

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月1日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360317

研究課題名（和文）セラミックス表面の親水性に及ぼす固体階層構造と表面水膜の影響の解明

研究課題名（英文）Investigation of the effects of surface water film and hierarchical solid texture on the hydrophilicity of ceramics surface

研究代表者

中島 章 (NAKAJIMA AKIRA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00302795

研究成果の概要（和文）：

各種酸化チタンとプローブ顕微鏡システムを用いて、紫外線照射により酸化チタンに生じる高度な親水性表面での水分子の吸着状態や、材料の形態、組織等が親水性に与える影響を検討した。ルチルセラミックスを用いた検討から、紫外線照射での親水化の初期は吸着有機物の酸化分解が、高度な親水化には水分子の光吸着が、それぞれ親水化に関与していることが明らかになった。また粒界の影響は少なく、表面に形成される水膜の厚さは概ね2-3 nm程度であることが示唆された。さらにブルッカイトにヘテロポリ酸を組み合わせた系が光誘起親水性とその暗所維持性が優れることを見出し、親水点が表面に点在した構造の効果であることが考えられた。

研究成果の概要（英文）：

Effects of surface water film and hierarchical solid texture on the highly hydrophilic surface was investigated using various TiO_2 samples and probe microscopy. When UV was irradiated onto the surface of polycrystalline rutile ceramics, the friction force first increased and then decreased. Once the water contact angle of the rutile surface reached the lower limit, the friction force increased gradually. Increased friction force was attributable to decomposition of the surface organic contaminant and subsequent friction force decrease and gradual increase are attributed to water adsorption. From the force curve measurement, the thickness of water layer was estimated as 2-3 nm separation. Moreover, an excellent photoinduced hydrophilicizing rate and the sustainability of hydrophilicity were obtained from the brookite-heteropolyacid hybrid films. The mechanism of these properties was discussed from the viewpoint of hydrophilic points in the solid surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2010年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2011年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

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：表面・酸化チタン・親水性・光触媒

1. 研究開始当初の背景

酸化チタンはバンドギャップに相当する

380nm 以下の波長の紫外光が照射されると、電子励起により内部に電子とホールが生成し、それらの一部が表面の気体分子の吸着などにより生じるバンドの曲がりによって再結合することなく酸化チタン表面に移行する。この電子とホールは表面の水や酸素と反応して H_2O_2 、 $\cdot\text{HO}_2$ などの各種ラジカルを生成し、これらのラジカルにより、ほとんど全ての有機物が炭酸ガスと水にまで完全分解される。同時に表面が親水化していき、最終的には超親水性になる。この現象は光誘起超親水性と呼ばれ、この性質の発見により固体表面に対して従来よりも高耐久な防水滴、防曇、セルフクリーニング性等の付与が可能になった。この性質は、防水滴機能を持つ自動車ドアミラー、セルフクリーニング機能を持つ板ガラスにすでに実用化されている。この光誘起超親水性の発現機構については、酸化チタン表面に付着した有機系のガスや汚れが光照射により分解されるためであるという説と、光が表面に何らかの構造変化を誘起し、そこに水が解離吸着するためであるという説がある。

2. 研究の目的

従来の研究から酸化チタンが示す親水性には水分子の固体表面への吸着が関与していることは明らかである。しかしながらその親水化過程での固体表面の寄与や、形成される水膜の厚さなどについてはほとんど明らかになっていない。これらのことは、各種酸化チタン固体表面に好適に親水性を付与するための基礎的な知見となる。本研究では上記の背景を踏まえ、主に酸化チタンを試料に用い、親水化の機構とそれに及ぼす構造や組成の影響を明らかにすることを目的として検討を行った。濡れ性に及ぼす固体材料表面の効果を調査するため、必要に応じ、酸化チタン以外の材料についても評価した。

