

機関番号：13904

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360298

研究課題名（和文）外部場誘起構造変化を利用した無機-有機ハイブリッドゲル膜の表面高機能化

研究課題名（英文）Surface Functionalization of Inorganic-Organic Hybrid Films by External Field-Induced Structural Changes

研究代表者

松田 厚範 (MATSUDA ATSUNORI)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70295723

研究成果の概要（和文）：

TiO₂系同様に、ZnO、SnO₂およびWO₃ゲル膜に対しても、温水処理が有効な低温結晶化手法であることを確認した。また、ZrO₂およびBaZrO₃ゲル膜が、塩基性の温水に浸漬することによって、低温結晶化することを明らかにした。また、温水処理によって作製したアナターゼナノ微結晶分散薄膜が、色素増感太陽電池の光電極として機能することや、Pd光電着によってオプティカル水素センサとして実用レベルの優れた特性を示すことを実証した。

無機有機ハイブリッドゲル膜は、フェニル基含量が増大するほど、室温インプリント特性が向上し、ビニル基やチタニアの添加によって光硬化性が増大することなどがわかった。また、TiO₂を多量に含むAg/AgCl-RSiO_{3/2}-TiO₂系ハイブリッド膜が、青色光照射と熱処理によって可逆的に光学物性が変化し、ホログラム記録に有望であることがわかった。また、アゾベンゼンを含む無機有機ハイブリッド膜が、紫外・可視光照射による光異性化によって可逆的に吸光度変化を示すことなどを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Hot-water treatment (HWT) was an effective technique of low temperature crystallization for the sol-gel-derived oxides such as TiO₂, ZnO, SnO₂ and WO₃. It was also found that the base-HWT allowed crystallization of chemically stable ZrO₂ and BaZrO₃. Anatase nanocrystal-dispersed films obtained by HWT were successfully applied as photo-electrodes for dye sensitized solar cells. In addition, Pd-photodeposited anatase nanocrystal-dispersed films were useful as an optical hydrogen sensor for the practical application.

Nano-indentation tests were performed for the inorganic-organic hybrids. The films containing phenyl group showed significant plasticity and were promising for the nano-imprinting at room temperature. The addition of vinyl group and titania component induced the UV hardening property of the resultant films. Concerning the photo-sensitive hybrid films, Ag/AgCl-RSiO_{3/2}-TiO₂ and azobenzene-doped RSiO_{3/2} films showed reversible optical changes and can be applied to holographic recording.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2009年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2010年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 材料工学・無機材料・物性

キーワード： 機能性ガラス、ゾルーゲル法、ハイブリッド

1. 研究開始当初の背景

固体表面の高機能化においては、その化学的性質と表面微細組織を制御することが非常に重要である。ゾルーゲル法によるコーティング技術は、固体表面のこれらの特性を制御して高い機能を設計するための優れた方法である。出発物質に、金属-炭素結合を有するアルコキシドを選択することによって、無機成分と有機成分の特徴を兼ね備えた無機有機ハイブリッド膜を基板に形成することができる。得られるコーティング膜の機能は組成成分の性質によって幅広く設計できることから、近年ハイブリッド膜に関する研究は、国内外で非常に精力的に行なわれている。

2. 研究の目的

本研究では、特にゾルーゲル法によって得られる無機有機ハイブリッドゲル膜への選択的な照射と外部場温水処理を利用して光触媒活性・超親水性・高撥水性・光情報記録などの特性を併せ持つ高機能表面/膜の設計と応用に関する研究を行う。

3. 研究の方法

ゾルーゲル法で作製した $\text{RSiO}_{3/2}\text{-TiO}_2$ 系無機有機ハイブリッド透明ゲル膜に、選択的に紫外光照射を行なって Si-C 結合を開裂させ、さらに振動、電場、磁場などの外部場を印加しながら温水処理を行なうことによって照射部分のみに配向性や形態を制御してチタニア微結晶を析出させる。微結晶が選択析出した $\text{RSiO}_{3/2}\text{-TiO}_2$ 系ハイブリッド膜は、有機官能基Rに由来する撥水などの機能とチタニア微結晶由来の光触媒・親水性などの機能を周期的に併せ持つ高機能表面であり、セルフクリーニング、印刷など様々な分野への応用が期待される。さらに、ハイブリッド膜の照射に伴う構造変化に基づいて、マイクロ・ナノパターンニングや光記録材料への応用の可能性について基礎

