

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20350096

研究課題名(和文) 特定結晶面を露出する二酸化チタンナノ結晶の創製と光触媒・色素増感特性の評価

研究課題名(英文) Synthesis of TiO₂ Nanocrystals with Specific Crystal Plane on the Surface and Characterization of Their Photocatalytic and Dye-Sensitized Properties

研究代表者

馮 旗 (FENG QI)

香川大学・工学部・教授

研究者番号：80274356

研究成果の概要(和文)： 層状チタン酸ナノシートから特定の結晶面を露出するアナターゼ型TiO₂ナノ粒子の新規合成プロセスを開発し、特定の結晶面における光触媒特性や色素吸着・増感特性を調べた。層状チタン酸ナノシートを水熱処理して(010)結晶面を多く露出する各種粒子形状のアナターゼ型TiO₂ナノ粒子を合成した。(010)結晶面は光触媒活性が高く、色素太陽電池用N719色素に対する吸着量が高い。色素増感型太陽電池特性を評価した結果から色素吸着量の高いTiO₂ナノ粒子は高い開路電圧値を示し、吸着平衡定数の高いTiO₂ナノ粒子は高い短絡電流値を示す。吸着パラメーターと太陽電池特性パラメーターとの定量的相関関係を初めて明らかにした。

研究成果の概要(英文)： In this study, we developed a novel process for the synthesis of anatase-type TiO₂ nanocrystals with specific crystal plane on the crystal surface using layered titanate nanosheets as the precursor and studied their photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance. The TiO₂ nanocrystals with (010) plane on the surface can be prepared by hydrothermal treatment of H_{1.07}Ti_{1.74}O₄ nanosheet solution. The (010) plane presents the high photocatalytic activity and high dye adsorption amount. The results of dye-sensitized solar cell study indicate that the V_{oc} value increases with increasing the dye adsorption amount and the J_{sc} value increases with increasing adsorption constant. We give the quantitative relationships between the dye adsorption parameters and solar cell parameters for the first time.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2009年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：TiO₂ナノ粒子、色素増感型太陽電池、露出結晶面の制御、高い色素吸着量、チタン酸ナノシート、水熱ソフト化学反応、粒子形状制御、光触媒

1. 研究開始当初の背景

これまでの研究結果から TiO_2 の光触媒特性は、 TiO_2 の結晶構造、結晶性、粒子の比表面積に大きく依存することが確認されている。一般的に結晶性が高く、比表面積が大きいアナターゼ型 TiO_2 ナノ結晶は、高い光触媒特性を有すると認識されている。一方、光触媒反応は TiO_2 の表面で起こるので、結晶表面の原子の配列によって触媒活性が大きく異なることが予想されている。光触媒反応と同様に、 TiO_2 ナノ結晶の表面にルテニウム錯体などの色素を吸着して作成した色素増感型太陽電池においても、 TiO_2 の結晶面によって色素の吸着特性や色素- TiO_2 複合体の光学的特性が大きく異なることが予想されている。しかし、これらの研究がほとんど進められていない。

研究停滞の理由は、ゾルゲル法や水熱法などの従来法で合成した TiO_2 ナノ結晶がほとんど球状結晶、あるいは球状に近い結晶形状を有するために、結晶表面に露出する結晶面は合成法によらず、異方性がなく、一定である。結晶面による触媒特性や色素吸着特性の差異がないため、 TiO_2 ナノ結晶特性の差異は、主に結晶性と比表面積に由来する。結晶面に由来する特性を解明するために、特別な形状を有するナノ結晶を合成する必要がある。しかし、従来の合成法はこのようなナノ結晶の合成が原理的に困難である。

これまで、申請者らは層状チタン酸を水熱処理して TiO_2 を合成する新規水熱ソフト化学法を開発した。この方法では、層状チタン酸の構造からアナターゼ構造への変換反応はトポタクチック構造変換反応であり、原料の板状粒子から結晶面が配向した板状アナターゼ粒子を合成できた。すなわち、特定の結晶面が露出する結晶粒子の合成が可能と示唆された。

