

《 解 説 》

メソポーラスチタニアの細孔および結晶構造に及ぼす
界面活性剤分子構造の影響酒井秀樹^{*,**}, 柴田裕史^{***}, 酒井俊郎^{**}, 阿部正彦^{*,**}^{*}東京理科大学理工学部工業化学科, ^{**}東京理科大学総合研究機構界面科学研究部門,^{***}東京理科大学基礎工学部材料工学科

界面活性剤が形成する分子集合体を鋳型として調製されるメソポーラスチタニアの細孔および結晶構造の制御について、界面活性剤の分子構造や会合形態が及ぼす影響に着目して検討した。特に、① カチオン／アニオン界面活性剤混合系において形成される種々の形態・サイズの分子集合体を利用した細孔構造・細孔径の制御、② 4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤が形成する分子集合体を利用したメソポーラスチタニア壁膜の結晶化、③ 4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤由来の窒素原子のドーブによる可視光応答型メソポーラスチタニア光触媒の調製 について詳述した。界面活性剤が形成するナノスケールの分子集合体界面では、カチオン、アニオンなどの電荷が高密度に配列されているため、その表面を「自己組織化された触媒」として利用することにより、通常の溶媒中では得られない構造や機能を有するナノ材料を創製できることが示唆された。

1. はじめに

界面活性剤などの両親媒性分子が形成する分子集合体を鋳型または“structure directing agent”として利用することにより調製されるメソポーラス材料は、規則的な細孔構造、均一な細孔径、高い比表面積等の特徴を有しているため、Kuroda¹⁾, Mobilグループ²⁾らによるメソポーラスシリカの開発以来、触媒、分離技術、ナノデバイスなどの非常に広範な分野において注目を集めている。また、シリカ以外の金属酸化物を壁膜とするメソポーラス材料の調製に関しても、数多くの報告³⁻¹²⁾がある。近年では特に、単に金属酸化物を壁膜とするメソポーラス材料を調製するだけでなく、壁膜に高い機能性（触媒点の付与、結晶性の付与）を持たせた高機能性メソ

ポーラス材料^{13,14)}の調製も盛んに試みられている。

一方、チタニア（酸化チタン、TiO₂）^{15,16)}は環境汚染物質の光分解¹⁷⁻¹⁹⁾、色素増感太陽電池の電極材料²⁰⁻²²⁾等に応用が可能な光触媒材料として注目を集めている。酸化チタンの光触媒能にはその比表面積が影響を及ぼすため、ナノサイズの細孔を有するメソポーラスチタニアは有望な材料だと言える。また、色素増感電池の電極材料としての応用においては、細孔のサイズを色素分子の導入に最適なサイズに調整したり、また細孔の配列を制御することにより、そのエネルギー変換効率の向上が期待される。そこで、これまでにメソポーラスチタニアならびにチタニア／界面活性剤複合粒子の調製に関して数多くの報告がなされている²³⁻³⁰⁾。しかし、それらの報告は主に、規則的な配列を有する細孔の付与、および得られた細孔構造の評価を中心に行われている感があり、チタニア壁膜の物性（結晶性、結晶子サイズ、他物質のドーブ等）に注目した例は少ない。そこで我々は、「メソポーラスチタニア（またはチタニア／界面活性剤複合粒子）の細孔構造さらには壁膜

受理日：2007年5月2日

〒278-8510 千葉県野田市山崎2641

東京理科大学理工学部工業化学科

e-mail: hisakai@rs.noda.tus.ac.jp

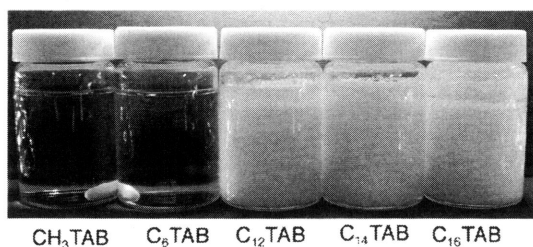


図1 Photographs of the aqueous solutions just after mixing C_n TAB ($n=1, 6, 12, 14, 16$) and titania precursors at room temperature.

