

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810117

研究課題名(和文) 垂直配向性リオトロピック液晶を用いたシリカナノ多孔膜の垂直配向誘起とその応用

研究課題名(英文) Vertical alignment and application of nanoporous silica film by using customized lyotropic liquid crystals

研究代表者

原 光生 (Hara, Mitsuo)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10631971

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：垂直配向に適した分子設計を施すことで垂直配向ナノポーラス金属酸化物材料の簡便な調製法の提案、ならびにその材料の応用を検討した。

最初に、液晶性を示すアゾベンゼン誘導体を含む両親媒性ジブロック共重合体を合成した。このジブロック共重合体のリオトロピック液晶相は、ゾル溶液からスピンキャスト法にて製膜した際に、熱処理のみで基板面に対して垂直配向した。その後、膜からジブロック共重合体を除去することで、直径数ナノメートルの穴を周期的に有した、垂直配向ナノポーラス金属酸化物材料を調製した。この材料を色素増感太陽電池の電極へと応用した結果、垂直配向ナノポーラス構造が電池性能の向上に有用な可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：An amphiphilic diblock copolymer PMEO-b-PAz, which consists of a liquid crystalline azobenzene derivative methacrylate and an oligo(ethylene oxide) methacrylate, was synthesized by two-step atom transfer radical polymerization method. PMEO-b-PAz exhibited lyotropic liquid crystallinity in water system. In a spincoated film of PMEO-b-PAz hybridized with silica or titania, a lyotropic liquid crystalline lamellar phase of the diblock copolymer aligned spontaneously perpendicular to the substrate plane due to thermal annealing process. We also attained to obtain a nanoporous metal oxide film with vertical alignment by removal of the organic component from the spincoated film. Furthermore, the vertically-aligned nanoporous titania film had a potential for an anode of a dye-sensitized solar cell.

研究分野：有機・無機ハイブリッド

キーワード：有機・無機ハイブリッド メソポーラス 垂直配向 リオトロピック液晶 ゾルゲル法 液晶性ポリマ

1. 研究開始当初の背景

申請者は、 π 共役リオトロピック液晶とグラファイト基板との間で積極的に π π 相互作用を生じさせることで、液晶構造の簡便な垂直配向ならびにこの垂直配向構造をテンプレートとした、垂直配向ナノポーラスシリカ膜の簡便な調製プロセスを開発した (M. Hara et al., *Journal of the American Chemical Society*, 2010, Vol.132, pp. 13654-13656.)。ナノポーラスシリカ材料は、一般に、両親媒性分子のリオトロピック液晶構造 (球状ミセル、柱状ミセルなど) をゾルゲル法にて生じるアルコキシシランで恒久的に固定化し、その後のテンプレート除去により得られる。このようなプロセスを経て合成されるナノポーラスシリカ材料は、2-50 ナノメートル程度の均一な細孔が周期的に配列し、また比表面積も大きいというユニークな特徴を有している。また、ナノ構造のテンプレートは自己集合体であるため、ナノ構造を簡便かつ再現良く調製できるという利点もある。

ナノポーラスシリカ材料のなかでも、細孔が基板に対して垂直方向に向きを揃えた、垂直配向ナノポーラスシリカ膜は、ナノポーラス材料の特徴である大きな比表面積を高効率に活用できるため、太陽電池・燃料電池・分離膜等への応用が期待されるシリカナノ材料である。しかし、ナノポーラスシリカ材料に関する研究論文のなかで、垂直配向ナノポーラスシリカ膜の調製に関する報告は数えるほどしかなく、その調製法も煩雑なプロセスを要する場合が多い。魅力的な特性の垂直配向ナノポーラスシリカ膜の応用・発展の可能性を広げるためにも、基板に依存しない簡便な垂直配向プロセスの開発が期待されている。

2. 研究の目的

これまで申請者が開発した、グラファイト基板上での垂直配向ナノポーラスシリカ膜を汎用基板上においても自発的に調製できるプロセスの開発が、第一の目的であった。この目的を達成した後は、垂直配向ナノポーラス金属酸化物膜の応用を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、まず、垂直配向能を有するリオトロピック液晶材料の設計および合成を行い、液晶性を評価した。その後、このリオトロピック液晶材料をナノテンプレートとした、基板に依存しない垂直配向ナノポーラスシリカ (あるいはチタニア) 膜をゾルゲル法およびスピコート法を用いて調製した。膜の構造は、散乱測定や顕微鏡観察などによって解析した。また、垂直配向ナノポーラス膜の展開の一例として、色素増感太陽電池の電極への応用を検討した。

