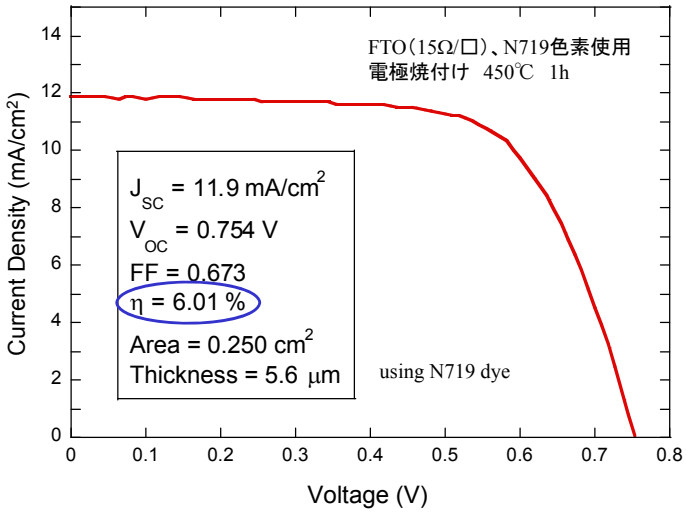
Y. Suzuki. S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, Cent. Eur. J. Chem.**4** [3], 476 - 488 (2006).

粒子部分表面もナノワイヤー化



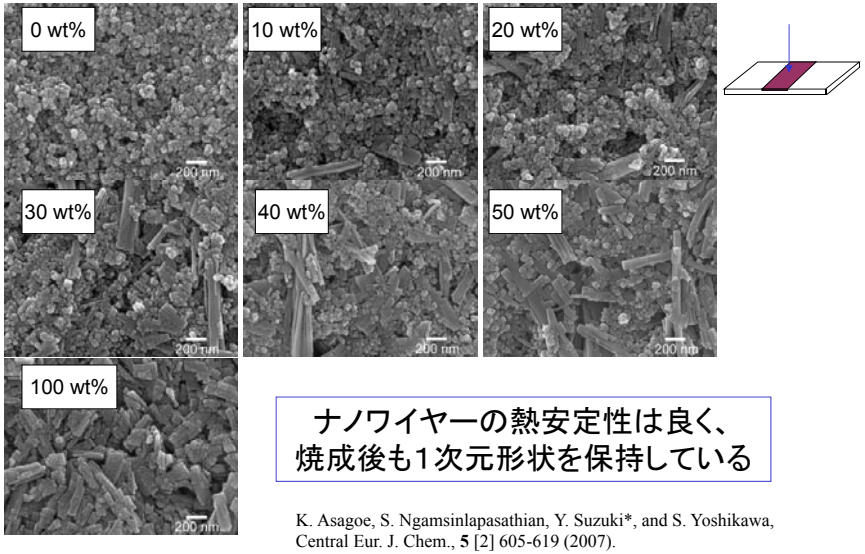


部分ナノワイヤー化TiO_2(300℃熱処理)電極を用いたDSC



膜厚6ミクロン程度で効率6%のセルを作製することが可能

ナノワイヤー分散量の最適化

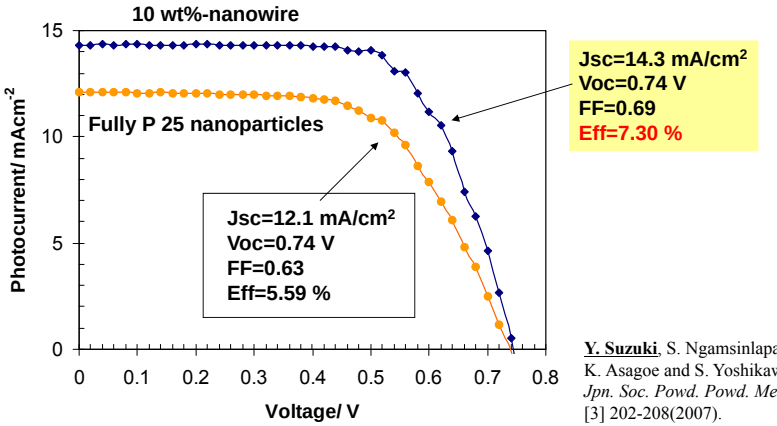


ナノワイヤーの熱安定性は良く、
焼成後も1次元形状を保持している

K. Asagoe, S. Ngamsinlapasathian, Y. Suzuki*, and S. Yoshikawa, Central Eur. J. Chem., **5** [2] 605-619 (2007).

水熱合成の最適化

・水熱温度の最適化による、部分的にナノチューブを含むナノワイヤー
・ナノ粒子への上記ナノワイヤーの添加



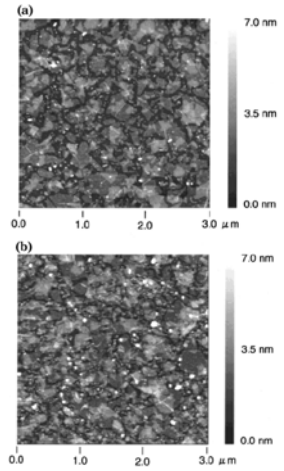
Y. Suzuki, S. Ngamsinlapasathian, K. Asagoe and S. Yoshikawa, *J. Jpn. Soc. Powd. Powd. Metall.*, **54** [3] 202-208(2007).

スプレー交互吸着法による TiO_2ナノワイヤー薄膜の作製

常温・大気圧・低環境負荷の成膜プロセス

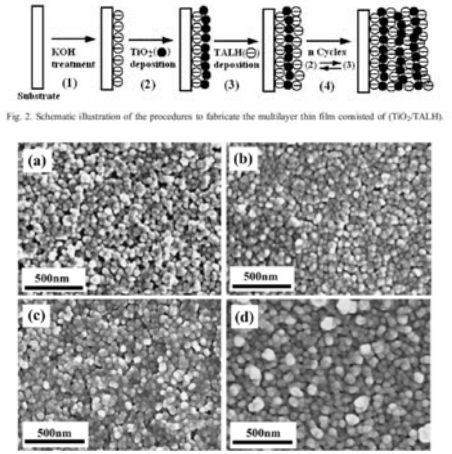
交互吸着法（LbL method）による TiO_2薄膜の報告例

チタニアナノシート



T. Sasaki et al., *Chem. Mater.*, **13**, 4661-4667 (2001)

チタニアナノ粒子



J. H. Kim, S. Fujita, S. Shiratori, *Thin Solid Films*, **499**, 83-89 (2006)

高速成膜を目指したスプレーLbL法による薄膜作製

Substrate

Glass substrate

cleaning

1wt% KOH aq. immersion (negatively charged)

Rinsing with Milli-Q water

Glass substrate for LbL

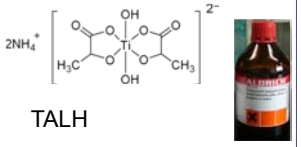
TiO_2-related nanomaterials suspension for LbL coating

titanate nanotubes or titanate nanowires or anatase-nanoparticle sol (STS-01, Ishihara Sangyo)

~ 0.1 % suspensions (TiO_2) (pH = 2, using HCl)