検討を行う。

4. 研究成果

(1) 液相からの機能性酸化物薄膜の作製とキャラクタリゼーション

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系ゲル膜に対する振動温水処理を様々な条件で行い、チタン酸ナノシート微結晶の生成・成長メカニズムについて検討を行った。その結果、粒状の微結晶が生成し、互いに接着することによってナノシート結晶が成長すること

がわかった。 SnO_2 、 ZnO および WO_3 ゲル膜に対しても、 TiO_2 系同様に温水処理が有効な低温結晶化手法であることを確認した。また、 ZrO_2 および BaZrO_3 ゲル膜が、塩基性の温水に浸漬することによって、低温結晶化することを明らかにした。また、温水処理によって作製したアナターゼナノ微結晶分散薄膜が、色素増感太陽電池の光電極として機能することや、Pd 光電着によってオブティカル水素センサとして実用レベルの優れた特性を示すことを実証した。

(2) ハイブリッド膜の圧子力学-マイクロパターンニングへの適用

ハイブリッドゲル膜の熱処理や紫外光照射に伴う力学物性の変化をナノインデンテーション試験や顕微インデンテーション試験によって詳細に調べた。その結果、光重合性有機官能基を有する $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$ および $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiO}_{3/2}$ ハイブリッドゲル膜は、紫外光照射によって C=C 結合が開裂し、 C-C 架橋構造が形成することによって硬度や弾性率が増大し、その変化は有機鎖の短いビニル基の方がアリル基よりも大きいことがわかった。また、膜の硬度の増大には照射の積算エネルギーが強く関与していることが定量的に示された。また、無機有機ハイブリッドゲル膜はフェニル基含量が増大するほど室温インプリント特性が向上し、チタニアの添加によって光硬化性が増大することなどがわかった。

(3) ゾルーゲル法による光感応性無機有機複合体膜の作製と機能性評価

$\text{Ag/AgX-RSiO}_{3/2}\text{-TiO}_2$ 系ハイブリッド膜および芳香族色素を含む無機有機ハイブリッド膜の光感応性評価を実施した。膜中に存在する塩化物イオンによって TiO_2 を多量に含む $\text{Ag/AgCl-RSiO}_{3/2}\text{-TiO}_2$ 系ハイブリッド膜が、青色照射と熱処理によって可逆的に光学物性が変化することがわかった。また、アゾベンゼンを含む無機有機ハイブリッド膜が、紫外・可視光照射による光異性化によって可逆的に吸光度変化を示すことなどを明らかにした。これらのハイブリッド膜がホログラム記録に有用であることを実証した。また、ポリアニリン-チタニア複合体を合成し、得られた複合体が、

可視光に対する光触媒活性を有することを見出した。

研究成果の位置づけとインパクト

SiO₂-TiO₂系複合酸化物薄膜が温水処理によってアナターゼやチタン酸などのチタニア微結晶が低温で生成することと、さらに温水処理が他の酸化物に対しても有効な低温結晶化技術であることを実証し、親水・撥水表面、あるいは太陽電池やセンサなどの電気化学素子へ応用したことは、学術的にも実用的にも価値が高いものである。

有機官能基を導入した RSiO_{3/2}-TiO₂系無機有機ハイブリッド膜は、紫外光照射で膜中の Si-C 結合が切断されること、さらにハロゲン化銀を含有させることによって、可視光領域に光感応性が発現することは、非常に興味深い現象であり、独自性が高い。また、フォトマスクを介したマイクロ・ナノパターンの形成や、二光束干渉露光によるホログラム形成に成功したことは、インパクトの高い研究成果であると確信する。

ナノインデンテーションによって得られた無機有機ハイブリッドゲル膜の力学物性は、ナノインプリント (NIP) やマイクロエレクトロメカニカルシステム (MEMS) 構築のための重要かつ有用な基本データである。