4. 研究成果

二年の研究期間を通して、垂直配向に適した分子設計によるナノポーラス金属酸化物 (シリカ、チタニア) 材料の簡便な垂直配向制御手法を確立した。そして、このナノポーラス材料の色素増感太陽電池への応用も検討した。申請時はシリカ系に特化した内容であったが、より取扱いの困難なチタニア系においても手法を確立でき、当初の計画以上の進展があった。以下に詳細な成果を記載する。

(1) 研究の主な成果

①リオトロピック液晶材料 PME0-*b*-PAz の合成と評価

アゾベンゼン誘導体を側鎖に有するメタクリレート (Az) を疎水ブロック、オリゴエチレンオキシドを側鎖に有するメタクリレート (MEO) を親水ブロックとして、二段階の原子移動ラジカル重合にて両親媒性ジブロック共重合体 PME0-*b*-PAz を合成した (Fig. 1)。PME0-*b*-PAz 単独の熱物性および小角 X 線散乱測定の結果、約 3 ナノメートルの規則構造が 50 °C から 100 °C の温度域にて観測された。過去の知見から、PAz ブロックがスメクチック構造を形成していると判断した。すなわち、PME0-*b*-PAz はサーモトロピック液晶性を示すことがわかった。

また、PME0-*b*-PAz は、約 27 ナノメートルの規則構造に由来する散乱も観測された。この比較的大きな周期構造は、マイクロ相分離由来であると考えられる。そして、PME0-*b*-PAz へ水を添加してもこのマイクロ相分離構造は保持され、水の添加量 (体積分率) に依存して相分離構造が大きくなったことから、PME0-*b*-PAz のリオトロピック液晶性が示唆された。PME0-*b*-PAz は、サーモトロピック液晶性とリオトロピック液晶性を示す液晶材料であった。PAz のテール部位 (アルキル基) をアルコキシ基へ変換することで、サーモトロピック液晶の熱安定性が增大することも見出した。

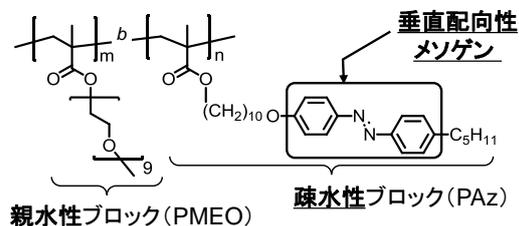


Figure 1. 垂直配向性リオトロピック液晶 PME0-*b*-PAz.

②PME0-*b*-PAz / シリカからなる複合膜の調製と評価

PME0-*b*-PAz とテトラエトキシシラン (シリカ前駆体) のゾルからなる混合溶液から、スピコート法にて石英もしくはシリコン基板上に PME0-*b*-PAz / シリカ複合膜 (厚さ約 120 ナノメートル) を調製した。この膜の紫外可視吸収スペクトル測定および斜入射小

角 X 線散乱測定の結果、Az メソゲンが基板に対して垂直方向に配向していることがわかった。さらに、PMEO-*b*-PAz が形成するラメラ状マイクロ相分離構造が、基板に対して垂直配向した膜であることも明らかとなった。マイクロ相分離構造の垂直配向のためには、PAz ブロックのサーモトロピック液晶温度での熱処理が必要であり、サーモトロピック液晶性がラメラ状マイクロ相分離構造の垂直配向を誘起したと考えている。自発的に垂直配向するリオトロピック液晶材料をテンプレートとすることで、基板への前処理が不要かつ基板の種類に制約もなく、またスピコート後の熱処理のみで垂直配向構造が得られた。この点は、メソ材料の展開に関して魅力的な要素であろう。