Titan (IV) precursor spray liquid

Titanium(IV) bis(ammonium lactato)dihydroxide solution 50 wt% in H_2O



TALH

TALH 1wt% in H_2O

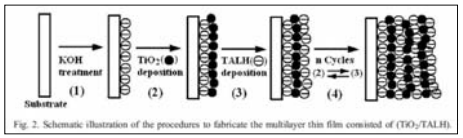
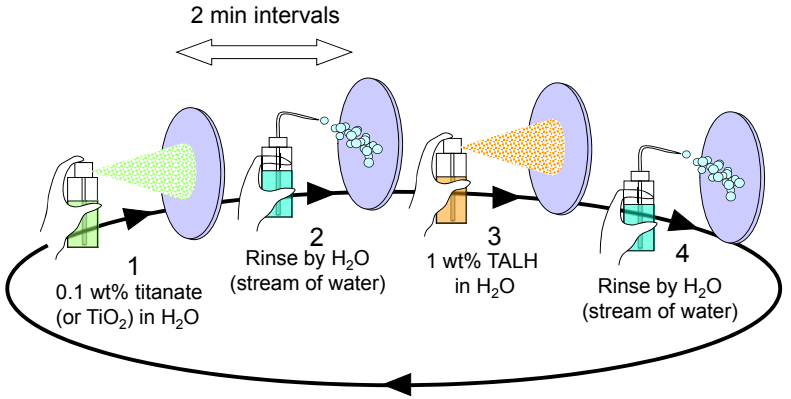


Fig. 2. Schematic illustration of the procedures to fabricate the multilayer thin film consisted of (TiO_2/TALH).

Reference protocol
J. H. Kim, S. Fujita, S. Shiratori, *Thin Solid Films*, **499**, 83-89 (2006)

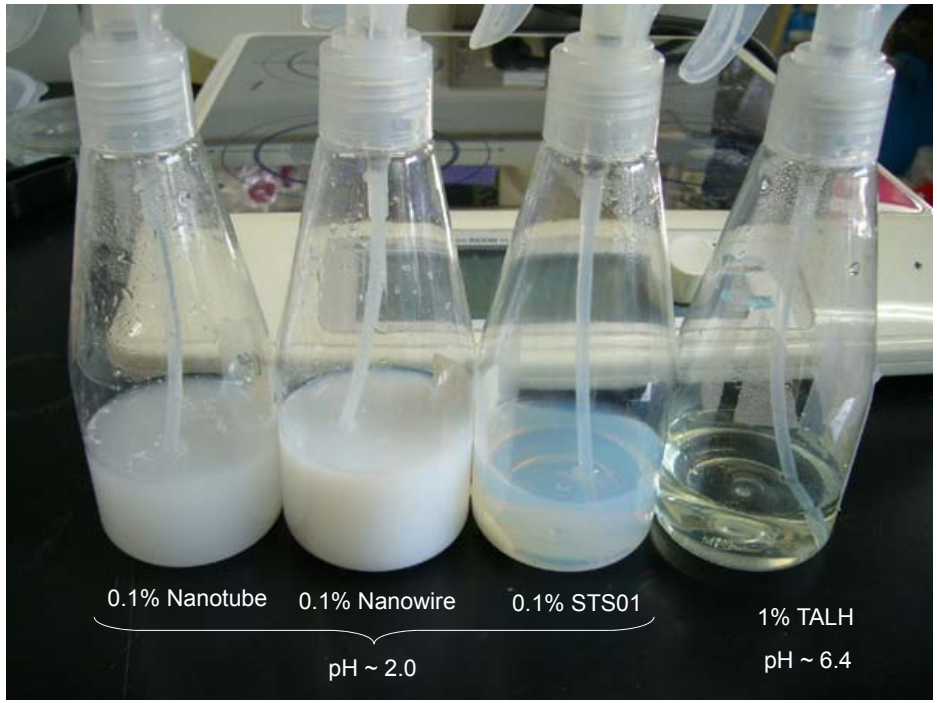
Y. Suzuki et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117** [3] 381-384 (2009).

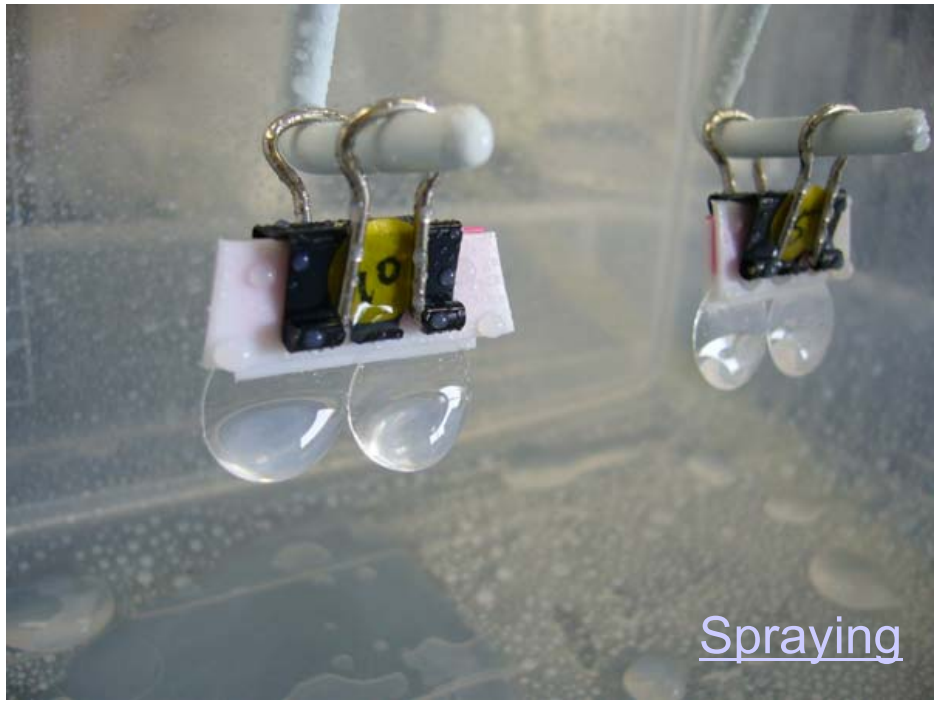
高速成膜を目指したスプレーLbL法による薄膜作製



1 cycle: 8 min

Y. Suzuki et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117** [3] 381-384 (2009).

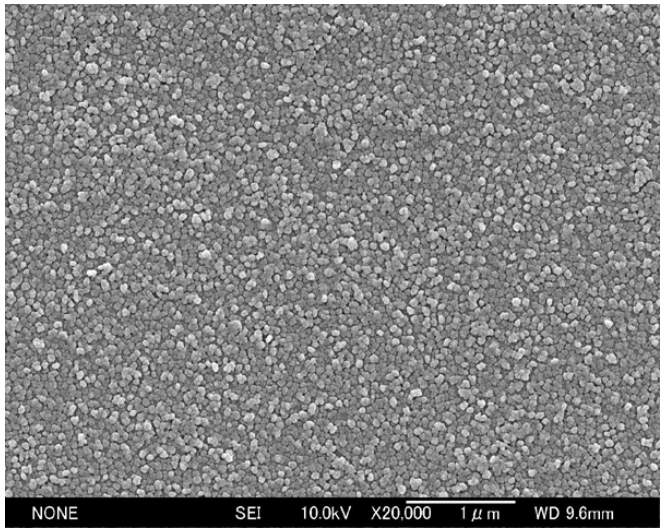




Example of sample setting: (1) Clipping at the top

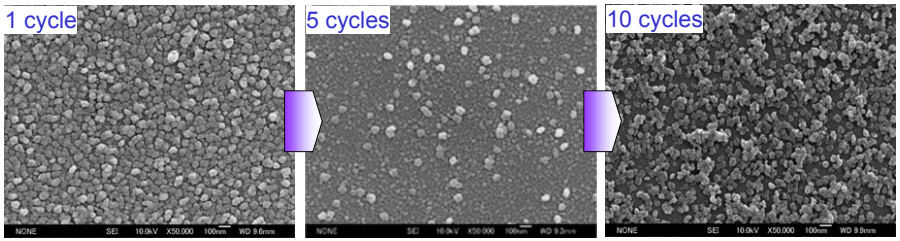
Highly-dispersed nanoparticle sol (STS-01)