を構成するチタニアの物性に、structure directing agentとして用いられる界面活性剤の分子構造がどのような影響を及ぼすか? という点に力点を置いた研究を行っている。本項では、我々が最近検討を行った、① カチオン/アニオン界面活性剤混合系を用いたチタニア/界面活性剤複合体の構造制御、② 4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤を用いた結晶性メソポーラスチタニア壁膜の直接合成、③ 4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤を用いた可視光応答性メソポーラスチタニア光触媒の調製の3点について概説させて頂く。

2. カチオン界面活性剤と水溶性前駆体を利用したチタニア/界面活性剤複合体の調製

通常、メソポーラスシリカやチタニア調製の前駆体としては金属アルコキッドなどの油溶性の分子を用いることが多いが、我々は水溶性の酸化硫酸チタン ($TiOSO_4 \cdot x H_2SO_4 \cdot x H_2O$) を前駆体としてメソポーラスチタニアを調製している。 $TiOSO_4$ は強酸性下では水に溶解するが、pHが増大すると常温でも加水分解・重縮合反応が進行する。図1は3 Mの $TiOSO_4$ 硫酸酸性水溶液（完全溶解）に、種々のアルキル鎖長の4級アンモニウム塩（アルキルトリメチルアンモニウムブロミド (C_n -TAB)) を60 mMになるよう室温で添加した際の溶液の外観を示している。 C_1 -TABおよび C_6 -TABは界面活性を持たない水溶性分子であるが、写真から分かるように、調製直後には沈殿は形成しない（ただし、長時間放置すると沈殿が形成する）。一方、アルキル鎖長16で、典型的なカチオン界面活性剤としてミセルなどの自己組織化構造を形成するセチルトリメチルアン

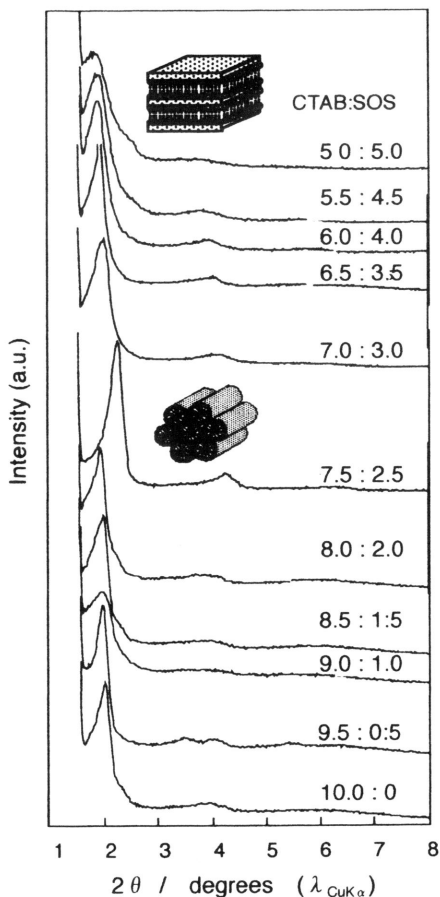


図2 Low-angle XRD patterns of the titania particles formed from aqueous mixtures of C_{16} TAB and SOS with various compositions at room temperature.

モニウムブロミド (C_{16} TAB) を添加すると、直ちに沈殿が形成する。このことから、界面活性剤が形成する自己組織化され、4級アンモニウムカチオンが高密度に配列された界面においては、強酸性水溶液中でもチタニア形成反応が促進されることが分かる。これは、界面に配列された4級アンモニウムカチオンに対イオンを介して前駆体が吸着・濃縮され、界面においてチタニア粒子の形成が促進されるためと考えられる。 C_{16} TABを用い、上記組成で反応時間を24 hとして調製されたチタニア/界面活性剤複合粒子のXRD測定結果を図2に示す（もっとも下の曲線）。低角領域の回折ピークの形状から、得られる複合粒子の壁膜は、界面活性剤が形成するヘキサゴナル液晶を鋳型として形成されていることが分か

る。また、チタニア壁間の距離は3.8 nmと計算され、これは透過型電子顕微鏡による観察結果と一致した。一方で、この条件で得られるチタニア壁はアモルファスであり、かつ構造中に界面活性剤が残存しているため、光触媒材料などへの応用に際しては、界面活性剤の除去ならびにチタニアの結晶化が必要になる。そこで、界面活性剤の除去が可能な400℃以上の温度で焼成処理を行ったところ、メソサイズの細孔は残存しているものの、チタニアの結晶化とともに細孔配列の規則性が失われてしまうことが分かった。なお、結晶壁を有するメソポーラスチタニアの調製については4節で詳述する。

3. カチオン/アニオン界面活性剤混合系を用いたチタニア/界面活性剤複合体の構造制御

機能の異なる界面活性剤を混合することにより、個々の異なる性質を同時に発現したり、より優れた溶液物性を示すなど、単一系では認められない物理化学的性質を示すことが知られている。正電荷を持つカチオン/負電荷を持つアニオン界面活性剤混合水溶液も例外ではなく、各々の単独水溶液よりも著しく低い分子集合体形成濃度 (cac) を有し、かつ

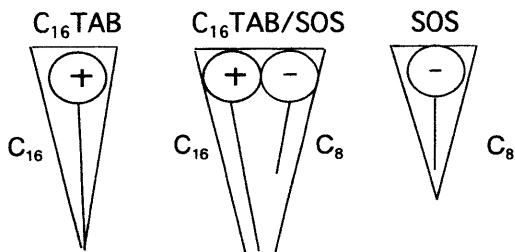


図3 Schematic illustration of pseudo double tailed surfactant formed in aqueous mixtures of cationic and anionic surfactants.

