

炭酸マンガン微粒子からコア-シェルおよび中空構造の新規酸化チタン複合体の創成

Fabrication of Template-Assisted Core-Shell- and Hollow-Structured Titania Composites from MnCO_3 Microspheres



北九州市立大学大学院
国際環境工学研究科 教授
工学博士 李 丞祐
Seung-Woo Lee



北九州市立大学大学院
国際環境工学研究科
李 学根
Hack-Keun Lee

コア-シェルまたは中空構造を有する新規 $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の合成に MnCO_3 微粒子を用いた。二つの異なる形態は、 MnCO_3 微粒子の $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$ との予備反応の反応時間を制御することで可能であった。また、 600°C での焼結後にコア-シェルと中空構造の $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 複合体に変化した。生成物の分析に X 線回折、走査型電子顕微鏡、フーリエ変換赤外分光法、透過型電子顕微鏡を用いた。焼結後の生成物の物性評価のために、メチレンブルーの吸着特性を調べた。コア-シェルと中空構造の $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 複合体ともメチレンブルーに非常に高い吸着能力を示し、それぞれにおいて 5.2 と $6.4 \mu\text{mol g}^{-1}$ の吸着容量が得られた。本研究手法は、様々な金属炭酸塩への適用が可能であり、多様な形態と物性を有する新規酸化チタン複合体の開発に必要な方法論を提供する。

1. はじめに

酸化チタン(以下、 TiO_2)材料は、酸化力が強く、環境負荷や毒性が低い、光触媒活性が高いなどのユニークな特性から幅広い分野において高い関心を集めている。マイクロまたはナノレベルでのその形態制御は、最近の主な研究焦点になっている。これまでワイヤ¹⁾、チューブ²⁾、フィルム^{3,4)}などを含む様々なナノ材料が開発されてきた。その中でも中空

構造の TiO_2 は、高比表面積、低密度、高浸透性などの特徴から、触媒⁵⁾、センサー⁶⁾、ドラッグデリバリーのキャリア⁷⁾などへの応用が期待されている。

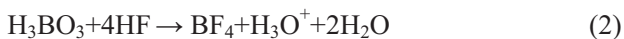
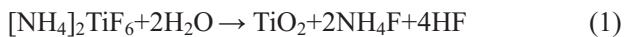
通常、中空構造の材料は、テンプレートを利用する鋳型法とテンプレートを利用しない非鋳型法の両方から得られる。鋳型法は、一般的にテンプレートの再現性に優れ、また工程が簡単であるため、構造制御が容易であり⁵⁾、古くからガスバブル⁸⁾、エマルジョン、ミセル^{9,10)}などのようなソフトなテンプレートと、ポリマーラテックス粒子^{11,12)}、単分散シリカ^{13,14)}、カーボン球状体¹⁵⁾などのようなハードなテンプレートが使用されている。焼結またはエッチングにより用いたテンプレートを除去することで独特な中空構造を得ることができる。例えば、ポリマー粒子のテンプレート上に交互積層法で均一な TiO_2 膜を作製し、テンプレートを除去することでマイクロカプセルのような中空構造の TiO_2 粒子を合成する方法が広範に使用されているが、製膜に時間と手間がかかるため、効率的な方法とは言いにくい^{5,16)}。

本研究は、Deki¹⁷⁻¹⁹⁾らによって提案された TiO_2 薄膜の製造方法である液相堆積法 (liquid phase deposition: 以下、LPD) を応用して、炭酸マンガン(以下、 MnCO_3) 微粒子と TiO_2 を複合化するための新しいアプローチを紹介する。前駆体であるヘキ

サフルオロチタン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6]$ の陰イオン錯体である TiF_6^{2-} は、 Mn^{2+} との静電相互作用によって MnCO_3 微粒子に吸着し、LPD反応とともにコア-シェルまたは中空構造の $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体に変化する。

多くの研究において、 TiO_2 と酸化マンガンの複合化が課題として挙げられている。例えば、湿式含浸法を用いて得られたマンガン酸化物を担持した TiO_2 は、窒素酸化物を選択的に触媒還元することができる²⁰⁾。また、酸化マンガンを含む TiO_2 ($\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$)複合体は、有機物質の酸化反応を触媒する²¹⁾だけでなく水溶液に存在する有機汚染物の分解にも効果的であることが報告されている²²⁾。

結晶性をもつ TiO_2 の簡便な合成方法の開発は、合成にかかるコストを低減させ、 TiO_2 の応用範囲をより広げるのに大きな意義がある。LPD法は、基本的に次のような反応で構成されている²³⁾。まず、水による TiF_6^{2-} の加水分解反応が開始され、フッ素イオンの捕捉剤としてホウ酸を添加することで(反応式2)、反応式(1)に示す平衡反応が右に進むことになる。



