

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25420737

研究課題名(和文)有機分子組織体テンプレートによるナノ形態制御複合酸化チタン材料調製法の開発

研究課題名(英文) Development of morphology-controlled synthesis of titanium dioxide materials templated by organic molecular assemblies

研究代表者

高橋 政志 (Takahashi, Masashi)

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号：90328930

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：多様な微細構造を有する二酸化チタン(TiO₂)材料の調製プロセス開発のため、長鎖アルキルアミンベースの混合ラングミュア-プロジェクト膜、アミノ基を有する長鎖シラン化合物の分子集合体構造、蒸発誘起自己組織化で生成する高分子ミセル、Pt微粒子を担持したシリカ微粒子などを用いたテンプレート法について検証を行った。これらのプロセスの調製条件がTiO₂の微細構造に及ぼす影響を明らかにするとともに、光触媒や電極材料としての応用についても検討した。また、相分離ラングミュア単分子膜を用いたプロセスによってリング状パターンを有するTiO₂薄膜の調製に成功した。

研究成果の概要(英文)：Aiming to develop preparation processes of various fine structured titania materials, we verified templating methods using long-chain alkylamine based mixed Langmuir-Blodgett films, long-chain silane having an ammonium group, polymer micells generated by evaporation induced self-assembly and Pt-loaded silica nanoparticles. While clarifying influences of process conditions on the structure of the resulting titania materials, we applied them as photocatalysts for decomposing organic pollutants and electrode materials for dye-sensitized solar cell. In particular, we successfully prepared TiO₂ ultrathin films having a ring-shaped pattern using phase separated Langmuir monolayers.

研究分野：材料化学

キーワード：二酸化チタン テンプレート法 有機分子組織体 相分離ラングミュア-プロジェクト膜 蒸発誘起自己組織化 光触媒 色素増感太陽電池

1. 研究開始当初の背景

二酸化チタン (TiO_2) は光触媒や色素増感太陽電池 (DSSC) などへの応用が広く研究されており、次世代のエネルギー変換や環境浄化技術の鍵となる材料である。研究開始当初において、すでに TiO_2 は光触媒機能をもつコーティング剤として実用化が進んでいたが、さらに新たな価値や機能を付与して多岐にわたる分野への応用拡大を図るためには、様々な材質や形状をもつ支持固体表面への高品位な被覆膜の形成やナノスケールでの形態制御と複合化のための基盤技術の確立が期待されていた。

TiO_2 の薄膜コーティングや複合化には様々なプロセスが適用されるが、安価な製造のためには真空を利用する乾式法よりもディップ法やスピコート法、ゾルゲル法などの簡便なウェットプロセスが有利であり、この場合前駆体としてチタンアルコキシドやハロゲン化合物などが広く用いられる。しかし、これらの化合物は反応性が非常に高く、一般に精密な構造制御は難しいとされていた。そのため、我々は新たな TiO_2 薄膜の調製法、すなわちシュウ酸チタンカリウム (PTO) を前駆体に用い、これを長鎖アミンなどのカチオン性ラングミュア-プロジェクト (LB) 膜に作用させるプロセスについて研究を展開しており、以下に示す一連の研究成果が本応募課題の基盤となった。

一般に PTO はアンモニアと反応して TiO_2 を生じることが知られていたが、長鎖アミンやアンモニウム塩の LB 膜とも同様に作用して、PTO の希薄水溶液に浸漬させた LB 膜は UV-vis スペクトルの紫外部に TiO_2 のバンド遷移に基づく吸収帯が出現した。これに対して、アミノ基やアンモニウム基をもたない長鎖カルボン酸などの LB 膜では TiO_2 を生じない。LB 膜の多層積層が容易なオクタデシルアミン (ODA) を膜物質に用いて累積層数と TiO_2 生成量との関係を UV-vis スペクトルの吸光度変化から評価したところ、 TiO_2 生成量は累積層数に比例して増加した。これらの結果より、PTO が LB 膜中のアミノ基と化学量論的に反応し、位置選択的に TiO_2 が生成することが確認された。原子間力顕微鏡 (AFM) 測定からは、平滑だった ODA LB 膜の表面が PTO 水溶液への浸漬後にパッチが重なったような表面構造へと変化することが観察され、この LB 膜を 500 °C で 1 時間焼成すると厚さ 1 ~ 5 nm の緻密で均一な TiO_2 超薄膜が得られることを見出した。以上のプロセスは累積膜の層数に依存した任意の量の TiO_2 生成を可能にするもので、得られた TiO_2 薄膜は石英やガラス表面への密着性も高いことから、光触媒だけでなく光学材料や耐摩擦コーティングなどへの応用も期待できる。