最低到達表面張力値も小さくなる³¹⁻³⁵)。また、それぞれ単独溶液の場合には球状ミセルしか形成しない界面活性剤であっても、両者を混合するだけで、その混合比に依存して棒状ミセル、液晶、ベシクルなどの様々な会合形態を示す場合がある。カチオン/アニオン界面活性剤混合系で観測されるこのような特異的な物性は、親水基間に静電的引力が作用し、擬似的な二鎖型界面活性剤のような構造を取ることに起因している (図3)。そこで我々は、カチオン/アニオン界面活性剤混合系で形成する分子集合体を鑄型としてメソポーラスシリカならびにチタニア粒子 (界面活性剤との複合体) を調製し、界面活性剤の組成比を変化させることにより、細孔径・細孔構造の精密制御を試みた³⁶)。

カチオン界面活性剤として既出のC₁₆TAB, アニオン界面活性剤としてソディウムオクチルサルフェイト (SOS) を用いた。種々の組成の60 mM 混合界面活性剤水溶液に、チタニア前駆体として酸化硫酸チタン (TiOSO₄) を加え、24 h 攪拌することによりチタニア/界面活性剤複合粒子を得た。

種々の組成で調製した複合粒子の低角領域でのXRD チャートを図2に示す。CTAB:SOS = 10:0 ~ 8.0:2.0ではヘキサゴナル構造に起因する回折ピーク、CTAB:SOS = 7.5:2.5 ~ 5:5ではラメラ構造に起因する回折ピークがそれぞれ2θ = 2.0 ~ 2.5° 近傍に観測された。また、アニオンリッチなCTAB:SOS = 5:5 ~ 0:10の組成では粒子の生成は確認できなかった。また、ヘキサゴナル構造、ラメラ構造を有する粒子の2θの値は、いずれもSOSの割合が増加するほど低角側にシフトし、細孔間距離は拡大した。表1には、TiOSO₄ 添加前の界面活性剤分子集合体の形態と得られるメソポーラスチタニアの形態の相関をまとめた。カチオン界面活性剤 (C₁₆TAB) に対してアニオン界面活性剤 (SOS) を少量添加すると、両者が擬似二

表1 Relationship between phase behavior of C₁₆TAB/SOS system and pore structure of mesoporous titania.

CTAB : SOS (モル比)	10: 0		7.5 : 2.5		5 : 5		0 : 10	
界面活性剤溶液相状態	ミセル	棒状ミセル	ラメラ	ラメラ	ベシクル	ミセル		
細孔間距離	拡大		拡大		沈殿未形成			
細孔構造	ヘキサゴナル		ラメラ					

鎖型の界面活性剤を形成するため、これと余剰の $C_{16}TAB$ が混合した分子集合体を形成する。擬似二鎖型界面活性剤は、親水基に対する疎水基の体積が相対的に大きい（臨界充填パラメーター³⁷⁾が大きい）ため、より曲率の小さな、換言するとサイズの大きな集合体を形成しやすい。したがって、 $C_{16}TAB$ に対する SOS の混合割合の増加と共に、分子集合体を鋳型として調製されるチタニア/界面活性剤複合粒子においても、ヘキサゴナル構造の間隔が増大し、さらに SOS 添加量が増大すると平板構造を有するラメラ構造に構造転移するものと考えられる。表1から分かるように、界面活性剤が形成する分子集合体の形態と、得られる複合粒子のナノ形態は異なっているが、これは、界面活性剤の親水基であるアンモニウムイオンと、チタニア前駆体である $TiOSO_4$ の静電的相互作用により、界面活性剤の集合形態が変化するためと考えられ、この観点からも、界面活性剤の分子集合体は、チタニアの“鋳型”というよりは、むしろ“structure directing agent”として作用していると言える。以上のように、カチオン/アニオン界面活性剤混合系を利用することにより、ヘキサゴナル構造ならびにラメラ構造を有するチタニア/界面活性剤複合粒子の規則構造をオングストロームオーダーで細密制御できることが分かった。

4. 結晶性壁膜を有するメソポーラスチタニアの調製およびその形成機構

4.1 結晶性の壁膜を有するメソポーラス材料

メソポーラス材料の壁膜は通常アモルファスであり、触媒などの用途に応用展開するためには壁膜を結晶化する必要がある。しかし、結晶化のために焼成処理を行うと、規則的な細孔構造が失われてしまうといった問題がある。そこで、これまでに壁膜に結晶構造を付与するために様々な試みが行われている。Inagaki ら^{38,39)}は、メソポーラスシリカ形成時の前駆体として、有機-無機ハイブリッド分子を用い、有機基同士の相互作用を利用することで壁膜内部において分子が規則的に配列したメソポーラスオルガノシリカの調製を行っている。また、Domen ら^{40,41)}は、アモルファスのメソポーラス材料を出発原料とし、蒸着等の方法でカーボンを経路内部を補強した後に焼成することにより、結晶性のメソポー

