

研究紹介

光照射による酸化チタン表面の超親水性変換

橋本 和仁・渡部 俊也

東京大学先端科学技術研究センター ☎ 153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1

(1998 年 12 月 7 日受理)

Photo-induced Superhydrophilicity of TiO₂ Surface

Kazuhiro HASIIMOTO and Toshiya WATANABE

Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo
4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904

(Received December 7, 1998)

There exist two types of photo-effects on TiO₂ surface. One is the well-known photocatalytic reaction proceeding on the TiO₂ surface irradiated by UV light. Another is the photo-induced super-hydrophilic and simultaneously super-oleophilic conversion of the TiO₂ surface. In other words, both water and oil drops spread completely on the UV irradiated surface. This effect was found recently, and is attributed to the nanometer scale hydrophilic domain structure formed on an original oleophilic TiO₂ surface by the UV irradiation. The results of recent detailed experiments suggest that the hydrophilic domains are formed by the surface reduction by the photo-produced electrons. The produced holes will be used by the oxidation of bridging oxygen ions of TiO₂ surface, releasing molecular oxygen followed by the adsorption of molecular water. The detailed mechanism is explained in this review article. Moreover it is described that various materials coated with this type of TiO₂ transparent film can show anti-fogging and self-cleaning effects. Their industrial applications are also described.

1. は じ め に

半導体にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、伝導帯に電子が価電子帯に正孔が生じる。この電子・正孔が表面に拡散し、吸着分子と反応するのが光触媒反応である。酸化チタン半導体を用いた光触媒反応は、光エネルギー変換の方法として研究が始まった。一方、我々は10年ほど前より、生活空間に存在する微弱な紫外線を使うことにより、光触媒コーティング材料かつ抗菌、防汚、空気浄化材料として展開できることを提案し、実際、最近になり酸化チタンをコーティングした様々な材料が実用化されるようになってきた¹⁾。これらの系では、電子は吸着酸素と反応し、正孔が種々の有機物質やNO_xなどの無機化合物と反応する。すなわち、吸着物質は酸化除去される。そこで、これらの反応を我々は酸化型光触媒反応と呼んでいる。

一方、これらの研究の途中で、酸化チタン表面に紫外光照射を行うと、表面の水の濡れ性が大きく変化することを見出した²⁾。Fig. 1 に光照射前後の酸化チタンコーティング材料に水を滴下した場合の写真を示す。光照射により、水の濡れ性が非常に高くなったことがわかる((a)→(b))。ガラスなどの透明材料を水蒸気にさらした場合は曇りかたの違いとなってより顕著にその変化がわかる((c)→(d))。これは、曇りという現象は、表面に形成された小さな水滴により、光が散乱されるために起きる現象であるためである。

固体結晶では結晶構造と結合様式に応じてそれぞれの結晶面に固有の表面自由エネルギーを有する。液体の濡れ性は、液体が結晶面に接触するとき、その自由エネルギーと界面をつくる時の仕事の大きさにより決まる。有機物の多くは水をはじきやすく、油をなじませやすい。また無機物の多くは有機物に比較して水に濡れやすく、油をはじくが、例外も多く物質の濡れの特性はきわめて多様である。しかしこれらの濡れの程度に関して、任意

E-mail: kazuhiro@fchem.chem.t.u-tokyo.ac.jp

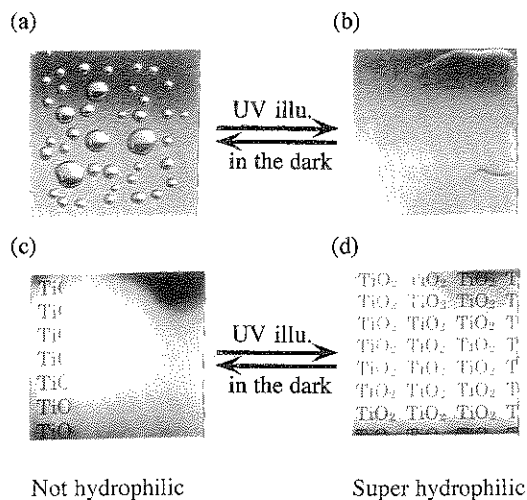


Fig. 1 Photo-induced surface wetness change of TiO_2 coated stainless steel (a, b) and glass (c, d). (a), (c): before illumination, (b), (d): after UV illumination.

