

助成番号 0807

## 食塩からの光触媒クリスタルの創成と環境機能材料応用

手嶋 勝弥

信州大学工学部環境機能工学科

**概要** 最近では、環境問題解決に対するさまざまなアプローチが社会で広く実施されている。新形態エネルギー材料や環境浄化材料などの開発は、材料の視点に立脚した重要課題としてあげられる。申請者は、“食塩からのスマートウイスキーの創成(平成18年度)”と“食塩からのスマートクリスタルの創成と環境機能材料応用(平成19年度)”という研究題目で貴財団の研究助成に採択された。これらの研究は、ウイスキーという形態を制御した機能性結晶を食塩から創出する研究にはじまり、一次元、二次元あるいは三次元で形態制御した機能性結晶の育成やそれらの環境機能材料特性(光触媒特性や選択的吸着特性など)の評価に至る研究である。過去2年間の助成研究にて、機能性結晶育成に関する基礎的知見の獲得に至り、環境機能材料、特に光触媒材料としての応用の端緒をつけた。3年目となる平成20年度(本年度)の研究助成では、環境機能材料として応用するための光触媒結晶の最適化と実際の応用を見据え、①光触媒クリスタルのナノサイズ化、②ナノサイズ化した光触媒クリスタルの各種特性評価および③光触媒クリスタルの色素増感太陽電池や浄水器への応用に注力した。

① フラックス育成した光触媒クリスタルを化学処理(層剥離およびロールアップ)することで、ナノ粒子、ナノチューブあるいはナノシートを作製することに成功した。特に結晶性や形態・サイズを良好に制御できた六ニオブ酸カリウム結晶および三チタン酸ナトリウム結晶をターゲット材料として選択した。

② 六ニオブ酸カリウム結晶から作製した酸化ニオブナノチューブの光触媒特性や吸着特性を評価したところ、もとの結晶に比べ、各段にそれらの特性が向上した。これは、表面積の増大が大きな要因であると考察した。

③ さらに、このナノチューブを使用して色素増感太陽電池や浄水器を簡易的に試作・評価したところ、これらのデバイスとして応用できる可能性が示唆された。

本研究で提案する光触媒クリスタル創成プロセスは、他のプロセスに比べて環境にやさしく、環境機能材料の作製に適している。3年間の研究助成プログラムにより、環境機能材料として応用可能な光触媒クリスタルを創成でき、実用化への第一歩を踏み出した。今後は、個々の環境機能デバイス応用に特化した、産業化に向けた開発プログラム(最適化・量産化など)を推し進める。

## 1. はじめに

最近では、環境問題という言葉が一般にも広く浸透している。特に、クリーンエネルギーや環境有害物質に関する問題は、毎日耳にする。いずれも物質的な豊かさを優先した20世紀の負の遺産である。そのため、21世紀は当初より環境世紀ともいわれる。今後30年間のわれわれの行動は地球環境にとってきわめて重要であり、地球と共生する社会をめざさなければならない。具体的に、新形態エネ

ルギー材料、環境有害(汚染)物質の除去材料あるいは人体毒性物質の代替材料の開発は、材料の視点にたった重要課題にあげられる。本報告書ではこれらをあわせて“環境機能材料”と呼ぶ。地球環境と調和(地球と共生)するものづくりを考えた場合、生物などの自然界での生産活動に学ぶべき点も多い。

近年、最先端デバイスの超精密化や超高性能化の目覚ましい進歩により、形状やサイズ、または配列などを制

御する結晶育成がますます重要になっている。その代表例として、サイズ効果が期待されているナノ粒子、一次元材料のチューブやウィスカー、あるいは二次元材料の薄膜が挙げられる<sup>[1-10]</sup>。最近では、GaN 結晶薄膜の開発が注目を集めている。これらの材料は、その特徴的な形態に依存して、さまざまな異方的な特性を示すことが知られている。したがって、その特性を最大限に引き出すためには、形状、サイズあるいは結晶性などを精密に制御することがきわめて重要である。次世代を担う環境機能材料を創成するためにも、上記のような材料設計は欠くことができない。

申請者らの研究グループは、“食塩からのスマートウィスカーの創成(平成 18 年度)”と“食塩からのスマートクリスタルの創成と環境材料応用(平成 19 年度)”という研究題目で貴財団の研究助成に採択された。研究成果は6報の研究論文(米国化学会 2 件, 欧州化学会 1 件, 日本化学会 1 件および邦文 2 件, インパクトファクター計:約 14)として発表した。これらの研究は、ウィスカーという形態を制御した機能性結晶を食塩から創出する研究にはじまり、一次元、二次元あるいは三次元で形態制御した機能性結晶の育成やそれらの環境機能材料特性(光触媒特性や選択的吸着特性など)の評価に至る研究である。過去 2 年間の助成研究にて、機能性結晶育成に関する基礎的知見の獲得に至り、環境機能材料、特に光触媒材料としての応用の端緒をつけた。申請者が提案する一連の研究の最終目標は、食塩などの環境調和型フラックスから光触媒クリスタル(結晶)を創成し、環境機能材料として応用し、社会に広く普及することである。そこで、特に 3 年目となる平成 20 年度(本年度)の研究助成では、環境機能材料として応用するための光触媒結晶の最適化と実際の応用を見据えた特性評価・課題抽出を以下に記述する目標にしたがって遂行した。

1) はじめに、選択的吸着特性に優れ、光触媒特性をもつ層状形態の化合物、特に、ニオブ酸塩(ニオブ酸カリウム)とチタン酸塩(チタン酸ナトリウム)を目的材料種とし、それらの微細化(ナノシートやナノチューブなど)に取り組んだ。これらの化合物は平成 18 年度・19 年度の事前研究にて育成できており、微細化による特性の大幅な向上を目的とした。

