

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23651110

研究課題名(和文) TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の高融点人工氷晶核への応用

研究課題名(英文) Ice nucleation over nanosized TiO<sub>2</sub> fine particles as an application to the artificial ice nucleation

研究代表者

鈴木 秀士 (Suzuki, Shushi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30322853

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000 円、(間接経費) 900,000 円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノサイズの酸化チタン微粒子をエアロゾルモデルとして、大気中の紫外線環境下で、超親水化する微粒子が雲生成に寄与する高温人工氷晶核粒子として有効か調べた。ここでは、原子間力顕微鏡の微小変位検出技術に応用した装置を自作し、紫外線下で微粒子表面上への水凝結の生成開始温度を調べた。結果、意外にも紫外線照射は、酸化チタン微粒子表面上での氷核生成を抑制しうる事がわかった。

研究成果の概要(英文)：Ice nucleation over nanosized TiO<sub>2</sub> fine particles was studied as a model of aerosol which contributes artificial cloud formation at high temperature, especially over superhydrophobic surfaces of TiO<sub>2</sub> under UV light irradiation. A home-made instrument was used for examining initial temperature of ice nucleation, providing a surprising result that the temperature of ice nucleation over TiO<sub>2</sub> fine particles was lowered by UV light irradiation.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：気象制御 超微粒子 氷晶核 酸化チタン 紫外線 超親水化 微小検出

### 1. 研究開始当初の背景

近年では、世界的に異常気象の深刻さが増し、自然が過去自動的に行ってきた水の需給バランスが局所的に大きく偏った状況に陥りつつある。これに対して従来から気象コントロール、すなわち人工降雨の研究がなされてきた。人工降雨研究で重要な点は、雲の種類となる人工氷晶核を零下ながら、できるだけ高い温度で生成させる事である。それは降雨量の制御しやすさを実現するためだけでなく、省資源・低エネルギーコスト、環境低負荷等の観点で多くの利点がある。

基礎的見地からは 1960 年代より盛んに研究が行われてきた。不均一核生成の Fletcher の理論 (1962) によれば、氷の核生成は、核となる粒子の半径の二乗に比例するとされていたので、長らく粒径が小さい、特にナノサイズの微粒子は、あまり効果的でないと言われてきた。しかし、固体表面の氷成長の活性サイトの存在 (Gorbunov and Kakutkina, *Aerosol Sci.*, 13(1982)21-28) やフラクタル次元構造体 (Gorbunov and Safatov, *J. Aerosol Sci.*, 25(1994)673-682.) の考えが導入され、表面の化学種や吸着種が氷結晶の担い手として認識されはじめ、シリカやアルミナといった鉱物粒子 (Szyrmer and Zawadzki, *Bull. Amer. Meteorol. Sci.*, 78(1997)209-228.) や、すす微粒子 (B. Gorbunov et al., *Aerosol Sci.*, 32(2001)199-215.) グラファイト状粒子 (Garten and Head, *Nature*, 205(1964)160-162.) などのエアロゾル微粒子を、氷晶の核モデルとした研究がなされてきた。そして、粒子の酸化状態や表面水酸基が関与することによって、粒子表面と水分子との間の水素結合相互作用が誘起されることが重要であると指摘されている。このように一見すると大気中に自由に生成・消滅しているかに見える雲は、不均一核生成過程の産物であり、その成長様式はエアロゾルとその表面状態に強く依存し、単に水の過飽和過程より生じる均一な核生成とは本質的に異なる事が知られている。すなわち、エアロゾルの表面状態を知り、それを改質することが、人工氷晶核生成技術の根幹と言える。

そこで、このような人工氷晶核生成の研究を、応用技術として昇華させるために、ドライアイス、ヨウ化銀の散布実験などが行われてきた。そして、これらの散布により氷晶核生成の温度が零下ながら一定程度高温化する効果があることがわかってきた。ヨウ化銀の場合は -8 付近で、凍結が起きる事がわかっている。さらに、ここに氷晶核活性化細菌の関与も指摘され、生物と無機物の協奏により、より高い温度 (-2.5 ~ -5.9) で氷晶核が生成することが見いだされている (Obata et al., 1999, N. Koda et al, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 66(2002)866-868.)。しかしながら、ドライアイスは氷晶核生成の温度が低いデメリットがあり、またヨウ化銀

