

## 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25年 6月 5日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560134

研究課題名（和文）ナノ・マイクロ・ダブル掘起しテクスチャによる高機能光触媒膜の開発

研究課題名（英文）Development of high-functional photocatalytic film using nano/micro double ploughing texture

研究代表者

清水 淳 (SHIMIZU Jun)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：40292479

研究成果の概要（和文）：微小掘起しによる表面テクスチャを用いた高強度・高機能酸化チタン膜を開発した。それは、陽極酸化加工前に押し込み方向に数 $\mu\text{m}$ の振動を与えつつ鋭利な三角錐ダイヤモンド工具により純チタン膜を引っかくことにより製造された。研究の結果、微小テクスチャを伴う酸化チタン膜は、鏡面加工品に比べ光触媒反応の活性化に有効とされる実表面積を増大させることや、光触媒機能の一つである親水性を改善させることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：In the present study, mechanically stronger and higher functional photocatalytic film was developed with a help of surface micro-ploughing texture. In its fabrication, a pure titanium plate was scratched by a sharply pointed triangular diamond tip vibrated in the scratching depth direction at several  $\mu\text{m}$  in amplitude prior to the anodic-oxidation. As a result, it was found that the microtextured titanium dioxide film had a larger real surface area, which is advantageous to activate the photocatalytic reaction. And it was also clarified that the wettability, which is one of the photocatalytic functions, of the microtextured titanium dioxide film was superior to that of the mirror finished one.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：マイクロトライボロジー

科研費の分科・細目：設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：掘起し，引っかき，光触媒，酸化チタン，陽極酸化，振動

## 1. 研究開始当初の背景

酸化チタンは、紫外光を照射することにより光触媒反応を生じる。光触媒反応のうちの酸化還元（分解）反応は、大気中において酸化チタン膜表面に紫外光を照射することで生じる電子やホールによって、表面近傍に存在する酸素が活性化され、その活性酸素によ

って酸化チタン膜表面に付いた物質が強力に酸化されると考えられている。これにより、有機物などが分解できるため、有機塩素化合物や外因性内分泌攪乱物質の分解、大気の浄化、抗菌、抗カビ、空気清浄、防汚などが提案され、展開されようとしている。

超親水化反応は、メカニズム未解明である

が、酸化チタン膜表面への滴下水滴や水中で紫外光照射することにより、完全な親水性を示すものである。それによる、セルフクリーニングや防曇、冷却などを利用した製品へ展開されようとしている。しかしながら、酸化チタンのこれらの機能の効率は、従来の工業触媒反応に比べると低いものであり、また、機能発現が紫外光照射時に限られる。そのため、長い間製品化されず、現在でも製品としての応用拡大の大きな障害になっている。現在、それを解消すべく、日本先行で可視光応答性(材料分野)や微粒子化が研究されているが、決定的解決策は見出されていない。

光触媒反応活性化のための微粒子化(表面積増大はこれに含まれる)の試みは、数十 nm 径の酸化チタン粒子を利用して試みられているものの、粒子同士の結合には、樹脂を代表とするバインダを用いる必要がある。それにより、強度低下、酸化チタンが存在しない部分や気孔の発生は避けられず、膜内部に有機物の侵入を許したり、バインダ部分で光触媒機能が発現しなかったりすることにより、機能向上が望めないなどの障害を生じる。バインダレスで微粒子皮膜を作る方法も開発されているが、膜強度は極めて低い。溶射では高温ゆえ機能の弱いルチル構造になる。

酸化チタン膜の光触媒機能の格段の向上が成し遂げられれば、製品としての応用範囲も拡大される。光触媒技術は、大気汚染物質除去や水質浄化などといった環境問題解決に貢献可能な物質であり、太陽光という自然エネルギーを利用した極めて安全かつクリーン、環境負荷ゼロどころか、環境負荷を取り除く、極めて有用な技術であり、世界中で注目されるものである。さらには、“人工光合成”による水素・酸素製造への展開も期待される。光触媒研究は、日本先行とされているが、製品展開は遅れており、光触媒機能の早急な向上が求められている。

