

博 士 論 文

化学吸着単分子膜の製作方法と
機能性材料への応用研究

2021年3月

香川大学大学院 工学研究科

材料創造工学専攻

佐々木 映徳

論文概要

21世紀に入り、ナノテクノロジーの研究開発は、さらに加速している。ナノ技術は、材料の削減に繋がることから、資源が限られている地球で生きていく私たちには欠かせないものである。

ナノテクノロジーの一種である化学吸着単分子膜は、材料を問わない、製造プロセスが容易、少ない材料で高機能の組み込みが可能など複数の特徴が挙げられる。しかしながら、化学吸着単分子膜の成膜に用いている有機スズ触媒は、毒性があることが問題である。一方、ナノ粒子も、焼結温度の低温化、比表面積の増大などの特徴が挙げられる。しかしながら、化学吸着単分子膜とナノ粒子を組み合わせた機能材料の開発の研究報告例は少ない。

そこで、本博士論文では、化学吸着単分子膜の成膜時の新規反応触媒の検討と、化学吸着単分子膜とナノ粒子を組み合わせた機能材料の創製を目指して研究を行い、それらの研究結果について論述した。

第1章では、化学吸着単分子膜の研究背景、並びに、化学吸着単分子膜の概要を述べた。また、本博士論文の各章において行われた評価方法の原理について記した。

第2章では、末端アルコキシシラン系化学吸着単分子形成時に必要とされる触媒の研究について述べた。

本研究では、末端アルコキシシラン系化学吸着単分子膜成膜に使用されてきた有機スズ化合物触媒の代わりに、クロロシラン系化合物を触媒とすることで、有害な有機スズを使用することなく、化学吸着単分子膜を形成できることを示した。さらに、FT-IR スペクトラムによる評価を行った結果、有機スズ化合物触媒に比べて、クロロシラン系化合物を用いた方が高密度の化学吸着単分子膜を短時間で成膜できることを確認した。

第3章では、化学吸着単分子膜を用いた可視光透過性を持つ防汚表面の形成について述べた。

本研究では、スライドガラス表面にシリカナノ粒子を塗布し、フラクタル構造と呼ばれるナノレベルの微細凹凸構造を形成し、その表面上にフッ化炭素系化学吸着単分子膜を成膜することで、可視光透過性のある超撥水撥油表面が作製できることを実証した。

平坦なスライドガラス表面上にフッ化炭素系化学吸着単分子膜を形成するだけでは超撥水撥油表面を得られないことはすでに知られている。一方、微細凹凸構造表面では、撥水撥油性が向上することが知られている。

そこで、本研究では可視光透過性を維持するために、ナノレベルの微細凹凸表面の形成に

シリカナノ粒子を用いた。しかしながら、シリカ粒子単層で超撥水撥油表面の作製難しかったことから、大小異なるシリカナノ粒子表面上に、化学反応により結合する化学吸着単分子膜を形成し、ラズベリー形状のシリカナノ粒子の製造方法を開発した。これにより、シリカナノ粒子によって、より微細なフラクタル構造を作製でき、その表面上にフッ化炭素系化学吸着単分子膜を形成することで、下地構造を損なうことなく水滴接触角が 160° を超え、且つ油滴接触角が 100° を超える超撥水撥油表面の作製に成功した。さらに、可視光透過率は、約 90%の可視光透過性を実現できた。したがって、防犯カメラや太陽光パネルには十分に応用可能と思われる。

第4章では、化学吸着単分子膜を応用した、排ガス触媒の研究について述べた。

本研究では、化学吸着単分子膜を用いる新規方法で貴金属を担持した触媒の開発に成功した。排ガス触媒に用いられる貴金属粒子は、酸化されにくく高い触媒性能を有するが、希少価値があり高コストになってしまうことと、自動車の触媒部において加熱されるため、凝集して性能が落ちることが懸念されている。

そこで、本研究では、チオール基を持つ化学吸着単分子膜をガラスファイバー表面に形成し、チオレート結合によって白金ナノ粒子を固定した。その後、化学吸着単分子膜が分解する 350°C まで加熱し、白金ナノ粒子をガラスファイバー表面上に単層且つ均一に融着することで、新形状の排ガス触媒（白金触媒）を作製した。この白金触媒と一般的に自動車に搭載されている触媒（市販触媒）の性能を比較するために、排ガスの主成分の1つであるオクタンの分解実験を行った。その結果、リーン領域、ストイキオメトリ領域、リッチ領域の各領域、各温度で差はあるものの、触媒 1g あたり 2~10 倍の分解性能を持つ触媒の開発を実現した。今後、CO や NO_x の同時浄化性能の評価は必要不可欠であるが、自動車への搭載も夢ではないだろう。

第5章では、各章に述べた化学吸着単分子膜の応用開発例についての総括を述べる。さらに、これらの研究開発における今後の課題・展望について議論する。

目 次

第1章 序論.....	1
1.1 背景	1
1.2 単分子膜の成膜方法	3
1.2.1 LB法	3
1.2.2 化学吸着法	4
1.3 自己組織化法.....	5
1.4 自己組織化単分子膜(Self- Assembled Monolayers: SAMs)と化学吸着単分子膜 (Chemically Adsorbed monolayers: CAMs).....	5
1.5 化学吸着単分子膜の構成分子(化学吸着剤).....	5
1.6 化学吸着単分子膜の作製原理.....	6
1.6.1 クロロシラン系化合物の脱塩化水素反応による化学吸着単分子膜の形成	6
1.6.2 アルコキシシラン系化合物の脱アルコール反応による化学吸着単分子膜 の形成.....	7
1.6.3 チオール系化合物の脱水素反応による化学吸着単分子膜の形成	8
1.7 触媒について	9
1.8 接触角.....	12
1.8.1 接触角について	12
1.8.2 真の接触角と事実上の接触角	13
1.8.3 表面形状と濡れ性の関係	13
1.8.4 静的接触角測定	14
1.8.5 動的接触角測定	16
1.9 ナノ粒子	17

1. 10	フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	18
1. 10. 1	フーリエ変換赤外分光法の原理	18
1. 10. 2	高感度反射吸収法(Reflection-Absorption Spectrometry : RAS 法)	19
1. 10. 3	伸縮振動と変角振動	20
1. 11	表面エネルギー	21
1. 12	透過率測定	22
1. 13	電界放出型走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope :FE-SEM)観察	23
1. 14	電界放出型透過型電子顕微鏡(Field Emission Transmission Electron Microscope :FE-TEM)観察	24
1. 15	原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)観察	25
1. 16	耐摩耗試験	26
1. 17	エネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive x-ray Spectrometry : EDS)	26
1. 18	X 線回折測定	27
1. 19	熱特性	28
1. 19. 1	熱重量測定(Thermo Gravimetry Analyzer : TG or TGA)	28
1. 19. 2	示唆熱分析(Differential Thermal Analysis : DTA)	28
1. 19. 3	示唆操作熱量測定(Differential Scanning Calorimetry : DSC)	28
第 2 章	末端アルコキシシラン系化学吸着単分子膜形成における新規触媒の研究	33
2. 1	背景・目的	33
2. 2	実験方法	36
2. 2. 1	使用した薬剤・機器	36
2. 2. 2	実験手順	37
2. 2. 3	触媒反応のメカニズム	41

2.3 評価方法	42
2.3.1 接触角測定	42
2.3.2 フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy).....	42
2.4 結果と考察	43
2.4.1 水滴接触角測定	43
2.4.2 FT-IR 測定	45
2.5 結論	53
第3章 化学吸着単分子膜を用いた透明防汚表面の開発	55
3.1 背景・目的.....	55
3.2 実験方法	58
3.2.1 使用した薬剤・機器	58
3.2.2 実験手順.....	60
3.3 評価方法	64
3.3.1 接触角測定	64
3.3.2 表面エネルギー	64
3.3.3 透過率測定	65
3.3.4 表面観察.....	65
3.3.5 粒子観察.....	65
3.3.6 AFM 観察.....	65
3.3.7 耐摩耗試験	65
3.4 結果と考察.....	66
3.4.1 接触角測定結果	66
3.4.2 表面エネルギーの算出.....	67

3. 4. 3	透過率測定結果	69
3. 4. 5	FE-SEM 観察結果	70
3. 4. 6	FE-TEM 観察結果	87
3. 4. 7	AFM 観察結果	87
3. 4. 8	WENZE モデルと Cassie-Baxter モデルによる検討	87
3. 4. 9	耐磨耗試験結果	87
3. 4. 10	耐磨耗試験後の FE-SEM 観察結果	88
3. 5	結論	89
第 4 章	ガラスファイバー表面に化学吸着単分子膜用いた高効率白金触媒の開発	95
4. 1	背景・目的	95
4. 2	実験方法	100
4. 2. 1	使用した薬剤・機器	100
4. 2. 2	実験手順	101
4. 3	評価方法	105
4. 3. 1	接触角測定	105
4. 3. 2	フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	105
4. 3. 3	粒子観察	106
4. 3. 4	エネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive x-ray Spectrometry : EDS)	106
4. 3. 5	表面観察	106
4. 3. 6	XRD 回折測定	106
4. 3. 7	熱特性	106
4. 3. 8	触媒担持率の測定	106
4. 3. 9	オクタンガスの揮発量測定	106

4. 3. 10 触媒性能評価.....	107
4. 4 結果と考察.....	107
4. 4. 1 水滴接触角測定	107
4. 4. 2 FT-IR RAS 測定.....	108
4. 4. 3 FE-TEM 観察.....	109
4. 4. 4 EDS 分析	110
4. 4. 5 FE-SEM 観察.....	111
4. 4. 6 XRD 測定	112
4. 4. 7 熱特性	113
4. 4. 8 担持率測定	113
4. 4. 9 オクタンガスの揮発量測定	114
4. 4. 10 触媒性能評価.....	115
4. 4. 11 触媒性能比較.....	116
4. 5 結論	117
第 5 章 総括.....	120
謝辞.....	126

第1章 序 論

1.1 背 景

ナノテクノロジーとは、1974年に元東京理科大学教授の谷口紀男氏が提唱したことが始まりである。さらに、ナノテクノロジーという言葉が、世界へ広まるきっかけとなったのはDrexler²⁾の著書である。これ以降、1980年代から様々な研究が進み、走査型トンネル顕微鏡(Scanning tunneling microscope: STM)、や原子間力顕微鏡(AFM)が発明された。これらの技術は、現在でも利用されており、ナノ技術開発における評価において必要不可欠なものとなっている。2000年代からナノテクノロジーの技術開発は、さらに加速している。ナノテクノロジーは、材料の削減に繋がることから、資源が限られている地球で生きていく私たちには欠かせないものである。さらに、生活を便利にするための製品の小型化に重要な役割を担っていることも事実である。

ナノテクノロジーは、1mの 10^9 分の1の領域であり、物質をナノスケールで加工することで、元の性質とは異なる性質を持たせることが可能となる。現在でも、ナノテクノロジーは、電子工学、材料、化学、機械など様々な領域で応用が進んでいる。中でも、ナノカーボンや金属ナノ粒子など、ナノ微粒子の創製技術が開発され、様々なナノ構造を持った材料創製の研究が進んでいる。特に、金属のナノ微粒子化により、比表面積の増大による触媒性能の向上も著しい。

ナノスケールの技術開発が進む中で、必要不可欠になってくるのは、ナノレベルでの界面制御技術である。ナノレベルの界面制御技術により、材料表面近傍の様々な特性を制御することが可能となる。例えば、様々な特性の中で、表面エネルギーに着目してみるとよくわかる。表面エネルギーとは、「物体と物体を付着させやすくしたり、付着させにくくしたりする根本の数値」である。例えば、物体と物体を付着させるときの密着力・接合力は、表面エネルギーに大きく依存し、この表面エネルギーを低減させれば、物体表面に汚れが付着しにくくなり防汚性が向上する。

今回はこの付着特性を制御するため、化学吸着単分子膜(Chemically Adsorbed Monolayer)の応用を考えた。この化学吸着単分子膜は、単分子膜の一種であり、単分子膜の歴史は

Langmuir-Blodgett 膜 (LB 膜) から始まった。LB 膜は、Langmuir^{3, 4)}により水面に形成された単分子膜として報告され、その後 Blodgett⁵⁾の研究により固体基板上に写し取ることで材料として取り扱いが容易になって以降、注目されるようになった。しかしながら、LB 膜は、基板との間でファンデルワールス力ではしか結合しておらず、物理的にも化学的にも不安定であることが欠点であり、未だ有効な活用がされていない。対して、化学吸着単分子膜は、1980 年代に Sagiv ら^{6, 7)}によって自己組織化単分子膜(Self-Assembled monolayer)として研究され始めた。化学吸着単分子膜は、基材と共有結合することが LB 膜との大きな違いであり、幅広い用途が考えられ、今では、世界中で研究開発が進められている。この自己組織化単分子膜を用いた応用例として、市村らが液晶分子の光配向制御法の一つとして 1988 年に初めて報告⁸⁾している。液晶のスイッチングを外部的な制御のみによって行えることを実証し、以後もコマンドサーフェスという名前で研究が進められた⁹⁻¹¹⁾。化学吸着単分子膜としては 1989 年以降、小川、美濃ら¹²⁻¹⁷⁾によって構造と物性に関しての様々な研究が報告されたことが始まりである。この化学吸着単分子膜は、基材と化学的に結合するだけでなく、ナノレベルの薄膜であることから、基材の形状や色調、光沢を損なうことなく、透明度を維持したまま、表面改質を行うことが可能である。化学吸着単分子膜の成膜方法は、化学吸着法または自己組織化法と呼ばれる。

基材と共有結合する際、比較的多く用いられているのはシロキサン結合である。シロキサン結合は、F. S. Kipping¹⁸⁾が $(R_2SiO)_x$ で表される化合物をシリコーンと命名してから、鎖状、環状などの重合体として樹脂、ゴムなど様々な用途に活用されている。化学吸着単分子膜では、クロロシリル基またはアルコキシシリル基が脱塩化水素反応または、脱アルコール反応によりシラノール基へと変化し、シラノール基がシロキサン結合を形成することを活用している。Sagiv らは、主にクロロシリル基を用いた自己組織化単分子膜を研究していた¹⁸⁻²²⁾。しかしながら、クロロシリル基は、水分との反応性が高く大気中で取り扱うことができず、除湿した窒素雰囲気化で扱うことが余儀なくされていた。一方、小川一文らは、その問題に対してアルコキシシリル基を用いることで解決した。アルコキシシリル基を用いて研究した特許は数知れない²³⁻²⁶⁾。さらに、アルコキシシリル基は、クロロシリル基より反応速度に劣るという課題も有機スズ触媒を用いることで解決している²⁷⁾。しかしながら、有機スズは、人体・環境への負荷があることが知られてから世界的に使用に関しての規制が始まった。

また、化学吸着単分子膜は、ナノ微粒子にも応用が可能である。ナノ粒子は、言葉の通りナノレベルの材料であり、ナノ粒子の状態で加工することは難しい。しかしながら、化学吸着単分子膜の自己組織化という特性を活かすことで、ナノ粒子表面も修飾可能である。実際

に、金ナノ粒子、銀ナノ粒子に単分子膜を被覆した報告例もある²⁸⁻³¹⁾。しかしながら、化学吸着単分子膜とナノ粒子を組み合わせた研究例は少なく、まだまだ応用研究開発の余地がある。

これらのことから、本研究では、有機スズを用いない化学吸着単分子膜の成膜方法の検討という基礎研究から、化学吸着単分子膜をナノ粒子に用いた応用研究まで行い、それらの成果についてまとめた。

1.2 単分子膜の成膜方法

単分子膜の一般的な成膜方法として、Langmuir-Blodgett (LB) 法^{32,33)}と化学吸着法³⁴⁻³⁹⁾があげられる。

1.2.1 LB 法

水に馴染みやすいものを親水性、水に馴染みにくいものを疎水性と呼ぶ。親水性の物質は親水性の物質同士が引き合い、疎水性の物質は疎水性の物質同士が引き合う性質を持っている。この性質を利用し、水面上の界面活性剤を通して基板表面に転写すると LB 膜が作製できる。図 1-1 に LB 法による LB 膜^{40, 41)}の作製方法を示す。図 1-1 で示した方法で作製される LB 膜は Y 膜と呼ばれるものであり、LB 膜には他に X 膜と Z 膜がある。図 1-2 に X 膜、Y 膜、Z 膜の断面概念図をそれぞれ示す。

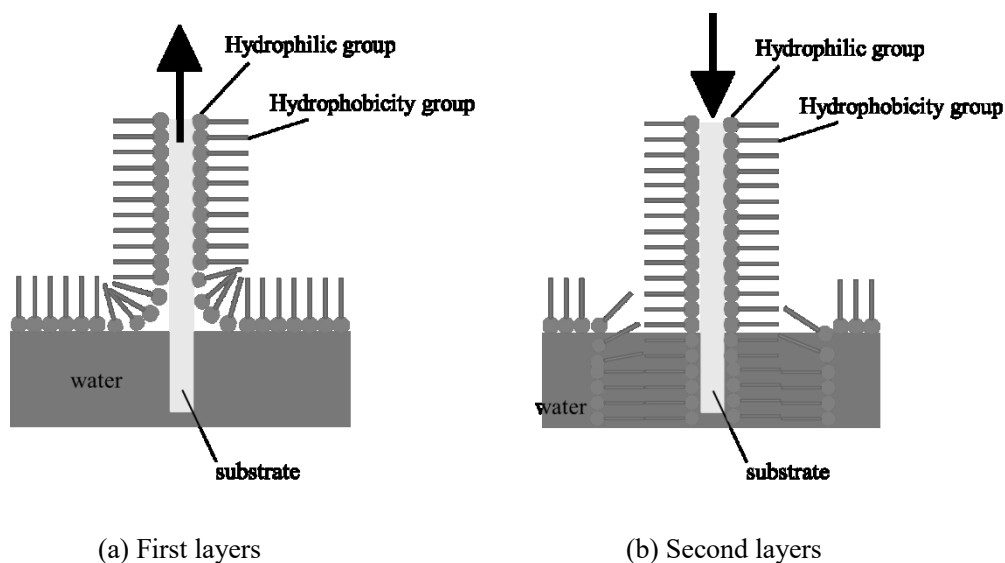


Fig.1-1 Schematic diagram of LB method.

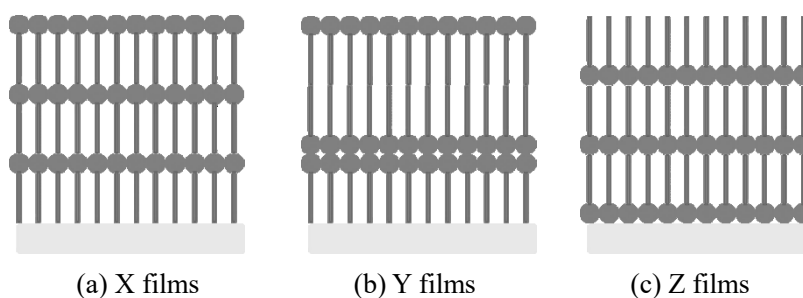


Fig.1-2 Schematic diagrams of the three types of LB films⁴²⁾.

1.2.2 化学吸着法

化学吸着法は、固体と液体の界面、または固体と気体の界面で、反応性の有機分子（化学吸着剤）が自発的に集合することにより化学吸着単分子膜を作製する方法である。化学吸着単分子膜の成膜は、基板材料と反応性の有機分子（化学吸着剤）の反応部位との化学反応によって進行するため、基板と化学吸着剤の組み合わせが重要である。組み合わせの例としては、酸化物表面に対してはカルボン酸・有機シラン、表面が参加していない金属表面に対しては有機硫化物、特に白金に対しては、錯体形成官能基などがある。

化学吸着法は気相化学吸着法^{33, 43-46)}と液相化学吸着法^{33, 47)}に分かれている。

(a) 気相化学吸着法

気相化学吸着法は、化学吸着剤を加熱により気化させる。その気化した蒸気に基板をさらすことで、基板表面に化学吸着させることで、単分子膜を成膜する方法である。

(b) 液相化学吸着法

液相化学吸着法は、図 1-3 の様に化学吸着剤を含んだ溶液（化学吸着液）に基板を浸漬することで、基板表面上で自発的に配列（自己組織化）を利用することで、単分子膜を成膜する方法である。

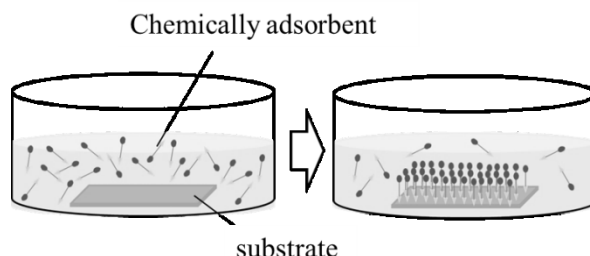


Fig.1-3 Schematic diagram of the liquid phase chemisorption method.

1.3 自己組織化法⁴⁸⁻⁵⁴⁾

1.2.2 項(b)で示した自己組織化法では、両親媒性物質を溶解した溶液中に固体基材を浸漬させることで単分子膜を成膜する。この膜を自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayers: SAMs)と呼ぶ。両親媒性物質の末端にチオール基やイミダゾール基を有する物質は、金属表面に自発的に SAM を形成する。アルコキシシラン系化合物はシリカ基板やガラスなど、表面に水酸基を有する固体基板に対して SAM を形成する。SAM の特徴としては固体基板と化学結合することにより、化学的、物理的な耐性も高い。すなわち、物理的な吸着力で組織化されている LB 膜に比べて高い耐久性能を示す。しかしながら、分子配列の秩序性では、LB 膜の方が高い場合もある。また、LB 膜の方が多層累積は容易である。

一方、Sagiv らは基板と化学結合している SAM 分子の表面側の末端を化学的に修飾し、化学的に結合させることで SAMs を繰り返し形成することで、SAM 法による多層膜構造の形成法を開発した^{53, 54)}。

1.4 自己組織化単分子膜(Self- Assembled Monolayers: SAMs)と化学吸着単分子膜(Chemically Adsorbed monolayers: CAMs)

SAMs の構成物質が基材表面と共有結合した場合、化学吸着単分子膜(Chemically Adsorbed monolayers: CAMs)と呼ばれる。したがって、CAMs は SAMs の一種として分類することができる。CAMs を形成するための物質としては、クロロシリル基やアルコキシシリル基を持つシラン系化合物が代表的である。その他、チオール基を持つチオール系化合物なども一般的である。シラン系化合物は酸化物表面に、チオール系化合物は金属表面に CAMs を形成する。

1.5 化学吸着単分子膜の構成分子（化学吸着剤）

化学吸着単分子膜作製に用いられる構成分子（化学吸着剤）は、図 1-4 に示すように、機能部位・鎖部位・反応部位から構成される。反応部位が基板と共有結合することで、化学吸着単分子膜が形成される。化学吸着剤の機能部位が単分子膜の最表面となり、機能部位の官能基を選択することによって、単分子膜の表面物性を決めることができる。

化学吸着剤の長さは、主に鎖部位の炭素数に依存し、1~2 nm である。単分子膜の作製において、化学吸着剤における理想的な鎖部位の炭素数は 8~25 個であるという報告がある³⁵⁾。鎖部位が 7 個以下の場合、化学吸着剤が基板の上で倒れてしまう。これにより、分子が密に配列されず、均一な単分子膜を成膜することが難しい。逆に、炭素数が 25 個を超える場合

では、分子が折れ曲がってしまい、分子が密に配列されず、均一な単分子膜を成膜することができない。また、炭素数が多くなると分子の有機合成が困難となる。そのため、理想的な炭素数は 10~15 個だと考えられる。

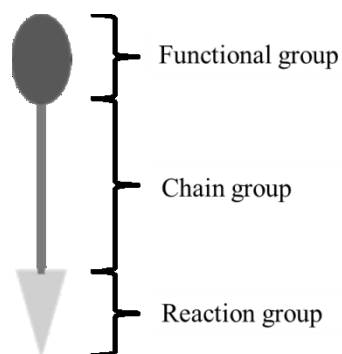


Fig.1-4 Schematic diagram of the chemisorption molecule of the Chemically Adsorbed Monolayers.

1.6 化学吸着単分子膜の作製原理

1.4 節で例を挙げた、シラン系化合物とチオール系化合物の化学吸着単分子膜作製原理について説明する。

1.6.1 クロロシラン系化合物の脱塩化水素反応による化学吸着単分子膜の形成

クロロシラン系化合物では、図 1-5 の様に、反応部位のクロロシリル基が基板上的水酸基と脱塩化水素反応し、基板と共有結合する。さらに、基板上的微量な水分と脱塩化水素反応することで、隣接する化学吸着分子と共有結合（シロキサン結合）する。このようにして、基板の上に強固な化学吸着単分子膜が形成される⁴⁷⁾。

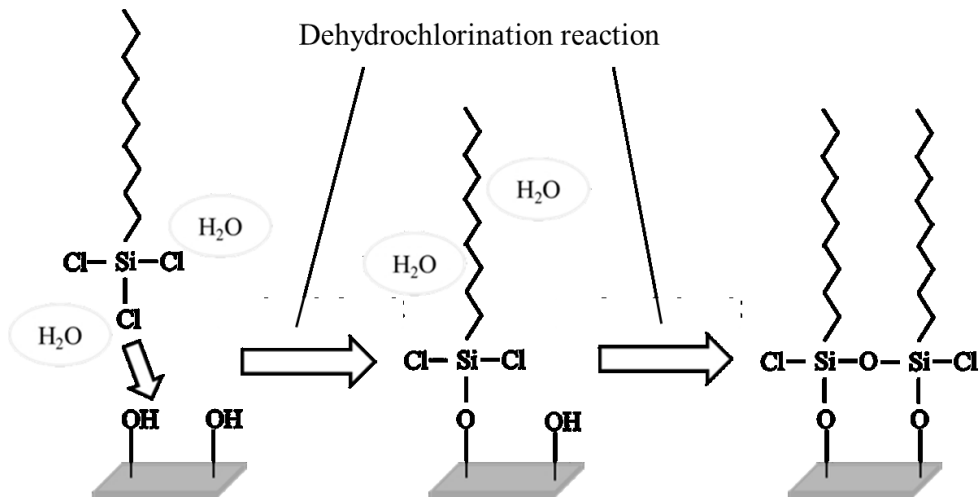


Fig.1-5 Dehydrochlorination of the chlorosilane group.

1.6.2 アルコキシシラン系化合物の脱アルコール反応による化学吸着単分子膜の形成

アルコキシシラン系化合物では、図 1-6 のように、反応部位のアルコキシシリル基が、溶液中の微量な水分と脱アルコール反応することで、シラノール基へと変化する。

次に、シラノール基は、図 1-7 のように、基板上的水酸基と脱水縮合反応することで、基板表面と共有結合する。さらに、隣接するシラノール基とも脱水縮合反応することで化学吸着剤同士も共有結合（シロキサン結合）する^{54,56}。

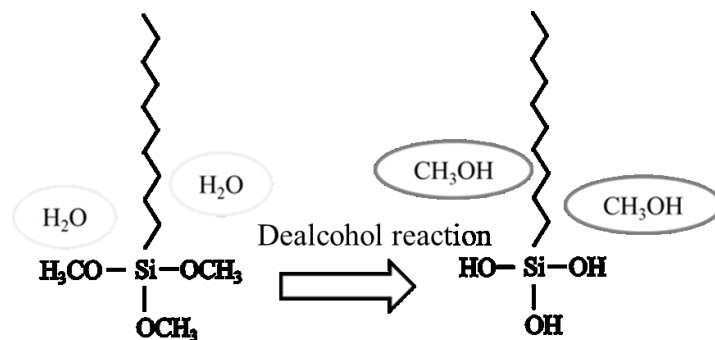


Fig.1-6 Dehydrochlorination of the chlorosilane group.

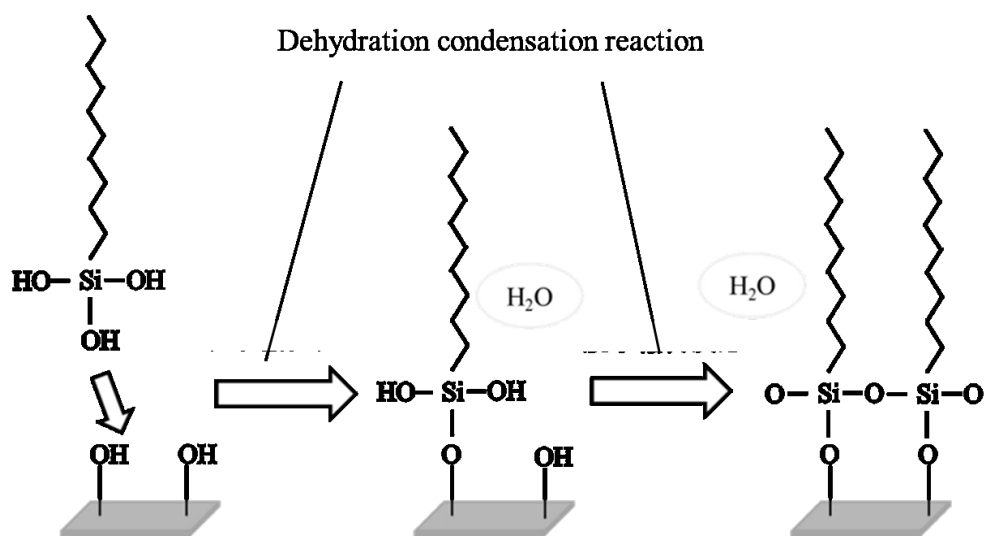


Fig.1-7 Dehydration condensation reaction of the silanol group.

1.6.3 チオール系化合物の脱水素反応による化学吸着単分子膜の形成

チオール系化合物では、図 1-8 のように、反応部位のチオール基が脱水素反応し、基板と配位結合（チオレート結合）する^{57,58}。このチオール系化合物は、一般的に、金や銀、白金などの貴金属表面に CAMs を形成する。

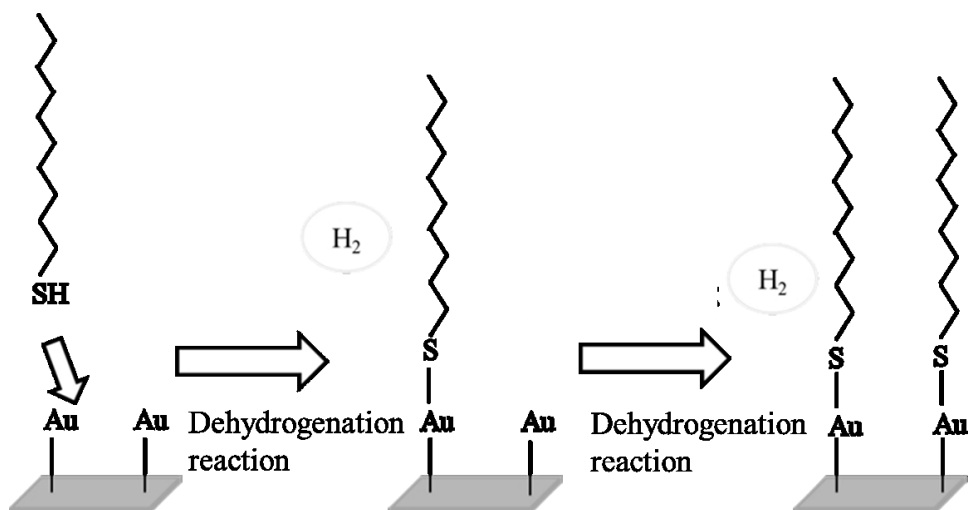


Fig.1-7 Dehydrogenation reaction of the thiol group.

