

# L109 水熱合成法により作製したチタニアナノロッドの形態に関する研究

(同志社大工)○(学)吉田 勝也・(学)倉田 丈裕・(正)土屋 活美・(正)森 康維\*・(正)足立 基齊\*\*

**1. 緒言** チタニア電極を用いた色素増感太陽電池は材料、及び製造プロセスが安価であるが、エネルギー変換効率が低いという問題点が指摘されている。効率の改善方法の一つとして、電子の伝達を円滑に行なうためのチタニアナノロッドの使用が考えられる。そこで我々は水熱合成法を用いて、非常に結晶性の高いチタニアナノロッドを生成してきた[1]。さらに合成温度や、塩基性触媒のエチレンジアミン(EDA)濃度で粒子サイズの調節が可能であることを報告した[2]。160°Cで合成すると、2時間でアナターゼ結晶核が形成され、その後6時間まで核生成と粒子成長が併発し、反応原料は全て消費された。そのため、大小不均一なロッドが形成された。一方、140°Cで合成すると核生成が遅く、粒子成長が優先的に起こった。またEDAには特定結晶面に吸着し、粒子形状を棒状にする効果がある[3]が、濃度を大きくすると、核生成が抑制され、最終的な粒子径は大きくなった。本研究ではこれらの特性を応用して、ロッド径の成長が抑制され、しかもアスペクト比の高いロッド粒子の作製を試みた。

**2. 実験方法** 10 wt%のトリブロック共重合体(F127)水溶液に、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)を0.05 Mとなるように加え、一日攪拌する。溶液が透明になったのを確認し、EDAを0.25 M、オルトチタン酸テトライソプロピル(TIPT)を0.25 Mとなるように加え、数日攪拌して原液とした。この原液を160°Cで2時間の水熱合成で核生成を行ないゲル状の試料を得た。これにEDAをさらに加えて、140°Cで48時間、水熱合成した。この操作は短軸径の成長が抑制されたロッド粒子が作製できると予想した操作である。

得られた粉末は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、構造評価を行なった。

**3. 実験結果及び考察** 上記方法で作製した試料のTEM画像をFig. 1に、アスペクト比の分布をFig. 2に原液を140°Cで64時間水熱合成した試料と共に示す。Fig. 1より細長いロッド粒子の生成が確認できた。原液を140°Cで64時間水熱合成するとアスペクト比7~8のロッド粒子が得られるが、今回得られた粒子のアスペクト比は15を超える物がいくつか観察され、高いアスペクト比のロッド粒子が形成されたと言える。またFig. 2からも、単に140°Cのみで合成するより、今回の方法を用いるほうが高いアスペクト比の粒子が数多く生成したことがわかる。

高アスペクト比のロッド粒子が形成される原因として、160°Cで2時間合成して形成された結晶核にEDAが強く吸着し、ロッド径が小さい状態で粒

子成長したためであると考えられる。

しかし高いアスペクト比の粒子だけではなくアスペクト比が5以下の粒子も観察された。これは溶液中の酸化チタン前駆体濃度に分布があり、核生成を完全には抑制できないために、長軸径の成長速度にバラつきが生じたためと考えられる。

**4. 結言** 160°Cで2時間合成した試料にEDAを加え、再度140°Cで合成することにより、高アスペクト比のロッド粒子が得られるということがわかった。

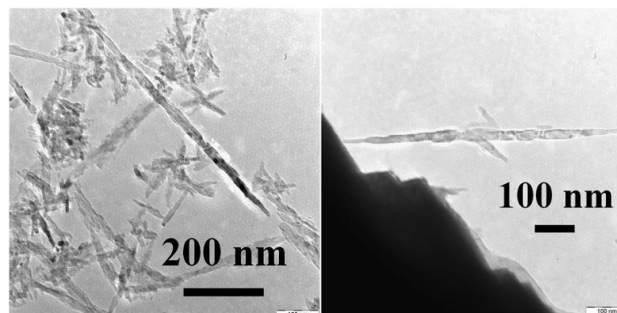


Fig. 1 Titania nanorods prepared by hydrothermal synthesis at 140°C for 48 hours after initial reaction at 160°C for 2 hours

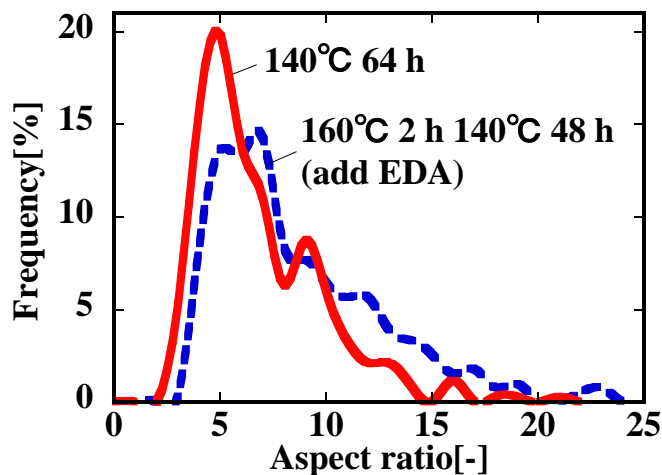


Fig. 2 Distribution of aspect ratio of sample prepared by hydrothermal synthesis

## 参考文献

- [1] J. Jiu, et al.: *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2087-2092 (2006)
- [2] 吉田ら: 第62回コロイド討論会要旨集, p.77, 岡山 (2009)
- [3] T. Sugimoto, et al.: *J. Colloid Inter. Sci.*, **259**, 53-61 (2003)

\*ymori@mail.doshisha.ac.jp

\*\*rca07002@mail.doshisha.ac.jp