今後の展望

本プロセスによって得られる無機有機ハイブリッド膜をベースとする親水・撥水表面は、セルフクリーニングコーティングや印刷版として期待できる。また、低温結晶化を行った酸化物薄膜は、防曇、電極、センサなどへの応用が可能である。特に、ハロゲン化銀をドーブした無機有機ハイブリッド膜は、次世代大容量メモリとして期待される書換え可能なホログラム記録材料として有望である。さらに、今後ハイブリッド材料の硬度や粘弾性などの力学物性を制御することによって、NIP や MEMS 分野への展開を行っていく。

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 16 件)

- ① Synthesis and Characterization of Polyaniline Nanofiber/TiO₂ Nanoparticles Hybrid
N. Prastomo, M. M. Ayad, and A. Matsuda
Journal of Ceramic Society of Japan,
掲載決定 査読有
- ② High Surface Area BaZrO₃ Photocatalyst Prepared by Base-Hot-Water Treatment
N. Prastomo, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai,
and A. Matsuda

Journal of the European Ceramic Society,
掲載決定 査読有

- ③ Aspect Ratio Study of Nanocrystallites Formed on Sol-Gel Derived Coatings with External Field Hot-Water Treatment
N. Prastomo, K. Kimata, Y. Daiko, H. Muto, M. Sakai, and A. Matsuda
Journal of Sol-Gel Science and Technology, 56 [3] 345-352 (2010).
- ④ Percolated Interface Conductivity of Sheet-Like Electrolyte Prepared from PAMPS-deposited Core-Shell Particles and Effect of Core Particle Size
H. Sakamoto, Y. Daiko, K. Katagiri, H. Muto, M. Sakai, and A. Matsuda
Journal of Power Sources, 195 [18] 5942-5946 (2010). 査読有
- ⑤ Preparation and Characterization of Pd-Based Optical Hydrogen Sensor Operated at Room Temperature by Using Photodeposition Process
J. Hamagami, R. Araki, H. Oda, M. Sakai and A. Matsuda
Key Engineering Materials, 445, 100-104 (2010). 査読有
- ⑥ AgBr Nanocrystal Dispersed Silsesquioxane-Titania Hybrid Films for Holographic Data Storage
G. Kawamura, S. Sato, H. Muto, M. Sakai, P. B. Lim, K. Watanabe, M. Inoue, A. Matsuda
Materials Letters, 64 [23] 2648-2651 (2010). 査読有
- ⑦ Photoinduced Reduction and Heat-Induced Oxidation of Silver in Transparent RSiO_{3/2} and RSiO_{3/2}-TiO₂ Films
G. Kawamura, S. Sato, T. Kogure, Y. Daiko, H. Muto, M. Sakai, and A. Matsuda
Physical Chemistry Chemical Physics, 12 [25] 6859-6863 (2010). 査読有
- ⑧ Formation and Stabilization of Tetragonal Phase in Sol-Gel Derived ZrO₂ Treated with Base-Hot Water
N. Prastomo, H. Muto, M. Sakai and A. Matsuda
Materials Science and Engineering B, 173 [1-3] 99-104 (2010). 査読有
- ⑨ Sensing of Silver Ions by Nanotubular Polyaniline Film Deposited on Quartz-Crystal in a Microbalance
M. M. Ayad, Niki Prastomo, A. Matsuda, and J. Stejskal
Synthetic Metals, 160 [1-2] 42-46 (2010). 査読有
- ⑩ Synthesis and Characterization of Polyaniline-Camphorsulphonic Acid Nanotube Films
M. M. Ayad, A. Matsuda, and Niki Prastomo
Materials Letters, 64 [3] 379-382 (2010). 査読有
- ⑪ Instrumented Indentation Microscope

Applied to the Elastoplastic Indentation Contact Mechanics of Coating/Substrate Composites