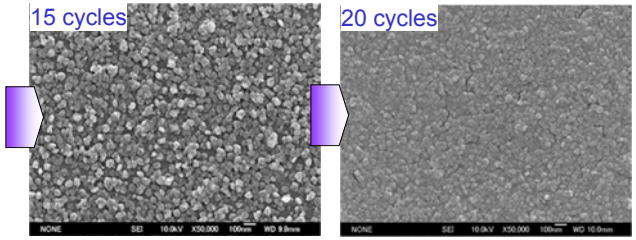
Appearance of a coated film (1 cycle)　(homogeneous coating on wide area)



Y. Suzuki et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117** [3] 381-384 (2009).

Highly-dispersed nanoparticle sol (STS-01)

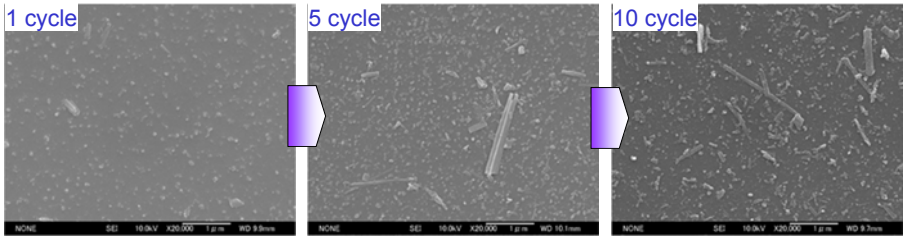


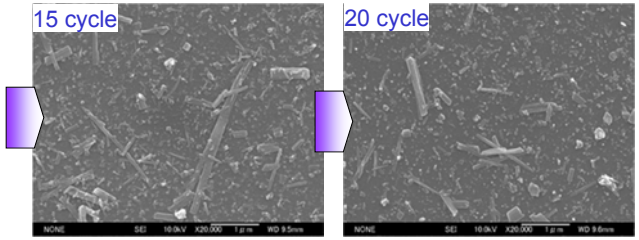


- With a good dispersion state
- After 20 cycles, TiO_2 film became rather dense.

Y. Suzuki et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117** [3] 381-384 (2009).

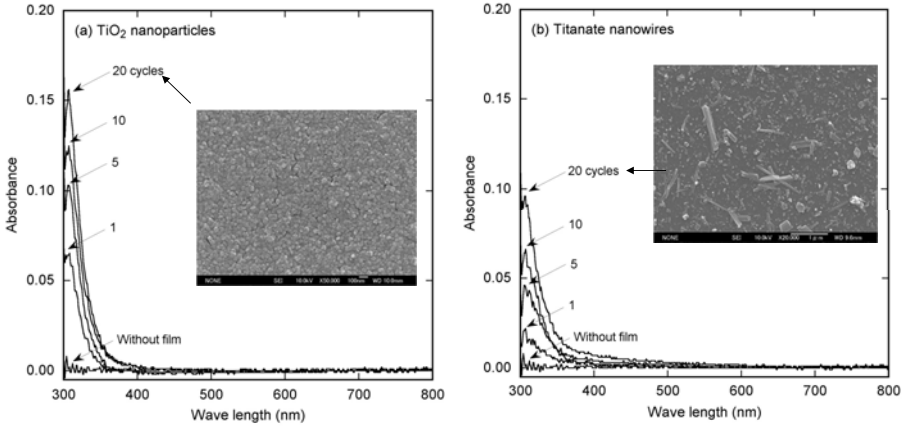
Titanate nanowire (TNW)



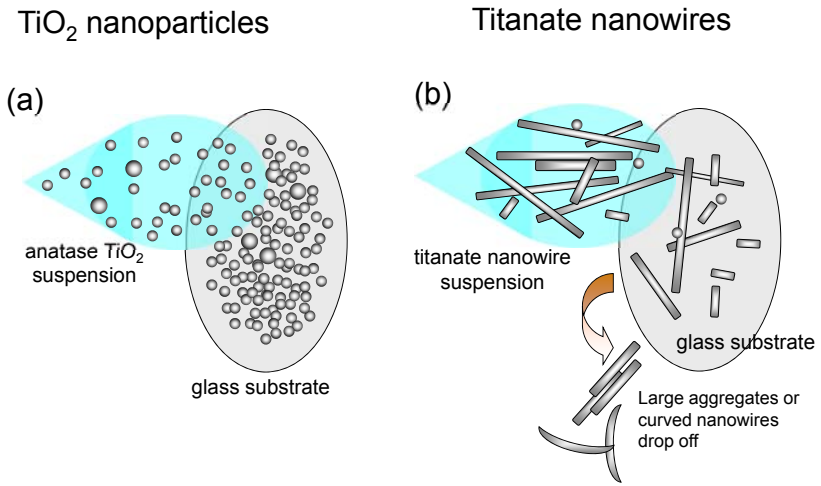


Y. Suzuki et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117** [3] 381-384 (2009).

UV-Vis spectra



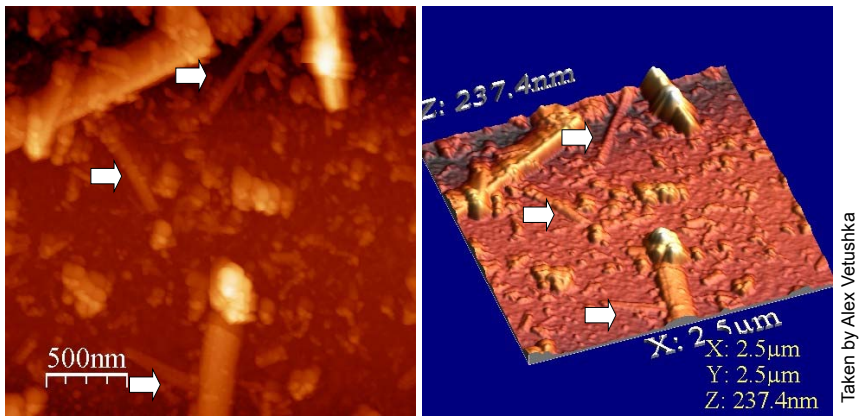
Difference of Nanoparticle and Nanowire Films by Spray-LbL



Preliminary results by AFM observation

October 5-6, 2009

チェコ科学アカデミー・物理学研究所との共同研究



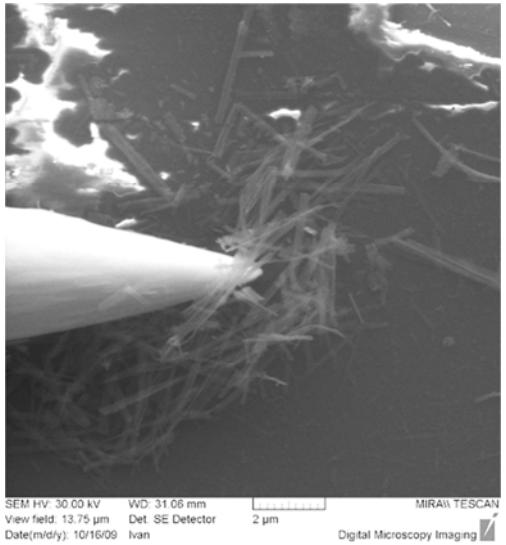
Taken by Alex Vetushka

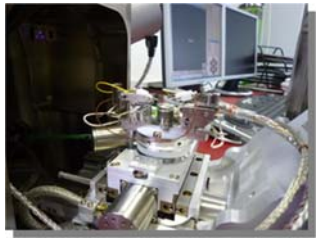
- Some fine nanowires (single or bundle of a few nanowires) were clearly observed.