金属炭酸塩の微粒子は、合成が簡単で、酸処理によって簡単かつ完全に分解されることから、多層高分子電解質膜の有機マイクロカプセルを合成するためのテンプレートとして、広く使用されてきた²⁴⁾。その中でも MnCO_3 は、触媒^{25,26)}、磁性材料^{27,28)}、充電池^{29,30)}やスーパーキャパシタ³¹⁻³³⁾などに利用できる酸化マンガンの最も重要な原料となる。特に、ナノ粒子³⁴⁾、ナノワイヤー³⁵⁾、マイクロ粒子に至る MnCO_3 の多様な形態³⁶⁾は、様々な形態の複合体を製造するためのテンプレートとしての利用価値が高い。

2. 実験

2.1 試薬

硫酸マンガン水和物($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich Co.)、炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3 , Kanto Chemical Co.)、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム($[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$, Mitsuwa Pure Chemicals)、そしてホウ

酸(H_3BO_3 , Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)は、購入して精製なしにそのまま使用した。脱イオン水($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$)は、イオン交換および濾過(Millipore, Direct-QTM)に続いて逆浸透により得た。

2.2 球状 MnCO_3 微粒子の合成

単分散の MnCO_3 微粒子は、Antipov³⁷⁾らにより報告された沈殿法を応用して合成した。簡単に述べると、0.14Mの NaHCO_3 水溶液を0.014Mの MnSO_4 の水-エタノール(5%、v/v)混合溶媒に攪拌しながら添加した。4時間攪拌反応後、得られた沈殿物をろ過し、イオン交換水とエタノールで洗浄した後、60℃で乾燥し回収した。

2.3 LPD法による TiO_2 コーティング

50 mgの MnCO_3 微粒子を10 mLの $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$ 水溶液(0.1 M)に添加し、2時間または6時間ゆっくりと攪拌させながら予備反応(prereaction)を行った。続いて、10 mLの H_3BO_3 水溶液(0.2 M)を加え、さらに12時間の反応を行った。反応後、粒子をろ過し、水とエタノールで複数回洗浄を行った後、室温で乾燥させた。得られた生成物を電気炉(DenKen KDF S90)で $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ の昇温速度で600℃まで加熱し、さらに3時間焼結を行った。

2.4 特性評価

得られた生成物は、X線回折(XRD、Rigaku XRD-DSC-X II)と電界放出走査電子顕微鏡(FESEM、Hitachi S-5200、Japan)を用いて評価した。SEM測定をする前に、サンプルを6時間以上真空乾燥し、サンプルに付着した溶媒や水を完全に除去した。電子線によるチャージアップ防止のため、Hitachi E-1030 ion sputter (15 μA , 10 Pa)を利用して、サンプルに5 nmのPt蒸着を行った。透過電子顕微鏡(TEM)写真は、JEOL JEM-3010を利用して、200 kVで観察を行った。 TiO_2 コーティング前後のサンプルのフーリエ変換赤外分光(FTIR)測定は、PerkinElmer Spectrum100 FTIR spectrometerを用いて4000–450 cm^{-1} 範囲で行った。 MnCO_3 微粒子のプロトン吸着を調べるために、 MnCO_3 微粒子添加後の0.1 Mの $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$ 水溶液のpH変化をISFET pH meter

(KS701、Shindengen) を用いて測定した。

2.5 吸着テスト

焼結後に得られた $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の物性を調べるために、メチレンブルー水溶液 (MB、 $10 \mu\text{M}$) に 1.5 g L^{-1} の濃度になるように複合体を添加した。30 秒間の MB 吸着の後、遠心分離によって複合体を沈殿させ、上澄みの紫外可視分光測定を行った。また、得られた複合体の Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積、ポアのサイズ、多孔性評価を窒素吸着装置 (BELLSORP mini-II、Bell Japan) を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 MnCO_3 微粒子の形態

水 - エタノール混合溶媒条件下で MnSO_4 と NaHCO_3 の反応から MnCO_3 微粒子を得た²⁴⁾。Figure 1 に合成された MnCO_3 微粒子の SEM 像を示し、エタノール添加の有無による形態の違いを確認できる。エタノールを添加した場合、約 $2.5 \mu\text{m}$ の直径を有する球状の粒子が得られるのに対して (Figure 1a)、エタノールを添加していない場合は、 $2 \mu\text{m}$ のキュービク状の粒子が得られる (Figure 1c)。