ラス酸化物が調製できることを報告している。また、Ozin ら^{42,43)}は、鋳型としてプルロニック系のトリブロックコポリマーを用いて、壁膜が比較的厚いアモルファスメソポーラスチタニアを調製することにより、熱処理によりアナターゼ結晶に転移させ、界面活性剤を除去しても規則的細孔構造が保持されることを見出している。

前述したように、チタニアの光触媒活性を決定する因子には、比表面積と結晶性があげられる。したがって、メソポーラスチタニア粒子の壁膜を結晶化することができれば、両因子を満たす有用な材料になると考えられる。そこで本研究では、カチオン界面活性剤が形成するリオトロピック液晶を「自己組織化触媒」として利用することにより、焼成処理を経ずにアナターゼ壁膜を有するメソポーラスチタニアを直接合成することを試みた。

4.2 アナターゼ壁膜を有するメソポーラスチタニアの直接合成⁴⁴⁾

鋳型となる界面活性剤および壁膜となるチタニア前駆体には、前節と同様に $C_{16}TAB$ および $TiOSO_4$ をそれぞれ用いた。60 mM $C_{16}TAB$ 水溶液と 3 M $TiOSO_4$ 水溶液を室温下で混合し、その後、温度を 333 K に上昇させて種々の時間攪拌を行い、チタニア/界面活性剤複合粒子を得た。さらに、この粒子を 723 K で 2 時間焼成を行うことにより、鋳型として用いた $C_{16}TAB$ を除去し、チタニア粒子を得た。

まず、得られたチタニア/界面活性剤複合粒子の細孔構造特性および結晶構造を評価するために XRD 測定を行った。333 K に温度を固定し、種々の反応時間で得られた粒子の XRD パターンを図 4 に示す。12 時間反応を行った粒子は、低角領域においてヘキサゴナル構造に起因するピークを観測することができたが、広角領域ではチタニアの結晶構造に起因するピークを観測することはできなかった。一方、24, 48 時間の反応では、壁膜はアナターゼ結晶へと転移し、この時低角領域におけるヘキサゴナル構造の細孔に起因するピークも保持されていた。さらに、72 時間以上になると壁膜はアナターゼとルチルの混合物へと変化するが、ルチル結晶が析出することにより、ヘキサゴナル構造の細孔に起因するピークは消失していた。以上の結果により、333℃で 24~48 時間の反応により調製した試料では、低角 XRD パターン

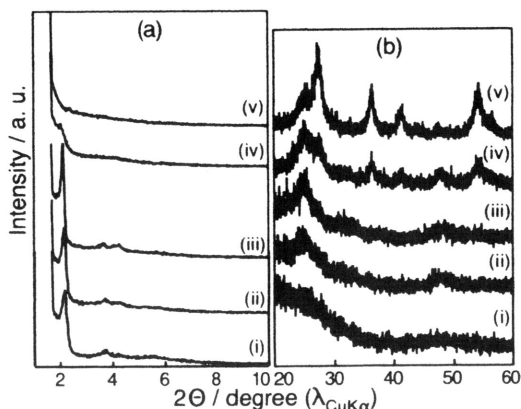


図4 Effect of reaction time on the mesopore structure and crystallinity of titania prepared at 333 K. Reaction time : (i) 12, (ii) 24, (iii) 48, (iv) 72, (v) 120 h.

においてヘキサゴナル構造に起因するピークを、広角XRDパターンにおいてアナターゼ構造に起因するピークをそれぞれ観測することができたことから、得られたチタニア粒子は、結晶構造を有する壁膜と規則的な細孔構造を併せ持っていると推測される。

通常、アモルファスの壁膜を有するメソポーラスチタニアを焼成して鑄型である界面活性剤を除去すると、壁膜の結晶化に伴い規則的な細孔構造が失われてしまう。しかし、本研究で得られたチタニア粒子は、723 Kで2時間焼成処理を行った後も、規則性の低下は確認されるものの、ヘキサゴナル構造に起因する回折ピークを観測することができた。これは、焼成前から壁膜がアナターゼ微結晶により構成されているために、熱処理に伴う粒子の構造変化（凝集・合一）が抑制されたためと考えられる。そこで、焼成後のチタニア粒子のTEM観察を行った。得られたTEMイメージおよび電子線回折（ED）パターンを図5に示す。TEMイメージより、得られたチタニア粒子は焼成を行っても規則的なハニカム構造を保持していることが分かった。また、EDパターンにおいては、チタニアのアナターゼ構造（および一部ルチル構造）に起因するDebye環が観察された。さらに、このメソポーラスチタニア粒子は窒素吸脱着等温線から高い比表面積（262 m²/g）を有していることが分かった。この等温線から得られた細孔径分布においても3 nm近傍にシャープなピークが観測され、XRDおよびTEM観察結果とともにメソ

