

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410241

研究課題名(和文)酸化チタン光触媒の表面特性の新展開と高機能油水分離フィルターの開発

研究課題名(英文)TiO<sub>2</sub>-based underwater oleophobic surface for oil-water separation

研究代表者

西本 俊介 (NISHIMOTO, Shunsuke)

岡山大学・環境生命科学研究科・准教授

研究者番号：90435826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化チタン光触媒は高機能油水分離フィルター材料として適した素材であると期待し、酸化チタン表面の水中での撥油性の起源を明らかにするとともに、水中での撥油性のさらなる向上を目的とした。比較的平滑な酸化チタン表面を用いて、紫外線および超音波処理が水中での油の濡れ性に与える影響を調査したところ、水中での油の濡れ性を紫外線照射と超音波照射とによる外部刺激でリバーシブルに変換できることが明らかにされた。

研究成果の概要(英文)：Titanium dioxide photocatalyst is a promising material for oil-water separation filter. This study was conducted for clarifying the origin of its underwater oleophobicity. It was revealed that underwater oleophobicity of titanium dioxide surface can be reversibly changed by ultrasonic irradiation and ultraviolet irradiation.

研究分野：無機材料化学

キーワード：光触媒

## 1. 研究開始当初の背景

効率の良い油水分離技術の開発が求められている。例えば、タンカー事故などによる重油等の海域・河川への流出時では、速やかな油の回収が求められる。また、食品分野や化学分野をはじめとした幅広い分野においても、高効率な油水分離技術のニーズは極めて高い。

大気中で親水性を示し、水中で高い撥油性を示すフィルターを活用すれば、そのフィルターに油・水混合液を流し込むだけで連続的に油と水を分離できることが報告されている<sup>[1]</sup>。この興味深い報告を受け、我々の研究グループは、紫外線照射により、大気中で高い親水性と酸化分解作用を示す酸化チタン光触媒表面<sup>[2,3]</sup>を用いて、油水分離特性の可能性を調査した。その結果、紫外線照射された酸化チタン表面が優れた撥油性を示し、高性能な油水分離フィルターとして機能することを見出した<sup>[4]</sup>。すなわち、フィルターへの油の付着による目詰まりで分離機能が低下しても、紫外線照射により付着油分を酸化分解できるため、簡便に分離機能を再生できることを明らかにした<sup>[4]</sup>。

以上の背景により、酸化チタン光触媒が高機能油水分離フィルター材料として、適した素材であると期待した。環境浄化・保全および資源循環型社会の形成に貢献する実用技術へとステップアップさせるためには、酸化チタン表面の水中での撥油性の起源を明らかにするとともに、水中での撥油性のさらなる向上が必要になると考えられた。

## 2. 研究の目的

### 2. 1<sup>[5]</sup>

紫外線照射により、超親水状態（水接触角 < 5 度）へ誘起された酸化チタン試料に水中で超音波処理を施すと、親水性が低下し、水接触角が 20 ~ 40 度の紫外線照射前の状態へ変換されることが報告されている<sup>[6]</sup>。これまでに、酸化チタン表面の水中での撥油性に対する超音波処理の影響は明らかにされておらず、本研究で調査することにより、酸化チタン表面の水中での撥油性の起源の解明につながる有益な知見が得られるものと期待される。そこで本研究では、比較的平滑な酸化チタン表面を用いて、紫外線および超音波処理が水中での油の濡れ性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

### 2. 2.

上記に加えて、本研究では、酸化チタン光触媒系油水分離フィルターの高機能化を目指して、各種化学処理による多孔質酸化チタン表面の作製、シリル基複合型酸化チタン表面の作製等についても調査を行った。紙面の都合により、項目 2. 1 についてのみ以下に記述する。