に継続的に制御することはたいへん困難である。例えば一時的に濡れをよくする方法は研磨したりあるいはエッチングする等様々の手段があるが、経時的には徐々にその環境下で安定な濡れに転換していく。例えばガラスの表面が親水性であれば、鏡の曇りを防止するのに好都合であることは周知のとおりである。石鹼水を風呂場の鏡に塗ればしばらくは曇りを防止することができる。しかしこの効果は長続きしない。界面活性剤を用いる親水化では屋内で1か月、屋外では1週間というところがせいぜいであろう。界面活性剤は水に溶解し失われ、その後は室内雰囲気におけるガラス表面本来の濡れ性に安定していく。実際親水化の技術としては、界面活性剤を用いるものを中心に、多孔体やシリカ表面のシラノールを用いるものなど、多くの方法が試みられてきた。しかしながら、長期にわたって接触角を低く抑ええる技術は未だなかったといってよい。

我々が見出した、光照射酸化チタン表面の非常に親水性の高い状態も光照射を止めると数時間から1週間程度持続するが、暗中では徐々に光照射前の疎水的な状態に戻る。しかし、再び紫外光照射を行うと親水性は完全に回復する。すなわち、常に光照射をしていなくても、間欠的な光照射により、表面を常に親水性に保つことが可能である。本稿では、このような新しい光による濡れ制御の原理と特性のあらまし述べ、さらに最近進展著しい応用についても若干の解説を加える。

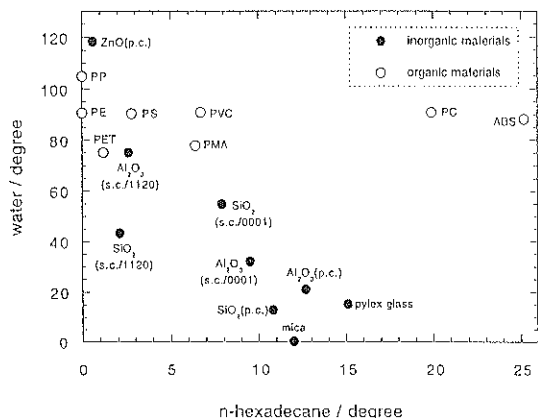


Fig. 2 Contact angles of water drop (y-axis) and oil (n-hexadecane, x-axis) drop on various substrates.

2. 物質の濡れ性と液体との接触角³⁾

固体の表面の濡れ性は、一般には接触角で評価されることが多い。接触角は、固体の表面エネルギー γ_s 、液体の表面エネルギー γ_L および固液界面での表面エネルギー γ_{sL} との熱力学的な平衡式 (Young の式),

$$\cos \theta = (\gamma_s - \gamma_{sL}) / \gamma_L \quad (1)$$

で決まる。今、液体を水に選ぶと γ_L は一定となるから、濡れ性が高いか低いかは γ_s と γ_{sL} との大小関係で決まる。 $\gamma_s > \gamma_{sL}$ の場合は $\cos \theta$ は正、すなわち θ は 90° よりも小さくなり、その差が大きければ大きいほど親水性が増すことになる。逆に、 $\gamma_s < \gamma_{sL}$ の場合は θ は 90° よりも大きくなり、その差が大きければ大きいほど疎水性が増す。

以上は平滑面での場合であるが、接触角はこのような化学的性質の他に表面の凹凸 (物理的性質) によっても著しく影響を受ける。凹凸面での接触角を決める因子は複雑で、まだ必ずしも全て明らかになっていないが、もっとも単純には表面積が r 倍になることにより固体の表面エネルギー γ_s と界面エネルギー γ_{sL} とがそれぞれ r 倍されると考える式 (Wenzel の式)

$$\begin{aligned} \cos \theta' &= r(\gamma_s - \gamma_{sL}) / \gamma_L \\ &= r \cdot \cos \theta \end{aligned} \quad (2)$$

この式は平滑面での接触角 θ が 90° 以下では、表面積が大きくなると凹凸面での接触角 (θ') はより小さく、 θ が 90° 以上では表面積が大きくなると θ' はより大きくなることを示している。すなわち、平滑面で親水的小および疎水的なものは凹凸を持たせることにより親水性、疎水性が各々強調されることになる。これらの関係は液体が油になってもそのまま成立し、親油的、疎油的と呼ぶ。

Fig. 2 は種々の代表的な有機物と無機物に関して、水

とトリオレインに対する接触角をプロットしたものである。有機物では水濡れ性は悪く接触角では 90° 程度に分布しているが、油接触角では 0° から 25° 程度までばらついているのがわかる。無機物では水濡れ性と油の濡れ性が逆相関の関係に分布しているように見える。水に対する濡れ性を極端によくするには、おそらく物質表面に水分子を蓄えた構造を作るのが最も有利であろう。Fig. 2 の中にプロットされているマイカは、構造中に水分子を

擁しており、そのへき開面はまさしく水に最も近い表面を有する。その結果水に対する接触角はほぼゼロ度となっている。

3. 酸化チタンの光励起親水化現象とその機構

光照射前の酸化チタン表面の水、および油に対する接触角はそれぞれ約 70° と 8° 程度であり、油に濡れやすく、水にあまり濡れない。これは Fig. 2 の無機物一般に見ら

