

2009年12月2日

アルミナ薄膜の濡れ性と滑水性の向上に関する研究

Improvement on Static and Dynamic Hydrophobicity of Alumina Thin Film

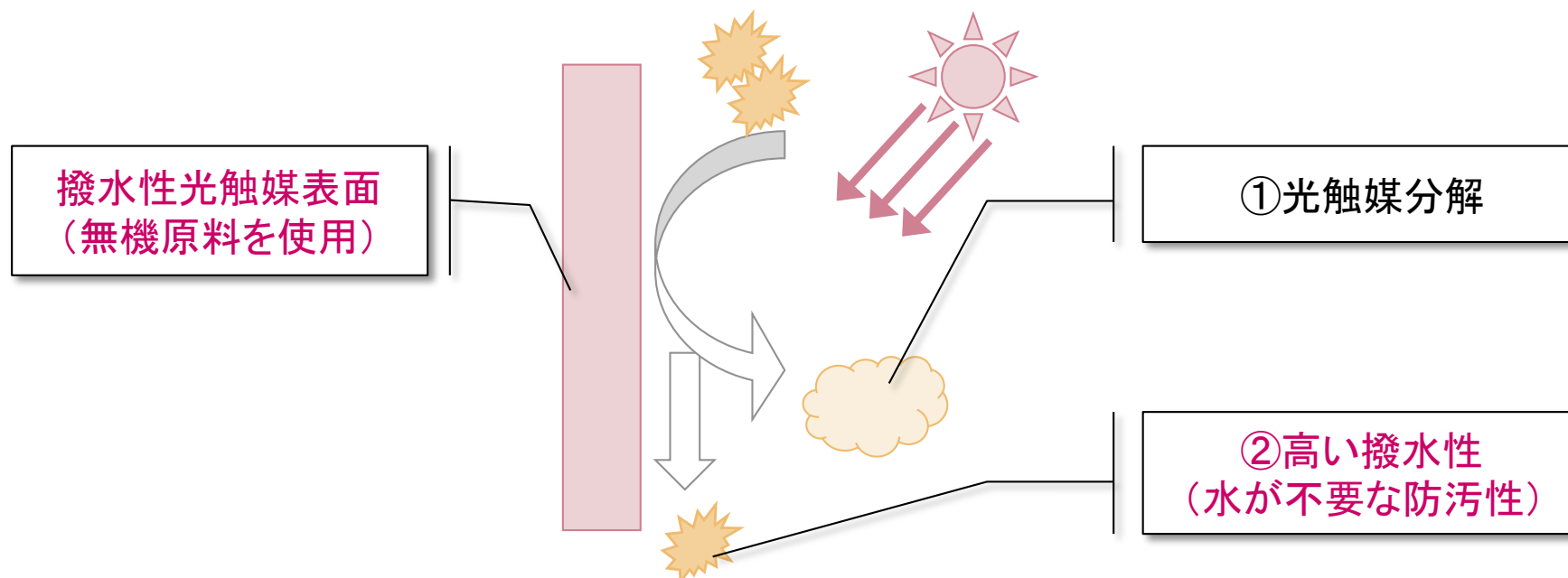
横田幸信(発表者)¹、横西遼祐²、今井隆晶²、吉田直哉¹、大倉利典²、門間英毅²、渡部俊也¹

1.東京大学先端科学技術研究センター、2.工学院大学

序論

撥水性の光触媒材料の開発

- 酸化チタン等の**光誘起親水性**は、表面に付着した油性の汚れを降雨や水洗で容易に除去出来る性質を生かして、セルフクリーニング材料等に利用されている。また、**セルフクリーニング効果の発現には、水が不可欠**となる。
- 一方で、**親水性であるということ**は、表面が熱力学的に高い自由エネルギーを持っていることを意味しており、**本来は汚染物が付着しやすい状態**にある。
- 我々は、酸化チタン等の光触媒材料と撥水性が比較的高い**他無機材料(アルミナやハフニア、ジルコニア等)**を組み合わせることで、従来の「①光触媒分解」に加え、汚染物が付着しにくい、「②**高い撥水性**」を有する光触媒表面材料の開発を行っている。
- **撥水性の光触媒材料の場合**には、汚染物が付着しにくいことに起因した「防汚性」のために、表面を清浄な状態に保つための水は必要とならず、**降雨量が少ない地域や水洗しづらい場所でも活用可能**である。



