

## サブミクロン二酸化チタン中空球の合成とその応用

(名大院理<sup>1</sup>, 名大物質国際セ<sup>2</sup>, 名大院工<sup>3</sup>, 東大先端研<sup>4</sup>, 名城大<sup>5</sup>) ○近藤良彦<sup>1</sup>・吉川浩史<sup>1</sup>・阿波賀邦夫<sup>2</sup>・村山正樹<sup>3</sup>・森竜雄<sup>3</sup>・橋本和仁<sup>4</sup>・砂田香矢乃<sup>4</sup>・坂東俊治<sup>5</sup>・飯島澄男<sup>5</sup>

**【序論】**近年、様々な分野でコアシェル構造を持つナノメートル～マイクロメートルオーダーの物質が盛んに研究されている。これらの物質は、そのサイズと構造、構成物質同士の相互作用などによりバルクでは見られない物性を示すことが知られている。その中でも、内部が空洞である中空球は、大きな比表面積と内部空間を持つ独特の構造から、ドラッグデリバリーシステム、高機能触媒、フォトニック結晶材料などへの応用と、新規物性の発現が期待されている。本研究室で過去に行われたサブミクロンサイズ磁性体中空球<sup>1,2</sup>の磁気測定においても、中空球構造をもつ物質が、ナノ粒子やバルクとは異なる挙動を示すことが見出されており、他の物質で構成された中空球の特性にも興味をもたれる。今回は、光触媒として知られる二酸化チタンの中空球を合成し、その観察と光触媒能評価、色素増感型太陽電池(DSC)電極材への応用を行なった結果と、その結果から見出された中空球構造に由来する特性について報告する。

**【実験】**二酸化チタン中空球の合成は、ゾル・ゲル法を用いてポリスチレン(PS)粒子の周囲にアモルファス酸化チタンをコーティングし、それをか焼することによって行った。合成した二酸化チタン中空球はSEM、TEM、IR、TG/DTA、粉末XRD、BET法を用いて観察を行い、その後、イソプロピルアルコール(IPA)を用いた光触媒能評価と、DSC電極材への応用を行った。なお、本研究における比較実験はP25二酸化チタンナノ粒子(日本アエロジル)を用いて行った。

**【結果・考察】**本研究で合成した二酸化チタン中空球のTEM像を図1に示す。図1より、中空球は均一なサイズを持ち(直径約500nm、殻の厚み約30nm)、非常に大きな内部空間(全体積の約70%)をもつことがわかる。また、IRとXRDの測定結果より、か焼によってPS粒子が完全分解したと、アナターゼ型へ結晶化したこと(図2)が確認された。更に、XRDの半価幅より求めた結晶子のサイズが約16nmであることと、BET法で見積もった比表面積が70m<sup>2</sup>/gという大きな値であることから、二酸化チタン中空球は多数のナノ粒子で形成されており、微細な孔が存在していることが示唆された。

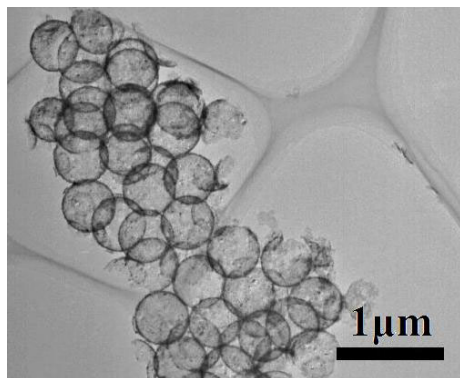


図1 二酸化チタン中空球 TEM 像

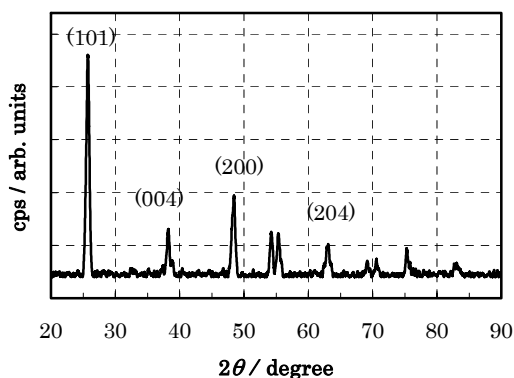


図2 二酸化チタン中空球の XRD パターン

IPA を用いて行った光触媒能評価の結果を図3に示す。図3から分かるように、二酸化チタン中空球の方が、P25 と比べて IPA の完全分解にかかる時間が短い。この原因としては、二酸化チタン中空球を構成するナノ粒子(約 16nm)が P25 の二酸化チタンナノ粒子(約 30nm)に比べて小さいため、光励起電子がより速く表面(活性点)に移動できることと、中空球のサイズがサブミクロンサイズであるために大きな光散乱が起き、光をより効率的に利用できることが考えられる。

