

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17966

研究課題名(和文)高性能化に向けたメソ多孔性セラミックス薄膜の精密合成

研究課題名(英文)Fine synthesis of mesoporous ceramics toward high-performance

研究代表者

鈴木 孝宗 (Suzuki, Norihiro)

東京理科大学・研究推進機構総合研究院・助教

研究者番号：10595888

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：界面活性剤誘導型ミセルを有機誘導型し、無機種のゾルと組み合わせることでメソ多孔体セラミックスを合成するsoft-template法において、「高温焼成を用いずにメソ多孔性セラミックス薄膜を合成する方法」と「無機細孔骨格内の微結晶を制御する方法」の確立を目指した。前者においては、有機誘導型と無機骨格材料のマイクロ波吸収能を利用して、有機誘導型を保持したまま無機骨格を選択的に加熱することで、高温焼成を用いない合成を目指した。後者においては、溶液におけるエピタキシャル成長を活用することで、細孔骨格微結晶の結晶面を揃えることに成功した。

研究成果の概要(英文)：I aimed to establish the process for “synthesis of mesoporous ceramics without using calcination” and “control of the lattice in crystallites within the framework” during the soft-template method, which is a fabrication method of mesoporous ceramics from an organic template made of surfactant micelles and an inorganic sol.

For the former, I tried to selectively heat an inorganic framework while remaining an organic template by using the difference of microwave absorption ability between an organic and an inorganic material. For the latter, I succeeded to align the crystal lattice of crystallites from the epitaxial growth in the liquid phase.

研究分野：多孔体セラミックス

キーワード：無機工業化学 セラミックス ナノ材料 多孔体 酸化チタン 薄膜 マイクロ波加熱 エピタキシャル成長

1. 研究開始当初の背景

(1) 界面活性剤誘導型を有機誘導型とし、無機種のゾルゲル反応と組み合わせた soft-template 法は、メソ多孔体の簡便な合成法である。有機誘導型を制御することで、細孔の形状・サイズ・配向が制御されたメソ多孔体を容易に得ることができる (図1)。

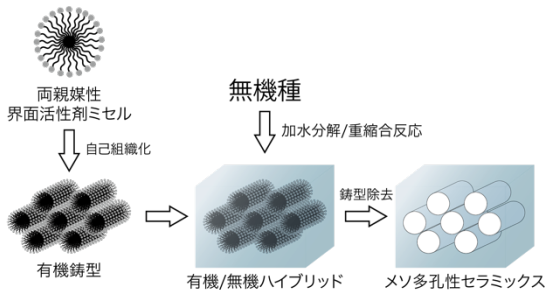


図1 soft-template 法の模式図

(2) しかし、soft-template 法には克服すべき課題がいくつか残されている (図2)。その1つに、合成過程に高温焼成が含まれている点が挙げられる。高温焼成は「有機誘導型除去」と「無機細孔骨格の結晶化」に必要な過程であるが、無機骨格材料の結晶化温度が有機誘導型除去に必要な温度より著しく高い場合、骨格結晶化 (結晶成長) が誘導不在の中で行われるため、しばしばメソ細孔の崩壊が生じてしまう。また、無機細孔骨格内の微結晶は一般にランダム配向しているため、無機結晶が持つ物性に異方性がある場合、異方的物性の打ち消し合いが生じてしまう。そのため、細孔骨格が持つ物性を最大限に生かし切れていない。

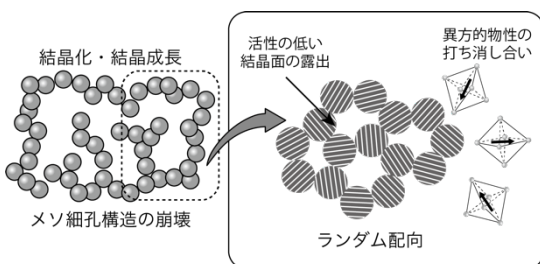


図2 soft-template 法に残された課題

2. 研究の目的

(1) 有機誘導型と無機骨格材料のマイクロ波吸収能の差を利用することで、無機骨格材料のみを選択的に加熱する方法を確立する。高温焼成を用いない無機多孔性セラミックス薄膜合成により、メソ細孔構造の保持を実現する。