序論

「濡れ」の種類と制御方法

- 濡れ現象は、静的濡れ性と動的濡れ性の二つの観点から研究されなければならない。
- 静的撥水性向上には、「低表面エネルギー原料」と「表面の微細構造」が効果的。
- 実用的には動的撥水性の向上が近年注目を集めているものの、制御変数すら依然として仮説の段階にある。

濡れの種類

静的濡れ性

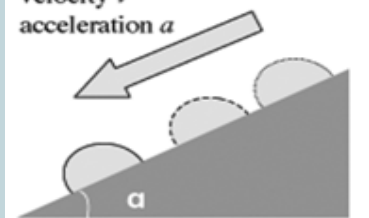
接触角



動的濡れ性

転落挙動

velocity v
acceleration a



主な制御変数

■ 表面エネルギー

■ 表面粗さ

■ 表面粗さ？

■ 表面の均一性？

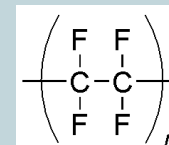
■ 表面官能基の種類？

■ ...

開発の方向性

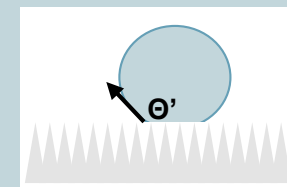
■ 低表面エネルギー原料の使用

⇒有機物



■ 空気をかみ込む微細な表面構造の作製

⇒針山構造

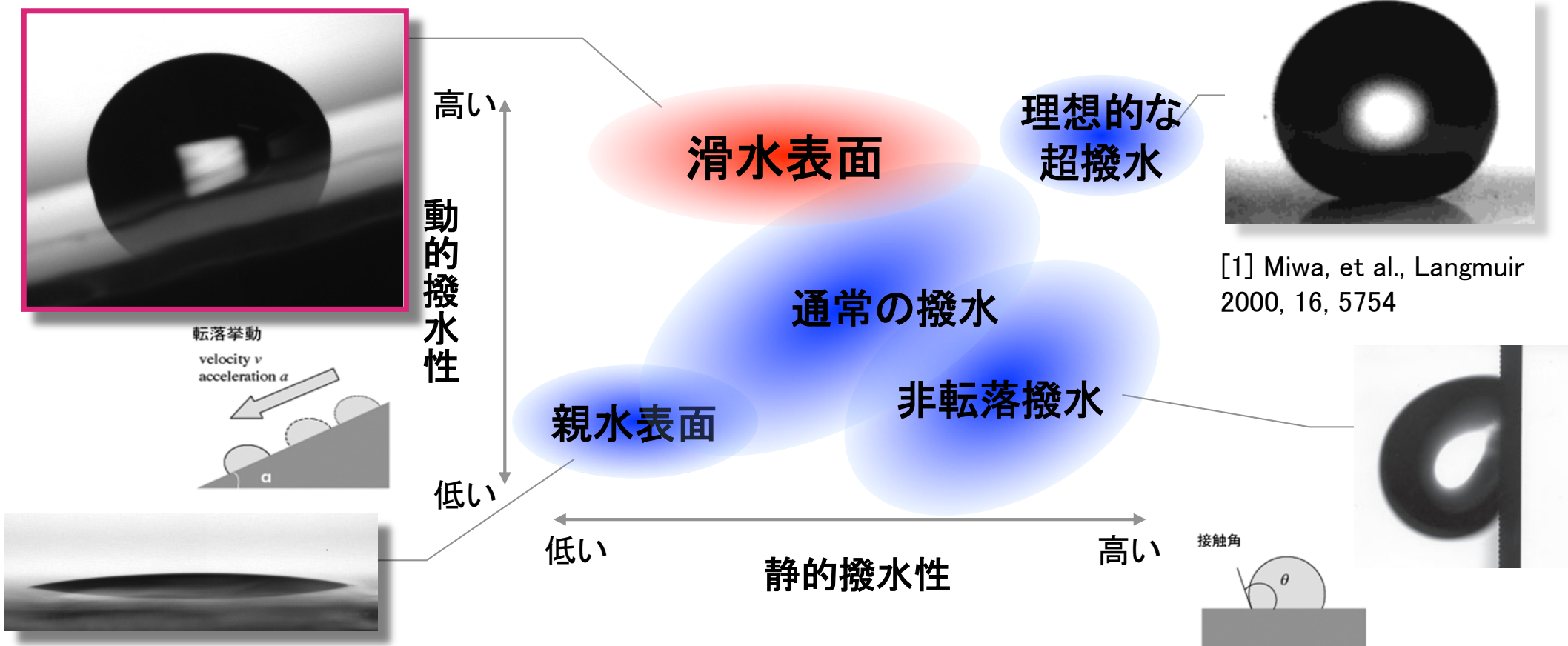


■ ?

序論

濡れ性を制御された表面材料

- 従来は、静的・動的撥水性の高い右上の理想的な超撥水状態を目指した研究が多く行われているが、有機物原料及び表面の微細構造の特性上、耐久性の面で本質的な課題がある。