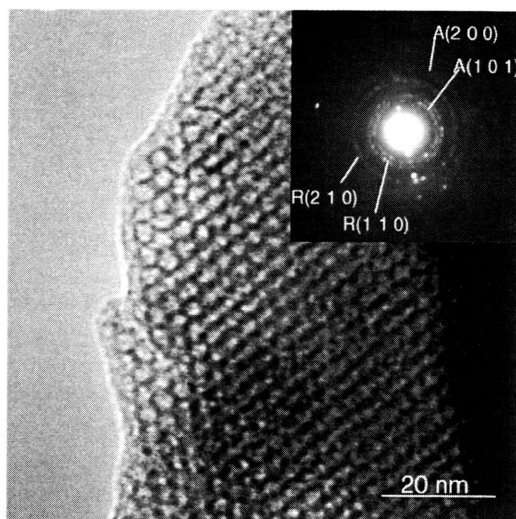


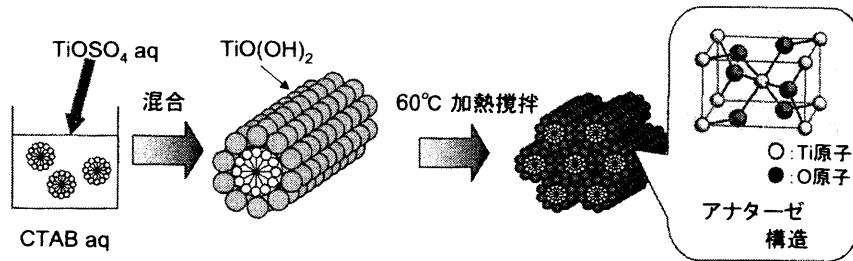
図5 TEM image and ED pattern of titania particles prepared by stirring at 333 K for 24 hours followed by calcination at 723 K for 2 hours. A and R represent ED pattern of anatase- and rutile-type titania, respectively.

孔の存在を支持する結果となった。以上の結果から、得られた粒子は、アナターゼ構造の結晶性壁膜を有するメソポーラスチタニアであると考えられる。

4.3 結晶性メソポーラスチタニアの形成機構⁴⁵⁾

前節で記載した、アナターゼ構造の壁膜を有するメソポーラスチタニアの形成に及ぼす因子について検討すると共に、結晶性壁膜の形成プロセスについて考察する。まず、チタニア形成の前駆体について検討したところ、水溶性チタニア前駆体のうち、既に記載した酸化硫酸チタン（TiOSO₄）および硫酸チタン（TiSO₄）では、調製温度を60℃とすることにより結晶性メソポーラスチタニアの調製が可能であった。一方、前駆体として四塩化チタン（TiCl₄）を用いた場合には、室温で調製した場合は粒子形成が認められず、一方333 Kでの反応では、白色粒子の形成は見られたものの、規則的細孔構造は形成せず、またこの粒子はルチル型の結晶構造をとっていることが分かった。333 Kにおいて規則的細孔構造が得られなかったのは、ルチル型の結晶成長が過度に進行したために、細孔構造が維持できなかったためと考えられる。

以上をもとに、アナターゼ壁膜を有するメソポー



スキーム1 Formation mechanism of mesoporous titania particles having anatase crystalline wall.

ラスチタニアの形成プロセスはスキーム1のようにまとめられる。TiOSO₄は加水分解・重縮合反応により酸化チタン・n水和物 (TiO₂・nH₂O) を形成することが知られている。TiOSO₄をC₁₆TAB水溶液と混合することで白色沈殿を生成していること、および図1で示したように自己組織体を形成しないC₁TAB, C₆TABなどでは沈殿の形成速度が著しく遅いことから、C₁₆TABが形成する自己組織体の界面は、TiOSO₄から酸化チタン・n水和物への反応を位置選択的に進行させる作用を持つと考えられる。さらに、常温では酸化チタン・n水和物までしか反応は進行しないのに対して、温度上昇とともに界面活性剤親水基である4級アンモニウム塩の触媒作用により、酸化チタンは微細なアナターゼ微結晶として分子集合体界面に析出するようになる。そのため、アナターゼ壁膜を有するメソポーラスチタニアが形成するものと考えられる。ただし、温度を上昇しすぎると、微結晶のサイズが大きくなりすぎたり、またルチル結晶が形成するために規則的細孔構造が崩壊してしまうものと考えられる。すなわち、結晶性メソポーラス材料の調製は、分子集合体表面でのみ微細なアナターゼ微結晶を形成できるような反応条件を選定することにより実現されることが分かった。

