

論文題目 応力制御による酸化チタン超親水化反応の高感度化に関する研究
氏名 柴田竜雄

1. 緒言

酸化チタンにおける光誘起分解反応は古くから水分解反応や有機物の分解反応等多くの研究が行われてきた。一方、最近になって酸化チタン表面では分解反応の他に光誘起超親水化がおこることが発見された⁽¹⁾。この現象は学術的に興味をもたれているだけでなく実用的にも重要な現象であり、この二つの光誘起反応を利用することで防曇効果やセルフクリーニング効果等の様々な機能が酸化チタン膜において実用化されている。しかしながら現在の材料ではこの超親水性の発現の為に紫外光強度で数 mW/cm^2 ~数十 $\mu W/cm^2$ の分~時間オーダーの光照射が必要となっていることから、光誘起超親水化材料の高感度化が望まれている。

光誘起超親水化はこれまでの研究から、正孔によって酸化チタン表面の水酸基の構造変化が引き起こされ、表面エネルギーの高い状態が一時的に形成されることで発現することが明らかとなっている⁽²⁾。従ってこの親水化反応は構造変化を伴うため、光誘起分解反応にくらべて構造的な要因の影響を受けやすいことが予想される。

このような背景のもと、本研究では酸化チタンの内部圧力の影響に着目した。結晶中にはしばしば残留応力と呼ばれる異方的な圧力が存在する。その大きさはときには GPa 以上の大きな値となり、酸化チタン膜においてもこのような残留応力が存在することが知られている。このような内部圧力やそれによる結晶の歪みは、酸化チタンの光誘起反応に特に構造変化を伴う光誘起親水化反応に大きな影響を与える可能性があると考えられる。そこで本研究では高感度材料の設計指針を得ることを目的として内部圧力の影響を検討した。最初に知見の限られていた超親水化時の構造変化に関する研究を行い、親水化反応に伴って結晶格子の膨張を伴う構造変化が進行していることを明らかにした。次いで残留応力を導入した酸化チタンにおいて内部圧力の影響を検討し、そのモデル化を試みた。最後に提唱したモデルをもとに親水化反応の高感度化の手法を提案し、さらにこの手法が有効であることを実験的に示した。

2. 光誘起親水化反応に伴う構造変化

親水化反応に伴って構造変化が進行している場合、表面エネルギーの変化以外にも格子の変形による影響が出ることが予測される。特にルチル結晶においては超親水化した表面に親水性ドメイン構造⁽¹⁾が出現することが観測されており、比較的大きな変化を観測できることが期待される。そこでルチル単結晶表面をモデル試料とし、酸化チタンの表面硬度に注目しその親水化時の変化を検討した。

その結果、光照射によって硬度が増加する現象(Positive Photoplastic Effect)がルチル表面において起きていることを初めて見出し、更にこの変化と超親水性の発現に相関があることを明らかにした(Figure 1)。

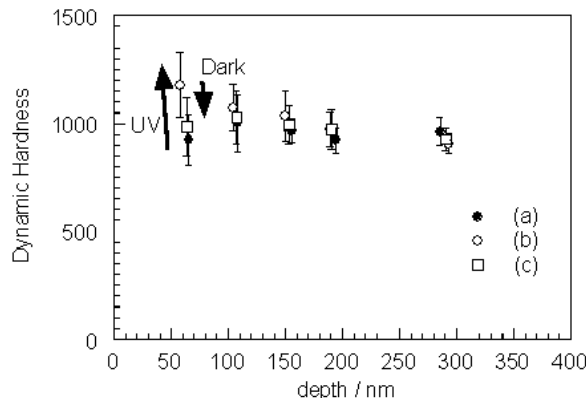


Figure 1 Dynamic Hardness of Rutile (100) face
(a) before UV light irradiation($\theta=70.6^\circ$)
(b) after irradiation($\theta=0^\circ$), (c) after dark storage($\theta=51.0^\circ$)

また硬度測定の結果から、光照射によって変化している領域は表面以下数 nm 程度であることが予測

された。この現象は超親水性が発現した場合において確認され、光遮断後は元の値へと回復する可逆な変化であることが観測されている (Figure 2)。

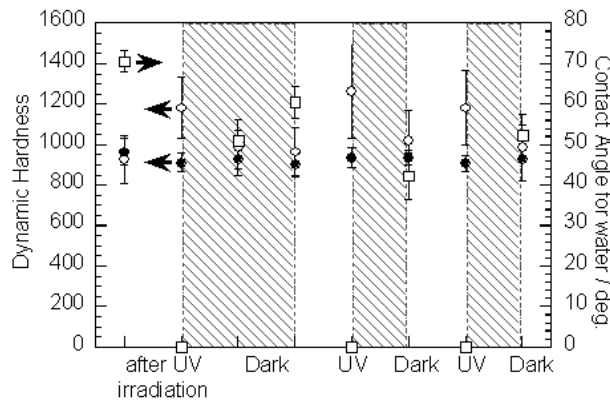


Figure 2 Change of Hardness and water contact angle on Rutile (100) face
(○hardness at ~50nm, ● at ~300nm, □ water contact angle)