3. 研究の方法

酸化チタンの研究はこれまでアナターゼ多結晶薄膜での検討主体であった。しかしながらアナターゼでは粒径が小さく各粒子での変化を詳細に観察できない上、粒界の効果を見積もるのが難しい。また薄膜では基板からの応力により歪んでいる可能性があり、力学的な歪みは光触媒活性に影響を与えることが知られている。そこで、本研究では粒径を制御したルチル多結晶を用いることによって、表面の各粒子での紫外線照射による変化を FFM を用いて評価し、光誘起親水性の発現過程のより詳細な調査と、表面吸着水の検討を行った。また、アナターゼに代わりブルッカイトを用いて薄膜を作製し、これにヘテロポリ酸を組み合わせた系の光誘起親水化について調査した。さらに平滑なシリ

コン基板に撥水系シランを平滑にコーティングし、これに光リソグラフィ法や超微小液滴を用いることにより、親水点水滴の移動に及ぼす効果について調べた。

4. 研究成果

(1) ルチル焼結体を用いた検討

ルチル粉末 (HT0514、東邦チタニウム(株)) を一軸加圧成形し、 1100°C 、2 時間で常圧焼結して緻密な焼結体を作製した。得られた焼結体に対し、鏡面研磨、洗浄、熱エッチングを行い、測定試料とした。紫外光照射に伴うルチル多結晶表面の摩擦力変化を FFM にて各種の雰囲気下 (大気、ドライ窒素、ドライエア中) で評価した。また、同条件での紫外光照射による接触角の変化を測定した。さらに紫外線照射に伴う凝着力の変化を AFM のフォースカーブを用いて評価した。

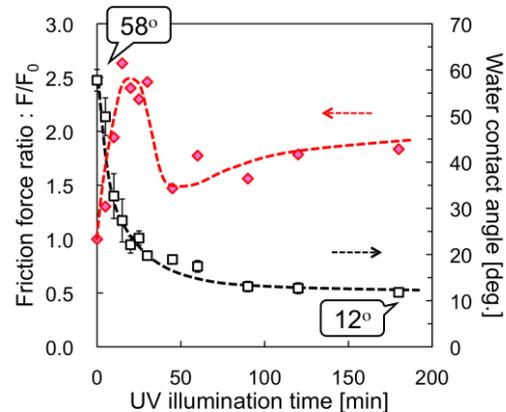


図 1. ルチル多結晶表面の大気中での紫外線照射時間に対する接触角、平均摩擦力の变化

図 1 にルチル多結晶表面の大気中での紫外線照射時間に対する接触角と平均摩擦力の変化の関係を示す。摩擦力は約 70 の粒子について評価し、それぞれの結晶面を後方電子散乱回折 (EBSD) を用いて調査し、結晶方位に偏りのない情報であることを確認した。紫外光照射開始から 30 分程度まで表面摩擦力の増加が見られ、その後減少に転じた。さらに、ルチル表面の水接触角が低下して飽和値に達したあたりから摩擦力が微増していく様子が確認された。

各粒子毎の表面エネルギー変化が摩擦力の変化と比例する仮定を置いて接触角をシミュレーションしたところ、実測値とよく一致したことから、光照射初期の摩擦力の増加は光触媒分解と対応付けられることが判った。さらに雰囲気を制御した FFM の測定から、表面摩擦力の増減は、酸化チタン表面で起こる酸化分解と、大気中からの水分子の吸着によって引き起こされることを確認し、濡れ性全体に及ぼす粒界の影響は小さいこと

が明らかになった。

ドライエラ中で紫外線を照射して清浄化したルチル表面に対し、紫外線照射を止めて水蒸気を導入したところ摩擦力が一旦減少し、その状態から紫外線を照射したところ、摩擦力が増加すること確認された。これらのことから、高度に親水化した酸化チタン表面では、紫外線照射により水膜が形成されることが示唆された。図2にルチル単結晶(100)に大気中で紫外線を照射したときのフォースカーブの変化を示す。紫外線照射前に観察されていた引力が、表面有機物の分解によって減少し、さらに紫外線を照射して高度に親水化したルチル表面では、近距離で反発力が観察された。反発力の働く距離から高度に親水化した酸化チタン表面で生成する水膜は約2-3 nmの厚さであることが考えられた。

