

(様式第4号)

メソポーラス酸化チタンの合成過程における構造変化について小角 X線散乱による解析

Small-angle X-ray scattering analyses of the formation process of mesoporous titania

宮元展義¹, 木村辰雄²

Nobuyoshi Miyamoto, Tatsuo Kimura

¹福岡工業大学工学部生命環境科学科

²産業技術総合研究所

¹Department of Life, Environment, and Materials Science; Fukuoka Institute of
Technology

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記すること。

1. 概要

メソポーラスチタニア薄膜の合成メカニズムに関する知見を得るため、SAGA-LS設置のBL15ビームラインの小角X線散乱(SAXS)装置を用いて、前駆溶液中で形成されている構造の解析を行った。界面活性剤 poly(styrene)-*b*-poly(ethylene oxide)に塩酸を加えた反応前の溶液では、直径60 nm程度のサイズの界面活性剤ミセルが存在することを示唆するプロファイルが得られた。Ti アルコキシドを加えて24時間攪拌し反応を進めると、散乱強度が増加し、数100 nm以上の比較的大きなサイズの散乱体が生成したことが示唆された。

(English)

To elucidate the formation mechanism of mesoporous titania films, structural analyses of the precursor solutions were conducted by using small-angle X-ray scattering (SAXS) at the BL-15 beam line of SAGA-LS. In the measurement of the solution of a surfactant poly(styrene)-*b*-poly(ethylene oxide) added with HCl, the presence of the micelles with the diameter of ca. 60 nm was indicated. As the reaction proceeds by adding a Ti alkoxide to the solution, followed by stirring for 24 h, the scattering intensity increased, indicating the generation of the objects larger than 100 nm.

2. 背景と研究目的：

両親媒性のブロックコポリマーが自己集合して形成する明確な構造を持つミセルを鋳型とした、無機有機複合型のナノ構造機能材料の創成が行われている^{1,2)}。最近、木村らはジブロックコポリマー溶液中でチタンアルコキシドの重縮合を行う方法によって、30~200 nmの範囲に比較的均一なマクロ孔を持つ酸化チタン薄膜の合成に成功した。このようなマクロポーラス酸化チタン薄膜の形成過程では、溶液中のジブロックコポリマーと酸化チタンオリゴマーが協奏的に自己集合して構造が形成されていると考えられるが、詳細が分かっていない。

そこで本研究では、小角X線散乱法(SAXS)によって、溶液中で進行するマクロポーラス酸化チタン薄膜の構造形成過程を調査することで、構造形成のメカニズムについての知見を得て、孔径分布・

構造の精密制御や、より多彩な組成の多孔質材料合成を実現することを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

両親媒性ジブロックコポリマーである poly(styrene)-*b*-poly(ethylene oxide) (PS-*b*-PEO) 0.08 g をテトラヒドロフランとエタノールの混合溶媒 (混合比 4 : 1, 11.8 mL) に溶解し、濃塩酸を 0.222 mL 加えた溶液を調製し、SAXS 測定を行った。また、チタンイソプロポキシド (0.135 g) に塩酸 (0.074 mL) を加えて加水分解・重縮合を開始した溶液を調製して前者の溶液に加えて 24 時間攪拌することによりメソ構造体薄膜の前駆溶液を調製し、この SAXS 測定を行った。また比較用の標準試料として、単分散の PS 球分散液 (直径 100 nm, 0.8 mass %) の SAXS 測定を行った。

4. 実験結果と考察

本測定で得られたバックグラウンド差し引き前の各プロファイルを図 1 に示した。これらはイメージングプレートで測定した 2 次元散乱プロファイルを円環平均し、透過率で補正したプロファイルである。 $q < 0.03 \text{ nm}^{-1}$ の範囲ではビームストップが挿入されておりシグナルは得られていない。空セル (ナイロンフィルム 2 枚) のプロファイル (Fig. 1a) では、 $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 付近にブロードなピークが現れ、 $q = 0.3, 0.5, 0.8, 1.2 \text{ nm}^{-1}$ 付近にシャープな複数のピークが現れた。これらは真空チューブの窓材とセルで用いられているナイロンフィルムに起因すると思われる。各サンプルの測定では (Fig. 1b, 1c)、 $0.04 \text{ nm}^{-1} < q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の範囲でわずかにバックグラウンドの散乱強度を上回るシグナルが得られたが、全体的に散乱強度は弱かった。測定したサンプルは X 線の散乱強度の弱い有機物であり、その濃度も 1 % 程度と希薄であるため、放射光 X 線を用いても十分な散乱強度を得ることが難しかったものと考えられる。