更に硬度変化の解析から超親水化時に表面近傍に圧縮応力が発生していることが明らかとなった。この圧縮応力の発生は光誘起親水化反応による格子の変化を仮定することで説明できる。光照射によって結晶格子が膨張した場合、結晶内では互いの格子同士の反発から変化が抑制されるので、変化の起こっている領域には圧縮応力が発生すると考えられる。酸化チタンの最表層における構造変化は、ドメイン構造の出現や、松重らによる光照射による表面格子膨張⁽³⁾の報告にも裏付けられるものである。以上の実験結果は、酸化チタンの光誘起親水化反応に伴って表面数nmの領域で体積膨張を伴う構造変化が進行していることを示唆するものであると考えられる。

3. 光誘起反応に対する残留応力の影響

光誘起反応に対する残留応力の影響を検討するために応力を導入したルチル単結晶を作製した。残留応力が発生する要因の一つとして加工変質層の存在が知られている。単結晶表面の変質層には加工による変形から応力が残存し、その厚みや歪は研磨法に依存する。本研究では歪の少ない表面が作製可能な化学機械研磨(CMP)と、それよりも粗いダイヤモンド粉末による光学研磨をおこなった試料を使用した。

応力測定の結果、ダイヤモンド研磨試料において表面下数十 nm の範囲に数 GPa の圧縮応力が存在していることが確認された。逆に CMP 試料では残留応力の存在は認められなかった。

光誘起分解活性の評価のために 2-プロパノールの酸化分解活性を測定した。反応速度の差から表面到達キャリア量は、ダイヤモンド研磨試料で CMP 試料の 2/3 ~ 1/2 程度であることが見積もられた。

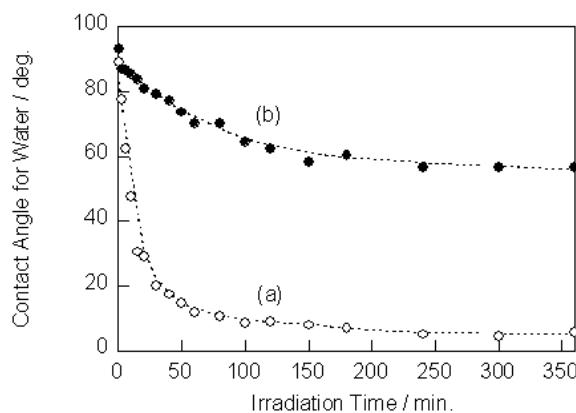


Figure 3 Changes of water contact angle on Rutile (100) face
(a) CMP, (b) Diamond polishing (2mW/cm²: BLB)

これに対して光誘起親水化活性においては、分解測定では見られなかった大きな活性の低下が観察された(Figure 3)。親水化速度⁽²⁾の低下はダイヤモンド試料でCMP試料の約 1/30 となり、ダイヤモンド研磨試料表面での親水化反応が著しく阻害されていることが分かった。

親水化反応も分解反応も光生成したキャリアーによって進行し、また親水化速度と表面到達正孔量との間には比例関係が存在することが明らかとなっている。従ってこれらの結果は残留応力が光誘起親水化反応に対して特別な影響を及ぼしていることを示している。

超親水化表面は光遮断後には徐々に疎水的な状態へと戻ることから、この反応は光による準安定状態への変化であり、正の自由エネルギー変化を伴う($\Delta G > 0$)と考えられる。また先に示唆されたように親水化反応は表面近傍の体積膨張($\Delta V > 0$)を伴った構造変化によって発現していると考えられる。体積変化を伴う変化に際して、大きな圧力がかかっている条件下では体積変化に対する圧力の影響が無視できなくなる($P\Delta V$)。そこで親水化反応における圧力効果のモデルを提唱した(Figure 4)。このモデルから大きな圧縮応力存在下では親水化反応における自由エネルギー変化はより正の方向に増大し、従って反応の抑制が起きているものと考えられる。さらにこのモデルから反対方向の圧力である引張応力を導入した場合、逆により親水化反応が進行しやすくなる可能性があることが予測された。

