

(様式第4号)

酸化チタンを基本骨格とするメソ多孔体光触媒の結晶化度評価
Evaluation on the crystallinity of mesoporous titania-based photocatalysts

木村 辰雄、宮元展義
Tatsuo Kimura, Nobuyoshi Miyamoto

産業技術総合研究所、福岡工業大学
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
Fukuoka Institute of Technology

1. 概要

精密に酸化チタン骨格の縮合の程度を精密に制御できるメソポーラス酸化チタン透明薄膜の合成法の開発を通じて、光触媒機能と酸化チタン骨格の結晶化度との相関を詳細に議論することができた。放射光を利用した回折測定と組み合わせることで、メソポーラス酸化チタンの透明薄膜の結晶化度が高いほど光触媒機能が高い傾向にあることを見出した。

(English)

We were able to discuss about the relation between photocatalytic property and crystallinity of the titanium oxide frameworks in detail, through the development of the synthetic method to control the condensation degree in titanium oxide frameworks of a transparent mesostructured film and the crystallinity precisely. We found that the photocatalytic performance tended to be high with the increase in the crystallinity of the transparent mesoporous titanium oxide film, in combination with synchrotron XRD measurements.

2. 背景と研究目的：

酸化チタンのアナターゼ相は色素増感型太陽電池の電極材料などへの展開が期待されている^{1,2)}。これまでは、酸化チタン粒子の堆積膜を電極として用いることが多く、透明性や多孔性などが機能向上には重要である。界面活性剤存在下で作成される酸化チタンメソ多孔体薄膜は透明性に優れ、最近では多孔性を保持したままの骨格のアナターゼ化も可能となっており³⁾、有望な薄膜電極材料であると考えられる。

近年、我々は、多孔質半導体薄膜電極材料の開発を主目的として、結晶性の高い酸化チタンメソ多孔体薄膜の合成を実現し⁴⁾、更に検討を進めた結果、既存の酸化チタン粒子の堆積膜よりも高い光触媒機能を示すメソ多孔体薄膜の作成に成功した⁵⁾。

結晶性を補助的に評価する手法として光触媒反応を利用し、TEM観察からアナターゼ相の存在は確認できているが、X線回折(XRD)測定

により直接薄膜の結晶化度を評価するには至っていない。そのため、本研究では、放射光を利用した回折測定により各種酸化チタンメソ多孔体薄膜の結晶化度を評価し、光触媒機能との相関を議論することを目的とした。

3. 実験内容：

石英基板上に成膜した前駆体薄膜を異なる温度(250、400、550、700℃)で処理した各種薄膜について、BL-15の多軸回折計を用いた θ -2 θ スキャン法(図1参照)による測定を行った。具体的には、X線エネルギーは8 keVで測定した。広範囲での測定(5~80°)では、サンプリング幅を0.1°、積算時間を1 secとした。アナターゼ相に特徴的な(101)及び(200)面に由来する回折ピークの測定領域(24~27°及び47~50°)では、サンプリング幅を0.05°、積算時間を20 secとして、高分解能測定を行った。前駆体薄膜には、トリブロック共重合体(F127及びP123)の存在

下で合成した立方 ($Im-3m$) 構造及び六方 ($P6_3/mmc$) 構造のものを用いた。観察された回折ピークの形状などから、焼成温度と酸化チタンの結晶化 (アナターゼ相の生成) の程度について評価し、結晶化度と光触媒特性との相関を議論した。

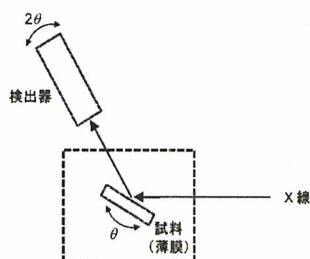


図1. 多軸回折計を用いた θ - 2θ スキャン法

4. 結果、および、考察:

既存装置でのXRD測定 (40 kV, 30 mA) では、例えば、 $Im-3m$ 構造の薄膜を700 °Cで焼成した場合のXRDパターン (図2) から、アナターゼ相に由来する回折ピークの存在は確認できたが、結晶性の議論は困難であった。酸化チタンの結晶化温度より高い温度で焼成しても、550 °Cより低い温度で焼成した薄膜では、この回折ピークは観察されなかった。このことは、膜厚が薄く (100 nm未満)、多孔性が高いために、酸化チタンの絶対量が不足しているためである。