2) つぎに、選択的吸着特性と光触媒特性を有機物質

の吸着と光分解により評価した。評価結果を上記 1) の結晶合成にフィードバックすることで、各種特性の向上につとめた。

3) さらに、色素増感太陽電池や水質浄化を目的とした環境機能デバイスを試作し、実用化に向け、課題を抽出した。

## 2. 研究方法

ニオブ酸カリウムやチタン酸ナトリウム結晶の育成は前年度までと同様である。本報告書では、それらの合成手順を以下に略記する。

(1) 所定の割合で混合した調合物約 25~30 g を容量 30 cm<sup>3</sup> の白金つぼに充填し、ふたをして電気炉に入れた。約 45 °C・h<sup>-1</sup> の速度で 700~1,100°C まで加熱し、その温度で 10 h 保持した。

(2) 温度制御プログラムにより 5~200 °C・h<sup>-1</sup> の冷却速度、あるいは空冷(> 9,000 °C・h<sup>-1</sup>)や水冷(> 120,000 °C・h<sup>-1</sup>)などの温度制御プログラムでは達成できない冷却速度で室温付近まで冷却した。この場合、結晶成長の駆動力は溶液の冷却による過飽和度の変化である。また、1,100°C での保持時間をさらに延長し、塩化物フラックスの蒸発を駆動力にした結晶成長も試みた。

(3) 冷却あるいは蒸発後、つぼを温水中に浸して、残存するフラックスを溶解除去し、生成した結晶を取り出した。

次に、層状構造をもつニオブ酸カリウムやチタン酸ナトリウム結晶の育成後に、層剥離やロールアップなどの化学処理を結晶に施すことで、ナノチューブやナノシートの作製を試みた。ナノチューブ作製のモデル図を **図 1** に示す。たとえば K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 結晶の場合、結晶 4.5 g を 1 M HCl 溶液(183 mL)に加え、24 時間攪拌し、遠心分離・乾燥した後、プロトン交換体(H<sup>+</sup>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 結晶, **図 1b**)を作製した。次に、このプロトン交換体(H<sup>+</sup>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 結晶)2.0 g を 0.5 M テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBA<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>)水溶液 32.4 mL に加え、24 時間攪拌した。このとき、TBA<sup>+</sup> イオンが H<sup>+</sup>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 結晶の層間にインターカレートされ、層状結晶が剥離し、ナノシートを含むコロイド溶液が生成した(**図 1c/d**)。その後、溶液を遠心分離し、上澄み液(負帯電 Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub><sup>-</sup> ナノシートを含む)に 1 M HCl 溶液を過剰量加えた。HCl を加えることで、ナノシートが電荷のバランスを

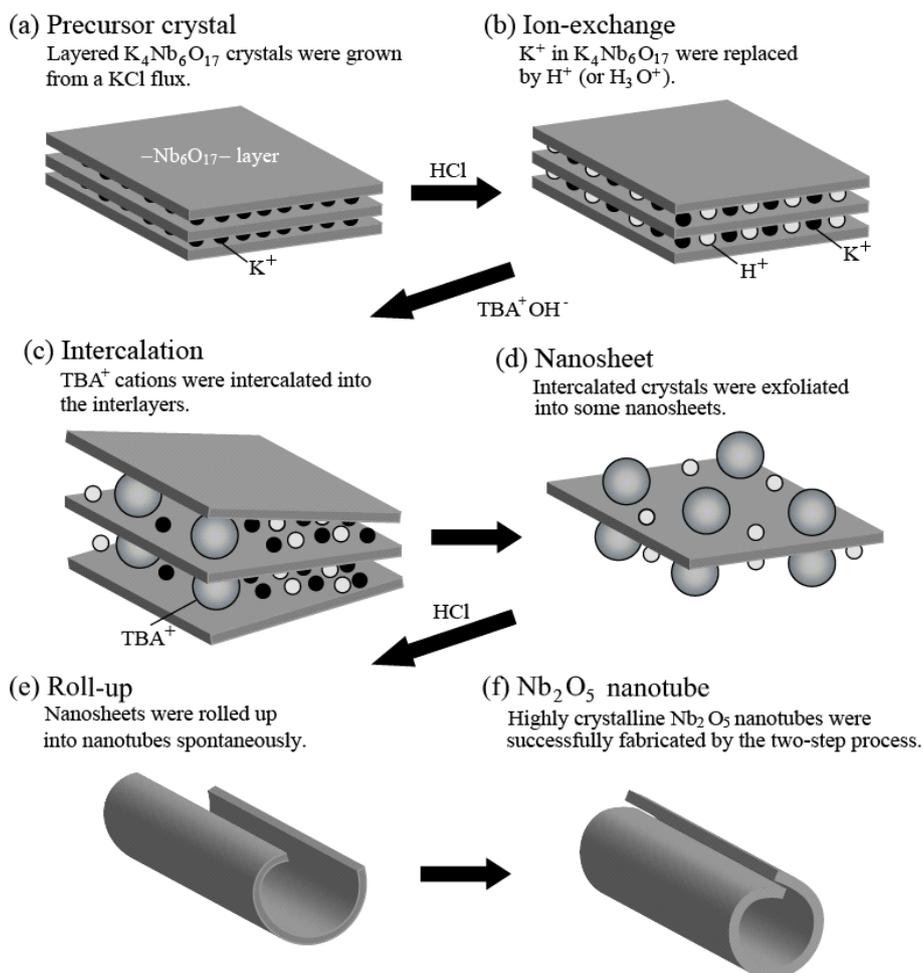


図1. ナノチューブ作製モデル

崩し、ロールアップしてチューブを形成した(図 1e/f)。ナノチューブは凝集体となって沈殿するため、沈殿物を遠心分離し、その後、蒸留水で洗浄・乾燥することで  $Nb_2O_5$  ナノチューブを得た。