これまでの考察から、結晶性メソポーラスチタニアの調製には、分子集合体表面で4級アンモニウムイオンを高密度で配向させることが重要であると考えられる。二つの1親水基1疎水基界面活性剤がスパーサーで連結されたジェミニ型界面活性剤では、親水基間距離を任意に制御できる。そこで、現在ジェミニ型カチオン界面活性剤を用いた結晶性メソポーラスチタニアの調製を行っており、結晶性壁膜の調製を室温でも達成することに成功している⁴⁶⁾。

5. 可視光応答型メソポーラスチタニアの調製⁴⁷⁾

チタニアは、環境汚染物質の分解等に応用される光触媒材料である。しかし、紫外光照射下でのみ光触媒活性を発現するため、生活空間において十分なエネルギーが供給される状況を建設することは非常に困難である。このような背景の中、近年、可視光応答性を付与する試みが盛んに行われている。現在までに、窒素や硫黄原子をチタニア結晶中にドーパさせることで、チタニアが可視光照射下においても光触媒活性を発現することが見出されている⁴⁸⁻⁵¹⁾。

一方、冒頭でも述べたがメソポーラス材料は、規則的な細孔構造および高い比表面積といった有用な特徴を有するのみでなく、鑄型となる界面活性剤および壁膜となる無機酸化物の前駆体に種々の化合物を用いることが可能なことも特徴となっている。メソポーラスチタニアを調製する際に、窒素および硫黄原子を有する化合物を用いれば、可視光応答型メソポーラスチタニアの調製が可能になると推測される。そこで本項では、可視光応答型メソポーラスチタニアの調製について検討を行った。

鑄型となる界面活性剤に窒素原子を有するC₁₆TABを、チタニアの前駆体に硫黄原子を有するTiOSO₄をこれまでと同様に用いた。60 mM C₁₆TAB水溶液に400 mM TiOSO₄水溶液を加え、前節の333 Kとは異なり室温で24時間攪拌を行うことでチタニア-C₁₆TAB複合粒子を得た。その後、C₁₆TABを除去するために種々の温度で6時間焼成処理を行い、チタニア粒子を得た。

まず、焼成前の複合粒子の構造特性について、X線回折 (XRD) 測定を行ったところ、低角領域においてヘキサゴナル構造に帰属されるピークが観測された。Braggの式を用いて算出した面間距離は約

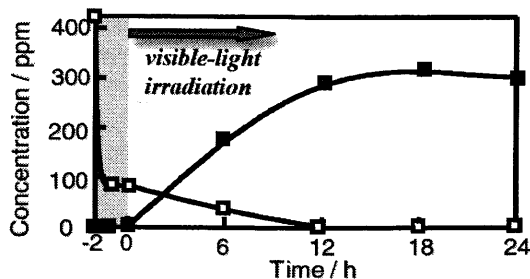


図6 Changes with time in the concentration of 2-propanol and acetone under visible-light irradiation upon mesoporous titania particles. The open and closed squares represent the concentration of 2-propanol and acetone, respectively.

4.2 nmであった。一方、広角領域ではピークが観測されなかったことから、壁膜はアモルファスであると考えられる。次に、723 Kで焼成処理を行った粒子についてもXRD測定を行ったところ、ヘキサゴナル構造に帰属されるピークを観測することはできなかったが、チタニアのアナターゼ構造に帰属されるピークが観測された。これらの結果から、壁膜であるチタニアの結晶化により、細孔構造の規則性が失われていると考えられる。しかし、この粒子の窒素吸脱着測定を行ったところ、円筒状の細孔の存在を示すヒステリシスを示しており、等温線から求めた細孔径分布では、4.5 nm近傍に細孔の存在を示すピークが観測された。この細孔径は、焼成前粒子についてXRDパターンからBraggの式を用いて算出した細孔径とほぼ一致していることから、焼成後の粒子はヘキサゴナル構造などの規則的な細孔構造は保持していないものの、メソ孔を有していることが分かった。

723 Kで焼成したサンプルは、黄色を呈しており、可視光領域に吸収を有していたことから、得られたメソポーラスチタニア粒子の可視光照射下における光触媒活性能について検討を行った。反応基質には気相の2-プロパノールを用いた。その結果を図6に示す。暗所下において既に2-プロパノール濃度が減少しているが、これは、メソポーラスチタニアへの吸着による濃度減少と考えられ、その高い比表面積に起因するものと推測される。その後、440 nm以上の波長の可視光を照射したところ、2-プロパノール濃度の減少およびアセトンの生成を確認することができた。以上の結果より、本研究で得られたチタ