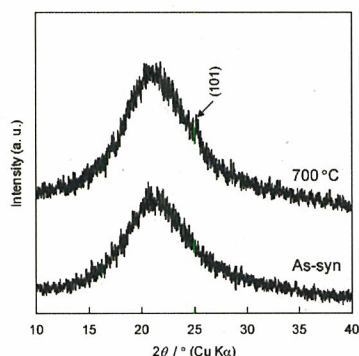


図2. 既存装置で測定した700 °Cで焼成したメソポーラス酸化チタン薄膜のXRDパターン

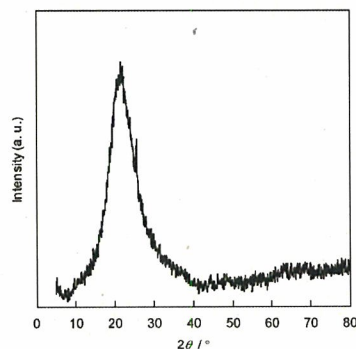


図3. 放射光を利用した700 °Cで焼成したメソポーラス酸化チタン薄膜の回折パターン

同一試料の放射光を利用した回折測定 (広範囲) を試みた結果を図3に示す。アナターゼ相

の(101)面に帰属可能な鋭い回折ピークが25.5°付近に観察され、放射光を利用した回折測定の有用性を確認することができた。

正確に酸化チタン骨格の結晶性を評価するために高分解能測定を行った (図4)。アナターゼ相の(101)面の回折ピークが明瞭に観察され、(200)面に由来する回折ピークの存在も同時に確認でき、700 °Cで焼成する過程で、酸化チタン骨格がアナターゼ相へと転換していることが明らかになった。

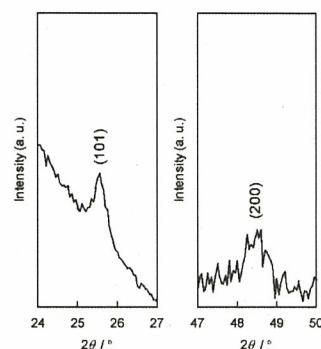


図4. 放射光を利用した700 °Cで焼成したメソポーラス酸化チタン薄膜の回折パターン (高分解能測定)

透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察から、 $Im-3m$ 構造と $P6_3/mmc$ 構造の薄膜では、焼成温度と結晶化挙動との関係が若干異なっていた。 $Im-3m$ 構造の薄膜は、400 °C から結晶化が徐々に進行するが、メソ構造は保持されていた。550 °C になると規則的に配列した 10 nm 程度のアナターゼ粒子からなるピラー構造へと変化し、最終的に 700 °C で焼成すると 10~20 nm 程度の比較的均一なアナターゼ結晶の粒子からなる透明薄膜へと変化する。 $P6_3/mmc$ 構造の薄膜でも、ほぼ同様な構造変化が観察できたが、アナターゼ結晶の粒子径がより大きく成長しているように思われた。合成法の違いで前駆体薄膜の酸化チタン骨格の縮合の程度が異なるため、焼成温度が同じでも、結晶化度に相違が見られ、構造規則性の違いの影響したものと考えられる。

次に、異なる温度 (250、400、550、700 °C) で焼成した薄膜に関して、アナターゼ相の(101)面の回折ピークのみ高分解能で回折測定を行い、焼成温度と酸化チタンの結晶化 (アナターゼ相の生成) の程度について評価した。それぞれの薄膜を用いてメチレンブルー (MB) の光分解反応を行った結果も合わせて示し、結晶化度と光触媒特性との相関を議論した。 $Im-3m$ 構造及び $P6_3/mmc$ 構造の薄膜に関する光触媒特性の評価結果及び高分解能での回折測定の結果をそれぞれ図5及び図6に示す。光触媒特性の参照触媒として P25 の体積膜を用いた MB の光分解挙動も同図内に示した。