- また、静的撥水性と動的撥水性を明確に区別して性能制御を試みているわけではなく、実際は静的撥水性向上を狙った材料設計の結果として動的撥水性も高くなっているのが実情
- 本研究グループは、耐久性の点でメリットのある**無機原料を用いて**、静的撥水性が比較的低いにも関わらず、**高い動的撥水性を持つ表面材料の開発**に成功した。



- 本来親水的なはずの無機酸化物表面の静的・動的撥水性を向上させるためには、二つの工夫が必要であると考ええる。

1. 平滑性

- 本来親水的な無機酸化物表面上で液滴に適度な接触角を形成させる、ナノスケールで平滑な表面形状

2. 均一性

- 後端点においてピン留め効果の原因となる、物理的・化学的不均一性の極小化

序論

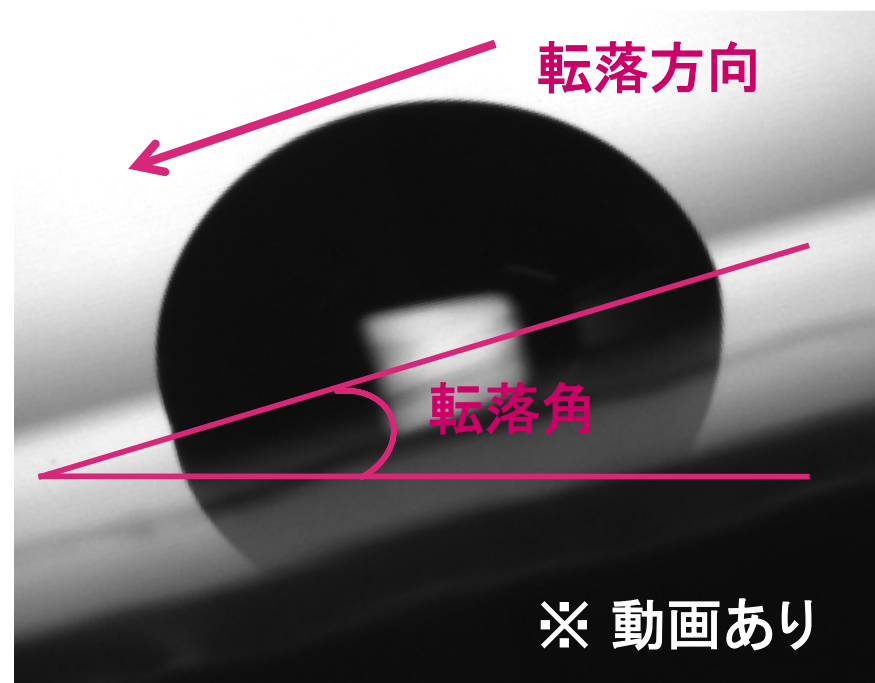
ゾル-ゲル法による無機酸化物薄膜の開発

- これまでに、発表者らのグループは、スパッタ法を用いて成膜した後に、プラズマ処理を施すことで、平滑で高い動的撥水性(転落角20度程度)を持つチタニア薄膜を開発する事に成功している[2]。
- 最近では、ゾル-ゲル法を用いても、平滑で動的撥水性の高いアルミナ薄膜及びハフニア薄膜の開発に成功した。