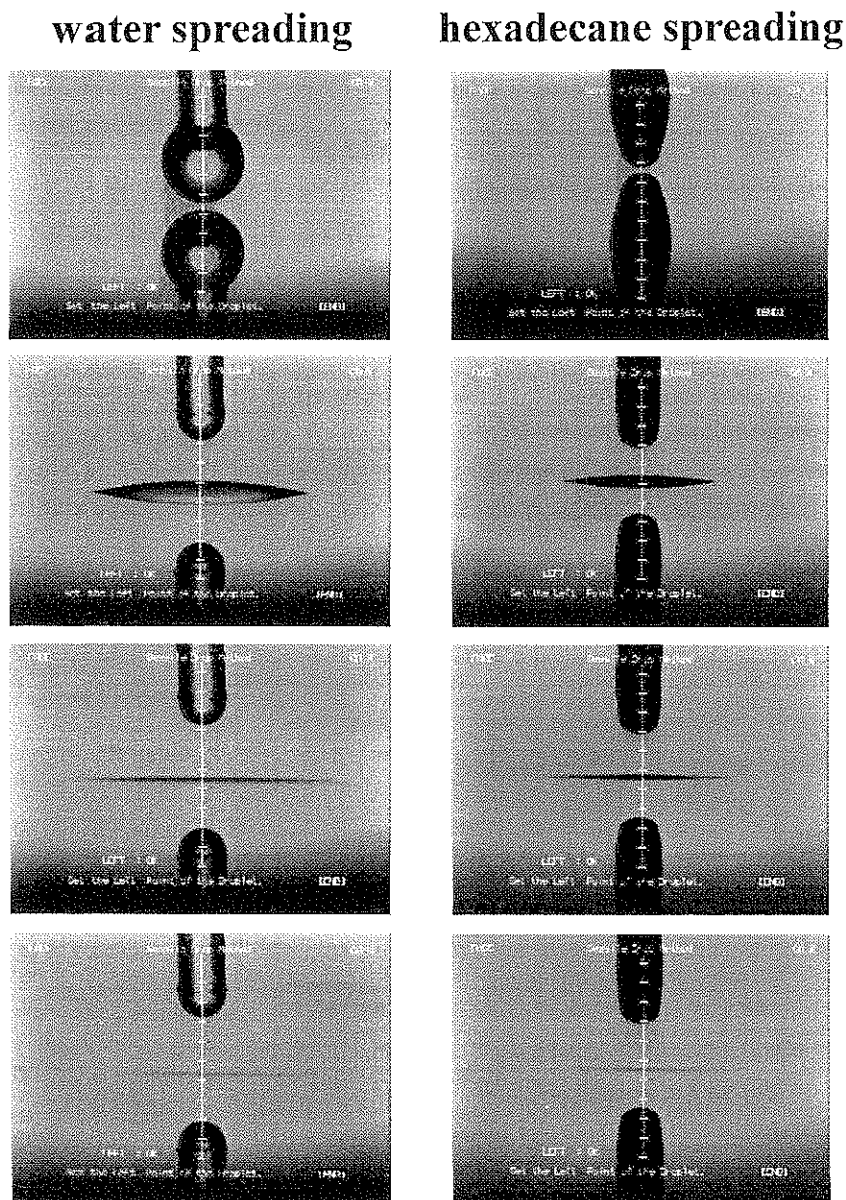


Fig. 3 Time-course changes of water (left line) and oil (right line) drops on pre-illuminated TiO_2 surface.

れる傾向に一致している。しかし、紫外線照射後は水に対して 0° 、さらに油に対しても 0° となる。すなわち Fig. 2 の原点に移動する。このときの水と油の広がる様子をビデオカメラで連続観察したものを Fig. 3 に示す⁴⁾。このように酸化チタン表面は光照射後は超親水性であり、かつ超親油性という状態(両親媒性状態)になっている。この状態は光照射を止めた後も持続し、暗の中では徐々に初期の親油的ではあるが親水性の低い状態に戻る。両親媒性の持続時間は酸化チタンの状態に大きく依存するが、平滑な酸化チタン単身の状態では数時間ないし10時間程度である。表面のラフネスが上がってくると持続時間は増え、また後述するように酸化チタンにシリカを混ぜた構造では1週間以上持続する。多くの無機物親水性、親油性の分布の中で、この変化はきわめて特異なものに見える。実際このように水に対しても、油に対しても著しく濡れ性の高い材料はこれまでほとんど知られていなかった。

Fig. 4 に示すように、赤外吸収の測定から、空气中暗所に酸化チタン膜を保存しておく、徐々に表面水酸基量が減少し、一方、紫外線照射を行うと増加することがわかった。またこれに伴い物理吸着水も変化した⁵⁾。すなわち、光誘起表面濡れ性変化は表面水酸基の脱着の過程を含んでいる。

また、いったん光を十分照射して親水化した面を、超純水に浸漬して超音波をかけた時の接触角の変化を超音波をかけなかった時と比較して、Fig. 5 に示してある⁶⁾。常識的に考えると超純水中で超音波をかけるのであるから、親水性は向上する方向と思われる。しかし結果は全く逆になり、超音波をかけると一挙に疎水化する方向と