2. 研究の目的

本研究は、まず、層状チタン酸ナノシートを出発原料とし、トポタクチック構造変換反応で TiO_2 ナノ結晶を合成する新規合成法を開発する。 TiO_2 ナノ結晶の生成反応メカニズムをナノ構造解析で解明し、 TiO_2 ナノ結晶の露出結晶面および結晶形状を制御する方法を確立する。特定の結晶面を露出する TiO_2 ナノ結晶の光触媒活性を測定し、結晶面による活性の違いを特定する。ナノ表面分析で表面の原子配列と触媒反応との関連性を調べる。さらに色素増感型太陽電池用色素の吸着特性と結晶表面構造と関係を調べる。結晶面の原子配列、色素の分子構造と色素吸着反応との相関関係、吸着された色素から光電子が TiO_2 表面への移動過程を調べ、結晶面による色素増感効果の違いを確認し、高性能色素増感電池や光触媒用 TiO_2 ナノ結晶材料を開発

する。

3. 研究の方法

本研究は、これまでのビルド・アップ結晶成長の手法と異なる発想で TiO_2 ナノ結晶を合成する方法を提案する。この方法は構造変換反応とブレイク・ダウンの手法を利用する。図 1 には合成プロセスの概要を示す。まず、層状チタン酸の結晶を有機アミン溶液で処理して、層状構造を層状チタン酸ナノシートに剥離させる。ナノシート一層の厚みが約 1 nm であり、層状チタン酸と同じ構造をもつ二次元結晶である。

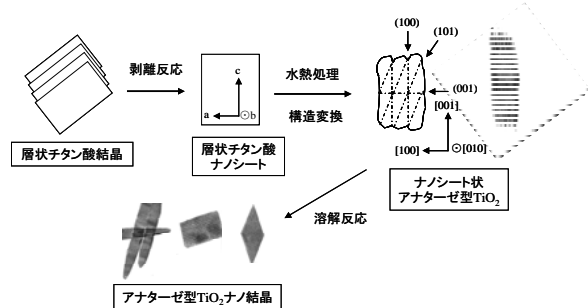


図 1. 層状チタン酸ナノシートから TiO_2 ナノ結晶の合成プロセス

次に層状チタン酸ナノシート溶液を水熱処理して、層状チタン酸の構造を TiO_2 構造へ変換させる。この構造変換反応はトポタクチック反応であり、生成する TiO_2 の形状および露出結晶面はナノシートの形状および結晶構造の原子配列と強い相関関係を有する。すなわち、生成したシート状 TiO_2 の表面に露出する結晶面は、層状チタン酸ナノシートの結晶構造あるいは原子配列に依存する。異なる結晶構造のナノシートから異なる結晶面を露出するナノシート状 TiO_2 が得られる。さらに、生成したナノシート状 TiO_2 は非常に薄いため、溶液中での溶解反応により、割れ目が発生し、小さい粒子となる。この溶解反応は、反応条件に依存し、反応条件を制御すれば、生成するナノ粒子の形状を制御することができる。

4. 研究成果

層状チタン酸ナノシートから TiO_2 ナノ粒子の合成プロセスの開発においては、Lepidocrocite 構造をもつ層状チタン酸 ($\text{H}_{1.07}\text{Ti}_{1.74}\text{O}_4$) を有機アミン溶液で剥離処理を行い、層状チタン酸ナノシートコロイド溶液を調製した。このナノシート溶液の pH を調整した後に、水熱処理して、 TiO_2 ナノ結晶を合成した。pH や水熱反応温度などの条件を制御することで、正方形、長方形、稜形、葉っぱ状などの粒子形状を制御したアナターゼのナノ粒子の合成に成功した。合成した

ナノ粒子の基本構造は図 2 のように (010) 結晶面であることはナノ構造解析で明らかにした。さらに層状構造を有する三チタン酸と四チタン酸を剥離したナノシートを作製し、水熱反応で TiO_2 ナノ粒子の合成を行い、[11-1]に垂直する結晶面を多く露出する TiO_2 ナノ粒子の合成に成功し、結晶面制御が可能であることを実証した。