【ゾル-ゲル法による作製プロセス】

コート液作製	硝酸アルミニウム+水+PVA 濃度:0.1M
スピコート	基板: Corning1737、Corning 社 条件: 1500rpm、10 秒
乾燥	120°C 30分
焼成	500°C 30分
滑水化处理	水との相互作用の制御

【アルミナ薄膜上を水滴が滑落する様子】



序論

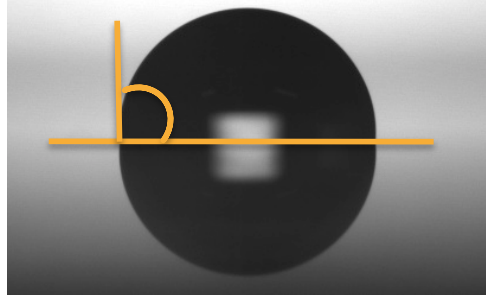
濡れ性の評価

- アルミナ及びハフニア薄膜の接触角と転落角を測定した。その結果、**一般的な有機物系の撥水表面と同水準の静的・動的撥水性**を有していることが分かった。
- 作製条件を最適化することで、アルミナとハフニアの転落角は、それぞれ、 10° と 15° まで下げることが可能である。

アルミナ

ハフニア

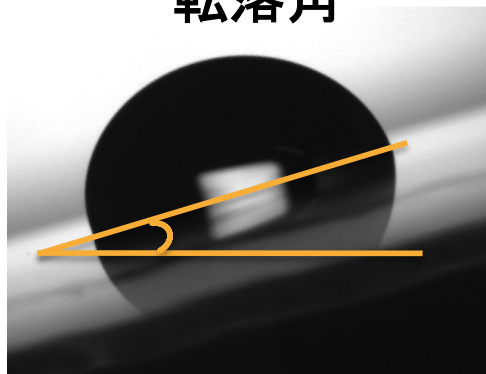
接触角



~ 95°

~ 90°

転落角



< 15°
(最小値 = 10°)

< 20°
(最小値 = 15°)

【目的】

- 動的撥水性の高い無機系表面材料に関して、濡れ現象メカニズムの解明
 - 本来親水的な無機酸化物表面が、高い静的・動的撥水性を持つようになるのはなぜか？

【方法】

- 動的撥水性の低い無機系表面材料や静的・動的撥水性の高い有機系表面材料との相違点について、熱力学的視点から解析を実施
 - 既に、AFMやXRD、XPS等の測定を行ったが、撥水性の起源としての表面構造や化学的変化が見出されていない
 - そのため、今回は濡れ現象自体を詳細に観察・解析することで、従来の無機酸化物との差異を考察したい

実験 解析の流れと理論的背景

解析の流れ

【実験値】

- 液体の表面エネルギー
- 各種液体との接触角

計算

【導出値】

- 臨界表面張力
- 成分ごとの固体の表面エネルギー

理論的背景

A. Young-Dupre式

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta)$$

1. エネルギー平衡状態の観点 (Young式)

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta$$

2. エネルギー保存の観点 (Dupre式)

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - W_A$$

B. 付着仕事と表面エネルギー各成分の関係

$$W_A = 2 \sum \sqrt{\gamma_{SV}^k \cdot \gamma_{LV}^k}$$

3. 付着仕事と固・液の各表面エネルギーの関係 (Girifalco and Good式)

$$W_A = 2\Phi \sqrt{\gamma_{SV} \cdot \gamma_{LV}}$$

4. 表面エネルギーの成分わけ (Fowkes-Owens式)