このように、様々な分子組織体をテンプレートに利用した薄膜調製プロセスはナノスケールでの精密な構造制御の点で有利であり、得られる多彩な TiO_2 材料は環境浄化光

触媒や DSSC の作用極材料などへの用途でも機能性の向上に寄与する可能性を示している。

2. 研究の目的

本研究では、湿式法による TiO_2 調製におけるナノ形態制御のため、有機分子組織体やコロイド粒子を反応テンプレートに用いたプロセスを検証するとともに、光触媒や DSSC の極材料など応用面での機能性評価を行うことを目的とした。検討した主な調製プロセスは下記のとおり。

(1) 水面上の混合ラングミュア単分子膜中で自発的に形成されるミクロドメインをテンプレートに使い、位置選択的に TiO_2 前駆体と作用させることで面内相分離構造を反映した TiO_2 超薄膜のパターン化を試みる

(2) 分子内にアンモニウム基をもつ長鎖シラン化合物が水中で形成する分子集合体の構造をアルコキシシリル基の加水分解によって固定し、これをテンプレートに用いることで得られる TiO_2 材料の特異的な微細構造を確認する。

(3) 高分子界面活性剤の蒸発誘起自己組織化により生成するミセル構造を用いてチタンアルコキシドからメソポーラス TiO_2 膜を調製し、DSSC の作用極に適用してセル性能への影響を評価する。

(4) TiO_2 層のコーティングプロセスをシリカ微粒子で検証し、あわせて中空球 TiO_2 粒子の調製にも応用する。また、位置選択的 Pt 担持による光触媒活性の効果についても調べる。

3. 研究の方法

2 の「研究の目的」で示したプロセスに対応して、以下にそれぞれ研究方法を示す。

(1) TiO_2 超薄膜の調製はこれまで我々が報告してきたアミノ基を含む LB 膜 (またはラングミュア膜) と PTO との反応をベースとする。膜物質に ODA とパーフルオロアルコールの混合系を用いて単層 LB 膜を作製し、PTO 水溶液と作用させて TiO_2 薄膜を得る。膜のモルフォロジーは主として AFM により観察し、膜の混合組成や下層液温度、表面圧力などの調製条件が膜の相分離によるパターン化に及ぼす影響を確認する。また、調製ステップを変更し、累積前のラングミュア膜の状態を PTO と作用させるプロセスとの比較も行う。さらに、別の膜物質系として、2 鎖型 2-スルホネート脂肪酸アルキルエステル塩 (α -SF) / パーフルオロアルコール混合膜とポリビニルアミン (PVA) のポリイオンコンプレックス LB 膜を用い、これを PTO と作用させて得られる TiO_2 膜の構造についても検討を進める。

(2) n-オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロリド (OTPA) を水に加えて所定の条件で攪拌し、これに PTO を加えることで TiO_2 を生成させ

る。さらに、結晶性の向上や有機物の除去、シリカ成分の除去のため、それぞれ水熱処理、焼成処理および NaOH 処理を行なう。粒子構造は主として SEM および TEM 測定により観察し、試料の光触媒活性はメチレンブルーの分解を用いて評価する。

(3) 高分子界面活性剤の蒸発誘起自己組織化によって形成されるミセル構造をテンプレートに利用し、チタンアルコキシドからメソポーラス TiO₂ 膜を調製する。高分子界面活性剤には P123 と F127 を使い、チタンアルコキシドを含む反応溶液をスピコート法で FTO ガラスに塗布する。界面活性剤の種類や膜厚の異なる様々な TiO₂ 膜を作製し、これらに増感色素 (N719) を吸着させてから Pt 蒸着 FTO ガラスとともにヨウ素系電解液をはさみ込んで DSSC を組み立てる。セル性能は I-V 特性や電気化学的インピーダンス測定から評価し、作用極のメソポーラス構造がセル性能に及ぼす効果を評価する。

(4) TiO₂ のコーティングプロセスをシリカ微粒子で検証し、さらに、Pt 担持したシリカ微粒子表面に TiO₂ シェルを形成させ、この構造からシリカを除去することで Pt を中空球内部に選択的担持した TiO₂ 粒子を調製する。前駆体にはチタンアルコキシドを用い、シリカ除去は NaOH 処理によって行う。粒子構造は主として XRD や SEM、TEM により観察し、水熱処理や焼成処理による光触媒活性への効果についても評価する。