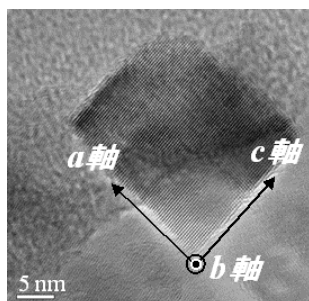


図 2. (010) 結晶面を多く露出するアナターゼ型 TiO_2 ナノ結晶

ナノ表面特性分析においては、合成した (010) 結晶面を多く露出するアナターゼナノ粒子の光触媒活性評価を行った。比表面積あたりの光触媒活性は、正方形<葉っぱ状<シート状の順で増加し、(010) 結晶面の露出する割合の増加順と一致し、通常の方法で合成した球状粒子より高い光触媒活性を示した。(010) 結晶面は高い光触媒活性を有することを初めて明らかにした。さらに合成したアナターゼ型 TiO_2 ナノ粒子の色素吸着特性について調べた。色素太陽電池用 N719 色素の Langmuir 吸着等温線 (図 3) から色素の飽和吸着量、吸着平衡定数を求めた。

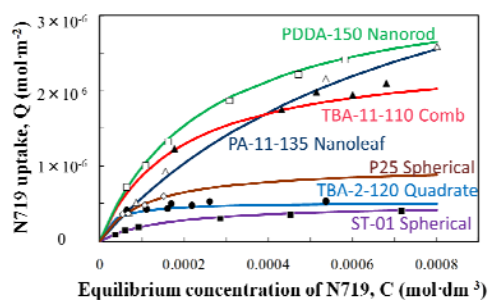


図 3. TiO_2 ナノ粒子の色素吸着等温線

比表面積あたりの色素飽和吸着量は、正方形<ナノロッド状<葉っぱ状の順で増加し、(010) 結晶面の露出する割合の増加順と一致し、通常の方法で合成した球状粒子より高い色素飽和吸着量を示した。これらの結果から (010) 結晶面は N719 色素の吸着量が高いことがわかった。ナノ構造解析について色素を吸着した TiO_2 ナノ粒子の表面分析を行った。その結果から色素増感型太陽電池を作製する

色素濃度条件では、 TiO_2 ナノ粒子の表面の 1/4 以下しか色素に被覆されておらず、大部分は色素が付着されていないことがわかった。

合成した TiO_2 ナノ粒子を用いて色素増感太陽電池を作製し、電池特性評価を行い、 TiO_2 ナノ粒子の色素吸着特性と色素増感型太陽電池の特性との関連性を調べた。比表面積あたりの色素吸着量の高い TiO_2 ナノ粒子は高い開路電圧値を示し、色素の吸着量 (Q) と増加に伴い、開路電圧値 (V_{oc}) が直線的に増加することを明らかにした (図 4)。

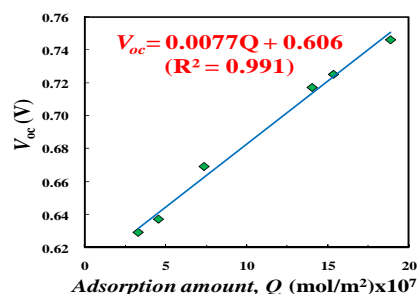


図 4. 色素吸着量と太陽電池 V_{oc} との関係

一方、吸着平衡定数の高い TiO_2 ナノ粒子は高い短絡電流値を示し、吸着平衡定数 (K_{ad}) の増加に伴い、短絡電流値 (J_{sc}) は対数的に増加することを明らかにした (図 5)。このように吸着パラメーターと太陽電池特性パラメーターとの定量的相関関係を初めて得られた。この関係を用いて、色素の吸着データから色素増感太陽電池の特性を予測でき、太陽電池を作製しなくても、電池特性を予測できる方法を提案した。さらに (010) 結晶面を多く露出する正方形 TiO_2 ナノ粒子 (図 2) はこれまで最高の短絡電流値を実現できることを明らかにした。すなわち、 TiO_2 ナノ粒子の結晶を制御することにより、色素の吸着特性を制御でき、色素増感太陽電池の性能を向上できることを初めて見出した。