はその安全性が疑問視されている。氷晶核活性化細菌も実態となるタンパク質・アミノ酸等の特定が未だ課題として残る。

### 2. 研究の目的

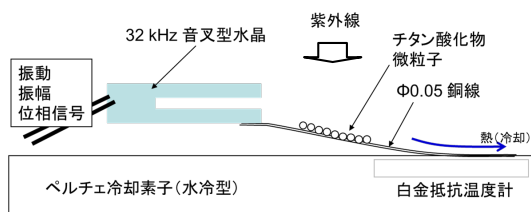
今後も人工氷晶核生成技術の発展に向かって、零下でありながらもできるだけ高い温度域で雲生成や消滅を制御することができ、かつ環境負荷が低い材料の探索が望まれる。そこで本研究では、ナノサイズの酸化チタン微粒子が、上記の条件を満たす低環境負荷型氷晶核材料として有力だと考え、氷晶核材料としての可能性の検討を行った。特に、上空では紫外線が豊富に微粒子表面上に降り注ぐことになる環境が推測され、酸化チタン表面への紫外線照射による表面改質効果、すなわち表面親水化が効果的に起きれば、微粒子を核とした氷晶核生成の効率向上に寄与すると期待できた。チタン酸化物の超親水作用は、ガラスの防曇加工技術として既に実用化されており、紫外線照射による表面酸素欠陥生成と逐次的に生じる空気中の水分子の吸着・解離過程が表面水酸基を作ることで、親水性が現れると説明されている。そこで本研究では、このような紫外線照射による超親水化が微粒子表面への水吸着を増大せしめ、擬似的な過飽和状態を経ることで、紫外線が照射されない微粒子よりも高い温度域で、水の凝結や凍結が生じることを期待した。

この考えは、従来のエアロゾルの存在を重視するヨウ化銀やタンパク質による氷晶核生成の研究とは異なり、光エネルギーを利用していわば ON 状態、OFF 状態を人為的に作り出せる可能性がある点に大きく特徴がある。本研究では、市販の汎用的なチタン酸化物粉末である Degussa 社製 P25 を主な対象とした。P-25 は主にアナターズ型結晶であり、結晶性が高く、光触媒反応に活性を示す事から既に標準的材料として知られている。なお、いずれの微粒子であっても人体や生態系に対する毒性の影響に未だ定説はなく、研究が活発化してきている。酸化チタンは、これまで塗料や化粧品、ガラスコーティング光触媒として大量に使われてきたが、ナノサイズの粒子は、場合によっては高い毒性を発現する可能性が指摘されており、最終的な応用へは十分に考慮されなければならない。以上より本研究では、酸化チタン微粒子へ紫外線照射したときの水蒸気凝結過程の変化の直接計測と変化の原因について、基礎物理化学的に解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

氷晶核研究では、これまで霧箱を恒温浴中に配置し、水蒸気 (霧) 圧や温度、エアロゾル濃度を変化させることで調べられてきた。統計的に十分な量のエアロゾルが共存する条件で、この方式は、エアロゾルによる効果を十分に観測することができた。しかしながら、本実験ではエアロゾル成分に紫外線照射

を行った時のエアロゾル表面の変化の効果
 を調べることに目的がある。小さな霧箱を用
 いれば紫外線を系内の微粒子の多くに照射
 可能とは思われたが、それでは十分な信号と
 その変化を検出できない懸念があった。また、
 霧箱方式は容器の疑似熱平衡状態の保持が
 不可欠であり、その熱平衡状態における霧の
 温度から、紫外線照射下の微粒子の温度も推
 測するのは難しいと思われた。一方で、原子
 間力顕微鏡などのナノ計測観測技術を利用
 して微粒子上の凝結の様子を観測する方法
 の検討もなされた。しかしながら、大気下の
 観測で冷却温度を広い範囲で精密制御する
 技術はなかなか困難であり、また液体状態の
 水は探針 - 試料間に凝結力を生じやすく、微
 粒子上に凝結する様子を安定観測するのは
 非常に困難であることがわかった。またこう
 した凝結過程はレーザー共焦点光学顕微鏡
 などで研究(佐崎元ら、低温科学 71 (2013)
 1-13.)があったが、やはり微粒子を確認の上、
 その表面における凝結を計測するのは困難
 と推測された。以上の検討ののち、ここでは
 霧箱を用いない独自の表面科学的な実験系
 を構築し、観測・検討を行った。具体的には、
 ナノグラムの重量変化を検知できる計測技
 術に、-30 まで系を低温化できる温度制御技
 術、紫外線照射技術を組み合わせた装置作成
 を行って、計測を行った。研究期間を通じて、
 ナノグラム計測技術としては、赤外線を使用
 した方式と音叉型水晶を使った方式の2つを
 検討した。赤外線による方式は、水分計の原
 理をベースに、温度変化による微粒子上の水
 吸着・凝結の有無を調べる装置である。こ
 こでは後者の音叉型水晶を使った方式につ
 いて詳しく述べる。音叉型水晶は、およそ 32
 KHz の基準信号を発生する時計の部品とし
 て用いられるものであるが、近年では、音叉
 型水晶の振動振幅や振動周波数の精密測定
 によって、原子間力顕微鏡の走査プローブ部