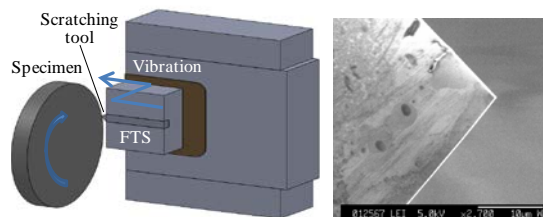
## 2. 研究の目的

本研究では、従来式のバインダを要す微粒子利用型酸化チタン膜にみられるような、強度低下や気孔による有機物侵入、バインダ部位における光触媒機能発現の低下といった問題を解消し、光触媒機能の格段の向上を実現するため、純チタン板(膜)のトライボ加工によって得られる、マイクロ掘起し表面テクスチャの陽極酸化による、バインダレス高機能光触媒膜の開発を行う。研究の核心である、ナノ・マイクロ・ダブル表面微小凹凸構造は、陽極酸化時に生成する数百 nm の周期・規模のナノテクスチャによる紫外線反射低減(表面積拡大機能も含む)および数 $\mu\text{m}$ の周期・規模のマイクロ掘起しによる実表面積の格段の向上(紫外線散乱機能も含む)を実現すべく利用するものである。

## 3. 研究の方法

研究方法を以下に示す。

- (1) 所有している NC 制御 3 軸加工機を利用して引っかかり実験を行なう。図 1 に示すように、 piezoアクチュエータ(ここでは、所有の FTS (ファスト・ツール・サーボ) を利用する) に固定した引っかかり工具として用いる単結晶ダイヤモンド三角錐圧子に微小振動を与えつつ、切込み、送り、振動周波数・振幅などの条件を適宜振りながら検討する。振動方向は、掘起し生成に有利と考えられる、押込み深さ方向とする。まずは、条件探索用として、モデリングワックス上において、微小振動引っかかりを実施し、引っかかり溝の寸法・形状を評価する。それにより、起伏の激しい引っかかり溝を生成するのに好適な条件を探索する。
- (2) (1)において明らかにされた好適な加工条件により、微小な送りを付与した上で、純チタン板上に数 $\mu\text{m}$ の周期・規模のマイクロ掘起しテクスチャを創成する。ここでは、レーザ顕微鏡による実表面積の評価も行う。
- (3) (2)で得られた微小掘起しテクスチャ付き純チタン試料を、図 2 の陽極酸化加工の概略に示すように、1%程度の希酢酸水溶液を用い、80 V の電圧で極低環境負荷型の陽極酸化加工し、バインダレス・アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  高機能光触媒膜を製造する。これにより、数 $\mu\text{m}$ の周期・規模のマイクロ掘起しテクスチャに数百 nm 規模のナノテクスチャが重畳した、ナノ・マイクロ・ダブル表面凹凸構造を完成させる。



(a) 振動引っかかり法概要 (b) 工具の電頭像  
図 1 振動引っかかり法概要と工具の電頭像

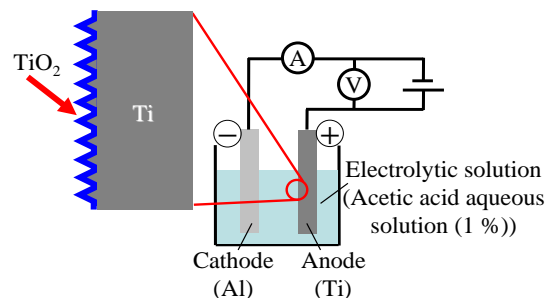


図 2 陽極酸化加工の概略

- (4) (3)得られたナノ・マイクロ・ダブル表面凹凸構造を伴う酸化チタン膜について、紫外線照射条件下で、水滴の濡れ角測定による親水性試験を通じ、紫外線反射低減と表面積増大による光触媒機能の改善を明らかにする。

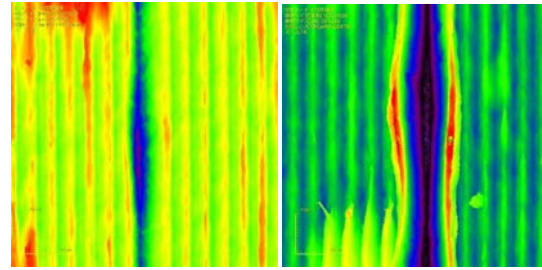
#### 4. 研究成果

##### (1) ワックスによる加工条件探索実験

一例として、図3に、工具の(a)面および(b)稜をすくい面に見立て、平均押し込み深さ  $8\ \mu\text{m}$ 、引っかかり速度  $210\ \text{mm/s}$ 、振動周波数  $900\ \text{Hz}$  (騒音配慮)、振幅  $6\ \mu\text{m}$  の条件で工具を押し込み深さ方向に振動させつつ引っかいた後のレーザ顕微鏡による引っかかり溝の測定結果 (約1周期分の鳥瞰図、 $256\ \mu\text{m} \times 256\ \mu\text{m}$  の領域) を示す。中央の引っかかり溝以外に十数本の引っかかり痕が観測できるが、それらは平滑面を出すために行った面出し切削によるものである。なお、このような面出し時に創成した溝による凹凸も、実表面積増大などに効果的であるため、開発に対し支障はない。