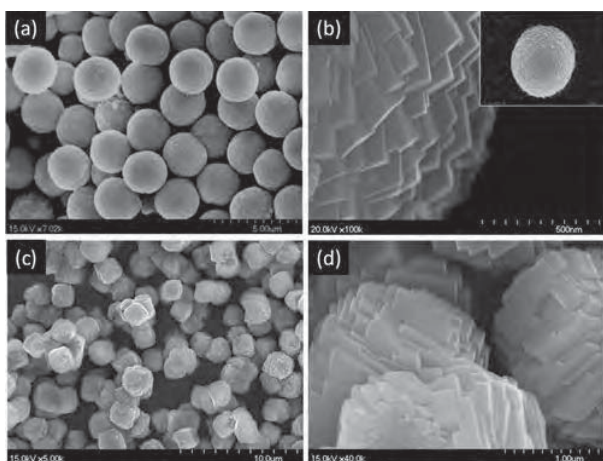


Figure 1. SEM images of MnCO_3 microspheres prepared in (a, b) presence and (c, d) absence of ethanol. Inset of b shows a whole image of the particle.

Figure 1b と 1d の高倍率の SEM 像から分かるように、エタノールは MnCO_3 の結晶成長に大きな影響を与える要因である。エタノールは、反応系の誘電率を減少させ、無機塩の溶解を抑制する効果がある

^{22,35)}。エタノールの添加により無機塩の過飽和度が加速され、核生成と結晶成長が促進されたと考えられる。したがって、結晶成長の初期段階では方向性のないナノ結晶の集合体がコアに形成され、その後、コアの外側に放射線状に結晶が成長する。その結果、粒子の中心部から外側に成長した MnCO_3 のフレークの多面体の結晶が得られる³⁸⁾。

3.2 LPD 反応

MnCO_3 微粒子と $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$ の反応 (予備反応) による粒子内部の形態変化を調べるために SEM 観察を行った。Figure 2a から分かるように、2 時間の予備反応後のサンプルでは、粒子の表面から約 200 nm 離れたところにエッチングによって形成された多数の空隙が確認できる。興味深いことに、6 時間の予備反応後、Figure 2a で観察できた粒子のコア部分が完全になくなっていることが壊れた粒子の SEM 像から確認できる (Figure 2b)。このようなコアとシェルの異なるエッチング速度は、 MnCO_3 を構成するコアとシェルの形態的安定性に起因するものと判断される²⁴⁾。

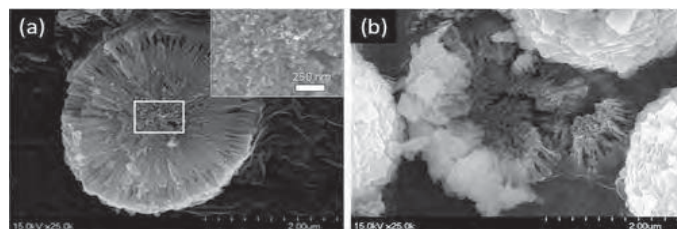


Figure 2. SEM images of MnCO_3 obtained with different prereaction times: (a) 2 and (b) 6 h. Inset of a shows a magnified image of the area enclosed by the yellow rectangle.

$[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$ の濃度および予備反応時間は、 $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の形態を決定する重要なパラメータとなる。より明確な構造解析のために、12 時間の LPD 反応から得られた $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の XRD、FTIR および TEM 分析を行った。12 時間の LPD 反応から得られたサンプルの XRD パターンを Figure 3a に示す。コア-シェル構造の $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体 (2 時間の予備反応と 12 時間の LPD 反応を行ったサンプル) の XRD パターンから、 MnCO_3 のピークが大きく減少していることが分かる。中空構

造の $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体 (6 時間の予備反応と 12 時間の LPD 反応を行ったサンプル) の場合には、殆どの MnCO_3 のピークが消滅し、 25° に新たにアナターズ TiO_2 のピークが (JCPDS No.84-1285) 現れた。したがって、 MnCO_3 微粒子は $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$ との予備反応やその後の LPD 反応の反応場として働き、 TiO_2 と複合化されたことが分かる。

LPD 反応によって得られた $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体および MnCO_3 微粒子の FTIR スペクトルを Figure 3b に示した。 MnCO_3 微粒子の場合、 CO_3^{2-} の伸縮振動に由来するピークが 1423 、 862 、 725 cm^{-1} において確認できる。 3450 cm^{-1} 付近のブロードなバンドは、 MnCO_3 に付着した水の O-H 基の伸縮振動を表す³⁴⁾。

