



Title	Development of Low-dimensional Titania Nanotube/Carbon Nanohybrids via Solution Chemical Process for Photochemical and CO Gas Sensing Function
Author(s)	巖, 成勲
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/76547
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"> 大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (巖 成 勲)	
論文題名	Development of Low-dimensional Titania Nanotube/Carbon Nanohybrids via Solution Chemical Process for Photochemical and CO Gas Sensing Function (溶液化学法による低次元チタニアナノチューブ/カーボンナノハイブリッド材料の創製と光化学およびCOガスセンシング機能)
本研究では、1次元構造を持つチタニアナノチューブを基軸に、同じく1次元構造のカーボンナノチューブ、2次元構造のグラフェン、および0次元ナノ構造酸化亜鉛との多様な低次元ナノ構造を持つハイブリッド材料の創製を行い、各材料のバンドギャップを含む光学的性質、材料表面における光照射電子正孔対の生成と挙動、および電気的特性の究明を行うと共に、物理化学・光化学特性に基づいた光触媒特性やCOガスセンサー材料特性について研究した。 第1章では、本論文の背景、目的、および各章の概要について述べた。 第2章では、対象とする材料の低次元ハイブリッド化に必要なプロセス研究を行った。酸化グラファイトからのグラフェン合成に改良ハーマス法を適用し、合成時に発生する爆発反応を制御して、電子デバイス用複合材料に適した機能化された酸化グラフェンの合成を行い、グラフェンの基礎特性について解明を行った。 第3章では、グラフェンとチタニアナノチューブ、およびカーボンナノチューブとチタニアナノチューブの二種類のハイブリッド材料を溶液化学法で合成し、そのプロセスを最適化した。それぞれのハイブリッド材料は、基礎となる材料の低次元構造を反映し、コアシェル型ナノチューブやナノシート型ハイブリッドとなることを明らかにした。これらの構造を反映した電気的特性と、異相界面の形態に依存して形成されたTi-O-C結合の存在を明らかにし、各材料形成における予測モデルを提案した。 第4章では、酸化亜鉛とチタニアナノチューブおよびグラフェンの3元系ハイブリッド材料を新たに合成し、可視光領域での光触媒特性を付与することに成功した。金属酸化物半導体材料とグラフェン間で形成されるTi-O-C間の化学結合は、グラフェンが生成する電子と正孔の再結合を抑制する役割を果たし、また、酸化亜鉛はチタニアの表面に担持またはドーピングされることで効率的な電荷分離効果と再結合抑制効果を示すことを明らかにした。この結果、創製した材料が可視光領域($\lambda > 400 \text{ nm}$)でも優れた活性を示すこと、およびそのメカニズムを明らかにした。 第5章では、ナノカーボン(グラフェン、カーボンナノチューブ)とチタニアナノチューブとのハイブリッド材料の常温でのCOガス検知特性について究明した。金属酸化物半導体ガスセンサーは、電子と正孔のペアを発生させるために高温で動作することが通常であるが、本材料では、ナノ構造カーボンとナノ構造チタニアの低次元ハイブリッド化により効果的かつ短い経路での電荷移動と導電性を実現した結果、10 ppmの低濃度においてもCOガスを室温にてセンシングできること、本特性が特異なナノ構造と相関して発現することを示した。 第6章では、本研究で作製した低次元ハイブリッド材料における知見を総括し、一連の低次元ナノ構造材料を基軸としたハイブリッド材料創製の指導指針を提案すると共に、これらが優れた可視光応答性光触媒や常温動作型ガスセンサー材料として応用が期待できることを示した。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (職 成 勳)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	関野 徹
	副 査	教授	山下 弘巳
	副 査	教授	内藤 牧男
論文審査の結果の要旨			
本論文は、1次元構造を持つチタニアナノチューブ (Titania nanotube; TNT) を基軸に、同じく 1次元構造のカーボンナノチューブ (Carbon nanotube; CNT)、2次元構造の酸化グラフェン (Graphene oxide; GO)、0次元ナノ構造酸化亜鉛 (Zinc oxide; ZnO) との多様かつ新たな低次元ナノ構造を持つハイブリッド材料の創製を行い、各材料のナノ／界面構造、物理的・光学的・光化学的性質、および電気的特性の精査を行うと共に、光触媒特性や CO ガスセンサー材料特性について評価解析および考察をしている。得られた結果は以下のとおりである。 酸化グラファイトからのグラフェン合成にハーマス法を改良した上で適用し、合成時に発生する爆発反応を制御することで、デバイスなど多様な材料への応用に適した機能化された酸化グラフェン (GO) の合成を行い、グラフェンの基礎的特性について解明を行っている。 ハイブリッド材料として、GO と TNT および CNT と TNT の二種類の複合材料を溶液化学法で合成し、そのプロセスを最適化している。それぞれのハイブリッド材料は基礎となるナノ材料の低次元構造を反映し、CNT と TNT の組み合わせではコアシェル型ナノチューブが、GO と TNT ではナノシート型ハイブリッド構造が得られることを明らかにしている。 合成した低次元ナノ構造を持つハイブリッド材料の電気的特性を精査し、コアシェル型やナノシート型などハイブリッド構造に由来した電気伝導特性が発現することを明らかにしている。さらに、TNT とナノカーボンとの異相界面の形態に依存して形成された Ti-O-C 結合の特徴を、X 線電子分光法を用いて定性的および定量的に明らかにし、各ハイブリッド材料における構造と化学結合性との相関を考察している。 合成した GO と TNT のハイブリッド材料に対して酸化亜鉛 (ZnO) を同時に添加した三元系ハイブリッド材料を新たに合成し、可視光領域における光触媒特性を付与させることに成功している。ZnO 添加は、光照射により生成した電子-正孔対の再結合を抑制する役割を果たすと共に、ナノ構造酸化亜鉛は光励起された電荷を TNT、さらには GO へと効果的に移動させる機構に寄与すること、この結果可視光領域でも優れた活性を示すことを考察している。 合成した GO と TNT および CNT と TNT とのハイブリッド材料について CO ガス検知特性を評価し、室温においても 10ppm レベルの CO ガスをセンシングすることに成功している。本研究で提案し合成したハイブリッド材料では、ナノカーボン (GO および CNT) と低次元構造チタニア (TNT) がナノスケールで複合化した結果、ガスセンシング時における電荷移動経路が極めて短いこと、導電性ナノカーボンが複合されたことで効率的なシグナル伝達が達成されるなど、本特性が特異なナノ構造と相関して発現することを明らかにしている。 以上のように、本論文は低次元ナノ構造を持つ酸化物 (チタニア、酸化亜鉛) と、ナノ炭素 (GO、CNT) における多様な低次元およびナノ構造のハイブリッド材料を設計・合成し、低次元性に基づく構造や界面の形成の実現と特徴の解明、材料機能の特異性に基づく光触媒特性の付与、さらには室温における CO ガスセンシング特性を初めて実現すると共に、構造-機能相関を解明するなど重要な知見を得ており、材料科学・工学分野の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。			