1.7 触媒について

触媒とは、1823年に Johann Wolfgang Döbereiner が、白金のかけらに水素を吹き付けるだけで、白金の状態は変化せず、空気中の酸素と反応することを確認したことが始まりである。後に Jöns Jacob Berzelius より、この白金の作用と同じような現象が他の化学反応にも存在するとして、触媒力と名付けた。

触媒作用とは、ある化学反応の前後において、自身は変化せずに特定の反応を促進させる作用のことである。 A_2 、 B_2 という分子があるとし、 $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ という化学反応が起こると仮定した場合の触媒作用について以下に説明する。図 1-8 に、触媒があるときと触媒がないときの A_2 と B_2 の化学反応のエネルギー状態の概念図を示す。反応速度論では、ある化学反応において、反応物が遷移状態（活性化状態）というエネルギーの山を越えて生成物になると考える。この山の高さを活性化エネルギーという。触媒がない場合でも、この反応はある一定以上の温度域で起こり始める。すなわち、温度という熱エネルギーを貰って、 A_2 と B_2 が遷移状態になり、この遷移状態を越えることにより AB が生成する。

一方、触媒がある場合触媒は、 A_2 分子と B_2 分子を表面上に解離吸着して A 原子と B 原子にし（遷移状態 1）、この原子同士が触媒の表面で反応（遷移状態 2）することにより AB が生成される。解離吸着とは、ある分子内の原子間の結合力よりも触媒表面の吸着力の方が強い場合、分子が原子に分解されて吸着される現象のことである。また、解離吸着は反応物の反応性を高めるのに非常に重要な触媒過程である。遷移状態 1 と 2 に至るまでの総活性化エネルギーは、無触媒反応の活性化エネルギーよりも遥かに小さいため、この反応は、無触媒反応の反応温度より遥かに低温で起こる。このように、触媒が反応物を表面上に吸着することで、無触媒反応の遷移状態に相当する状態がより低いエネルギーで作られ、反応を促進出来る。

新しい触媒の開発は、社会的産業の発展に大きな影響を与える。触媒は、不均一系触媒と均一系触媒に大きく分類することができる。不均一系触媒は、固体であり、気体や、液体の反応物の反応を促進させる。不均一系触媒は、固体表面で反応が起こるため、表面積が重要となる。図 1-9 に不均一系触媒の反応の一例を示す。図 1-9 は排ガス浄化触媒の例であり、触媒粒子表面で反応が起こる。不均一系触媒として有名なものでは、ハーバーボッシュ法、チーグラウ・ナッタ触媒が挙げられ、これらはノーベル化学賞を受賞している。ハーバーボッシュ法は、高温高压化で水素と窒素からアンモニアを合成する手法である。触媒として用いるのは、鉄鉱石(主成分酸化鉄)であるが、実際反応に使用されるのは、水素により還元された鉄である。また、鉄鉱石に含まれる微量の酸化アルミニウム、酸化カリウムも重要な役

割を果たしている。最新の研究では、大屋ら⁵⁹⁾が高いヒドリドイオン電導度を示す $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ にルテニウムナノ粒子を担持した触媒が 260 °C以下の低温領域で高いアンモニア合成活性を示すと報告している。

チーグラール・ナッタ触媒は、オレフィンの重合に用いられる。Ziegler は、それまで高圧下で行っていたエチレンの重合反応を、四塩化チタンとトリエチルアルミニウムを用いることで常圧での重合に成功した。Natta は、三塩化チタンとトリエチルアルミニウムを用いることで、それまで重合が困難であったプロピレンの重合に成功した。ポリエチレン、ポリプロピレンは、日常でもよく目にする材料であり、現代の生活に大きくかかわっていることは言うまでもない。また、ポリプロピレンは、その構造から染色には向かず、そのためデザイン性を必要とする衣料品には向かないとされていた。しかしながら、宮崎ら^{60,61)}が、ポリプロピレンの特性を活かしたまま染色することに成功している。このように、現代に合った応用研究を進められるのも、チーグラール・ナッタ触媒の発見が大きく寄与している。

一方、均一系触媒は触媒と原料が共に液体であり、溶液中で均一に分散される。図 1-10 に示したように、分散された均一系触媒と原料が反応し、新しい物質を生成する。しかしながら、触媒と生成物が共に分散しているため、生成物のみ分離して取り出すことが難しい。有名なものでは、ノーベル化学賞を受賞しているメタセシス反応が挙げられる。メタセシス反応は、2種類のオレフィンが結合の組み換えが起こり、新しいオレフィンを生成する反応である。この反応は、1971年に Chauvin ら⁶²⁾によって提唱された。元々メタセシス反応にタングステンカルベン錯体だったが、R. H. Grubbs によって開発されたグラブス触媒（ルテニウムカルベン錯体）により、有用性が見出されるようになった。また、不均一系触媒を用いるメタセシス反応も研究されているが、400 °C以上の温度が必要となる。しかしながら、Mougei ら⁶³⁾により、シリカ表面に分子触媒を担持するという手法で、不均一触媒でも低温でメタセシス反応を発生させることが報告されている。

さらに、世の中に出回っている石油製品は、触媒作用が必要不可欠である。Fe、Co、Ni、Cuをはじめ、数多くの触媒が用いられている。触媒の研究は、産業を発展させる重要な研究の一つである。

本研究では、第2章で、化学吸着単分子膜を成膜時に用いる均一系触媒の研究を述べている。1.2.2項で示したように、化学吸着単分子膜の成膜は液相で行う。化学吸着単分子膜の成膜ではシロキサン結合を形成する。しかしながら、水分が多いと化学吸着剤のアルコキシシリル基同士が反応しゲル化してしまう。ゲル化させず、高密度で高配向な成膜の検討を行っている。

一方第4章では、貴金属を用いる不均一触媒の研究を述べている。図1-9にも示したような、排ガス触媒の検討を行っている。従来と全く異なる担持方法として、化学吸着単分子膜の応用を提案し、実際に使用されている触媒との比較検討までを記している。

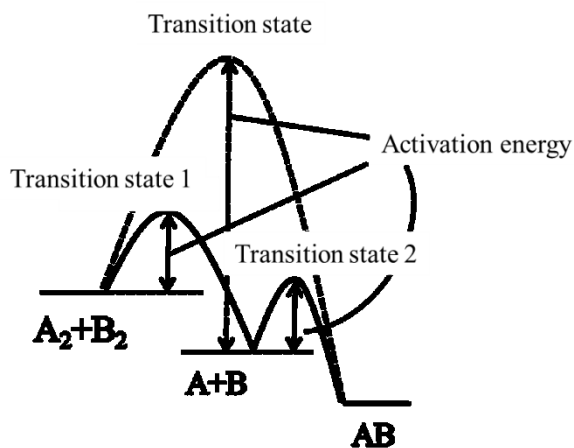


Fig.1-8 Schematic diagram of the concept of the homogeneous system catalyst for chemical reaction of A_2 and B_2

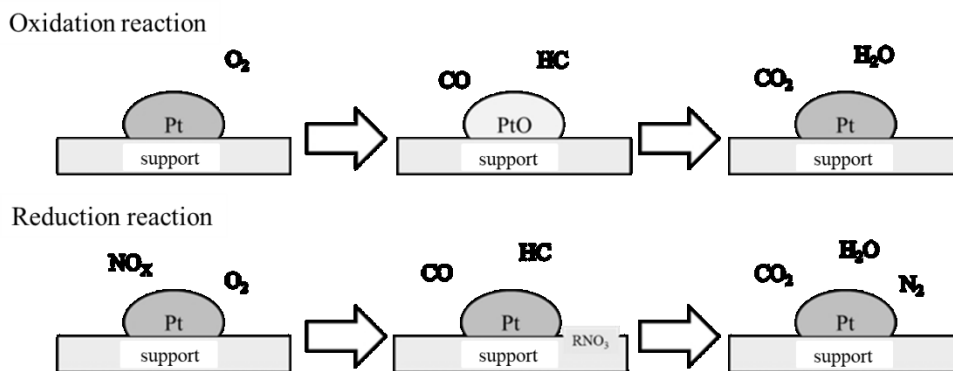


Fig.1-9 Example of the reactions of heterogeneous catalyst (effluent gas catalysts).

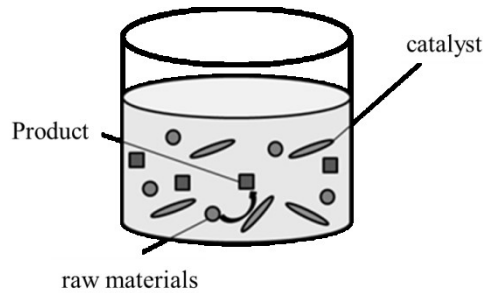


Fig.1-10 Schematic diagram of the reaction of the homogeneous system catalyst.

1.8 接触角

1.8.1 接触角について

固体表面上に水を滴下すると、水は固体にぬれるか、固体表面ではじかれる。この「ぬれ」の程度を定量化するものが接触角(Contact Angle: CA)である。この「ぬれ」という現象は工業的のみならず、自然界にも多くの影響を与えている。水に限らず、液体を固体表面に滴下したとき、図 1-11 の様に半球状となって液滴ができる。このとき、固体表面と液滴がなす角 θ を接触角として濡れ性の指標としている。接触角は固体の表面エネルギー: γ_s と液体の表面エネルギー: γ_L に依存する現象値である。このとき式(1-1)のような関係が成り立つ。この関係は Young の式として知られている。

$$\gamma_s = \gamma_L \cdot \cos\theta + \gamma_{SL} \quad (1-1)$$

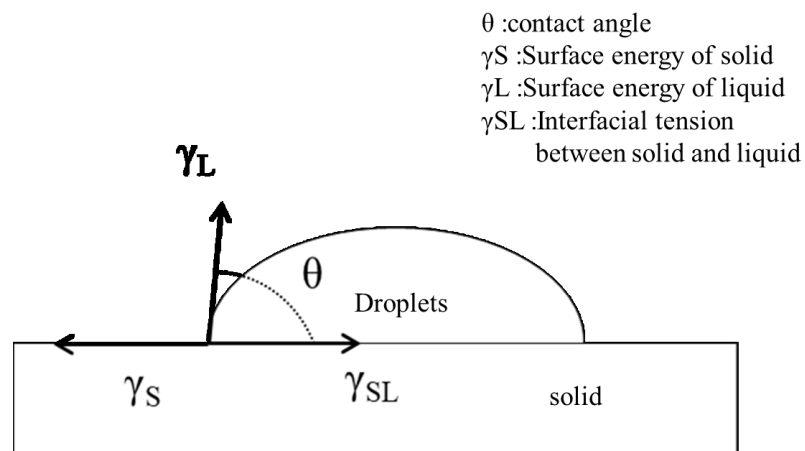


Fig.1-11 Schematic diagram of the liquid contact angle on the solid surface.

1.8.2 真の接触角と事実上の接触角

真の接触角とは、化学的に連続した表面上に液滴を形成したときの接触角である。1.8.1 項で述べた接触角は真の接触角であることが前提とされている。しかしながら、実際の固体表面上では化学的に連続した面であることは考えにくい。そこで、表面上を2種類の物質で形成される微細複合構造の場合を考える。

図 1-12 のように A、B の2種類の物質からなる固体表面($A+B=1$)での接触角は式(1-2)で表す。この式は Cassie の式と呼ばれる⁶⁴⁾。この時 θ_A 、 θ_B は各物質の真の接触角である。

$$\cos \theta_f = A \cos \theta_A + B \cos \theta_B \quad (1-2)$$

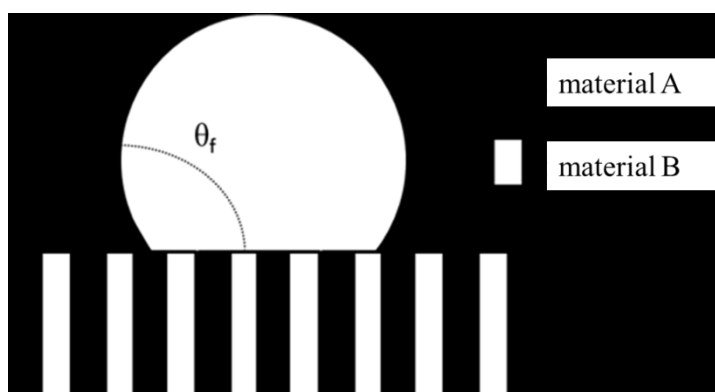


Fig.1-12 Schematic diagram of the contact angle for the compound microstructure surface.

1.8.3 表面形状と濡れ性の関係

表面形状とぬれの間には密接な関係があり、多くの研究が行われている。その凹凸表面上の液滴の形成には Wenzel 理論⁶⁵⁾と Cassie-Baxter 理論⁶⁶⁾が考えられている。そこで、この2つのモデルについて説明する。

Wenzel 理論では、図 1-13(a)のように凹凸表面上において、凹部分にまで液体が入り込み、全固体表面がぬれていることを前提としている。この時の見かけの接触角は式 1-3 で表される。このとき、係数 r はある物質の平滑面に液滴が接するときと同じ物質の凹凸表面上に液滴が接するときの面積比($r \geq 1$)である。また、 θ_e はこの物質上での真の接触角である。このとき、真の接触角 θ_e が 90° 以下の場合、 $r \cos \theta_e$ の値が大きくなることから、見かけの接触角は小さくなり、濡れ性が高くなる。これに対し、真の接触角 θ_e が 90° 以上の場合 $r \cos \theta_e$

の値はより小さくなることから、見かけの接触角は大きくなり、ぬれにくくなる。

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_e = r (\gamma_{SL} - \gamma_S) / \gamma_L \quad (1-3)$$

一方、Cassie-Baxter 理論では、図 1-13(b)の様に液滴は凸部分とのみ接触していることを前提としている。これは、1.8.2 項で述べた微細複合構造の一方の物質を空気と考えた状態ととらえることができる。この時、見かけの接触角は式(1-4)で表される。このとき、 θ_{CB} は見かけの接触角、 r は凹凸表面上の粗さ、 f は液滴が固体と接触している面積の割合である。空気と接している部分は接触角が 180° とすると式(1-5)が得られる。凹部分へ液体が入り込む割合が増えれば、 f の値は増加する。 $f=1$ のとき、凹凸部分すべてがぬれていると仮定したとき、Wenzel の理論、式(1-3)と同じになる。

$$\cos \theta_{CB} = f r \cos \theta_e + (1 - f) \cos \theta_{air} \quad (1-4)$$

$$\cos \theta_{CB} = f (r \cos \theta_e + 1) - 1 \quad (1-5)$$

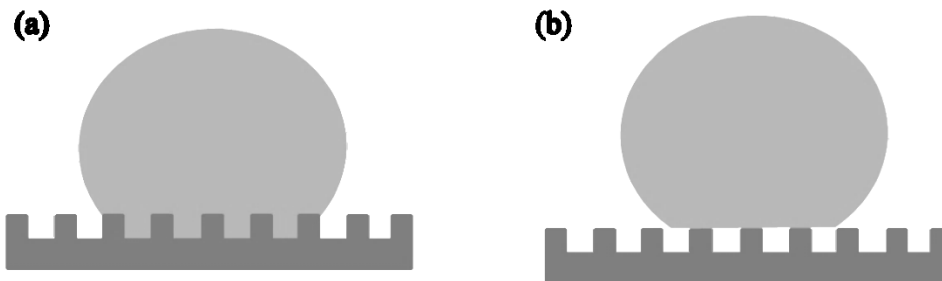


Fig.1-13 Comparison between (a) Wenzel model and (b) Cassie-Baxter model.

1.8.4 静的接触角測定

静的接触角とは、固体表面上で液滴が静止しているときの固体表面と液滴がなす角のことである。測定方法には、 $\theta/2$ 法、接線法、カーブフィッティング法が挙げられる。

(a) $\theta/2$ 法

図 1-14 に $\theta/2$ 法の概略を示す。固体と液滴の界面線と液滴頂点と液滴端を結ぶ線、この 2 つの線がなす角を θ_1 とすると式(1-6)が成り立つ。ここでは $\theta=2 \theta_1$ であるため式(1-7)が成り立ち、この式を利用して接触角を求める方法を $\theta/2$ 法と呼ぶ。固体上に着滴した液体は自

らの持つ表面張力で丸くなり、球の一部を形成する。この時の形状を CCD カメラで画像として取り込み、画像処理により液滴の左右の端点と頂点を見つけ、液滴画像から、半径 r と高さ h を式(1-7)へ代入することで接触角 θ を求める。本研究ではこの $\theta/2$ 法を用いて接触角を求めた。

$$\tan \theta_1 = \frac{h}{r} \quad (1-6)$$

$$\theta = 2 \arctan \frac{h}{r} \quad (1-7)$$

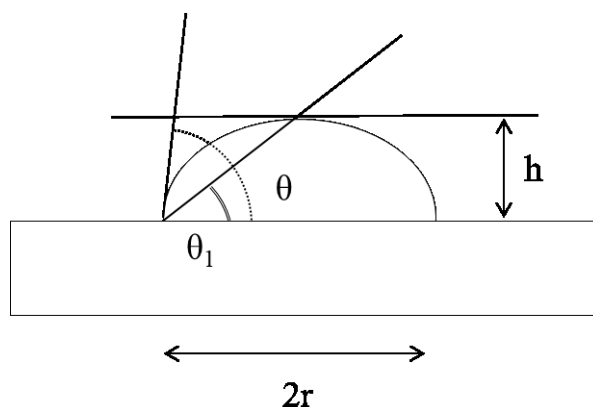


Fig.1-14 Schematic diagram of the $\theta/2$ method.

(b) 接線法

図 1-15 に接線法の概略を示す。図 1-15 に示したように液滴の端点近辺を球の一部と考える。円弧上の L_1 、 L_2 、 L_3 から円 O の中心 M を求め、液滴の端点にあたる L_1 と円 O の接線 m を求める。この時、固体と液滴の界面と接線 m がなす角を接触角とする。同様にして、反対側の端点 R_1 との接線を算出することでもう一端の接触角を求めることができる。この方法で接触角を測定する方法を接線法と呼ぶ。

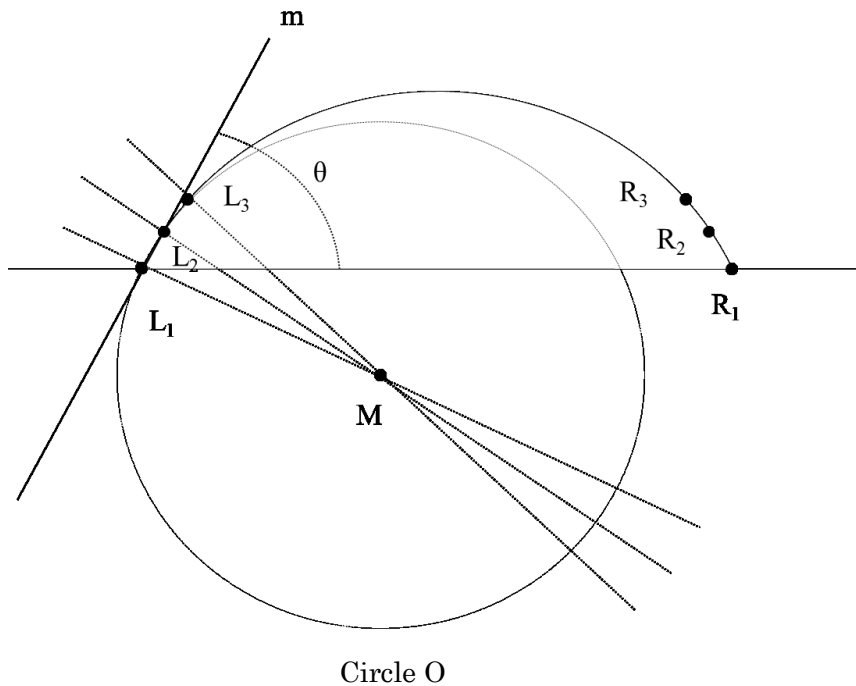


Fig.1-15 Schematic diagram of the tangential line method.

(c) カーブフィッティング法

液滴の輪郭形状が真円または楕円の一部をなすと仮定し、指定された区間内（フィッティング区間）のすべての観測座標を使って最小二乗法フィッティングを行う。この計算で、真円または楕円のパラメータを決定し、端点における微分係数を求めて接触角を算出する方法をカーブフィッティング法と呼ぶ。

1.8.5 動的接触角測定

固体表面上で、液体がある方向に移動するとき、液体と固体が接触している部分のなす角のことを動的接触角と呼ぶ。動的接触角を求める方法は、一般的に滑落法が用いられる。質量 m の液滴を固体表面上に着適させ、この固体試料を徐々に傾けていく。液滴は徐々に変形するが、傾斜角がある角度に到達するまでは、位置が変化しない。下方へ液滴を引く力が液滴をとどめる力を上回ると、とどまっていた液滴は下方へ滑り出す。この角度を滑落核と呼び、図 1-16 では α にあたる。この時点での滑落方向前方の接触角 θ_a を前進角、後方の接触角 θ_r を後退角と呼ぶ。前進角は水のはじきやすさの、後退角は水の濡れやすさの指標となる。

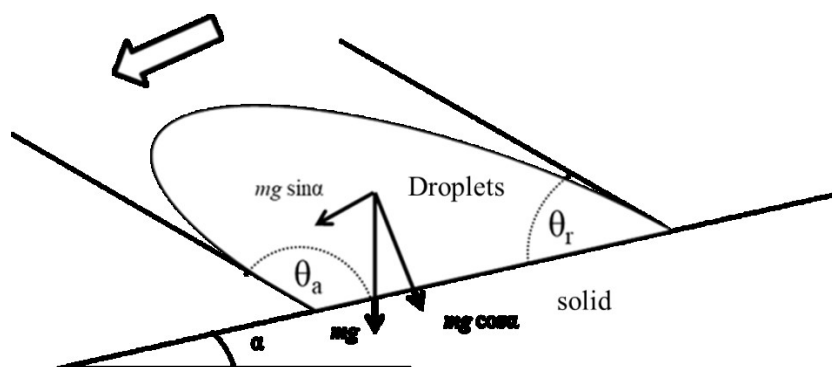


Fig.1-16 Schematic diagram of the droplet slipping down method.

1.9 ナノ粒子

ナノ粒子の製造方法としては、大きな粒子を砕いていく粉砕法と、原子・分子から粒子を作る凝集法に分けられる。図 1-17 にナノ粒子の製造方法を概略を示す。

粉砕法は、一般的に機械的粉砕法が主流で、大きく乾式法と湿式法に分けられる。通常、バルク上の物質をボールミルなどで物理的に粉砕し、金属の結合エネルギー以上のエネルギーを与えることによってナノ粒子を作製する。なお、湿式法では、乾式法における粉砕に見られるような付着凝集による粉体層の形成を抑えて、微細化のクッション効果を低減し、一般的に乾式法よりも細かい粉砕が可能となる⁶⁷⁾。粉砕法では、原料に安価なバルクを使用するため、生産コスト面では優れているが、粉砕によりナノ粒子を作製するため、作製した粒子の粒子径におおきなばらつきが生じてしまう。

一方凝集法は、気相法、液相法、固相法に分けられる。代表的な手法として、真空中で金属を加熱して原子状で蒸発させる。スパッタリング法を利用して、金属原子を真空中に発生させて、その原資の凝集を制御して金属ナノ粒子を得る。また、液中において金属塩からの還元もしくは、金属錯体の熱分解によって0価の金属原子を取り出し、その凝集制御によってナノ粒子分散液を得る。凝集法では、一般的に純度が高く、均一なナノ粒子を作製できるが、生産性が低い場合が多い。

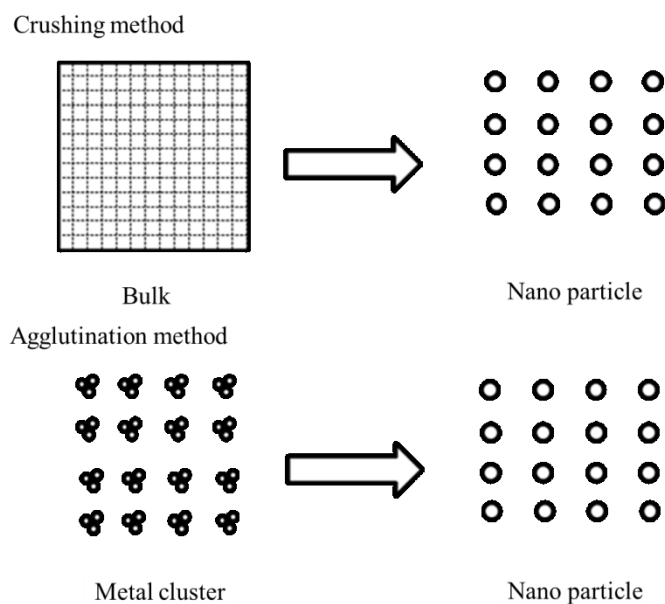


Fig.1-17 Schematic diagrams of two methods of the manufacturing of nanoparticles.

ナノ粒子の特徴は、同じ物質であるバルクと大きく異なる反応性や溶解性、光学的特性などの特異な性質を持つ。また、フラーレンやカーボンナノチューブのように、ナノレベルで形状や構造が異なると新しい特性を持つ材料となる。特に、ナノ粒子化することで比表面積の増大が著しい。例えば、 1 g/cm^3 と仮定したとき、 1 cm^3 の固体を $1 \mu\text{m}$ の粒子に分割すると、 10^{12} 倍の個数となる。このとき、比表面積は 10^4 倍となる。さらに、 10 nm の粒子まで分割すると、比表面積はさらに 100 倍になる⁶⁸⁾。さまざまな反応は固体界面で起こることから、ナノレベル化による比表面積の増大とともに向上する。本研究では、第3章では、比表面積増大による接触面積の増大、第4章では、比表面積増大による、界面反応の増大という特徴を活用している。

1.10 フーリエ変換赤外分光法(FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

1.10.1 フーリエ変換赤外分光法の原理

FT-IR で用いるフーリエ分光法の概念を図 1-18 に示す。光源からの光は、まず半透鏡に斜入射する。この時、透過光と反射光の2つに分割される。透過光は固定鏡で反射され、反射光は移動鏡に反射される。その後、半透鏡で再び合成され、干渉波を発生させる。移動鏡によって光路差を変更することができ、異なる光の干渉波が得られる。各位置におけ

る干渉波の信号強度をフーリエ変換することで赤外スペクトルを算出する方法を FT-IR と呼ぶ。

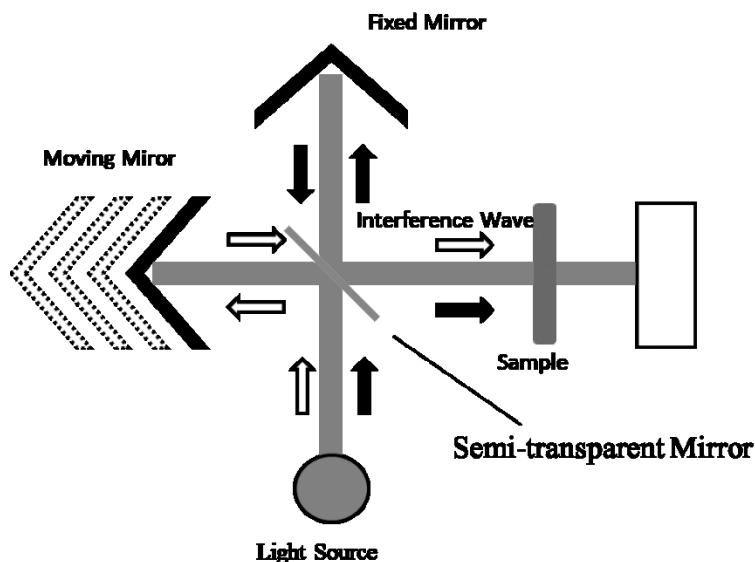


Fig.1-18 Conceptual diagram of the interference wave in the FT-IR.

1.10.2 高感度反射吸収法(Reflection-Absorption Spectrometry: RAS 法)

次に、RAS 法について説明する。図 1-19 に FT-IR RAS の概念図を示す。FT-IR RAS によるスペクトルでは、入射する赤外線のパラと入射角に大きく依存する。金属基板の表面近傍では、入射赤外線電場の鏡像電場が生じ、金属表面で反射した赤外線の偏光強度が変化する。この時、図 1-19 に示した入射面という概念が重要となる。入射光と反射光の両方のビームを含む平面を入射面と呼ぶ。この入射面に対し、平行な電場変動を持つ偏光を P 偏光、垂直な電場変動を持つ偏光を S 偏光と呼ぶ。S 偏光(入射面に垂直)では、鏡像と打ち消し合うため、金属表面近傍では常にほとんど電場が無視できるため、金属表面の薄膜に吸収を起こさせることができず、スペクトル測定ができない。一方、P 偏光(入射面に平行)では、鏡像電場と入射電場が強め合うように働き、基板表面に垂直な強い電場が生じるため、金属表面上に見かけ上強い入射線を当てるのと同じことが起こり、吸光度が大きくなる。そのため、RAS 測定時には偏光子を用いて S 偏光をカットし、測定感度の効率を上げる。測定に関わる P 偏光が基板に対して垂直成分しか持たないことから、基板に垂直な成分のみがスペクトルに現れる。これを「表面選択率」と呼ぶ。

RAS 法は、偏光測定による高感度化と表面選択率により、有機超薄膜を感度よく測定でき、分子配向も議論しやすい簡便で優れた方法である。なお、理論的には法線角 87° が

最大感度を与える角度といわれているが、FT-IR の入射赤外光は、立体角を持った絞り光なので、あまり高い角度で入射せず、 80° を入射角に選ぶことが多い。本研究で用いた Nicolet 8700 FT-IR も入射角 80° である。

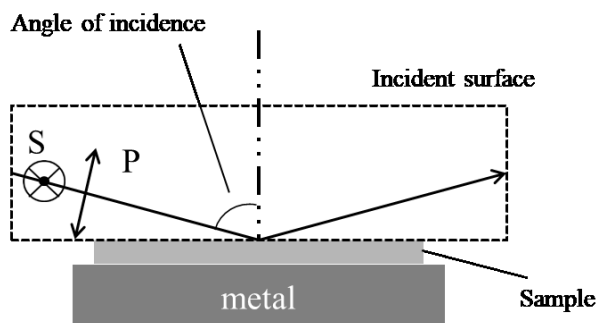


Fig.1-19 Conceptual diagram of the FT-IR RAS method.

