

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：12608
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23750238
 研究課題名（和文） 光誘起親水化現象の解明に繋がる新たな提案－光照射で生じる表面マ
 クロ分極場の作用－
 研究課題名（英文） Effect of the photogenerated surface micro polarizing field for
 photoinduced hydrophilicity
 研究代表者
 勝又 健一 (Katsumata Ken-ichi)
 東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教
 研究者番号：70550242

研究成果の概要（和文）：光触媒作用の一つに紫外光を浴びることでその表面の濡れ性が極めて
 大きくなる光誘起親水化現象がある。本研究では、結晶面方位、表面微構造、表面電位などが
 光誘起親水化に与える影響について検討を行った。結晶面方位や表面微構造の違いにより光誘
 起親水化の傾向に違いが見られ、最表面の原子配列に強く影響することが分かった。また、紫
 外光を照射することで水分子が配向し、表面の電位がプラス側に変化することを見出した。

研究成果の概要（英文）：Photoinduced hydrophilicity, which surface becomes highly
 hydrophilic upon UV irradiation, is one of the photocatalytic activities. In this study,
 the effects of crystal-face, surface microstructure, and surface potential for the
 photo-induced hydrophilicity were investigated. The photoinduced conversion rate was
 affected by surface microstructure and it also was dependent on crystal-face, indicating
 that surface atomic arrangement (chemical composition) is important factor for
 photoinduced hydrophilicity. By UV irradiation, the distribution of surface potential
 shifted to positive potential. It is considered that the shift is caused by the orientation
 of H₂O molecules.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：光触媒・光誘起親水性

1. 研究開始当初の背景

酸化チタン (TiO₂) は紫外線照射により光触媒活性を示す。具体的には、以下の二つの作用が挙げられる。

- ・有機物の酸化分解
- ・光誘起親水性

二つ作用のうち光誘起親水性とは、紫外線照射によってTiO₂膜上で水が濡れ広がる現象のことを指す。この現象の発現機構に関して、当初は光触媒反応により、TiO₂表面に吸着し

ている有機物が酸化分解除去されて清浄な表面が形成されるためと考えられていた。しかし、そのような単純な光触媒反応に基づく考えでは説明できず、新規の表面変化が起きていることを示唆する実験事実が相次いで報告されているが、未だ解明されていない。これは、TiO₂光触媒が酸化分解活性と光誘起親水性を示すために、親水化現象だけを捉えることが困難だったからである。

一方、強誘電体であるチタン酸ストロンチ

ウム (SrTiO_3) は TiO_2 とほとんど同じバンドギャップと酸化還元電位を持っており、両者を比較検討した場合、 TiO_2 では光照射により酸化分解活性と親水化が見られるのに対し、 SrTiO_3 では TiO_2 とほぼ同等の分解活性しかみられない。空气中で焼成した SrTiO_3 の表面は Sr-O ではなく Ti-O で終端していることが知られており、 SrTiO_3 と TiO_2 の最表面組成は同じと考えられる。したがって、光誘起親水化現象は単純に表面の構造変化によって引き起こされる機構だけでは説明できない。

最近、我々のグループは強誘電体であるニオブ酸ナトリウム (NaNbO_3) が酸化分解活性はほとんどなく光誘起親水性を示すことを見出した。これまでこのような材料は報告されておらず、光誘起親水化現象を解明する上で非常に重要な発見であり、この NaNbO_3 に関して研究を進めることにより、親水化は表面微構造に影響を受けることを明らかにした。また、同じアルカリニオブ酸であり強誘電体である LiNbO_3 において、光照射だけではなく分極処理を行うと非常に高度な親水性表面が得られることが分かってきた。

これらの知見を踏まえて、光誘起親水化現象が起きる材料は誘電体であることに注目し、光照射によって膜最表面近傍に生じる局所的な分極場が水分子の配向と吸着を促進して親水化現象が起きているのではないかという考えに至った。

2. 研究の目的

上記の背景およびこれまでの研究成果をもとに、本研究は TiO_2 に代表される光触媒材料の光誘起親水性について、我々のグループが提案する新たな親水化機構を導入することでまだ解明されていない性能発現の機構を明らかにし、今後、様々な分野への実用化を目指すための基盤となる研究を行う。