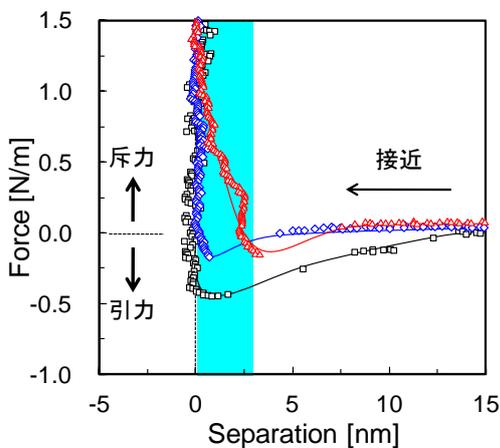


図2. ルチル単結晶(100)面に $10\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した際のフォースカーブの変化。

(2) ブルッカイト/ヘテロポリ酸複合薄膜を用いた検討

ブルッカイトの薄膜を用いて光誘起親水性とその後の親水性の暗所維持性との関係について、構造面と組成面から調査した。ブルッカイト薄膜は交互積層法により作製し、最表面にはタンゲステン系のヘテロポリ酸 ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$; PW_{12}) を配置した。表面での W と Ti の原子比は約 5 atom% であり、算術平均表面粗さ (R_a) は約 9 nm であった。300°C で熱処理を行うことにより PW_{12} の安定性が向上し、水に溶解しにくくなった。 PW_{12} を最上層に配置した薄膜(TTP)は、配置しない薄膜(TT)に比べ、紫外線照射下での気相中の2-プロパノールの分解活性が向上し、その程度は PW_{12} を配置する位置により違いがみられたことから、ブルッカイトの励起電子に対する PW_{12} のスカベンジャー効果が寄与していることが判った。また TTP 薄膜は、TT 薄膜に比べ、紫外線照射下での親水化速度が向上し(図3)、併せて親水化後の状態の暗所での維持性にも優れていた(図4)。高い親水化速度は分

解活性の向上によるものと考えられた。TTP 薄膜は紫外線照射後に、①ケルビン力顕微鏡により得られる表面電位が低いこと、②還元された PW_{12} の比率が上昇していることが XPS で確認されること、③相対湿度 10% の窒素雰囲気では同じ湿度のエアータンクより暗所維持性が優れること等から、ブルッカイトからの電子を蓄えて還元状態になっている PW_{12} が存在していることが示唆され、そこに水が吸着しているために暗所維持性が得られることが考えられた。 PW_{12} の大きさから考えて約 1 nm 程度の親水点が表面に点在している構造となっていることが予想され、このような構造が酸化物の親水性維持に対して効果的であることが示された。