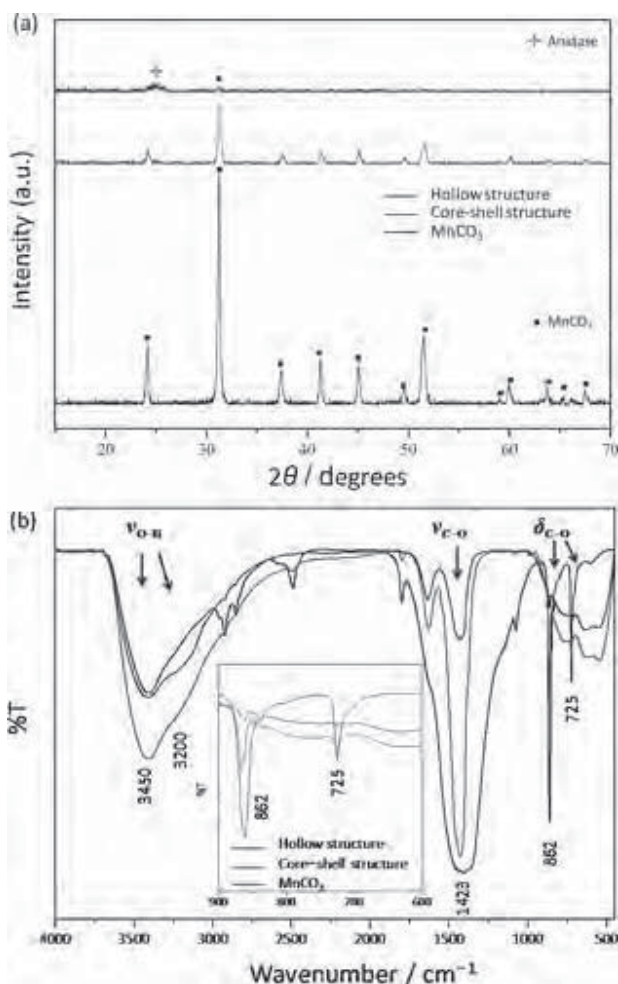


Figure 3. (a) XRD patterns and (b) FTIR spectra of pure MnCO_3 , core-shell $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ composite, and hollow $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ composite microspheres. Inset of b shows the respective spectra in the range $600-900 \text{ cm}^{-1}$.

LPD 反応後、 CO_3^{2-} に由来する伸縮振動が減衰し、特に 6 時間の予備反応のサンプルにおいて著しい

変化があった。しかし、 TiO_2 コーティングの後、 $500 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ と 3200 cm^{-1} 付近に Ti-O の伸縮振動と Ti-OH の O-H 伸縮振動に由来するブロードなバンドが現れた。特に、コア-シェル構造の $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体は、中空構造の複合体より 3450 cm^{-1} 付近の O-H 伸縮振動が大きいことから、水分子の吸着に $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の比表面積が関係していることが分かる。

TiO_2 コーティング後のコア-シェル微粒子の SEM と TEM 像を Figure 4 に示した。Figure 4a の SEM 像から、得られた $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体は約 $3.0 \mu\text{m}$ の直径を有し、 TiO_2 コーティング後に粒子サイズが増大していることが分かる。さらに、物理的にシェルを破碎した粒子の内部から約 $2 \mu\text{m}$ の直径を有する多孔性のコアが観察できる。また、 MnCO_3 微粒子と比べて表面が滑らかになっていることが分かる (Figure 4b)。Figure 4c と 4d の TEM 像から見積もられたシェルの厚さは約 $89 \pm 14 \text{ nm}$ であり、2 時間の予備反応のサンプルで観察された表面近くの空隙 (Figure 2a) が 12 時間の LPD 反応によりコア-シェル構造が得られたものと考えられる。

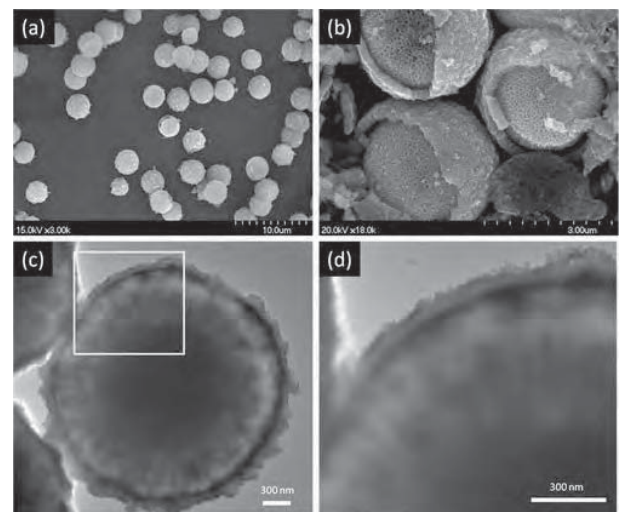


Figure 4. (a, b) SEM and (c) TEM images of core-shell $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ composite. (d) Magnified TEM image of the area enclosed by the yellow square in c.