ナノサイズ化した光触媒結晶を走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察し、結晶相を粉末 X 線回折 (XRD) 法により同定した。また、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を用いて、結晶構成元素を確認した。さらに、それらの光触媒特性を環境有害物質の一種であるトリクロロエチレン (TCE) の光分解により評価した。評価方法は以下の通りである。

作製したナノチューブと TCE (気体,  $4.0 \text{ cm}^3$ ) を石英管ガスセルに入れ、紫外光 (200 W 水銀キセノンランプ, ピーク波長 254 nm) を照射した。一定時間ごとに FTIR スペクトルを測定し、TCE の光分解過程を調査した。最終的に、光触媒結晶 (ナノチューブ) を光活性電極に用いた色素

増感太陽電池を以下の手順で作製し、その電池特性を評価した。

(1) ナノチューブペーストの作製: 蒸留水 5.0 mL にポリエチレングリコール (PEG, 分子量 20,000) を 1.5 g 溶解し、透明なペーストを調製した。そこに、自動乳鉢で粉碎したナノチューブを加え、遮光して約 10 時間攪拌し、ナノチューブペーストとした。

(2) 光活性電極の作製: FTO ガラス基板をエタノールと蒸留水中で超音波洗浄し、乾燥した後、基板の両端をメンディングテープで固定し、スキージ法でペーストを塗布した。塗布後すぐ、 $100^\circ\text{C}$  で乾燥し、その後電気炉で加熱した (加熱速度約  $30^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ , 保持温度  $500^\circ\text{C}$ , 保持時間 1.5 h)。加熱終了後、電気炉内で室温まで放冷した。取り出した電極を蒸留水で洗浄し、 $100^\circ\text{C}$  で乾燥した。

(3) 光活性電極の色素増感: 作製した光活性電極の色素増感には、N719 色素 (ルテニウム系, 535bis-TBA) を用

いた。アセトニトリル 50 mL と t-ブタノール 50 mL の混合溶液に N719 を 0.04 g 添加し、ルテニウム色素溶液を調製した。100°C の乾燥室から取り出した光活性電極を色素溶液に遮光して 24 時間浸漬した。その後、電極を取り出し、アセトニトリルで軽く洗浄し、色素増感電極を作製した。

(4) 色素増感太陽電池の作製、発電特性の評価：光活性電極の素子面積を一定にするために、電極膜を削って、5 × 5 mm とした。対極には白金(厚さ 100 nm)を蒸着した Pt/ITO/ポリエチレンナフタレート基板を、電解液には 0.3 M ヨウ化リチウムを含むアセトニトリル溶液(ヨウ素系電解液)を、セル封止用スペーサーにはハイミラン(熱融着フィルム, 130°C・30 sec)を用いた。色素増感太陽電池の発電特性を、電気化学測定装置(HZ-5000)およびソーラシミュレータ(PEC-111)を用いて、疑似太陽光照射下(AM1.5)で測定した。

### 3. 研究結果と考察

保持温度 800~1,000°C において、KCl フラックス冷却法により、無色透明の  $K_4Nb_6O_{17}$  結晶が単一相で生成した。結晶は四角板を基本とし、保持温度の低下とともに、結晶サイズが小さくなる傾向が見られた。また、大きな結晶の上に、より小さな結晶が付着する様子も観察された。育成した結晶の粉末 XRD パターンより、 $K_4Nb_6O_{17}$  結晶であると同定した。また、保持温度 700°C では、 $K_4Nb_6O_{17}$  結晶とともに副産物として白色のバルク状  $KNbO_3$  結晶も生成した。さらに、保持温度を 800°C とし、冷却速度を 300 °C・h<sup>-1</sup> あるいは水冷としたところ、 $K_4Nb_6O_{17}$  結晶が単一相で生成した。生成結晶は薄板状であり、そのほとんどが 1×1 μm 以下であった。図 2 に、300 °C・h<sup>-1</sup> あるいは水冷育成した結晶の一例を示す。ただし、育成条件を最適化しても、目的サイズである数十 nm 以下まで小型化できなかった。

KCl フラックス育成した  $K_4Nb_6O_{17}$  結晶およびそれらの層剥離+ロールアップ処理により作製したナノチューブを図 3 に示す。フラックス育成した板状  $K_4Nb_6O_{17}$  (図 3a) は、プロトン交換後(図 3b)も形態は変化しなかった。結晶の平均サイズは、約 700×400×90 nm である。フラックス育成後の二段階処理により、均一なサイズのナノチューブを作製できた(図 3c)。チューブサイズは、長さ約 250 nm、直径約 20 nm であった。まっすぐなチューブが多いように見受

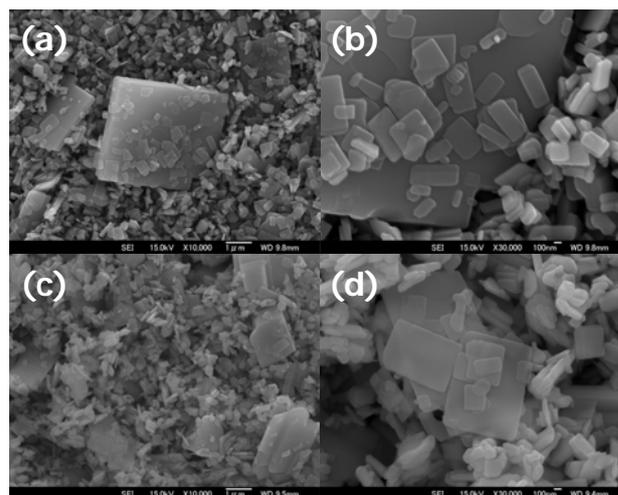


図 2.  $K_4Nb_6O_{17}$  結晶(a, b: 300 °C・h<sup>-1</sup>, c, d: 水冷)