なる。以上の実験事実は、光誘起表面濡れ性変化の発現機構は、表面吸着分子の酸化還元反応による従来の光触媒反応とはまったく異なる酸化チタン表面自体の光誘起構造変化に起因した現象であることを示唆している。

酸化チタン結晶の表面はその結晶面により、面内酸素と同じ三配位の酸素と、表面に特有な二配位の酸素の2種類の酸素が表れる。後者の二配位の酸素は、面内から突起したような配位の仕方をしており、ブリッジサイトの酸素と呼ばれる。Fig. 6 にルチル型酸化チタンの(110)、(100)、(001)面の結晶構造を示した。(110)面と(100)面にはブリッジサイトの酸素が表面に現れることがわかる。このブリッジサイトの酸素は、三配位の酸素よりも酸化されやすく欠陥を作りやすい。例えばルチル型酸化チタンの単結晶の(110)面に、Ar 雰囲気下のスパッタリング処理を行い還元して、その表面をAFM観察すると、この矩形の長辺方向が001方向を向いた数十ナノメートルサイズの矩形のドメイン構造が観察される。この方向はブリッジサイトの酸素の配列方向である。スパッタリングによってブリッジサイト酸素が欠陥となり再配列がおきたものと考えられる。このとき酸化チタン表面は親水性に転換している。真空中で 500°C 程度に加熱した後も、同様の矩形ドメイン構造が観察され、かつ表面は親水化している。

一方、ルチル型酸化チタン単結晶の(110)面を光照射して親水化させた面も、スパッタした面や熱処理した面と同じような長辺方向が001方向を向いた数十ナノメートルのサイズの構造変化が見られた。また親水性のカンチレバーを用いて、摩擦モードで観察すると、この矩形部分が摩擦力が高く(親水的)で、その他の部位は

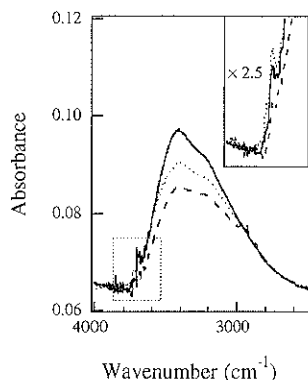


Fig. 4 IR spectra of physisorbed water (broad peak around 3400 cm^{-1}) and chemisorbed water (sharp peak around 3700 cm^{-1}) on the surface of TiO_2 thin film. Inset is the magnification around 3700 cm^{-1} . Dotted line: as prepared, broken line: after being stored in the dark, solid line: after UV illumination.

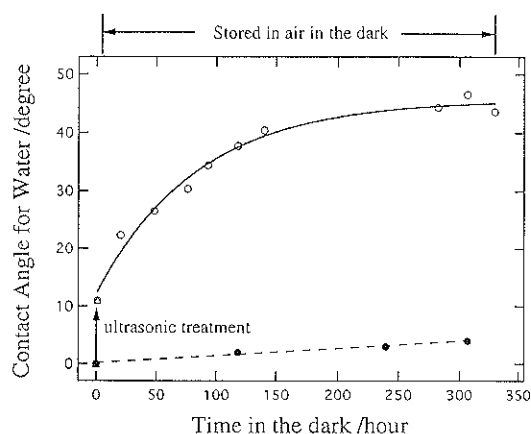


Fig. 5 Changes of water contact angle on pre-illuminated TiO_2 surface stored in air in the dark. Closed circles: without ultrasonic treatment, open circles: after ultrasonic treatment in distilled water for 10 min.