Figure 5 に中空構造の $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の SEM と TEM 像を示した。Figure 5a での粒子の表面上の小さな穴は、 $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$ 添加後にプロトンによってコアが溶け、粒子の内部から CO_2 が放出されることによって作られたものと考えられる。壊れた微粒子

の SEM 像 (Figure 5b) から粒子の内部が完全になくなっていくことが確認でき、粒子の直径は約 3.0 μm 、シェルの厚さは約 $246 \pm 12 \text{ nm}$ と見積もられた。また、Figure 5c の TEM 像からも中空構造が作られたことが確認できる。興味深いことは、コア-シェル構造と比較して、中空構造のシェルがより厚くなっていることである。拡大の SEM 像 (Figure 5d) からシェルの中央に細い線が確認でき、これは MnCO_3 微粒子の表面を境目に外側と内側からの TiO_2 のコーティング層が形成されたことを裏付ける。

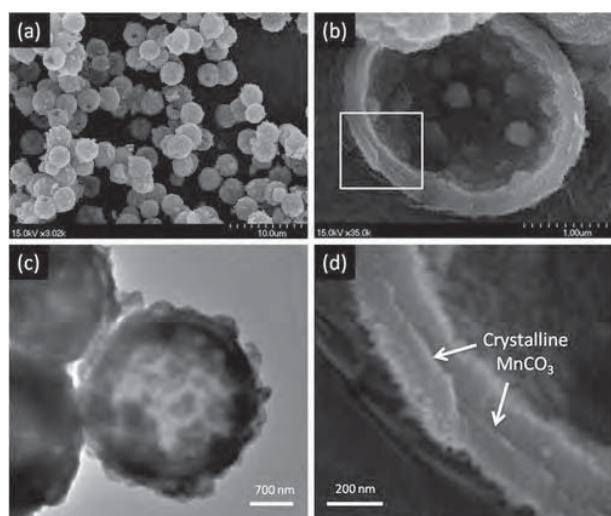
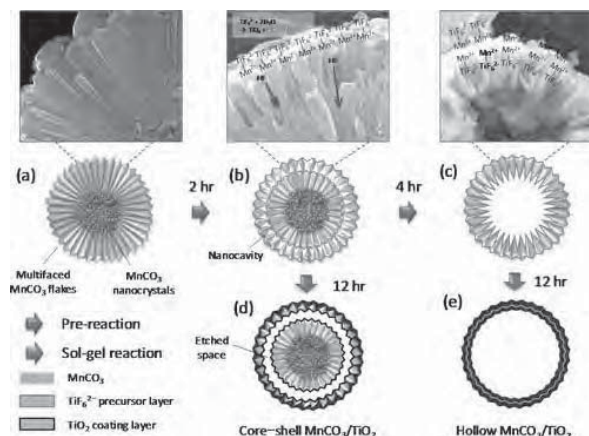


Figure 5. (a, b) SEM and (c) TEM images of hollow $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ composite. (d) Magnified SEM image of the area enclosed by the yellow square in b

3.3 複合体の合成経路

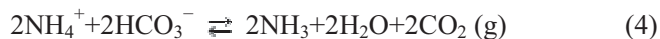
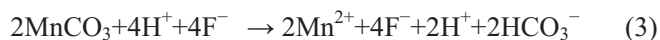
コア-シェルと中空構造の $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の生成経路を Scheme 1 に示す。予備反応の前に MnCO_3 微粒子は、内部に二つ異なる形態の結晶を有する。 $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$ を添加すると、 TiF_6^{2-} は MnCO_3 微粒子表面上の Mn^{2+} イオン ($K_{\text{sp}} = 2.24 \times 10^{-11}$) と錯体を形成し、表面に吸着が始まる。その後、 $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$ の加水分解によって生成される HF との反応 (反応式 3) が起こり、コア-シェルまたは中空構造の $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体が生成できる。 $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$ 水溶液の pH が MnCO_3 微粒子の有無によって異なるのは、このような反応を裏付ける重要な証拠となる。 $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$ 水溶液の初期 pH は 3.6 であったが、 MnCO_3 微粒子を添加することによって 4.9 まで増加する。このような変化は、 MnCO_3 微粒子