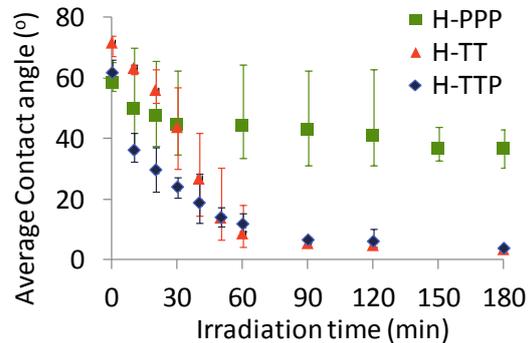


図3. ブルッカイト/ヘテロポリ酸複合薄膜の紫外線照射下での接触角変化。TTP, TT 膜の親水化が速く、 PW_{12} だけの膜(PPP)は親水化しない。

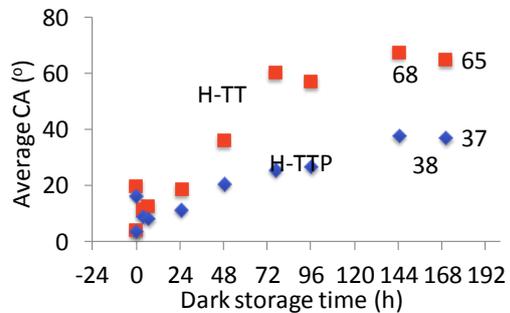


図4. 親水化後の暗所保持に対する接触角の変化。TTP 薄膜は疎水化が遅い。

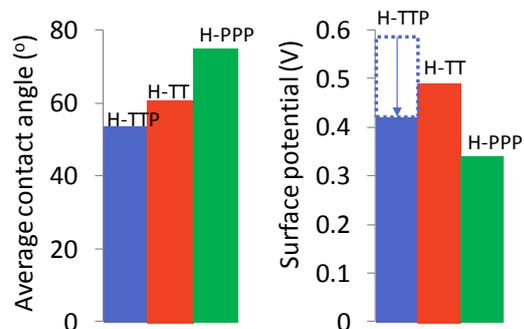


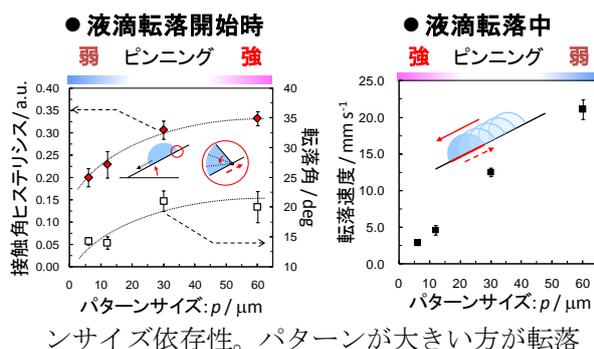
図 5.暗所保持時の接触角と表面電位。通常両者は逆相関するが、TTP 薄膜は極端に電位が低い。

(3) 撥水性平滑シランを用いた検討

2 種類のシランカップリング剤、1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrimethoxysilane (FAS17) と trifluoropropyltrimethoxysilane (FAS3)を用いて分子レベルの平滑性を有したコーティングを Si 基板上に作製し、三重線張力（固体—液体—気体界面に生じる力）を不揮発性のイオン液体を用いてマイクロリットルオーダー、及びサブナノリットルオーダーにおいて接触角法で測定した。作製した FAS17 表面は高い撥水性（接触角=107°）を示し、FAS3 表面は撥水性が低かった（接触角=79°）。各領域における三重線張力の測定結果から、液滴体積に由来する静水圧が接触角値に影響を与えていることが明らかとなった。また、三重線張力の向きが FAS3 表面では正の値（液滴中心部から外向き）で FAS17 表面では負の値（液滴中心部から内向き）に生じることを実験結果から確認した。さらに、各表面における蒸発挙動の観察から、三重線張力が微小水滴（0.8 nL）の形状変化に寄与することが明らかとなった。

さらに撥水性シランカップリング剤である octadecyltrimethoxysilane (ODS)を用いて分子レベルの平滑性を有した撥水性表面を Si 基板上に作製し、光リソグラフィ法によって親水性領域を六方状に配置したパターンコーティングを、パターンサイズを相似的に変化させて 4 種類作製した。この際、親水領域が全体に占める割合は一定（= 10%）となるように設計した。作製した各試料は分子レベルの平滑性を維持（ $R_a = 0.3-0.7$ nm）しており、水接触角値（3 μ L）も 85° -87° でほぼ一定であった。これらの表面上で水滴（30 μ L）の転落角（液滴が転落を開始する際の試料の傾斜角度）、及び転落速度（試料傾斜角は 35° で一定）を測定した。転落角の測定結果から、パターンサイズが大きいほど転落角が大きくなることを確認され、パターンサイズが大きいほど液滴の移動開始時のピンニングが