1.10.3 伸縮振動と変角振動

FT-IR における赤外吸収には、伸縮運動と変角振動が存在する。さらに、変角振動には、はさみ振動、横揺れ振動、首振り振動、ねじれ振動といった振動種が存在する。また、原子数が3つを超えると、伸縮振動に対称伸縮振動と逆対称伸縮振動に分類される。図 1-20(a)に対称伸縮振動、図 1-20(b)には逆対称伸縮振動の模式図を示す。メチレン基(-CH₂)、ニトロ基(-NO₂)、アミノ基(-NH₂)は図 1-20 のような2種類の伸縮振動の赤外吸収が観測される。また、逆対称伸縮振動の方が対称伸縮振動よりも高い波数に赤外吸収が観測される。

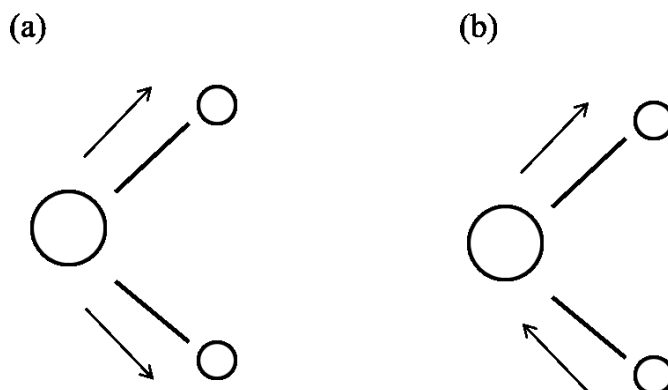


Fig.1-20 Conceptual diagram of (a) symmetric stretching vibration and (b) asymmetric stretching vibration.

1.11 表面エネルギー

図 1-21 に示したように、各物質の表面エネルギーによって濡れ性が変わってくる。表面エネルギーとは、液体や固体が、表面を限りなく小さくしようとする性質のことである。表面エネルギーの概念は 1805 年の Young⁶⁹⁾による報告が始まりとされている。Young は、細い管に入れた液体の液面が、管に触れている部分より上昇したり下降したりする毛細管現象から表面エネルギーの存在を見出した。しかしながら、固体は、表面を限りなく小さくするということができない。そこで、表面に液体で濡らすことによって安定化させようとする。

液体の表面エネルギーは、一般的に Wilhelmy 法（プレート法）がよく用いられる。液体の表面エネルギー γ は、プレートと呼ばれる固体を液体に浸漬させる。その時の、プレートを支える力 F 、プレートの一週長さ L 、プレートと液体がなす角 θ を用いて式(1-8)の様に計算できる。

固体の表面エネルギーは、液体の様に直接評価することができない。そのため、本研究では Zisman⁷⁰⁾の法則と Zisman's プロットを用いて評価した。Zisman の法則とは、ぬれに関する法則であり、固体表面上に液体を滴下したとき、固体の表面エネルギーと液体の表面エネルギーによって、液滴接触角が決まる。その特性を利用し、固体表面の表面エネルギーが判らないとき、既知の表面エネルギーを持つ液体を複数用意する。その固体表面に、既知の表面エネルギーの液体を滴下し、接触角を測定する。その接触角を $\cos\theta$ に代入し、既知の表面エネルギーと共にグラフ化すると、Zisman's プロットが作成される。その Zisman's プロットにおいて、近似直線を作成し、 $\cos\theta=1$ になるときの表面エネルギーを固体表面の表面エネルギーであると算出できる。

$$\gamma = \frac{F}{L \cos\theta} \quad (1-8)$$

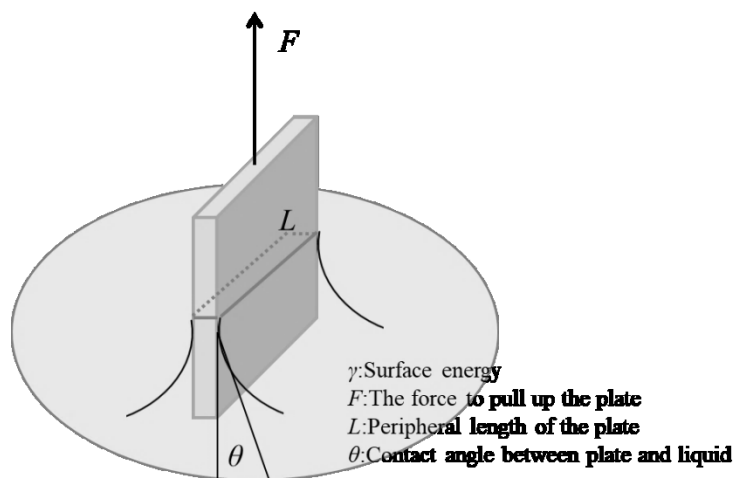
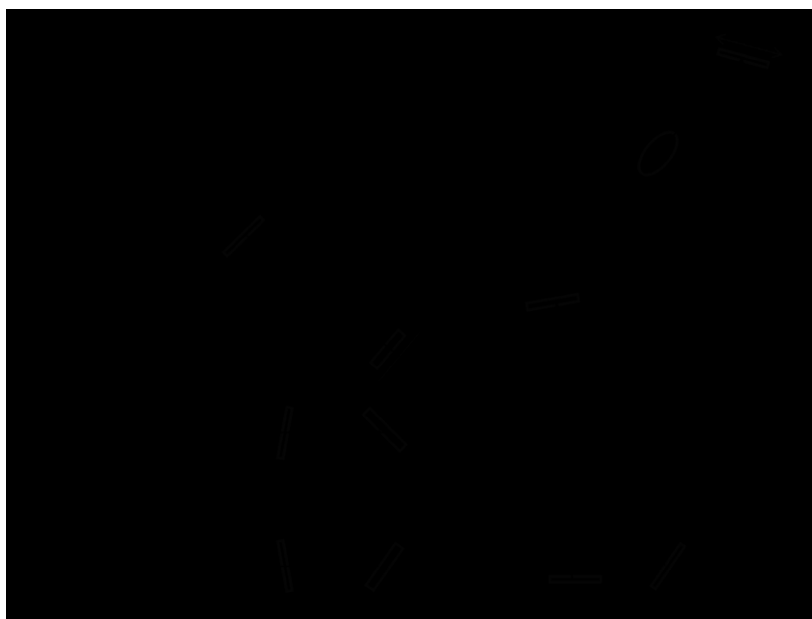


Fig.1-21 Conceptual diagram of the plate method for measuring the surface energy (Wilhelmy method).

1.12 透過率測定

透過率は、紫外可視分光光度計を用いて測定した。図 1-22 に、本研究で用いた紫外可視分光光度計の構成を示す。重水素ランプとハロゲンランプから出た光は、回折格子によって分散されることでスリットに集まる。スリットを通過した光は単色光になった後、ビームスプリッタにより 2 つに分けられ、一方はサンプルに、他方はリファレンスに入射する。試料を通過した光は検出器に入射し、入射強度が電気信号に変換されスペクトルとして表示される。

本研究では、第 3 章での可視光透過性を有する撥水・撥油基材の開発の評価に用いている。



W1: Halogen lamp D₂: Deuterium lamp F: Filter GR: Grating
S1: Entrance slit S2: Exit slit W: Window board L.M: Light source switching mirror
M1-5: Mirror B.S.: Beam splitter L: Lens
Sam: Sample side cell Ref: Reference side cell P.D.: Photodiode

Fig.1-22 Schematic diagram of the optical system of the ultraviolet and visible spectrophotometer.

1.13 電界放出型走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM)観察

FE-SEM の概念図を図 1-23 に示す。今回用いた FE-SEM の電子光学系は、電子銃、集束レンズ、走査コイル、対物レンズで構成されている。電子銃から出た電子線は、集束レンズを通り、走査コイルで電子線を操作し、対物レンズを通過して観察試料に到達する。走査コイルにより走査された部分のみ観察試料から二次電子が放出される。この二次電子を検出器により検出することで試料表面の観察像を映し出すことができる。二次電子とは、試料に電子が入射した時に試料を構成する原子の価電子であり、試料の奥深いところで生成された場合は試料に吸収される。そのため、試料の表面から生成された二次電子のみ放出される。また、非導電性試料の場合は、サンプルのチャージアップを防ぐため、表面を薄い金属で覆い、導電性にする必要がある。これにはイオンスパッタや真空蒸着が用いられる。

FE-SEM では、通常の SEM では観察できない倍率まで観察可能となる。本研究では、第

3 章では、作製した凹凸構造・フラクタル構造の確認に、第 4 章では、基材表面のナノ粒子の担持状態確認のために FE-SEM を用いている。

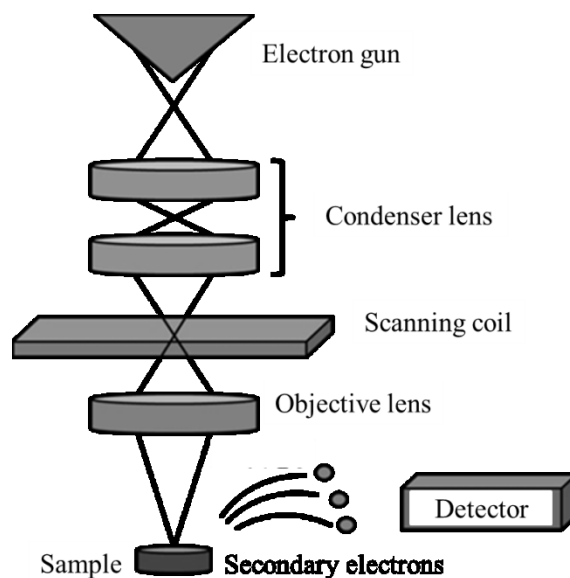


Fig.1-23 Conceptual diagram of the Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM).

1.14 電界放出型透過型電子顕微鏡

(Field Emission Transmission Electron Microscope: FE-TEM)観察

FE-TEM の概念図を図 1-24 に示す。TEM は電子線を薄片化した試料に照射し、透過した電子線を用いて試料を観察する手法である。電子銃から発射された電子銃は、集束レンズを通り、試料へと到達する。レンズは、電場や磁場による電磁レンズであり、円筒状のコイルであり、磁力によって電子の動きを制御する。電子銃が試料に到達し、試料中の原子によって散乱・回折される。試料を通過したのち、電子は対物レンズ、投影レンズを通過し、蛍光板上で結像される。

本研究では、第 3 章の FE-SEM では正確な形状の観察が難しかった、ラズベリーナノ粒子の微視構造の確認、および、第 4 章では作製した白金ナノ粒子の微視構造の確認のために FE-TEM を用いている。

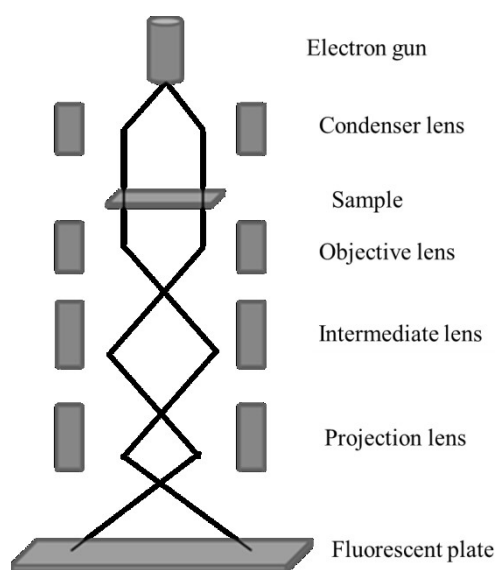


Fig.1-24 Conceptual diagram of the Field Emission Transmission
Electron Microscope (FE-TEM)

1.15 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)観察

AFM では、カンチレバーの末端に短針を取り付け、試料-短針間に生じる原子間力によるカンチレバーの変位を光学的に検出することで、原子間力を測定する。図 1-25 に示すようにカンチレバーの先端にレーザーを当て、その反射光を検出器で読み取る。その反射光の変位により、カンチレバーと試料間の相互作用でカンチレバーのたわみを測定し、3次元像として写し出す。また、3次元方向へコントロールするために圧電体を用いている。圧電体を試料表面と垂直方向に制御するフィードバック制御回路、試料表面上を探針で操作する走査回路によって表面を観察する。カンチレバーのたわみは、カンチレバーの先端と試料間にさまざまな力が働く。この力(F)は、式(1-9)のフックの法則に従い、カンチレバーのたわみを Δx として検出する。この力(F)を一定に保つように試料表面上を走査することにより試料表面の観察像を写し出す。

AFM は、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)と異なり、絶縁性表面の構造観察を行えるため、観察試料の幅が広いことが特徴的である。本研究では、第3章で、1.8.3 項で述べた2つのモデルが関わってくる。そこで、AFM による表面形状を測定し、議論を行っている。

$$F = k \times \Delta x \quad (k: \text{ばね定数}) \quad (1-9)$$

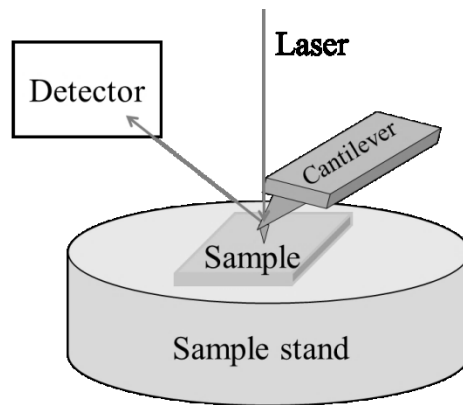


Fig.1-25 Conceptual diagram of the Atomic Force Microscope (AFM).

1.16 耐摩耗試験

耐摩耗試験の概念図を図 1-26 に示す。本研究では、堅牢度往復摩耗試験機を用いた。この装置では、おもりを複数装填することができる。おもりの重量と個数を組み合わせることにより、加える荷重を調整することができる。本装置では、試料との接触面積は可変であるが、今回の接触面積は 2 cm^2 と設定している。

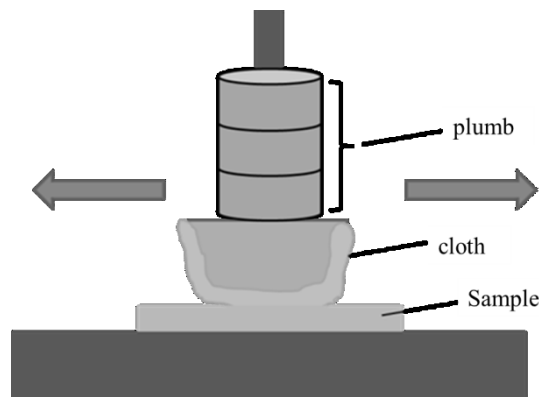


Fig.1-26 Conceptual diagram of the abrasion-resistant test.

1.17 エネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray Spectrometry: EDS)

作製した水系白金ナノ粒子分散が白金になっていることを確認するために EDS 分析を行った。EDS とは、電子線を物体に照射した際に発生する特性 X 線のエネルギーを測定することで、物体を構成する元素の種類と濃度を調べる元素分析の方法の 1 つである。特性 X 線は、物質に入射した電子によって内殻の電子が放出された後、空位となった軌道に外殻

の電子が入っていく際に放出される X 線のことであり、元素特有のエネルギーを持つ。図 1-27 に、特性 X 線の発生原理の模式図を示す。

本研究では、酸化白金(IV)から白金を作製したとき確認のために用いた。

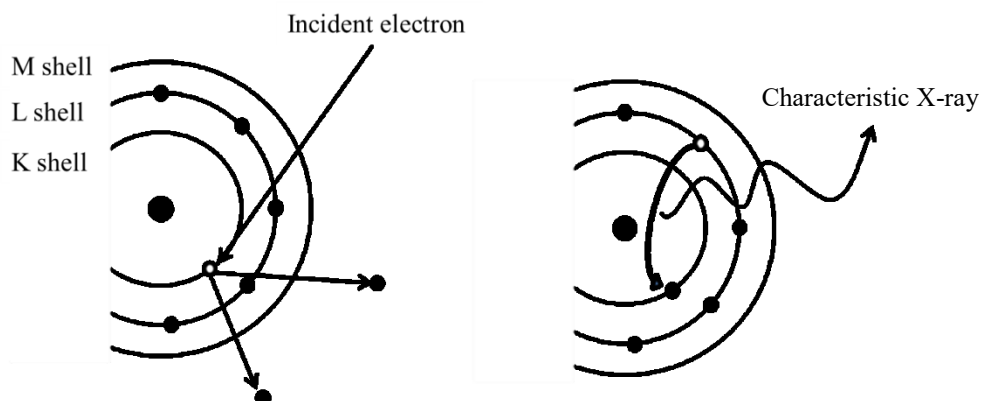


Fig.1-27 Emission of the characteristic X-ray.

1.18 X 線回折測定

X 線とは、波長が 1 pm から 10 nm の電磁波である。X 線を発生させるためには、X 線管内部の真空中で熱電子を発生させるフィラメントと金属ターゲットに高電圧をかける。このとき、フィラメントから発生する電子を加速して、ターゲットに衝突させることで X 線を発生させる。発生した X 線はベリリウムでできた窓を通ることで取り出し、測定を行う。

X 線回折(X-ray diffraction : XRD)は試料に X 線を照射した際に、X 線が原子の周りにある電子により散乱、干渉した結果起こる回折を解析することを測定原理としている。散乱し、干渉した X 線は特定の方向で強め合う。図 1-28 に示した第 1 格子面で散乱する X 線と、第 2 格子面で散乱する X 線の行路差は、 $2d \sin \theta$ となる。ここで、 d は格子面間隔、 θ はブラッグ角、である。この行路差が入射 X 線の波長 λ の整数倍(n 倍)のになったとき、干渉波が強め合う。したがって、式(1-10)を満たすときのみ回折 X 線が観測される。この式をブラッグの式と呼ぶ。

また、X 線回折には重要な要素がある。X 線回折装置にはゴニオメーターにより、試料と検出器の相対的な角度を変化させる。このゴニオメーターは、X 線源の位置を固定した状態で、検出器の角度を 2θ 回転させると同時に、試料の角度を θ 回転させる。この動きにより、測定試料の回折パターンを得ることができる。また、ゴニオメーターには 3 種類のスリットを使用する。X 線管から照射された X 線の照射幅を狭くする発散スリット、試料

以外の場所からくる X 線をカットする散乱スリット、試料面で回折した X 線の必要な部分の X 線のみを取り出す受光スリットがある。中でも、発散スリットは、微小領域の X 線回折測定を行うときには、スリット幅を絞って測定する必要もある。また、発散スリットの変更に伴い、散乱スリット、受光スリットも併せて調整する必要がある。

本研究では、第 4 章で、白金ナノ粒子が担持されていることの確認、また凝集の度合いを確認するために用いた。

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (1-10)$$

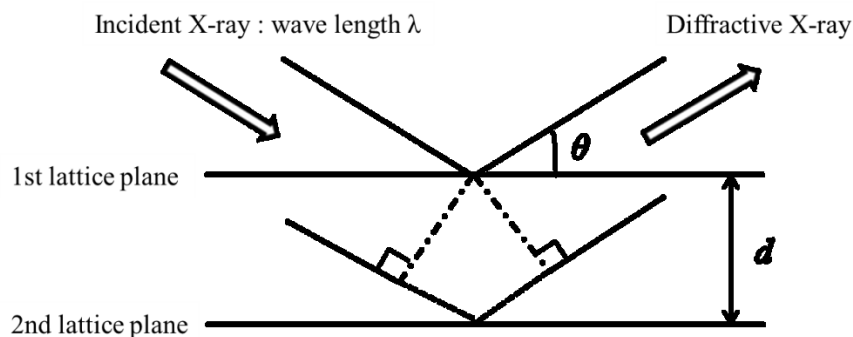


Fig.1-28 Principle of the X-ray diffraction.

1.19 熱特性

1.19.1 熱重量測定(Thermo Gravimetry Analyzer: TG or TGA)

TG では、試料が加熱または冷却されたときの重量変化を測定する装置である。プログラムによって設定された温度変化中に酸化還元、熱分解、吸脱着、揮発などが起こったときの重量変化を、試料を乗せた天秤の動きによって検知する。

1.19.2 示唆熱分析(Differential Thermal Analysis: DTA)

試料の温度を変化させると、分解、酸化、硬化などの減少が起きる。この時、試料には吸発熱などの熱変化が生じる。DTA では、試料と基準物質の温度をそれぞれ測定し、両者の温度差から試料側に生じた熱物性変化をとらえる。

1.19.3 示唆操作熱量測定(Differential Scanning Calorimetry: DSC)

DSC は、DTA 同様、試料と基準物質の温度をそれぞれ測定し、試料と基準物質に生じた

温度差をゼロにするように電氣的に熱を加え、その電氣的に加えた熱を記録していく。これによって、融解、ガラス転移、結晶化、硬化、熱変性などを測定することができる。

参考文献

- 1) N. Taniguchi: *Proc. Intl. Conf. Prod. London, Part II, British Society of Precision Engineering*, (1974).
- 2) E. Drexler: “Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation”, Wiley, New York (1992).
- 3) I. Langmuir: *J. Am. Chem. Soc.*, **39** (1917) 1848.
- 4) I. Langmuir: *Trans. Faraday Soc.*, **15** (1920) 62.
- 5) K. B. Blodgett: *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935) 1007.
- 6) L. Netzer, R. Iscovici and J. Sagiv: *Thin Solid Films*, **99** (1982) 235.
- 7) L. Netzer, R. Iscovici and J. Sagiv: *Thin Solid Films*, **100** (1983) 67.
- 8) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki and K. Aoki: *Langmuir*, **4** (1988) 1214.
- 9) K. Ichimura, M. Kidowaki, H. Akiyama, K. Kudo, V. Strehmel and B. Strehmel: *Macromot. Rapid Commun*, **17** (1996) 545.
- 10) H. Knobloch and H. Orendi: *Journal of Applied Physics*, **76** (1994) 8212.
- 11) K. Aoki, T. Seki, T. Tamaki, A. Hosoki and K. Ichimura: *Langmuir*, **8** (1992) 1007.
- 12) K. Ogawa, H. Tamura, N. Mino and Hatada: *Thin Solid Films*, **179** (1989) 85.
- 13) K. Ogawa, N. Mino, H. Tamura and Hatada: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1984) L1854.
- 14) H. Tamura, N. Mino and K. Ogawa: *Thin Solid Films*, **179** (1989) 33.
- 15) K. Ogawa, N. Mino and K. Nakajima: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L1689.
- 16) K. Ogawa, N. Mino, H. Tamura and M. Hatada: *Langmuir*, **6** (1990) 851.
- 17) K. Ogawa, N. Mino, H. Tamura and M. Hatada: *Langmuir*, **6** (1990) 1807.
- 18) F. S. Kipping: *Journal of the Chemical Society*, **101** (1912) 2106.
- 19) R. Maoz and J. Sagiv: *Journal of Colloid and Interface Science*, **100** (1983) 465.
- 20) J. Gun, R. Iscovici and J. Sagiv: *Journal of Colloid and Interface Science*, **101** (1984) 201.
- 21) R. Maoz and J. Sagiv: *Thin Solid Films*, **132** (1985) 135.
- 22) J. Gun and J. Sagiv: *Journal of Colloid and Interface Science*, **112** (1986) 457.
- 23) 小川一文: “シロキサン系表面処理剤とその製造方法及びその使用方法”, 特開平 6-271840, 1994-9-27.
- 24) 美濃規央, 小川一文: “有機コーティング膜の製造方法”, 特開平 4-256466, 1992-9-11.
- 25) 武部安男, 大竹忠, 美濃規央, 小川一文: “防曇性薄膜及びその製造方法”, 特開平 7-53739,

- 1995-2-28.
- 26) 大竹忠, 野村幸生, 小川一文, 武部尚子, 上村強: “機能性有機薄膜、その製造方法及び製造装置、ならびに液晶配向膜、その製造方法及び製造装置”, 特開 2002-40251, 2002-2-6.
 - 27) 小川一文: “化学吸着膜の製造方法及びこれに用いる化学吸着液”, 特開平 8-337654, 1995-6-14.
 - 28) C. A. Alves, E. L. Smith and M. D. Porter: *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 1222.
 - 29) D. B. Janes, V. R. Kolagunta, R. G. Osifchin, W. J. Mahoney, J.D. Bielefeld, R. P. Andres and J. I. Henderson: *Superlattice Microstruct.*, **18** (1995) 2275.
 - 30) J. P. Bourgoin, C. Kergueris, E. Lefevre and S. Palacin: *Thin Solid Films*, **327** (1998) 515.
 - 31) S. Onishi, Y. Ohkubo, K. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 066506.
 - 32) 齊藤勝裕: “超分子科学の基礎”, (化学同人, 2001) p. 28-29.
 - 33) F. Schreiber: *Progress in Surface Science*, **65** (2000) 151.
 - 34) L. Netzer and J. Sagiv: *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 674.
 - 35) R. Maoz and J. Sagiv: *J. Colloid Interface Sci.*, **100** (1984) 465.
 - 36) J. Gun, R. Iscovici and J. Sagiv: *J. Colloid Interface Sci.*, **101** (1984) 201.
 - 37) R. Maoz and J. Sagiv: *Thin Solid Films*, **132** (1985) 131.
 - 38) J. Gun and J. Sagiv: *J. Colloid Interface Sci.*, **112** (1986) 457.
 - 39) R. Maoz and L. Netzer: *Journal de Chimie physique*, **85** (1988) 1059.
 - 40) J. H. Fendler and F. C. Meldrum: *Advanced Materials*, **7** (1998) 607.
 - 41) J. H. Fendler: *Chemistry of Materials*, **8** (1996) 1616.
 - 42) R. W. Corkery: *Langmuir*, **13**, **14** (1997) 3591.
 - 43) M. Soga, S. Ikuta, S. Ozaki and K. Ogawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 581.
 - 44) H. Sugimura and O. Takai: *Boundary*, **4** (1999) 51.
 - 45) 桐野宙治, 秋本恭一, 鄭容宝: 表面技術, **55** (2004) 614.
 - 46) K. Shimaoka, H. Hosokawa H. Funabashi and Y. Mitsushima: *IEEE Transactions on Sensor and Micromachines*, **126** (2006) 95.
 - 47) 曾我真守, 小川一文, 尾崎伸司, 増田泰士, 後藤邦夫: 表面科学, **14** (1993) 630.
 - 48) F. Schreiber: *Progress in Surface Science*, **65** (2000) 151.
 - 49) K. L. Prime and G. M. Whitesides: *Science*, **25** (1991) 1164.
 - 50) A. Kumer, H. A. Biebuyck and G. M. Whitesides; *Langmuir* **10** (1994) 1498.
 - 51) G.-Y. Liu, S. Xu and Y. Qian: *Accounts of Chemical Research*, **33** (2001) 1471.

- 52) P. E. Laibinis and G. M. Whitesides: *Journal of the American Chemical Society*, **114** (1992) 9022.
- 53) J. Sagiv: *Journal of the American Chemical Society*, **102** (1980) 92.
- 54) R. Maoz and J. Sagiv: *Advanced Materials*, **10** (1998) 580.
- 55) T. Ohtake, N. Mino and K. Ogawa: *Langmuir* **8** (1992) 2081.
- 56) 辻一誠, 大久保雄司, 小川一文: 表面技術, **59** (2008) 460.
- 57) K. Tamada, M. Hara, H. Sasabe and W. Knoll, *Langmuir*, **8** (1997) 1558.
- 58) W. R. Thompson, M. Cai, M. Ho and J. E. Pemberton: *Langmuir* **13** (1997) 2291.
- 59) K. Ooya, J. Li, K. Fukui, S. Iimura, T. Nakano, K. Ogasawara, M. Sasase, H. Abe, Y. Niwa, M. Kitano, H. Hosono: *Adv. Energy Mater.*, **11** (2021) 2003723.
- 60) 宮崎慶輔, 古賀孝一, 堀照夫, 廣垣和正, 田畑功, 森下賢樹: “染色されたポリプロピレン繊維構造物およびそれを用いた衣料品”, 特許第 6671729 号, 2020-3-6.
- 61) 宮崎慶輔, 古賀孝一, 堀照夫, 廣垣和正, 田畑功, 森下賢樹: “染色されたポリプロピレン繊維構造物、それを用いた衣料品、およびアントラキノン系化合物”, 特許第 6721172 号, 2020-6-22.
- 62) J.-L. Hérisson and Y. Chauvin: *Makromol. Chem.*, **141** (1971) 161.
- 63) V. Mougei, K-W. Chan, G. Siddiqi, K. Kawaita, H. Nagae, H. Tsurugi, K. Mashima, O. Safonova and C. Coeret: *ACS Cent. Sci.*, **2** (2016) 569.
- 64) A. B. D. Cassie: *Discuss. Faraday Soc.*, **3** (1948) 11.
- 65) R. N. Wenzel: *Ind. Eng. Chem.*, **28** (1936) 988.
- 66) A. B. D. Cassie and S. Baxter: *Transactions of the Faraday Society*, **40** (1944) 546.
- 67) 小林敏勝, 加茂比呂毅: 化学と工業, **53** (2000) 909.
- 68) F. Mizutani, Y. Sato, Y. Hirata, T. Sawaguchi and S. Yabuki: *Sensors Actuators B* **65** (2005) 46.
- 69) T. Young: *Royal Society*, **95** (1805) 65.
- 70) W. A. Zisman: *Advances in Chemistry*, **43**, Chapter 1 (1964) 1.