3. 研究の方法

(1) 単結晶を用いた光誘起親水性の解析

光照射によって親水化する材料とその表面化学組成（表面原子配列）および水分子の吸着の関係性について、理想的な原子配列面を持つ単結晶を用いて明らかにする。

① 光誘起親水性の表面化学組成および結晶方位依存性の解明

ルチル型 TiO_2 の単結晶は、光照射によって親水化が早い結晶面 (110) と遅い結晶面 (001) があることがわかっている。しかし、親水特性に特徴がある他の材料 (SrTiO_3 , NaNbO_3 , LiNbO_3) について単結晶を用いた詳細な報告はほとんどない。異なる材料であれば表面化学組成が異なることはもちろんの

こと、同一材料でも結晶面の違いによって露出する表面原子配列が異なるため親水化に差が出ると考えられる。これによって、光誘起親水性の表面化学組成および結晶方位依存性を明らかにする。

② 光照射に伴う表面電位変化と分極特性の調査

光照射に伴い表面に水酸基や吸着する水分子の量が増加すると表面電位が変化することが予想され、予備実験から TiO_2 の多結晶薄膜では表面電位が小さくなると分かっているが、単結晶や他の材料においては不明である。走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いて光照射前後の表面電位を測定し、光照射によって生じた表面電位と水分子の関係について明らかにする。また、同様に SPM で光照射前後の分極特性の発現を評価することで、光照射に伴う分極の発現が表面電位を変化させ、そこに水分子が吸着するというモデルを確立する。

(2) 多結晶薄膜を用いた光誘起親水性の解析

多結晶薄膜の光誘起親水性とその表面化学組成および水分子の吸着の関係性を調査し、単結晶の結果と合わせて多結晶薄膜の光誘起親水性についてその発現機構を明らかにする。

① 多結晶薄膜の光誘起親水性と表面微構造の調査

金属アルコキシドを原料としたゾルゲル法から多結晶薄膜を形成し、それらの表面微構造について走査型電子顕微鏡 (SEM) や原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて調査し、光誘起親水性との関係を明らかにする。

② 多結晶薄膜の光照射に伴う表面電位と分極特性の変化およびそれらの分布の調査

TiO_2 多結晶薄膜は単結晶とは違い結晶面がランダムに露出しているため、親水化が早い結晶面と遅い結晶面が同時に存在することを明らかにしているが、 TiO_2 以外の他の材料については不明である。多結晶薄膜の光照射前後の膜全体の表面電位測定と分極特性及びそれらの膜表面分布観察を行う。薄膜表面における粒子径一つ一つにおける表面電位・分極特性と水分子吸着の関係性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) TiO_2 , LiNbO_3 , SrTiO_3 の光誘起親水化における結晶面方位依存性

ルチル型酸化チタン (TiO_2) においては、

(110)が(001)より早く親水化することが確認された(図1)。しかし、既報ほどの結晶面方位の違いによる差異は生じなかった。既報では結晶表面に有機物を塗布した条件であるのに対し、本実験では市販の単結晶基板をそのまま用いたからだと考えられる。