の溶解に水溶液中のプロトンが使われることに起因する。その後、溶液の pH は、2 日間に渡って徐々に 5.6 まで増加する。この二次的な pH 変化は、反応式 1 と 3 で生成される NH_4^+ と HCO_3^- イオンの平行反応 (反応式 4) に関連するものと考えられる。



Scheme 1. Schematic of the Synthesis of Core-Shell and Hollow $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ Composites: Cross-Sectional Illustrations of MnCO_3 Microsphere (a) before and (b, c) after Pre-reaction for 2 and 6 h with $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$, Respectively, and Their $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ Composites Showing (d) Core-Shell and (e) Hollow Structures after Sol-Gel Reaction for 12 h.

Scheme 1b に示すように、粒子内に捕捉されたプロトンは、最初に MnCO_3 微粒子の表面近くの内部を溶解させ、その後、放射線状の MnCO_3 結晶に沿って拡散し、ランダムに集まった MnCO_3 ナノ結晶のコアを溶解し始める。さらに、より長い予備反応時間は、中空構造の形成を誘導する (Scheme 1c)。



H_3BO_3 を添加することで反応式 1 を加速させることができる。2 時間の予備反応と 12 時間の LPD 反応後にコアとシェルが分離される (Scheme 1d)。また、6 時間より長い予備反応と 12 時間の LPD 反応によって粒子の中が殆ど溶解され、中空構造の $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体が形成される (Scheme 1e)。

3.4 $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の焼結

また、我々はコア-シェルと中空構造の $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の焼結による結晶性および形態

の変化を調べた。焼結後のコアシェルと中空構造の $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体を Figure 6a と 6b に示す。

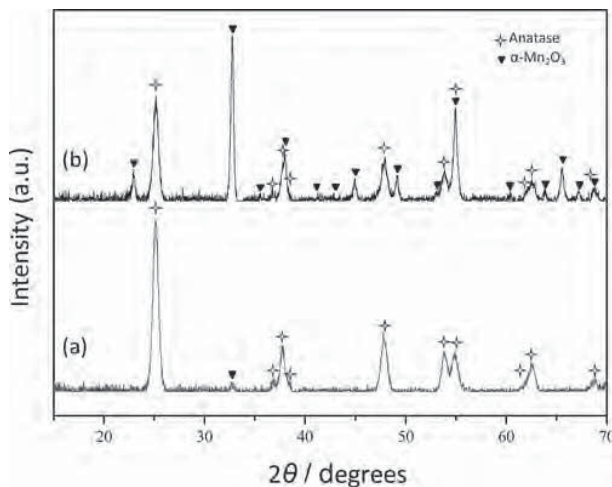


Figure 6. XRD patterns of calcined (a) core-shell and (b) hollow $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ composites.

焼結後、非晶質 TiO_2 はアナターズ TiO_2 (JCPDS No.84-1285) に、 MnCO_3 は $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ に変化した。中空構造の $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の場合、 600°C で3時間の熱処理を行った場合、 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ のピークはほとんど現れない。Figure 7 から分かるように、二つの焼結されたサンプルは焼結前後において形態的变化は殆ど見られない。ただ、焼結後にコアシェル複合体のコアの表面はウニのような構造となり、凹凸がより増している。また、焼結後の生成物の色が明るい茶色から暗褐色に変化した。

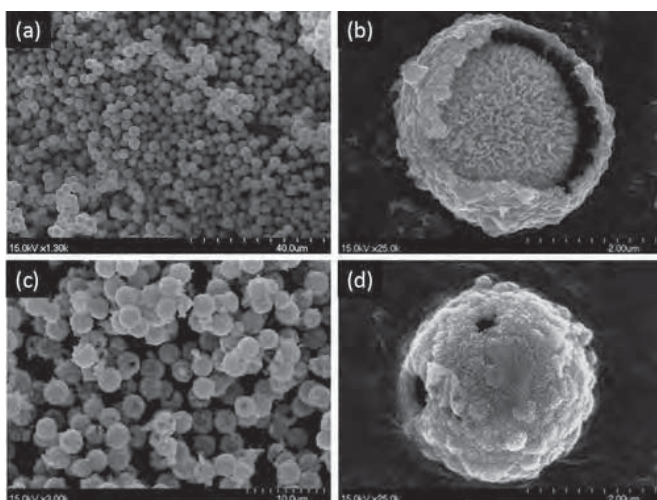


Figure 7. SEM images of $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composites obtained after calcination at 600°C for 3 h: (a, b) core-shell structure and (c, d) hollow structure.