第2章 末端アルコキシシラン系化学吸着 単分子膜形成における新規触媒の研究

2.1 背景・目的

スズは金属、酸化物や塩類等の無機化合物の形では毒性が低い。そのため、食器や缶詰など、広範囲にわたり利用され続けてきた。しかしながら、缶内側の腐食等により、高濃度スズが溶出することがあり、食品衛生上の問題があると懸念された¹⁾。

1852年以降、有機スズ化合物の研究開発が進み、1936年にポリ塩化ビニルの安定剤として用いられるようになってから、各種誘導体の合成と応用が拡大した²⁾。四価のスズ化合物は、主に他の有機スズ化合物生産の中間体として用いられる。三価のスズ化合物は、殺生物作用を有しており、ダニ駆虫剤、ネズミ駆散剤、船底防汚剤などに用いられてきた。中でも、トリフェニルスズ(TPT)とトリブチルスズ(TBT)は、防汚剤・防菌剤・防カビ剤などに用いられてきた³⁾。TPTとTBTは1960年代半ばから船底塗料として利用されてきたが、海中でも安定的に効果が持続することに対して、海に住む生物に悪影響を及ぼしていた⁴⁾。さらに、TPTとTBTは経皮吸収されやすく、生殖機能障害を引き起こすことが知られている⁵⁾。本研究において使用した二価のスズ(ジブチルスズ:DBT)は、主にプラスチックの安定剤や樹脂合成の触媒などに利用されている。特に塩化ビニルの安定化に用いられたとき、有機スズが溶出することが考えられる。現在知られている限りでは、三価のスズ化合物に比べて、二価のスズ化合物の毒性は低いと見られるが、使用量を低減させることは優先すべきである。

従来、末端アルコキシ系化学吸着単分子膜を形成する際には、触媒として有機スズ系化合物が用いられてきた。化学吸着単分子膜の成膜に有機スズ触媒が用いられるようになったきっかけとしては、1.1節に示したように大気中で容易に取り扱うため、化学吸着単分子膜における反応部位をクロロシリル基からアルコキシシリル基を用いるようになったことである。アルコキシシリル基では、クロロシリル基に比べて反応性が低いという問題点を有機スズ触媒で脱アルコール反応を促進することでこの問題を解決した。この利点として、吸着時に有害な気体が発生しないため通常実験環境で吸着可能なことや、比較的穏やかに反応するため、配向性の良い成膜が可能であることが挙げられる。

有機スズ化合物は、その反応性の穏やかさから、長年シランカップリングに用いられてきた。有機スズ化合物をはじめとする触媒は、シリコーン樹脂の硬化速度や架橋密度を制御する上で重要な役割を果たしている。

アルコキシシリル基に対する有機スズ化合物の触媒機構は、Weij の機構⁹⁾により提唱されている。Weij の機構を図 2-1 に示す。アルコキシシリル基は反応性が低いことから有機スズ化合物を用いることで硬化反応を促進させていた⁷⁾。しかしながら、アルコキシシリル基硬化の際、Sn-O-Si の構造を取るため、スズが残存してしまうという懸念点も挙げられていた⁸⁾。また、有機スズ化合物がシロキサン結合を形成するための触媒として用いられてきた理由は、硬化速度と架橋密度をコントロールするためである。ルイス酸である有機スズ化合物は、加水分解した後、図 2-1 に示したように、Sn-OH と Si-OR と反応し、Sn-O-Si を形成した後、Sn-O-Si が Si-OH と反応することで Si-O-Si のシロキサン結合を形成する（シランカップリング）。この反応が繰り返すことで穏やかに且つ、高密度なシロキサン結合が形成される。他にも、有機チタン化合物や、有機アルミニウム化合物も触媒として用いられることがあり、触媒機構は、図 2-1 と同様だと言われている。しかしながら、これらの有機金属化合物は、有機スズ化合物ほどの反応性はなく、水分との反応による失活が懸念された。

これらの理由から有機スズ化合物は、硬化触媒として有効活用されてきたが、環境に対する悪影響から欧州を中心として規制されつつあることや、残留した微量のスズの有毒性のため、応用範囲が制限されるなどの欠点がある。有機スズ化合物に代わる新規触媒の条件として、環境に対する負荷が低いこと、成膜時間が短時間で済むこと、優れた分子配向性を持つ成膜が可能なことなどが挙げられる。これらの条件を満たす新規触媒の実用性が認められれば、末端アルコキシシラン系化学吸着単分子膜の応用範囲も広がり、各種用途で利用されることが期待できる。

化学反応では、速度論的支配と熱力学的支配を考える必要がある。速度論的支配による主生成物と熱力学的支配による主生成物は異なる。速度論的支配での反応は、基本的に低い活性化エネルギーで反応する。この時の生成物の安定性は低く、温度を上げると可逆的になる。高温で反応させると熱力学的支配による反応、いわゆる高い活性化エネルギーで反応し、最終的に安定な生成物を得ることができる。また、有機化学反応は、分子同士の衝突により生成物を得る。先ほどの熱力学支配では、温度を上げることにより、分子の運動が活発になり、分子同士の衝突の回数が増えることで反応速度が上がると考えられる。また、熱力学的支配による可逆反応では、分子が結合と脱離を繰り返し、最も安定な状態へと落ち着こうとする。一方、温度を上げずに反応速度を上げるのが触媒である。1.7 節で述べたように、より低い

活性化エネルギーで安定な生成物得ることができる。しかしながら、反応速度と配向性は、トレードオフな関係である。いわゆる、反応速度が速ければ配向性は悪くなり、反応速度が穏やかであれば高い配向性が得られる。有機スズ化合物は、硬化速度は速くなるが、ルイス酸であることから触媒としては比較的穏やかに反応が進むため、熱力学的支配による安定な物質が得られると考えられる。

本研究では、有機スズ化合物に代わる新規触媒として、クロロシラン系化合物を提案する。クロロシラン系化合物は溶媒中や大気中に含まれる微量な水分と反応することで、塩酸を生成する。この塩酸がアルコキシシリル基の脱アルコール反応を促すことで、化学吸着単分子膜成膜時の触媒としての役割を果たす。

シランカップリング剤に金属塩化物や塩酸そのものを触媒として利用している研究は以下のようなものがある。

歯科業界では、現在シランカップリング剤を用いるのが一般的になっている。しかしながら、シランカップリング剤の普及後、口腔内での接着耐久性を持つ技術はすぐには発見されていなかった。メタクリルレジンが疎水性、フィラーは親水性であり、これらの強固な接着が困難であった。シランカップリング処理を施すにも、口腔内では、高湿下であるため加水分解は容易に行われるが、短時間で硬化させるための加熱処理は行えない環境である。しかしながら、松村らが塩化第二鉄を触媒とすることで、口腔内でのシランカップリング処理に成功している⁹⁾。ここから、口腔内でのシランカップリング処理の接着耐久性の検討が大きく進展していった¹⁰⁻¹²⁾。

シランカップリング剤は、ゴムの補強にも用いられることがある。池田ら¹³⁾は、テトラエトキシシランを用い、ゾルーゲル法を用いてゴム表面にシリカを形成し補強に成功している。この時、テトラエトキシシランのシランカップリングを促進するために1規定塩酸を利用している。他にも、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィドを用いたシランカップリング処理によるゴムの補強性も報告されている¹⁴⁾。

一方、伊掛ら¹⁵⁾は、バイオマスプラスチックに利用されているポリ乳酸の末端修飾に用いている。光学異性体であるポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を混合することで、ステレオコンプレックスポリ乳酸という耐熱性が向上した樹脂が得られる。そのステレオコンプレックスポリ乳酸をシリカと複合化する際にシランカップリングを利用し、さらなる耐熱性の向上に成功している。シランカップリングの促進には、池田らと同様に塩酸を用いている。

しかしながら、化学吸着単分子膜の成膜において、水分が多量に存在すると、アルコキシシリル基同士が結合し、ゲル化してしまうため、塩酸そのものを添加することは難しい。ま

た、有機スズ同様に膜中に残存する可能性のある物質も好ましくない。

本研究で提案するクロロシラン系化合物では、塩酸と共に生成する $\text{Si}(\text{OH})_4$ は、シロキサン結合として架橋するため化学吸着単分子膜に影響を与えにくいと考えられる。これらのことから、生成した塩酸は、反応性が高いため短時間で単分子膜の形成が可能であることや、吸着基材に残留しないことから、幅広い用途への応用が期待できる。一方、クロロシラン系化合物を新規触媒として実用化するには、発生する塩酸の量を抑えるため、出来るだけ濃度を低減することが重要である。また、反応速度論的支配を考えた時、ルイス酸として働く有機スズ化合物に対して、塩酸は反応速度が速くなる。先ほども述べたように、反応速度が速くなると配向性が悪くなると考えられるので、従来の単分子膜に対して分子配向性や密度が劣らないように使用濃度や吸着時間を調製することなどの課題がある。

本研究では、これらの課題を克服し、新規触媒を実用化することを目的としている。

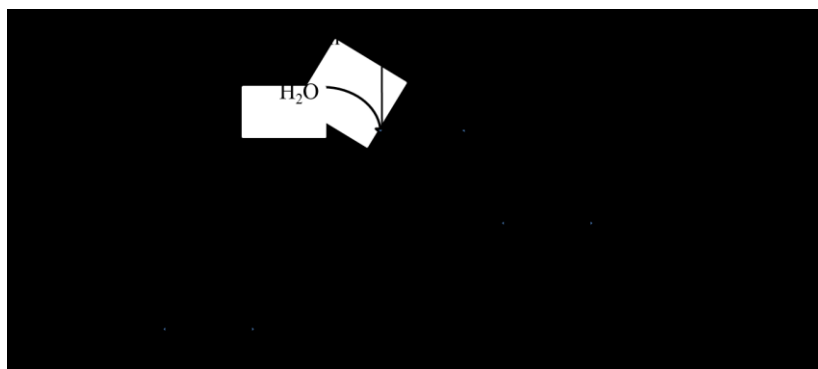


Fig.2-1 Mechanism of Weij model.

2.2 実験方法

2.2.1 使用した薬剤・機器

●薬剤

- ・アセトン (和光純薬工業株式会社)
- ・エタノール【ソルミックス A-7】 (日本アルコール販売株式会社)
- ・クロロホルム (和光純薬工業株式会社)
- ・脱水クロロホルム (和光純薬工業株式会社)
- ・アクアソルベント G-21(非水溶性炭化水素溶媒) (アクア化学株式会社)

- ・オクタデシルトリメトキシシラン【ODS】 (アヅマックス株式会社)
- ・ネオスタン U-220H
ジブチルスズアセチルアセトナート【NS】 (日東化成株式会社)
- ・テトラクロロシラン【TCS】 (関東化学株式会社)
- ・ヘキサクロロジシロキサン【HCDS】 (アヅマックス株式会社)
- ・オクタクロロトシシロキサン【OCTS】 (アヅマックス株式会社)

- 基材・容器
 - ・スライドガラス (松浪硝子工業株式会社)

- 機器
 - ・超音波バス【US CREANER】 (アズワン株式会社)
 - ・平行平板型プラズマ処理装置【PC-300K】 (サムコ株式会社)
 - ・自動水滴接触角計【CA-VP150】 (協和界面科学株式会社)
 - ・ピュアライト PRO-0100-002 (純水製造器) (オルガノ株式会社)
 - ・Nicolet 8700 FT-IR (サーモエレクトロン株式会社)

2.2.2 実験手順

実験 I 触媒の反応基数を等量に調整した化学吸着単分子膜の成膜

超音波洗浄機を用いて、スライドガラスをクロロホルム、アセトン、エタノールの順に 5 min ずつ超音波洗浄を行った。次に、酸素プラズマ処理を RF 電源 250W、酸素流量 12 sccm, Back press 5 Pa で 1 min 行い、表面を親水化した。乾燥後、表 2-1～表 2-4 の様に調整した化学吸着液に 5、10、30、60、120、180 min 浸漬した。引き上げ後、脱水クロロホルムで 5 min 超音波洗浄した。24 h 以上大気中に保管した。その後、クロロホルム、アセトン、エタノールの順に 5 min ずつ超音波洗浄を行い、純水でリンス洗浄した。

この時使用した化学吸着剤 ODS を図 2-2 に、各触媒を図 2-3～図 2-6 に示す。また、図 2-7 に反応基の個数に対する吸着の反応触媒添加量の比率を示す。なお、本研究で使用したアクアソルベント G-21 は、シーシーアイ株式会社との共同研究時に水分量約 0.008 wt%と測定している。以降のアクアソルベント G-21 もこの水分量をもとに実験を行った。このため、水分は微量であり、反応部位のアルコキシシリル基同士がシロキサン結合を介してゲル化するのを抑制している。一方、触媒には微量の水分が重要であり、反応に必要な水分量を有していると考え使用した。

Table 2-1 Composition condition of the adsorption solution with NS catalyst.

Use	Reagent name	concentration	amount
solvent	Aqua solvent G-21	Undiluted solution	50 ml
adsorbent	ODS(Dehydrated chloroform dilution)	0.1 M	2.5 ml
catalyst	NS(Dehydrated chloroform dilution)	0.01 M	76 μ l

Table 2-2 Composition condition of the adsorption solution with TCS catalyst.

Use	Reagent name	concentration	amount
solvent	Aqua solvent G-21	Undiluted solution	50 ml
adsorbent	ODS(Dehydrated chloroform dilution)	0.1 M	2.5 ml
catalyst	TCS(Dehydrated chloroform dilution)	0.01 M	38 μ l

Table 2-3 Composition condition of the adsorption solution with HCDS catalyst.

Use	Reagent name	concentration	amount
solvent	Aqua solvent G-21	Undiluted solution	50 ml
adsorbent	ODS(Dehydrated chloroform dilution)	0.1 M	2.5 ml
catalyst	HCDS(Dehydrated chloroform dilution)	0.01 M	25 μ l

Table 2-4 Composition condition of the adsorption solution with OCTS.

Use	Reagent name	concentration	amount
solvent	Aqua solvent G-21	Undiluted solution	50 ml
adsorbent	ODS(Dehydrated chloroform dilution)	0.1 M	2.5 ml
catalyst	OCTS(Dehydrated chloroform dilution)	0.01 M	19 μ l

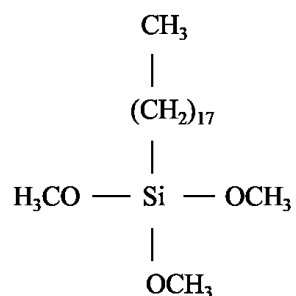


Fig.2-2 Octadecyl trimethoxy silane (ODS).

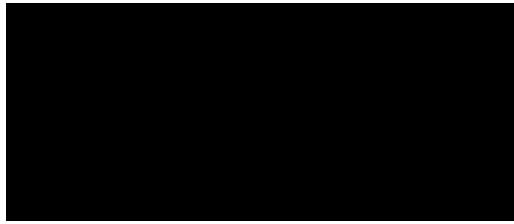


Fig.2-3 Neostan U-220H: Dibutyl tin acetylacetonate (NS).

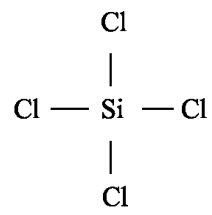


Fig.2-4 Tetrachlorosilane (TCS).



Fig.2-5 Hexachlorodisiloxane (HCDS).

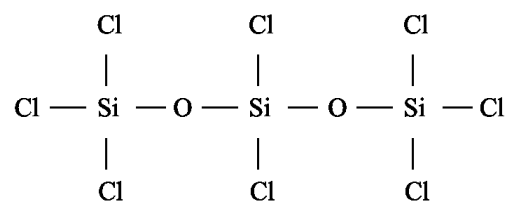


Fig.2-6 Octachlorotrisiloxane (OCTS).

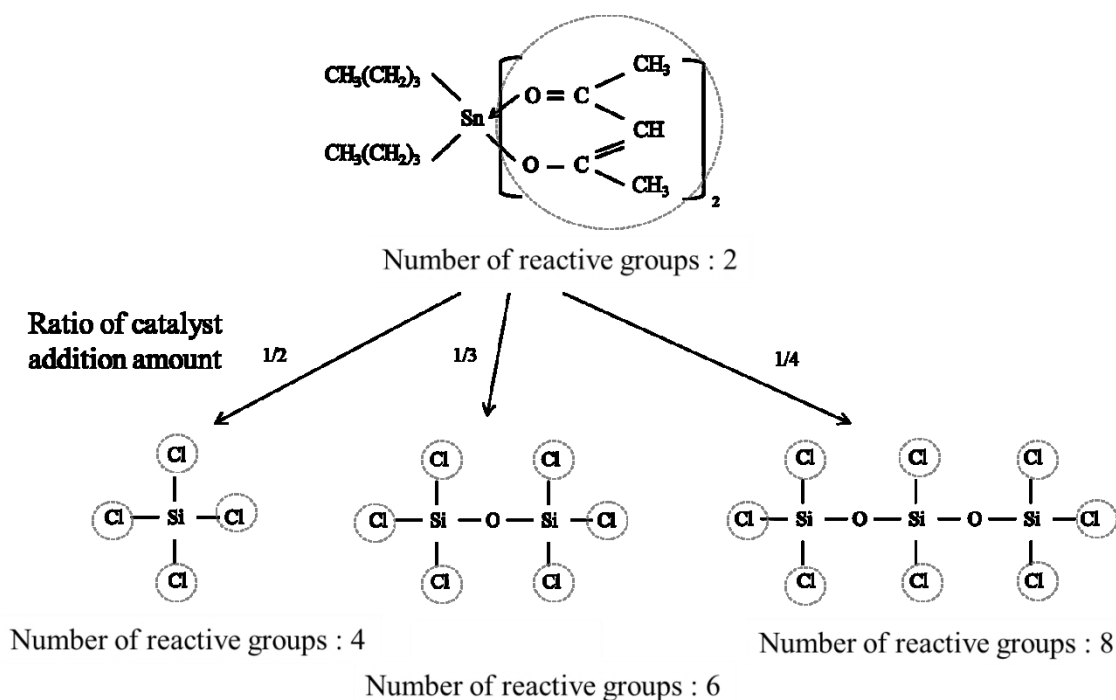


Fig.2-7 The ratio with the number of reactive group and the quantity of addition catalyst.

実験Ⅱ 触媒を同濃度に調整した化学吸着単分子膜の成膜

超音波洗浄機を用いて、スライドガラスをクロロホルム、アセトン、エタノールの順に 5 min ずつ超音波洗浄を行った。次に、酸素プラズマ処理を RF 電源 250W、酸素流量 12 sccm、Back press.: 5 Pa で 1 min 行い、表面を親水化した。乾燥後、表 2-1、表 2-5～表 2-7 の様に調整した化学吸着液に 5、10、30、60、120、180 min 浸漬した。引き上げ後、脱水クロロホルムで 5 min 超音波洗浄した。24 h 以上大気中に保管した。その後、クロロホルム、アセトン、エタノールの順に 5 min ずつ超音波洗浄を行い、純水でリンス洗浄した。

Table 2-5 Composition condition of the adsorption solution with TCS catalyst.

Use	Reagent name	concentration	amount
solvent	Aqua solvent G-21	Undiluted solution	50 ml
adsorbent	ODS(Dehydrated chloroform dilution)	0.1 M	2.5 ml
catalyst	TCS(Dehydrated chloroform dilution)	0.01 M	76 μ l

Table 2-6 Composition condition of the adsorption solution with ODS catalyst.

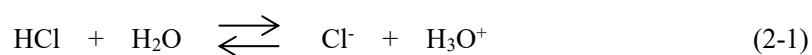
Use	Reagent name	concentration	amount
solvent	Aqua solvent G-21	Undiluted solution	50 ml
adsorbent	ODS(Dehydrated chloroform dilution)	0.1 M	2.5 ml
catalyst	HCDS(Dehydrated chloroform dilution)	0.01 M	76 μ l

Table 2-7 Composition condition of the adsorption solution with OCTS catalyst.

Use	Reagent name	concentration	amount
solvent	Aqua solvent G-21	Undiluted solution	50 ml
adsorbent	ODS(Dehydrated chloroform dilution)	0.1 M	2.5 ml
catalyst	OCTSDehydrated chloroform dilution)	0.01 M	76 μ l

2.2.3 触媒反応のメカニズム

従来の有機スズ触媒は、水分が存在する環境下では、O がルイス塩基となり、中心金属の Sn がルイス酸として働く。図 2-8 に有機スズの反応メカニズムを示す。この反応がアルコキシシリル基全体で起きるため、シラノール基への反応が速やかに行われる。なお、2.1 節の図 2-1 や図 2-8 で示したように、反応時に Sn と結合する過程を踏むため、Sn が残存してしまう可能性がある。一方、新規触媒として用いたクロロシラン系化合物では、微量の水分と反応することにより HCl を生成する。HCl は水分と酸塩基反応を示す(式(2-1))。この反応は、著しく右に偏った平衡反応を示す。この時、HCl は、水中でほぼ Cl⁻になっていることを示し、共役塩基の Cl⁻が安定であることから強酸を示す。共役酸の H₃O⁺が求核剤として働くことで、有機スズ触媒に比べて脱アルコール反応の反応速度が速い。また、HCl と共に生成される Si(OH)₄は化学吸着単分子膜の形成時に、膜中のシロキサン結合として働くと示唆される。



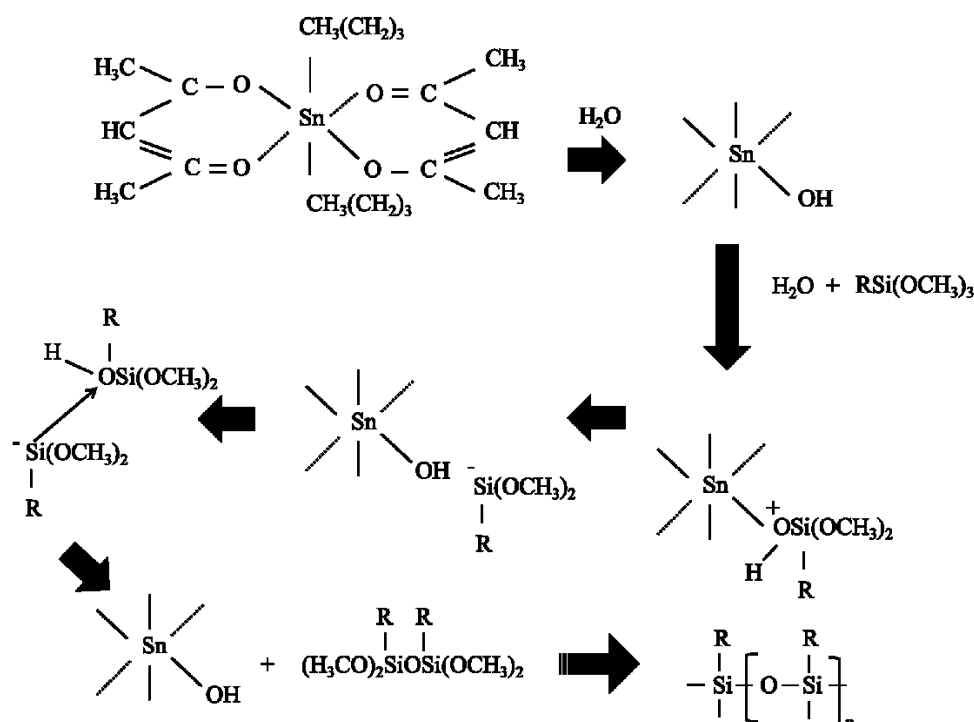


Fig.2-8 Reaction mechanism of the organotin catalyst.

2.3 評価方法

2.3.1 接触角測定^{16, 17)}

作製した基板の ODS 化学吸着単分子膜の成膜状態を確認するために、自動接触角計を使用し、水滴接触角を測定した。水滴接触角測定は、5、10、30、60、120、180 min の吸着時間ごとに測定を行った。

水滴接触角測定にはピュアライト PRO-0100-002 で精製した純水を用いた。液滴量を $3 \mu\text{l}$ に設定し、 $\theta/2$ 法を用いて接触角を求めた。評価の際、基板上の 5 点で評価を行った。

2.3.2 フーリエ変換赤外分光法(FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

作製した基板の ODS 化学吸着単分子膜の成膜状態を確認するために、FT-IR 測定を行った。5、10、30、60、120、180 min の吸着時間ごとに測定を行い、スペクトルのピークを比較することで成膜状態を評価した。測定時、偏向角 90° (S 偏光) と偏向角 45° で測定を行った。

2.4 結果と考察

2.4.1 水滴接触角測定

触媒の反応基数を等量に調製した吸着液を用い、ODS 単分子膜を形成した各サンプルの水滴接触角測定結果をそれぞれ表 2-8 に示す。水滴接触角の変化より、クロロシラン系化合物は、ネオスタン U-220 (NS)と比較して反応速度が速く、30 min の吸着時間で 90 ° 以上の水滴接触角を示した。しかしながら、同じクロロシラン系化合物を触媒とした ODS の吸着においては、大きな差が見られなかった。このことから、反応基を等量としたときは、クロロシラン系化合物では触媒性能は大きく変わらないことを示唆している。

触媒を同濃度に調製した吸着液を用い、ODS 単分子膜を形成した各サンプルの水滴接触角測定結果をそれぞれ表 2-9 に示す。水滴接触角変化より、実験 Iと同様に、クロロシラン系化合物は NS と比較して反応速度が速く、TCS については 10 min、HCDS と OCTS については 5min の吸着時間で 90 ° 以上の水滴接触角を示した。このことから、同濃度に調整した場合、有機スズ化合物よりクロロシラン系化合物の方が反応触媒に適していると考えられる。

Table 2-8 Water droplet contact angle of the ODS monomolecular film.

Reaction radix was equivalent.

catalyst	adsorbed time(min)	Avg. (°)	S.D.
NS	5	39.6	1.5
	10	46.1	1.2
	30	57.8	1.4
	60	74.2	0.8
	120	87.4	0.9
	180	94.2	0.8
TCS	5	60.3	2.6
	10	84.3	1.7
	30	96.2	0.6
	60	96.2	0.8
	120	98.0	0.6
	180	92.7	1.4
HCDS	5	82.1	0.6
	10	89.0	0.8
	30	95.4	0.8
	60	95.7	0.6
	120	95.9	1.0
	180	95.9	1.0
OCTS	5	78.1	2.2
	10	84.5	2.3
	30	91.8	1.4
	60	97.0	0.5
	120	97.3	0.7
	180	96.4	0.8

Table 2-9 Water droplet contact angle of the ODS monomolecular film.

The density of catalyst was equal.

catalyst	adsorbed time(min)	Avg. (°)	S.D.
NS	5	39.6	1.5
	10	46.1	1.2
	30	57.8	1.4
	60	74.2	0.8
	120	87.4	0.9
	180	94.2	0.8
TCS	5	87.1	2.6
	10	92.1	1.7
	30	95.1	0.6
	60	99.8	0.8
	120	98.6	0.6
	180	100.2	1.4
HCDS	5	96.2	0.6
	10	101.3	0.8
	30	108.3	0.8
	60	108.5	0.6
	120	113.6	1.0
	180	120.8	1.0
OCTS	5	98.3	2.2
	10	100.1	2.3
	30	106.0	1.4
	60	118.4	0.5
	120	118.7	0.7
	180	120.2	0.8

2.4.2 FT-IR 測定

ここでは、化学吸着単分子膜の配向性について議論していく。化学吸着単分子膜の配向性を調べるには、FT-IR 測定において偏光角の異なる入射光を測定に用い、 $-(\text{CH}_2)-$ の伸縮振動ピークに着目する。図 2-9 に、S 偏光、P 偏光と入射面の関係、および、化学吸着単分子が垂直方向に立っている場合、および、水平方向に倒れている場合のそれぞれの関係、特に $-(\text{CH}_2)-$ の伸縮振動の向きとの関係を示す。まず、基材に対して吸着分子が垂直に立っている場合、 $-(\text{CH}_2)-$ の伸縮振動は基材と平行な向きに振動する。この場合、偏光角 90° (S 偏光)の入射光は、入射面に垂直で基材に水平な方向であるため、 $-(\text{CH}_2)-$ の伸縮振動の

吸収ピークが観察される。ところが、偏光角 0° (P 偏光) の入射光は、入射面に平行であり、基材に垂直な方向であるため、水平に存在する $-(CH_2)-$ の伸縮振動の吸収ピークは観察されにくい。一方、基材に対して吸着分子が横に倒れている場合、 $-(CH_2)-$ の伸縮振動は基材と平行な向きと垂直な向きとの両方に存在することになるため、入射光が偏光角 90° (S 偏光) と偏光角 0° (P 偏光) とどちらであっても $-(CH_2)-$ の伸縮振動の吸収ピークが観察されることになる。

したがって、入射光の偏光角が 90° (S 偏光) の場合において、 $-(CH_2)-$ の伸縮振動の吸収が特に強い化学吸着単分子膜試料を配向性が良いと判断し、弱い時を配向性が悪いと判断した。また、入射光の偏光角が 45° の場合、平均的な吸収強度となると考えられるので、これらの測定結果と比較することで、配向性を確認することにした。

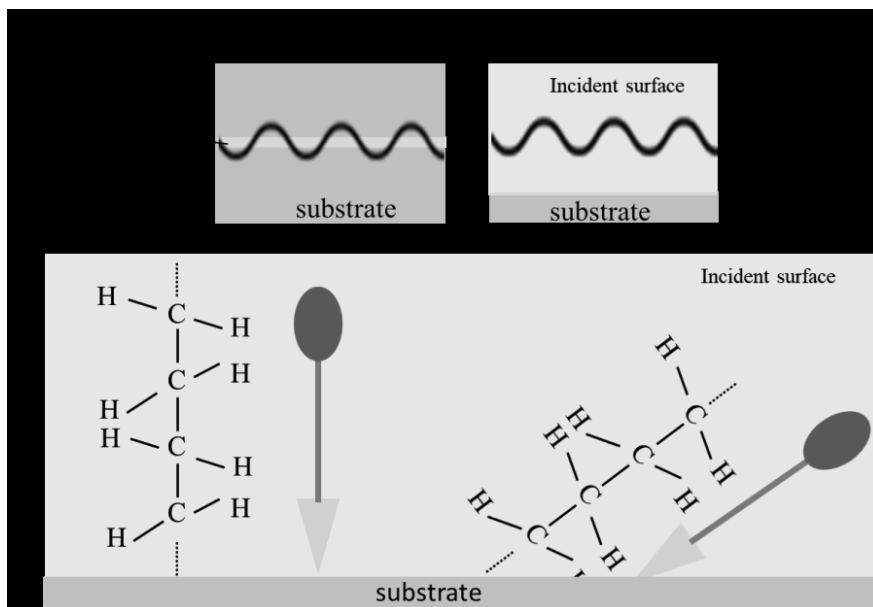


Fig.2-9 Relations with the polarization of the incident light and the orientation of the chemisorption monomolecular films.