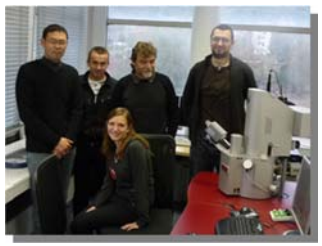
- Is it possible to measure some properties of nanowires (in future) ?

TiO_2ナノワイヤーのナノマニピュレーション

チェコ・カレル大学との共同研究







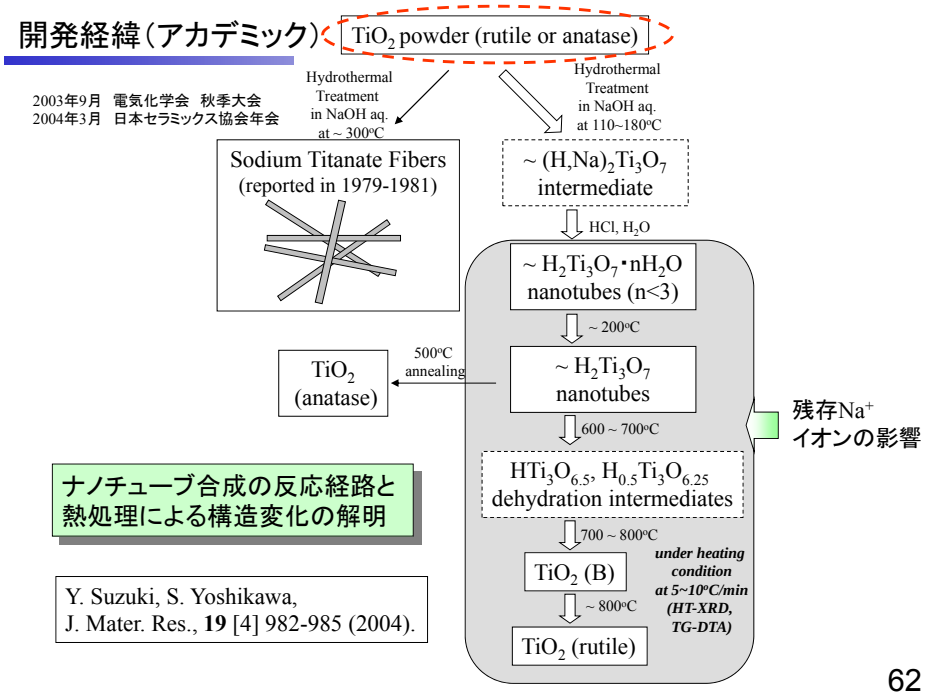
Thanks to
Prof. Vladimir Matolín et al.
at Charles University

天然ルチルを用いた低環境負荷・低コスト酸化チタン系1次元ナノ材料の開発

（実用化の壁を探る！）

開発経緯（アカデミック）

2003年9月　電気化学会　秋季大会
2004年3月　日本セラミックス協会年会



ナノチューブ合成の反応経路と熱処理による構造変化の解明

Y. Suzuki, S. Yoshikawa,
J. Mater. Res., **19** [4] 982-985 (2004).

産学連携のきっかけ

大学・民間を交えた研究交流会（2003年6月）での出会いをきっかけに、共同研究がスタート

大学側 「こんな技術があるんですが。。。」

民間側 「うちが扱っている原料鉱物（酸化チタン）を高機能化する方法ないですか？」

従来の酸化チタンの製造方法： メリット・デメリット

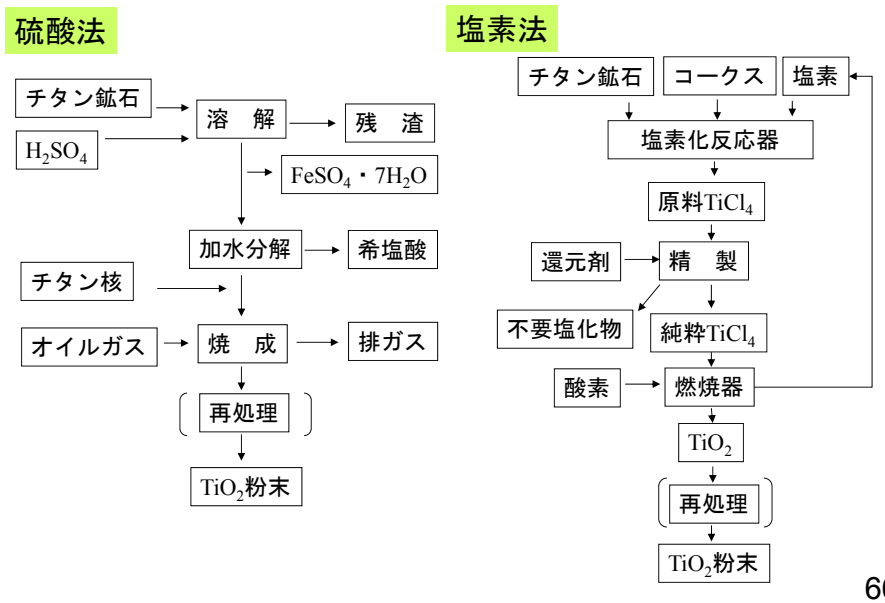
	メリット	デメリット
硫酸法	・イルメナイト（$FeTiO_3$）やチタンスラグの精錬に用いられ、比較的品位の低い鉱石にも適する	・酸性廃棄物の量がかさむ。
塩素法	・高純度、高機能 ・効率が良く、プラント外での環境負荷は比較的小さい	・塩素ガスを用いるため、大掛かりなプラントが必要
ゾル・ゲル法	・非常に微細かつ均一な粒子を作成できる	・中間原料のアルコキシド等をつくるために、多段プロセスが必要であり一般に高コスト

産学連携による共同開発のねらい

- これまで、水熱合成法による、ナノチューブ、ナノファイバー等について「生成メカニズムの解明」、「特性評価」については、さまざまな角度から研究が行われてきた。
- しかし、水熱合成法自体が比較的、低コストであるため、出発原料の低コスト化に着目した研究は行われてこなかった。

共同開発のねらい
- 飛躍的に低コスト化を実現できる、「天然原料」の使用に着目
- プロセスの段数を減らすことにより、さらなる低環境負荷化

従来の酸化チタンの製造方法： フローチャート



Doral Mineral Industries Perth Office

左：小峯健一取締役（岩谷産業パース駐在員事務所長） 右： George White社長

同社が扱う鉱物資源

同社は岩谷産業100%子会社であり、持ち株会社として豪州内のDoralグループをとりまとめている。

Australian Fused Material社

電融ジルコニア、電融アルミナ、シリカフュームメーカーである Australian Fused Material社を訪問。同社は、Doralの2/3出資子会社 パース近郊のRockinghamに位置する。

2m四方程度の巨大な電融品の生産プラントを保有
上の写真(右)は案内して頂いた技術マネージャーJohn Carter 氏

Company Background

Australian Fused Materials Pty. Ltd. was incorporated in Western Australia in October 1990 and produces white fused alumina, fused zirconia and silica fume. AFM's Quality System is accredited to ISO 9002 and is central to the ongoing commitment to produce quality products. AFM's use of local resources combined with proven technology has enabled it to become a leading supplier of fused minerals for refractories and ceramics markets.