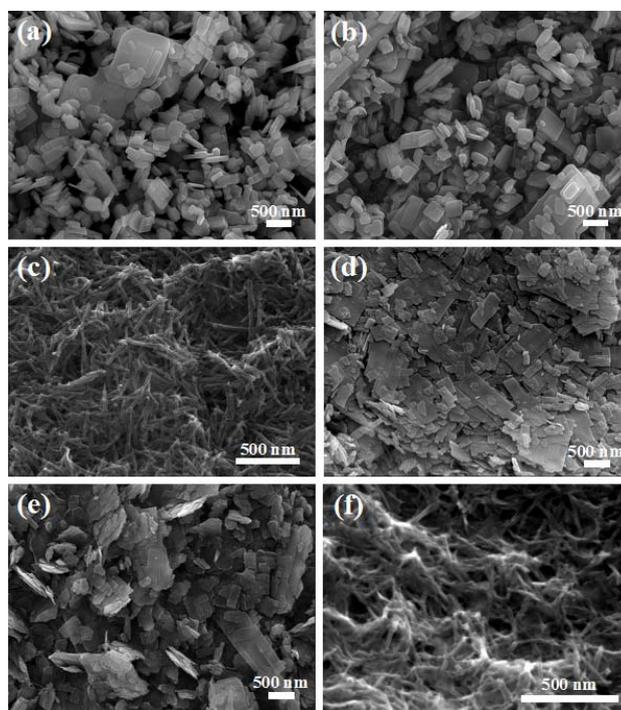


図 3.  $K_4Nb_6O_{17}$  結晶とプロトン交換・層剥離処理した結晶・ナノチューブ

けられるが、育成条件によりフレキシブルなナノチューブの作製も可能である(図 3d-f; 参考: KCl-KNO<sub>3</sub> フラックス, 低温育成)。図 4 に、生成した  $K_4Nb_6O_{17}$  結晶、プロトン交換体(H<sup>+</sup>/ $K_4Nb_6O_{17}$  結晶)およびナノチューブの XRD パターンを示す。プロトン交換体では、 $K_4Nb_6O_{17}$  の ICDD PDF に近い XRD パターンを維持しているが、回折線のシフトや強度変化が確認された(図 4b)。K<sup>+</sup> がプロトン交換され

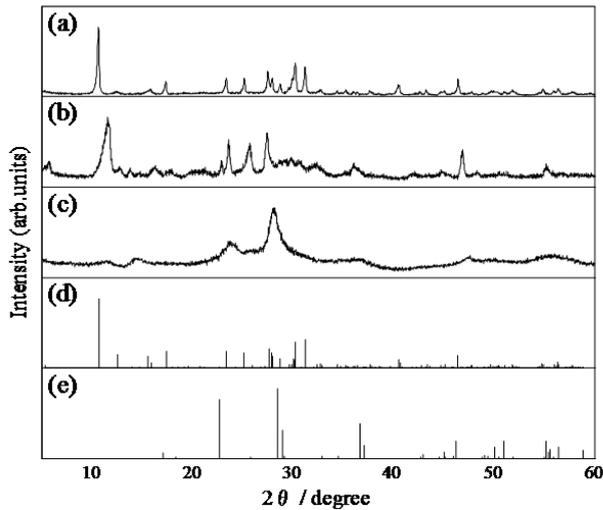


図4. 各処理で得られた生成物の XRD パターン

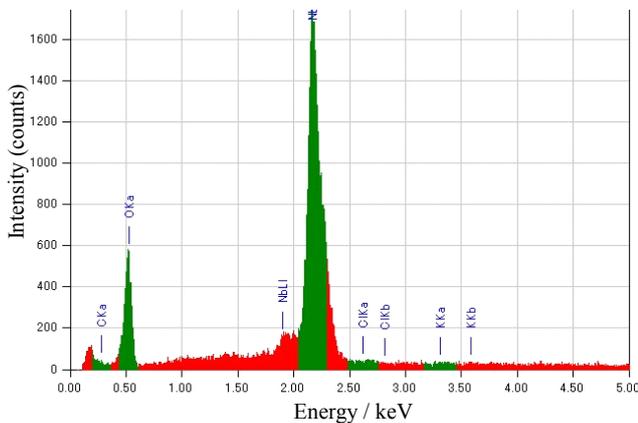


図5. ナノチューブの EDS スペクトル

たため、層間が縮まり、結晶構造が若干変化したためと考える。図4cは生成したナノチューブの XRD パターンであるが、回折線のシフトを考慮した上でこれらを斜方晶  $Nb_2O_5$  と同定した。 $K_4Nb_6O_{17}$  結晶および  $Nb_2O_5$  ナノチューブの EDS スペクトルを図5に示す。ナノチューブにはカリウムが含まれないことが EDS 分析からも確認された。

