

(様式第4号)

メソポーラス金属酸化物合成過程の小角X線散乱 による構造解析

Structural analyses during the formation process of mesoporous metal oxide by small angle X-ray scattering

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

多孔質金属酸化物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BL-11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)溶液にTiアルコキシドを予め部分的に加水分化したチタン源を加えた溶液に於いて、複合ミセルの存在を示唆する結果が得られた。一方、無機源として塩化スズまたは酢酸亜鉛を用いた場合、過剰散乱はほとんど観察されなかった。これらの結果から、無機源としてTiアルコキシドを用いた場合は界面活性剤のミセルを直接的に反映した構造の多孔質薄膜が得られるのに対し、無機源として塩化スズまたは酢酸亜鉛を用いた場合には、異なる機構でポーラス構造が形成されていることが示唆された。

(English)

To elucidate the formation mechanism of porous titania films, structural analyses of the precursor solutions were conducted by using small-angle X-ray scattering (SAXS) at the BL-11 beam line of SAGA-LS. In the measurements of the precursor solutions containing a diblock copolymer poly(styrene)-*b*-poly(ethylene oxide), the presence of the composite species was indicated with the possibility to form micelles of the diblock copolymer.

2. 背景と研究目的：

両親媒性のブロック共重合体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。最近木村らは、ジブロック共重合体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が既に球状の凝集体を形成しているのか、酸化チタンオリゴマーと相互作用しながら協奏的に自己集合しているのか明確に示されていない。このため、特定の応用に向けた合理的な物質設計や構造・物性の最適化において問題が生じている。

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)

次の各試料を調製し SAXS 測定を行った：(1) 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）、(2) 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 (1) の混合溶媒に溶解した界面活性剤溶液、(3) 界面活性剤溶液に濃塩酸を 0.222 mL 加えた溶液、(4) 界面活性剤溶液にチタンイソプロポキシド、塩化スズ、または酢酸亜鉛を加えて加水分解・重縮合を開始した溶液。

測定には BL11 に設置の SAXS 装置を用いた (Fig. 1)。X線のエネルギーは 8.0 keV (波長 $\lambda = 1.55$ nm) とし、サンプルからディテクターまでの距離は小角散乱測定 (SAXS) では 3250 mm に設定した。ディテクターにはイメージングプレート (IP) (解像度 0.05×0.05 mm²、16 階調) を使用し、富士フィルム製の IP リーダー (BAS-2500) を用いて 2 次元散乱パターンの読み出しを行った。スリット 1 は縦 $0.5 \mu\text{m} \times$ 横 $0.3 \mu\text{m}$ 、スリット 2 は縦 $1.2 \mu\text{m} \times$ 横 $0.5 \mu\text{m}$ とした。スリットサンプルの厚みは 2 mm とし、O リングと金属製のスペーサーを用いて、2 枚のカプトン膜またはポリアセテート膜で挟み込む形でサンプルを保持した。

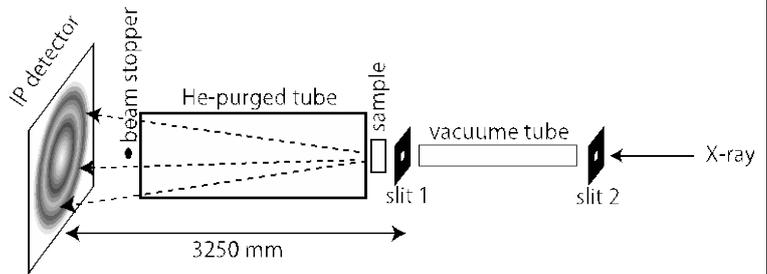


Fig. 1 Set up of SAX measurement.