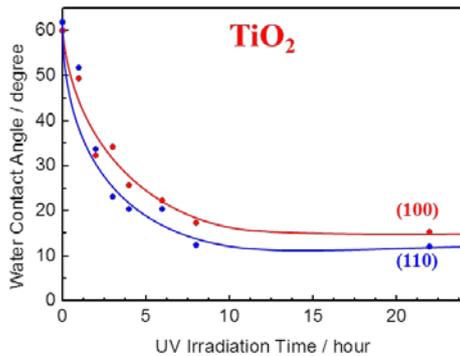


図1. TiO₂単結晶(100), (110)表面の光照射時間に対する水接触角の変化

ニオブ酸リチウム(LiNbO₃)では、Yカット、Xカット、Zカットの順に親水化が速く進むことが明らかになった(図2)。

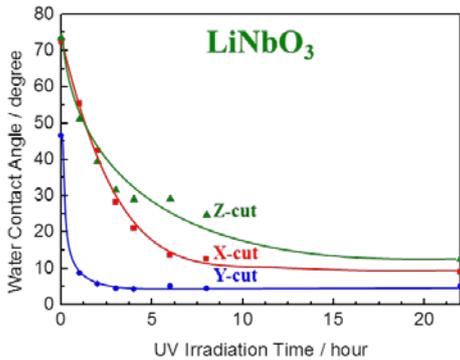


図2. LiNbO₃単結晶X-cut, Y-cut, Z-cut表面の光照射時間に対する水接触角の変化

チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)では、(100)および(111)の親水化が速く、(110)の親水化が遅いことが明らかになった(図3)。この結果を、SrTiO₃単結晶の最表面構造(図4)をもとに考察する。SrTiO₃はTiO₆八面体の頂点を共有して連なるため、酸素原子は2つのチタン原子と配位している。(100)では、実際にはチタン原子1つと配位した不安定な酸素の存在する(100)と、チタン原子2つと配位した安定な(200)の両方が最表面に存在すると考えられ、この(100)の不安定な酸素の存在により、親水化が速く進むと考えられる。(111)の単結晶も同様にチタン原子1つと配位した不安定な酸素の存在する(111)と、チタン原子のみが存在する(222)が存在する可能性があるが、単一の原子のみ存在する面は最表面に出づらいため実際にはほと

んど(111)のみが最表面に現れると考えられる。このため、(100)よりさらに親水化が速く進むと考えられる。(110)の単結晶では、チタン原子2つと配位した安定な酸素が存在する(110)と、チタン原子1つと配位した不安定な酸素が存在する(220)が最表面に存在すると考えられる。しかし、不安定な酸素が存在する(220)は最表面に出づらいため、最表面は2つのチタン原子と配位した安定な酸素が存在する(110)となり、親水化が遅くなると考えられる。

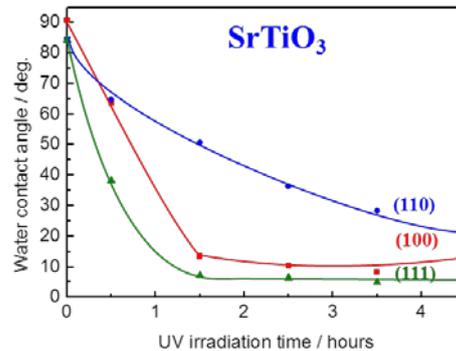


図3. SrTiO₃単結晶(100), (110), (111)表面の光照射時間に対する水接触角の変化

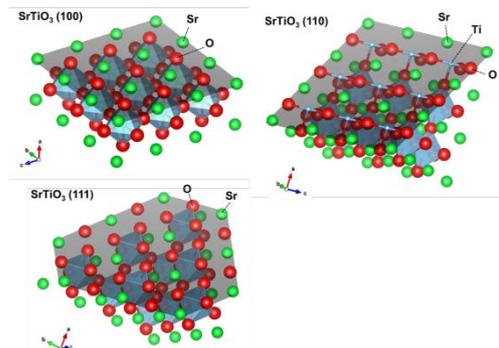


図4. SrTiO₃(100), (110), (111)の理想的な原子配列

次に、SrTiO₃単結晶に紫外光を照射し、親水化させた試料を真空暗所に2日間静置し疎水化させた後、再び紫外光を照射し親水化させるという操作を繰り返した。結果、当初は観測されていた結晶面方位依存性が親水・疎水化の繰り返しと共に減少し、最後にはほとんど結晶面方位による違いがみられなくなった(図5)。この結果は、紫外光の照射によりSrTiO₃表面に何らかの不可逆的な変化が起きていることを示唆する。すなわち、この何らかの不可逆的な変化の速度が結晶面により異なり、この差が親水化の結晶面方位依存性に繋がっていると考えられる。しかし、何度も紫外光を照射することで全ての面において十分に不可逆的な変化が進行すると、それ以降では親水化の結晶面方位依存性がみ

られなくなると考えられた。

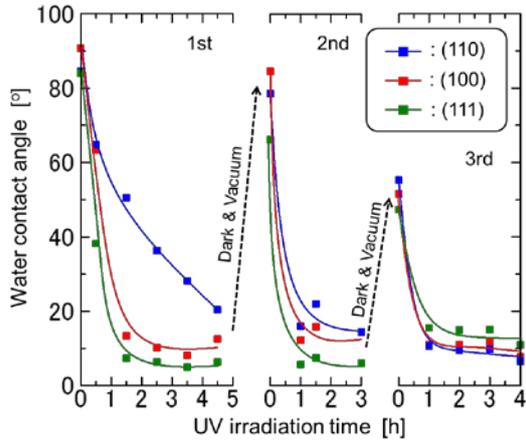


図 5. SrTiO₃単結晶(100), (110), (111) 表面の繰り返し光照射に対する親水化挙動への影響

(2) ニオブ酸ナトリウム(NaNbO₃)多結晶薄膜の光誘起親水性に対する表面微構造と表面電位の影響

ゾルゲル法で作製したNaNbO₃薄膜表面のSEM像を図6に示す。400~500°Cで焼成された試料はクラックが存在するものの比較的平坦な表面が観察された。600~700°Cで焼成された試料は表面の凹凸が目立ち粗い表面が観察された。これは600°C以上で焼成された試料の粒子が焼結により成長したためだと考えられる。

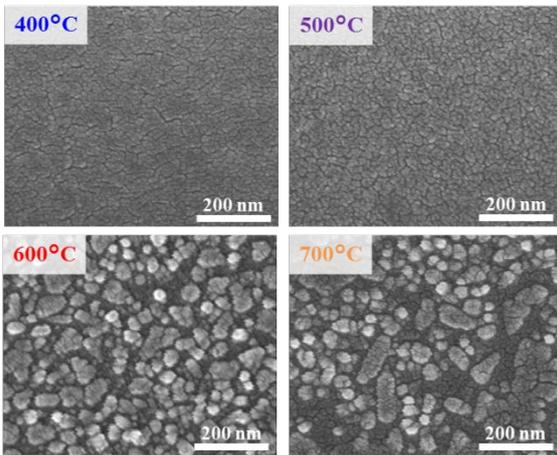


図 6. ゾルゲル法で作製したNaNbO₃薄膜表面のSEM像

作製した試料に対して紫外光を照射した際の接触角の変化を図7に示す。光誘起親水化が速く進んだ順に400°C > 500°C > 700°C > 600°Cとなり、低温で焼成された試料がより親水的となった。一般に、表面の凹凸が多

いほど親水的な面はより親水的になることが知られているが、親水化の速かった試料のSEM像は平坦な表面を示していた。しかしながら、焼成温度の違いによる結晶性の違いが影響を与えたとも考えられる。そこで、スピンコートを複数回行うことで表面の結晶性を変化させずに膜厚や表面形状を変化させ、表面の凹凸などの構造と焼成温度による結晶性の変化のどちらが親水化に大きな影響を与えるのかを調べた。

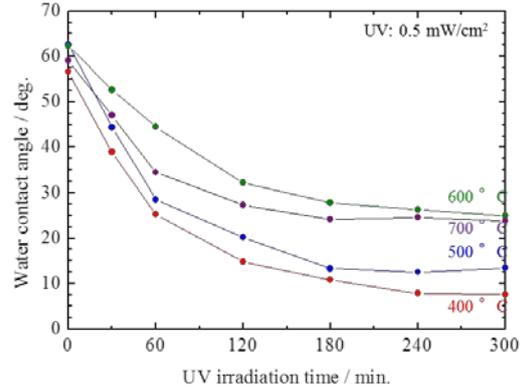


図 7. NaNbO₃薄膜の光誘起親水性に対する焼成温度の影響

紫外光の照射による接触角の変化を図8に示す。スピンコートを2回、3回と繰り返すことで光誘起親水化がより速く進んだ。また、3回以上では変化がみられなかった。AC-AFMによる表面形状の立体像から、スピンコートを繰り返し行うことで明らかに表面が平坦になっていることが分かり、表面の算術平均粗さからも同様の傾向が見られた。このことから、焼成温度の違いによる結晶性や結晶子径の変化より、表面の微構造が光誘起親水化により大きな影響を与えることが示された。

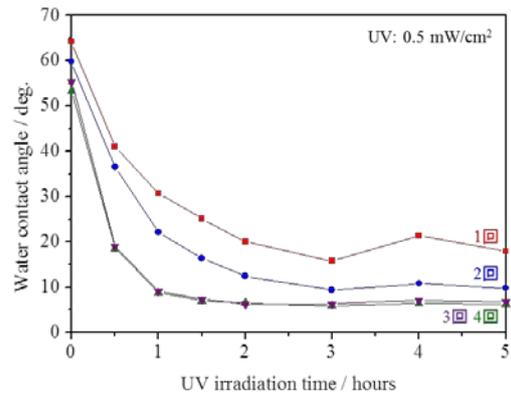


図 8. NaNbO₃薄膜の光誘起親水性に対するスピンコート回数の影響

紫外光の照射による表面電位の変化を図9に示す。これらの画像は撮影後、線平均法により傾斜補正を行った後、高さ情報の統一を行っている。-2.7 Vを黒、+1.4 Vを白とし

てその間を褐色の階調で表現している。紫外光の照射により明らかに明るい色、すなわち表面が電位の高い状態に変化していることが分かる。これらの画像のヒストグラムを図10に示す。紫外光の照射前はおおよそ-1.5Vを中心として表面電位が分布しているが、紫外光の照射によりおおよそ-0.5Vを中心とする分布に変化した。また、紫外光の照射を始めて1時間後より2時間後の試料の方がより鋭い分布を示した。これは、KFMによる表面電位の測定が1回につき40分以上かかり、試料に紫外光を照射しながら測定を行ったため測定の始めと終わりで表面電位が異なり、結果に分布が生じたためだと考えられる。同様の理由により、2時間後の試料は十分に表面の変化が進行したため、狭い分布を示したと考えられる。

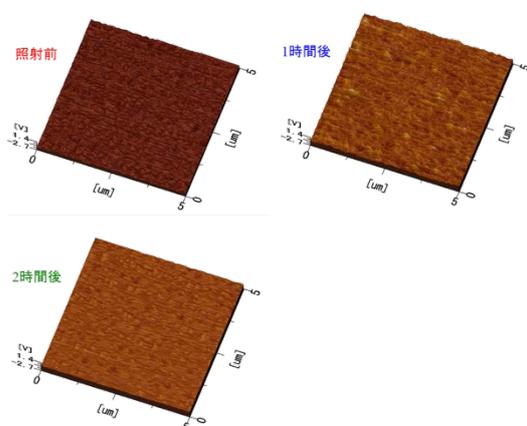


図9. 紫外光照射によるNaNbO₃薄膜表面の電位変化

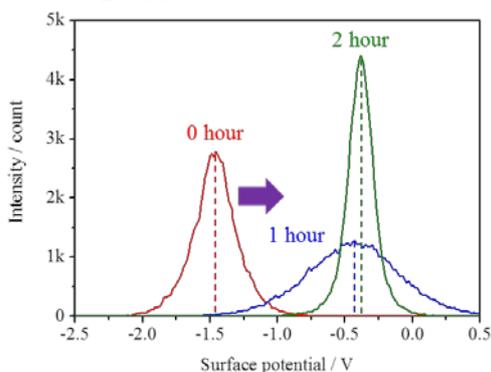


図10. 紫外光照射によるNaNbO₃薄膜表面の電位分布変化

紫外光の照射により電子と正孔が生じ、正孔が結晶最表面の酸素にトラップされM-O間の結合距離が長くなる。このとき、結晶最表面に配位数が少なく負の電荷を帯びた不安定な酸素ほど正孔をトラップしやすく、この酸素が多いほど反応が速く進む。これが結晶面方位依存性を引き起こすと考えた。結合が弱まったM-Oに水分子が解離吸着することで最表面に水素結合により強く束縛された水

酸基が生まれる。このように生じた表面は比較的安定で、この表面変化はほぼ不可逆的である。故に、親水化・疎水化を繰り返し行うことで不安定な酸素が少なく、この反応が遅い結晶面においても十分に表面が変化し、結晶面方位依存性が減少すると考えられる。

紫外光の照射により、次いで表面では吸着水の増加と配向が起きている。この増加によって生じた吸着水の層は前述した不可逆的な変化による表面水酸基の層より圧倒的に厚く、この層が高度な親水性を引き起こしている。また、この配向した水分子がKFMによる表面電位の正方向への変化の原因だと考えられる。しかし、この吸着水が増加し、配向した表面は比較的不安定であり、紫外光の照射を止めることでゆっくりと元の水酸基とわずかな吸着水のみで表面に戻る。しかし、もしも表面に生じるこの厚みを持った吸着水の層が、単なる表面水酸基のみによる物理吸着によるものだとしたら、一度表面の水酸基の増加を伴う不可逆的な変化が起きると、表面の吸着水を取り除いたとしても自発的に再び親水的な表面に戻ると考えられる。しかしながら、実際には親水化せず疎水的な表面に変わっていく。このことから、この厚みを持った吸着水の層の生成は、表面水酸基の存在を必要としながらも、それを十分条件とせず、さらに何らかの作用を受けていると考えられる。吸着水の増加や、水分子の配向という現象から考えるに、最表面だけではなくやや内側の層までを含んだ分極のようなものが生じていると考えられる。

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2件)

① Ken-ichi Katsumata, Yuki Okayasu, Nobuhiro Matsushita, and Kiyoshi Okada, "Crystal -face Dependence of Photoinduced Hydrophilic Conversion on SrTiO₃ Surfaces", Chemistry Letters, 2013 DOI: 10.1246/cl.130115

査読: 有

② Ken-ichi Katsumata, Yukiaki Ohno, Koji Tomita, Takaaki Taniguchi, Nobuhiro Matsushita, and Kiyoshi Okada, "Synthesis of Amphiphilic Brookite Nanoparticles with High Photocatalytic Performance for Wide Range of Application", ACS Applied Materials & Interfaces, 4, 2012, 4846-4852.

DOI: dx.doi.org/10.1021/am301183t

査読: 有

〔学会発表〕(計10件)

- ① Ken-ichi Katsumata, Yukiaki Ohno, Koji Tomita, Takaaki Taniguchi, Toshihiro Kogure, Nobuhiro Matsushita, and Kiyoshi Okada, “Photocatalytic Performance of Brookite Nanocrystals Synthesized by Oleate-Modified Hydrothermal Growth Method”, The 51th Symposium on Basic Science of Ceramics, 10/Jan/2013, Sendai International Center, Miyagi, Japan.
- ② 岡安祐樹, 勝又健一, 松下伸広, 岡田清, “光誘起親水化現象における表面電位の影響”, 第51回セラミックス基礎科学討論会, 2013年1月10日, 仙台国際センター, 宮城県.
- ③ 岡安祐樹, 勝又健一, 松下伸広, 岡田清, “光誘起親水化現象における表面電位の影響とその結晶面方位依存性”, 第19回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開, 2012年12月10日, 東京大学生産技術研究所コンベンションホール, 東京都.
- ④ Ken-ichi Katsumata, Yukiaki Ohno, Koji Tomita, Takaaki Taniguchi, Toshihiro Kogure, Nobuhiro Matsushita, and Kiyoshi Okada, “Synthesis of Amphiphilic Brookite Nanocrystals with High Photocatalytic Performance”, The 2012 Collaborative Conference on Crystal Growth, 12/Dec/2012, Doubletree by Hilton Orland at SeaWorld, Florida, USA.
- ⑤ 岡安祐樹, 勝又健一, 松下伸広, 岡田清, “光誘起親水化現象における表面電位と結晶面方位の影響”, 第31回固体・表面光化学討論会, 22/Nov/2012, 大阪大学 吹田キャンパス, 大阪府.
- ⑥ Ken-ichi Katsumata, Yukiaki Ohno, Koji Tomita, Yukihiro Komatsubara, Takaaki Taniguchi, Toshihiro Kogure, Nobuhiro Matsushita, and Kiyoshi Okada, “Synthesis of Pseudo-Cube Shaped Brookite Nanocrystals with Amphiphilic Property and Their Photocatalytic Activities”, The 15th International Congress on Catalysis, 4/July/2012, International Congress Center Munich, Munich, Germany.
- ⑦ Yuki Okayasu, Ken-ichi Katsumata, Nobuhiro Matsushita, and Kiyoshi Okada, “The Crystal-face Dependence of the Photo-induced Hydrophilic Conversion on SrTiO₃ and LiNbO₃ Single Crystals”,

International Conference of Young Researcher on Advanced Materials, 2/July/2012, Matrix building, Singapore.

⑧ Ken-ichi Katsumata, Yukiaki Ohno, Koji Tomita, Takaaki Taniguchi, Toshihiro Kogure, Nobuhiro Matsushita, and Kiyoshi Okada, “Photocatalytic Activity of Pseudo-Cube Shaped Brookite Nanocrystals Synthesized by Oleate-Modified Hydrothermal Growth Method”, The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, 27/June/2012, Mielparque Yokohama, Yokohama, Kanagawa.

⑨ Yuki Okayasu, Ken-ichi Katsumata, Nobuhiro Matsushita, and Kiyoshi Okada, “The Crystal-face Dependence of the Photo-induced Hydrophilicity on SrTiO₃ and LiNbO₃ Single Crystals”, The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, 27/June/2012, Mielparque Yokohama, Yokohama, Kanagawa.

⑩ 岡安祐樹, 勝又健一, 松下伸広, 岡田清, “光誘起親水化現象の面方位依存性”, 第1回JACI/GSCシンポジウム, 2012年6月13日, ベルサール神田, 東京.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.msl.titech.ac.jp/~matsushita/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

勝又 健一 (Katsumata Ken-ichi)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教

研究者番号: 70550242

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者