銅線上の酸化物微粒子に吸着する水分子による重さの変化を検出

図1 微粒子表面氷晶生成検出装置

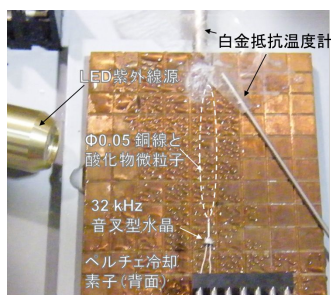


図2 微粒子表面氷晶生成計測台(上面)

位としてや、真空ゲージの圧力検知部位とし
 て応用が広がっている。ここでも、音叉型水
 晶の振動振幅と振動周波数を利用して重量
 変化の精密測定を実現した。図1に装置の模
 式図、図2に実際に作成した装置の写真を示
 す。

音叉型水晶は、シチズン社製水晶振動子
 CFS-206の外装を取り外して用いた。振動子
 の音叉の片側に 0.05 の銅線の一端を接着
 し、さらにペルチェ冷却素子につながる銅板
 上に銅線のもう一端を接着した。銅線の長さ
 は 3cm 程度とした。銅板の背面に、水冷可能
 なペルチェ冷却素子があり、これにより到達
 温度は-30 以下である。なお、銅板上は位置
 により温度勾配で微細な差がでるため、温度
 制御用の白金抵抗温度センサーに加えて、銅
 線接着部位付近の温度を専用計測する白金
 抵抗温度センサーも用いた。また紫外線光源
 には、KEYENCE 社製ハイパワーUV-LED
 照射器(波長 365 nm)を用いた。酸化チタン微
 粒子は、エタノールに分散させた Degussa
 社製 P25 酸化チタン粉末(Sigma-Aldrich 社
 より購入)を 0.05 の銅線上に塗布・乾燥さ
 せて固定した。音叉型水晶の振動計測には、
 FEMTO 社製 preamplifier DLPCA-200、
 Nanosurf 社製 easyPLL 及び
 Demodulator にて音叉型水晶の PLL 動作下
 の振動振幅、励振電圧、周波数の変化、位相
 の計測制御を行った。データの記録は、
 National Instruments 社製 PXI 計測制御シ
 ステムを用いて行った。Nanosurf 社製機器
 との連携は、以下に示した National
 Instruments 社製 LabVIEW を基本とした計
 測制御プログラムを作成して行った。計測精
 度は、白金抵抗温度計による温度計測で 0.5℃
 以下、音叉型水晶の周波数では 0.02 Hz 程度
 であった。図3に作成したプログラムにより、
 温度、周波数変化、励振電圧の計測している
 様子を示す。励振電圧とは、水晶振動子を一
 定の振幅で励振させておくのに必要な電圧
 のことである。周波数変化に加えて、凝結水
 による重量変化を表す指標とすることができ
 ると考えた。

なお、このような振動体を利用した吸着分
 子の計測技術としては、本装置は初めてでは
 ない。これまで走査プローブ顕微鏡技術をベ
 ースに、カンチレバー面上に気相、液相の分
 子が吸着することでカンチレバーが撓む、ま
 たは振動数が変化することを検知するバイ
 オセンサーの開発研究が進んでいる(G.
 Yoshikawa et al., Nano Letters,

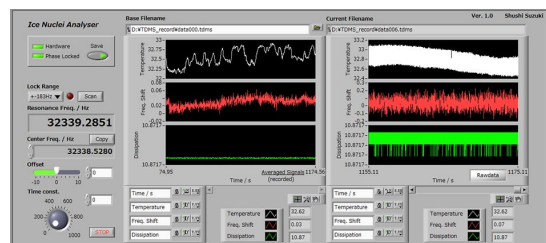


図3 計測プログラムのメイン画面

11(2011)1044-1048等)。ただし、本研究では銅線が吸着部位になり、その温度が変更できる。すなわち、センサー部はあくまでもセンサーであり、吸着部位と切り離している点で上記とは異なるコンセプトである。なお、実際の計測感度の面では、バイオセンサー型のようにカンチレバーやその集積型アレイ構造が有利であり、ピコグラムの感度を実現している。従って、センサー性能に影響を与えずに温度可変する事ができれば、本研究の命題に対して、より精密で詳細な知見を得ることが期待される。