N. Hakiri, A. Matsuda, and M. Sakai
Journal of Materials Research, 24, [6] 1950-1959 (2009). 査読有

⑫ Tunable UV-Responsive Organic-Inorganic Hybrid Capsules

K. Katagiri, K. Komoto, S. Iseya, M. Sakai, A. Matsuda and F. Caruso

Chemistry of Materials, 21 [2] 195-197 (2009). 査読有

⑬ Formation Mechanism of Titania Nanosheet Crystallites on Silica-Titania Gel Films by Vibration Hot-Water Treatment

Niki Prastomo, Y. Daiko, T. Kogure, H. Muto, M. Sakai, and A. Matsuda

Materials Science and Engineering B, 161 [1-3] 170-174 (2009). 査読有

⑭ Electrophoretic Deposition and Photocatalytic Activity of Titanate Nanosheets

T. Kambayashi, Y. Daiko, H. Muto, M. Sakai, and A. Matsuda

Key Engineering Materials, 412, 59-64 (2009). 査読有

⑮ Low Temperature Crystallization of TiO₂ in Layer-by-Layer Assembled Thin Films Formed from Water-Soluble Ti-Complex and Polycations

K. Katagiri, T. Suzuki, H. Muto, M. Sakai, and A. Matsuda

Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 321[1-3]233-237 (2008). 査読有

⑯ Characterization of Ramiform Precipitates Formed on SiO₂-TiO₂ Gel Coatings by Electric Field Hot Water Treatment

A. Matsuda, K. Kobayashi, T. Kogure, M. Sakai, K. Tadanaga, T. Minami and M. Tatsumisago

Journal of Non-Crystalline Solids, 354 [12-13] 1263-1266 (2008). 査読有

[学会発表] (計 50 件)

① 超親水および超撥水表面の基礎・開発動向・応用展開(依頼講演)

松田厚範

R & D 支援センターセミナー配布資料、pp. 1-147 (2011. 2. 28) .

② 機能性材料の作製と光・エネルギー分野への応用 (依頼講演)

松田厚範

電気四学会関西支部「准員および学生員のための講演会」、配布資料 pp. 1-81 (2010. 12. 17).

③ ゼルゲル法によるガラス・セラミックス・無機有機複合体 (依頼講義)

松田厚範

ニューガラスフォーラム大学院、応用課程テキスト、pp. 9-1~9-23(2010. 10. 22).

④ Sol-Gel-Derived Hybrids for Photonics and Ionics (Invited lecture)

松田厚範

2nd Japan-Korea joint Forum on Sol-Gel Science and Technology, Abstracts, II, p.1.Sakai, Japan (2010.6.27-28).

⑤ ゼルゲル法と交互積層法による有機/無機ハイブリッドの設計・合成・応用 (依頼講演)

松田厚範

09-3 ポリマーフロンティア 21 講演要旨集「有機/無機ハイブリッド材料」、pp. 15-22 (2009. 9. 4) .

⑥ 有機・無機ハイブリッド:コンセプト、作製方法、研究動向 (招待講演)

松田厚範

第 56 回応用物理学関係連合講演会予稿集、Ip-A-2/II, p.921 (2009.3.30-4.2).

⑦ (1) Sol-Gel Fundamentals, (2) Sol-Gel Nanocrystalline Coatings, (3) Sol-Gel Hybrids and Micropatterning, (4) Electrophoretic Deposition and Layer by Layer Assembly (Invited Lecture)

松田厚範

Short Course on Sol-Gel Science & Technology: Coatings in Nanocentury Organized by Nanomaterials Initiative Group of Universiti Sains Malaysia (USM), Lecture Notes, pp.1-54, Nibong, Malaysia (2009.2.10-11).

⑧ 交互積層法による燃料電池電解質膜およびナノ多層薄膜センサの構築 (依頼講演)

松田厚範

日本表面科学会第 59 回表面科学研究会、「膜でエネルギー環境問題を解決する-高機能膜の創造とその利用-」資料集、pp. 36-62 (2008. 12. 19).

⑨ 超撥水・超親水化のメカニズムと応用展開 (依頼講演)

松田厚範

技術情報センター講習会テキスト、pp. 1-61 (2008. 7. 9).

