

平成 21 年 5 月 23 日現在

研究種目： 基盤研究 (C)
研究期間： 平成 18 年～平成 20 年度
課題番号： 18550182
研究課題名 (和文) 自己組織化触媒を利用したナノ形態制御光触媒の創製
研究課題名 (英文) Preparation of nano-structured photocatalyst using self-organized catalyst
研究代表者 酒井 秀樹 (SAKAI HIDEKI) 東京理科大学・理工学部・准教授 研究者番号： 80277285

研究成果の概要： 研究代表者らはこれまでに、酸化チタンの前駆体となる TiOSO_4 のゾル-ゲル反応が、ある溶液条件(pH, 温度)ではカチオン界面活性剤が形成する自己組織化触媒の表面でのみ進行することを見いだしている。そこで、本研究では界面活性剤が形成するヘキサゴナル液晶、ベシクルなどを自己組織化触媒として用いて、ナノポーラス、中空などのナノ構造を有する酸化チタンを調製し、その光機能材料としての応用について検討した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 複合化学・機能物質化学

キーワード： (1) 界面活性剤 (2) 酸化チタン (3) 光触媒
(4) 自己組織化 (5) ゾル・ゲル反応 (6) ベシクル
(7) ミセル (8) メソポーラス材料

1. 研究開始当初の背景

界面活性剤が形成するリオトロピック液晶をテンプレートとしたゾル/ゲル反応により合成されるメソポーラス材料は、ナノサイズの規則的細孔構造ならびに高比表面積を有することから、シリカを中心に多くの研究が行われていた。光触媒や光電極としての応

用が期待される酸化チタンのメソポーラス材料についてもいくつかの報告がなされているが、酸化チタンの前駆体として汎用されるチタンアルコキシドの反応性が非常に高いために、細孔径を精密に制御したり、細孔構造を保持したまま結晶性を付与することは困難であった。一方研究代表者は、メソポーラス酸化チタンを調製する際に、チタニア

原料として酸化硫酸チタン(TiOSO_4)、界面活性剤としてアルキル四級アンモニウム塩を用いると、ゾル/ゲル反応が位置選択的に進行し、細孔の規則性に優れたメソポーラス酸化チタンが得られると共に、反応条件の制御により細孔間隔をオンゲストロームオーダーで精密に制御できることを見いだしていた。また、 TiOSO_4 のゾル-ゲル反応は、アルキル四級アンモニウム塩を添加しない状態では常温でほとんど進行しないことから、ナノスケール分子集合体が「自己組織化触媒」として作用してメソポーラス酸化チタンの形成に寄与していることを見いだした。この考え方を利用すると、界面活性剤の物性を制御して種々の形態(ベシクル、単分子膜など)に組織化させることにより、組織体を鋳型として種々のナノ形状が付与された酸化チタンが得られることになり、インテリジェント光触媒として広い応用展開が期待できる。

2. 研究の目的

次世代光エネルギー変換材料の開発は、ゼロ・エミッション社会の実現に向けての大きな産業ニーズ・社会的ニーズとなっており、中でも酸化チタンを用いた光触媒や色素増感太陽電池(湿式太陽電池)は、比較的安価な原材料から構成されることからその中心に位置づけられる技術となっている。酸化チタン光触媒は既に多数の実用例があるが、今後その応用領域の拡大ならびに性能の向上にあたっては、任意の材料表面へのナノコーティング技術やナノスケールでの形態制御など、酸化チタンに新たな価値を付与すること、換言すれば酸化チタンのナノインテリジェント化が重要となる。

一方、研究代表者らは、アルキル四級アンモニウム塩型界面活性剤が形成する自己組織体が、 TiOSO_4 のゾル-ゲル反応に関して触媒としても作用し、この「自己組織化触媒」を用いると、アナターゼ結晶構造を有するメソポーラス酸化チタン粒子が得られることを見いだしている。そこで本研究では、当該手法で得られる結晶性メソポーラスチタニア微粒子の比表面積の最大化、ならびに結晶性のさらなる向上を目指すと共に、これを用いた高効率光触媒の創製を目的とした。