#### 4. 研究成果

以上の装置を用いて 0.05 μm 上に銅線上に固定したチタン酸化物微粒上への水凝結温度を水晶振動子センサーにて計測し、紫外線照射による超親水化が氷晶核生成温度に与える影響について検討を行った。実験は、室温 25.3 °C、湿度 47%程度に管理された環境下に装置を設置し、また計測部全体に透明なカバーを被せて、できるだけ外乱の影響が入らないようにした。また計測上、温度の冷却速度は一定でなく、速度論的效果を含む。そのため、求まる温度の比較は、室温や湿度が同一の環境パラメータでの計測のみとした。

最初に、図 4 に示すように、銅線に何も固定せず計測を行い、ブランク測定を行った。紫外線を照射しない場合(a)と照射する場合(b)で、冷却しながら振動周波数変化と励振電圧の変化を追跡した。その結果、ほぼ同じ -11°C前後において両信号とも変化が生じた。すなわち、酸化チタン微粒子が固定されてなければ、銅線上で生じる水凝結に対して、紫外線は効果がないことが確認された。なお、実際には時間軸に対する計測結果であるの

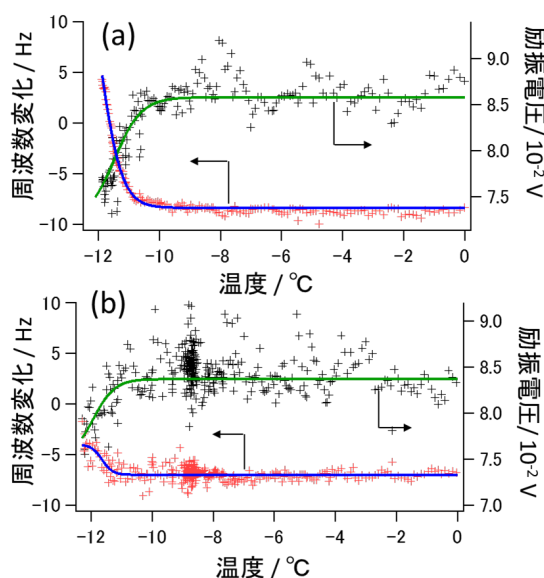


図 4 微粒子を固定せず計測した振動周波数変化と励振電圧の冷却温度依存性。(a)紫外線非照射、(b)照射での結果。なめらかな曲線は、実測値をフィッティングしたものの。

で、温度を軸にすると計測点に粗密が生じる。そこで、データフィッティングによりデータを補間した。また、図 3 よりも周波数変化の信号にはノイズが乗っているが、これはペルチェ素子の制御電源および冷却水循環装置がノイズ源である。音叉型水晶にはシールドする外装がないため、これらノイズは除去するには至らなかった。

次に、銅線上に酸化チタン微粒子を固定した場合の計測結果を図 5 に示す。図 4 と同様に、紫外線を照射しない場合(a)と照射する場合(b)で、冷却しながら振動周波数変化と励振電圧の変化を追跡した。図 4(a)と図 5(a)を比較すると、酸化チタン微粒子が固定された場合の方で、-13°C前後と多少の水凝結の温度の低下が見られた。先述のように、水の不均一核生成には表面水酸基の有無と同時に、表面構造のフラクタル次元、すなわち凹凸の有無が関与するとされており、この理由は今後の検討課題としたい。そして、図 5(b)が紫外線照射下における計測結果であるが、いずれの場合よりも、水凝結の温度が低下した。実際の所、この低下の度合いは、実験条件でばらつきが生じるようだったが、およそ 2~5°Cの範囲で低下する効果が見られた。すなわち、紫外線照射によって、アナタース型酸化チタン P25 への水の凝結は低温化することがわかった。すなわち、このことは、当初予想した結果とは反対方向の結果であり、意外にも紫外線照射によって酸化チタン表面が超親水化する事は、氷の核生成には不利に働くことを示す結果となった。