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

実験

測定サンプルと実験・解析の一覧

- 表面自由エネルギーの変化に焦点を当てて、評価と分析を行った。
- アルミナ及びハフニアは、XRD測定の結果、アモルファスであることを確認している。
- 全てのサンプルで、表面の平滑さは平均表面粗さRaで数nm以下に制御されており、静的濡れ性に関しては、表面エネルギーを用いた考察だけを行うこととする。

サンプル名	基本性能		実験・解析種別		
	接触角 (°)	転落角 (°)	①XPS 炭素量	②ジスマンプロット 臨界面張力	③表面エネルギー 成分わけ
A. アルミナ(処理あり)	94.7	19	○	○	○
B-1. アルミナ(処理なし)	68.8	59	○	○	○
B-2. アルミナ(処理なし)	94.0	滑落 せず	○	-	-
C. ハフニア(処理あり)	88.7	21	-	○	○
D. ODS※1	106.3	11	-	○	○

※1: Octadecyltrimethoxysilane

○印: 実験・解析を実施

結果・考察

XPSによる炭素量の測定

- 一般的に、成膜後時間が経過したサンプルは有機物等の付着により表面エネルギーが下がり、接触角が高くなる。
- 但し、滑水化処理を施していない、有機物の付着量が最も多いB-2のサンプルは、接触角は高くなるものの、転落はしない。
- 一方、滑水処理を施したサンプルAは表面の炭素原子量が比較的低いにも関わらず、より高い静的・動的撥水性を有する
- 本研究では、有機物の付着に由来しない静的・動的撥水性の向上について検討を行っている。

【炭素量と接触角・転落角の関係】

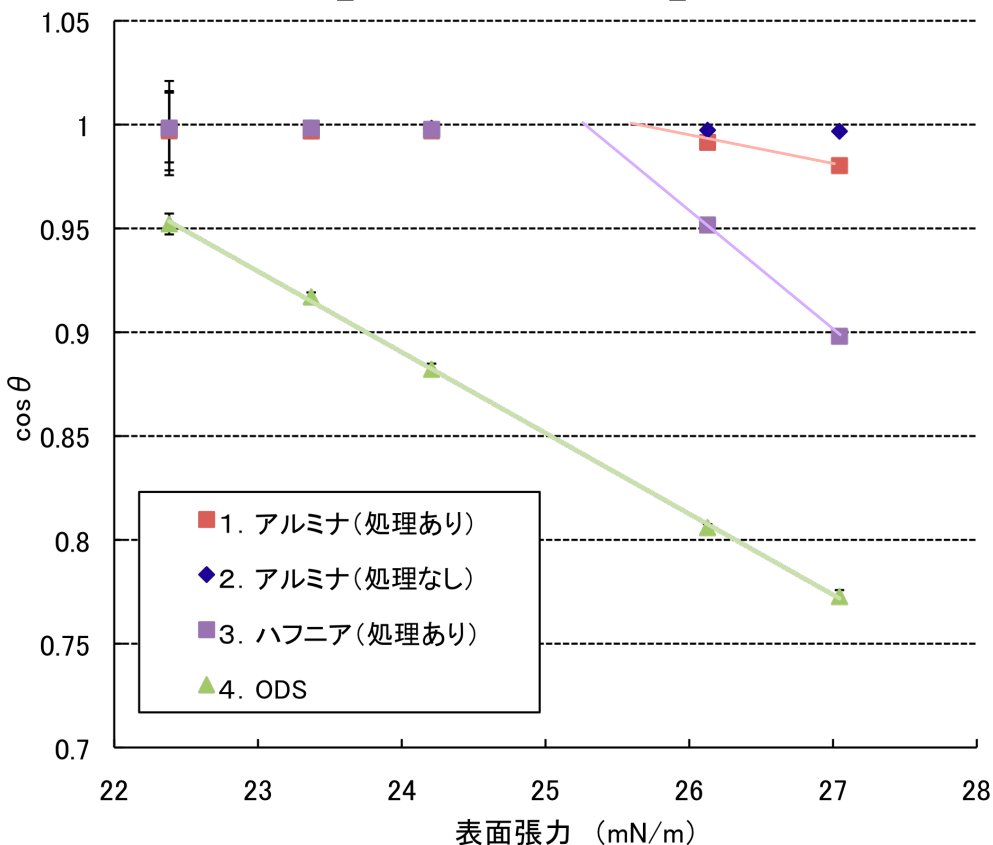
サンプル名	滑水処理	炭素量(at%)	接触角(°)	転落角(°)
A.アルミナ(処理あり)	あり	21.6	95	19
B-1.アルミナ(処理なし)	なし (ケース内密閉保管)	12.4	69	59
B-2.アルミナ(処理なし)	なし (大気下放置)	25.8	94	滑落せず