Australian Fused Materials Pty Ltd

Alumina Road, East Rockingham, W.A. 6168
P.O. Box 84, Rockingham, W.A. 6968
Ph: +61 8 9439 2236 Fax: +61 8 9439 2892
E-mail: afm@afm.com.au Web: www.afm.com.au

同社パンフより抜粋

Australian Fused Material社による電融品

AWA WHITE FUSED ALUMINA

Chemical Analysis 3-1mm size (wt. % by XRF)

A GRADE	Typical	Guaranteed
Al_2O_3	99.7	≥ 99.0
SiO_2	0.025	≤ 0.03
Fe_2O_3	0.015	≤ 0.2
TiO_2	0.005	≤ 0.01
Na_2O	0.18	≤ 0.30

Physical Properties (3-1)

Specific Gravity	3.95
Porosity	8%
Bulk Density	1900 kg/m³
Particle Strength	33 kg/particle
Thermal Expansion (1000°C)	0.76%

Sizes Available (Other sizes available upon request)

Size (mm)	Sieve size in µm Typical Distribution (cumulative wt. %)				
8-5	9500 0	8000 4	6700 36	4750 95	
5-3	5600 0	4750 5	4000 35	2800 98	
3-1	3350 0	2800 2	2000 33	1000 94	
1F(1-0)	1400 0	1000 0	425 47	180 77	75 93
2-0.5	2000 0	1400 24	1000 62	500 93	250 100
1-0.5	1400 0	1000 2	710 45	500 76	500 96
0.5F	500 1	250 42	75 88		
0.3F	300 1	212 24	125 60	90 76	75 84
220F[§]	250 0	180 0	125 2	90 7	75 14
325F[§]	125 0	75 0	45 5		

§ size in mesh number

ZCO FUSED ZIRCONIA

Typical Chemical Analysis (wt. % by XRF)

GRADE	ZCO-1	ZCO-2	ZCO-3	ZCO-4	ZCO-5
ZrO_2 (+HfO_2)	96.0	97.3	98.8	99.2	99.3
SiO_2	3.1	2.0	0.6	0.24	0.17
Al_2O_3	0.7	0.5	0.4	0.3	0.3
Fe_2O_3	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02
TiO_2	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
CaO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

Physical Properties (0.5F)		Sizes Available
Specific Gravity	5.7	10F (10-0mm)
Bulk Density	2800 kg/m³	0.5F (0.5-0mm)
Surface Area	1 m²/g	milled (d_{50} = 6µm or 3µm)
Crystal Form	monoclinic	Other sizes available upon request

SF SILICA FUME

Typical Chemical Analysis (wt. % by XRF)

GRADE	SF-98
SiO_2	93.8
ZrO_2+HfO_2	4.2
Fe_2O_3	0.4
Al_2O_3	0.2
TiO_2	0.02
Na_2O	0.01
K_2O	0.01
CaO	0.01
H_2O	0.5
LOI	1.0

Physical Properties

Residue (+45µm)	0.2%
Bulk Density	200-300 kg/m³
Particle size	d_{50} = 0.5 µm
Surface Area	15 m²/g
pH	2.5-3.0

Packaging for all products is available in paper bags and bulk bags

Information herein is given in good faith as authoritative and valid, however, no warranty, expressed or implied, can be made.

出典:同社パンフレット

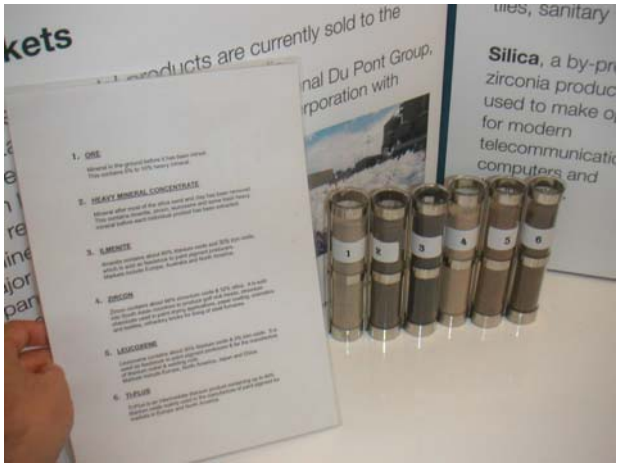
Doral Specialty Chemicals社

湿式法による高純度ジルコニアの製造メーカーで、Doralの100%出資子会社。m-ZrO_2, Y_2O_3-doped ZrO_2などを生産。

内部に大掛かりな湿式化学プラント
(それでも、比較的規模は小さいそうである)

Doral Mineral Sands社

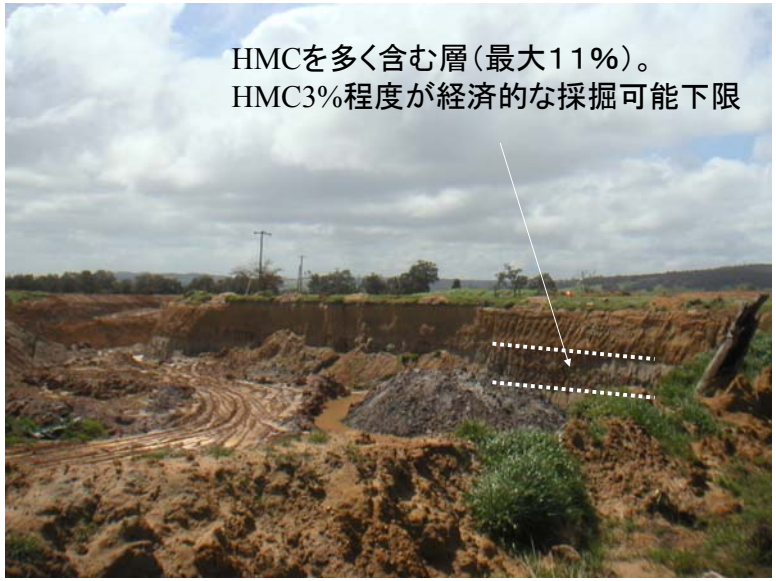
Heavy Mineral Concentrate (HMC)を採掘・分離精製する企業で、Doralの100%出資子会社。ルコクシン(比較的TiO_2成分が多い含鉄鉱物)、イルメナイト($FeTiO_3$)、ジルコン($ZrSiO_4$)などを生産。