図3より、面・稜引っかかりを問わず、溝幅および深さは正弦波状に連続的に変化しており、切込み深さの正弦波状の変化を反映している様子がわかる。さらに、面出し時の切削痕による微小凹凸による影響も若干あることは否定できないものの、稜引っかかりによる引っかかり溝の両肩部分における塑性盛り上がりと比較的に高くなっている様子がわかる。面引っかかりでは流れ形の連続切りくずが現れたのに対し、稜引っかかりでは不連続の流れ形、すなわち細かい微小な切りくずが排出されていた。この結果から、面引っかかりは切削であるのに対し、稜引っかかりは切削と掘起しが混在した形態であるとみなせる。

面・稜引っかかりによる創成溝寸法の相違を定量的に把握するため、溝の幅  $W$ 、深さ  $D$ 、塑性盛り高さ  $H$  を評価した結果を図4に示す。各寸法の定義は図中に示すとおりであり、いずれも最大と最小を示している。この結果から、溝深さ  $D$  についての最大と最小の差は面引っかかりで  $6.2\ \mu\text{m}$ 、稜引っかかりで  $3.8\ \mu\text{m}$  になっており、工具先端の円みや金属に比べ弾性回復しやすいワックスを工作物に用いた影響などから、振幅に比べ凹凸形状の変化は小さくなっているものの、振動による切込み変動の効果は得られていることがわかる。また、面引っかかりの方が工具形状の転写性は優れていることもわかる。一方、塑性盛り高さ  $H$  が稜引っかかりでは面引っかかりの3倍に及んでいる。これは、稜引っかかりが塑性盛り上がりによってテクスチャの起伏を増大できることを示している。これらの結果から、工具と干渉した試料の大半が切りくずとなる面引っかかりと、大半が溝の両脇に塑性流動する稜引っかかりの大きな違いが示された。



(a) 面方向 (b) 稜方向

図3 工具方向が引っかかり痕に及ぼす影響 (領域:  $256\ \mu\text{m} \times 256\ \mu\text{m}$ )

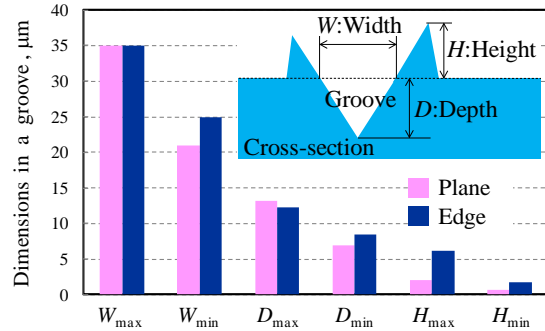


図4 工具方向が引っかかり痕の各寸法に及ぼす影響

(2) 純チタン板へのマイクロテクスチャ加工モデリングワックスへの加工により、稜引っかかりを用いた場合の塑性盛り上がりによる凹凸の増大効果が明らかになったため、実用を考慮して純チタン板を対象に微小振動引っかかりによるテクスチャリングを試みた。工具の稜をすくい面とし、平均押し込み深さ  $6\ \mu\text{m}$ 、引っかかり速度  $5.3\ \text{mm/s}$ 、振動周波数  $900\ \text{Hz}$ 、振幅  $6\ \mu\text{m}$ 、送り  $15\ \mu\text{m}$  の条件で工具を押し込み深さ方向に振動させながら引っかいた。

図5に、得られた微小掘起し表面テクスチャのレーザ顕微鏡観察結果を示し、図6に鏡面切削加工後の表面と微小掘起しテクスチャ表面における実表面積の比較結果をそれぞれ示す。

図5において、引っかかり方向に  $6.5\ \mu\text{m}$  おきに工具先端形状が転写されている様子、 $15\ \mu\text{m}$  の送りピッチに対応した  $\mu\text{m}$  オーダで変動する深さの溝の創成、各溝の両肩部分に振動に対応した形状を有する  $\mu\text{m}$  オーダの塑性盛り上がり規則正しく形成されている様子が、それぞれ明確に現れていることがわかる。一方、図6から、微小掘起しテクスチャ表面は、鏡面切削面より2割以上も実表面積が増大していることがわかる。