図 6. 転落角（左）と転落速度（右）のパター



ンサイズ依存性。パターンが大きい方が転落

角が高く転落しづらいが、転落を始めると速度速い。

大きいことが明らかとなった。一方、転落速度の測定から、パターンサイズが大きいほど転落速度が速くなり、パターンサイズが小さいほど液滴の移動時のピンニングが大きいことが確認された。これらの実験結果は物理モデルによる解析と流動シミュレーションによる解析結果から裏付けられ、液滴転落開始時と転落時において、親水点により生じるピンニングの影響が異なることが明らかとなった(図 6)。

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 12 件）

①“Wettability Conversion and Surface Friction Force Variation of Polycrystalline Rutile Ceramics under UV Illumination” K. Okudaira, T. Kato, T. Isobe, S. Matsushita, T. Kogure, A. Nakajima, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 222, 64-69 (2011). [査読有]

②“Sliding of Water Droplets on Hydrophobic Surfaces with Various Hydrophilic Region Sizes” T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, *Langmuir*, 27[11], 7307-7313 (2011). [査読有]

③“Photocatalytic Activity and Its Stacking Order Dependence of Transparent 12 Tungsto(VI) Phosphoric Acid-Brookite Hybrid Films” K. Pruethiarenun, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, *Appl. Catal. A Gen.* 399[1-2], 22-27 (2011). [査読有]

④“Processing and Photocatalytic Properties of Cu-grafted TiO₂ Powder from Acid Treated BaTiO₃” L. Liu, T. Isobe, H. Lin, K. Okada, A. Nakajima, *Mater. Res. Bull.*, 46, 175-184 (2011). [査読有]

⑤“Preparation and Photocatalytic Activity of [PW_xMo_{12-x}O₄₀]³⁻/TiO₂ Hybrid Film Composites”, A. Nakajima, T. Koike, S. Yanagida, T. Isobe, Y. Kameshima, K. Okada, *Appl. Catal. A. Gen.*, 385[1-2], 130-135 (2010). [査読有]

⑥“Preparation and Photocatalytic Activity of TiO₂ Powders from Titanium Citrate Complex using Two-Step Hydrothermal Treatments”, K. Yasui, T. Isobe, A. Nakajima, *Mater. Lett.*, 64, 2036-2039 (2010). [査読有]

⑦中島章、西村正輝、酒井宗寿：「酸化チタンの光誘起親水性による流動抵抗の低減」光触媒、32、20-23 (2010)．[査読無]

⑧“Negative Line Tension for an Ionic Liquid on a Hydrophobic Fluoroalkylsilane Coating”, T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe, A. Nakajima, *Chem. Lett.*, 38[11], 1092-1093 (2009). [査読有]

⑨“Droplet Size Dependence of Line Tension for an Ionic Liquid on a Smooth Silane Coating”, T. Furuta, A. Nakajima, M. Sakai, T. Isobe, Y. Kameshima, K. Okada, *Chem. Lett.*, 38[6], 580-581 (2009). [査読有]

⑩“Evaporation and Sliding of Water Droplets on Fluoroalkylsilane Coatings with Nanoscale Roughness”, T. Furuta, A. Nakajima, M. Sakai, T. Isobe, Y. Kameshima, K. Okada, *Langmuir* 25[10], 5417-5420 (2009). [査読有]

⑪中島章：「“超”濡れ性の設計」無機マテリアル学会誌、16、407-413 (2009)．[査読有]

⑫中島章、有光直樹：「アナターゼ多結晶薄膜の光誘起表面摩擦力変化」光触媒、29、88-91 (2009)．[査読無]

[学会発表] (計 13 件)

①K. Pruethiarenun, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima：「Preparation and Photocatalytic activity of Transparent 12 Tungsto(VI) Phosphoric Acid-Brookite Hybrid Films」セラミックス基礎科学討論会第 50 回記念大会、国際ファッションセンター、2012、1、12.