高く積み上げられたHMC

Doral Mineral Sands社のPicton Dryプラントに運ばれたHMC。
表面がやや金属光沢を帯びた黒い砂である。

採掘場での採掘風景



採掘場での選鉱・分級風景

Doral Mineral Sands社のスタッフ

採鉱技術のスペシャリストであるJim Cigulev氏（左）と同社の責任者であるColin Bwye氏（右）

Overview of Mining Operations

Heavy Mineral Concentrate

Magnetic Separation → Magnetics

Non-Magnetics → **Electrostatic Separation**

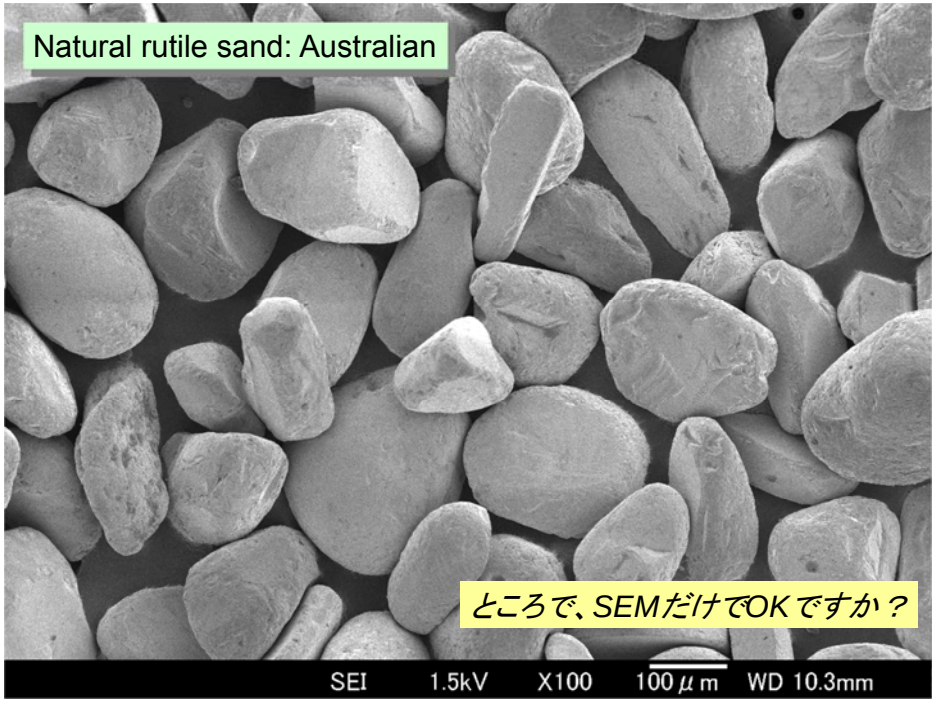
Conductors → **Rutile**

Non-Conductors → **Zircon**

Magnetics → **Ilmenite**

< US$ 1 / kg

➡ ***How to utilize this low cost raw material ?***



実験方法

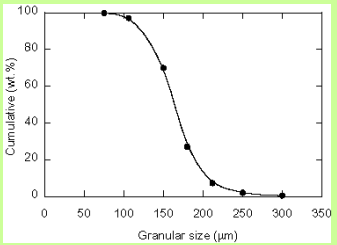
天然ルチル（粗粒）
オーストラリア産
300μm以下
95．5%以上

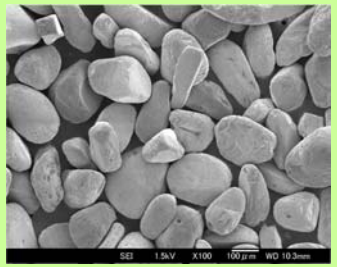
1kg:
100円前後

水熱アルカリ処理
・10 M NaOH, 50mL
・150℃
・50h 静置 or 120 h 撹拌

・中和処理（HCl）
・水洗、乾燥

評　価
・TEM、SEM、XRD ・・・





天然ルチル（オーストラリア産）の分析値

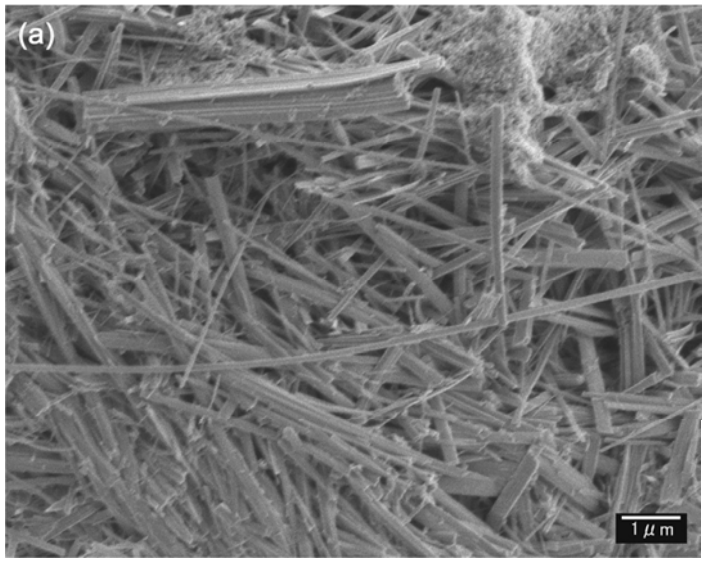
TiO_2	96.0%
Fe_2O_3	0.95%
ZrO_2	0.94%
SiO_2 (total)	0.60%
Cr_2O_3	0.17%
Al_2O_3	0.26%
P	<0.025%
MnO	0.01%
CaO	<0.02%
MgO	0.05%
V_2O_5	0.46%
Nb_2O_5	0.32%
S	<0.01%
SnO_2	0.015%
U	30ppm
Th	50ppm

(Product specification data prepared by TIWEST Sales PTY Ltd.)