4. 実験結果と考察

Fig.2 に SAXS 測定の結果を示す。PS-*b*-PEO 溶液では、溶媒と比べて $q < 0.7$ nm⁻¹ の領域で弱い過剰散乱が現れた。数十~数百 nm 程度の構造が存在している可能性を示唆している。Ti アルコキシドを添加した溶液においても、同様の過剰散乱が観察されたことから、酸化チタンオリゴマーがミセルと複合化した構造体が存在している可能性が示唆された。しかしながら、散乱強度が非常に弱いために詳細な議論をするには至らなかった。一方、無機源として塩化スズまたは酢酸亜鉛では過剰散乱はほとんど観察されなかった。従って、多孔質酸化チタン薄膜とその他の多孔質薄膜の形成過程が異なる可能性が伺えた。

参照試料として、PS ビーズ (100 nm) とシリカ球 (100 nm) の分散水溶液の SAXS 測定を行うと、PS 球では不明瞭であったが、シリカ球では特徴的

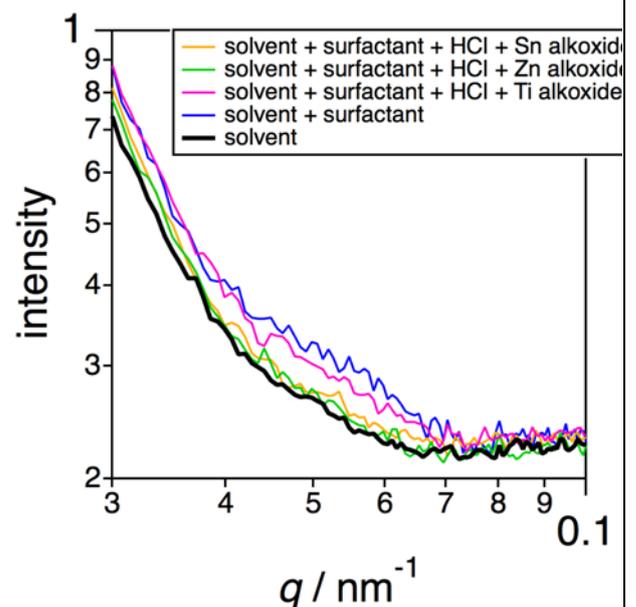


Fig. 2 SAXS patterns of the solvent, solvent/surfactant mixture, and solvent /surfactant/HCl/metal source mixtures.

なパターンが観察された。有機と無機の球状粒子の分散水溶液の測定結果から、SAXS 測定に於いて、無機種の方が粒子からの散乱挙動を検出しやすい傾向があることを示している。従って、多孔質酸化チタン薄膜の合成過程では、無機種であるチタンオリゴマーが PS-*b*-PEO の凝集体と相互作用したために、溶液中にはチタン種で覆われた複合体が存在していたために、過剰散乱が観察されたのではないかと考えている。実際に PS-*b*-PEO 溶液にチタン源を添加した後は、溶液がオレンジ色に変色したことからも、チタン源と PS-*b*-PEO が相互作用している可能性が伺える。

前駆溶液をスピコートした後に多孔質金属酸化物の前駆体が形成すると考えられる。従って、以上の結果から、無機源として Ti アルコキッドを用いた場合は、溶媒揮発の過程でチタン源と PS-*b*-PEO の複合構造体が凝集するように多孔質構造が形成されるのに対し、無機源として塩化スズまたは酢酸亜鉛を用いた場合は、溶媒揮発の過程で PS-*b*-PEO の凝集体が組織化する際に、PS-*b*-PEO の凝集体と凝集体の間に無機源が濃縮され、結果的に PS-*b*-PEO の凝集体を取り囲む位置で無機骨格が形成されるのではないかと考えられた。

5. 今後の課題：

PS-*b*-PEO の凝集体や複合体の形成（チタン源を添加した場合）を示唆するデータは得られたものの、散乱強度が弱くデータの信頼性に問題がある。今後は、薄膜形成過程（スピコート時の溶媒揮発過程）を可能な限り再現し、より明確な散乱、回折データが得られる系の測定を行いたい。スピコート過程では、テトラヒドロフラン、エタノールが先に揮発し、系内に存在する少量の水の存在によって PS-*b*-PEO の凝集体が形成することが想定できるので、疑似的にスピコート過程を再現した測定を検討する予定である。具体的には、前駆溶液に水を添加すると懸濁溶液になることを確認しているので、この状態での SAXS 測定を行い、溶液中での凝集体、複合体の形成を確認したい。

6. 論文発表状況・特許状況

現在国際学術誌への論文投稿を準備中。

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 2~50 nm の範囲に孔径分布を有する多孔質材料。