##### (3) マイクロテクスチャ表面の陽極酸化

純チタンを陽極酸化して得られた  $\text{TiO}_2$  膜の表面性状を把握するための予備実験結果を示す。図7(a)は純チタンの研磨仕上げ後と、図7(b)はその後さらに陽極酸化を施した後の  $\text{TiO}_2$  膜の電子顕微鏡観察結果である。



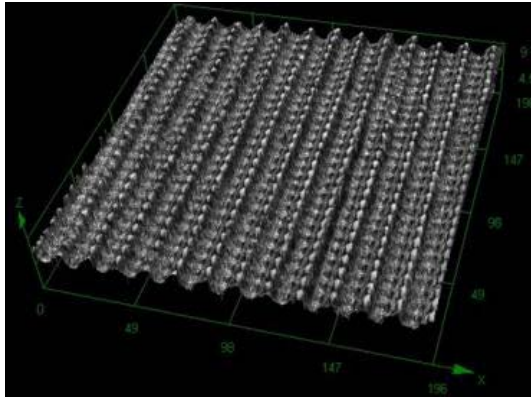


図 5 微小掘起しテクスチャ加工を施した純チタンのレーザ顕微鏡像 (Area: 196  $\mu\text{m}$  x 196  $\mu\text{m}$ )

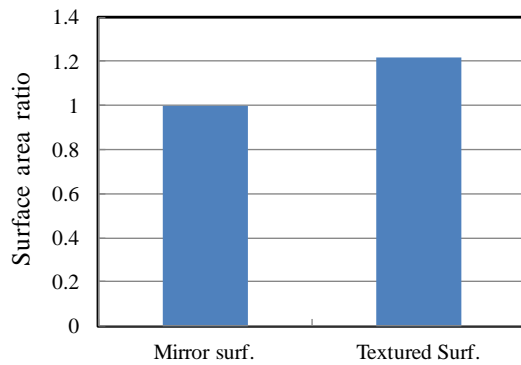


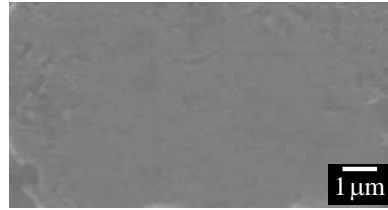
図 6 純チタンの表面積比の比較結果

図 7 から、陽極酸化によって $\text{TiO}_2$ 膜表面には新たに数百nm規模のナノ構造が創出することがわかる。本ナノ構造による表面積の増大も、光触媒機能の向上に寄与するものと期待できる。

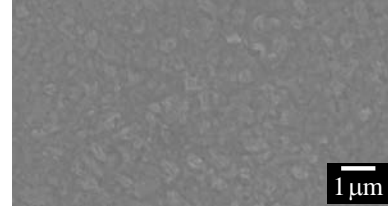
図 8 は、図 4 に示した微小掘起しテクスチャ付き純チタン板を陽極酸化加工した後のレーザ顕微鏡観察結果である。この結果より、図 4 で見られた表面構造をほぼ保ったまま陽極酸化されている様子がわかる。ただし、陽極酸化によって表面の凹凸は若干不明瞭にはなっている。また、図 8 の表面には、図 7(b) に示したナノ構造が表面に重畳していることを補足しておく。陽極酸化加工後の表面には酸化膜が形成され、表面の色の変化により、ある程度の厚さの酸化膜が形成されている様子が確認できる。表面が青色に見えるということから、膜厚は 40 nm 強程度であるとみなせる。

(4) ナノ・マイクロ・ダブル表面凹凸構造を伴う酸化チタン膜の光触媒機能

紫外線照射環境（市販のブラックライト使用）において、鏡面加工とナノ・マイクロ・ダブル表面凹凸構造を伴う酸化チタン膜上での水滴（4  $\mu\text{l}$ ）の接触角を測定し、光触媒機能の一つである親水性の評価を実施した。