ここで、 $K_4Nb_6O_{17}$ (斜方晶)および  $Nb_2O_5$ (斜方晶)の結晶構造を図6に示す。 $Nb_2O_5$ は  $K_4Nb_6O_{17}$ と同様の  $a$ - $c$ 面から成るシートで構成される層状構造である。特に、 $a$ 軸方向からみた結晶構造(図6中段)に注目すると、層間の  $K^+$ イオンを除去することで、 $K_4Nb_6O_{17}$ から  $Nb_2O_5$ へと相変化する事がわかる。図7および8は、作製したナノチューブの TEM 像である。図7aより、ナノチューブ両端は開いており、節は存在しないことがわかる。また、回折環

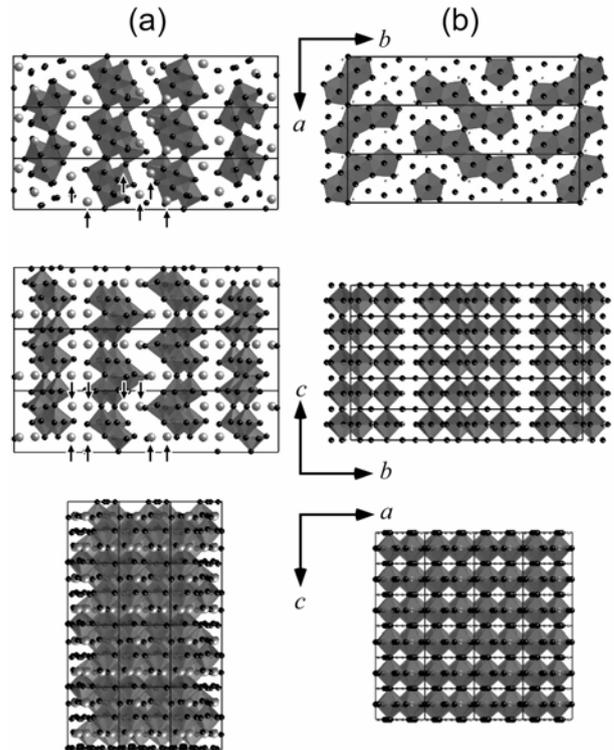


図6. (a)  $K_4Nb_6O_{17}$ と(b)  $Nb_2O_5$ の結晶構造

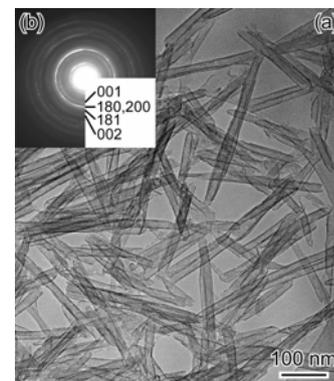


図7. ナノチューブの TEM 像(全体)

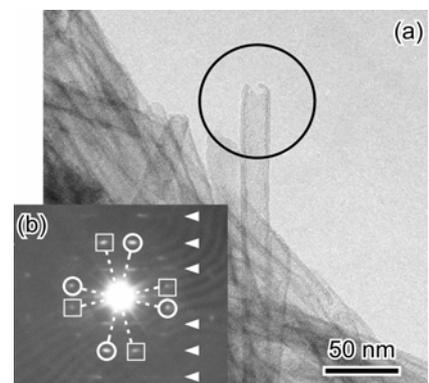


図8. ナノチューブ先端の TEM 像

(図7b)からも、ナノチューブをNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と同定した。図8bは、図8aのチューブ先端から得られた電子回折パターンである。図8bより、チューブはらせん構造をとることがわかった。図9aは、<010>方向から見た斜方晶Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の原子配列である。また、図9bは計算によって求めた{010}面の電子回折パターンである。図9bは図7bと一致する。図9cは、図9aに対応する格子像の模式図である。図9cと図8bから、チューブの伸長方向は<201>、チューブの壁面は{10-2}、チューブを構成するナノシート面は{010}であることがわかった。図10は、ナノチューブ先端の拡大格子像(a)とそのフーリエ変換像(b)である。図10bで観察される格子縞からも、ナノチューブのらせん構造を確認できる。さらに、処理前後での結晶・ナノチューブの吸着を評価した。図11に窒素の吸脱着等温線を示す。板状K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>結晶と比べ、作製したNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ナノチューブのBET表面積は著しく増大した(約5から222 m<sup>2</sup>/g)。このように、ナノチューブ化による表面積の増大は、太陽電池の光活性電極(あるいは光触媒材料など)として利用する際に、きわめて有利に働くと予想される。

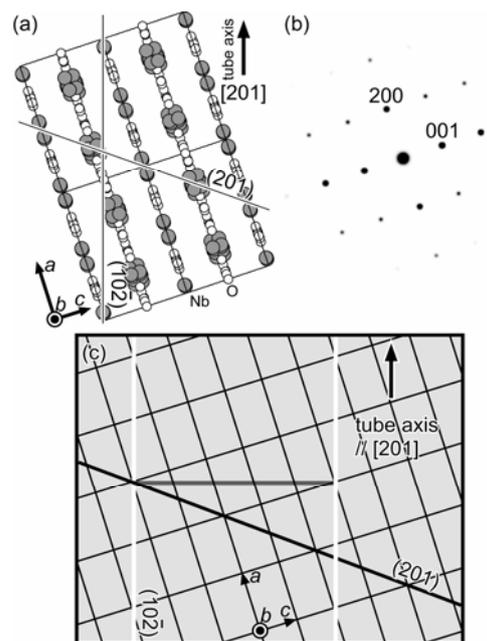


図9. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の原子配列と電子回折パターン(計算)

