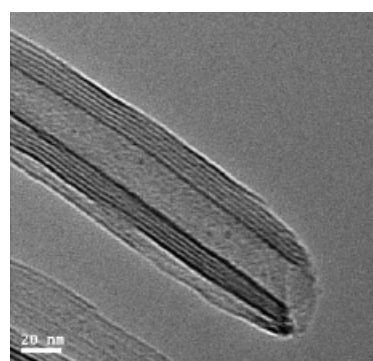


| | |
|----------|----------------------------------|
| ディビジョン番号 | 18 |
| ディビジョン名 | 環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー |

| | |
|-----|-------------------|
| 大項目 | 2. グリーンケミストリー |
| 中項目 | 2-3. 新規触媒材料 |
| 小項目 | 2-3-3. 酸化物系ナノチューブ |

概要（200字以内）

1998年頃より酸化物系ナノチューブの報告が始まり、論文数はここ数年著しく増加し、特許を除いて総計200報程度に達している。酸化チタン、酸化バナジウム (VOx)、シリカのナノチューブが多く報告されており、この他にペロブスカイトなどの複合酸化物系も調製され始めている。ナノチューブに金属を担持することによる多元機能化や、酸化物以外のカルコゲン化合物、窒化物などのナノチューブの研究や機能評価が益々進むと思われる。



VOx ナノチューブの TEM 画像

現状と最前線

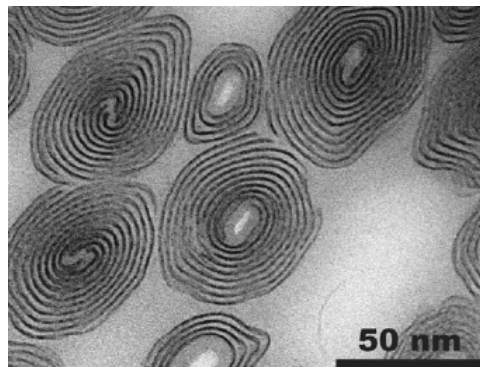
論文数：1998年頃から報告が始まり、ここ2,3年論文数が急増している。現在、特許を除いて200報近くの論文が報告されており、今後益々増えると推定される。

ナノチューブの組成：代表的なものは、酸化チタン、酸化バナジウム、シリカのナノチューブ。この他に、アルミナ、セリア、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化イリジウム、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化ゲルマニウム、酸化タングステン、酸化鉛、酸化ニオブ、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化モリブデンの報告もある。また、ペロブスカイト ($Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$, $LaNiO_3$), $BaSrO_2$, MCo_2O_4 ($M = Ni, Cu, Zn$)、などの複合酸化物の調製も報告されている。さらに、 $CoNiO_x/TiO_2$, CuO/TiO_2 , $RuCrO_x/TiO_2$, RuO_x/TiO_2 , C/TiO_2 , Au/TiO_2 , Au/ZrO_2 , Pd/VO_x , Cu doped VO_x , Mo doped VO_x , Li doped NiO , W doped VO_x 等の、ナノチューブに（複合）酸化物や金属を担持することによる二元機能化を検討したものや、ナノチューブにカチオンをドーピングして物性を変えることを意図した研究が増えている。今後も種々の酸化物の調製が行われていくものと推定される。加えて、金属ナノチューブ (Co , Ni , Cu)、カルコゲンナノチューブ (CdS , PbS , WS_2 , MoS_2)、ナイトライド (BN)、 InP 等の酸化物以外のナノチューブにも研究が広がっていくと考えられる。

調製法：①金属基板の陽極酸化（例： TiO_2 ）、②陽極酸化により調製したアルミナの細孔内に sol-gel、CVD 等の方法で酸化物を被覆した後、アルカリ溶液でアルミナを除去、③金属錯体（例： $Pt(NH_3)_4(HCO_3)_2$ ）や針状高分子等の鋳型上に酸化物を析出させた後で鋳型を除去、④有

機アミンやアンモニア共存下でのゲル化、⑤アルカリ溶液処理とその後の水熱処理等による調製が報告されている。今後も物性、コスト、生産性等を満足する調製法が検討されていく必要がある。

形状：カーボンナノチューブ同様に同心円状に酸化物が積層したものや、アミン化合物やアルカリカチオンを層間に包含し酸化物シートをらせん状に巻いたもの（scroll）が報告されている。とくに後者では、アミン類を層間に包含する酸化バナジウムが報告されており、層間のアミンはイオン交換も可能である。



らせん状V0x ナノチューブのTEM画像

サイズ：チューブ内径は数 nm から数十 nm のものが多いが、数百 nm のものもある。壁の厚さは、多くの場合数 nm から数十 nm。長さについてはとくに調製法の影響が大きく、金属基板の陽極酸化あるいは陽極酸化アルミナを鋳型として調製したものでは、ミクロンオーダーに達するものもある。それ以外の調製法では、長さは数百 nm が一般的ではあるが、数ミクロンに達するものもある。

用途：組成と関連した各種用途が言及されている。チタニアでは、光触媒、半導体、バイオ材料、電極など。酸化バナジウムは、酸化触媒、電極等として期待されている。その他の多くの用途が言及され評価されているが、まだその評価が十分には確定していない状況にある。ナノチューブ状であることの必然性が発揮される用途探索が必要であり、現状はシーズの検討が先行している。

文献：

- H.-J. Muhr, et al., *Adv. Mater.*, **12**, 231, (2000)
- G R. Patzke, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2446, (2002).
- L. Jiao, et al., *Electrochem. Commun.*, **7**, 431, (2005)

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

チューブ内径・外径・長さの制御技術の確立：金属基板の陽極酸化や陽極酸化アルミナを鋳型とする場合には電流や時間でチューブサイズの制御ができるが、その他の場合は、とくに長さについて制御が充分とは言い難い。

精製法の確立：純度に関する検討がほとんど進んでいない。

用途開発：既存の材料に対する優位性が見出せる用途探索が必要。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

工業的製造方法の確立：大量に再現性良く安価に製造する技術が必要。

キーワード

ナノチューブ・酸化物・光触媒・電極・半導体

(執筆者：三宅 孝典、池永 直樹)