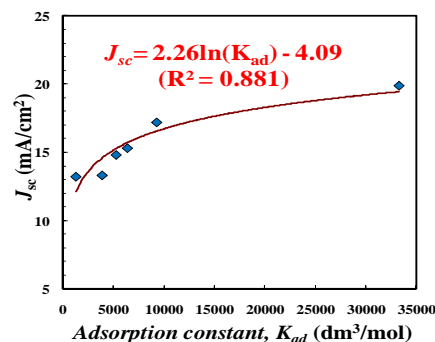


図 5. 色素吸着定数と太陽電池 J_{sc} との関係

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Sitao Yang, Yoshie Ishikawa, Hiroshi Itoh, and Qi Feng, Fabrication and characterization of core/shell structured TiO_2 /polyaniline nanocomposite. Journal of Colloid and Interface Science, 査読有, Vol. 356, pp. 734-740 (2011).
- ② Sitao Yang, Weiping Tang, Yoshie Ishikawa, Qi Feng, Synthesis of titanium dioxide with oxygen vacancy and its visible-light sensitive photocatalytic activity. Materials Research Bulletin, 査読有, Vol. 46, pp. 531-537 (2011).
- ③ Puhong Wen, Sitao Yang, Yoshie Ishikawa, Hiroshi Itoh, and Qi Feng, Visible light sensitization effect of polyaminobenzoate adsorbed on TiO_2 nanocrystal surface. Applied Surface Science, 査読有, Vol. 257, pp. 2126-2133 (2011).
- ④ Puhong Wen, Zhuoqi Tao, Yoshie Ishikawa, Hiroshi Itoh, and Qi Feng, Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO_2 nanocrystals exposing specific lattice plane on the surface. Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 97, pp. 131906(1-3) (2010).
- ⑤ Qi Feng, Yoshie Ishikawa, Yoji Makita, Yuichi Yamamoto, Solvothermal soft chemical synthesis and characterization of plate-like particles constructed from oriented BaTiO_3 nanocrystals. Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 118, pp. 141-146 (2010).
- ⑥ Puhong Wen, Yoshie Ishikawa, Hiroshi Itoh, Qi Feng, Topotactic Transformation Reaction from Layered Titanate Nanosheets into Anatase Nanocrystals. The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, Vol. 113, pp. 20275-20280 (2009).
- ⑦ Lifang ZHAO, Jianying MIAO, Hongshe WANG, Yoshie ISHIKAWA, and Qi FENG, Synthesis and exfoliation of layered hydroxide zinc aminobenzoate compounds. Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 117, pp. 1115-1119 (2009).
- [学会発表] (計 32 件)
- ① Qi Feng, Puhong Wen, Yoshie Ishikawa, Hiroshi Itoh, Anatase Nanocrystals with Specific Crystal Plane on Surface for High Performance Dye-Sensitized Solar Cell. 3rd International Congress on Ceramics (2010, 11, 15, Osaka, Japan)
- ② Yasushi Ikeuchi, Yoshie Ishikawa, Qi Feng, Hydrothermal Soft Chemical Synthesis of TiO_2 Nanocrystals from Layered Titanate $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Nanosheets. 3rd International Congress on Ceramics (2010, 11, 15, Osaka, Japan)
- ③ Sitao Yang, Yoshie Ishikawa, Qi Feng, Preparation of a Novel Core/shell Structured TiO_2 -Polyaniline Nanocomposite and Its Application to Solar Cell. 3rd International Congress on Ceramics (2010, 11, 17, Osaka, Japan)
- ④ Yaohua Xu, Yoshie Ishikawa, Qi Feng, The Synthesis and Photovoltaic Property of Polythiophene- TiO_2 Nanocomposite Film. 3rd International Congress on Ceramics (2010, 11, 16, Osaka, Japan)
- ⑤ Qi Feng, Puhong Wen, Yoshie Ishikawa, and Hiroshi Itoh, Development of High Performance TiO_2 Nanocrystals for Dye-Sensitized Solar Cells. 3rd Chiang Mai University-Kagawa University Joint Symposium 2010 (2010, 8, 24, Chiang Mai University, Thailand)
- ⑥ Qi FENG, Puhong WEN, Yoshie ISHIKAWA, Hydrothermal Soft Chemical Synthesis of Anatase Nanocrystals with Specific Crystal Plane on Surface and Application to Dye-sensitized Solar Cell. The 2nd International Solvothermal & Hydrothermal Association Conference. (2010, 7, 29, Beijing, China)
- ⑦ Xingang KONG, Yoshie ISHIKAWA, Qi FENG, Solvothermal Soft Chemical Synthesis of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ Plate-Like Particles with Crystal-Axis-Orientation. The 2nd International Solvothermal & Hydrothermal Association Conference (2010, 7, 27, Beijing, China)
- ⑧ Qi Feng, Yaohua Xu, and Yoshie Ishikawa, Synthesis and Exfoliation Reaction of Layered $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - Benzoate and -Aminobenzoate Compounds. The 5th International Conference on Ion Exchange (2010, 7, 19, Melbourne, Australia)
- ⑨ Puhong Wen, Yoshie Ishikawa, Qi Feng, Anatase TiO_2 single nanocrystals with special crystal plane on the surface: synthesis and application in dye-sensitized solar cells. 第 48 回