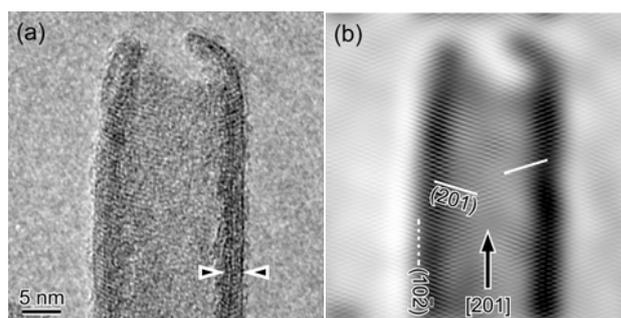


図10. ナノチューブ先端の拡大格子像とフーリエ変換像

図12に、KClフラックスから育成したK<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>結晶およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ナノチューブの拡散反射スペクトルを示す。いずれも吸収端は約365 nmであり、バンドギャップは約3.4 eVであった。拡散反射スペクトルの吸収の立ち上がりには、わずかな差異が観察された。

育成したK<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>結晶あるいは作製したNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ナノチューブとTCE(気体)をガスセルに封入し、紫外光を照射してTCEを光分解した。また、一定時間ごとにガスセルの

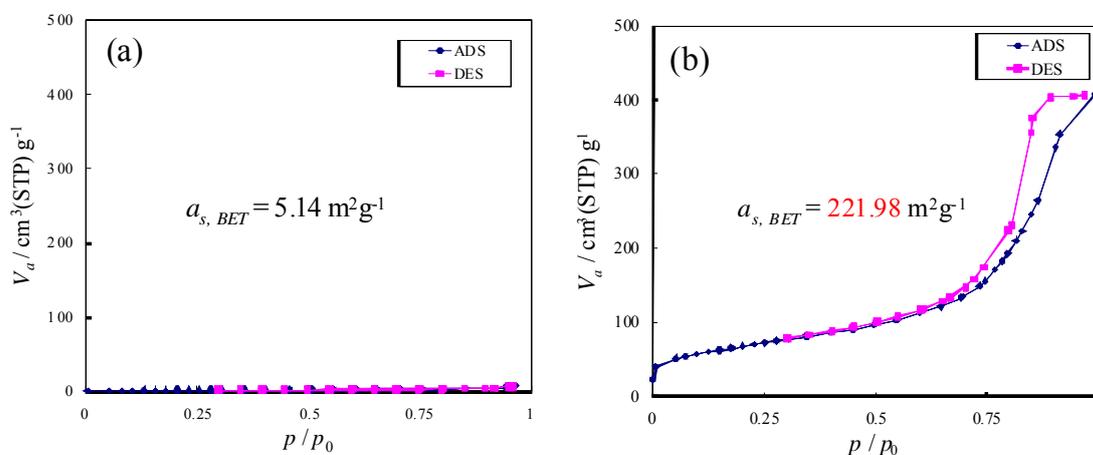


図11. 窒素の吸脱着等温線 (a)板状K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>結晶, (b)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ナノチューブ

FTIR スペクトルを測定し、TCE の分解過程を調査した(図 13)。作製した  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ナノチューブは紫外光照射下で TCE を分解し、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  および  $\text{HCl}$  などが生成した。この結果から、作製した  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ナノチューブが光触媒特性をもつことが証明された。また、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ナノチューブは、もとの  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  結晶と比べて、より短時間で TCE を分解できた。ナノチューブ化に伴った表面積の増加により、光触媒特性が向上したためと考えられる。

さらに、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ナノチューブを用いて色素増感太陽電池を作製し、その電池特性(光電変換効率など)を評価した。図 14 に、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ナノチューブを用いた光活性電極と色素増感太陽電池を示す。作製した光活性電極は半透明であり(図 14a)、良好な色素吸着特性を示した(図 14b)。ナノチューブ化により結晶サイズを大幅に小型化できたため、もとの  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  結晶のときと比べ、透明性や色素吸着特

性が大きく向上した。図 15 に、この光活性電極を用いて作製した色素増感太陽電池の発電特性( $I$ - $V$  曲線)を示す。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ナノチューブを用いた太陽電池の光電変換効率は、約 1.3% であった。ちなみに、もとの  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  結晶や  $\text{TiO}_2$  ( $\text{P}25$ )を用いた太陽電池の光電変換効率は、それぞれ約 0.7% と約 1.7% であった。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ナノチューブ太陽電池の  $V_{oc}$  と  $FF$  は、 $\text{TiO}_2$  太陽電池よりも大きい、 $J_{sc}$  値は依然として約半分程度であった。更なる発電効率の向上には、 $J_{sc}$  値の改善が必要である。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ナノチューブ電極を詳細に観察したところ、ナノチューブ同士の接触面にネックの形成を確認できなかった。このネックの形成の有無が、 $\text{TiO}_2$  光活性電極との大きな違いである。また、ナノチューブ電極の膜厚は約 8  $\mu\text{m}$  であり、通常最適といわれる膜厚の半分以下であった。今後、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ナノチューブ太陽電池の特性を向上するためには、チューブ間のネックングと膜