Rutile

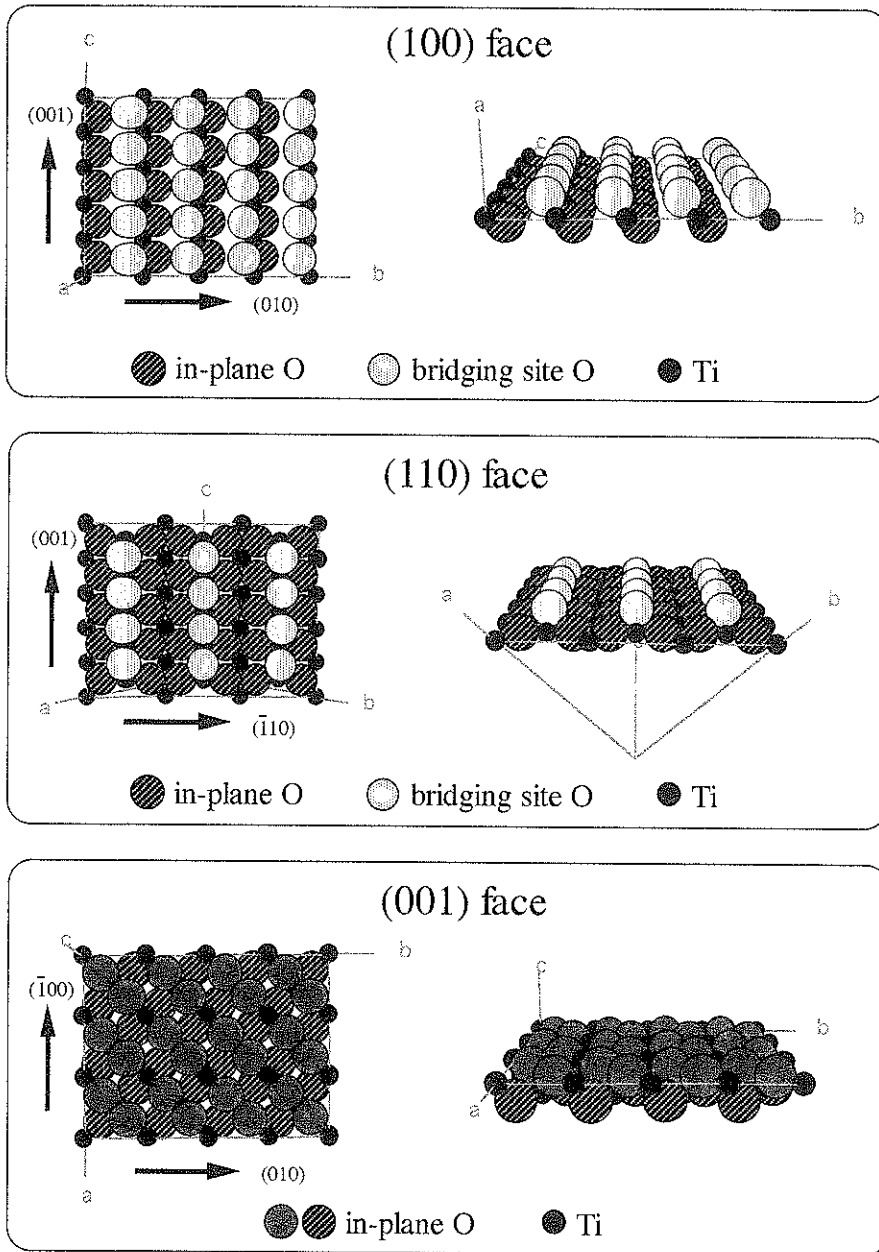


Fig. 6 Schematic illustrations of single crystal surfaces of rutile structure.

親水性の低い親油の状態にあることがわかった。Fig. 7に摩擦力モードで測定した像を示してあるが、図で明らかなところがより親水的である^{2, 5)}。すなわち、もともとの親油的な表面に、光照射により数十ナノメートルサイズの親水性ドメインが形成された構造が、超親水、超親

油状態の本質であることがわかる。

さまざまな実験結果から総合的に考えて、超親水性、超親油性を発現する機構は、光励起によって電子正孔対ができるところまでは従来の酸化分解型の光触媒反応と同一であるが、超親水、超親油になる際は一部の電子、

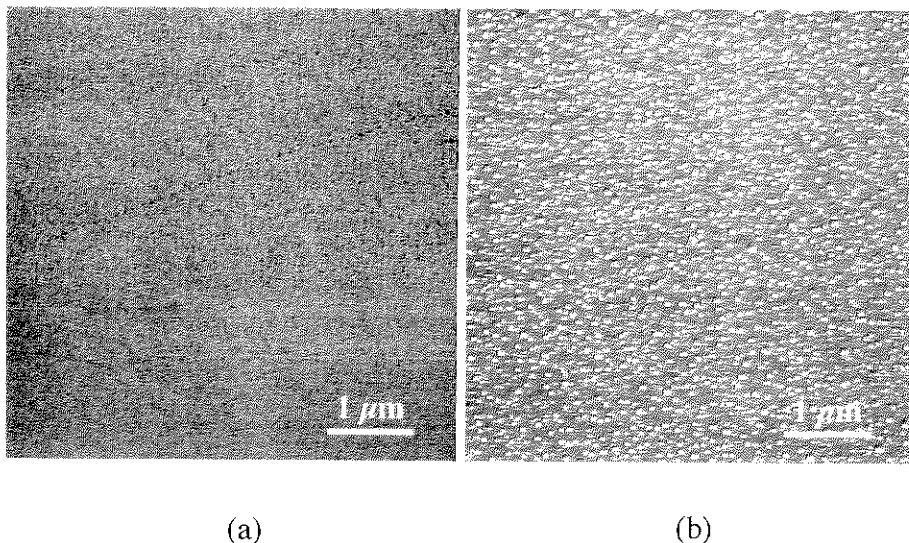


Fig. 7 Friction force microscopy (FFM) images of rutile (110) surface before (a) and after (b) UV illumination.