触媒の反応基を等量に調整した吸着液で ODS 単分子膜を形成した各サンプルにおける、偏光角 90° (S 偏光) および 45° の FT-IRRAS スペクトルを図 2-10 に示す。また、各サンプルにおける吸着時間ごとの偏光角 90° (S 偏光) および 45° の $\nu_{as}CH_2$ 吸収ピーク強度変化を図 2-11 に示す。FT-IRRAS スペクトルから、NS サンプルは、吸着時間の経過に伴って偏光角 90° における $\nu_{as}CH_2$ 吸収ピーク強度が上昇した。TCS サンプルも同様の傾向を示したが 60 min の吸着時間で急激に $\nu_{as}CH_2$ 吸収ピーク強度が上昇し、NS よりも短い吸

着時間で高配向性の単分子膜が形成されている可能性が考えられる。一方、HCDS と OCTS サンプルは、短時間の吸着時間で $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が高い値であったことから、活性がより高いことが確認された。また、吸着時間が長い時偏光角 45° のピークが上昇していることから、吸着時間を延ばすと配向性が悪くなると考えられる。また、OCTS サンプルは、偏光角 45° と偏光角 90° (S 偏光)のピークの両方が比較的高いため、一番高い吸着密度であることが示唆される。

各 180 min 吸着サンプルにおける、偏光角 90° (S 偏光)および 45° の $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度変化を図 2-12 に示す。FT-IR RAS スペクトルから、NS サンプルと TCS サンプルは、同様の分子配向性を持つ単分子膜が形成されていると考えられる。一方、HCDS サンプルと OCTS サンプルは、吸着時間の経過時間の経過に伴って偏光角 45° における $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が偏光角 90° における $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度よりも高い値を示し、分子が傾いた状態で吸着されていると考えられるため、分子配向の乱れが示唆される。

FT-IR RAS スペクトルから、NS サンプルは、吸着時間の経過に伴って偏光角 90° における $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が上昇した。TCS サンプルも同様の傾向を示したが 60 min の吸着時間で急激に $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が上昇し、NS よりも短い吸着時間で高配向性の単分子膜が形成されている可能性が考えられる。一方、HCDS サンプルと OCTS サンプルは、短時間の吸着時間で $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が高い値であったことから、反応性がより高いことが確認された。HCDS サンプルと OCTS サンプルのときは、比較的多く塩酸が発生し、速度論的支配の影響が大きくなったと示唆される。

NS に比べて、反応基数を等量に調整したクロロシラン系化合物を触媒として吸着を行った場合、短時間で $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が増加していることが確認でき、その上昇とともに水滴接触角も高くなっていることが確認できた。

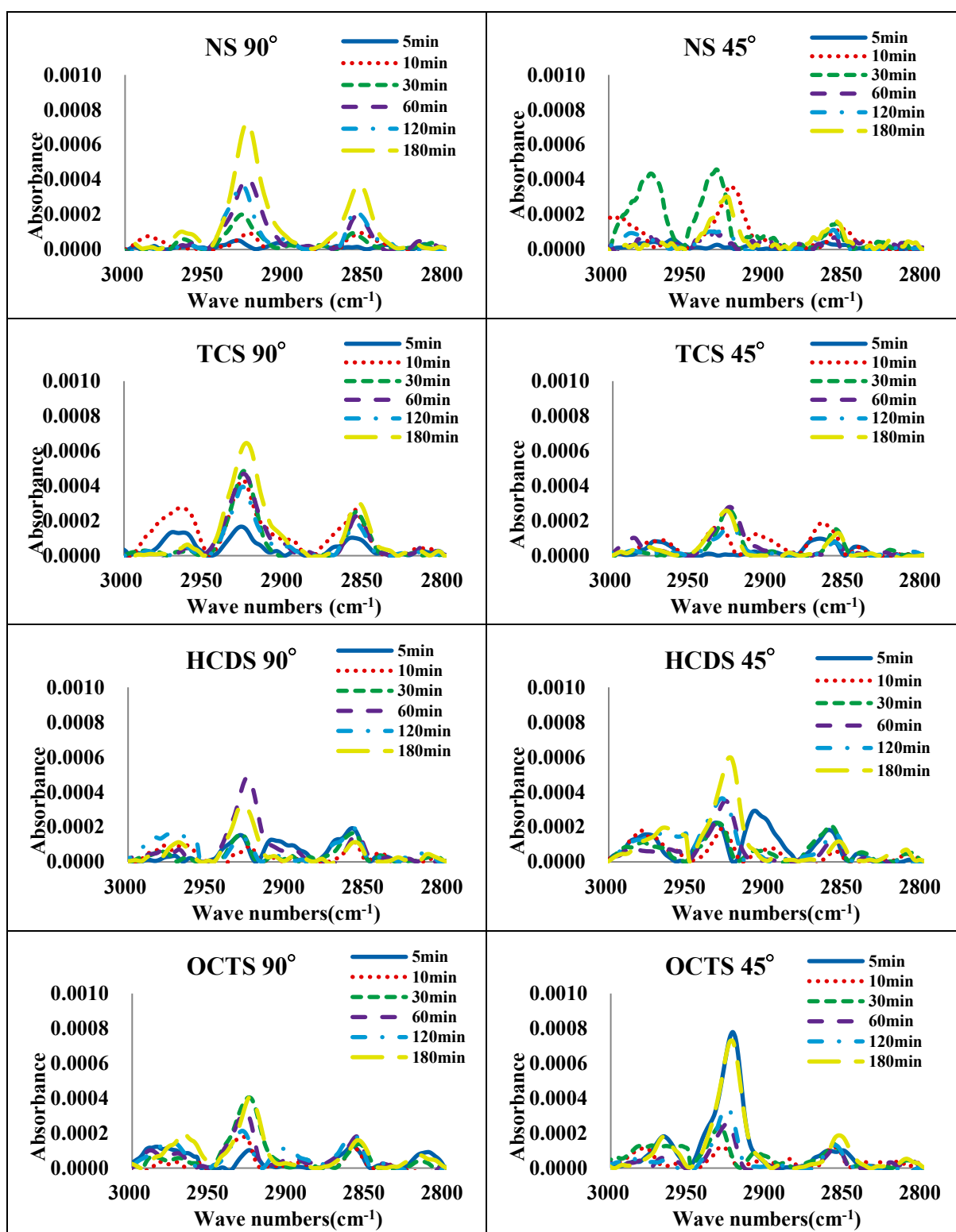


Fig.2-10 FT-TR RAS spectra of the ODS monomolecular films.

Reaction radix was equivalent.

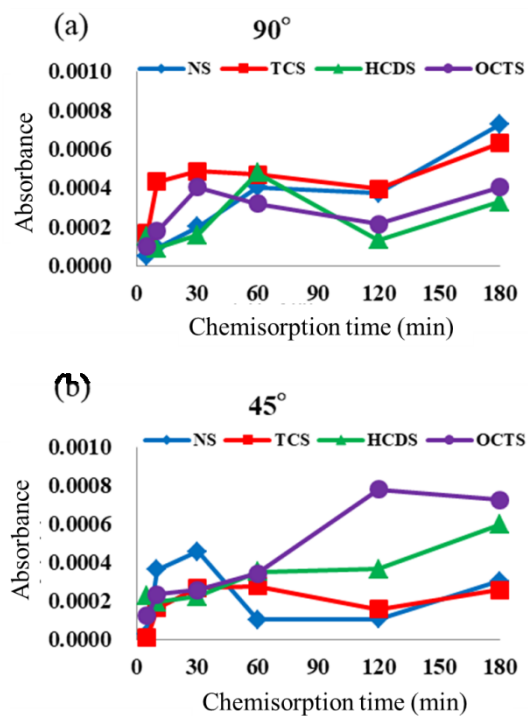


Fig.2-11 Absorbance of infrared absorbing peak of $\nu_{as} CH_2$ with (a) 90° and (b) 45° of polarization angle of the incident light.

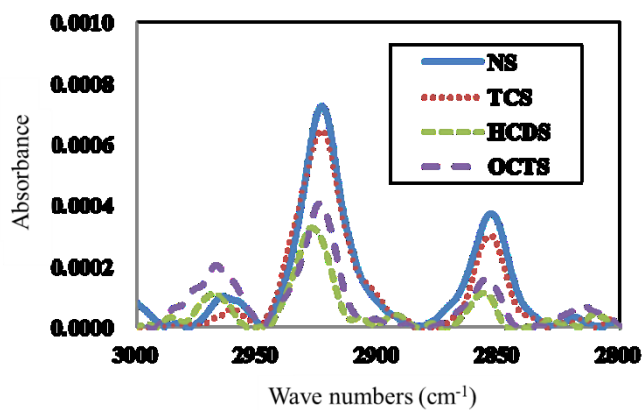


Fig.2-12 FT-IR RAS spectra of the sample (chemisorption time; 180 min, polarization angle; 90°).

触媒を同濃度に調整した吸着液で ODS 単分子膜を形成した各サンプルにおける、偏光角 90° (S 偏光) および 45° の FT-IR RAS スペクトルを図 2-13 に示す。また、各サンプルにおける吸着時間ごとの偏光角 90° (S 偏光) および 45° の $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度変化を図 2-14 に示す。FT-IR RAS スペクトルから、NS サンプルは、吸着時間の経過に伴って偏向角 90° における $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が上昇した。TCS サンプルも同様の傾向を示したが 60 min の吸着時間で急激に $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が上昇し、NS よりも短い吸着時間で高配向性の単分子膜が形成されている可能性が考えられる。一方、HCDS と OCTS サンプルは、短時間の吸着時間で $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が高い値であったことから、活性がより高いことが確認された。NS、TCS では、偏光角 90° (S 偏光) の吸収ピークが偏光角 45° の吸収ピークに対して高い。一方、HCDS、OCTS では、偏光角 90° (S 偏光) の吸収ピークと偏光角 45° の吸収ピークが同程度であるものが多い。これは、触媒が架橋剤として働き、吸着密度が増加したためだと考えられる。また、反応基を等量としたときと同様に、発生した塩酸による速度論的支配の影響により配向性に乱れが生じたと示唆される。

また、NS 180 min 吸着サンプルと TCS 60 min 吸着サンプルの偏向角 90° におけるおよび $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク位置と強度を図 2-15 に示す。図 2-15 の FT-IR RAS スペクトルを比較すると、同様のスペクトルが確認できた。このことから、TCS を用いた場合、NS を用いる場合の 3 分の 1 の吸着時間で同程度の単分子膜が形成できると考えられる。

クロロシラン系化合物触媒を NS と同濃度にした場合でも、反応基数を等量に調整したクロロシラン系化合物を触媒として吸着を行った場合、短時間で $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が増加していることが確認でき、その上昇とともに水滴接触角も高くなっていることが確認できた。

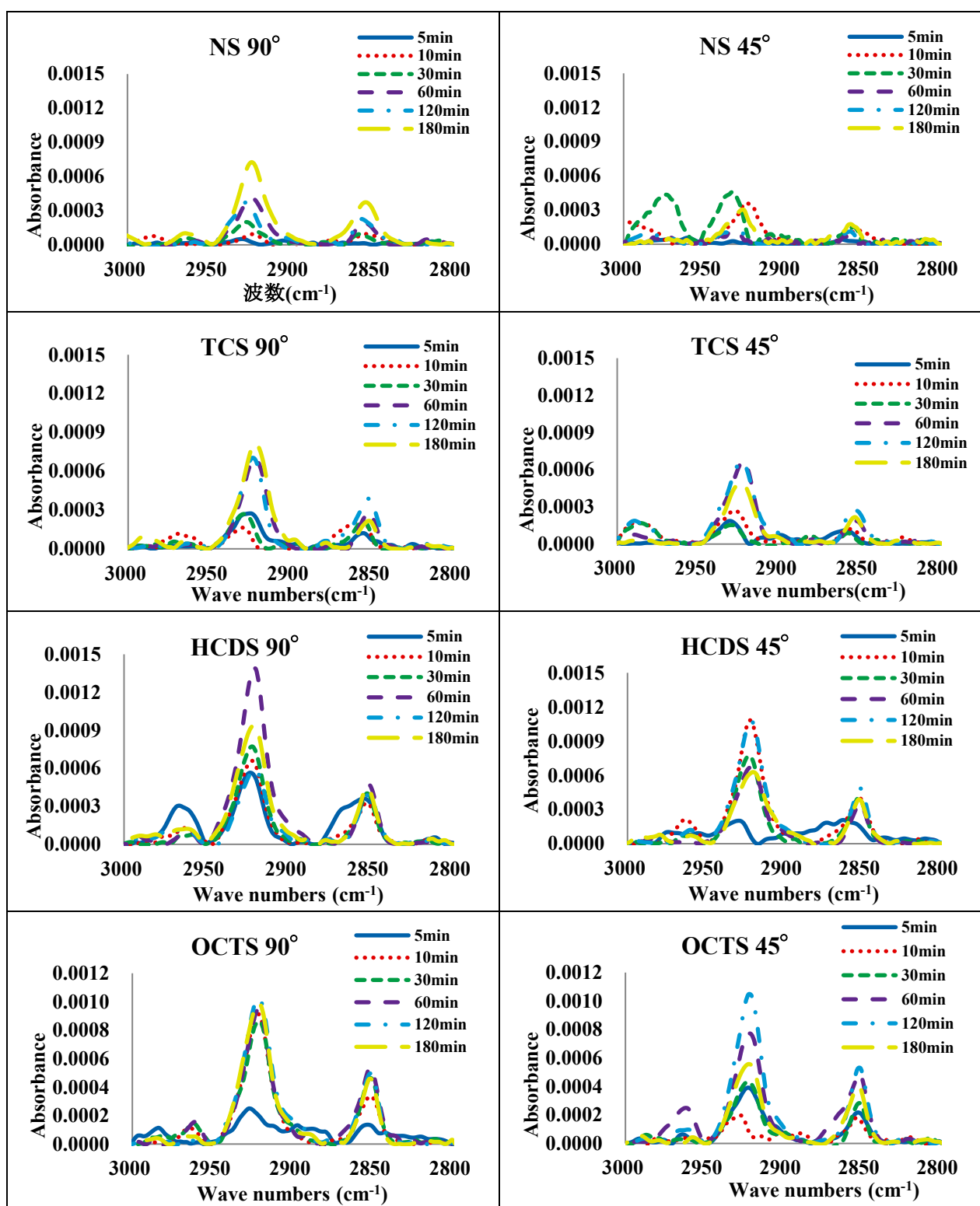


Fig.2-13 FT-TR RAS spectra of the ODS monomolecular films.

The density of catalyst was equal.

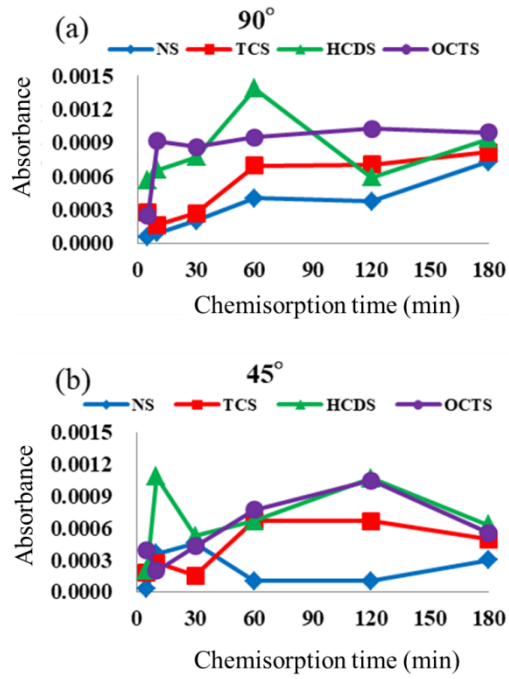


Fig.2-14 Absorbance of infrared absorbing peak of $\nu_{as} CH_2$ with (a) 90° and (b) 45° of polarization angle of the incident light.

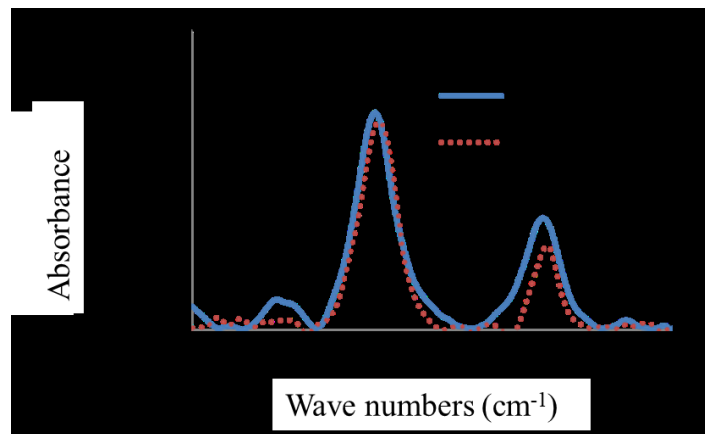


Fig.2-15 Comparison of two FT-IR RAS spectra of the samples of NS, 180 min and TC, 60 min.

2.5 結論

本研究では、従来触媒であるネオスタン U-220H(NS)に代わる新規触媒として3種類のクロロシラン系化合物を検討した。

触媒濃度を、従来の触媒の添加量に対して反応基の数が等量になるように調製した場合と、濃度が等しくなるように調製した場合の2つの条件で実験を行い、単分子膜の形成状態について比較検討した。その結果、テトラクロロシラン(TCS)は、従来の触媒を用いた場合と同様、またはそれ以上に優れた撥水性の分子配向性を持つ単分子膜の形成が可能であることが確認できた。化学吸着単分子膜の成膜において、発生する塩酸による速度論的支配による吸着密度の低下や配向性の乱れを懸念していたが、反応時間の調整でNSの反応のような熱力学的支配時の配向性に近づけることが可能であることを証明できた。

ヘキサクロロジシロキサン(HCDS)とオクタクロロトリシロキサン(OCTS)は、反応は速いが、自身が持つシロキサン結合によって分子が凝集し、分子配向性の良い単分子膜が得られていないようである。クロロシラン系化合物は、分子内のケイ素(Si)が単分子膜形成に影響を与える可能性があり、塩素(Cl)の反応促進作用と共に架橋剤としての役割を果たすのではないかと考えていた。本来の触媒の「特定の化学反応の反応速度を速める物質で、自身は反応の前後で変化しないもの」という定義から考慮して、HCDSとOCTSについては架橋剤の役割が強いと考えた。また、塩酸の発生量による速度論的支配による影響も大きいことが示唆された。

一方、課題であったクロロシラン系化合物を用いて吸着するときに発生する塩酸の発生量を低減するために触媒濃度をさらに抑えると、反応促進効果が弱まり、従来触媒に匹敵する効果を得ることはできなかった。しかしながら、形成時間の短縮と、基材における残留スズ低減という点において、クロロシラン系化合物であるTCSは、末端アルコキシシラン系化学吸着単分子膜形成に有益な反応促進剤としての役割を果たすことが確認できた。

参考文献

- 1) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小村祥子: 食衛誌, **11** (1970) 147.
- 2) 和田攻, 真鍋重夫, 岩井秀明, 荒川泰昭: 産業医学, **24** (1982) 24.
- 3) 江馬眞: 国立医薬品食品衛生研究所報告, **125** (2007) 35.
- 4) 藤井一則: 日本マリンエンジニアリング学会誌, **45** (2010) 341.
- 5) 河上強志: 薬學雑誌, **132** (2012) 1997.
- 6) F. W. van der Weij: *Makromol. Chem.*, **181** (1980) 2541.
- 7) N. Nishiyama, K. Horie and T. Akakura: *J. Appl. Polym. Sci.*, **34** (1987) 1619.
- 8) Y. Nomura, S. Sato, H. Mori and T. Endo: *J. Appl. Polym. Sci.*, **109** (2008) 608.
- 9) 松村 英雄, 中村 光夫, 本田 成道, 中林 宣男: 歯科材料・器械, **5** (1986) 639.
- 10) 西山典宏, 早川徹: 接着歯学, **5** (1987) 129.
- 11) H. Matsumura, M. Nakamura, N. Nakabayashi, T. Tanaka and M. Atsuta: *Dent Mater J*, **6** (1987) 135.
- 12) 山下敦: 日本補綴歯科学会雑誌, **44** (2000) 725.
- 13) Y. Ikeda, A. Tanaka, S. Kohjiya: *J. Mater. Chem.*, **7** (1997) 455.
- 14) P. K. Pal, S. N. Chakravorty, S. K. De: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28** (1983) 659.
- 15) 伊掛浩輝, 大澤雄貴, 小出優一郎, 高田昌子, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁: 高分子論文集, **71** (2014) 637.
- 16) 福元 達也, 小川 一文: 表面技術, **59** (2008) 57.
- 17) 福山 紅陽: 表面技術, **60** (2009) 21.

第3章 化学吸着単分子膜を用いた 透明防汚表面の開発

3.1 背景・目的

近年、スマートフォン・タブレット普及により、透明電極を用いたタッチパネルが広く用いられるようになってきた。しかし使用にあたって、指紋の付着による視認性低下の問題がある。また、太陽光発電に用いられるソーラーパネルは野外で使用され、自然環境下に置かれるため、天候、動物、空気環境など様々な影響を受ける。したがって、これら要因による透明電極の汚れが発電効率を低下させるという問題がある。この問題解決のためには、ソーラーパネルを清掃することが考えられるが、人員等の労力が必要である。そこで問題解決のため、人為的な清掃を必要としないセルフクリーニングへの要求が大きくなってきている。このセルフクリーニング実現のためには、防汚表面加工を施す必要があり、撥水性および撥油性を併せもつ表面を作製することにより解決できる。ただしこの場合、上記問題解決に利用するには、併せて、可視光領域の透光性を保つ必要がある。

防汚表面の歴史は、1938年にロイ・プランケットによるポリテトラフルオロエチレン(テフロン)の発見¹⁾から始まった。現在、テフロンが日常的に使われていることは言うまでもない。テフロンは、調理器具などのコーティングに良く用いられ、低表面エネルギーを有することから、焦げ付きにくいことが特徴的である。1991年には、ニッケルメッキの際にテフロンの微粒子を混合させ、メッキを行うことで、初めて接触角が 170° を超える表面が形成された²⁾。

防汚表面は、基板表面の表面エネルギーを低減することで実現できる。一般に、撥水・撥油性は、表面エネルギーを低減する官能基が表面上に存在することで得られる。固体の表面エネルギーを低下させる官能基はいくつか存在し、それら官能基の持つ表面エネルギーの大小関係は、 $-\text{CH}_2-$ > $-\text{CH}_3$ > $-\text{CF}_2-$ > $-\text{CF}_2\text{H}$ > $-\text{CF}_3$ となることが Zisman ら³⁾によって報告されている。

表面の撥水・撥油性を評価する簡易的な方法には、接触角測定が用いられる。表面エネルギーの最も低い官能基 ($-\text{CF}_3$ 基) が固体表面上に最密充填した平面での水滴接触角は、約

120°である^{4,5)}。本研究室の研究データより、実際に、平滑な基板上にヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリメトキシシラン(TSL-8233 : $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)を用いて化学吸着単分子膜を形成したとき、この基板の水滴接触角は約 115°、*n*-ヘキサデカンの油滴接触角は約 67°であった。このように最小表面エネルギーの物質を用いても、平坦な基板表面においては、超撥水撥油表面(一般に超撥水とは、水滴接触角が 150°以上と定義されている)を形成することは不可能である。そこで、基板表面に微細な凹凸を形成することで、見かけ上の水滴接触角を大きくする方法が考えられた^{6,7)}。

近年非透明性であれば、表面の微細凹凸を形成することにより、接触角が 170°を超える技術例はいくつか報告されている^{8,9)}。これらは、加工がしやすいアルミニウムを基材として用いている。同様に藤井ら¹⁰⁾は、アルミニウム表面をスパッタリングで加工を施した後、親水化処理、フッ素コーティングを行うことで、水滴、油滴共に、接触角 150°以上という結果を報告している。この時のアルミニウム表面は、直径 500 nm ほどの柱組織によって形成されている。

一方、透明度を維持したまま表面に撥水性をもたせる表面処理技術についても世界中で数多く研究されているが、透明性をもつとの報告があるも、可視光透過率や透過スペクトルなどの詳細についての報告はほとんど無く、写真をもって透明性を報告するものがほとんどである¹¹⁻²²⁾。可視光透過率を維持したまま、超撥水性と撥油性を併せもつ表面を形成することは難しい。以下に報告を列記する。

Ebert ら¹⁶⁾の研究では、粒子(SiO_2 、 ZnO 、ITO)表面の修飾による撥水性の研究が行われている。また、ガラスに限らずポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートで比較を行っている。粒子の塗布は、ディップコーティング法を用いており、塗布後の処理は行わない。結果、水滴接触角は、160°を上回る超撥水性を報告している。さらに、写真では基材を通して文字が読めるほどの透過性を有している。しかしながら、粒子表面の修飾に炭化水素基を用いていることから撥油性の検討はされていない。

Wang ら¹⁸⁾の研究では、シリカ粒子表面をシロキサン結合を形成するバインダーで被覆し、ディップコーティング法によってポリエチレンテレフタレート上に被覆する。この工程を繰り返すことで、粒子を多層コーティングし、凹凸構造を形成している。最終処理として、フッ素コーティングを行うことにより撥液性を得ている。粒子を一層コーティングした基板よりも多層コーティングした基板において高い撥油性を有する報告がされている。一方、透過性については、多層コーティングにより大きく低下することが写真により示されている。

Peng ら²⁰⁾の研究では、粒子表面上にポリジメチルシロキサンを形成する。その後、ポリジメチルシロキサンで修飾した粒子をスプレーコーティングまたはスピコーティングにより基板上へ塗布することで超撥水性を得ている。他の研究とは大きく異なるアプローチではあるが、ポリジメチルシロキサンの最表面が炭化水素基であることから親油性である。ポリジメチルシロキサンによる修飾後の粒径は、100 nm 前後である。透過性としては80%前後である。また、Peng ら²²⁾は、透明度を維持した撥水撥油表面についても研究を進めているが、物理耐久性が課題となっている。

他方で、撥水・撥油性の研究の中でフラクタル構造がより高い性能を得られるということが知られている²³⁾。フラクタル構造の概念図を図3-1に示す。フラクタル構造とは、マンデルブローによって名付けられた非整数次元を持つ自己相似的構造であり、尺度を変えても同様の構造が見られるという特徴を有している。フラクタル構造を模した形状を作製しようとする、例えば、大小サイズの異なる球状の粒子を組み合わせることで、基材表面に配置することが考えられる。

Mammen ら²⁴⁾の研究では、ポリスチレン表面でテトラエトキシシランを架橋させることにより、ラズベリー構造の粒子を作製している。なお、ラズベリー構造の粒子は数百 μm オーダーであり、とても大きい。粒子表面に、フッ素コートを実施時にモノクロロシラン系分子を用いることで架橋を起こりにくくしているのが特徴である。基板には、スライドガラスが用いられており、透明基板上に超撥水性と撥油性を有する表面を形成したにも関わらず、透明性の評価がなされていない。

須崎ら²⁵⁻²⁷⁾の研究グループでは、シリカナノ粒子とタケノコ状に成長する酸化亜鉛薄膜を組み合わせラズベリー構造を模した凹凸表面の形成を試みた。まず、直径100 nmのシリカ粒子についてバインダーとしてゾルゲル材料を用いて、ガラス基材上にディップコーティング法によって単層で配置し凹凸を形成し、その上に、大気圧低温プラズマCVDによってタケノコ状の酸化亜鉛を成長させ小さい凹凸を形成する。さらに、フッ化炭素系化学吸着単分子膜を形成することで超撥水性と撥油性を併せもつ表面を形成し、水滴接触角 151.8° かつ、油滴接触角 90° 以上、可視光領域において平均透過率90%を超える表面を形成した。しかしながら、屈折率の異なる材料を重ねて凹凸構造を形成したため、低波長領域における透過率が低下した。

そこで本研究では、異なるサイズのシリカナノ粒子を組み合わせることで、フラクタル構造を模したラズベリー形状を形成することを考えた。異なる粒径のシリカナノ粒子を混合して塗布しただけでは大小の粒子がランダムに配置されるだけでラズベリー形状

は得られない。そこで、大小異なるサイズのシリカナノ粒子のそれぞれに、互いに反応結合する2種類の異なる機能部位を持つ化学吸着単分子膜で被覆する。これらを混合すると、同じ機能部位どうしは結合せず、異なる機能部位のみが結合するため、自己形成的にラズベリー形状シリカ粒子を作製することができる。この方法を用いることで、大小異なるサイズの粒子を選択的に容易に組み合わせることができ、さらにこれを、ゾルゲル材料をバインダーとして基材上に塗布することで、疑似フラクタル構造が形成できれば、1.8.3項で述べた Wenzel モデルと Cassie-Baxter モデルでの凹凸構造による撥水・撥油性の向上が期待できると考えた。ここで、バインダーとして使用するゾルゲル材料は、硬化後シリカになることから、すべてが同じ材料により微細凹凸構造を形成できることから高い可視光透明性が期待できる。さらに、形成した凹凸構造の上にフッ化炭素系化学吸着単分子膜を成膜することで、表面形状を損なうことなく、低表面エネルギー化を試みる。近年の研究に多く使用されている炭化水素系ではなく、フッ化炭素系を用いることで、撥水性と撥油性の両方を得ることがねらいである。以上のように、シリカナノ粒子と化学吸着単分子膜で被覆する工程とを組み合わせることにより、物理耐久性と透明度を維持した超撥水撥油性の実現を試みる。なお、平滑な表面に化学吸着単分子膜を形成した表面の物理耐久性は、小川ら²⁸⁾の特許により報告されている。

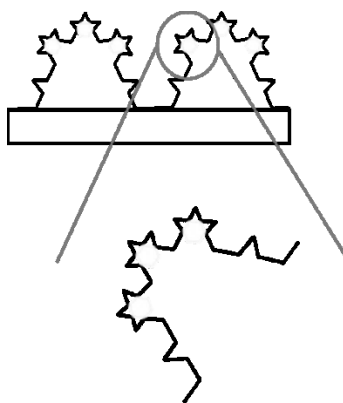


Fig.3-1 Conceptual diagram of the fractal structure.