(a) 研磨後の純チタン表面



(b) 純チタンを研磨後に陽極酸化した表面

図 7 研磨表面と陽極酸化表面の電顕像

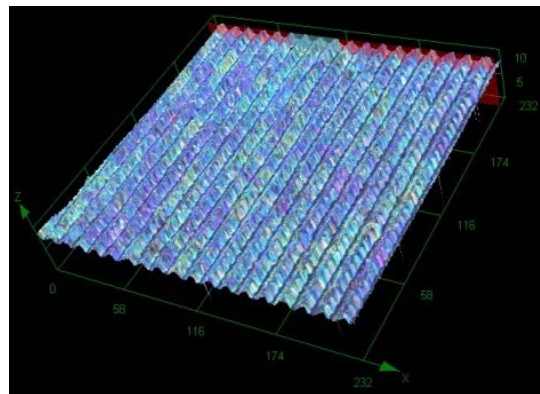


図 8 微小掘起しテクスチャ加工を施した酸化チタン膜のレーザ顕微鏡像 (領域: 232  $\mu\text{m}$  x 232  $\mu\text{m}$ )

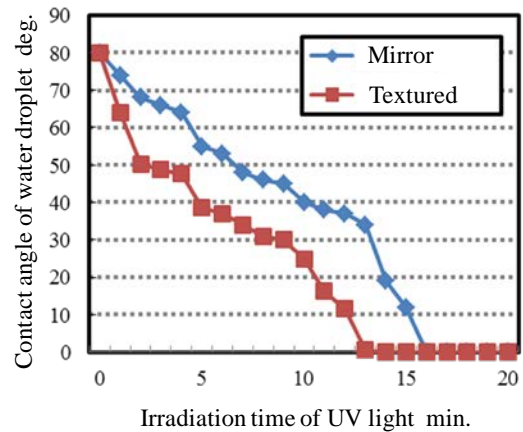


図 9 紫外線照射時の水滴接触角の比較

水滴の接触角の経時変化の比較結果を図 9 に示す。図 9 において、鏡面加工品上の水滴は 16 分で接触角が  $0^\circ$  になる。この結果と比較して、微小テクスチャ加工 $\text{TiO}_2$ 膜上では 13 分で接触が  $0^\circ$  となる。よって、2 割程度親水化に要する時間は短縮されたことがわかる。このことから、微小テクスチャを施した酸化チタンは、鏡面加工を施した酸化チタンに比べ親水性に富む様子が観察できる。

〔研究成果のまとめ〕

本研究の結果、鏡面切削加工による酸化チタン膜に比べ、開発したナノ・マイクロ・ダブル掘起し表面テクスチャ付き酸化チタン膜における親水化時間が約2割短縮されることが明らかになった。この結果は、おもに表面テクスチャの導入によって実表面積が約2割増大したことによることも確認された。よって、本提案手法によって、ち密な表面テクスチャが製造であること、および研究成果から、ナノ・マイクロ・ダブル掘起し表面テクスチャを設けた光触媒膜において、実表面積増大による光触媒機能の向上効果が得られることが明らかになった。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

- ① W. Hang, L. Zhou, J. Shimizu, J. Yuan, 『A robust procedure of data analysis for micro/nano indentation』, Precision Engineering, Vol.37, pp.408-414, 2013.1, 査読有, 10.1016/j.precisioneng.2012.11.003
- ② J. Shimizu, L. Zhou, T. Yamamoto, 『Molecular Dynamics Simulation of Energy Dissipation Process in Atomic-scale Stick-slip Phenomenon』, Tribology Online, Vol.8, pp.38-43, 2013.1, 査読有, 10.2474/trol.8.38
- ③ K. Uezaki, J. Shimizu, L. Zhou, T. Onuki, H. Ojima, 『Molecular Dynamics Simulation of Metal Cutting with Local Hydrostatic Pressure Field Formation』, Key Engineering Materials, Vols.523-524, pp.167-172, 2012, 査読有, 10.4028/www.scientific.net/KEM.523-524.167
- ④ W. Hang, L. Zhou, J. Shimizu, T. Yamamoto, J. Yuan, 『Study on micro/nano-indentation of typical soft-brittle materials』, Key Engineering Materials, Vols.523-524, pp.7-12, 2012.11, 査読有, 10.4028/www.scientific.net/KEM.523-524.7
- ⑤ 清水 淳, 『アブレイブ摩耗現象のシミュレーション』, トライボロジスト, 57 巻, pp.339-344, 2012.5, 査読無, <http://www.tribology.jp/publication/journal/journal2012.html>
- ⑥ J. Shimizu, G. Kobayashi, N. Hasegawa, T. Yamamoto, H. Ojima, T. Onuki, L. Zhou, 『Influence of Surface Micro Texture on Photocatalytic Function of Titanium Dioxide Film』, Materials Science Forum, Vols.706-709, pp.2646-2651, 2012.1, 査読有, 10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.2646
- ⑦ 清水 淳, 周 立波, 小貫哲平, 尾嶋裕隆, 山本武幸, 鈴木直紀, 『Siウエハ仕上げ加工に及ぼす加工変質層の影響の解析』, 砥粒加工学会誌, 55 巻, pp.662-667, 2011.12, 査読有, [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsat/55/11/55\\_662/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsat/55/11/55_662/_pdf)
- ⑧ W. Ohsone, J. Shimizu, L. Zhou, H. Ojima, T. Onuki, T. Yamamoto, H. Huang, 『Mold Fabricated by Nanoscratching for Nanoimprint Lithography』, Advanced Materials Research, Vols.126-128, pp.843-848, 2010.9, 査読有, 10.4028/www.scientific.net/AMR.126-128.843
- ⑨ J. Shimizu, L. Zhou, K. Takamori, H. Ojima, T. Yamamoto, H. Huang, 『Enhancement of Photocatalytic Reaction of Titanium Dioxide Film by Surface Texturing』, Materials Science Forum, Vols.654-656, pp.1784-1787, 2010.8, 査読有, 10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.1784
- ⑩ J. Shimizu, L. Zhou, T. Yamamoto, H. Huang, 『Molecular Dynamics Simulation of Rubbing Phenomena in Ultra-Precision Abrasive Machining』, Key Engineering Materials, Vol.443, pp.417-422, 2010.6, 査読有, 10.4028/www.scientific.net/KEM.443.417