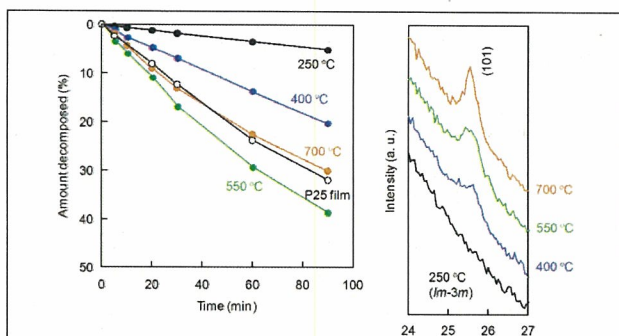


図5. *Im-3m* 構造の薄膜を用いた MB の光分解挙動及び各薄膜の回折パターン（高分解能測定）

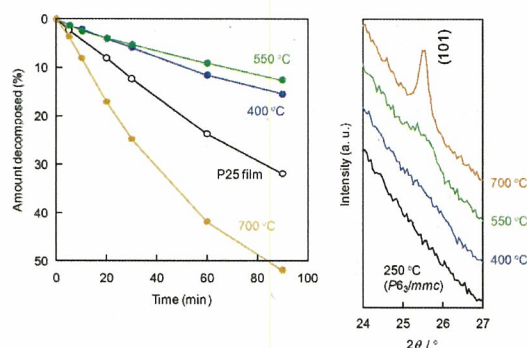


図6. *P63/mmc* 構造の薄膜を用いた MB の光分解挙動及び各薄膜の回折パターン（高分解能測定）

結晶性のみが光触媒特性の支配因子ではないので、表面積や分子の拡散効率に影響する多孔性などを考慮して、酸化チタン骨格の結晶化度の重要性を議論すべきであるが、何れの薄膜を用いた場合であっても、回折ピーク強度（結晶化度）の序列と光触媒機能には良好な相関が存在しているようであった。

例えば、*Im-3m* 構造の薄膜に関しては、非水系（酸性条件）でリン酸エステルとチタンアルコキシドが反応しないことを利用して合成した。その結果、チタン種とリン酸エステルが界面活性剤集合体の周囲に交互に配列し、成膜後にリン酸エステルが蒸気として放出され、極めて縮合度の低い酸化チタン骨格からなる透明薄膜を得ることに成功した。そのため、放射光を利用した回折測定で観察された回折強度の変化からも明らかなように、焼成温度を変えるだけで、酸化チタン骨格の縮合の程度並びに結晶化度を精密に制御できた。このような精密合成法の開発を通じて、光触媒機能と酸化チタン骨格の結晶化度との相関を詳細に議論することができ、放射光を利用した回折測定と組み合わせることで、メソポーラス酸化チタンの透明薄膜の結晶化度が高いほど光触媒機能が高い傾向にあることを明らかにすることができた。

5. 今後の課題：

メソ多孔体薄膜に関しては、回折ピークの存在が確認できたが、多孔性がより大きいマクロ多孔体薄膜では、今回の放射光を利用した回折

測定では回折ピークの存在を確認するのが難しかった。回折測定を行うだけならより高いエネルギーの放射光施設での測定を行う必要があるが、高倍率での TEM 観察と組み合わせる議論を進める必要がある。

700 °C で焼成した *P63/mmc* 構造の薄膜に関しては、既存の酸化チタン粒子の堆積膜よりも極めて高い光触媒機能を示すという実験結果が得られており、今回光触媒機能を調査した薄膜の中で結晶化度が最も高いことも実験事実としてわかっている。透明性が優れたアナターゼ粒子膜を創製する新たな技術として展開できると考えることができるが、今回の議論では、多孔性を全く考慮していない。この薄膜の示す極めて高い光触媒機能が結晶性だけに依存していると結論付けられるのか、多孔性（表面積、孔径分布など）も含めて、構造が最適化されているのかなど、MB 以外の分子サイズの異なる有機分子の光分解反応などを検討して、更に議論を深める必要がある。

6. 論文発表状況・特許状況

特許出願準備中。

論文投稿準備中。

7. 参考文献

- 1) B. O'Regan, and M. Brätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737.
- 2) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Brätzel, *Nature*, **1998**, 395, 583.
- 3) C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, and L. Nicole, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 682.
- 4) X. Meng, T. Kimura, T. Ohji, and K. Kato, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 1894.
- 5) T. Kimura, N. Miyamoto, X. Meng, T. Ohji, and K. Kato, *Chem. Asian J.*, **2009**, 4, 1486.

8. キーワード

・色素増感型太陽電池

色素分子で光エネルギーを効果的に補足して、可視光領域に吸収を持たない半導体電極へ電子を移動（電流を発生）させる電池。

・メソ多孔体

IUPAC が定義する 2~50 nm の範囲に孔径分布を有する多孔質材料。