続いて、図4に二酸化チタン中空球または P25 を電極材に、D149 色素を増感用色素に用いて作製した DSC の模式図を、図5に各 DSC の  $I-V$  曲線を示す。図5に示すように単位面積あたりの光電流では、P25 を用いた DSC の方が中空球を用いた DSC に比べ約 2 倍大きな値を示した。ただし、中空球構造は非常に嵩高いため、単位面積の電極における二酸化チタンの存在量(重量)は P25 を用いた場合に比べて 1/5 しかなかった。このことを考慮すると、中空球を電極材に用いた DSC は、P25 を電極材に用いた DSC に比べて 20% の電極材で、50% に相当する光電流を示したことになる。つまり、単位重量あたりでの光電流を比べると、中空球を用いた DSC は P25 を用いた DSC に比べて 2.5 倍の光電流を示したことになる。この原因としては、光触媒能増加の原因と同様で、光散乱による効果が考えられる。電極中で大きな光散乱が起こることで色素分子が効率よく励起され、その結果少ない色素吸着量で大きな光電流を取り出すことが出来たものと推測している。

**【まとめ】** 本研究では、二酸化チタンにサブミクロンサイズの中空球構造をもたせることで光触媒能ならびに、DSC における光電流の増加を起こすことが出来ることを示した。これは中空球構造によって光散乱が起こり、光を効率的に利用することが出来たためだと推測される。

(1) Yoshikawa, H.; Hayashida, K.; Kozuka, Y. et al. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5287-5289.

(2) Ohnishi, M.; Kozuka, Y.; Ye, Q.-L. et al. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3215-3220.

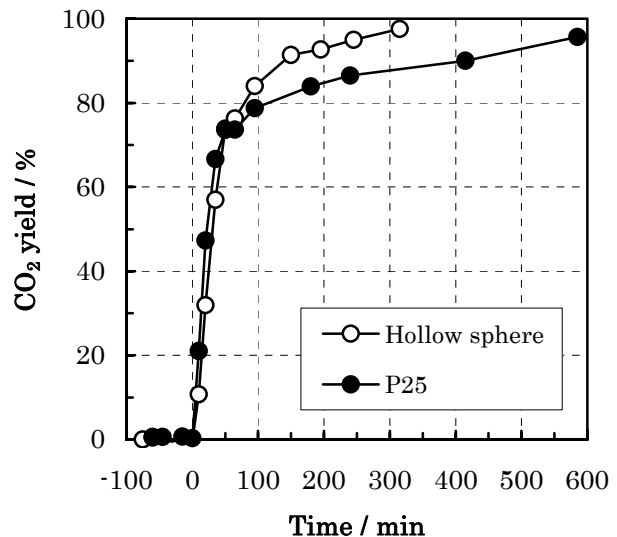


図3 光触媒能評価結果

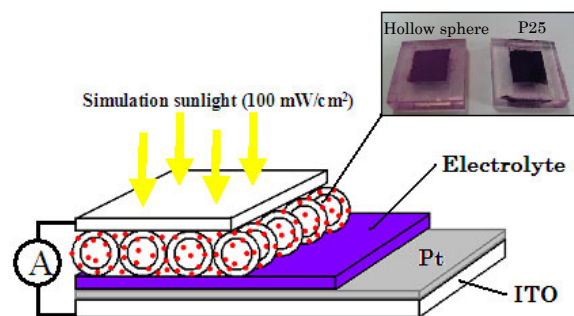


図4 色素増感型太陽電池(DSC)模式図

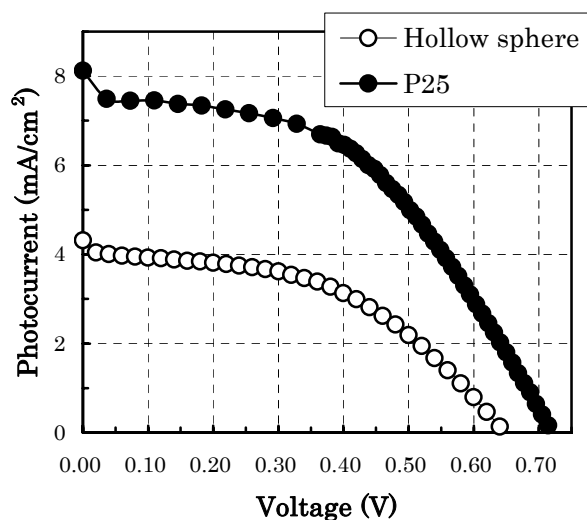


図5 DSC の  $I-V$  曲線