## 3. 研究の方法<sup>[5]</sup>

### 3. 1 酸化チタン試料の作製

市販のスライドガラスを基材に用いた。まず、市販の Si 系コーティング液（ピストレーター HNDH-500A、日本曹達株式会社）をディップコートし、電気炉で加熱（500℃, 1 時間）することにより、シリカ薄膜のコーティングが行われた。次に、市販の Ti 系コーティング液（ピストレーター HNDH-510C、日本曹達株式会社）をディップコートし、電気炉で加熱（500℃, 1 時間）することにより、酸化チタン薄膜試料を得た。

得られた試料の結晶相は X 線回折計（XRD）により、試料の表面形態は走査型電子顕微鏡（SEM）等により、それぞれ評価された。

### 3. 2 超音波処理が濡れ性に与える影響

超音波処理が濡れ性に与える影響は下記のように行われた。UV・オゾンクリーナーを用いて超親水化処理された酸化チタン薄膜試料は、純水を満たしたビーカー内に設置され、超音波洗浄器（28 kHz, 100 W）を用いて超音波処理された。所定時間経過後に試料は取り出され、接触角計を用いて、試料の大気中での水接触角、水中での油接触角測定が行われた。なお、本実験ではヘキサデカンが油として用いられた。また、超音波処理で水温の上昇が観測されたため、比較実験として、超音波処理を行わず、25℃および 50℃に設定した水中に保持された試料に対しても同様の接触角測定が行われた。

## 4. 研究成果<sup>[5]</sup>

分析により、比較的平滑な（表面粗さ：約 0.5 nm）アナターゼ型酸化チタン層が表面に形成されていることが分かった。

UV・オゾンクリーナーを用いて処理された試料の大気中の水接触角は約 5 度、水中の油接触角は約 167 度であった。超音波処理を行うことなく、水中で保持（25℃および 50℃）された試料の大気中の水接触角および水中の油接触角は、実験開始から 90 min 以内では大きく変化していなかった。一方、超音波処理を施すと、超音波処理 10 min で両接触角に変化が現れ、大気中の水接触角は増加し、水中の油接触角は減少した。超音波処理 30 min 経過後は、大気中の水接触角は約 30 度、水中の油接触角は約 140 度となった。特にこの時、水中における油滴の付着挙動に大きな変化が観測された。すなわち、超音波処理前では、試料表面に油滴を押し付けても油滴は付着しなかったのに対して、超音波処理を 30 min 施すことによって、油滴が試料表面に容易に付着するようになった。超音波処理 90 min 程度で、両接触角の変化が共に小さくなった。

上記の大気中の水接触角の変化は既報と概ね一致した<sup>[6]</sup>。さらに、超音波処理実験後の試料表面を SEM により観察したところ、超音波処理前と大きな変化は見られなかつ

た。また、UV・オゾンクリーナーを用いた超親水化処理と超音波処理を同一試料に対して、合計6サイクル行ったところ、いずれのサイクル後も同程度の変化が大気中の水接触角と水中の油接触角に共に観測された。以上の結果から、酸化チタン表面が、紫外線照射で示す水中の油の濡れ性は、大気中の超親水化機構と強い相関があることが示唆された。また、水中での油の濡れ性を外部刺激（紫外線照射と超音波照射）でリバーシブルに変換できることが明らかにされた（図1）。