②中島章：「酸化チタン微粒子の表面特性制御と光触媒特性」第 3 回粉体接合プロセス研究会、大阪大学、11 月 14 日 (2011)

③奥平賢治、磯部敏宏、松下祥子、中島章、加藤智也、小暮俊博：「ルチル多結晶表面の光誘起親水化と摩擦力変化」日本セラミックス協会 2011 年年会、静岡大学、2011、3、16.

④A. Nakajima “Reduction of Friction Drag on the Surface coated with Photocatalyst under UV illumination”, 4th China-Japan Symposium on Advanced Photocatalytic Materials, Proceedings pp13, NIMS, Jan. 17-19 (2011) Tsukuba, Japan.

⑤A. Nakajima, "Wettability and Evaporation of Nanoliter-Scale Droplets on Hydrophobic Silane Coatings" S11-026, 3rd International Congress on Ceramics, Nov. 15-18 (2010) Osaka, Japan

⑥M. Sakai, M. Nishimura, T. Furuta, A. Nakajima, A. Fujishima, "Reduction of Friction Drag on the Solid Surface with Various Wettability" S11-023, 3rd International Congress on Ceramics, Nov. 15-18 (2010) Osaka, Japan.

⑦K. Okudaira, N. Arimitsu, T. Isobe, A. Nakajima, "Photoinduced Surface Friction Force Change of Polycrystalline Rutile Ceramics under UV irradiation" S11-024, 3rd International Congress on Ceramics, Nov. 15-18 (2010) Osaka, Japan.

⑧S. Uchiyama, T. Isobe, A. Nakajima, "Preparation and Property of TiO₂ Sphere Particles with Narrow Poresize Distribution by Organic Templated Method " S11-P004, 3rd International Congress on Ceramics, Nov. 15-18 (2010) Osaka, Japan.

⑨西村正輝、酒井宗寿、中島章：「酸化チタンの光誘起親水性による流動抵抗低減効果」2010 年度色材研究発表会予稿集、タワーホール船堀、2010、11、4.

⑩中島章：「“超”濡れ性の設計」精密工学会切削加工専門委員会講演会、中央大学、9 月 22 日 (2010)

⑪中島章：「酸化チタンの光誘起親水性による流動抵抗の低減」第 10 回光触媒研究討論会、東京大学、7 月 14 日 (2010)

⑫中島章、古田勤、酒井宗寿、磯部敏宏、亀島欣一、岡田清：「撥水性シランコーティング上での水滴の蒸発」第 48 回セラミックス基礎科学討論会、沖縄コンベンションセンター、2010、1、12.

⑬A. Nakajima, N. Arimitsu, T. Isobe, Y. Kameshima, K. Okada, T. Watanabe, "Photoinduced Surface Friction Force Variation of Polycrystalline Anatase Thin Films under Diferent UV Intensity and Atmosphere" 16pP068, pp102 in Abstract, The 3rd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC3), Yokohama, Japan June16 – June18 (2009)

[図書] (計 2 件)

①中島章 (分担執筆)：「セラミック機能化ハンドブック」第 6 章第 5 節 “撥水材料・親水材料”、NTS、502-508、(2011)

②中島章 (分担執筆)：「実用材料の表面機能化設計テクノロジー」第 1 章 撥水表面の設計とその機能、産業技術サービスセンター、

81-89 (2010)

〔その他〕 ホームページ等

<http://www.rmat.ceram.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島 章 (NAKAJIMA AKIRA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：00302795

(2) 研究分担者

磯部 敏宏 (ISOBE TOSHIHIRO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：20518287

(3) 連携研究者

()

研究者番号：