4. 研究成果

微細構造を有する TiO₂ 材料の調製プロセス(1)~(4)について、様々なテンプレートが TiO₂ の構造および特性に及ぼす効果を検討した、以下に成果を示す。

(1) ODA と 1H,1H-パーフルオロ-1-ドデカノール (PFDD) を混合して LB 膜を作製し、AFM でモルフォロジーを観察したところ、膜面内の相分離によって数十 nm 幅のひも状 ODA ドメインが膜の混合分率に依存して形成されることを確認した。これらのドメインサイズは類似の系においてこれまで報告されているものよりも大分小さい。この LB 膜を PTO 水溶液に浸漬させたところ ODA ドメイン部分の厚さが 5 nm に増大したことから、PTO が ODA と選択的に反応して TiO₂ が生成したことが確かめられた。さらに、この LB 膜を焼成すると約 1 nm 厚のドメイン構造を持つ TiO₂ 超薄膜を得ることができた。

一方、テンプレートの LB 膜を PTO 水溶液に浸漬させるとドメインのサイズと形状が変化してしまい、TiO₂ 生成にともなう膜の膨張によって分子の再配列が起こることが明らかとなった。そこで、調製手順を変更し、固体基板上に LB 膜として転写する前のラングミュア膜の状態を下層液に溶解させた PTO と作用させ、この単分子膜の 1 層を累積して LB 膜とした。図 1 の AFM イメージに示すとおり、得られた LB 膜表面には約 1 μm

のリング状パターンが生成しており、ODA のモル分率 (X_{ODA}) によりリングの太さが変化した。また、リングサイズは展開溶液の濃度によって変化することが認められたことから、リング状パターンの形成メカニズムは水面上での膜の相分離と TiO₂ の生成反応が関わる動的プロセスによるものと予想される。この LB 膜を 500 °C で 1 時間焼成することでリング状パターンを保持した 1.5 nm 厚の TiO₂ 薄膜を得られることが実証できた。

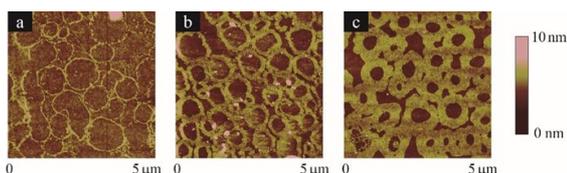


図 1. ODA/PFDD 混合 LB 膜の AFM イメージ。展開溶液濃度: $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 下層液の PTO 濃度: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, X_{ODA} : (a)0.25, (b)0.50, (c)0.75。

次に、LB 膜を PTO 水溶液に浸漬するとき起こる膜分子の再配列を抑制する別の方策として、ポリイオンコンプレックス化による膜安定化の効果を検証した。膜物質には α -SF と 1H,1H-パーフルオロ-1-テトラデカノール (PFTD) を使い、PVA を含む下層液上にこれらの混合単分子膜を展開した。表面圧 - 面積 (π -A) 等温線の測定から、 α -SF は PVA とのポリイオンコンプレックス形成によって崩壊圧が高くなり、膜の安定性が向上することが認められた。この単分子膜を単層 LB 膜として固体基板上に移し取り AFM を測定したところ、図 2(a)に示すとおり、 α -SF と PFTD の等モル混合 LB 膜において平均直径約 500 nm、深さ 1.5 nm の円形 PFTD ドメインが生じ、さらにこの LB 膜を PTO 水溶液に浸漬すると穴の深さは 3.0 nm へと増加することが観察された (図 2(b))。この結果より、 α -SF とイオンコンプレックスを形成する PVA のアミノ基が PTO との反応サイトとなり、 α -SF ドメイン部分で選択的に TiO₂ が生成することが示された。また、PTO 水溶液への浸漬後もドメイン形状やサイズが保持されていることから、ポリイオンコンプレックス LB 膜では膜物質の再配置が低減できることが確認された。図 2(c)に示すとおり、この膜の焼成によってテンプレート LB 膜の相分離構造を反映した厚さ 1.0 nm の TiO₂ 膜が得られた。