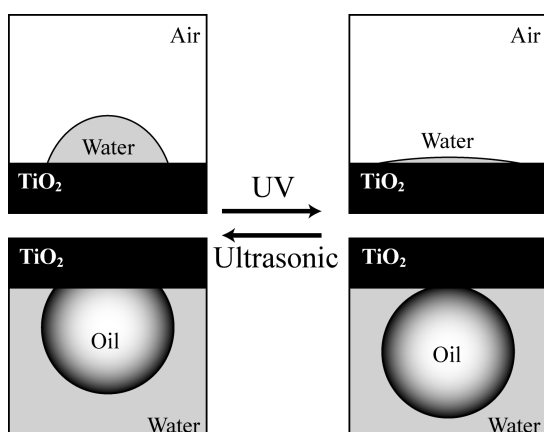


図1 紫外線照射と超音波照射とによる酸化チタン表面の大気中の水接触角および水中の油接触角変化の模式図。

【参考文献】

1. Z. Xue *et al.*, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 4270-4273.
2. R. Wang *et al.*, *Nature*, 1998, 388, 431-432.
3. A. Fujishima *et al.*, *Surf. Sci. Rep.*, 2008, 63, 515-582.
4. Y. Sawai *et al.*, *Langmuir*, 2013, 29, 6784-6789.
5. S. Nishimoto *et al.*, *Chem. Lett.*, 2015, 44, 262-264.
6. N. Sakai *et al.*, *Langmuir*, 1998, 14, 5918-5920.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1件)

S. Nishimoto, Y. Mori, Y. Kameshima, M. Miyake, “Reversible control of underwater oil wettability of a titanium dioxide surface through ultraviolet and ultrasonic irradiation”, *Chem. Lett.*, 2015, 44, 262-264. 査読有 10.1246/cl.140981

[学会発表](計 9件)

藤井直弥、西本俊介、亀島欣一、三宅通博、

「水中において異方的な油の濡れ性を示すTiO<sub>2</sub>表面の作製」, 日本セラミックス協会中四国支部ヤングセラミストミーティング, 2016.12.17, 岡山理科大学(岡山県・岡山市)

劔持誠也、西本俊介、亀島欣一、三宅通博、  
「防汚性を有するシリル基複合型TiO<sub>2</sub>光触媒コーティング表面の作製」, 日本セラミックス協会中四国支部ヤングセラミストミーティング, 2016.12.17, 岡山理科大学(岡山県・岡山市)

藪本大輔、西本俊介、亀島欣一、三宅通博、  
「脂肪酸の構造が酸化チタン光触媒表面の水中における濡れ性に与える影響」, 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 2016.9.7, 広島大学(広島県・東広島市)

S. Nishimoto, M. Ota, Y. Kameshima and M. Miyake, “Oil-water separation by a titanium dioxide filter with self-cleaning property”, *Pacificchem 2015*, 2015/12/16, Hawaii Convention Center (アメリカ・ホノルル市)

S. Nishimoto, M. Ota, E. Fujii, Y. Kameshima, and M. Miyake, “Underwater oil wettability of porous TiO<sub>2</sub> surface prepared on Ti substrate”, *First international symposium on recent progress of energy and environmental photocatalysis*, 2015/9/3, 東京理科大学(千葉県・野田市)

S. Nishimoto, S. Ishibashi, Y. Kameshima and M. Miyake, “Oil-water separation by a porous TiO<sub>2</sub> photocatalyst mesh prepared by hydrothermal-based method”, *12<sup>th</sup> International Conference on Materials Chemistry*, 2015/7/20, ヨーク大学(イギリス・ヨーク市)

澤井雄介、西本俊介、藤井英司、亀島欣一、三宅通博、  
「酸化チタン光触媒表面の水中におけるオレイン酸の濡れ性」, 第53回セラミックス基礎科学討論会, 2015/1/8, 京都テルサ(京都府・京都市)

西本俊介、森裕一、藤井英司、亀島欣一、三宅通博、  
「超音波と紫外光照射による酸化チタン表面の水中での油の濡れ性の制御」, 第21回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 2014/12/12, 東京大学(東京都・目黒区)

西本俊介、太田岬、澤井雄介、亀島欣一、三宅通博、藤井英司、  
「硫酸処理により作製された多孔質酸化チタン表面の水中における油の濡れ性」, 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 2014/9/10, 鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

西本 俊介 (NISHIMOTO, Shunsuke)

岡山大学大学院環境生命科学研究科・准教授  
研究者番号: 90435826

(2)研究分担者

亀島 欣一 (KAMESHIMA, Yoshikazu)  
岡山大学大学院環境生命科学研究科・教授  
研究者番号：50251616

三宅 通博 (MIYAKE, Michihiro)  
岡山大学大学院環境生命科学研究科・特命教授  
研究者番号：30143960  
(平成26年度のみ)