さらに、種々の分子構造のアルキル四級アンモニウム塩を合成し、また他の界面活性剤分子と混合することにより、ベシクル(閉鎖

小胞体)、超薄膜、吸着ミセルなどの自己組織体を形成させ、これらを自己組織化触媒として用いて種々のナノ表面構造を有する酸化チタンを調製し、そのインテリジェント光触媒としての応用展開を図ることも目的とした。

3. 研究の方法

(1) ジェミニ型界面活性剤を用いた結晶性メソポーラス酸化チタンの調製と条件最適化

ジェミニ型カチオン界面活性剤が形成するヘキサゴナル液晶を自己組織化触媒として用いることにより、アナターゼ結晶を壁膜とする結晶性メソポーラス酸化チタンを室温で調製した。特に、ジェミニ型界面活性剤のスペーサー部分の長さを変化させることにより、細孔径のオンゲストロームオーダーでの制御について検討を行った。

(2) ナノサイズ中空酸化チタン光触媒の調製

ジメチルジアルキル4級アンモニウム塩が形成するベシクル構造を自己組織化触媒としてナノスケール中空酸化チタン粒子を調製した。

(3) 任意の形状・性質の表面への酸化チタン光触媒のコーティング

アミノ基を有するシランカップリング剤でプレコートした表面を自己組織化触媒として用いることにより、任意の形状の基板に酸化チタン超薄膜をコーティングすることを試みた。

(4) 貴金属/酸化チタン-コア/シェル型ナノ粒子の調製

金属ナノ粒子表面に4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤吸着膜を形成させ、これを自己組織化触媒として用いて酸化チタン形成反応を行うことにより、貴金属/酸化チタン-コア/シェル粒子の調製を試みた。一方で、バルク溶液に存在する界面活性剤を核として、コア/シェル構造を持たない粒子も生成してしまうことが問題となるため、貴金属表面に強固に吸着するチオールを末端に修飾した4級アンモニウム型界面活性剤を新規に合成し、これを用いて、コア/シェル粒子の高効率での調製も試みた。

4. 研究成果

(1) ジェミニ型界面活性剤を用いた結晶性メソポーラス酸化チタンの調製と条件最適化

アルキル疎水鎖長 $n = 14$ のジェミニ型界面活性剤である $C_{14-s-14}$ を用いて 60°C で反応を行ったところ、一鎖型界面活性剤の場合と同様にヘキサゴナル構造を有するメソポーラス酸化チタンが調製された。XRD パターンの低角領域から、ジェミニ型界面活性剤のスペーサー長の増大により面間距離 (d_{100}) が小さくなることが分かった。これは、スペーサー長の増加に伴い、界面活性剤の臨界充填パラメーターが小さくなることと関係しているものと考えられる。さらに、広角領域での XRD 測定より、調製された全てのメソポーラス酸化チタンの壁膜は、アナターゼもしくはアナターゼとルチルの混晶から形成されていることが分かった。

同様の系で、メソポーラス酸化チタンを 25°C で調製した場合、Fig. 1(a) に示すように、XRD 低角領域では面間距離の異なるヘキサゴナル構造が確認された。このとき面間距離は 60°C で調製した場合と同様に、スペーサー長の増大により小さくなることが分かった。さらに、TEM 観察を行ったところ、Fig. 2 に示すようなヘキサゴナル構造が観察された。この図から見積もられる面間距離 (約 3 nm) は、XRD より算出した面間距離とほぼ一致した。さらに、Fig. 1(b) に示した XRD 広角領域から、 25°C で調製されたメソポーラス酸化チタンでは、アナターゼ結晶が選択的に形成されることが分かった。通常の一鎖型カチオン界面活性剤の場合、室温ではアモルファスの壁膜しか形成しないが、ジェミニ型界面活性剤を用いた場合、壁膜の結晶化がより低温で進行することが明らかとなった。このことは、ジェミニ型界面活性剤が鑄型としての役割だけでなく、酸化チタンの結晶促進剤として作用することを示している。³⁾

次に、スペーサー長を $s = 6$ に固定し、種々の疎水鎖長を有するジェミニ型界面活性剤 C_{n-6-n} を用いて、メソポーラス酸化チタンを 25°C にて調製した。また、疎水鎖長の等しい一鎖型のカチオン界面活性剤 $C_n\text{TAB}$ を用いてメソポーラス酸化チタン ($n = 11, 14, 16, 18$) を調製し、規則的細孔構造および結晶構造の比較を行った。低角領域での XRD パターンより、いずれの界面活性剤を使用した場合も規則的細孔構造に起因するピークが確認された。このとき、いずれの場合も、疎水鎖