この表、あとで
重要な意味をもちます。

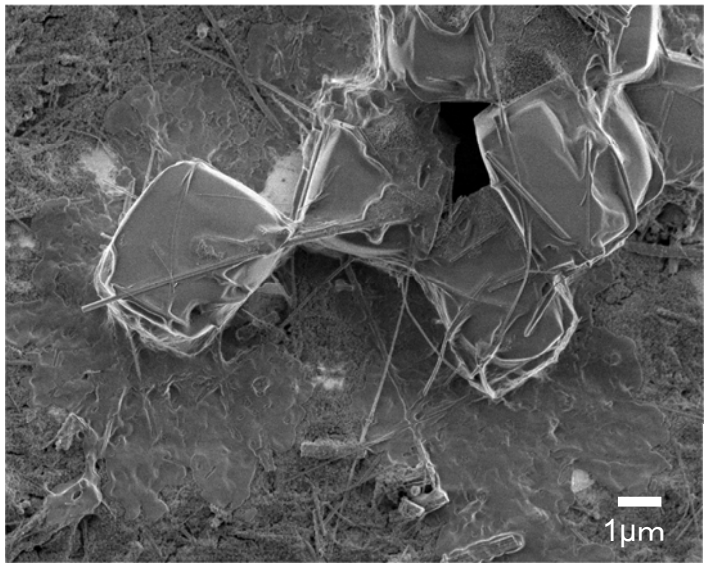
よくご覧ください。

天然ルチルを原料としたナノファイバー （150℃、50 h、静置）

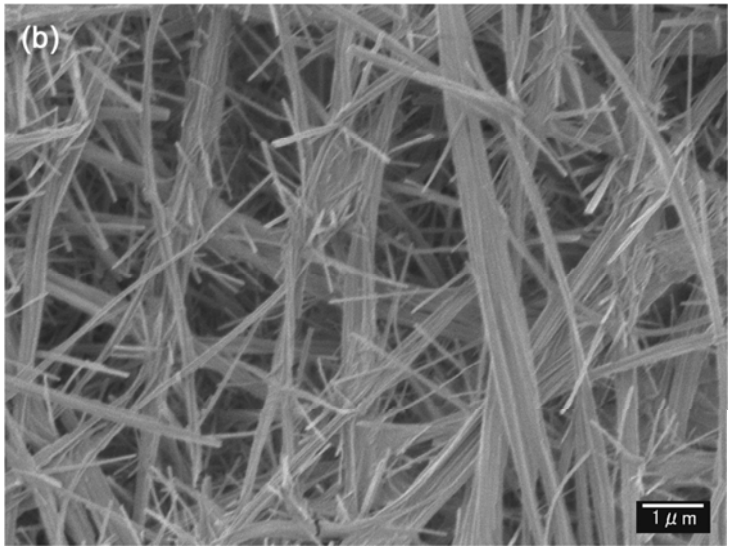


静置条件下で合成した場合は、多少不均一で、未反応部分も一部残存

未反応の天然ルチルの残存（静置条件下） （150℃、50 h、静置）



天然ルチルを原料としたナノファイバー （150℃、120 h、撹拌）

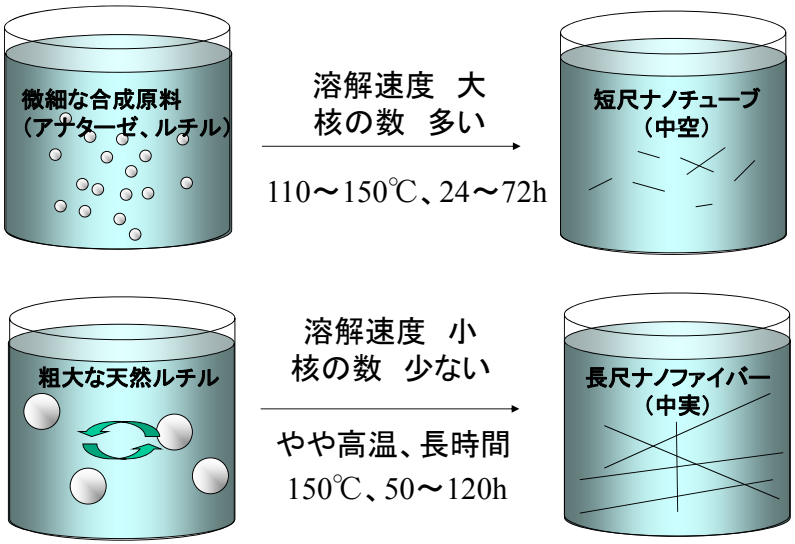


撹拌条件下で合成した場合は、非常に均質に反応が進行

高収率でナノファイバーを得ることが可能

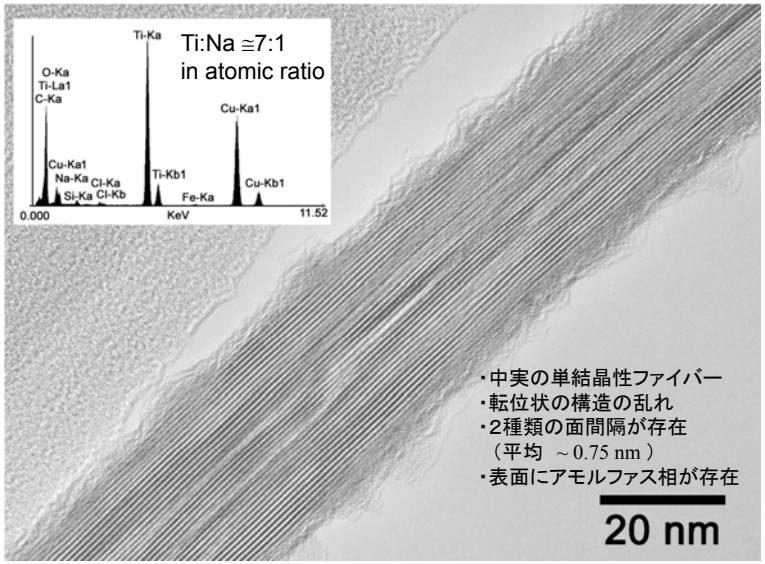
Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, and R. Kawahata（投稿中）