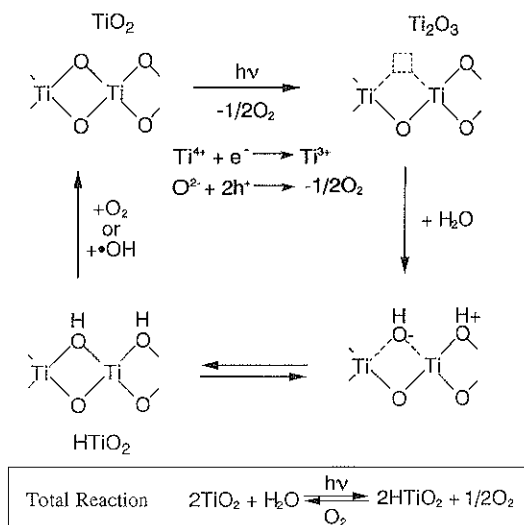
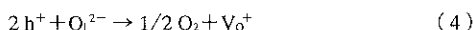


Fig. 8 Possible mechanism of the photo-induced superhydrophilic and oleophilic surface formation on TiO_2 surface and its recovery to the initial non-hydrophilic but oleophilic surface in the dark.

正孔が吸着物質と反応せずに、酸化チタン自身の結晶格子と反応していると考えられる。すなわち電子が4個の格子チタンを還元すると同時に、ホールが格子酸素を酸化して、酸素ガスを発生し酸素欠損 ($\text{V}_\text{O}^\bullet$) を生じる。



こうしてできた酸素欠損と還元された Ti^{3+} は、通常直ち

に空気中の酸素によって酸化され緩和するが、光励起親水、親油性変化が起きる時は酸素ではなく解離した水と結合しているのではないかと考えられる⁷⁾。この過程を模式的に Fig. 8 に示した。水素雰囲気加熱処理などで還元された酸化チタン表面においては、酸素欠陥が水を強く吸着するサイトになることは良く知られている。光励起親水化では、光照射のみによってこのような吸着サイトが生じているものと思われる。

このようにしてできた水和状態 ($\text{Ti}^{3+}\text{-OH}$) は、水が酸化チタン表面に化学吸着した状態 ($\text{Ti}^{4+}\text{-OH}$) とは異なることに注意すべきである。また、この状態は空气中で準安定状態になると考えられ、光照射を止めた後は、上記の過程とは逆の空気中の酸素による酸化反応によって疎水化する。水中で超音波処理をすると光照射前の状態に戻るの、発生した強い酸化種である水酸ラジカルによって酸化されるためと考えられる。実際にラジカル消去剤を純粋に添加すると、超音波をかけても接触角の上昇は起こりづらくなる⁶⁾。

以上の機構からは、ブリッジサイトの酸素の存在が親水化に大きく影響することが予想される。実際、ルチル型単結晶でブリッジサイトの存在する (110), (100) 面と、ブリッジサイトの酸素の存在しない (001) 面とを比較すると、同じ照射条件で前者のほうが顕著に親水化が早いことが Fig. 9 よりわかる。スパッタリングの例でも明らかのように、ブリッジサイトの酸素のある面は、還元反応を受けやすく酸素欠陥を作りやすいことが知られており、ブリッジサイトの酸素の高い反応性を示している。

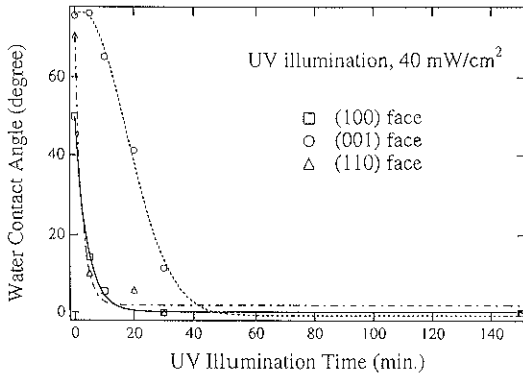


Fig. 9 Contact angle changes of water drop on various rutile faces by UV illumination in air.

光励起親水化反応においても、ブリッジサイトの酸素がもっとも反応性に富み、容易に還元を受けて酸素欠陥を生成し、そこに水が結合するものと考えられる。

現在実用化されている酸化チタンコーティングには、結晶配向の少ない多結晶のアナターゼ型酸化チタン膜が用いられるが、アナターゼは単結晶が得られにくくこのような結晶面による差異があるかどうか、よくわかっていない。アナターゼでは結晶格子がルチルに比べてひずんでいる関係で、ブリッジサイトの酸素は現れにくい。これから類推すると、結晶面間の差異は少ないと考えるのが妥当であろう。するとアナターゼ膜で親水化活性がルチル膜より高いのは電荷分離過程の効率に起因すると考えられる。

いずれにしても前述の光親水、親油化機構はまだ確定的なものではない。例えば Ti^{3+} のサイトは水と反応した時水素を発生して Ti^{4+} に戻っている可能性も現段階では否定できない。今後、先端の表面科学の計測技術を用いた研究が期待される。

4. 酸化チタンとシリカとの混合膜

今まで述べてきた光誘起濡れ性変化材料の実際応用を考えると、単味の酸化チタンをコーティングするのみでは十分ではない。すなわち、前述したようにいったん親水化しても光照射を停止すると比較的速く接触角は上昇してしまう。すなわち日中太陽光が当たっているときは親水性であるが、日没後すぐに疎水化してしまい、性能が失われるということになり不都合である。この問題は、水の吸着力が強いシリカを酸化チタンに組み合わせることで改善される。