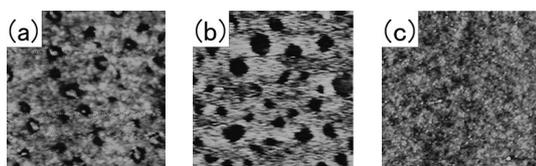


図 2 α -SF/PFTD 混合 LB 膜 ($X_{\alpha\text{-SF}}=0.5$, 表面圧 40 mN m^{-1}) の AFM 画像 ($5.0 \mu\text{m} \times 5.0 \mu\text{m}$)。累積直後(a), PTO 水溶液に浸漬後(b), (b)の焼成処理で得られる TiO₂ 膜(c)。

(2) 水溶液中での OTPA と PTO との反応により、OTPA:PTO=1:1 の条件で 150 nm の微粒子生成が認められた。この粒子を分離して 400 ~ 500 °C で焼成すると、シリカと TiO₂ が複合化された多孔質材料が得られた。しかし、有機物の光分解に対してほとんど触媒活性が認められなかったため、焼成や水熱処理による TiO₂ の結晶性向上および NaOH 処理による副生シリカの除去を行った。その結果、試料の光触媒活性が大きく改善され、中でも高温での水熱処理と常温での NaOH 処理による効果が大きかった。図 3 の TEM イメージより、OTPA を用いて調製した試料では約 10 nm の TiO₂ 単結晶が観察され、一方比較のため OTPA の代わりにアンモニア水を用いて調製した試料では約 20 nm の単結晶サイズであった。これより、OTPA は結晶子サイズを小型にするテンプレート作用があることが明らかとなった。また、PTO の反応で生成する TiO₂ はシリカと複合体を形成するため、焼成や水熱プロセスで粒子成長の抑制作用もはたらくと考えられる。この小型の結晶子サイズをもつ試料は大型のものとは比べて高い触媒活性を示すことを確認した。

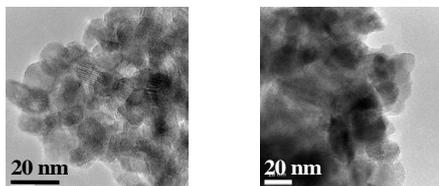


図 3. 水熱処理後の試料の TEM イメージ .有機シラン化合物を用いた TiO₂ (左), アンモニア水を用いた TiO₂ (右) .

(3) 高分子界面活性剤として両親媒性トリブロック共重合体を用いた蒸発誘起自己組織化法によってメソポーラス TiO₂ 膜を調製し、DSSC への適用性について検討した。まず、高分子界面活性剤の種類による影響を調べるため、P123 と F127 から作製したメソポーラス TiO₂ 薄膜について構造を比較した。XRD 測定よりいずれの TiO₂ もアナターゼ型であることが示され、図 4 の SEM イメージからは規則的な多孔質構造を有していることが確認された。AFM 測定では、これらの構造が鋳型の分子集合体を反映して P123 で 9.6 nm、F127 では 13.3 nm の細孔配列をもつことが観察された。一方、増感色素の吸着量は F127 の方が大きく、より大きい比表面積をもつことが示唆された。

チタンアルコキシドの種類や蒸発誘起自己組織化溶液の組成などの諸条件を最適化した TiO₂ 膜を DSSC の作用極に用いてセル性能を評価したところ、同じ厚さの TiO₂ 粒子 (P25) 膜よりも高いセル性能を示すことが実証された。P123 と F127 との比較では、F127 の方が増感色素の吸着量が多く、逆電子移動反応も抑制されるため、より高い変換効率が得られた。

並行して、多孔性 TiO₂ の異なる構造とし

て TiO₂ ナノチューブ膜を陽極酸化法で金属チタン基板上に形成させ、これを作用極として用いた場合の DSSC 性能への効果についても検討を行っている。

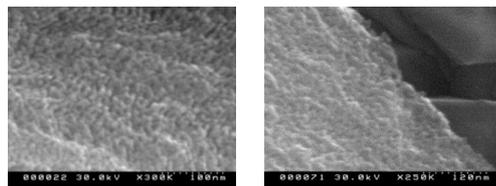


図 4. P123(左), F127(右)のメソポーラス TiO₂ 膜の焼成後の SEM イメージ .