(2) また、液相におけるエピタキシャル成長を活用することで、無機骨格における微結晶の結晶面を制御する手法を確立し、擬似的な単結晶骨格内にメソ細孔が存在するようなメソ多孔性セラミックス薄膜の作製を実現する。

3. 研究の方法

(1) 研究代表者の先行研究を基に(X. Jiang, N. Suzuki *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3286 (2013); N. Suzuki *et al.*, *Chem. Lett.*, **44**, 656 (2015)), 両親媒性界面活性剤と酸化チタンの原料から成る前駆溶液を作成し、基板上にスピコート法により成膜した。

(2) マイクロ波加熱による合成研究では、シリコン基板上に成膜後、2.5 GHz, 1kW のマイクロ波を照射した。酸化チタン骨格の結晶化については、薄膜 XRD 測定により評価した。メソ細孔構造および有機誘導型の保持については、それぞれ SEM 画像測定、XPS 測定により評価した。

(3) エピタキシャル成長による合成研究では、 $\text{LaAlO}_3(001)$ 単結晶基板上に成膜後、熱焼成により有機誘導型除去と骨格結晶化を行った。細孔骨格内の結晶方位面の評価は TEM 画像測定および薄膜 XRD 測定により行った。

4. 研究成果

(1) マイクロ波照射により作製した酸化チタン薄膜の out-of-plane XRD スペクトルを測定したところ、2.45 GHz, 1 kW のマイクロ波を1分間照射するだけで酸化チタンゾルをアナターゼ型に結晶化させることができることが判明した (図3)。回折ピークの半値幅より結晶子サイズを見積もったところ、マイクロ波照射時間が増加するにつれ、結晶子サイズも大きくなり、結晶成長が確認できた。しかし、マイクロ波照射時間が5分を超えると、結晶子サイズは飽和した。この時の結晶子サイズから、マイクロ波加熱は 400°C , 1時間の熱焼成と同等の効果があつたと推測できた。

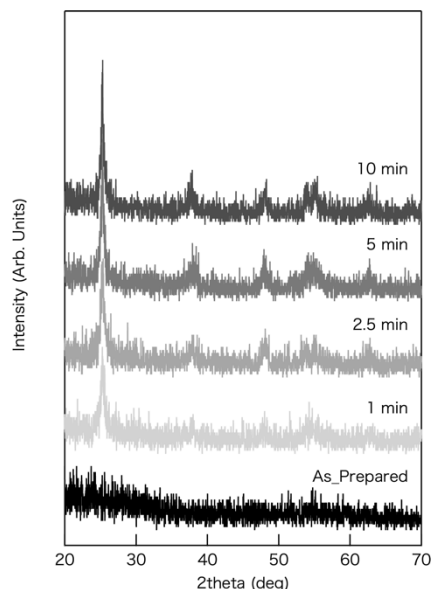


図3 マイクロ加熱により作製したメソ多孔性酸化チタン薄膜の out-of-plane XRD スペクトル

(2) SEM 画像測定より、マイクロ波照射時間によらず、界面活性剤鋳型のナノ構造 (hexagonally-packed) は保持されることが確認できた。しかし、マイクロ波照射時間が長くなるにつれ、SEM 画像のコントラストが明確となり、熱焼成により界面活性剤鋳型を完全に除去したサンプルの測定画像に近づいた(図 4)。そこで、意図しない界面活性剤鋳型除去が行われたのではないかと考え、XPS 測定を行ったところ、マイクロ波照射時間が長くなるにつれ、界面活性剤鋳型由来の C1s ピークが減少し、2.5 分以上のマイクロ波照射ではピーク強度が飽和した(図 5)。これは吸着した大気炭素に由来するものであり、鋳型である界面活性剤は完全に除去されたことを示している。選択的に加熱された酸化チタンからの熱伝導により、有機鋳型の炭化・燃焼・分解などが生じ、結果として除去されたのではないかと考えている。