これは、生成された複合体の微粒子に残存する MnCO_3 が Mn_2O_3 に変わったことに意味する。XRD

および SEM 分析の結果からも焼結後に得られた微粒子が熱処理によって安定な構造に変わったことが確認できる。

3.5 吸着特性

焼結後に得られたコアシェルと中空構造の $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の物性を調べるために、色素分子の吸着実験を行った。Figure 8 にコアシェルと中空構造の $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 複合体 (それぞれ 1.5 g L^{-1}) を用いた吸着実験前後の $10\text{ }\mu\text{M}$ の MB の紫外可視吸収スペクトルを示す。MB 溶液にそれぞれの複合体を添加し、30 秒間の振とうだけで MB の吸収スペクトルが大幅に減少し、特に中空構造の複合体がより大きい変化を示した。Figure 8 の挿入写真から吸着実験前後の MB の色の変化を確認することができる。MB の吸着容量を 664.5 nm での吸光度を用いて比較したところ、コアシェル構造の $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 複合体は 77%、中空構造の $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 複合体は 95% の減少を示した。したがって、コアシェルと中空構造の $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 複合体はそれぞれ 5.2 と $6.4\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$ の MB 吸着容量を有することになる。

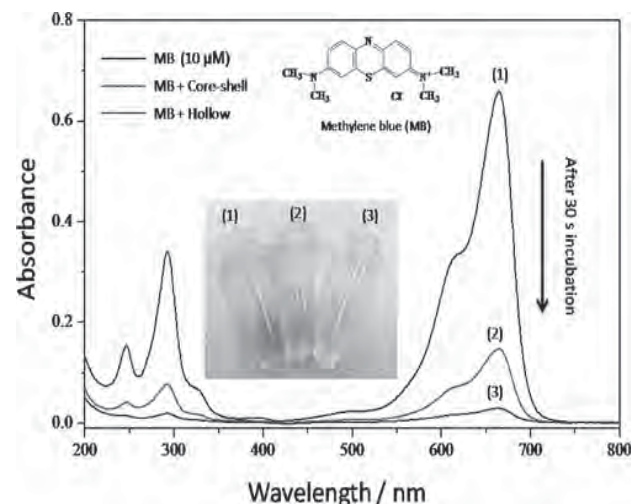


Figure 8. UV-vis absorption spectral changes of MB ($10\text{ }\mu\text{M}$ in water) after 30 s incubation with $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composites (1.5 g L^{-1}). Inset shows a photograph showing colorimetric image of MB (1) before and after adsorption test with (2) core-shell and (3) hollow composites.

一方、コアシェル構造の $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 複合体と中空構造の $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の比表面積は、BET 測定からそれぞれ 83.6 と $21.4\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ と見積もられた。中空構造の複合体が低い値を示しているにもかかわらず、コアシェルの複合体より優れた吸着特性

を示す。これは、複合体に残存する $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ と TiO_2 の相対量が関係し、それらが両方の複合体の表面電荷に影響を与えているためであろう。残念ながら、この段階では、そのような吸着挙動の詳細を説明するのに十分な実験データがない。現在、このような特異的な吸着挙動を説明するための追加実験と光触媒活性の評価のための研究を進めている。

4. 結論

本研究で我々は、 MnCO_3 微粒子をテンプレートとするコア-シェルまたは中空構造の $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の新しい製造方法を紹介した。2段階のLPDプロセスから合成された $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の構造は、前駆体である $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$ との予備反応の反応時間を制御することにより可能であった。また、焼結後には、焼結前とほぼ同様な形態を維持しながら $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ とアナタース TiO_2 の新しい複合体に変化し、メチレンブルーのような色素分子に高い吸着特性を示した。今後、これらの複合体の形態的特性に基づいた化学物質の吸着、光触媒、電極材料などの様々な応用が期待できる。本研究手法は非常に簡便かつ汎用的で、独特の物理化学的特性を有する様々な酸化チタン複合体の開発に必要な方法論を提供する。

謝辞

本寄稿の元となる ACS Applied Materials & Interfaces (2014, 6, 57–64, dx.doi.org/10.1021/am404052p) 紙に訳出版許可の謝意を表す。

参考文献

1. Feng, X.; Shankar, K.; Varghese, O.K.; Paulose, M.; Latempa, T.J.; Grimes, C.A. *Nano Lett.* **2008**, 8, 3781-3786.
2. Song, Y.-Y.; Schmidt-Stein, F.; Bauer, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4230-4232.
3. Yu, J.-G.; Yu, H.-G.; Cheng, B.; Zhao, X.-J.; Yu, J.C.; Ho, W.-K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 13871-13879.
4. Bischoff, B.L.; Anderson, M.A. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1772-1778.
5. Song, C.; Yu, W.; Zhao, B.; Zhang, H.; Tang, C.; Sun, K.; Wu, X.; Dong, L.; Chen, Y. *Catal. Commun.*