長の増大に伴い面間距離が大きくなった。これは疎水鎖が長くなるにつれて、鑄型となるミセル径が増大しているためと考えられる。また、一鎖型とジェミニ型で調製されたメソポーラス酸化チタンの面間距離の値を比較すると、常に一鎖型 ($C_n\text{TAB}$) を用いた方が大きな値をとることが分かった。ジェミニ型界面活性剤のミセルは一鎖型に比べて小さくなるのがこの要因であると考えられる。ジェミニ型界面活性剤は、一鎖型の界面活性剤よりスペーサーで連結される分、隣接する親水基間の距離が小さくなり、結果として疎水鎖同士が絡まりやすくなるためであると考えられる。一方、広角領域の XRD 測定を行ったところ、一鎖型の界面活性剤を用いて調製したメソポーラス酸化チタンでは、いずれのアルキル鎖長を用いた場合でも結晶構造に起因するピークは確認できなかった。これに対しジェミニ型界面活性剤を用いて調製したメソポーラス酸化チタンは、どのアルキル鎖長を用いた場合でもアナターゼ結晶に起因するピークを確認することができた。以上より、ジェミニ型カチオン界面活性剤を用いると、その疎水鎖長、スペーサー長によらず、

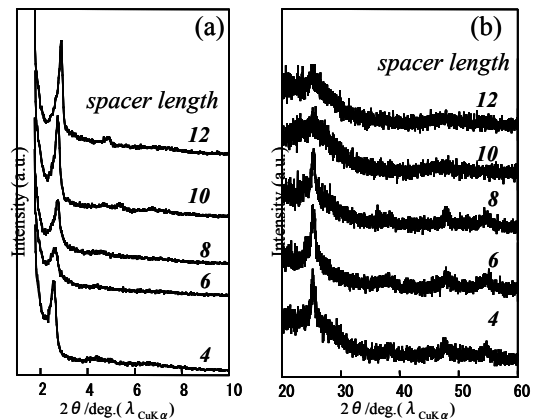


Fig. 1 Low-angle (a) and Wide-angle (b) XRD patterns of $C_{14-s-14}$ nanoskeleton ($s = 4 - 12$)

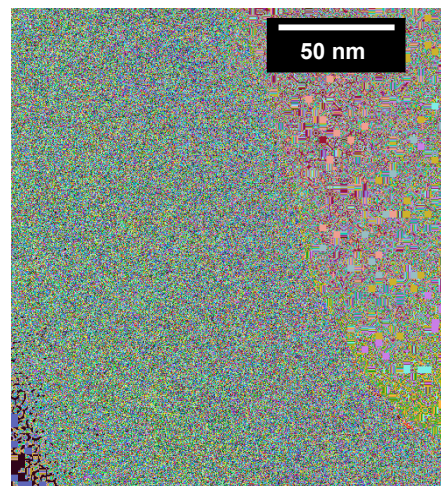


Fig. 2 TEM image of $C_{14-6-14}$ nanoskeleton

常温において結晶性壁膜を有するメソポーラス酸化チタンが調製できることが分かった。

(2) ナノサイズ中空酸化チタン光触媒の調製

二鎖型カチオン界面活性剤であるジドデシルジメチルアンモニウムブロミド (DDAB) またはこれと一鎖型カチオン界面活性剤であるドデシルトリメチルアンモニウムブロミド (DTAB) との混合水溶液中で形成するベシクル構造を自己組織化触媒としてナノスケール中空酸化チタン粒子を調製した。混合系界面活性剤を用い、反応 pH, 酸化チタン前駆体濃度などの条件を最適化することにより、径 100 nm ~ 1000 nm 程度の中空酸化チタン粒子を得ることができた。