3.2 実験方法

3.2.1 使用した薬剤・機器

- 薬剤
- ・アセトン

(和光純薬工業株式会社)

- ・エタノール【ソルミックス A-7】 (日本アルコール販売株式会社)
- ・脱水クロロホルム (和光純薬工業株式会社)
- ・2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシラン【EETS】 (チッソ株式会社)
- ・3-アミノプロピルトリメトキシシラン【APS】 (アヅマックス株式会社)
- ・1-ペンタノール (和光純薬工業株式会社)
- ・コルコート PX (コルコート株式会社)
- ・ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリメトキシシラン【TSL-8233】 (東芝シリコン株式会社)
- ・アクアソルベント G-21(非水溶性炭化水素溶媒) (アクア化学株式会社)
- ・テトラクロロシラン (関東化学株式会社)
- ・n-ヘキサデカン (和光純薬株式会社)
- ・ぬれ張力試験用混合液表面エネルギー【25.4, 34.0, 44.0, 54.0, 60.0 mN/m (23 °C)】 (和光純薬株式会社)

●基材・容器

- ・規格ビン No8 (アズワン株式会社)
- ・スライドガラス (松浪硝子工業株式会社)
- ・コロイダルシリカ (粒径：12 nm)【OSCAL-1432M】 (日揮触媒化成株式会社)
- ・コロイダルシリカ (粒径：50 nm)【IPA-ST-Z】 (日産化学工業株式会社)
- ・コロイダルシリカ (粒径：100 nm)【IPA-ST-ZL】 (日産化学工業株式会社)

●機器

- ・超音波ホモジナイザー【US-300T】 (株式会社日本精機製作所)
- ・スターラー【DIGITAL HOT PLATE/STIRRER DP-2M ; AS ONE】 (アズワン株式会社)
- ・ディップコーター装置【MD-0408-S1】 (アインテスラ株式会社)
- ・電気炉【FO-200】 (大和化学株式会社)
- ・超音波バス【US CREANER】 (アズワン株式会社)
- ・平行平板型プラズマ処理装置【PC-300K】 (サムコ株式会社)
- ・自動水滴接触角計【CA-VP150】 (協和界面科学株式会社)
- ・ピュアライト PRO-0100-002 (純水製造器) (オルガノ株式会社)
- ・分光光度計【UV-1800】 (島津製作所)
- ・オスミウムコーター装置【NEOC-STB】 (メイワフォーシス株式会社)

- ・ FE-SEM(高分解能電解放出型走査型電子顕微鏡)【日立 S-900】 (株式会社日立製作所)
- ・ FE-TEM(電界放出型透過型電子顕微鏡)【JEM-2100】 (日本電子株式会社)
- ・ 堅牢度往復摩耗試験機；【13DVN3-0-6S HEIDON-18】 (東新科学株式会社)
- ・ ネル布；綿布 (AGC 株式会社)

3.2.2 実験手順

実験 I 撥水撥油表面の形成

初めに、超音波洗浄機を用いて、スライドガラスをクロロホルム、アセトン、エタノールの順に 5 min ずつ超音波洗浄を行った。次に、酸素プラズマ処理を RF 電源 250 W、酸素流量 12 sccm、Back press 5 Pa で 5 min 行い、純水に 10 min 浸漬し、表面を親水化した。乾燥後、吸着溶媒であるアクアソルベント G-21 を 50 ml、脱水クロロホルムで希釈した 0.01 M のテトラクロロシランを 76.5 μ l、脱水クロロホルムで希釈した 0.1 M のフッ化炭素系化学吸着剤である TSL-8233 を 2.5 ml を混合調整した化学吸着液に 1 h 浸漬反応させた後、引き上げ洗浄し、空气中で 120 $^{\circ}$ C、30 min 加熱乾燥して、撥水撥油性単分子膜を表面に形成した。TSL-8233 の化学構造式は図 3-2 に示す。実験Iで作製した基板をサンプル A とする。

その後、加工面評価には、接触角測定^{29,30)}を行った。

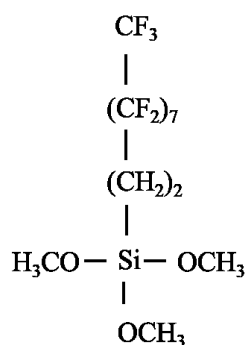


Fig.3-2 TSL8233: Heptadecafluoro -1, 1, 2, 2-tetrahydrodecyl trimethoxy silane.

実験 II シリカ粒子で凹凸を作製した撥水撥油表面の作製

規格瓶に、コロイダルシリカ（粒径：100 nm）を 8.8 ml、1-ペンタノール 52 ml、基板とのバインダーとなるゾルゲル物質(コロコート PX)を 11 ml を混合し、超音波ホモジナイザーで 1 h 攪拌することで、粒子濃度 3 wt%のゾルゲル²⁷⁾溶液を作製した。これをゾルゲル溶液 B とする。

規格瓶に、コロイダルシリカ（粒径：12 nm）を 5.6 ml、コロイダルシリカ（粒径：50 nm）を 3.2 ml、1-ペンタノール 61 ml、基板とのバインダーとなるゾルゲル物質(コルコート PX)を 12 ml を混合し、超音波ホモジナイザーで 1 h 攪拌することで、粒子濃度 3 wt% のゾルゲル溶液を作製した。これをゾルゲル溶液 C とする。

規格瓶に、コロイダルシリカ（粒径：12 nm）を 5.6 ml、コロイダルシリカ（粒径：100 nm）を 3.2 ml、1-ペンタノール 52 ml、基板とのバインダーとなるゾルゲル物質(コルコート PX)を 11 ml を混合し、超音波ホモジナイザーで 1 h 攪拌することで、粒子濃度 3 wt% のゾルゲル溶液を作製した。これをゾルゲル溶液 D とする。

続いて実験 I と同様に、超音波洗浄機を用いて、スライドガラスをクロロホルム、アセトン、エタノールの順に 5 min ずつ超音波洗浄を行った。次に、酸素プラズマ処理を RF 電源 250 W、酸素流量 12 sccm、Back press 5 Pa で 5 min 行い、純水に 10 min 浸漬し、表面を親水化した。乾燥後、各ゾルゲル溶液を 26 °C 以下に調整し、ゾルゲル溶液 B、C、D をそれぞれ 0.1 mm/s でディップコートした後、550 °C で 30 min 加熱した。基板が常温まで戻った後、再度酸素プラズマ処理を上記と同条件で行った。その後さらに、純水に 10 min 浸漬し、表面を親水化した。乾燥後、吸着溶媒であるアクアソルベント G-21 を 50 ml、脱水クロロホルムで希釈した 0.01 M のテトラクロロシランを 76.5 μ l、脱水クロロホルムで希釈した 0.1 M のフッ化炭素系化学吸着剤である TSL-8233 を 2.5 ml を混合調整した化学吸着液に 1 h 浸漬反応させた後、引き上げ洗浄し、空気中で 120 °C、30 min 加熱乾燥して、撥水撥油性単分子膜を表面に形成した。

なお、ゾルゲル溶液 B で作製したサンプルをサンプル B、同様にそれぞれ、サンプル C、サンプル D とする。

加工面の評価には、接触角測定^{29,30}、光透過率測定、FE-SEM 観察、AFM 観察を行った。

実験Ⅲ ラズベリー粒子の作製およびラズベリー粒子を用いたナノレベルの凹凸微細構造をもつ撥水撥油表面の作製

以下の手順で実験を行った。

① コロイダルシリカへの化学吸着単分子膜の成膜

最初に、各コロイダルシリカ（粒径：12 nm、50 nm、100 nm）を規格ビンにそれぞれ 40 ml ずつ測り取った。12 nm のコロイダルシリカには、脱水クロロホルムで 10 M に希釈した EETS を 13.7 ml 加えた。50 nm のコロイダルシリカには、脱水クロロホルムで 10 M に希釈した APS を 7.17 ml 加えた。100 nm のコロイダルシリカには脱水クロロホルムで 1 M に希釈した APS を 18.5 ml 加えた。その後、各規格ビンに攪拌子を投入し、スターラーの

温度は調整せず、常温状態で 300 rpm の回転速度で 2 h 攪拌しながらコロイダルシリカの表面修飾を行った。2 h 経過後、攪拌子を取り出し、24 h 以上大気中で保管した。

②ラズベリー粒子の作製

表面修飾を終えた、12 nm のコロイダルシリカをIII-A、50 nm のコロイダルシリカをIII-B、100 nm のコロイダルシリカをIII-C とする。III-A を 5.6 ml、III-B を 3.2 ml、1-ペンタノール 61 ml を加えて、それぞれを超音波ホモジナイザーで 1 h 攪拌反応(専用チップ $\phi=7$ を利用)させて、ラズベリー粒子分散液 E を作製した。このとき、大粒子表面にあるアミノ基と小粒子表面にあるエポキシ基との反応^{31,32})により、大小シリカ粒子同士が自己形成によって互いに結合し、ラズベリー粒子が形成される。図 3-3 に、化学結合原理の模式図を示す。

一方、III-A を 5.6 ml とIII-C を 3.2 ml、1-ペンタノールを 52 ml の条件で混合し、同様の実験手順により、ラズベリー粒子分散液 F を作製した。

③超撥水、撥油表面の作製

超撥水撥油表面を作製するため、前記ラズベリー粒子分散液 E、F を混合比 1 : 1 で混合して、ガラス基板表面に塗布することでフラクタル構造を作製した。作製方法は、以下のとおりである。

作製したラズベリー粒子分散液 E、および、F に基板とのバインダーとなるゾルゲル物質(コルコート PX、E には 12 ml、F には 11 ml)をそれぞれ混合し、粒子濃度 3 wt% のラズベリー粒子含有ゾルゲル溶液 E、F を作製した。その後、E、F のラズベリー粒子分散液を 1:1 で混合し、超音波ホモジナイザーで 30 min 攪拌した(攪拌には、専用チップ $\phi=18$ を利用)。この 2 種類のラズベリー粒子分散液を混合して、新たなラズベリー粒子含有ゾルゲル溶液 G を作製した。

このラズベリー粒子含有ゾルゲル溶液 G を FE-TEM 観察することで、ラズベリー粒子の形成を確認した。

一方、実験I、IIと同様に基板としてガラス基板をクロロホルム、アセトン、エタノールの順に 5 min ずつ超音波洗浄を行い、平行平板型プラズマ処理装置を用いて酸素プラズマ処理を RF 電源 250 W、酸素流量 12 sccm、Back press 5 Pa で 5 min 行い、純水に 10 min 浸漬し、表面を親水化した。さらに、乾燥後、各ラズベリー粒子含有ゾルゲル溶液を 26 °C 以下に調整し、ラズベリー粒子含有ゾルゲル溶液 E、F、G 各々に 0.1 mm/s でディップコートした後、550 °C で 30 min 加熱した。基板が常温まで戻った後、再度酸素プラズマ処理を上記と同条件で行った。

吸着溶媒であるアクアソルベント G-21 を 50 ml、脱水クロロホルムで希釈した 0.01 M のテトラクロロシランを 76.5 μ l、脱水クロロホルムで希釈した 0.1 M のフッ化炭素系化学吸

着剤である TSL-8233 を 2.5 ml を混合調整した化学吸着液に 1 h 浸漬反応させた後、引き上げ洗浄し、空气中で 120 °C、30 min 加熱乾燥して、撥水撥油性単分子膜を表面に形成した。

なお、ラズベリー粒子含有ゾルゲル溶液 E で作製したサンプルをサンプル E、同様に、サンプル F、サンプル G とする。

加工面評価には、接触角測定、光透過率測定、FE-SEM 観察、AFM 観察を行った。また、接触角測定の結果が良かったサンプルの耐摩耗試験を行った。

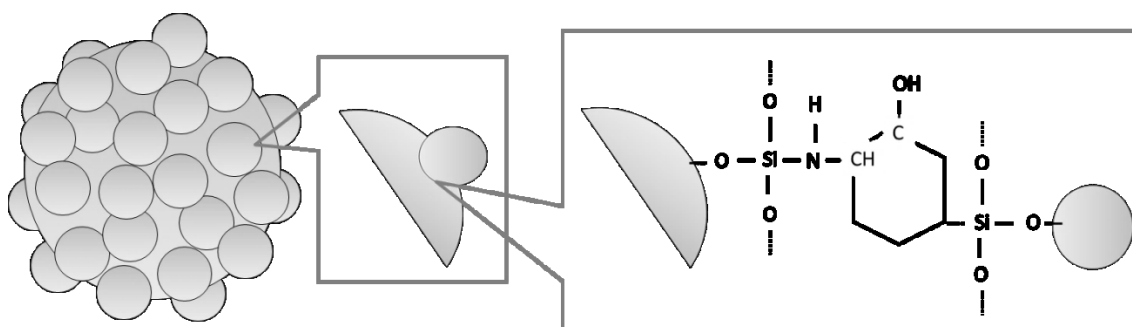


Fig.3-3 Fabrication principle of the raspberry particle.

Bonding between large silica particle and small silica particles.

実験Ⅳ 耐摩耗性向上を試みた撥水撥油表面の作製

本研究室では、100 nm シリカ粒子に対して、一定量の 12 nm シリカ粒子を混合することで耐久性が向上するという結果がある。そこで、実験Ⅲで作製したラズベリー粒子含有ゾルゲル溶液 G にコロイダルシリカ(粒径：12 nm)を 5 ml 添加した。これを、ゾルゲル溶液 H とする。

実験Ⅰ、Ⅱ、Ⅲと同様に基板としてガラス基板をクロロホルム、アセトン、エタノールの順に 5 min ずつ超音波洗浄を行い、平行平板型プラズマ処理装置を用いて酸素プラズマ処理を RF 電源 250 W、酸素流量 12 sccm、Back press 5 Pa で 5 min 行い、純水に 10 min 浸漬し、表面を親水化した。さらに、乾燥後、ゾルゲル溶液 H を 26 °C 以下に調整し、0.1 mm/s でディップコートした後、550 °C で 30 min 加熱した。基板が常温まで戻った後、再度酸素プラズマ処理を上記と同条件で行った。

吸着溶媒であるアクアソルベント G-21 を 50 ml、脱水クロロホルムで希釈した 0.01 M のテトラクロロシランを 76.5 μl、脱水クロロホルムで希釈した 0.1 M のフッ化炭素系化学吸着剤である TSL-8233 を 2.5 ml を混合調整した化学吸着液に 1 h 浸漬反応させた後、引き上げ洗浄し、空气中で 120 °C、30 min 加熱乾燥して、撥水撥油性単分子膜を表面に形成した。

なお、ゾルゲル溶液 H で作製したサンプルをサンプル H とする。

加工面評価には、接触角測定、光透過率測定、FE-SEM 観察、AFM 観察を行った。また、接触角測定の結果が良かったサンプルについて耐摩耗試験を行った。

3.3 評価方法

3.3.1 接触角測定

作製した基板の TSL-8233 化学吸着単分子膜の成膜状態を確認するために、自動接触角計を使用し、水滴接触角、油滴接触角を測定した。

水滴接触角測定にはピュアライト PRO-0100-002 で精製した純水を、油滴接触角には n-ヘキサデカンを用いた。液滴量を 3 μl に設定し、 $\theta/2$ 法を用いて接触角を求めた。評価の際、基板上の 5 点で評価を行った。

なお、本研究により作製したサンプルの一部が、超撥水性能が高すぎたため、水滴接触角測定時に、水滴が針から離れなかった。そのため、正確とは言えないが、水滴接触角は図 3-4 の様に水滴が最も球に近い状態で、 $\theta/2$ 法を適用し、左右の平均値をその地点での水滴接触角とした。

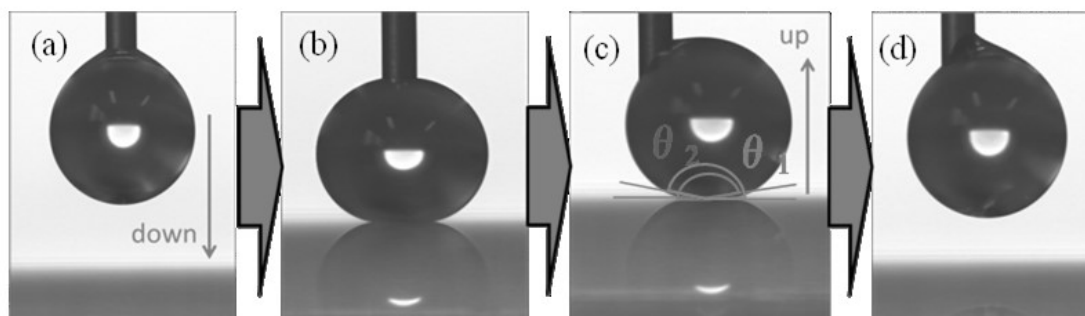


Fig.3-4 Series movement photograph of the water drop contact angle measurement of the sample with high super water repellency performance. (a) before the contact with sample surface, (b) just after the contact with sample surface, (c) at the time of the measurement and (d) after having separated the water droplet from the sample surface.

3.3.2 表面エネルギー³³⁾

固体の表面エネルギーは、液体の様に直接評価することができない。1.11 節に述べた方法を用いて、より高い超撥水性能を持つサンプルの Zisman's プロットを作成した。なお、溶液は、既知のぬれ張力試験用混合液(表面エネルギー: 25.4、34.0、44.0、54.0、60.0 mN/m (23 °C))を用いた。

3.3.3 透過率測定

サンプルの可視光透過性を確認するために、本研究では、300 nm から 800 nm の範囲の波長域でのスペクトル測定を行った。さらに、コントロールとして、未処理のスライドガラスも同様の条件でスペクトル測定を行った。

3.3.4 表面観察

スライドガラス表面に塗布された、ゾルゲル粒子層によって作製されたフラクタル構造を確認するために FE-SEM 観察を行った。

なお、本研究では、作製したサンプルをオスミウムでコーティングして観察をした。

3.3.5 粒子観察

実験IIIにおいて作製したラズベリー粒子の状態確認のために FE-TEM 観察を行った。本研究では、試料を作製したラズベリー粒子を、モリブデンメッシュのマイクログリッドを用いて観察を行った。

3.3.6 AFM 観察

スライドガラス表面に塗布された、ゾルゲル粒子層によって作製されたフラクタル構造を確認するために AFM 観察を行った。

3.3.7 耐摩耗試験

サンプルの耐久性の確認のために耐摩耗試験を行った。今回用いたおもりは 300 g であり、試料に加える荷重は 150 g/cm² となる。また、磨耗速度は 7200 mm/min とし、装置が 1 往復したときの摩擦回数を 1 回とした。一定回数ごとに水滴接触角を測定することで、試料の耐久性を評価した。

3.4 結果と考察

3.4.1 接触角測定結果

サンプル A~H の水滴接触角、油滴接触角測定結果を表 3-1 にまとめて示す。

Table 3-1 Water drop and oil drop contact angles of the samples A - H.

	Water contact angle [°]		Oil contact angle[°]	
	Avg.	S.D.	Avg.	S.D.
Sample A	113.2	0.7	73.6	0.4
Sample B	135.3	1.5	101.0	1.9
Sample C	113.8	1.7	68.0	1.7
Sample D	114.1	1.5	70.6	1.6
Sample E	149.1	1.1	107.7	0.9
Sample F	152.2	0.7	106.5	3.2
Sample G	164.2	1.2	110.4	1.6
Sample H	170.1	1.1	122.0	1.6

平坦な基板上に化学吸着単分子膜を形成したサンプル A では、水滴接触角が約 110° 、油滴接触角が約 70° の撥水撥油性が確認できた。また、この値は、ほぼ-CF₃ 基を最密充填した場合の接触角である。

一方、微細凹凸表面を作製するために、100 nm シリカ粒子をスライドガラスに塗布し、フッ化炭素系化学吸着単分子膜を形成したサンプル B では、水滴接触角が 130° 、油滴接触角が 100° を超えた。水滴接触角、油滴接触角ともに平坦の場合に比べて向上しているが、超撥水性能(>150°)に至らなかった。

また、より微細な凹凸構造の作製を狙って 50 nm と 12 nm のシリカ粒子を混合塗布したサンプル C、および、100 nm と 12 nm のシリカ粒子混合したサンプル D では、サンプル A と同等の水滴接触角、油滴接触角だった。この理由としては、塗布された 12 nm のシリカ粒子が、50 nm または 100 nm のシリカ粒子の隙間に入り込み、微細凹凸構造が損なわれてしまった可能性が考えられる。あるいは、シリカ粒子の重量比を統一したため、12 nm シリカ粒子が多く、撥水性能向上のための微細凹凸構造が形成できなかったとも考えられる。すなわち、基材表面は 100 nm シリカ粒子のみのサンプル B に比べ、表面構造が平坦に近づくことで、サンプル B より低い性能となったと考えられる。いずれにしても、大きさの異なる大小シリカナノ粒子をただ混合して塗布しただけでは、撥水性・撥油性を増加

させるような微細凹凸構造を形成することはできない。

一方、ラズベリー粒子を用いたサンプル E、F では、超撥水性の定義である水滴接触角約 150° を示した。これは、50 nm または 100 nm シリカ粒子表面を 12 nm 粒子で被うことで、ラズベリー形状ナノ粒子を作製し、基材表面に配置して形成したフラクタル構造微細凹凸表面が超撥水性に寄与したものと考えられる。さらに、2 種類のラズベリー粒子を 1 : 1 で混合して作製したサンプル G では、超撥水性を示す水滴接触角 150° を大きく超える水滴接触角 160° 以上を示した。また、油滴接触角も 110° を超え、十分な撥油性を示した。さらに、平坦な面に撥水加工をしたサンプルと比較しても、高い撥水・撥油性を示すことが判る。このことから、化学吸着単分子膜形成技術を応用した、ラズベリー粒子を作製する技術は、フラクタル構造を模した微細凹凸構造表面を基材上に均一に容易に形成でき、超撥水性・撥油性表面の形成に非常に有効であるといえる。

この 2 種類のラズベリー粒子を混合した溶液に、さらに 12 nm シリカ粒子を追加混合して作製したサンプル H に関しては、サンプル G を超える水滴接触角 170° 以上、油滴接触角 120° 以上の超撥水性・撥油性を示した。これは、フラクタル形状よりもさらにランダムな微細凹凸構造表面を形成したことによると推測できる。

3.4.2 表面エネルギーの算出

超撥水性・撥油性をもつ表面を形成することができた、サンプル G、および、サンプル H について、異なる表面エネルギーをもつ液体で構成される、ぬれ張力試験用混合液（表面エネルギー 25.4、34.0、44.0、54.0、60.0 mN/m (23 °C)）を用いて、5 点接触角測定を行い、Zisman's プロットを作成した。

サンプル G の Zisman's プロットを図 3-5 に示す。図 3-5 の近似直線の式から $\cos\theta = 1$ になるときの値を外挿した結果、本研究で作製したサンプル G の表面エネルギーは約 2.1 mN/m となった。この固体表面エネルギー値から、水滴接触角測定で示した水滴接触角 160° 以上という値は、きわめて妥当であると判断できる。

サンプル H の Zisman's プロットを図 3-6 に示す。図 3-6 の近似直線の式から $\cos\theta = 1$ になるときの値を算出した結果、本研究で作製したサンプル H の表面エネルギーは約 0.7 mN/m となった。この結果は、可視光透過性を有する超撥水撥油表面では、世界でも類を見ない性能の結果である。

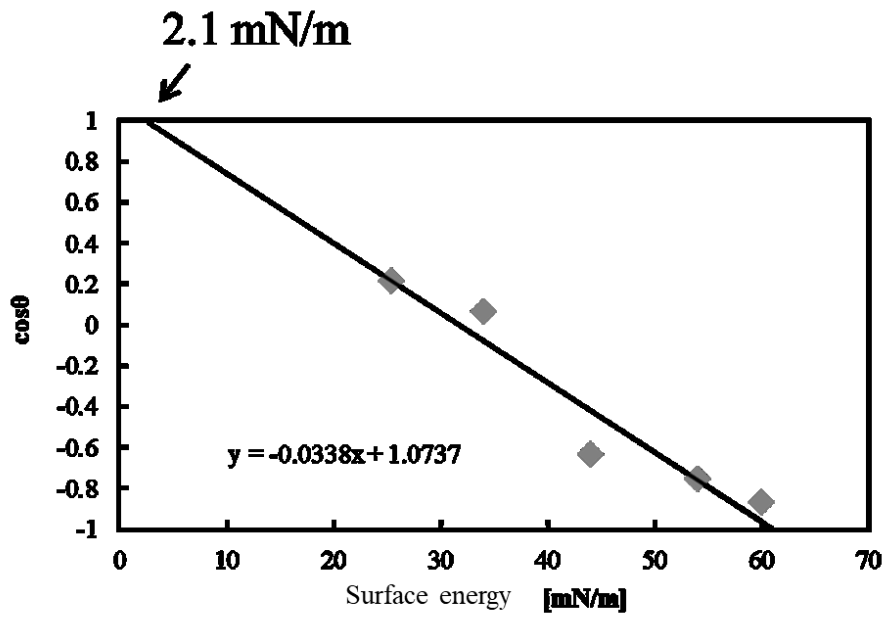


Fig.3-5 Zisman's plot of the sample G.

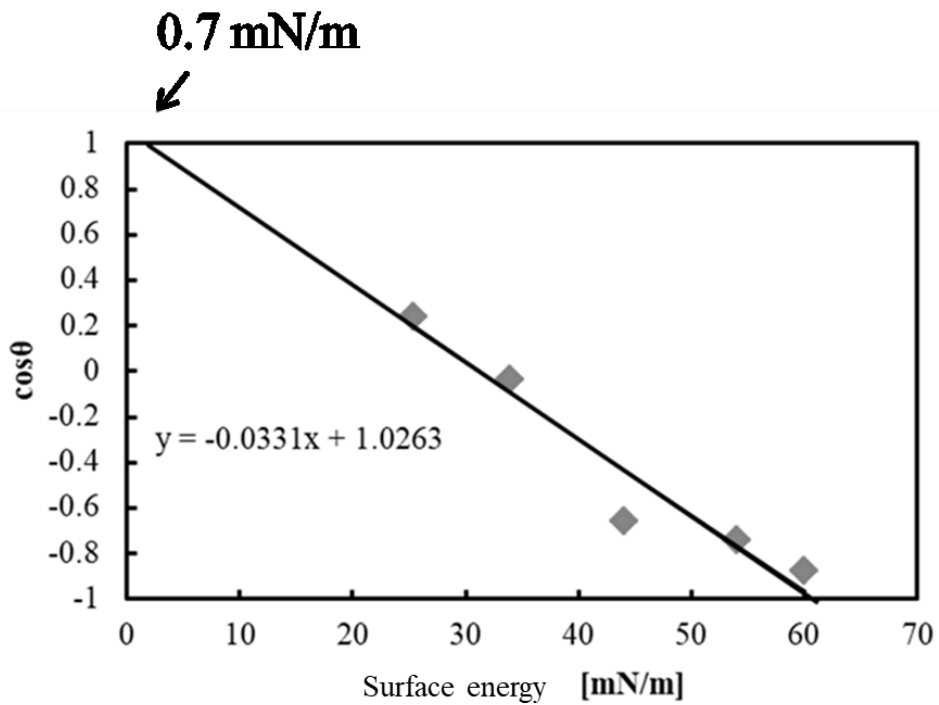


Fig.3-6 Zisman's plot of the sample H.

3.4.3 透過率測定結果

リファレンスとして、購入したスライドガラスを洗浄だけ行ったものの透過率測定結果と、サンプル B~H の透過率測定結果を図 3-7 に示す。一般に人が光を認識しやすいとされる、波長 550 nm で可視光透過率を判断すると、どのサンプルでも透過率が 90 % を超えることが確認できる。サンプル E とサンプル G を除くサンプルについては、400 nm 以下の低波長領域においても透過率 90 % を保っている。須崎ら²⁵⁻²⁷のグループが報告した、シリカナノ粒子と酸化亜鉛薄膜を組み合わせた凹凸表面の透過スペクトルでは、500 nm あるいは 550 nm 以下の短波長領域において透過率が低下したとと比較して、本研究の透過率スペクトルは、波長領域、350 nm~800 nm において端から端まで高い透過率（約 90 %）であり、より良い可視光透過性を得たといえる。これは、同じシリカ材料のみを組み合わせさせて微細凹凸構造を形成したことによると考えられる。一方、多くのサンプルはリファレンスとしたスライドガラスとほぼ同じ透過率であるのに対して、サンプル B、サンプル H に関してはリファレンスを超える透過率を示している。これは、大気層から基材に至る光路において屈折率の変化がなだらかなため、表面反射が減り、透過率が向上したと考えられる⁷。今回、可視光透過率が高いことをもって、他者の研究結果と比較しての優位性を確認できた。しかしながら、実際の光学基材に応用する場合、透過率の波長依存性についてさらに詳細に検討する必要がある。

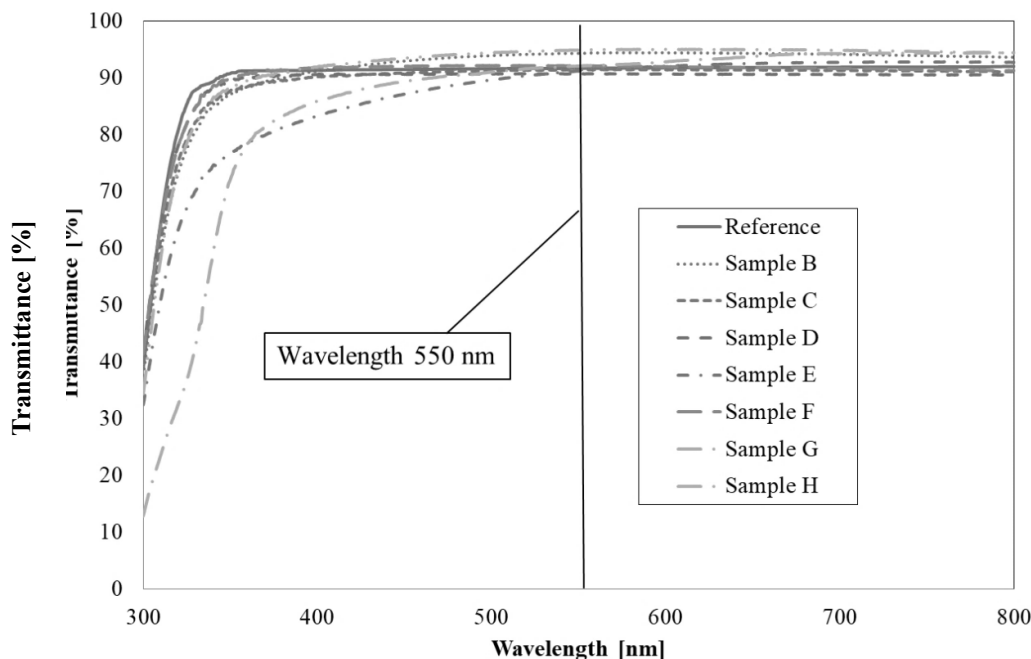


Fig.3-7 Transmittance spectra of the samples.