ニア粒子は、可視光照射下においても光触媒活性能を発現するメソポーラスチタニア粒子であることが分かった。

最後に、得られたメソポーラスチタニア粒子の可視光光触媒活性に及ぼす因子について検討を行った。現在までに、チタニア結晶中に窒素、硫黄、炭素原子をドーピングすることにより、可視光に対する光触媒活性が付与されることが報告されている⁴⁸⁻⁵³。本研究においては、壁膜であるチタニアの前駆体に硫黄原子が、鑄型となる界面活性剤(C₁₆TAB)に炭素および窒素原子が含まれている。そこで、得られたメソポーラスチタニア粒子と、界面活性剤無添加で調製したチタニア粒子(チタニア前駆体には同じTiOSO₄を使用)についてX線光電子分光(XPS)測定を行い、各不純物原子のチタニア中へのドーピングについて検討した。その結果、いずれのチタニア粒子においても硫黄原子の存在が確認され、さらにC₁₆TAB添加系では窒素原子の存在が確認された。C₁₆TAB無添加系では光触媒活性は発現しなかったことから、C₁₆TAB由来の窒素原子がチタニア中へドーピングされることにより、可視光照射下における光触媒活性が発現していることが明らかになった。

6. おわりに

メソポーラスチタニアの細孔および結晶構造の制御について、特に界面活性剤の分子構造や会合形態が及ぼす影響に着目して記述してきた。その結果、①界面活性剤の混合による細孔構造・細孔径の制御、②4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤が形成する分子集合体親水基近傍の特異的環境を利用したメソポーラスチタニア壁膜の結晶化、③界面活性剤由来の窒素原子のドーピングによる可視光応答型メソポーラスチタニア光触媒の調製、などの成果が得られた。特に、界面活性剤が形成するナノスケールの分子集合体界面では、カチオン、アニオンなどの電荷が高密度に配列されているため、その表面を「自己組織化された触媒」として利用することにより、通常の溶媒中では得られない構造や機能を有するナノ材料を創製できることから、今後の関連分野の発展を期待したい。また、我々は宇宙航空研究開発機構(JAXA)の応用利用拠点のひとつとして、ナノ骨格を有するチタニアを微小重力下で調製し、新たな機能材料(ナノスケルトン材料)を創製する

ことを目的としたプロジェクトに着手しており、その詳細についても機会があれば紹介したい。

謝 辞

吸着測定に関してサポートいただいた大久保貴広先生（現 岡山大学），ならびに実際に実験を遂行してくれた学生諸氏に感謝の意を表します。また，本研究の遂行にあたり，文部科学省科学研究費特定領域研究（471）「光機能界面」の援助を受けました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 3) G. S. Attard, J. C. Glyde, and C. G. Goltner, *Nature*, **378**, 366 (1995).
- 4) S. A. Davis, S. L. Burkett, N. H. Mendelson, and S. Mann, *Nature*, **385**, 420 (1997).
- 5) Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, and G. D. Stucky, *Science*, **268**, 1324 (1995).
- 6) M. Ogawa and T. Kikuchi, *Adv. Mater.*, **14**, 1077 (1998).
- 7) Y. Zhang, A. Weidenkaff, and A. Reller, *Mater. Lett.*, **54**, 375 (2002).
- 8) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Toth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 9) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 10) A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka, *Science*, **261**, 1299 (1993).
- 11) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
- 12) A. B. Stephen, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 1242 (1995).
- 13) N. Shimura and M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1154 (2005).
- 14) K. Miyazawa and S. Inagaki, *Chem. Commun.*, 2121 (2000).
- 15) A. Fujishima, K. Honda, and S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **72**, 108 (1969).
- 16) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 17) K. Murabayashi, K. Itoh, Y. Ohya, and K. Kamata, *Denki Kagaku*, **57**, 1221 (1991).
- 18) A. L. Pruden and D. F. Ollis, *J. Catal.*, **82**, 404 (1983).
- 19) R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3328 (1987).
- 20) B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- 21) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. H-Baker, E. Muller, P. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
- 22) A. Zaban, S. G. Chen, S. Chappel, and B. A. Gregg, *Chem. Commun.*, 2231 (2000).
- 23) V. F. Stone and R. J. Davis, *Chem. Mater.*, **10**, 1468 (1998).
- 24) M. D. Perez, E. Otal, S. A. Bilmes, G. J. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, and C. Sanchez, *Langmuir*, **20**, 6879 (2004).
- 25) V. Idakiev, T. Tabakova, Z. Y. Yuan, and B. L. Su, *Appl. Catal. A*, **270**, 135 (2004).
- 26) D. M. Antonelli and J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2014 (1995).
- 27) G. J. Soler-Illia, A. Louis, and C. Sanchez, *Chem. Mater.*, **14**, 750 (2002).
- 28) Y. Q. Wang, X. H. Tang, L. X. Yin, W. P. Huang, Y. R. Hachohen, and A. Gedanken, *Adv. Mater.*, **12**, 1183 (2000).
- 29) P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **11**, 2813 (1999).
- 30) P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Nature*, **396**, 152 (1998).
- 31) E. F. Marques, O. Regev, A. Miguel, and B. Lindman, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8353 (1999).
- 32) K. L. Herrington, E. W. Kaler, D. D. Miller, and J. A. N. Zasadzinski, *J. Phys. Chem.*, **92**, 13792 (1988).
- 33) M. T. Yacilla, K. L. Herrington, L. L. Brasher, E. W. Kaler, and J. A. N. Zasadzinski, *J. Phys. Chem.*, **100**, 5874 (1996).
- 34) E. W. Kaler, K. L. Herrington, A. K. Murthy, and J. A. N. Zasadzinski, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6698 (1992).
- 35) L. L. Brasher, K. L. Herrington, and E. W. Kaler, *Langmuir*, **11**, 4256 (1995).
- 36) T. Ohkubo, T. Ogura, H. Sakai, and M. Abe, *J. Coll. Interface. Sci.*, in press.
- 37) J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, London (1985).
- 38) M. P. Kapoor, S. Inagaki, S. Ikeda, K. Kakiuchi, M. Suda, and T. Shimada, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8174 (2005).
- 39) M. P. Kapoor, Q. Yang, and S. Inagaki, *Chem. Mater.*,