熱処理を施した PME0-*b*-PAz / シリカ複合膜から光分解にて PME0-*b*-PAz の除去を試みた。このシリカ膜の斜入射小角 X 線散乱測定の結果、散乱ピーク強度が PME0-*b*-PAz 除去前の膜と比較して増大した。膜の表面の原子間力顕微鏡像からは、マイクロ相分離周期と等しい縞模様が観察された。顕微鏡観察の形状像で一見穴に見える部分であっても、実は穴内部も縞模様が連続している様子が位相像から確認でき、垂直配向ラメラ構造を保持したまま PME0-*b*-PAz のみを複合膜から除去す

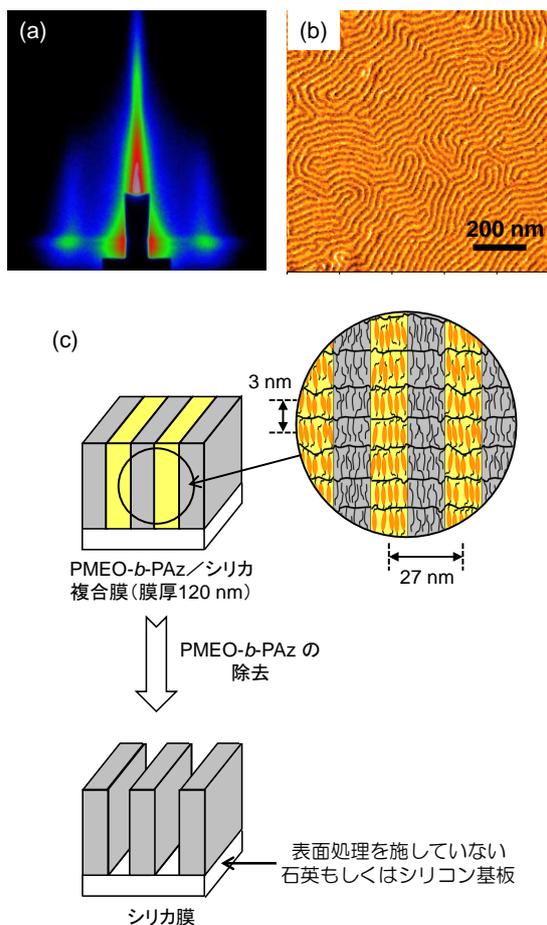


Figure 2. 焼成処理後の膜の GI-SAXS 像(a)と AFM (b) 像. PME0-*b*-PAz を用いた垂直配向ナノポーラスシリカ膜の調製プロセス(c).

ることに成功した。PME0-*b*-PAz 除去後のシリカ膜は、約 27 ナノメートルの細孔が垂直方向に配列した構造であり、PME0-*b*-PAz の自発的な垂直配向性を利用することで、垂直配向ナノポーラス金属酸化物を簡便に調製することができた (Fig. 2)。

③チタニア系への展開

チタン系のゾルと PME0-*b*-PAz の混合溶液からスピコート法にて PME0-*b*-PAz / チタニア複合膜を調製した。この膜は、シリカとの複合膜と同様に垂直配向構造を有することがわかった。その後の焼成処理によってアナターゼ結晶型のナノポーラスチタニア膜 (細孔径は約 20 ナノメートル) を調製することにも成功した。この膜は、可視領域にてほぼ 100%の透過率を示し、非常に均質かつ透明であった。そこで、増感色素 N719 を細孔へ導入した垂直配向ナノポーラスチタニア膜を色素増感太陽電池 (DSSC) のチタニア電極として用いたところ、疑似太陽光 (AM1.5, 1SUN) 照射下で発電した (Fig. 3)。光エネルギーから電力への変換効率は 0.04%と非常に低いが、導入された単位色素量あたりに換算すると、チタニアナノ粒子膜からなるコントロール電極に比べて約 1.5 倍高い変換効率であった。膜厚、色素の導入方法、DSSC セルの組み立て方、電流密度 (j) - 電圧 (V) カーブ測定の条件など、電池性能の精査のためにはまだ多くの検討を要するが、垂直配向ナノポーラス構造の有用性の一例を提示できた。