短尺ナノチューブと長尺ナノファイバーの合成条件の違い

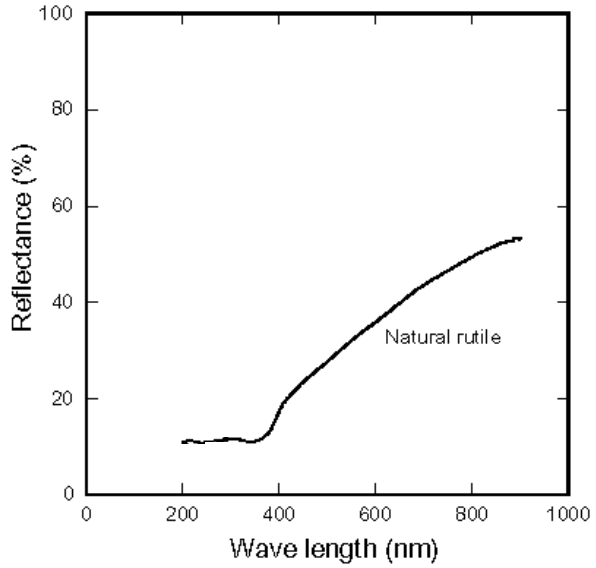


天然ルチルを原料としたナノファイバーの微構造

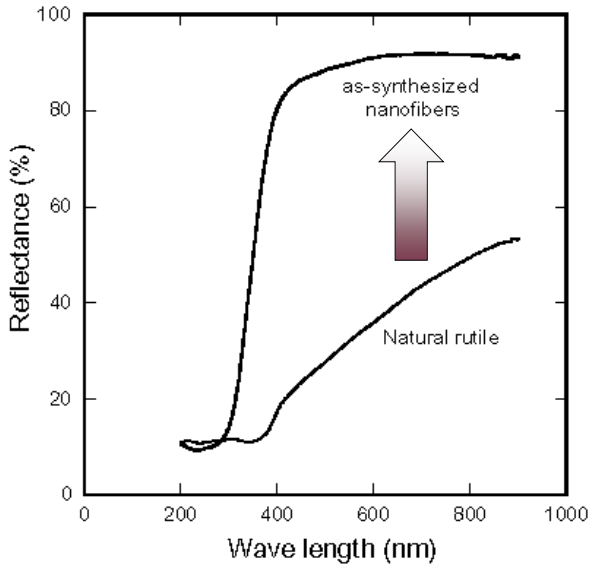
（150℃、50 h、静置）



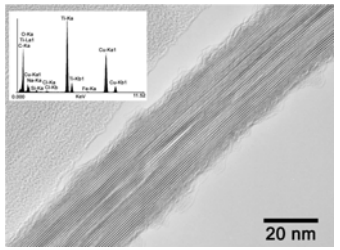
UV-Vis diffuse reflectane spectra



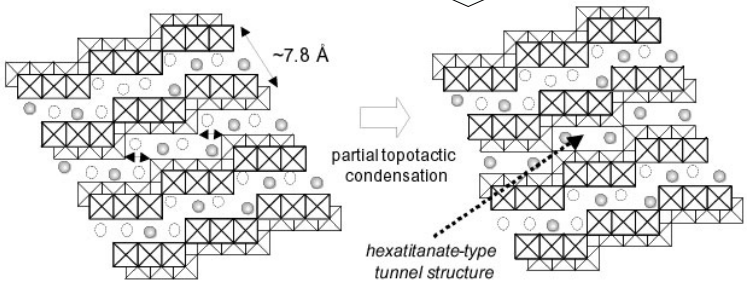
UV-Vis diffuse reflectance spectra



Natural rutile derived nano fibers



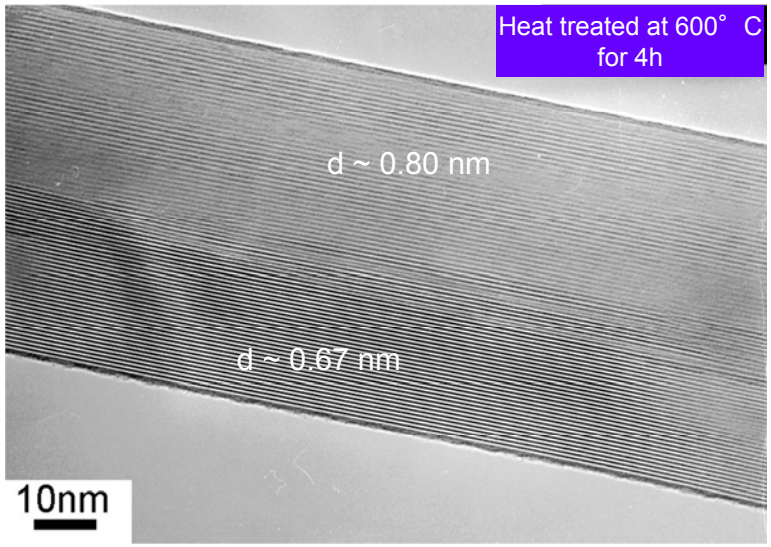
- Solid single crystalline fibers
- dislocations
- two type of lattice planes (average: ~ 0.75 nm)
- amorphous surface layer



Partial topotactic condensation model

Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, and R. Kawahata (in contribution)

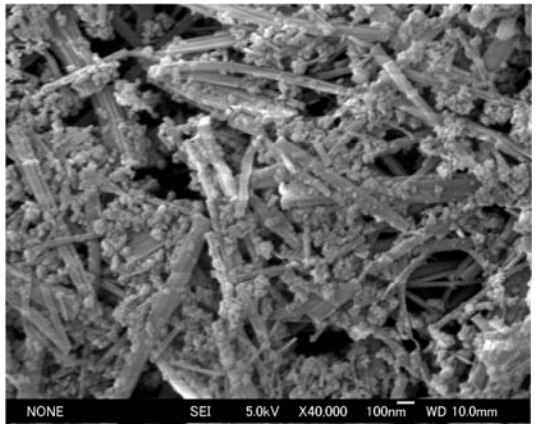
Natural rutile derived nano fibers: effect of thermal treatment

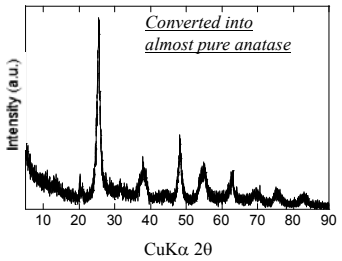


酸化チタンナノファイバー・ナノ粒子複合粉末

酸処理プロセスの最適化により、アナターゼ型酸化チタンナノファイバー・ナノ粒子複合粉末の合成に成功！

⇨ 光触媒等への応用性が大きく改善





$S_{BET} = 83\ m^2/g$

酸化チタンナノファイバー･ナノ粒子複合粉末

	Australian natural rutile sand (Tiwest)[a]	Obtained product in this study
TiO_2	96.0%	~99%
Fe_2O_3	0.95%	0.22%
ZrO_2	0.94%	0.13%
SiO_2	0.60%	0.22%
Cr_2O_3	0.17%	<0.006%
Al_2O_3	0.26%	0.005%
P	<0.025%	
MnO	0.01%	
CaO	<0.02%	
MgO	0.05%	
V_2O_5	0.46%	0.014%
Nb_2O_5	0.32%	0.094%
S	<0.01%	
SnO_2	0.015%	
U	30ppm	
Th	50ppm	
Na_2O		0.34%
Cl		<0.005%

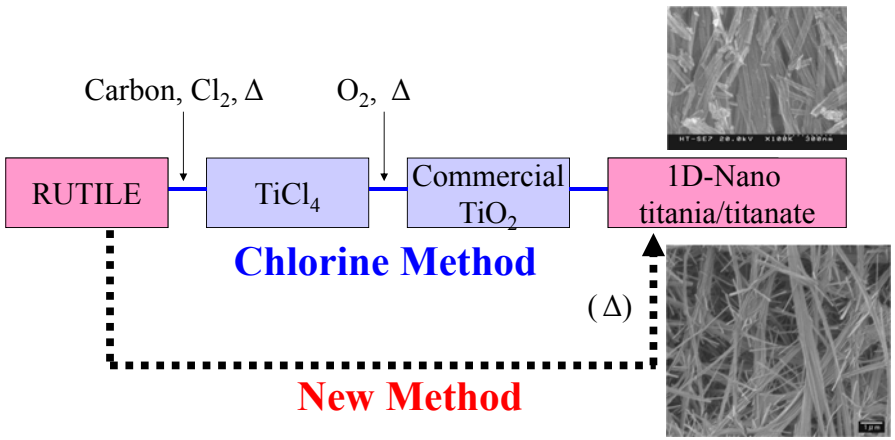
[a] Product specification data prepared by TIWEST Sales PTY LTd.

従来の酸化チタン系材料の製造方法との比較

	メリット	デメリット
硫酸法	イルメナイト($FeTiO_3$)やチタンスラグの精錬に用いられ、比較的品位の低い鉱石にも適している	酸性廃棄物の量がかさむ。
塩素法	効率が良く、プラント外での環境負荷は比較的小さい	塩素ガスを用いるため、大掛かりなプラントが必要
ゾル･ゲル法	非常に微細かつ均一な粒子を作成できる	中間原料のアルコキシドをつくるために、多段のプロセスが必要であり、高コスト
直接水熱合成法(本研究)	**ナノファイバーへの形態付与と高純度化が単一プロセスで実現**	【今後の課題】 より鉄成分の多い、低グレード原料にはさらなる改良が必要

J. Mater. Res., 20 [4] 1063 - 1070 (2005).

直接水熱合成法のポイント



- Purification and fiber-shape formation in one step

Natural rutile can be as a low cost raw material for 1D-Nano-TiO_2

新聞報道など

2005年3月25日
日刊工業新聞(34面)

酸化チタンを低コスト製造

原料精製と形態付与 同時に

天然ルチル使い複合粉末作製

光触媒製品に応用

科学技術

状況の変化

・材料の基本特許を早期に取得

・新聞報道等で一定の注目を浴びる

競合A社（業界最大手）から

「　○○○○○○○○　　！」

・あなたが当事者なら、どうしますか？

（研究者の立場、企業の立場・・・etc.）

「　△△△△△△△△△　　！」

事業化に向けた判断・・・

オーストラリア産　天然ルチルの組成

TiO_2	96.0%
Fe_2O_3	0.95%
ZrO_2	0.94%
SiO_2 (total)	0.60%
Cr_2O_3	0.17%
Al_2O_3	0.26%
P	<0.025%
MnO	0.01%
CaO	<0.02%
MgO	0.05%
V_2O_5	0.46%
Nb_2O_5	0.32%
S	<0.01%
SnO_2	0.015%
U	30ppm
Th	50ppm

(Product specification data prepared by TIWEST Sales PTY Ltd.)

もう一度この表を見てください。

・あなたが当事者なら、どうしますか？

（製造者の立場、販売者の立場、景気・・・etc.）

ナノテQuiz（2）

「ナノ材料」には、どんなデメリット・リスクが考えられますか？

ナイス回答には、粗品（オリジナル）をプレゼント！

今日の講演スライドを入手するには？

鈴木義和　検索