シリカ表面の水酸基（シラノール基）は、他の無機酸化物表面の水酸基に比べても、たいへん安定であることが知られている。実際にシリカだけでもこのシラノール

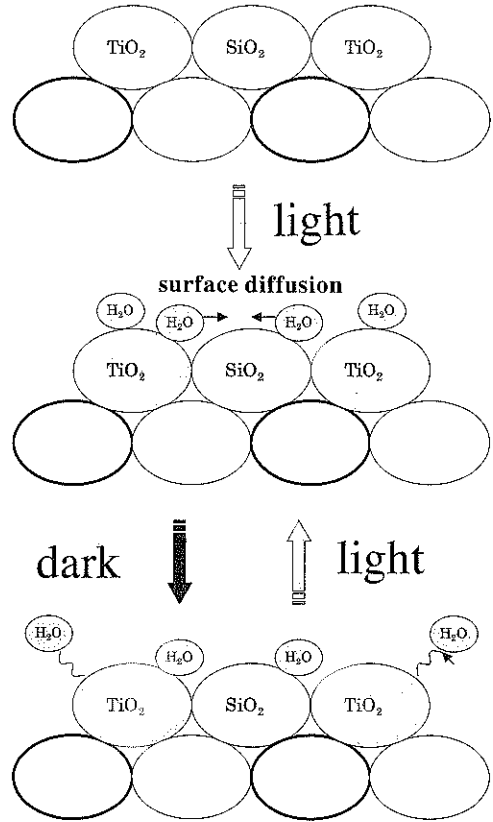


Fig. 10 Possible mechanism of photo-induced superhydrophilicity of TiO_2 - SiO_2 mixed surface and its maintenance in the dark.

基に起因する親水性を発揮し比較的長期間維持される。徐々に親水性が低下するのは、空気中の汚れ物質が表面に吸着するためである。いったん親水性が低下すると、それを回復させるのは容易ではない。

一方、シリカと酸化チタンを混合するなどして組み合わせると、光照射して親水化した後光照射を停止しても、すぐには疎水化することなく暗所でも1週間程度は高度の親水性を継続することが可能となる。また、親水性が低下した後でも、光照射で超親水性は復活する。

この混合膜で、暗所の親水性能が向上することの理由は Fig. 10 に示したように、シリカ表面に蓄えられている水が酸化チタン上に輸送されるため、 Ti^{3+} -OH の準安定状態がより安定化するためと考えられる。また、酸化チタン表面の親水性が、光照射により容易に回復するのは、前述した機構により酸化チタン表面では原子の入れ替え反応が進行し、表面が常に再生されているためと考えられる。もちろん表面に吸着した汚れ物質の酸化型光触媒反応による分解の過程を完全に否定するわけではな

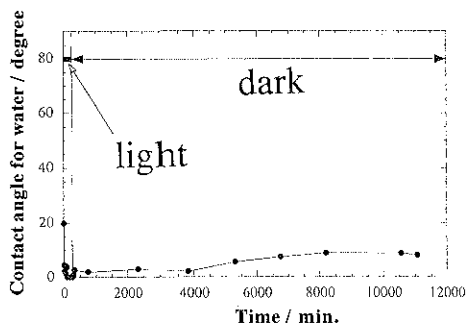


Fig. 11 Contact angle change of water drop on $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mixed thin film surface.

いが、酸化分解プロセスだけでは、微弱な光による表面再生を説明できない。

この機構は「シリカの親水性を酸化チタンが助けている」と考える機構とは全く異なることに注意すべきである。シリカ上に直接吸着した汚れは非常に強く吸着しているため、酸化チタン側に拡散することはほとんど不可能であり、光照射による分解除去は起こりにくい。これとは逆に「酸化チタンの親水性をシリカ上の水が助けている」と考えるべきである。

Fig. 11 にシリカと複合して改良された酸化チタンコーティング表面の暗所での親水性の維持性を示す。現在実用に供されている親水化を目的とした光触媒は、すべて暗所の親水性の保持性を高めるために酸化チタンにシリカ等の珪素化合物が添加されている⁹⁾。シリカ等と組み合わせることにより、親水性が強調され、前節で述べたような両親媒性が発現なくなる代わりに、光照射で単調に親水・疎油性に転換する。この表面には油より水のほうがなじみやすく、油污れがついても水洗いや自然の降雨で簡単に除去される。

5. 応 用 展 開

酸化チタンの光励起親水化反応は、従来の界面活性剤や多孔体を用いた親水化技術に比べて 1) 水接触角で 0 度というようなきわめて高度な親水性を発現する 2) 通常の条件で（間欠的な光照射で）劣化がなく永続的な高親水性が得られる、等の特徴を有する。この材料の実用的な機能は防曇・防滴性と降雨によるセルフクリーニング効果である。

Fig. 12 は、鏡の半分を超親水性光触媒加工したものであるが、水蒸気を当てても加工した鏡には全く曇りが付かない。加工していないふつうの鏡には、さまざまな粒径の水滴が付着し、光を乱反射するために白く見える。これに対して加工した鏡の表面では水は水滴にならず、



Fig. 12 Anti-fogging effect of TiO_2 coated surface. The glass mirror, whose right side had been coated with TiO_2 thin film, was exposed to water vapor.

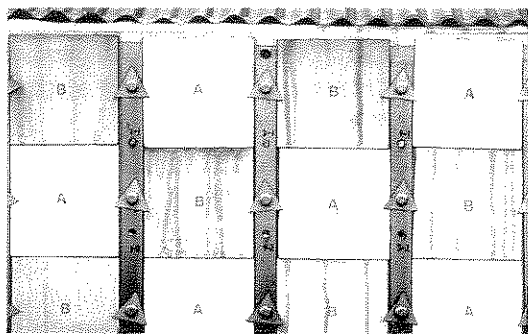


Fig. 13 Self-cleaning effect of TiO_2 coated surface left outdoors. A: TiO_2 coated ceramic substrate, B: original ceramic substrate.

滑らかな水膜となるため、光の反射がみられず曇らない。酸化チタンの光触媒薄膜上では、接触角が 7 度を切ると、防曇性が出てくることがわかっている。

防滴性、つまり水滴を防止する効果は、接触角が 15 度を切ると出てくる。防曇性との違いは、結局水滴の大きさである。非常に細かい水滴が付く付かないという観点からは防曇性といい、もっと大きな水滴が付く付かないを問題とする場合を防滴性という。

防曇性のほうが接触角がより低くないと性能が発揮されないことから、防曇性を求める材料と、防滴性を求める材料とではだいぶスペックが違ような印象を受ける。すなわち、防曇性を求めるときには、より小さなポーションで超親水性が発現していなければならない、防滴性の場合にはもっとマクロにみて親水性を発現させる必要がある。

一方、Fig. 13 は降雨によるセルフクリーニング機能

を示している。図中の B は市販の防汚塗料を塗った外装セメント系壁材, A は表面を酸化チタンでコート壁材である。これらを市松模様配置して, 3 週間外に放置したときの様子を示してある。汚れの度合いの違いは明らかである。特に, 通常の外装材では雨垂れに起因する汚れの筋が明瞭についているのに対し, 酸化チタンコート材ではそれは全く観察されない。このような汚れの差は, 雨水がかかった後により顕著に観測される。

これはたとえばマンションやビルの外壁用タイル, 車の排気ガスで汚れやすい道路標識, 車のボディーなど, さまざまな分野への応用が考えられる。なかでも, 高速道路の天井や高層ビルの壁など, 人が命懸けで洗っているようなところに応用され, メンテナンスフリーで事故もなくなれば, すばらしい応用例となるものと期待している。将来的には, 室内の水まわり用タイルなど, さらに身近なところにも応用されていくであろう。

ここでセルフクリーニング効果とっている反応は, 光触媒酸化分解で表面に徐々に付着するものを分解してきれいに保つセルフクリーニング効果とは機構が全く異なることに注意すべきである。超親水性によるセルフクリーニング効果は, 接触角が 10 度を切ると顕著に起きることがわかっている。他にも生体親和性や, 易乾燥性など, 副次的にはいろいろな効果が現れてくる。今わかっている応用に加えて, これらの効果を利用した応用が広がっていくものと期待している。

6. お わ り に

本稿で紹介したような濡れという固体表面特性の制御

に酸化チタン光触媒を利用する試みは, ごく最近始まったものである。光励起反応の原理的な特徴のひとつに, 量子化された光エネルギー, 言い換えるならエントロピーの小さな, 質の高いエネルギーが, 熱エネルギーに比して, 大きなパワーを秘めていることにある。今後さらに濡れ性制御のみにとどまらず, 種々の表面機能の光制御が見出されていく可能性がある。これらは単に酸化チタンの光化学反応の応用研究にとどまらず, 酸化物表面の本質的な構造の問題に迫っていくと期待している。

文 献

- 1) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也: “光クリーン革命”(シーエムシー, 1997).
- 2) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe: *Nature* **388**, 431 (1997).
- 3) 井本 稔: “表面張力の理解のために”(高分子刊行会, 1993).
- 4) 橋本和仁, 藤嶋 昭編: “酸化チタン光触媒のすべて”(シーエムシー, 1998).
- 5) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe: *Advanced Materials* **10**, 135 (1997).
- 6) N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto: *Langmuir* **14**, 5918 (1998).
- 7) R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto: *J. Phys. Chem.*, submitted.
- 8) A. Fujishima, D.A. Tryk, T. Watanabe, K. Hashimoto: *International Glass Review* **2**, 114 (1998).