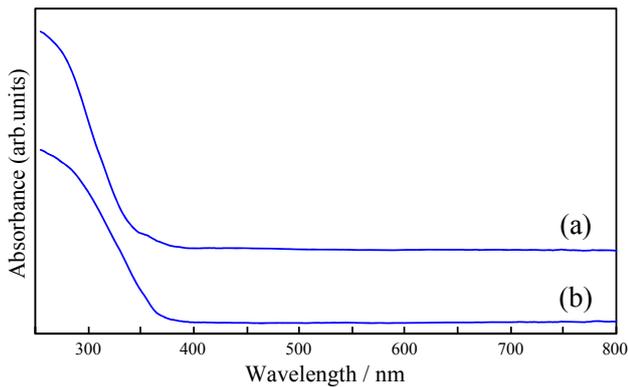


図12. 層状結晶(a)とナノチューブ(b)の拡散反射スペクトル

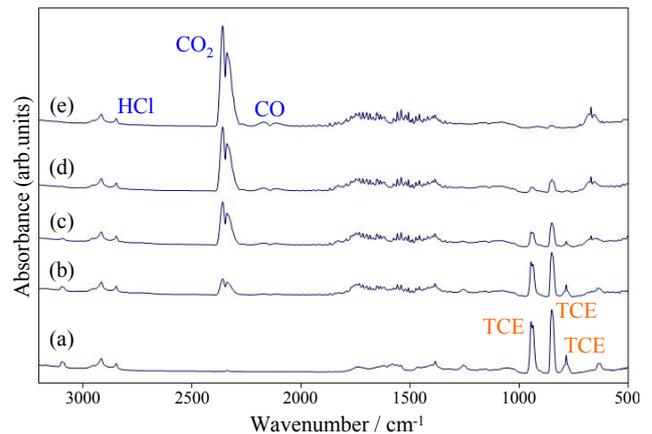


図13. ナノチューブによるTCE光分解のUV光照射時間依存性。[UV光照射時間: (a) 0 min, (b) 2 min, (c) 4 min, (d) 6 min, (e) 10 min]

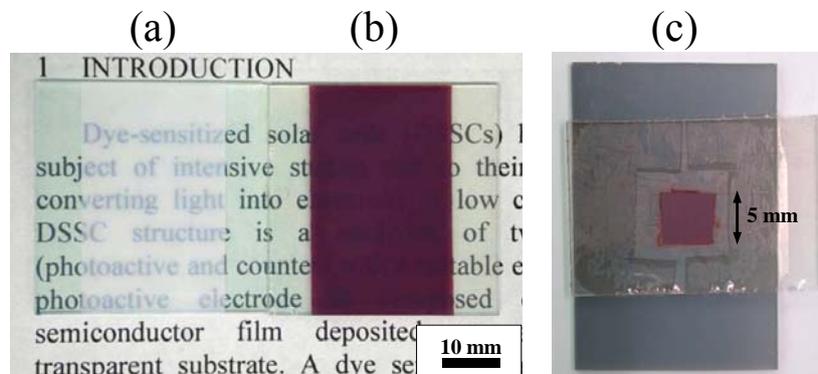


図 14. ナノチューブを使用した光活性電極と色素増感太陽電池

厚の増大がキーワードとなる。最後に、水浄化システム(浄水器)への応用をめざし、さまざまなニオブ酸塩やチタン酸塩などの重金属除去性能を評価した(図16)。その結果、本研究で作製したニオブ酸塩やチタン酸塩結晶は、従来の活性炭にはない選択的吸着性能をもつことが確認された。除去可能な重金属種は、結晶種に依存するため、適切な結晶種を選択することでさまざまな水環境に応じた浄水器を提案できる。今後、更なる吸着性能の向上や長期間の通水性能・材料の安全性などの評価を通じて、浄水器用結晶材料を最適化することが課題である。

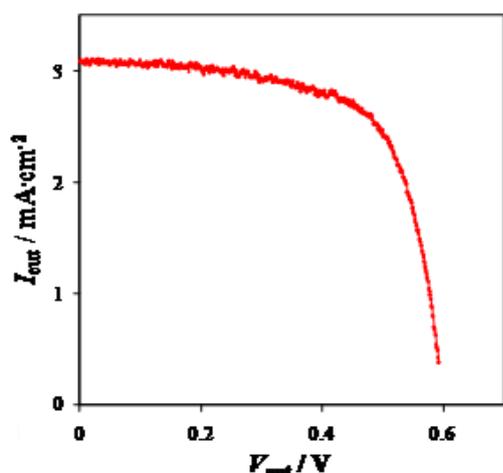


図15. 図14cの太陽電池のI-V曲線

#### 4. まとめ

本研究では、食塩をはじめとする環境負荷の小さな塩化物フラックスから、さまざまな組成や形態の光触媒クリスタルを育成することに成功した。ニオブ酸塩とチタン酸塩結晶の場合、生成した結晶を化学的に処理することで、ナノシート、ナノチューブやナノ粒子を作製できた。特に、 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶から作製した $Nb_2O_5$ ナノチューブを詳細に評価し、その形成メカニズムを考察した。本研究で作製した $Nb_2O_5$ ナノチューブは、きわめて高品質で、個々のチューブ形状やサイズが均一であった。これらは、ナノチューブ形成の前駆体として、フラックス育成した結晶を使用したことに他ならない。ナノチューブ化することで、表面積を増大できること、あるいは特異形状により特性を向上できることなどが期待される。最終的に、作製した $Nb_2O_5$ ナノチューブの色素増感太陽電池や浄水器への応用を試み、それらの開発課題を抽出した。その結果、太陽電池の光電変換効率などの電池特性や環境浄化のための選択的吸着特性などを、ナノチューブ化やその他の形態・サイズ制御により向上できることがわかった。本研究では、上述の二つの環境機能材料(色素増感太陽電池と浄水器)としての応用の可能性を見出し、それらの研究開発課題を抽出できた。今後は、光触媒クリスタルを使用した色素増感太陽電池や浄水器の製品化を実現するために、光触媒クリスタルの最適化を継続する。