⑩ External Field-Responsive Organic-Inorganic Hybrid Capsules Fabricated via Layer-by-Layer Assembly (Invited talk),

松田厚範・片桐清文・河本邦仁

Moscow International Symposium on Magnetism (MISM) 2008, Abstract Book, 22RP-E-4, p.231, Moscow, Russian Federation (2008.6.20-25).

⑪ チタニア含有ゲル膜と温水との界面反応制御による機能設計 (依頼講演)

松田厚範

日本ゼルゲル学会第 5 回セミナー「ゼルゲル法による界面制御と応用技術」予稿集、pp. 17-43 (2008. 6. 6).

以上の依頼・招待講演を含め、関連の学会発表を合計 50 件行っている

〔図書〕(計5件)

- ① 無機-有機ハイブリッド中での銀光析出・熱解離とホログラム材料への応用
河村剛・松田厚範
「セラミックデータブック 2010/11年版」, 38, No.92, 99.181-184 (2010).
工業製品技術協会
- ② ゼル-ゲルマイクロ・ナノパターニング
松田厚範
「ゼル-ゲル法技術の最新動向」, pp.153-166 (2010).
シーエムシー
- ③ Micropatterning and Indentation Contact Rheology of Sol-Gel Derived Hybrid Coatings
A. Matsuda and M. Sakai
“Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices”
Chapter 4, Volume 2, pp.85-115 (2009).
American Scientific Publishers,
- ④ ゼル-ゲル法によるガラスのハイブリッド化技術
松田厚範
「ガラスの加工技術と製品応用」
11章 第1節 pp.487-511 (2009).
情報機構
- ⑤ 無機-有機ハイブリッド ナノレベル積層
松田厚範
「セラミックデータブック 2008年版」, 36, No.90, pp.144-148 (2008).
工業製品技術協会

〔産業財産権〕

- 出願状況(計4件)
- ①名称:多孔質酸化チタン、水素検知体およびそれらの製造方法ならびに水素センサおよび光電変換素子
発明者:濱上寿一・松田厚範・河村剛・小田浩之
権利者:豊橋技術科学大学
種類:特許
番号:特願 2010-246895
出願年月日:平成 22年(2010) 11月 2日
国内外の別:国内
- ②名称:書換可能ホログラム記録媒体及びその製造方法
発明者:河村剛・鶴見裕貴・逆井基次・林攀梅・井上光輝・松田厚範・池田順一・新井亮
権利者:豊橋技術科学大学
種類:特許
番号:特願 2009-270037
出願年月日:平成 21年(2009) 11月 27日
- ③名称:光感応性組成物
発明者:松田厚範・佐藤静・大幸裕介・武藤浩行・逆井基次・池田順一・新井亮

権利者:豊橋技術科学大学
種類:特許
番号:特願 2009-56250 (国内優先権主張出願)
出願年月日:平成 21年(2009) 3月 10日

④名称:光感応性組成物
発明者:松田厚範・佐藤静・大幸裕介・武藤浩行・逆井基次・池田順一・新井亮
権利者:豊橋技術科学大学
種類:特許
番号:特願 2008-236700
出願年月日:平成 20年(2008) 9月 16日
国内外の別:国内

○取得状況(計0件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://material.tutms.tut.ac.jp/STAFF/MATSUDA/index.html>

<http://www3.to/sakai-matsuda>

6. 研究組織

- (1)研究代表者
松田 厚範 (MATSUDA ATSUNORI)
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 70295723
- (2)研究分担者
武藤 浩行 (MUTO HIROYUKI)
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 20293756
- 小暮 敏博 (KOGURE TOSHIHIRO)
東京大学・大学院理学系研究科
准教授
研究者番号: 50282728
- 打越 哲郎 (UCHIKOSHI TETSUO)
物質・材料機構・微粒子グループ
主幹研究員
研究者番号: 90354216
- 片桐 清文 (KATAGIRI KIYOFUMI)
名古屋大学・大学院工学研究科
助教
研究者番号: 30432248
- 逆井 基次 (SAKAI MOTOTSUGU)
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科
教授(現名誉教授)
研究者番号: 50124730 (H20-H21)
- 河村 剛 (KAWAMURA GO)
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科
助教
研究者番号: 10548192 (H21-H22)

(3)連携研究者 なし