(4) 様々な形状をもつ固体表面への TiO₂ 超薄膜コーティング技術を検証するため、シリカ微粒子表面にキトサンをプレコーティングし、これを PTO 水溶液と作用させた。SEM 観察より、得られた試料は表面に厚さ 15 ~ 25 nm の均一な TiO₂ 薄膜が形成されていることが確認された。

次に、球状シリカ粒子表面に比較的厚い TiO₂ 層を形成させ、適当な方法でシリカを除去することで中空球 TiO₂ 微粒子の調製を試みた。シリカ粒子は単分散で 20 ~ 300 nm のものを用い、W/O エマルション中でのチタンアルコキシドのゾルゲル反応を利用して TiO₂ 層を被覆させた。これを 500 °C で焼成した後、3 M の NaOH 水溶液でシリカを除去して中空球 TiO₂ 粒子を得た。XRD 測定より、得られる TiO₂ 粒子はアナターゼ型であることが確かめられた。また、SEM 観察により、調製条件 (界面活性剤の添加量、シリカの粒子径、シリカの添加量など) が中空粒子構造に及ぼす影響を確認し、あわせて光触媒活性との関係について評価を行った。

上記の結果を基に、Pt 担持シリカをコアに用いることで中空球 TiO₂ 内壁に Pt を選択的に担持するプロセスの検討を行った。図 5 の TEM イメージより、得られた試料は Pt が中空球内部に担持されていることが確認された。さらに、メチレンブルーを用いた光触媒活性評価では Pt 未担持または全体に担持した中空球 TiO₂ と比べて大幅に活性が向上したことから、内壁への Pt 担持による触媒反応場の分離効果が示唆された。

同様のプロセスにより、シリカ以外にもカーボンやポリマー材料などの Pt 担持固体粒子を利用することで様々な内部 Pt 担持 TiO₂ 粒子の調製が可能となり、今後さらに微細構造制御に関する研究の展開が期待できる。

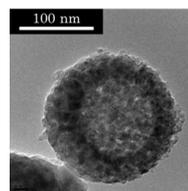


図 5. 内部 Pt 担持中空球 TiO₂ 粒子の TEM イメージ .

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

M. Takahashi, A. Usui, H. Eba, K. Tajima, Preparation of patterned TiO₂ ultrathin films by Langmuir-Blodgett method using mixed monolayers of octadecylamine and 1H,1H-perfluoro-1-dodecanol, Chemistry Letters, 査読有, accepted (2017).

[学会発表](計17件)

碓井彰俊、高橋政志、長鎖アルキルアミン/パーフルオロアルコール混合単分子膜を用いたパターン化 TiO₂ 薄膜の作製、日本化学会第97春季年会、2017年3月16~19日、慶應義塾大学(神奈川県・横浜市)

碓井彰俊、高橋政志、ポリイオンコンプレックス混合 LB 膜を鋳型に用いた TiO₂ 薄膜の作製と構造評価、日本油化学会第55回年会、2016年9月7~9日、奈良女子大学(奈良県・奈良市)

M. Takahashi, Y. Kurita, Preparation of titania films using templates through evaporation induced self-assembly process and their application to dye-sensitized solar cell, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science (ACCIS2015), Nov. 24-27, 2015, Arkas Sasebo (Nagasaki)

碓井彰俊、高橋政志、長鎖アルキルアミン/パーフルオロアルコール混合 LB 膜の相分離構造と TiO₂ 薄膜調製の鋳型としての応用の検討、日本化学会第96春季年会、2016年3月24~27日、同志社大学(京都府・京田辺市)

鹿島優、高橋政志、シリカ粒子を利用した中空チタニア粒子の調製と内部白金担持による効果、日本化学会第96春季年会、2016年3月24~27日、同志社大学(京都府・京田辺市)

碓井彰俊、高橋政志、長鎖アルキルアミン/パーフルオロアルコール混合 LB 膜の構造評価と TiO₂ 薄膜作製への応用、第5回 CSJ 化学フェスタ 2015、2015年10月13~15日、タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

高橋政志、頼母木祐太、栗田祐輔、蒸発誘起自己組織化テンプレートをを用いたチタニア膜の作製と色素増感太陽電池への応用、第66回コロイドおよび界面化学討論会、2015年9月10~12日、鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

鹿島優、高橋政志、シリカ粒子を添加したエマルション法による中空チタニア粒子の調製と構造評価、日本油化学会第54回年会、2015年9月8~10日、名城大学

(愛知県・名古屋市)

碓井彰俊、高橋政志、長鎖アルキルアミン/長鎖パーフルオロアルコール混合 LB 膜を鋳型に用いた TiO₂ 薄膜の作製と構造評価、日本化学会第95春季年会、2015年3月26~29日、日本大学(千葉県・船橋市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 政志 (TAKAHASHI, Masashi)

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号：10234567

(2) 研究分担者

江場 宏美 (EBA, Hiromi)

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号：10254567