(3) 任意の形状・性質の表面への酸化チタン光触媒のコーティング

ガラス基板をアミノ基を有するシランカップリング剤でプレコートした。この表面を自己組織化触媒として用い、基板を酸化チタン前駆体 (TiOSO_4) 水溶液に浸漬することにより、任意の形状の基板上に酸化チタン超薄膜をコーティングすることを試みた。反応制御剤としてトリエタノールアミンを用い、浸漬温度を 40°C とすることにより、透明性の高い酸化チタン薄膜を得ることができた。得られた酸化チタン薄膜は、水溶液中でのメチレンブルーの分解反応に対して高い光触媒活性を示した。

(4) 貴金属/酸化チタン-コア/シェル型ナノ粒子の調製

金、銀などの貴金属ナノ粒子は表面プラズモン共鳴 (SPR) に起因した種々の色調を呈し、サイズや形状に依存した触媒特性や光学特性を示すことが知られている。しかし、ナノオーダーの貴金属微粒子は分散安定性が低く凝集しやすいために、単独での応用が困難である。そこで、界面活性剤やシリカなどで金属の表面を被覆して安定化させる研究が盛んに行われている。これにより、ナノ粒子の凝集を防ぐだけでなく新たな物性を付与できる可能性がある。一方、酸化チタンは代表的な光触媒材料であり、防臭・防汚・抗菌など多くの分野で応用されている。近年、貴金属ナノ粒子/酸化チタン複合系において、SPR を利用した可視光下での光触媒能や、酸化チタンの光特性を利用したナノ粒子の可逆的溶解・析出によるフォトクロミック特性の発現が報告されている。そこで、貴金属ナ

ノ粒子を酸化チタンで被覆した複合ナノ粒子を調製することができれば、貴金属ナノ粒子の分散安定性の向上とともに、光特性の向上が期待できる。

本研究では、カチオン界面活性剤の特性を利用して、高分散な貴金属/酸化チタン-コア/シェル型ナノ粒子を調製し、その光物性 (フォトクロミック特性・光触媒活性) の検討を行うことを目的とした。

銀前駆体として硝酸銀 (AgNO_3)、金前駆体としてテトラクロロ金酸四水和物 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、還元剤としてヒドラジン-水和物 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) およびテトラヒドロほう酸ナトリウム (NaBH_4)、界面活性剤としてセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB)、チタニア前駆体としてチタンテトライソプロポキシド (TTIP) を用いた。

まず、CTAB 水溶液に N_2H_4 水溶液または NaBH_4 水溶液を添加し攪拌後、 AgNO_3 水溶液または HAuCl_4 水溶液を添加し攪拌することにより金および銀ナノ粒子分散液を得た。次に、これらの分散液に TTIP エタノール溶液を所定の濃度で添加し、攪拌することにより銀および金/酸化チタン-コア/シェル型ナノ粒子を調製した。

① 銀/酸化チタン系: N_2H_4 を還元剤として調製した銀粒子分散液の UV/vis 吸収スペクトルを測定したところ、405 nm 付近に SPR に起因するピークが観測され、TEM より銀ナノ粒子の平均粒径は約 10 nm であることが確認された。ここに TTIP エタノール溶液を添加すると、SPR ピークはレッドシフトした。これは、屈折率の高い酸化チタンが銀ナノ粒子表面上を被覆したためと考えられる。実際、TEM 写真 (Fig. 3) から、これらの銀/酸化チタン複合ナノ粒子は高分散なコア/シェル構造をとり、銀ナノ粒子のコアサイズが約 10 nm、チタニアのシェル厚が 5-10 nm であることがわかった。高分散なコア/シェル型ナノ粒子の調製には以下の 2 つの要因が関与している

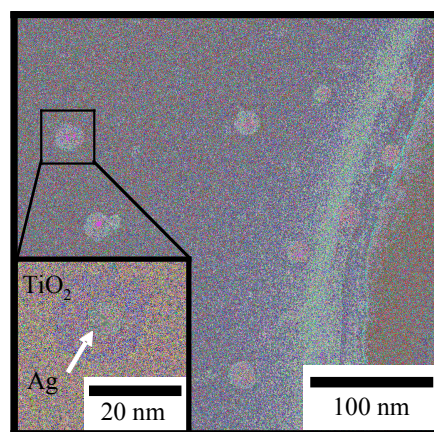


Fig. 3 TEM image of Ag@TiO₂ nanoparticles

ものと考えられる。i) 貴金属ナノ粒子表面上に吸着した CTAB の親水基 (4 級アンモニウムイオン) が酸化チタン形成反応において触媒的に作用し、位置選択的にゾルーゲル反応が進行している。ii) エタノールは TTIP の反応速度を抑制させるとともに、粒子の分散性にも寄与している。