- 2009**, 10, 650-654.
6. Yang, G.; Hu, P.; Cao, Y.; Yuan, F.; Xu, R. *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, 5, 1437-1441.
7. Pei, A.-H.; Shen, Z.-W.; Yang, G.-S. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 2757-2760.
8. Peng, Q.; Dong, Y.; Li, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2003**, 42, 3027-3030.
9. Zoldesi, C.I.; Imhof, A., *Adv. Mater.* **2005**, 17, 924-928.
10. Walsh, D.; Lebeau, B.; Mann, S., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 324-328.
11. Caruso, F.; Caruso, R.A.; Möhwald, H., *Science* **1998**, 282, 1111-1114.
12. Yang, M.; Ma, J.; Zhang, C.; Yang, Z.; Lu, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2005**, 44, 6727-6730.
13. Arnal, P.M., Weidenthaler, C., Schüth, F. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2733-2739.
14. Kim, S.-W.; Kim, M.; Lee, W.Y.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7642-7643.
15. Zhang, N.; Xu, Y.-J. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 1979-1988.
16. Caruso, R.A.; Sussha, A.; Caruso, F. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 400-409.
17. Deki, S.; Aoi, Y.; Hiroi, O.; Kajinami, A. *Chem. Lett.* **1996**, 25, 433-434.
18. Deki, S.; Aoi, Y.; Asaoka, Y.; Kajinami, A.; Mizuhata, M. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 733-736.
19. Deki, S.; Yoshida, N.; Hiroe, Y.; Akamatsu, K.; Mizuhata, M.; Kajinami, A. *Solid State Ionics* **2002**, 151, 1-9.
20. Ettireddy, P.R.; Ettireddy, N.; Mamedov, S.; Boolchand, P.; Smirniotis, P.G. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, 76, 123-134.
21. Tian, W.; Fan, X.; Yang, H.; Zhang, X. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 177, 887-891.
22. Zhang, L.; He, D.; Jiang, P. *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1414-1416.
23. Katagiri, K.; Ohno, K.; Masuda, Y.; Koumoto, K. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2007**, 115, 831-834.
24. Tong, W.; Gao, C. *Colloid. Surface. A* **2007**, 295, 233-238.
25. Yamashita, T.; Vannice, A. *J. Catal.* **1996**, 161, 254-262.
26. Einaga, H.; Futamura, S. *J. Catal.* **2004**, 227, 304-312.
27. Seo, W.S.; Jo, H.H.; Lee, K.; Kim, B.; Oh, S.J.; Park,

- J.T. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, 43, 1115-1117.
28. Na, C.W.; Han, D.S.; Kim, D.S.; Park, J.; Jeon, Y.T.; Lee, G.; Jung, M.H. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 1-3.
29. Thackeray, M.M.; Johnson, C.S.; Vaughey, J.T.; Li, N.; Hackney, S.A. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2257-2267.
30. Park, K.S.; Cho, M.H.; Park, S.H.; Nahm, K.S.; Sun, Y.K.; Lee, Y.S.; Yoshio, M. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 2937-2942.
31. Hu, C.-C.; Tsou, T.-W. *Electrochem. Commun.* **2002**, 4 (2), 105-109.
32. Junhua, J.; Anthony, K. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 2381-2386.
33. Toupin, M., Brousse, T., Bélanger, D. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3184-3190.
34. Pourmortazavi, S.M.; Rahimi-Nasrabadi, M.; Davoudi-Dehaghani, A.A.; Javidan, A., Zahedi, M.M.; Hajimirsadeghi, S.S. *Mater. Res. Bull.* **2012**, 47, 1045-1050.
35. Lei, S.; Peng, X., Li, X.; Liang, Z.; Yang, Y.; Cheng, B.; Xiao, Y.; Zhou, L. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 125, 405-410.
36. Cao, J.; Zhu, Y.; Bao, K.; Shi, L.; Liu, S.; Qian, Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 17755-17760.
37. Antipov, A.A.; Shchukin, D.; Fedutik, Y.; Petrov, A.I.; Sukhorukov, G.B.; Möhwald, H. *Colloid. Surface. A* **2003**, 224, 175-183.
38. King'Ondu, C.K.; Iyer, A.; Njagi, E.C.; Opembe, N.; Genuino, H.; Huang, H.; Ristau, R.A.; Suib, S.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4186-4189.