〔学会発表〕(計10件)

- ① 清水 淳, 『微小テクスチャ金型の開発とその応用(第2報)ー振動切削の高周波化によるテクスチャの微小化ー』, 精密工学会春季大会, 2013.3.13, 東京工業大学(大岡山)
- ② 清水 淳, 『原子スケールのスティックスリップ現象を伴う摩擦におけるエネルギー散逸過程の分子動力学解析』, 日本機械学会第4回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2012.10.24, 北九州国際会議場
- ③ 清水 淳, 『分子動力学によるすべり摩擦機構の解析ー原子スケールのスティックスリップ現象におけるエネルギー散逸ー』, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議, 2012.9.16, 室蘭工業大学
- ④ 清水 淳, 『Siウエハ仕上げ加工に及ぼす加工変質層の影響ーセリア砥粒による前加工面のナノスクラッチ実験ー』, 砥粒加工学会学術講演会, 2012.8.31, 同志

- 社大学（京田辺）
- ⑤ 清水 淳, 『掘起しを利用した微小テク  
スチャ加工に関する研究』, 日本トライ  
ボロジー学会トライボロジー会議,  
2012.5.16, 国立オリンピック記念青少  
年総合センター
  - ⑥ J. Shimizu, 『Nanomold Fabrication by  
Scratching and Its Application to  
Nanoimprint Lithography』, 6th Int'l  
Conference on Leading Edge  
Manufacturing in 21st Century,  
2011.11.9, 大宮ソニックシティ
  - ⑦ J. Shimizu, 『Molecular Dynamics  
Simulation of Energy Dissipation  
Process in Atomic-scale Stick-slip  
Phenomenon』, Int'l Tribology  
Conference 2011, 2011.11.1, 広島国際  
会議場
  - ⑧ 清水 淳, 『SPMによるナノ構造の創成  
に関する研究—機械および電気的手法に  
よる検討—』, 精密工学会秋季大会,  
2011.9.21, 金沢大学（角間）
  - ⑨ J. Shimizu, 『Development of  
Electrodes with Micro Ploughing  
Patterns for MEMS Applications』,  
International Tribology Congress  
(ASIATRIB 2010), 2010.12.7, Hyatt  
Regency Perth (Australia)
  - ⑩ 周 立波, 『Wavelet変換によるSiウエハ  
評価に関する研究（第1報）』, 砥粒加工  
学会学術講演会, 2010.8.26, 岡山大学工  
学部

[その他]

ホームページ

<https://sites.google.com/site/nlabibarakiuni>  
v/

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

清水 淳 (SHIMIZU Jun)  
茨城大学・工学部・教授  
研究者番号：40292479

### (2)研究分担者

周 立波 (ZHOU Libo)  
茨城大学・工学部・教授  
研究者番号：90235705

小貫 哲平 (ONUKI Teppei)  
茨城大学・工学部・准教授  
研究者番号：70400447

尾畷 裕隆 (OJIMA Hirotaka)  
茨城大学・工学部・講師  
研究者番号：90375361

山本 武幸 (YAMAMOTO Takeyuki)  
茨城大学・工学部・技術職員  
研究者番号：40396594