次に、銀/酸化チタン-コア/シェル型ナノ粒子の光物性について検討した。銀/酸化チタン-コア/シェル型ナノ粒子をポリビニルアルコール (PVA) の多孔質スポンジに含浸させ、可視光 ($\lambda > 410$ nm) を照射したところ、銀ナノ粒子の光酸化が進行し、酸化チタンナノカプセルの形成が確認された。ここに、紫外光 (260–390 nm)、可視光を繰り返し照射したところ、色調を可逆的に制御することができ、フォトクロミック特性を有することがわかった。また、可視光照射下において光触媒活性を発現することもわかった。

② 金/酸化チタン系 : N_2H_4 および $NaBH_4$ を還元剤として調製した金粒子分散液の UV/vis 吸収スペクトルを測定したところ、金ナノ粒子の SPR に起因するピークの吸収波長は還元剤の違いにより異なり、 N_2H_4 還元の場合は 510 nm 付近に、 $NaBH_4$ 還元の場合は 580 nm 付近にそれぞれ吸収ピークが確認された。以上のことから、還元力の違いにより大きさの異なる金ナノ粒子が形成されているものと考えられる。次に、得られた金ナノ粒子分散液に対して TTIP エタノール溶液を添加した溶液について、UV/vis 吸収スペクトル測定を行ったところ、SPR は N_2H_4 水溶液の場合はブルーシフト、 $NaBH_4$ 水溶液の場合はレッドシフトしていた。これは、屈折率の高い酸化チタンの被覆と金ナノ粒子の凝集状態の変化から生じたと考えられる。また、TEM 写真より、金ナノ粒子の状態の違いは、金/酸化チタン複合ナノ粒子の形状の違いをもたらすことがわかった。 N_2H_4 水溶液の場合、約 10 nm の金ナノ粒子を内包した金/酸化チタン-コア/シェル型ナノ粒子が形成し、一方、 $NaBH_4$ 水溶液の場合、5 nm 以下の複数の金ナノ粒子を内包した金/酸化チタン複合ナノ粒子が形成していることが確認された。

さらに、バルク溶液に存在する界面活性剤を核として、コア/シェル構造を持たない粒子も生成してしまうことが問題となるため、貴金属表面に強固に吸着するチオールを末端に修飾した 4 級アンモニウム型界面活性剤を新規に合成し、これを用いた、コア/シェル粒子の高効率での調製についても検討を行った。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- 1) カチオン/アニオン界面活性剤混合系を利用したチタニア/界面活性剤複合粒子の調製とナノ構造制御
酒井秀樹、河野浩輝、萩原英輝、小倉 卓、柴田裕史、酒井健一、大久保貴広、阿部正彦、*色材協会誌*, (2008), 81, 325-330. 査読有
- 2) カチオン性シランカップリング剤で処理した基板上への酸化チタン薄膜の調製と光触媒特性
河野浩輝、柴田裕史、大久保貴広、酒井俊郎、酒井秀樹、阿部正彦
材料技術, (2008), 26(3), 147-153. 査読有
- 3) Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Silica with a Lamellar Structure Using Assembly of Cationic and Anionic Surfactant Mixtures as a Template.
Taku Ogura, Kenichi Sakai, Hideki Sakai, Masahiko Abe,
Journal of Physical Chemistry C, (2008), 112(32), 12184-12187. 査読有
- 4) Room Temperature Synthesis of Crystalline Mesoporous Titania Particles using Gemini-type Surfactants as Templates.
Masahiko Abe, Hirobumi Shibata, Kazuyuki Tsubone, Hisashi Mihara, Toshio Sakai, Kanjiro Torigoe, Shuxi Dai, Takahiro Ohkubo, Shigenori Utsumi, Kazutami Sakamoto, Mutsuyoshi Matsumoto, Hideki Sakai,
Shikizai Kyokaishi, (2007), 80, 450-452. 査読有
- 5) Synthesis of Highly-Ordered Mesoporous Silica Particles using Mixed Cationic and Anionic Surfactants as Templates.
Takahiro Ohkubo, Taku Ogura, Hideki Sakai, Masahiko Abe,
Journal of Colloid and Interface Science, (2007), 312(1), 42-46. 査読有
- 6) Synthesis and Properties of a Microtube Photocatalyst with Photoactive Inner Surface and Inert Outer Surface,
Kohei Mitsuhashi, Naoki Tagami, Katsuyuki Tanabe, Sei Suzuki, Shinichi Iwanaga, Takahiro Ohkubo, Hideki Sakai, Masahiko Abe,
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (2007), 185, 133-139. 査読有
- 7) Preparation and Photocatalytic Activity of Titania Particulate Film with Mesoporous Silica as Binder,
Hirobumi Shibata, Takahiro Ohkubo, Hiroki Kohno, Pramoch Rangsunvigit, Hideki Sakai, Masahiko Abe,
Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, (2006), 181, 357-362. 査読有