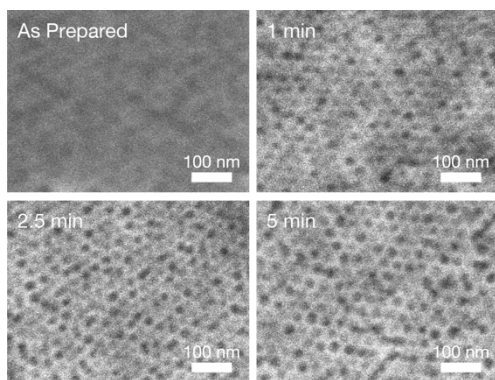


図 4 マイクロ加熱により作製したメソ多孔性酸化チタン薄膜の SEM 像

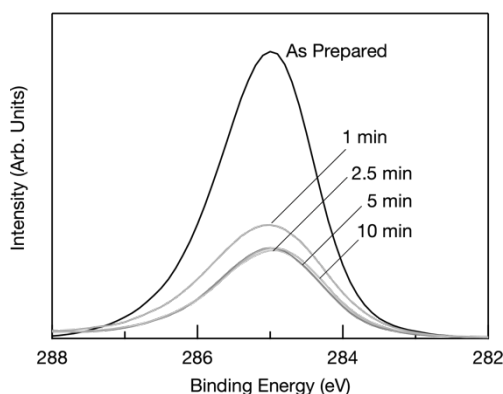


図 5 マイクロ波加熱により作成したメソ多孔性酸化チタン薄膜の C1s XPS スペクトル

(3) LaAlO_3 (LAO)(001)単結晶基板上に作製した酸化チタン薄膜については、断面 TEM 画像を測定した(図 6)。メソ細孔周辺に酸化チタン結晶に由来する格子縞が明確に観測された。TEM 薄片に含まれる結晶粒子の厚みや欠陥、薄片化による湾曲等の影響で粒子内の格子縞の見え方が多少異なって見えるものの、基本的に薄膜内の結晶粒子は基板水平方向に

格子面があると考えられ、膜全体としてエタキシャル成長していると考えられた。

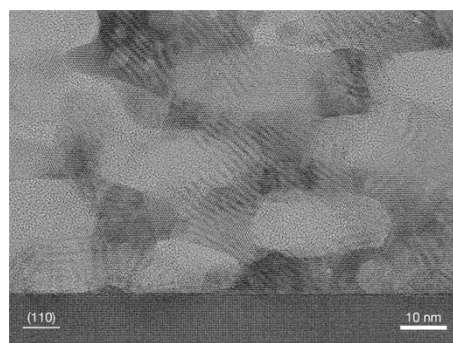


図 6 LAO (001)単結晶基板上に成膜したメソ多孔性酸化チタン薄膜の断面 TEM 像

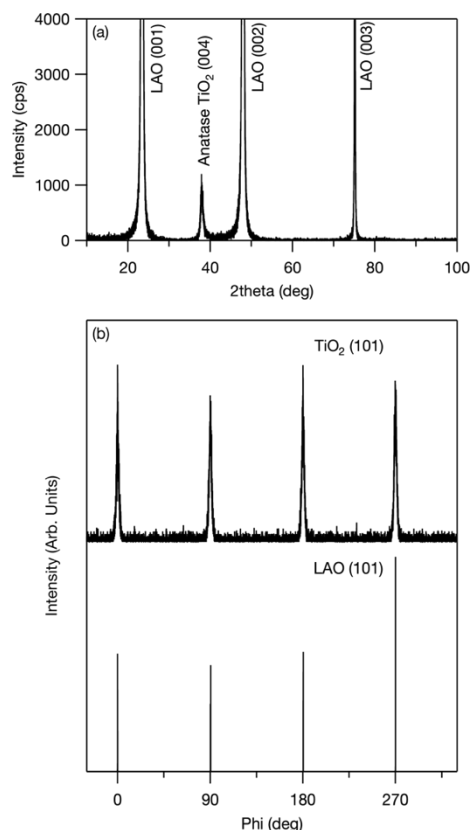


図 7 LAO (001)単結晶基板上に成膜したメソ多孔性酸化チタン薄膜の (a) out-of-plane XRD スペクトル、および (b) TiO_2 (101)および LAO (101)の ϕ スキャン XRD スペクトル