セラミックス基礎科学討論会 (2010, 1, 11 沖縄)

- ⑩ S. Yang, W. Tang, Y. Ishikawa, Q. Feng, Preparation and characterization of TiO_2 -Polyaniline nanocomposite. 第48回セラミックス基礎科学討論会(2010, 1, 10, 沖縄)
- ⑪ 馮旗、温普紅、石川善恵、伊藤寛、特殊結晶面を露出する TiO_2 ナノ粒子の合成と色素増感型太陽電池特。2009年電気化学秋季大会 (2009, 9, 24 東京)
- ⑫ 馮旗、温普紅、石川善恵、伊藤寛、 TiO_2 ナノ粒子表面の結晶面制御による色素増感型太陽電池の性能向上。日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム (2009, 9, 21 東京)
- ⑬ 馮旗、温普紅、石川善恵、伊藤寛、層状チタン酸ナノシートから TiO_2 多孔性材料の合成と評価。第47回セラミックス基礎科学討論会 (2009, 1, 12, 大阪)
- ⑭ S. Yang, W. Tang, Y. Ishikawa, Q. Feng, Synthesis of TiO_{2-x} with Oxygen Vacancy and Its Photocatalytic Activity. 第47回セラミックス基礎科学討論会(2009, 1, 12, 大阪)
- ⑮ Qi Feng, Puhong Wen, Yoshie Ishikawa, Hiroshi Itoh, Transformation Reaction from Titanate Nanosheet into Anatase Single Nanocrystals under Hydrothermal Conditions. The 1st International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference 2008 (2008, 9, 14, Nottingham, England)

[図書] (計3件)

- ① Qi Feng, Springer Publishing Company, Inorganic and Metallic Nanotubular Materials: Recent Technologies and Applications (Topics in Applied Physics) Chapter 3 Synthesis and Applications of Nanotubular Oxides, 3.4 Synthesis and Applications of Manganese Oxide Nanotubes, Edited by Tsuyoshi Kijima (2009)
- ② 馮旗、工業調査会、「図解 最先端イオン交換技術のすべて」、第1章、14. マンガン酸化物イオンふるい、pp. 62-65、神崎愷監修、日本イオン交換学会編 (2009)
- ③ 馮旗、フロンティア出版、「ナノチューブ状物質の最新技術と応用展開」、第6章、4. マンガン酸化物ナノチューブの合成と応用、pp. 157-164、清水敏美、木島剛編集 (2008)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：色素増感型太陽電池およびそれに用いる二酸化チタンナノ粒子の製法
発明者：馮旗、石川善恵、伊藤寛
権利者：香川大学
種類：特許
番号：特願 2009-021108
出願年月日：2009年2月2日
国内外の別：国内

○取得状況 (計1件)

名称：ナノスケール物質およびその製造方法
発明者：馮旗
権利者：香川大学
種類：特許
番号：特許第4505635号
取得年月日：2010年5月14日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

馮旗 (FENG QI)
香川大学・工学部・教授
研究者番号：80274356

(2) 研究分担者

田中 康弘 (TANAKA YASUHIRO)
香川大学・工学部・准教授
研究者番号：10217086
伊藤 寛 (ITOHI HIROSHI)
香川大学・大学本部・理事
研究者番号：60112249