3.4.5 FE-SEM 観察結果

100 nm シリカ粒子によって微細凹凸構造を形成したサンプル B の FE-SEM 観察を図 3-8、3-9 に示す。図 3-8 は試料を水平にした観察、図 3-9 は傾斜した観察である。基材表面上に 100 nm のシリカ粒子が均一に多数塗布できていることが確認できる。しかしながら、最密とはならず、シリカ粒子が塗布されていない部分も確認できる。すなわち、シリカ粒子の有るところと無いところの高低差が微細凹凸構造を形成し、水滴接触角の向上につながったと考えられる。

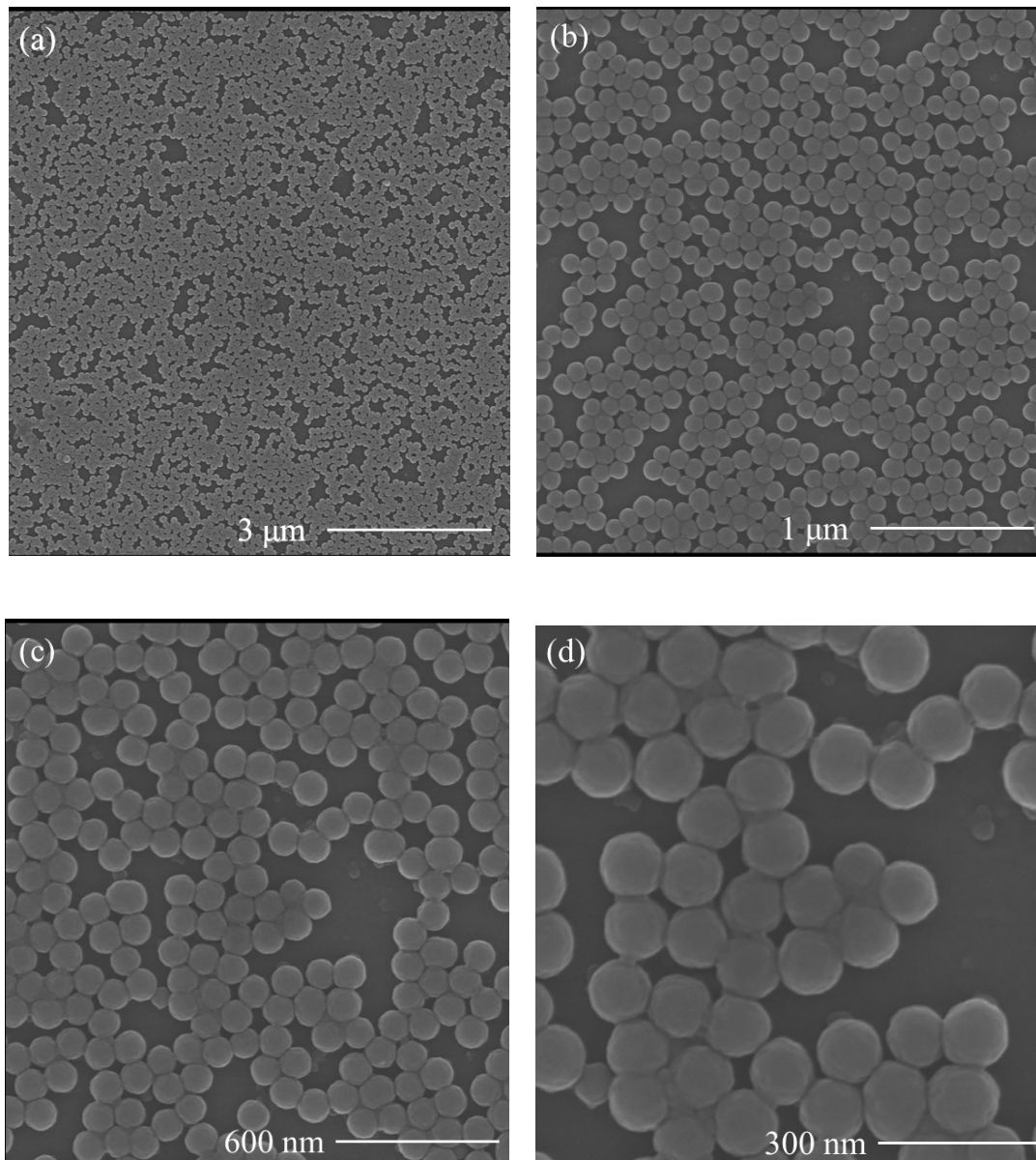


Fig.3-8 FE-SEM observation of the sample B.

(Large particles of ϕ 100 nm)

(a) x10000, (b) x30000, (c) x50000 and (d) x100000.

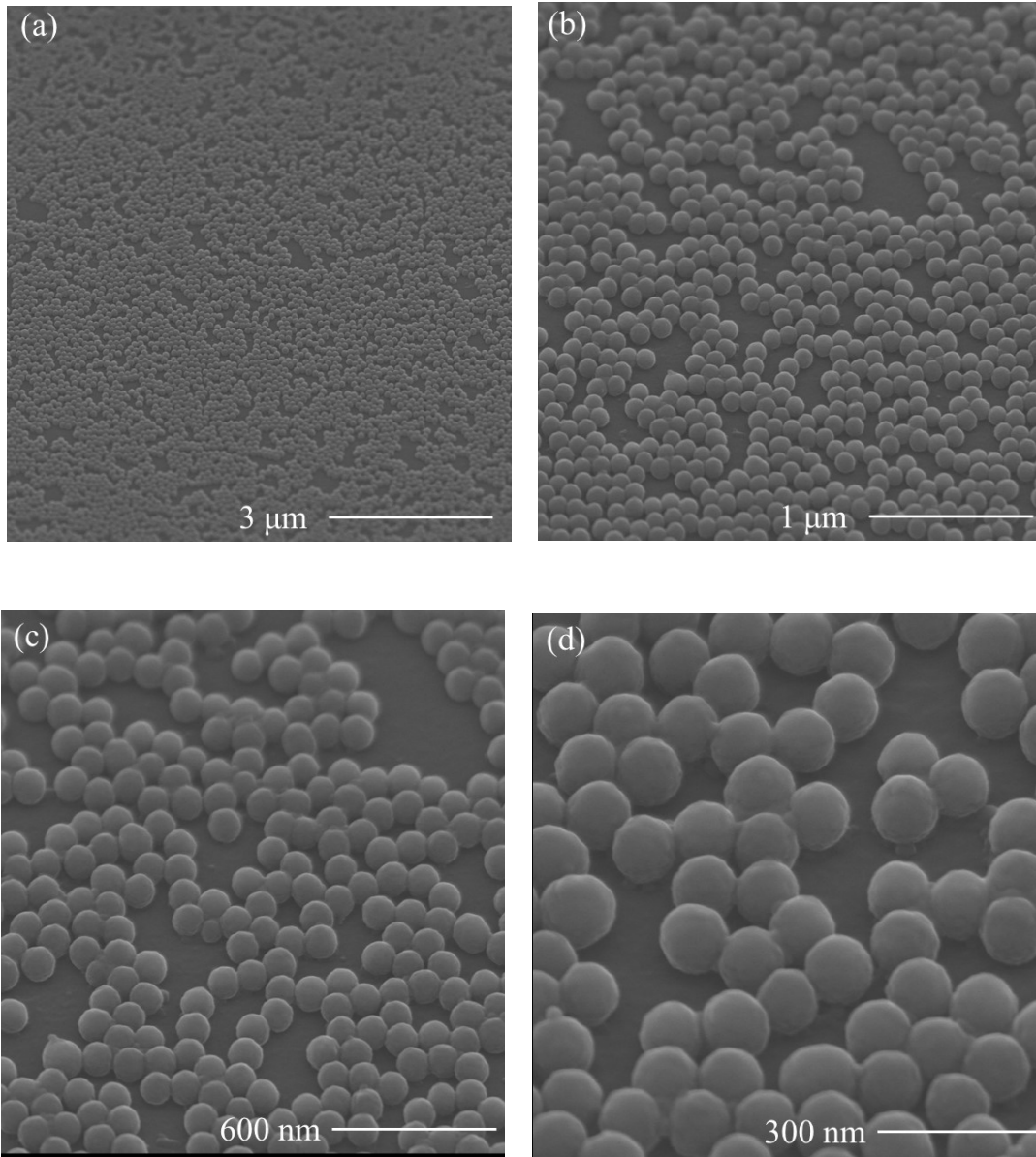


Fig.3-9 FE-SEM observation of the sample B (inclined 40°).

(Large particles of ϕ 100 nm)

(a) x10000, (b) x30000, (c) x50000 and (d) x100000.

50 nm シリカ粒子と 12 nm シリカ粒子をただ混合し、基板へ塗布することで微細凹凸構造を形成したサンプル C の FE-SEM 観察を図 3-10、3-11 に示す。図 3-10 は試料を水平にした観察、図 3-11 は傾斜した観察である。図 3-10、3-11 では、図 3-8、3-9 ほどの量のシリカ粒子は確認できない。図 3-10、3-11 どちらを見ても、大小異なるシリカ粒子の確認はできる。しかしながら、図 3-9 と図 3-11 を比較すると、図 3-11 ではシリカ粒子による突起があるものの、高低差が小さい。これは、シリカ粒子がゾルゲル層に埋もれてしまったことが原因だと考えられる。これにより、サンプル C はサンプル B より水滴接触角が低くなったと考えられる。

100 nm シリカ粒子と 12 nm シリカ粒子をただ混合し、基板へ塗布することで微細凹凸構造を形成したサンプル D の FE-SEM 観察を図 3-12、3-13 に示す。図 3-12、3-13 と図 3-8、3-9 を比較すると、明らかに 100 nm シリカ粒子の量が異なる。これは、トータルシリカ粒子量を 3 wt% に固定したため、2 種類のシリカ粒子が含まれるサンプル D では 100 nm シリカ粒子が少ないためである。12 nm シリカ粒子のみでは顕著な凹凸は確認できず、微細凹凸構造形成の役割を担う 100 nm シリカ粒子の量が水滴接触角に影響したと考えられる。

さらに図 3-11、3-13 から、12nm 粒子を混合した場合にのみ、シリカ粒子がゾルゲル層に埋もれてしまうことが確認できる。これは、直径の小さい 12 nm シリカ粒子を混合した結果、ゾルゲル溶液の粘度が上がり、同じディップコート条件でも、ゾルゲル層のが厚くなったことによると考えられる。

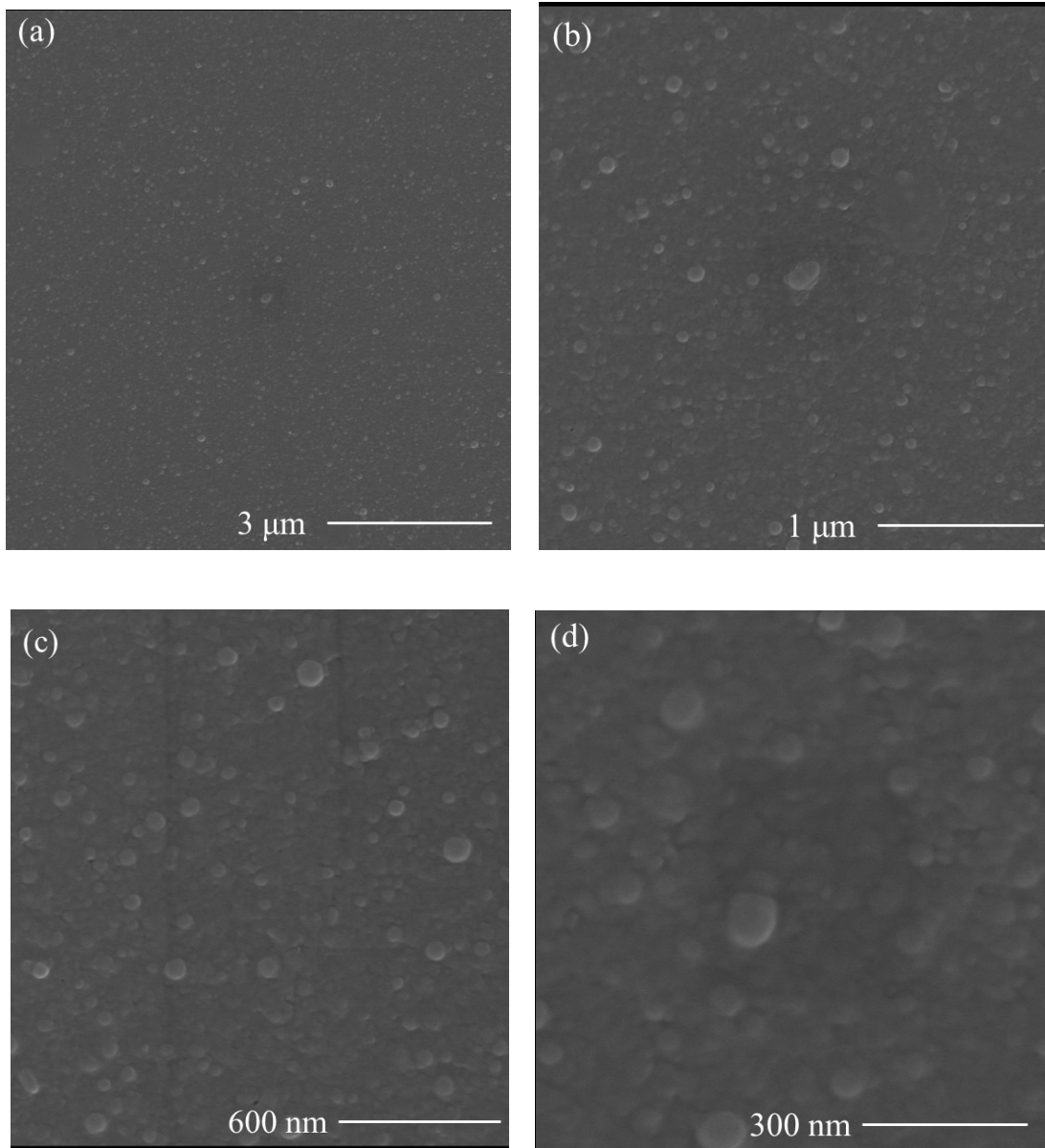


Fig.3-10 FE-SEM observation of the sample C.
(Large particles of ϕ 50 nm and small particles of ϕ 12 nm)
(a) x10000, (b) x30000, (c) x50000 and (d) x100000.

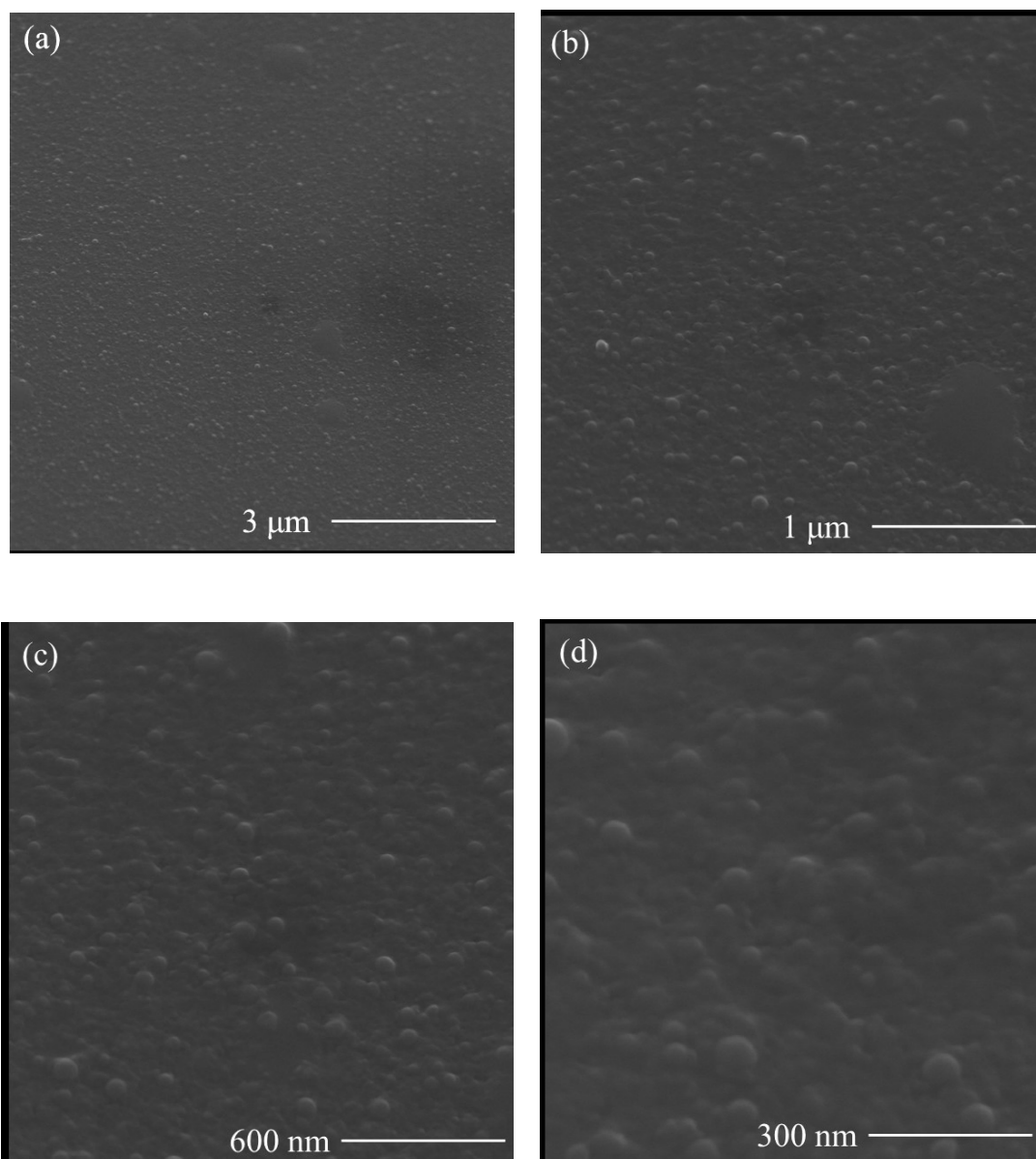


Fig.3-11 FE-SEM observation of the sample C (inclined 40°).
(Large particles of ϕ 50 nm and small particles of ϕ 12 nm)
(a) x10000, (b) x30000, (c) x50000 and (d) x100000.

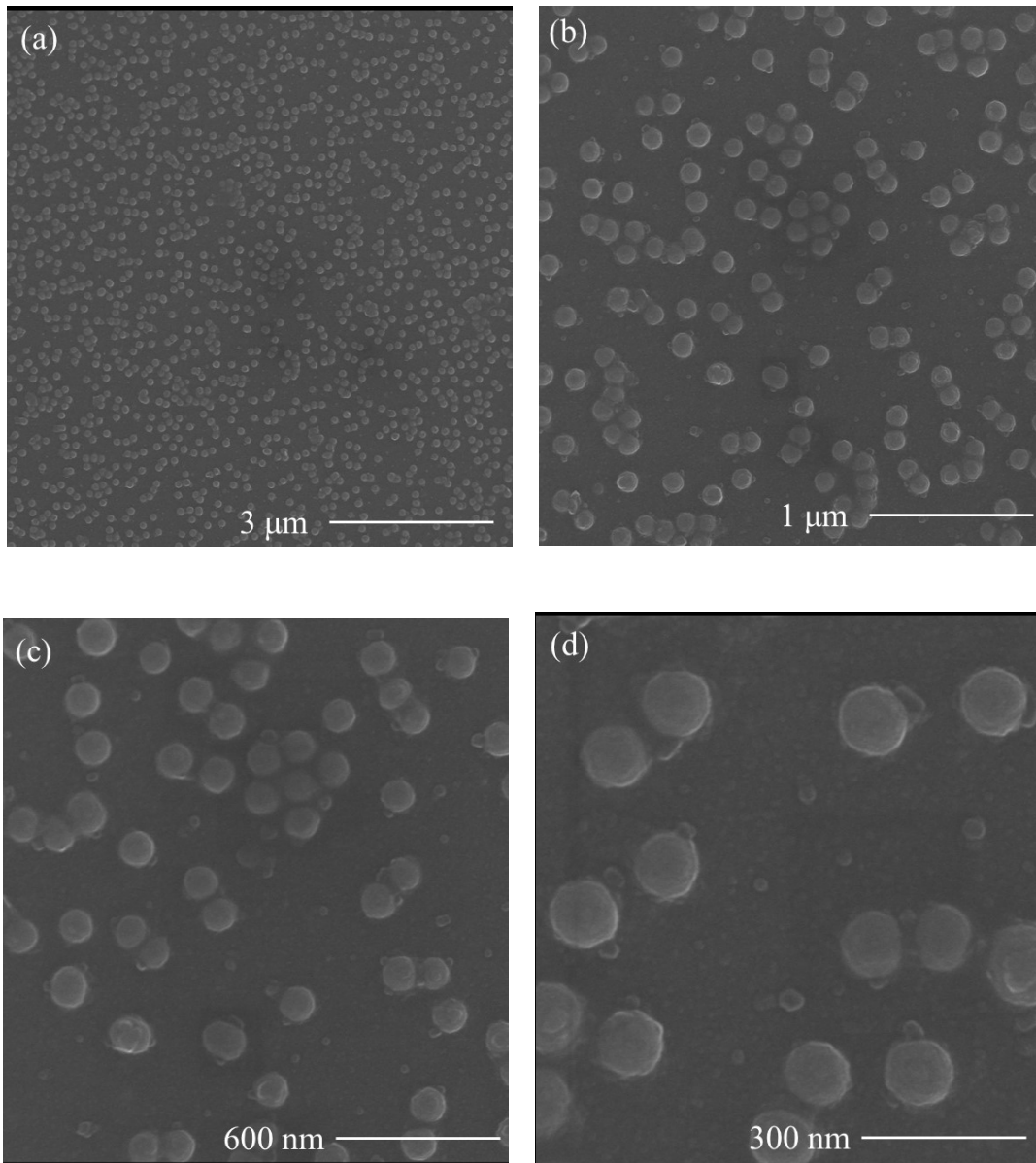


Fig.3-12 FE-SEM observation of the sample D.

(Large particles of ϕ 100 nm and small particles of ϕ 12 nm)

(a) x10000, (b) x30000, (c) x50000 and (d) x100000.

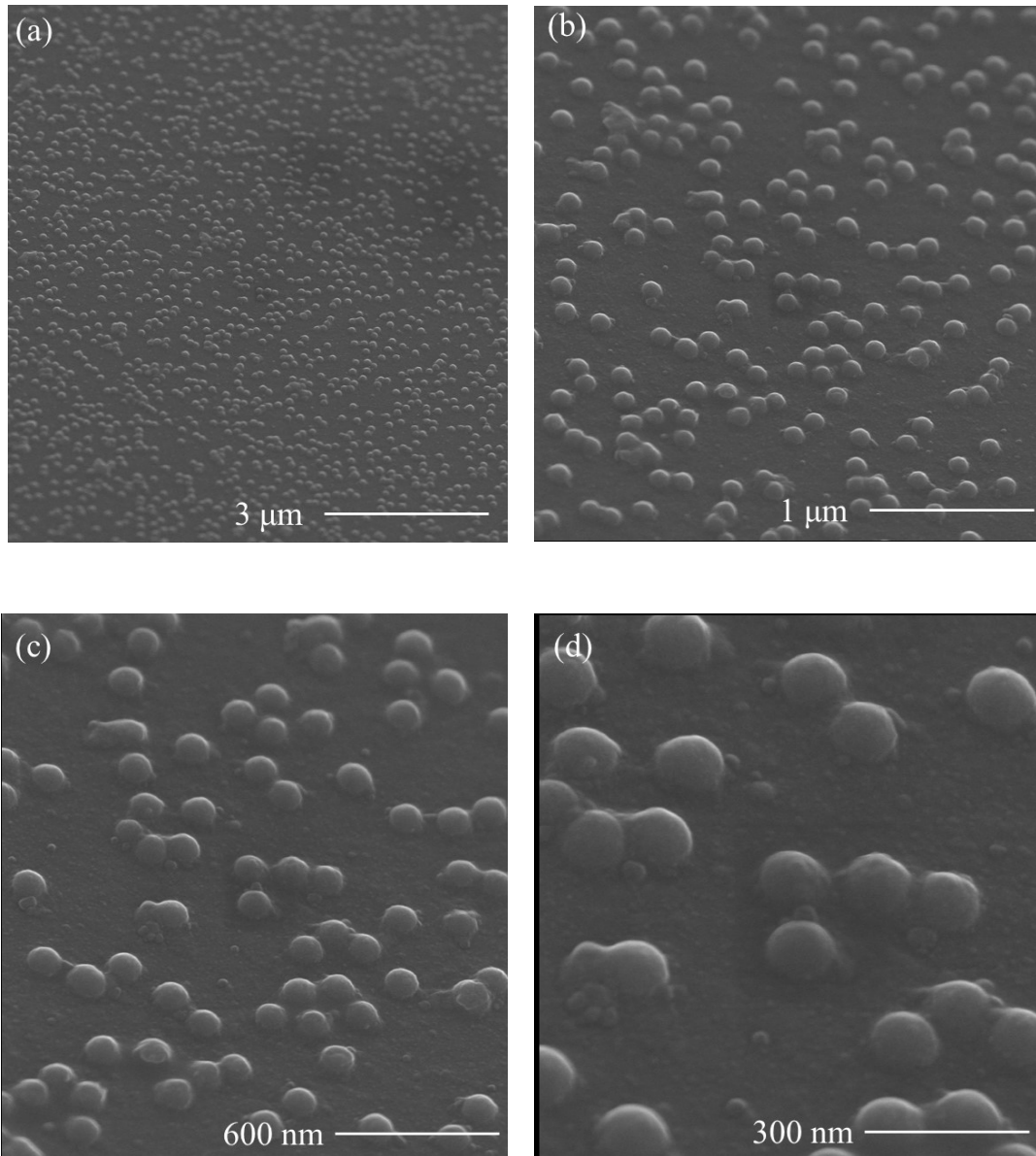


Fig.3-13 FE-SEM observation of the sample D (inclined 40°).
(Large particles of ϕ 100 nm and small particles of ϕ 12 nm)
(a) x10000, (b) x30000, (c) x50000 and (d) x100000.

50 nm シリカ粒子と 12 nm シリカ粒子とで作製したラズベリー粒子を基板へ塗布することで微細凹凸構造を形成したサンプル E の FE-SEM 観察を図 3-14、3-15 に示す。図 3-14 は試料を水平にした観察、図 3-15 は傾斜した観察である。図 3-14、3-15 において、ラズベリー粒子と確認できるものと、50 nm シリカ粒子そのもの、また、12 nm シリカ粒子の凝集などが確認できる。シリカ粒子表面上に化学吸着単分子膜を成膜したことで、シリカ粒子表面にもシリカ粒子が化学的に結合する。その結果、シリカ粒子表面上にシリカ粒子が堆積することが可能となり、図 3-14、3-15 のようなフラクタル構造を形成できたと考えられる。これにより、超撥水撥油性能をもたせられたと考えられる。

あらかじめ、100 nm シリカ粒子と 12 nm シリカ粒子とでラズベリー粒子を作製し、基板へ塗布することで微細凹凸構造を形成したサンプル F の FE-SEM 観察を図 3-16、3-17 に示す。サンプル E とは違い、ラズベリー粒子一つ一つを明確に観察することができ、ラズベリー粒子の作製に成功していることが確認できる。そのラズベリー粒子によるフラクタル構造の形成が超撥水撥油性能を発現したと考えられる。しかしながら、図 3-12、3-13 と図 3-16、3-17 で確認されるシリカ粒子の密度はあまり変わらない。このことから、今回作製したラズベリー粒子のような多段階の微細凹凸構造が、撥水撥油性能の向上に大きく起因していることが考えられる。

また、サンプル C、D の時のような、シリカ粒子のゾルゲル層への埋め込みは確認できない。これは、ラズベリー粒子を作製した結果、小さい直径のナノ粒子の個数が減ることにより粘度が低下し、ゾルゲル層が薄くなったことによると考えられる。

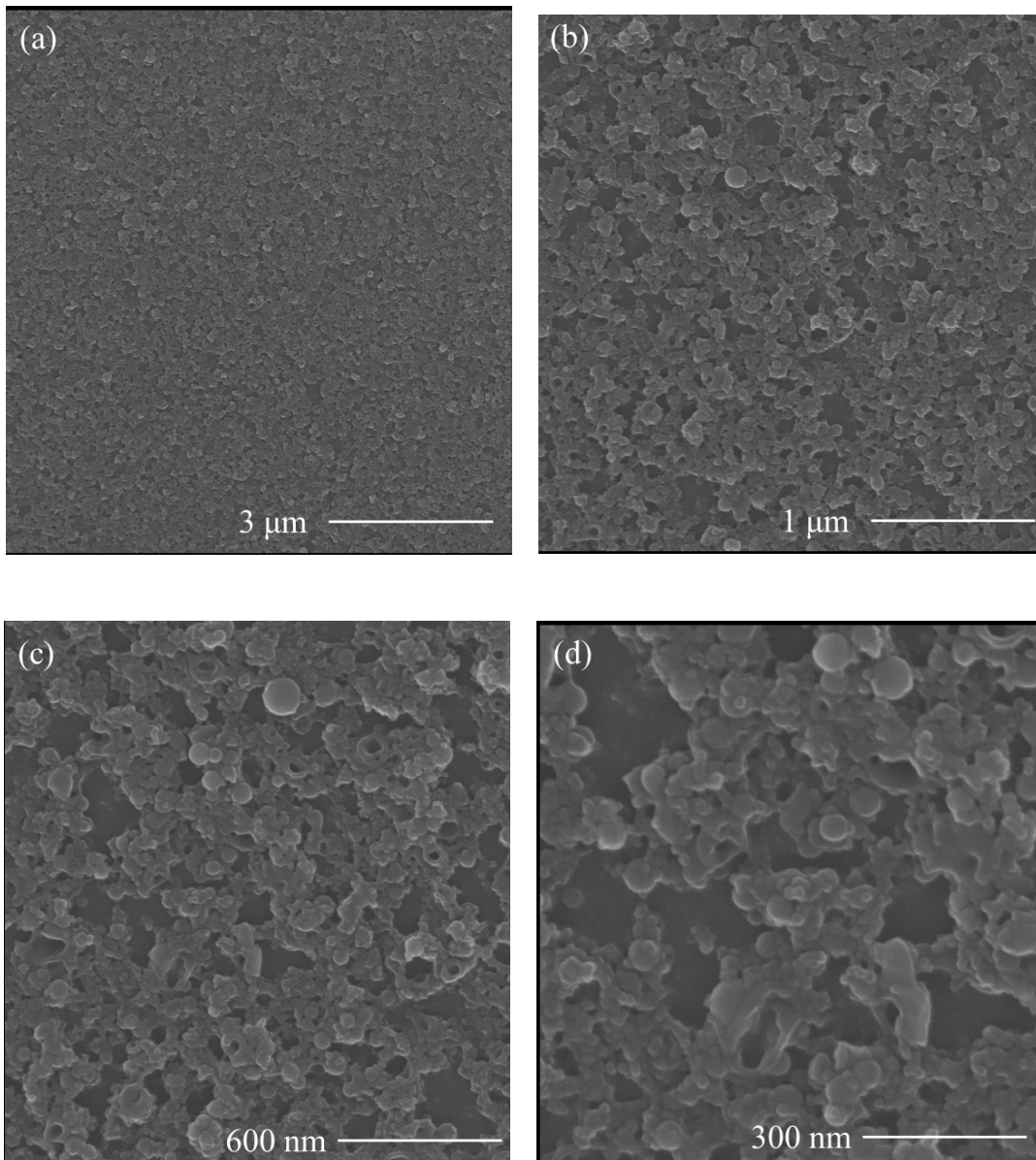


Fig.3-14 FE-SEM observation of the sample E.