- 8) Preparation of Highly Dispersed Core/Shell-Type Titania Nanocapsules Containing a Single Ag Nanoparticles, Hideki Sakai, Takashi Kanda, Hirobumi Shibaya, Takahiro Ohkubo, Masahiko Abe, *Journal of the American Chemical Society*, (2006), 128, 4944-4945. 査読有
- [学会発表] (計 7 件)
- 1) 駒田和良、神田 崇、鳥越幹二郎、酒井健一、酒井秀樹、阿部正彦
ω-チオール修飾カチオン界面活性剤を利用した金/チタニア-コア/シェル型ナノ粒子の調製
2008 年度 色材協会研究発表会
2008 年 9 月 11 日 ~ 9 月 12 日、名古屋
- 2) 石坂淳一、酒井俊郎、土屋好司、遠藤健司、酒井健一、酒井秀樹、阿部正彦
チタニアの光触媒活性に及ぼす結晶子サイズ・比表面積の影響
第 61 回コロイドおよび界面化学討論会
2008 年 9 月 7 日 ~ 9 月 9 日、福岡
- 3) Hideki Sakai, Hirobumi Shibata, Hisashi Mihara, Takeshi Endo, Koji Tsuchiya, Kazuyuki Tsubone, Kazutami Sakamoto, Toshio Sakai, Masahiko Abe
Room Temperature Synthesis of Crystalline Mesoporous Titania Using Cationic Gemini-Type Surfactants as Structure Directing Agent,
7th International Symposium on Surfactants in Solution, 2008年8月17日 ~ 8月22日, Berlin.
- 4) ジェミニ型界面活性剤を用いた結晶性壁膜を有するメソポーラスチタニアの室温合成
三原尚、酒井俊郎、柴田裕史、坪根和幸、酒井健一、大久保貴広、酒井秀樹、阿部正彦
第 60 回コロイドおよび界面化学討論会
2007 年 9 月 20 日、松本
- 5) 貴金属/チタニア コア/シェルナノ粒子の調製とフォトクロミック特性
酒井秀樹、神田崇、鳥越幹二郎、酒井俊郎、阿部正彦
色材協会創立 80 周年記念会議
2007 年 9 月 14 日、東京
- 6) Direct synthesis of Nanoporous Titania Bearing Crystalline Wall Type Surfactants
Hideki Sakai, Hirobumi Shibata, Takahiro Ohkubo, Toshio Sakai, Masahiko Abe,
The 15th International Conference on Composites /Nano Engineering
2007 年 7 月 18 日、海南、中華人民共和国
- 7) 高分散な貴金属/チタニア-コア/シェル型ナノ粒子の調製
神田崇、大久保貴広、酒井秀樹、阿部正彦
第 59 回コロイドおよび界面化学討論会
2006 年 9 月 13 日 ~ 9 月 15 日、札幌

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

- 1) 2008 年度 色材協会研究発表会ポスター賞
駒田和良、神田 崇、鳥越幹二郎、酒井健一、酒井秀樹、阿部正彦
ω-チオール修飾カチオン界面活性剤を利用した金/チタニア-コア/シェル型ナノ粒子の調製

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 秀樹 (SAKAI HIDEKI)
東京理科大学・理工学部・准教授
研究者番号：80277285