- 16, 1209 (2004).
- 40) T. Katou, B. Lee, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, and K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **115**, 2484 (2003).
- 41) S. Haseloh, S. Y. Choi, M. Mamak, N. Coombs, S. Petrov, N. Chopra, and G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, 1460 (2004).
- 42) S. Y. Choi, M. Mamak, N. Coombs, N. Chopra, and G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 335 (2004).
- 43) S. Y. Choi, M. Mamak, S. Speakman, N. Chopra, and G. A. Ozin, *Small*, **1**, 226 (2005).
- 44) H. Shibata, T. Ogura, T. Mukai, T. Ohkubo, H. Sakai, and M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16396 (2005).
- 45) H. Shibata, H. Mihara, T. Mukai, T. Ogura, H. Kohno, T. Ohkubo, H. Sakai, and M. Abe, *Chem. Mater.*, **18**, 2256 (2006).
- 46) 三原 尚, 柴田裕史, 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講演要旨集, p.158, (2006).
- 47) H. Shibata, T. Mukai, T. Akita, T. Ohkubo, H. Sakai, and M. Abe, *Chem. Lett.*, **34**, 1696 (2005).
- 48) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
- 49) T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, and S. Sugihara, *Appl. Catal. B*, **42**, 403 (2003).
- 50) T. Sano, N. Negishi, K. Koike, K. Takeuchi, and S. Matsuzawa, *J. Mater. Chem.*, **14**, 380 (2004).
- 51) S. Yang and L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1803 (2004).
- 52) T. Ohkubo, T. Akita, H. Shibata, S. Niwa, K. Nishiyama, H. Sakai, and M. Abe, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **52**, 489 (2005).
- 53) T. Ohno, T. Mitsui, and M. Matsumura, *Chem. Lett.*, **32**, 364 (2003).

Effect of Molecular Structure of Surfactants on the Pore and Crystal Structures of Mesoporous Titania

Hideki Sakai^{*,**}, Hirobumi Shibata^{***}, Toshio Sakai^{**}, and Masahiko Abe^{*,**}

^{*}Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science,

^{**}Institute of Colloid and Interface Science, Tokyo University of Science,

^{***}Faculty of Industrial Science and Technology, Tokyo University of Science

Control of pore- and crystalline structure of mesoporous titania, which is prepared using surfactant molecular assemblies as structure directing agents, is described focusing on the effect of molecular structure and aggregation state of the surfactant. Following three recent topics are mainly introduced; ① Control of pore structure and size of mesoporous titania using molecular assemblies formed at aqueous mixtures of cationic and anionic surfactants as the structure directing agent, ② Preparation of mesoporous titania bearing crystalline wall using molecular assemblies formed by a quarternary ammonium type cationic surfactant as a "self-organized catalyst". ③ Preparation of mesoporous titania photocatalyst responsive to visible light irradiation. It is suggested that highly unique and functional nanoporous titania can be prepared using the interface of molecular assemblies as the "self-organized catalyst".

Keywords: Photocatalyst, Titanium dioxide (titania), Mesoporous materials, Supramolecular template