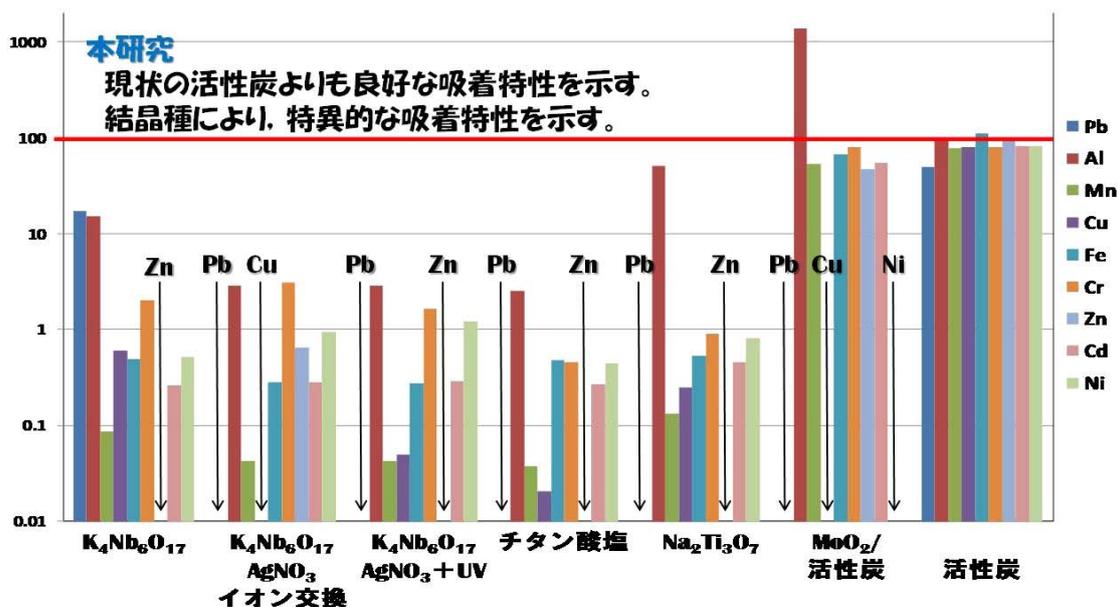


図16. さまざまな結晶種による重金属除去性能

## 参考文献

- 1) SH. Lee, K. Teshima\*, M. Fujisawa, S. Fujii, M. Endo, S. Oishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 3628. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 2) K. Teshima\*, K. Yubuta, T. Shimodaira, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8, 465. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 3) K. Teshima\*, S. Suzuki, K. Yubuta, Y. Sonobayashi, T. Suzuki, T. Shishido, H. Sugimura, S. Oishi, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, 203, 812. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 4) K. Teshima\*, Y. Niina, K. Yubuta, T. Nakazawa, T. Suzuki, T. Shishido, N. Ishizawa, S. Oishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, 47, 629. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 5) K. Teshima\*, Y. Niina, K. Yubuta, T. Suzuki, N. Ishizawa, T. Shishido, S. Oishi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 29, 4687. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 6) K. Teshima\*, S. Sugiura, K. Yubuta, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, S. Oishi, *J. Flux Growth*, 2007, 2, 37 [in Japanese]. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 7) K. Teshima\*, S. Sugiura, K. Yubuta, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, S. Oishi, *J. Ceram. Soc. Japan.*, 2007, 115, 230 [in Japanese]. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 8) K. Teshima\*, K. Yubuta, S. Sugiura, Y. Fujita, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, 2006, 6, 1598. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 9) K. Teshima\*, K. Yubuta, S. Ooi, T. Suzuki, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, 2006, 6, 2538. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 10) K. Teshima\*, K. Yubuta, S. Sugiura, T. Suzuki, T. Shishido, S. Oishi, *Bul. Chem. Soc. Jpn.*, 2006, 79, 1725. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載

No. 0807

## Growth of Photocatalytic Crystals from a NaCl Flux and Their Application

Katsuya Teshima,

Department of Environmental Science and Technology,  
Faculty of Engineering, Shinshu University

### Summary

The fabrication of one-dimensional (1D; e.g. tubes, fibers, rods and whiskers), two-dimensional (e.g., sheets and plates) and three-dimensional (e.g., bulks and porous structures) materials appropriate for a wide variety of leading edge technologies has recently been of great interest. In particular, 1D nanomaterials exhibit the unique physical and chemical properties correlated with the 1D structural confinements in the nanoscale. Our research motivation is to produce highly efficient materials for use as photocatalysts for degradation of toxic substances and for decomposition of pure water, or photoactive electrodes in dye-sensitized solar cells (DSSCs). We recently reported on the growth of smart whiskers from a NaCl flux (H19) and the growth of smart crystals from a NaCl flux and their application (H20). Herein, we report on the fabrication of photocatalytic crystals from a NaCl flux and their application for environmental functional materials.

First, a variety of nanometer-sized crystals (particles, tubes and sheets) were successfully fabricated by the chemical treatment (exfoliation and roll-up).  $K_4Nb_6O_{17}$  and  $Na_2Ti_3O_7$  crystals were selected as the target compounds because their crystallinity, structures and sizes were easily controlled by flux growth conditions. Next, the photocatalytic property of  $Nb_2O_5$  nanotubes synthesized from the flux-grown  $K_4Nb_6O_{17}$  crystals was studied by an organic gas degradation under ultraviolet light irradiation. The photodegradation occurred mainly via the photocatalytic process and the photocatalytic activity of the nanotubes was much higher than that of the flux-grown  $K_4Nb_6O_{17}$  crystals. The surface area of the nanotubes, which is very important for photocatalytic property, was greatly increased by their morphology transformation. Finally, the  $Nb_2O_5$  nanotubes were successfully employed as a photoactive electrode material in DSSCs.