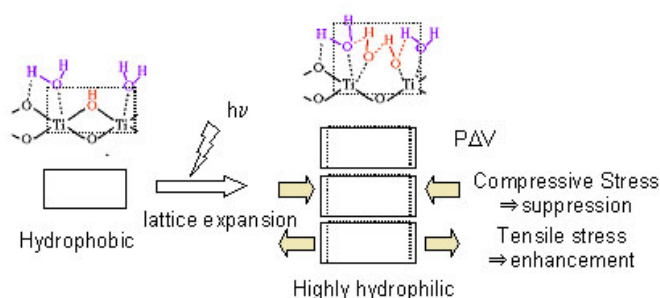


Figure 4 Schematic image of Pressure effect on photoinduced hydrophilic conversion

4. 薄膜の残留応力制御による親水化特性の制御

提唱したモデルから親水化活性の向上を期待できる手法が提示されたので、実際に酸化チタン薄膜において残留応力を制御することでその有効性を検討した。基板加熱下にて各種基板上に酸化チタン膜をスパッタリングによって作製し、熱応力を利用して残留応力を制御した。

$$\sigma = E_f (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad E_f: \text{薄膜のヤング率}, \alpha_f, \alpha_s: \text{熱膨張係数}$$

またこれ以外の基板の影響を無くするため基板表面にSiO₂をバッファ層として作製し表面状態を統一した。

これによって残留応力以外の特性はほぼ等しいアナターゼ薄膜の作製に成功した。Table 1 に作製に使用した基板と観測された残留応力の関係を示した。これらの薄膜について分解活性評価を行ったところその活性には殆ど差は認められず、唯一大きな圧縮応力が存在する試料(TiO₂/Mica)において若干の活性の低下が認められた程度であった。しかしながら親水化活性においては顕著な差が認められ、予想されたように引張応力存在下(TiO₂/NEX-C)では無応力に近いものに対して 5 倍以上の親水化速度の向上が、またルチル単結晶での結果同様大きな圧縮応力存在下では親水化活性の著しい抑制が確認された(Figure 5)。これらの結果は光誘起親水化反応に対する圧力効果の仮説を支持するものである。

Table 1

Substrate	$\alpha \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	Observed Residual Stress
NEX-C	-2.0	Tensile
Quartz glass	0.5	Tensile
Quartz crystal	13.4	Nearly neutral
Mica	9 ~ 36	Compressive

($\alpha_{\text{TiO}_2} = 8.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

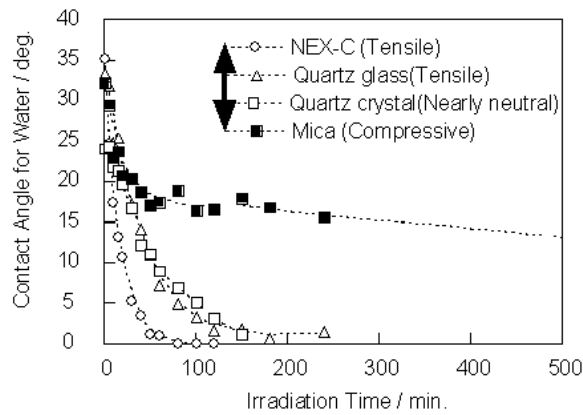


Figure 5 Changes in water contact angle of TiO_2 films with various residual stress ($0.1\text{mW}/\text{cm}^2$, BLB)

5. 結言

光誘起超親水化反応は酸化チタンの表面水酸基の構造変化に伴って発現するという機構を基に、この反応に対する残留応力の影響を検討した。従来の活性向上の研究は光励起過程に対するアプローチ、例えば吸収帯の制御や電荷分離効率の向上などが主なものであったが、本研究では親水化反応が光励起過程に続き構造変化を起こさなければ発現しない点に注目し内部圧力による影響を検討している。

親水化反応時の体積膨張を示唆する結果及びビルチル単結晶表面における残留応力の影響の検討から、過去の光触媒研究において考慮されることの殆ど無かった残留応力による、光誘起親水化反応に対する圧力効果モデルを提唱した。場合によってはGPa程度の大きさとなる内部圧力は親水化反応に対して無視できない影響を与えていると考えられる。更にこのモデルを基に引張応力導入による親水化活性向上の可能性を得た。可能性の検証を残留応力を制御したアナターゼ薄膜系において行うことで、本手法による親水化活性の向上が実現可能であることを示し、将来の高感度親水化薄膜作製における指針を得ることに成功した。

更に本研究におけるこのような構造変化に注目した視点は今後の親水化反応の研究に新たな方向性を与えるのではないかと期待できる。今回の結果は親水化反応においては、最表層のみを構造変化しやすいように改良することで親水化活性の向上を引き起こすことが可能であることを示唆しており、今後の発展が期待される。

[参考文献]

- (1) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature*, **388**, 431 (1997)
- (2) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1028 (2003)
- (3) T. Horiuchi, K. Kaisei, K. Matsumoto, *photocatalyst*, **8**, 24 (2002)