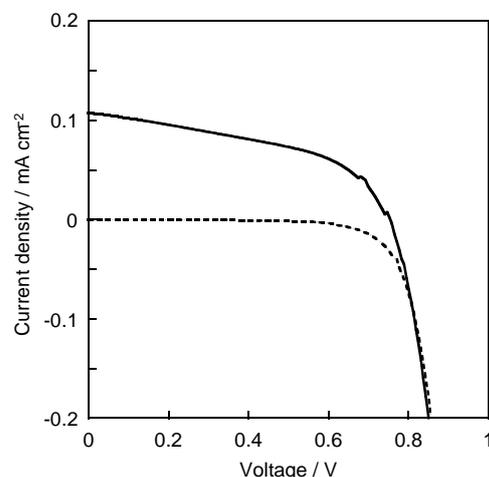


Figure 3. 垂直配向ナノポーラスチタニア膜を用いた DSSC セルの j - V カーブ. (実線: AM 1.5, 1SUN, 点線: dark)

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

垂直配向ナノポーラス膜の調製プロセスにおいて、リオトロピック液晶分子そのものへ垂直配向能を付与するというアプローチは、これまでほとんど着目されてこなかった。従来は、汎用的なリオトロピック液晶分子 (長鎖アルキルアンモニウム塩や Pluronic 系ポリマー等) がナノテンプレート分子とし

て用いられてきたため、外場の作用を積極的に利用しなければリオトロピック液晶構造の垂直配向は困難であった。本成果は、液晶材料に着目した点に新規性があり、ナノポーラス金属酸化物材料の応用・発展の可能性を広げる成果であると期待できる。

上記成果は、Bulletin of the Chemical Society of Japan への掲載とともに Selected Papers に選出された。また、本成果に係る発表により、日本化学会春季年会の優秀講演賞(学術)や日本液晶学会奨励賞を受賞した。

(3) 今後の展望

垂直配向ナノポーラス構造が色素増感太陽電池以外の用途においても有用であることを示していく。また、本研究を遂行するなかで、キュービック相からシリンダー相への液晶相転位を異方場で誘起するとシリンダー相に異方性が生じる現象を見出した。この現象を利用することで、垂直配向プロセスに普遍性をもたらすことが期待できる。今後は、異方的な液晶相転移を利用した垂直配向ナノポーラス金属酸化物材料の調製プロセス開発にも取り組んでいく。

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 10 件)

①原光生、リオトロピック液晶性を活用した垂直配向性メソポーラス金属酸化物薄膜の調製と展開、液晶、査読有、Vol. 19、No. 2、2015、pp. 89-96.

②Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, Spontaneous Formation of Vertically Aligned Lamellae in Thin Films of Block Copolymer-Silica Hybrid Material, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有、Vol. 86, No. 10, 2013, pp. 1151-1157.

DOI: 10.1246/bcsj.20130172

(Selected Papers)

[学会発表] (計 10 件)

①原光生、永野修作、関隆広、有機/無機複合ナノ構造の垂直配向に適したリオトロピック液晶材料の設計、第 63 回高分子討論会、2014/9/24-26、長崎大学(長崎県・長崎市)。

②Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, Nano-groove Silica Film Assisted by Lyotropic Liquid Crystal, The 15th International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia (IUMRS-ICA2014), 2014/8/24-28, Fukuoka University (Fukuoka).

③Mitsuo Hara, Vertical Alignment of Nanostructure of Silica-Polymer Hybrid Induced by Lyotropic Liquid Crystalline Phase, Polymer Society of Korea 2014 Annual Spring Meeting, 2014/4/9-11, Daejeon (Korea).

④原光生、永野修作、関隆広、リオトロピック液晶の分子設計に基づく垂直配向メソポーラス膜の調製、日本化学会第 94 春季年会、2014/3/27-30、名古屋大学(愛知県・名古屋市)。

⑤原光生、釜由布子、永野修作、関隆広、リオトロピック液晶の相転移にて誘起される垂直配向構造を有する有機/無機複合フィルム、第 62 回高分子討論会、2013/9/11-13、金沢大学(石川県・金沢市)。

⑥原光生、釜由布子、永野修作、関隆広、リオトロピック液晶の相転移を利用した垂直配向メソポーラス膜の調製、2013 年日本液晶学会討論会、2013/9/8-10、大阪大学(大阪府・豊中市)。

[その他] ホームページ URL

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-BS-2/sekilabo/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 光生 (HARA, Mitsuo)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 10631971