結果・考察

Zismanプロットによる臨界面張力の算出

- 非極性溶媒である飽和炭化水素に対する静的濡れ性を接触角測定により評価した。
- 滑水化処理により、臨界面張力が低下していることが分かった。
- 次ページの表面自由エネルギーの値との整合性も確認された。

【Zismanプロット】



【臨界面張力】

サンプル名	算出された臨界面張力 (mN/m)
A.アルミナ(処理あり)	25.4
B-1.アルミナ(処理なし)	27 >
C.ハフニア(処理あり)	25.3
D.ODS	21.2

※飽和炭化水素の表面張力の値は、[3]「化学便覧 基礎編 改訂5版」を参照した

結果・考察

表面エネルギーの成分わけ

- Fowkesにより提案された、非極性溶媒と極性溶媒に対する接触角を測定することで、**表面エネルギーを「分散力項」と「極性・水素結合項」の二つに分離**する解析手法[4]を用いた。
 - 非極性溶媒であるノナン(C₉H₂₀)に対する接触角の値から、各サンプルの表面エネルギーの「**分散力項**」を算出した。
 - また、さらに極性溶媒である水(H₂O)に対する接触角の値を用いて、「**極性・水素結合項**」を算出した。
- 滑水化処理による**静的・動的撥水性向上**の一因は、表面エネルギーの**極性・水素結合に由来する成分の減少**である事が示唆される。

サンプル名	測定された接触角 (°)		算出された表面エネルギー × 10 ⁻³ (J/m ²)		
	ノナン (非極性)	水 (極性)	分散力項 ^{※1} γ_{SV}^d	極性・水素結合項 ^{※2} γ_{SV}^p	計 $\gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p = \gamma_{SV}$
A.アルミナ(処理あり)	4.4	96.3	22.3	2.0	24.3
B-1.アルミナ(処理なし)	3.0	74.2	22.4	11.0	33.4
C.ハフニア(処理あり)	3.3	88.7	22.3	4.3	26.6
D.ODS	17.8	106.3	21.3	0.4	21.7

※1: 計算に用いたノナンの表面エネルギーの値は、[3]「化学便覧 基礎編 改訂5版」を参照した

※2: 計算に用いた水の表面エネルギーの分散力項と極性・水素結合項の値は、以下の論文を参照した

[4] Frederick M. Fowkes nd. Eng. Chem., 1964, 56 (12), pp 40-52

まとめ

- 開発したアルミナ薄膜の静的・動的撥水性が、単純に有機物の付着によって向上したとは考えにくい
 - 特に動的撥水性向上は、炭素量との相関が見られない
- 極性・水素結合に起因する固体表面エネルギーの減少が、静的・動的撥水性向上の一因であることが示唆される

【謝辞】

■本研究はNEDO循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクトの一環として実施したものです。橋本プロジェクトリーダー始め関係各位に深く感謝いたします

【参考文献】

- [1] M. Miwa, A. Fujishima, A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Langmuir 16 (2000) 5754.
- [2] H.Ohsaki, Y.Shibayama, M.Suzuki, A.Kinbara, H.Yashiro and T.Watanabe, Thin Solid Films 516, 4490–4494 (2008).
- [3] “Kagaku Bin’ran Kiso-hen 5th edition”, The Chemical Society of Japan Ed., 2004.
- [4] Frederick M. Fowkes, Ind. Eng. Chem., 1964, 56 (12), pp 40–52.

- You need a password if you want to copy or print out this slides, please casually contact the presenter to get the password.

- Presenter

- Yukinobu YOKOTA

- yokota@wlab.rcast.u-tokyo.ac.jp