(4) 酸化チタン薄膜全体がエタキシャル成長をしているか確認するために、out-of-plane XRD スペクトルを測定したところ、酸化チタンによる物ではアナターゼ型の(004)面に由来する回折ピークのみ観測された(図 7 (a))。このことから、酸化チタン薄膜は c 軸配向しているものと考えられた。また、面内方向の配向を確認するために TiO_2 (101)および LAO (101)が検出される配置において ϕ 回転(面内

回転)測定を行った。面内方向も結晶方位が揃っている場合、 ϕ 回転測定において90°ごとに4本のピークが観測され、各ピークは同じ角度に観測される。観測の結果、TiO₂、LAOともに0, 90, 180, 270°にピークが検出されたことから、面内方向も揃って膜が成長していると考えられた(図7 (b))。これらの結果から、酸化チタン膜は単結晶膜であり、LAO基板に対してエピタキシャル成長していることが判明した。

(5)エピタキシャル成長したメソ構成酸化チタン薄膜は擬似的な単結晶と見なせるため、従来の微結晶面がランダム配向している酸化チタン薄膜に比べ優れた物性を発揮すると期待される。そこで、表面塗布したオレイン酸の分解より光触媒活性を評価したところ、エピタキシャル成長したメソ構成酸化チタン薄膜において顕著な活性向上が観測された。今後は、再現性の確認を行うとともに光触媒活性向上の要因を突き止める研究を行い、得られた成果を公表できるように努めたい。

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)

- ① Chemical synthesis of porous barium titanate thin film and thermal stabilization of ferroelectric phase by porosity-induced strain, Norihiro Suzuki, Minoru Osada, Motasim Billah, Yoshio Bando, Yusuke Yamauchi, Md. Shahriar A. Hossain, *J. Vis. Exp.*, **133**, e57411 (2018) doi:10.3791/57441 (査読あり)
- ② Origin of Thermally Stable Ferroelectricity in a Porous Barium Titanate Thin Film Synthesized through Block Copolymer Templating, Norihiro Suzuki, Minoru Osada, Motasim Billah, Zeid Abdullah Allothman, Yoshio Bando, Yusuke Yamauchi, Md. Shahriar A Hossain, *APL Mater.*, **5**, 076111 (2017) doi: 10.1063/1.4995650 (査読あり)

[学会発表] (計4件)

- ① マイクロ波加熱を用いたメソ多孔性セラミックス薄膜合成の試み、鈴木孝宗、日本化学会第98春期年会 (2018)
- ② Attempt to enhance the photocatalytic performance on mesoporous TiO₂ thin film, Norihiro Suzuki, Akihiro Okazaki, Haruo Kuriyama, Izumi Serizawa, Chiaki Terashima, Kazuya Nakata, Ken-ichi Katsumata, Akira Fujishima,

Second International Conference on Advanced in Materials Science (ICAMS-2017) (2017)

- ③ Fabrication of Mesoporous Titania Thin film on P-type Semiconductor Substrate Toward Efficient Wastewater Purification, Norihiro Suzuki, Akihiro Okazaki, Haruo Kuriyama, Izumi Serizawa, Chiaki Terashima, Kazuya Nakata, Ken-ichi Katsumata, Akira Fujishima, International Union of Materials Research Societies - The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM) (2017)
- ④ Chemical Synthesis of Mesoporous Ceramics and Enhancement of the Physical Properties, Norihiro Suzuki, Chiaki Terashima, Kazuya Nakata, Ken-ichi Katsumata, Akira Fujishima, The 22nd China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME 2016) (2016).

6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 孝宗 (Suzuki, Norihiro)

東京理科大学・研究推進機構総合研究院・

助教 研究者番号：10595888