先述のように、チタン酸化物の超親水作用は、紫外線照射により生じる空気中の水分子の吸着・解離反応が表面水酸基を作ることで、

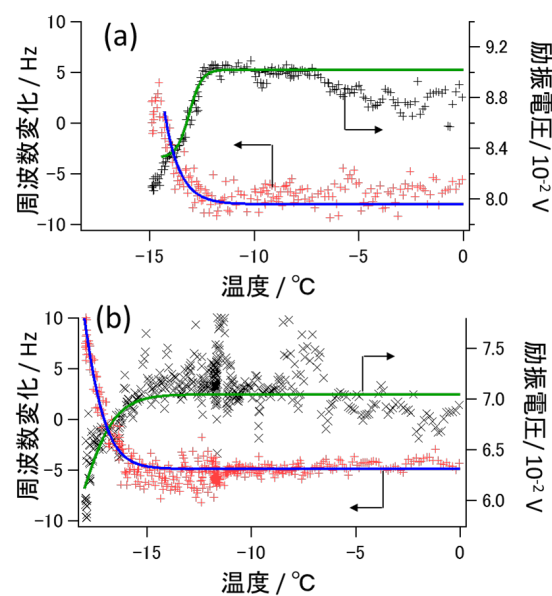


図 5 酸化チタン微粒子を固定して計測した振動周波数変化と励振電圧の冷却温度依存性。(a)紫外線非照射、(b)照射での結果。なめらかな曲線は、実測値をフィッティングしたものの。

親水性が現れると説明されている。つまり、表面水酸基 - 水分子間に働く水素結合が主な担い手である。一般に水素結合は、いわゆる化学結合とは異なり、比較的容易に分子間で水素交換などを媒介して、複数の分子間に影響を及ぼすものと考えられている。従って、表面水酸基 - 水分子間の水素結合誘起による水吸着が大きく促進され、結果、局所的な過飽和状態の生成が氷の核生成に有利に働くと予想された。しかしながら、実際には、表面水酸基 - 水分子間に生じた水素結合は、水分子間の秩序構造形成には寄与しないか、むしろ形成を抑制することが示唆された。

以上のように 紫外線照射により、酸化チタン微粒子表面状の氷晶核生成温度は低温化することが判明した。なぜ、高温化せず逆に低温化したのか、今後検討が必要である。ただし、いずれにしても紫外線照射は、氷晶核の生成または抑制のスイッチの役割を果たすことを示す事ができたと言えよう。微粒子技術を将来的に実際に利用するためには、環境化学の専門家を交えた環境への負荷、影響評価が欠かせないの言うまでも無いが、より能動的制御を可能とする人工氷晶核生成技術の方法論の一つとなることを期待したい。

(謝辞)

本研究を遂行するに当たり、北海道大学触媒化学研究センター 朝倉清高教授、名古屋大学大学院工学研究科 関隆広教授、原光生助教、静岡大学大学院理学研究科 鈴木款教授にご支援を賜りました。ここに感謝の意を表します。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

“Improvement of XANAM with a qPlus sensor for enhancing chemical sensitivity on surface analysis”, S. Suzuki, S. Mukai, Y. Koike, K. Kinoshita, K. Fujikawa, W.J. Chun, M. Nomura, and K. Asakura, Proc. 9th Int. Symp. on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13 (ALC'13)”.

“Depression effect of UV light on ice nucleation over TiO<sub>2</sub> particles”, S. Suzuki, in preparation.

[学会発表](計3件)

“Oxide Surface Chemistry Combined with Nanoparticle Chemistry in Solution”, S. Suzuki, Seminar at Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, 23 Sep, 2011, Berlin, Germany.

“Surface Elemental Analysis by XANAM with a qplus sensor”, S. Suzuki, S. Mukai, K. Fujikawa, W.J.

Chun, M. Nomura, K. Asakura, The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Sapporo, Japan, Aug. 4-9, 2013.

“XANAM measurements with a qPlus sensor under X-ray irradiation”, S. Suzuki, S. Mukai, K. Fujikawa, W.J. Chun, M. Nomura, K. Asakura, Joint conference of the 19th International Vacuum Congress (IVC-19), the International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T2013), the 15th International Conference on Solid Surfaces (ICSS-15), Paris, France, Sept. 9-13, 2013.

[その他]

ホームページ等

<http://researchmap.jp/read0065356/>  
[http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/100000120\\_ja.html?k=%E7%A7%80%E5%A3%AB](http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/100000120_ja.html?k=%E7%A7%80%E5%A3%AB)

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 秀士 (SUZUKI SHUSHI)  
名古屋大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：30322853

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし