

自浄作用を示す無機有機ハイブリッド撥水性界面材料の開発

Design of inorganic-organic hybrid hydrophobic materials with photocatalytic self-cleaning properties

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 助教 亀川 孝

Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering,
Osaka University, **Takashi KAMEGAWA**

1. はじめに

二酸化チタン (TiO_2) に代表される光触媒材料は、適切な波長の光の照射下にて生成する電子と正孔の高い反応性を利用することで、汚れ・悪臭の原因である微量有機物の分解除去、汚染水の清浄化、空中浮遊菌の殺菌などに効果を発揮する^[1-3]。また、反応条件を制御すると、水素生成や有機合成反応にも応用することができる^[4-6]。さらに、各種基材にコーティングすることで作成した TiO_2 薄膜では光触媒作用に加え、光照射により水滴が濡れ広がり接触角がほぼ 0° になる『光誘起超親水化特性』も示す^[7-9]。例えば、 TiO_2 薄膜コーティングによる汚れない窓ガラス、曇らない鏡などの研究・開発が進み、一部では実用化されるに至っている。今後の高齢化社会の到来を踏まえ、メンテナンスフリーな機能性材料であり、持続可能な社会の構築とより快適な居住環境実現に光エネルギーの有効利用を通して貢献できる環境調和型材料として、研究開発と実用化への取り組みが継続して行われている。

一方、固体表面における水滴の接触角が 150° 以上になる性質は『超撥水性』と呼ばれる。超撥水性を示す固体表面は、防水に加え、水滴の付着の抑制による防曇効果、着雪の抑制など特徴的な機能を示す。そのため、近年、本特性を付与した機能性材料の設計・開発が活発化している。超撥水性表面の設計では、表面エネルギーの低減と表面微細構造の構築が重要である。表面エネルギーの低減には、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) などの含フッ素化合物が主に用いられるが、平滑面では 120° 以上

の水滴接触角は達成されない。そこで、ハスの葉表面に見られる様な、凹凸状の微細構造の構築が重要になる。微細構造の構築により空気の層ができることで、超撥水性が実現される。

しかしながら、高度な撥水性は油汚れ成分などの堆積により容易に消失する。従来研究されている撥水性・超撥水性表面は油汚れなどに対して耐性を示さず、その表面構造は繊細であり、長期的な性能の維持と保守に関する事項において解決すべき点を有する。油汚れなどの分解除去は TiO_2 薄膜光触媒の機能により比較的容易に達成できるが、一般的な TiO_2 薄膜は水となじみ易いため、撥水性・超撥水性を必要とする材料には適用・複合化することが難しく、応用例は皆無である。

この様な背景の下、本研究では、上述の問題点をクリアするための新しい機能性薄膜材料として、『自浄作用』と『撥水・超撥水特性』を併せ持つ多機能薄膜の開発に取り組んだ^[10]。具体的には、スパッタ法による PTFE と TiO_2 光触媒の同時蒸着による有機成分と無機成分のナノレベルでの複合化により作成した薄膜の、表面濡れ性や光触媒活性評価を行った。

2. 実験方法

高周波マグネトロンスパッタ装置を用い、PTFE と TiO_2 ターゲットを Ar プラズマにより同時にスパッタすることで二成分を複合化した PTFE- TiO_2 薄膜 ($\text{Ti/F} = 0.15$) を成膜した。PTFE は耐光性を有し、光触媒作用に対しても安定であることが知られている。比較試料として、 TiO_2 薄膜、PTFE 薄膜も同様に成膜した。

基板には、石英、Ti、およびワイヤー状の微細構造を構築したTi板を用いた。Ti板上の微細構造は、水酸化ナトリウム水溶液を用いる水熱処理により構築した^[1]。

キャラクタリゼーションは、電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)、エネルギー分散型X線分光 (EDX)、赤外分光 (FT-IR)、X線吸収端近傍構造 (XANES) 測定により行った。薄膜表面の濡れ性は、紫外光照射前後における水滴の接触角より評価した。光触媒反応性に基づく薄膜表面の自浄作用を評価するため、紫外光照射下でのメチレンブルー水溶液の脱色や、油汚れのモデル物質としてのオレイン酸の分解反応を検討した。

3. 結果と考察

3.1. 薄膜のキャラクタリゼーション

石英基板上に成膜した各薄膜のFE-SEM測定から、スパッタ法を用い緻密で均一なTiO₂およびPTFE薄膜が成膜できることを確認した。二成分の同時蒸着により成膜したPTFE-TiO₂薄膜では海島構造が観測された (Fig. 1 (a))。PTFEとTiO₂は、EDXの分解能を超えたナノサイズで混在していた。EDXスペクトルにおいては、フッ素やチタンに由来する明瞭なピークが観測された。加熱焼成処理によるPTFE除去後の測定・観察より、海島構造の「海」部分がPTFE、直径100～200 nm程度の粒状の「島」部分がTiO₂より構成されることがわかった。この薄膜上に滴下した水滴の接触角は111°であり、PTFE板上の値と同等であった。ワイヤー状の微細構造を構築したTi基板、およびその上に成膜したPTFE-TiO₂薄膜のFE-SEM像をFig. 1 (b,c)に示す。PTFE-TiO₂薄膜は数本のワイヤーを取り込み、それらの構造に沿って形成された。それ故、得られた薄膜が良い密着性を示した。また、PTFE-TiO₂薄膜作成後も微細構造は保持されており、海島構造の形成も確認できた。

FT-IR測定より、各薄膜中のPTFEの解析を行った。赤外光を透過する塩化ナトリウム基板上に薄膜を成膜し測定に用いた。PTFEと

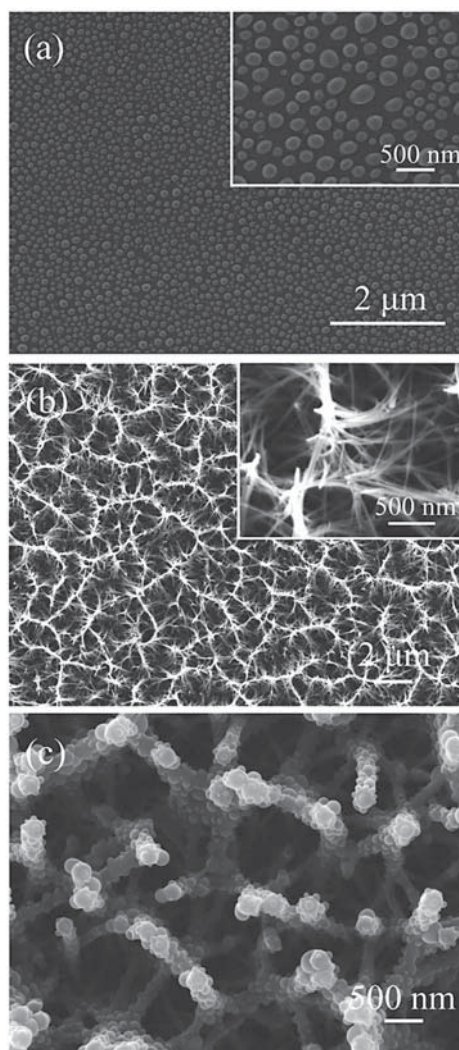


Fig. 1. FE-SEM images of (a) PTFE-TiO₂ on quartz substrate, (b) structured Ti substrate, and (c) PTFE-TiO₂ prepared on (b).

PTFE-TiO₂薄膜、いずれにおいてもCF₃の変角振動に由来する小さな吸収ピークが740 cm⁻¹に、CF_n (n = 1, 2)の伸縮振動に由来する鋭いピークが1250 cm⁻¹付近に観測できた。PTFEターゲットはArプラズマによりスパッタされるが、原子状には分解されず、成膜後もその構造が保持されていることを確認できた。

Ti K-edge XANES測定より、各薄膜中のTiO₂の解析を行った。4960～4980 eVの領域にTiの内殻1s軌道から3d軌道と4s軌道およびOの2p軌道の3つの分子軌道への遷移に対応する特徴的なプレエッジピークを示した。参照試料であるアナターズ型TiO₂粉末とほぼ一致した形状のスペクトルが、TiO₂およびPTFE-TiO₂薄膜で観測された。TiO₂が主にア

ナターズ型構造を有することがわかった。

3.2. 薄膜の表面濡れ性の評価

微細構造を構築した Ti 板上に成膜した各薄膜上に滴下した水滴の接触角を測定した。表面エネルギーが比較的大きな TiO_2 薄膜では水滴接触角は 107° にすぎず、微細構造の有無に関わらず超撥水性を示さない。一方で、微細構造を有する Ti 基板上に成膜した PTFE 薄膜では 168° 、PTFE- TiO_2 薄膜では 157° に達し、超撥水性を示した。超撥水性の実現には表面の低エネルギー化と微細構造が共に重要な役割を果たすことがわかる。

これら薄膜に紫外光 (5 mW/cm^2) を照射した際の水滴接触角測定を行い、表面濡れ性の変化を追跡した。 TiO_2 薄膜では光誘起超親水化特性の発現により、照射時間の経過と共に、水滴接触角が次第に小さくなる (Fig. 2 (a))。薄膜表面は親水化し、水滴がうすく濡れ広がる。

これに対し、PTFE- TiO_2 薄膜では、PTFE 薄膜と同様に水滴の接触角に大きな変化は見られず (Fig. 2 (b,c))、紫外光照射下でも超撥水性が保持されることを見いだした。PTFE- TiO_2 薄膜では、 TiO_2 を含有するにも関わらず水滴

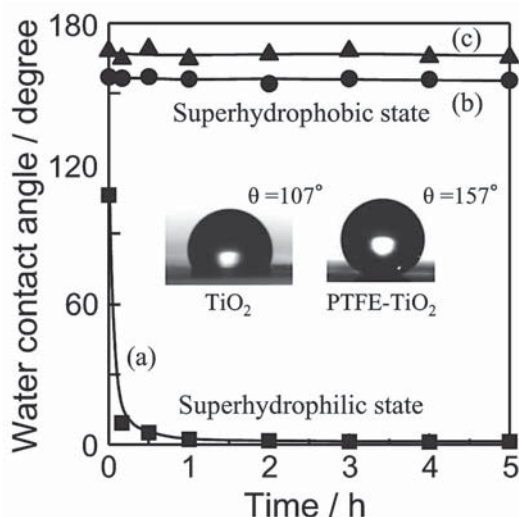


Fig. 2. Changes in the water contact angle (θ) on each sample ((a) TiO_2 , (b) PTFE- TiO_2 , and (c) PTFE) under UV light irradiation. Inset: photographic images of water droplet before UV light irradiation.

接触角は変化しない。用いた薄膜の組成は $\text{Ti/F} = 0.15$ であり、PTFE に対する TiO_2 量が比較的少ない。PTFE の撥水的性質と TiO_2 の親水的性質のつり合い、すなわち、水滴に対する薄膜表面の引力と斥力のバランスにより光照射下でも超撥水性が保持されると推察される。二成分のバランスが重要であり、 TiO_2 含有量の多い試料では、 TiO_2 薄膜と比較すると変化は遅いが、水滴接触角は光照射後には低下することを確認している。

逐次的な蒸着により、PTFE 薄膜上に TiO_2 を成膜した薄膜についても紫外光照射下における表面濡れ性の変化を検討したところ、 TiO_2 薄膜と同様の変化を示し水滴が濡れ広がることがわかった。この様に、二成分の同時蒸着によるナノレベルでの複合化を通し、特異な表面機能を有する PTFE- TiO_2 薄膜の成膜を達成できた^[10]。

3.3. 薄膜の機能・特性の評価

光触媒反応性を評価するため、メチレンブルー (MB) 水溶液の脱色試験を行った (Fig. 3)。紫外可視吸収スペクトル測定により、MB の 665nm の吸収ピーク強度の変化を記録した。

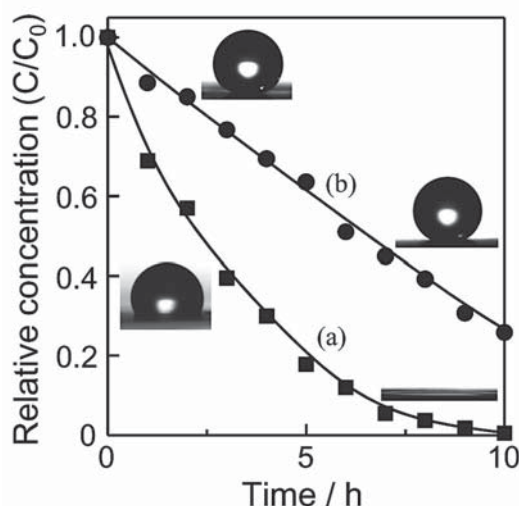


Fig. 3. Concentration changes of methylene blue in the photocatalytic decolorization on (a) TiO_2 and (b) PTFE- TiO_2 . Inset: photographic images of water droplet on each sample before and after UV light irradiation for 10 h.

TiO₂ 薄膜、PTFE-TiO₂ 薄膜共に光触媒活性を示し、溶液の色は紫外光照射時間の経過と共に次第に消失した。一次反応速度式より見かけの反応速度定数は、TiO₂ 薄膜 (0.28 h⁻¹)、PTFE-TiO₂ 薄膜 (0.07 h⁻¹) と求まる。二成分を複合すると TiO₂ 含有量が減るため薄膜試料当たりの反応活性は低くなるが、PTFE-TiO₂ 薄膜が光触媒活性を示すことは確認できた。また、反応後に水滴接触角を測定したところ、TiO₂ 薄膜表面は親水化したが、PTFE-TiO₂ 薄膜では超撥水性を保持することがわかった (Fig. 3)。

一方で、逐次的な蒸着により、TiO₂ 薄膜上に PTFE を成膜した試料は、超撥水性を示すが、光触媒活性は示さない。同時蒸着による二成分のナノレベルでの複合化が鍵となる。

油污れに対する自浄作用とその際の表面濡れ性を評価した。モデル物質としてのオレイン酸の塗布前後、および紫外光照射下における各薄膜上での水滴の接触角の変化を Fig. 4 に示す。オレイン酸を塗布すると、いずれの薄膜上でも水滴接触角は 60 ~ 70° となり、超親水性や超撥水性は容易に消失した。紫外光 (5 mW/cm²) を照射すると、TiO₂ 薄膜では、光触媒作用によるオレイン酸の分解と光誘起超親水性の発現

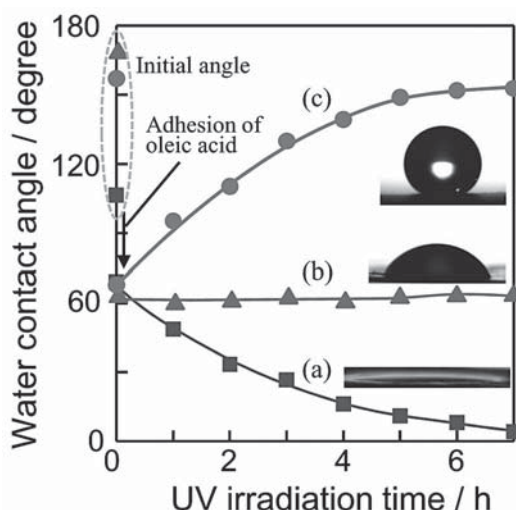


Fig. 4. Water contact angle changes by adhesion of oleic acid and following UV light irradiation ((a) TiO₂, (b) PTFE, and (c) PTFE-TiO₂). Inset: photographic images of water droplet on each sample after UV light irradiation for 7 h.

により接触角が徐々に低下し、水滴が濡れ広がった。PTFE 薄膜では紫外光照射後も水滴接触角は変化しない。一度汚染されると、有機溶媒等で洗浄を行わない限り、初期の性能は回復せず、汚れに弱いという結果が得られた。これらとは対照的に、PTFE-TiO₂ 薄膜では TiO₂ の光触媒作用によりオレイン酸が分解されるにつれ接触角が徐々に大きくなり、最終的には超撥水性を回復した。また、Fig. 5 に PTFE-TiO₂ 薄膜を用いて行ったオレイン酸分解反応の繰り返し試験結果を示す。5 サイクルの繰り返し試験後にも超撥水性が回復したことから、作製した薄膜は繰り返し自浄作用を発揮し、長期的に超撥水性を維持し続けると考えられる。

4. まとめ

スパッタ法を用い、有機成分である PTFE と無機成分である TiO₂ をナノレベルで複合化した PTFE-TiO₂ 薄膜を作成することができた。微細構造を有する基板上に成膜すると、水滴接触角は 157° となり、超撥水性を示した。TiO₂ の機能により、メチレンブルー水溶液の脱色やオレイン酸の分解に光触媒活性を示した。TiO₂ 薄膜では紫外光照射下では光誘起超親水化特性

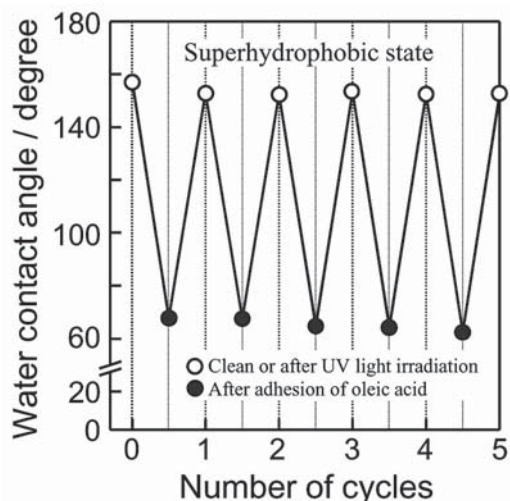


Fig. 5. Water contact angle changes on PTFE-TiO₂ in the five cycles of adhesion of oleic acid and UV light irradiation.

により、水滴が濡れ広がる様になる。しかしながら、組成を最適化した PTFE-TiO₂ 薄膜では水滴接触角が変化せず、超撥水性は保持されることを見いだした。また、紫外光照射下でも PTFE は分解されず、高い安定性を示した。逐次的に PTFE と TiO₂ を蒸着した薄膜では、いずれか一方の成分の機能しか利用できない。同時蒸着によるナノレベルでの二成分の複合化を通して、『超撥水特性』と『自浄作用』を併せ持つ、PTFE-TiO₂ 薄膜を開発することに成功した。

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を頂きました公益財団法人京都技術科学センターに篤く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, *Electrochemistry*, 2013, **81**, 98.
- [2] T. Kamegawa, D. Yamahana, and H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 15049.
- [3] T. Kamegawa, R. Kido, D. Yamahana, and H. Yamashita, *Micropore. Mesopore. Mater.*, 2013, **165**, 142.
- [4] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37.
- [5] T. Kamegawa, S. Matsuura, H. Seto, and H. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 916.
- [6] T. Kamegawa, H. Seto, S. Matsuura, and H. Yamashita, *ACS Appl. Mater.*

Interfaces, 2012, **4**, 6635.

- [7] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Nature*, 1997, **388**, 431.
- [8] A. Fujishima, T.N. Rao, and D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2000, **1**, 1.
- [9] T. Kamegawa, N. Suzuki, and H. Yamashita, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 1411.
- [10] T. Kamegawa, Y. Shimizu, and H. Yamashita, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 3697.
- [11] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hosono, T. Sekino, and K. Niihara, *Langmuir*, 1998, **14**, 3160.

研究成果発表

- [1] T. Kamegawa, Y. Shimizu, and H. Yamashita, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 3697.
- [2] 亀川 孝, 清水佑樹, 山下弘巳, 第 110 回触媒討論会, 1J14.
- [3] 亀川 孝, 清水佑樹, 山下弘巳, スマートプロセス学会 2012 年秋季総合学術講演会, 3.
- [4] T. Kamegawa, "Design of Nanostructured Catalyst and Photocatalyst with Enhanced Functional Properties", Shanghai Normal University (Invited lecture).
- [5] 亀川 孝, 入川洪一, 清水佑樹, 山下弘巳, 日本化学会第 93 春季年会, 1G5-36.
- [6] 亀川 孝, 清水佑樹, 山下弘巳, 日本金属学会 2013 年春期 (第 152 回) 講演大会, 468.