Fig. 1b-d の各サンプルのプロファイルから Fig. 1a の空セルのプロファイルを差し引いたものを Fig. 2 に示した。縦軸方向には、任意にずらしてプロットしてある。比較用試料として測定した PS 球では (Fig. 2a)、図中に実線で示した半径 $R = 55 \text{ nm}$ の球の形状因子の理論曲線

$$P(q) = \frac{9[\sin(qR) - qR \cos(qR)]^2}{(qR)^6}$$

と対応する結果が得られた。

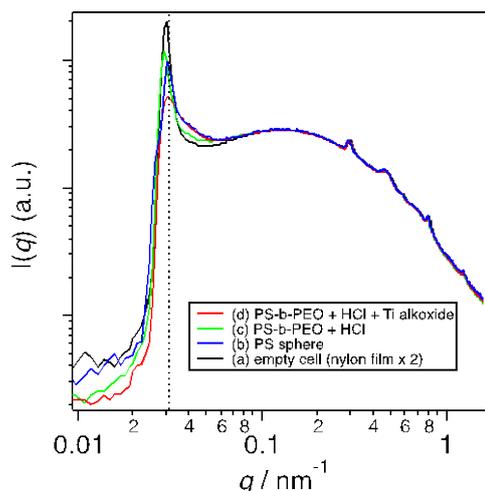


Fig. 1 SAX patterns before subtraction of the back ground profile.

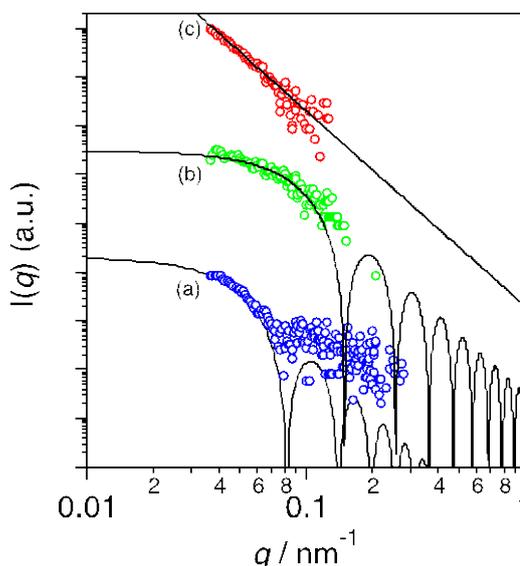


Fig. 2 SAX patterns after subtraction of the back ground profile (empty cell): (a) PS sphere, (b) PS-*b*-PEO + HCl, (c) PS-*b*-PEO + HCl + Ti alkoxide.

界面活性剤に塩酸を加えた溶液では、測定された q の範囲が限られたため、明確に帰属可能なプロファイルは得られなかった(Fig. 2b)。しかし得られたプロファイルは図中に実線で示した理論曲線 ($R = 30 \text{ nm}$ の球の形状因子) の一部であると解釈可能である。すなわち、直径 60 nm 程度のサイズの界面活性剤ミセルが存在することが示唆される。

さらに、この溶液に Ti アルコキシドを加えて 24 時間攪拌すると、散乱強度は明らかに増加した(Fig. 1d)。これは、高分子に比べて比較的高い X 線散乱強度を持つ Ti のオリゴマーがミセルに取り込まれたためであると考えられる。バックグラウンド差し引き後のプロファイル(Fig. 2c)では、プロファイルの全範囲において、ほぼ q^4 のべき乗則 (実線で示した直線) と一致した結果となっている。このことは、数 100 nm 以上の比較的大きなサイズの散乱体 (複合ミセル等) が存在することを示唆している。

5. 今後の課題

合成の各段階での構造形成を示唆する結果が得られたが、詳細で確実な議論を行うためには、より S/N 比の高いプロファイルを得る必要がある。測定時間の延長は 1 つの手段であるが、ビームタイムも限られる。したがって、まずはバックグラウンドを低減するための工夫 (窓材であるナイロン膜を散乱の少ない $10 \mu\text{m}$ カプトン膜でおきかえる等) が重要であると考えられる。また、Ti アルコキシドを加えた後には、比較的高い散乱が得られているので、アルコキシドを加えてからの変化の様子を連続的に測定するなどの方法や、より散乱強度の高い金属アルコキシドを用いるなどの方法も有効であると考えられる。

6. 論文発表状況・特許状況

現在準備中

7. 参考文献

- (1) “Lamellar Mesoporous Aluminum Organophosphonate with Unique Crystalline Framework” Kimura, T.; Nakashima, D.; Miyamoto, N.. *Chem. Lett.*, **38**, 916-917 (2009).
- (2) “Rapid Fabrication of Mesoporous Titania Films with Controlled Macroporosity to Improve Photocatalytic Property” Kimura, T.; Miyamoto, N.; Meng, X.; Ohji, T.; Kato, K., *Chem. Asian. J.*, **4**, 1486-1492 (2009).

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

- ・メソ多孔体: IUPAC が定義する $2\sim 50 \text{ nm}$ の範囲に孔径分布を有する多孔質材料。