(Raspberry structure consisting of a large particle of ϕ 50 nm and small particles of ϕ 12 nm)

(a) x10000, (b) x30000, (c) x50000 and (d) x100000.

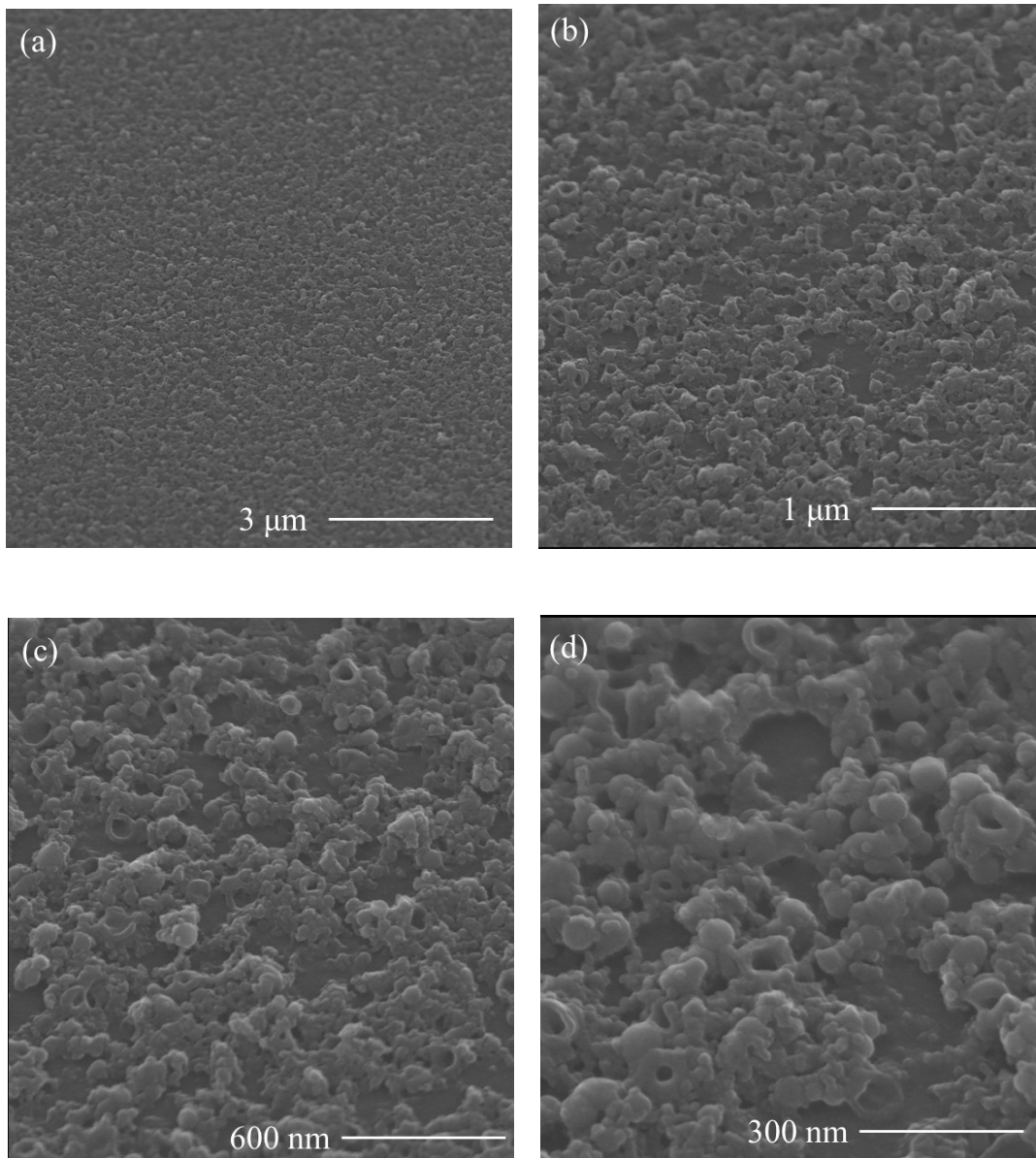


Fig.3-15 FE-SEM observation of the sample E (inclined 40°).

(raspberry structure consisting of a large particle of ϕ 50 nm and small particles of ϕ 12 nm)

(a) x10000, (b) x30000, (c) x50000 and (d) x100000.

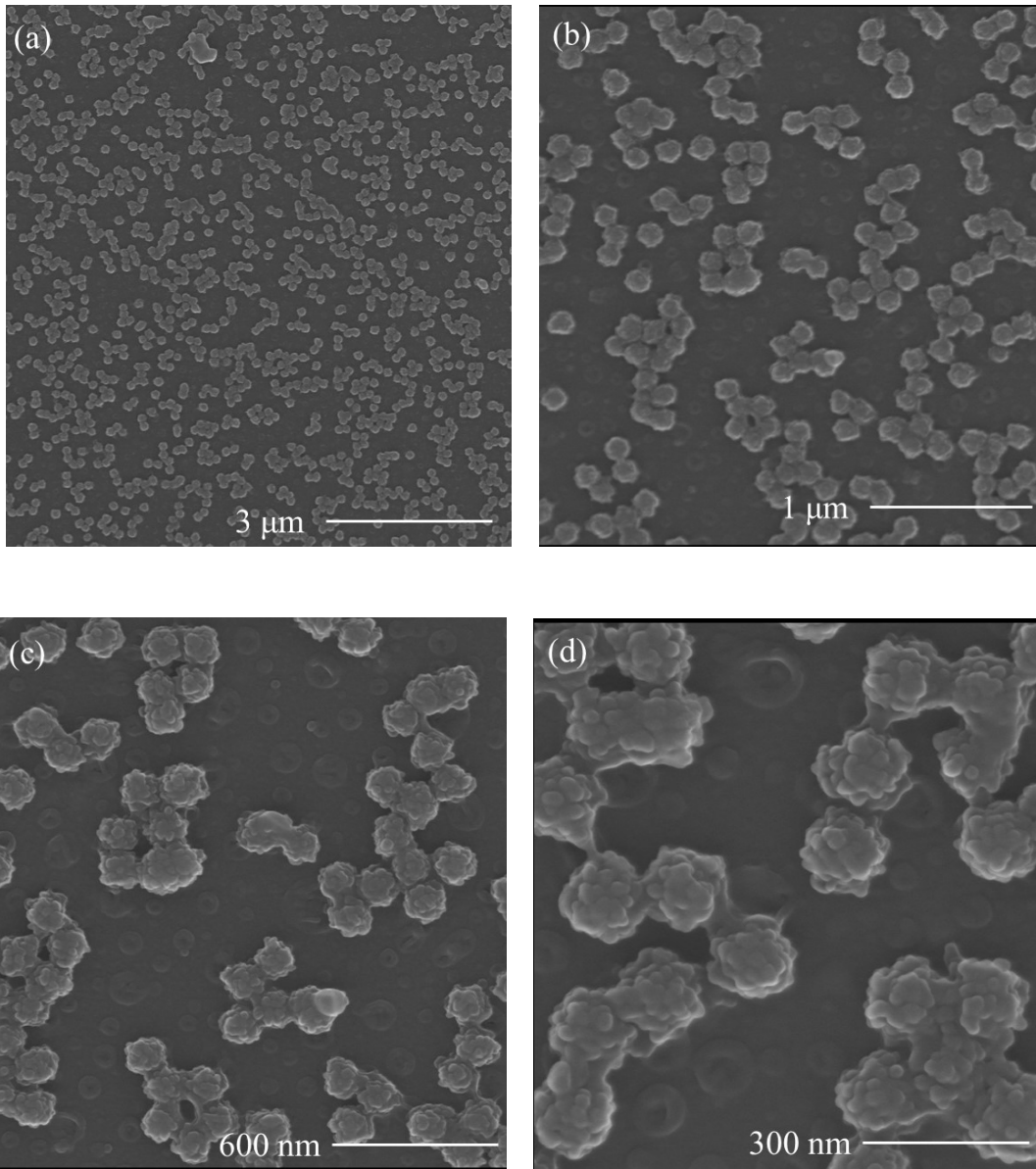


Fig.3-16 FE-SEM observation of the sample F.

(Raspberry structure consisting of a large particle of ϕ 100 nm and small particles of ϕ 12 nm)

(a) x10000, (b) x30000, (c) x50000 and (d) x100000.

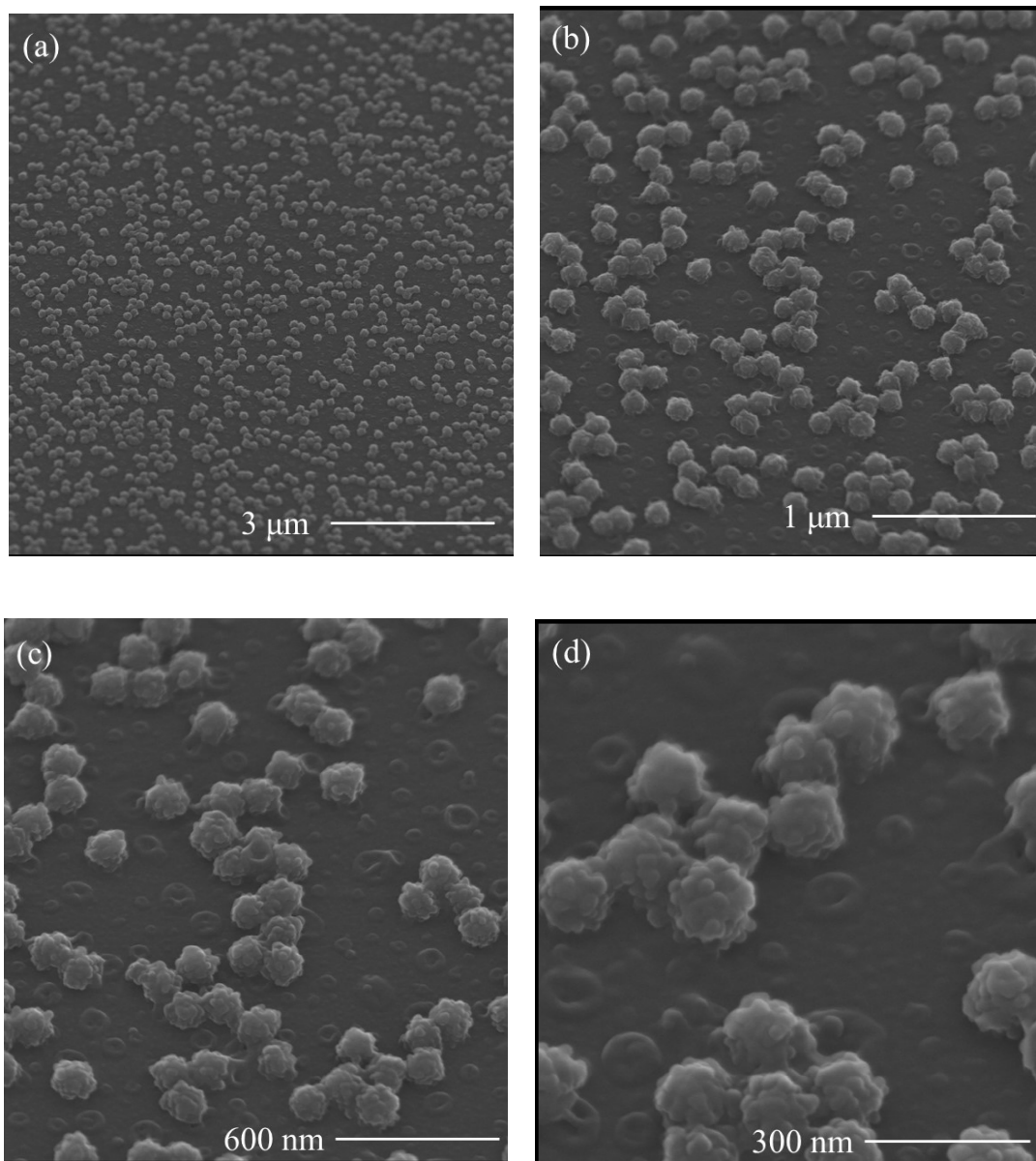


Fig.3-17 FE-SEM observation of the sample F (inclined 40°).

(Raspberry structure consisting of a large particle of ϕ 100 nm and small particles of ϕ 12 nm)

(a) x10000, (b) x30000, (c) x50000 and (d) x100000.

2種類の異なるラズベリー粒子（50 nm + 12 nm、および、100 nm + 12 nm）を混合し、基板へ塗布することで微細凹凸構造を形成したサンプル G の FE-SEM 観察を図 3-18、3-19 に示す。図 3-18 は試料を水平にした観察、図 3-19 は傾斜した観察である。図 3-18、3-19 では、多数のラズベリー粒子が確認できる。さらに、図 3-14、3-15 で確認されたような、50 nm シリカ粒子や 12 nm シリカ粒子による微細な凹凸構造も確認できる。つまり、サンプル E、F において超撥水撥油性能の要因となった 2 つの大きさの異なるラズベリー粒子をランダムに配置したことにより、フラクタル構造というよりは、よりランダムな微細凹凸構造を形成することができ、サンプル E、F を超える超撥水撥油性能を得られたと考えられる。

2種類の異なるラズベリー粒子（50 nm + 12 nm、および、100 nm + 12 nm）を混合し、さらに、12 nm シリカ粒子を追加し、基板へ塗布することで微細凹凸構造を形成したサンプル H の FE-SEM 観察を図 3-20、3-21 に示す。図 3-20、3-21 は図 3-18、3-19 と似たような微細凹凸構造に見える。しかし、図 3-19(b)と図 3-21(b)を比較してよくみると、12 nm シリカ粒子の量が明らかに違う。この小さいシリカ粒子をより多く追加堆積したことにより、さらにランダムで細かい微細凹凸構造を形成できた。これにより、本論文において最も撥水撥油性能が高い結果が得られたと考えられる。

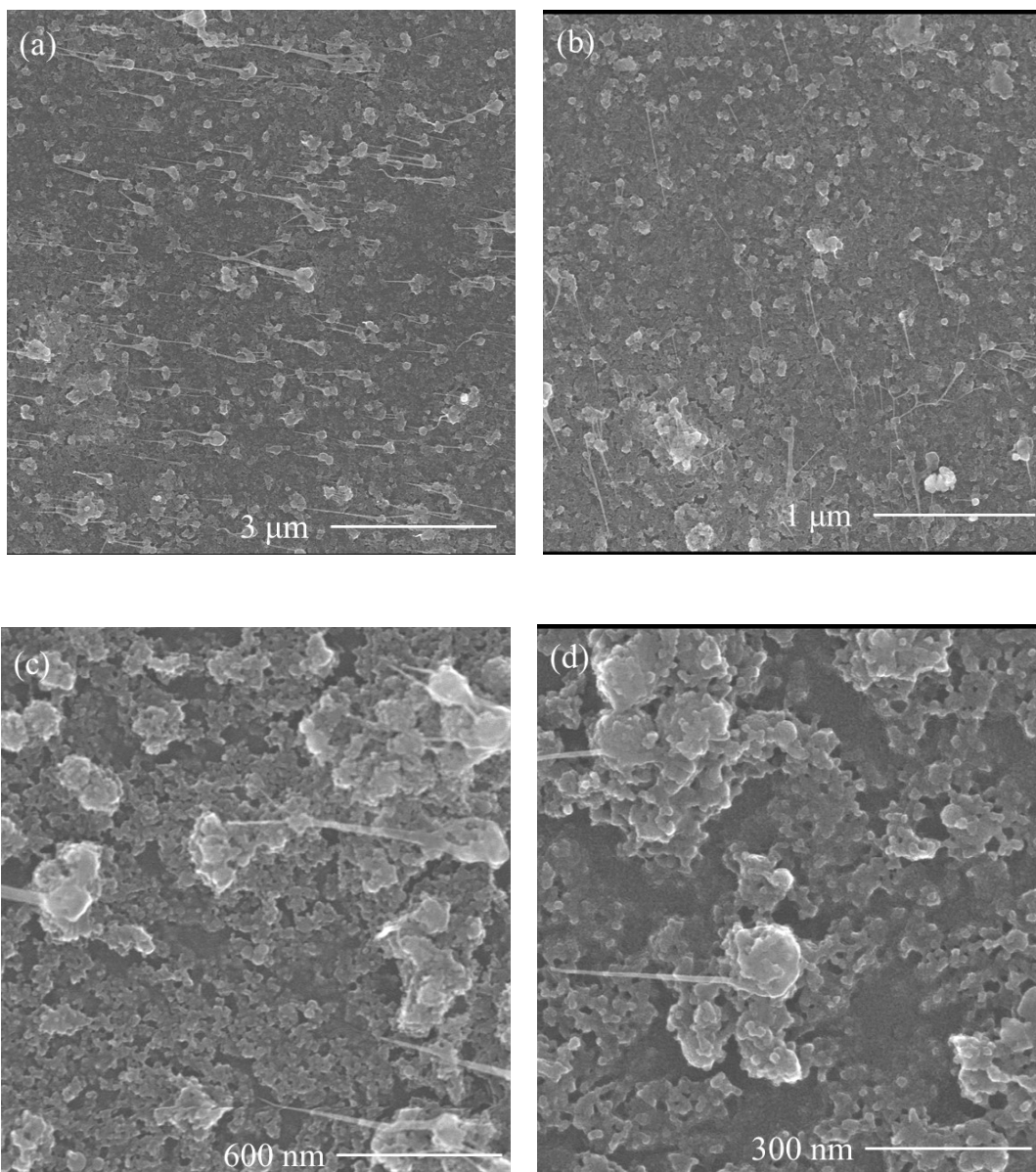


Fig.3-18 FE-SEM observation of the sample G.

(Two kinds of raspberry structure consisting of ϕ 50 nm + ϕ 12 nm and ϕ 100 nm + ϕ 12 nm)

(a) x10000, (b) x30000, (c) x50000 and (d) x100000.

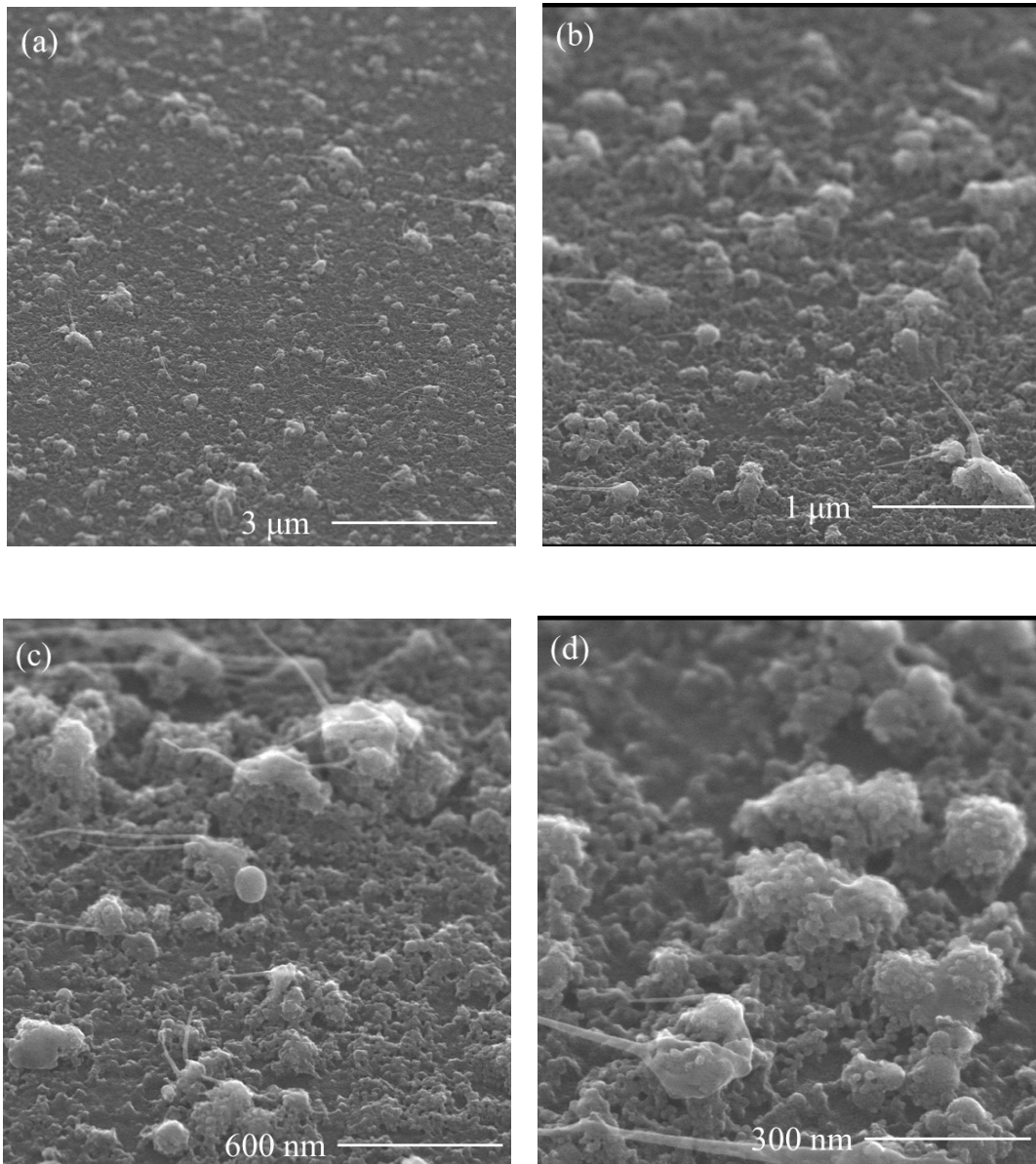


Fig.3-19 FE-SEM observation of the sample G (inclined 40°).

(Two kinds of raspberry structure consisting of ϕ 50 nm + ϕ 12 nm and ϕ 100 nm + ϕ 12 nm)

(a) x10000, (b) x30000, (c) x50000 and (d) x100000.

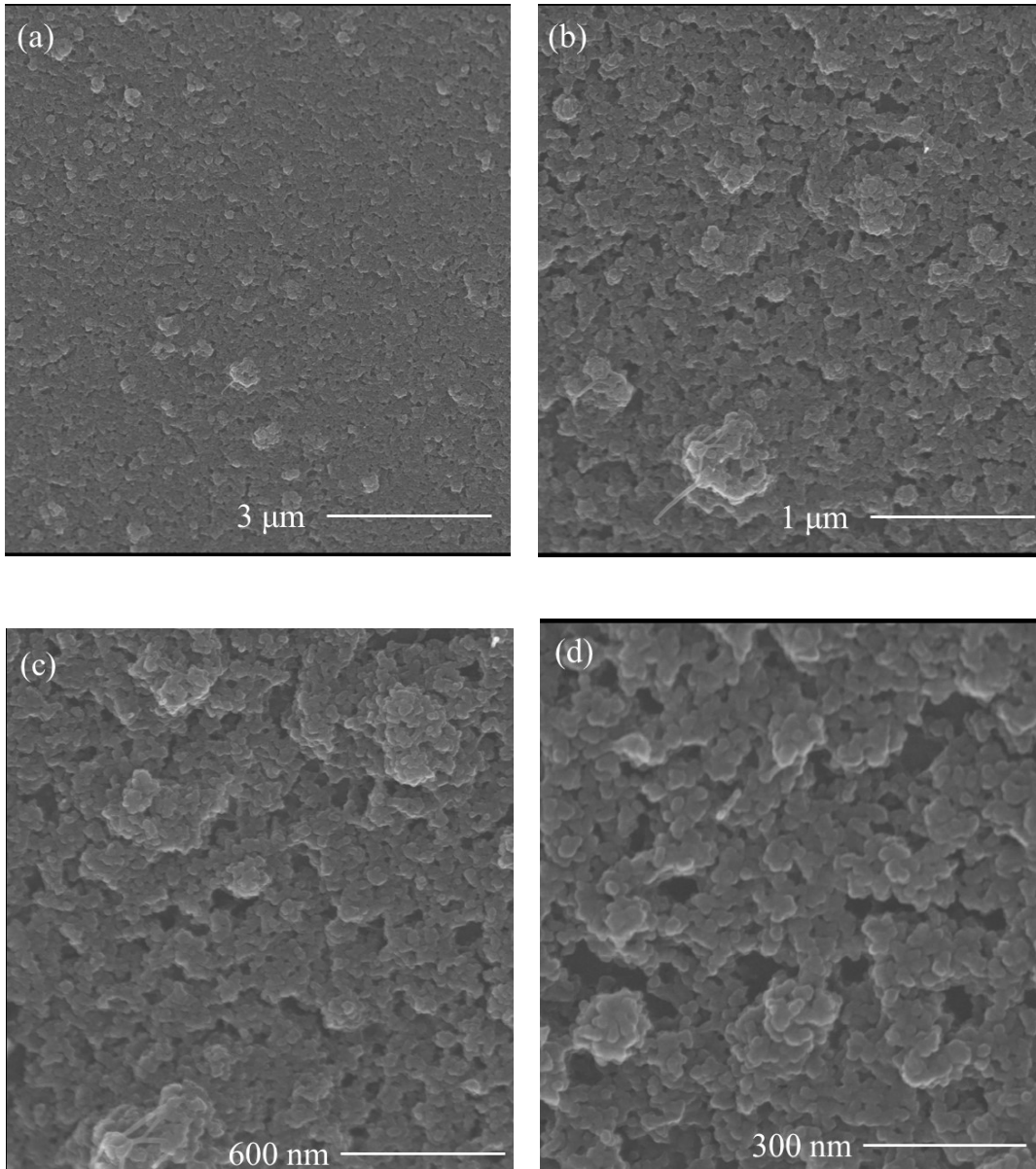


Fig.3-20 FE-SEM observation of the sample H.

(Particles of ϕ 12 nm were added to the two kinds of raspberry structure consisting of ϕ 50 nm + ϕ 12 nm and ϕ 100 nm + ϕ 12 nm)
(a) x10000, (b) x30000, (c) x50000 and (d) x100000.

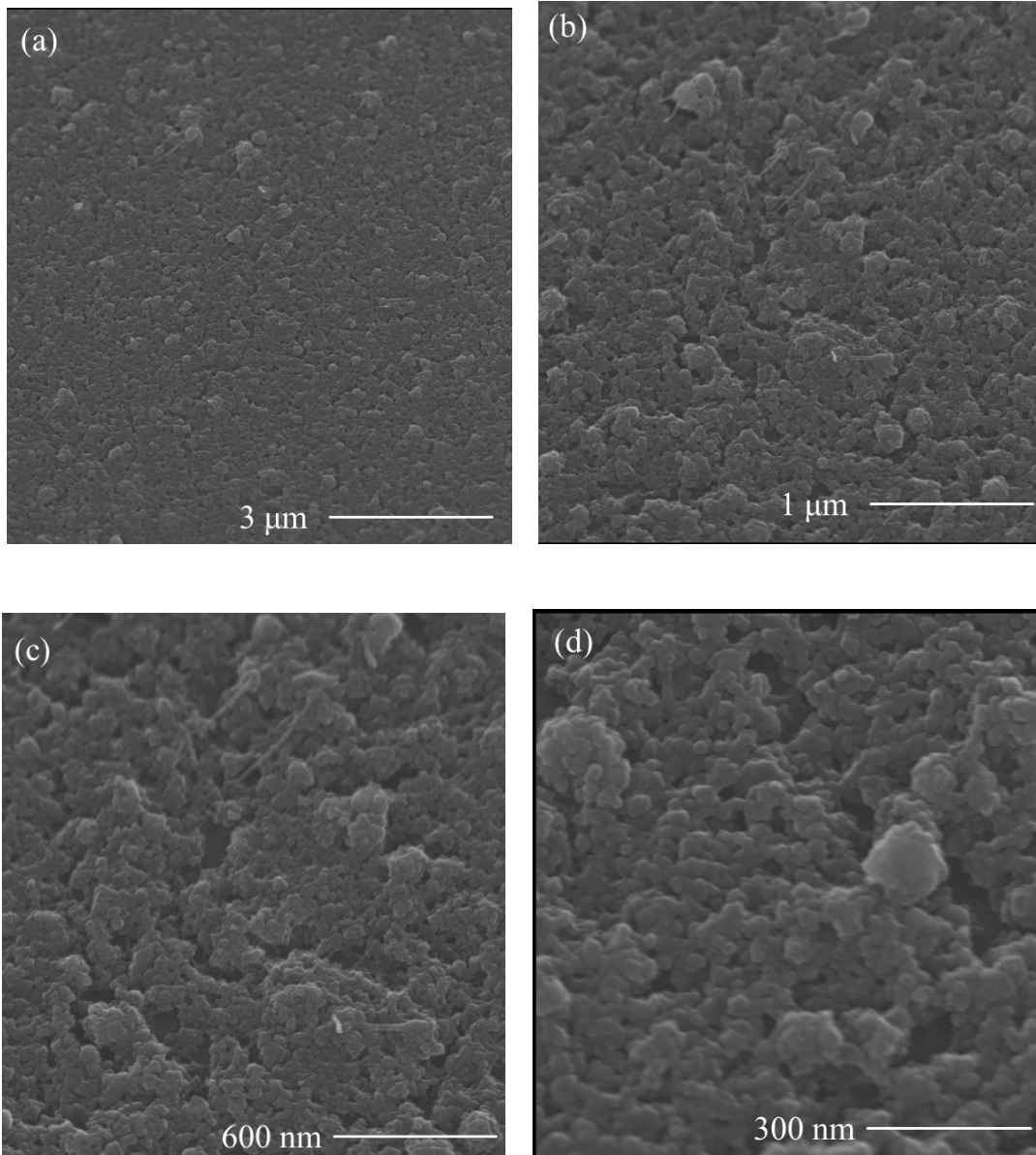


Fig.3-21 FE-SEM observation of the sample H (inclined 40°).

(Particles of ϕ 12 nm were added to the two kinds of raspberry structure consisting of ϕ 50 nm + ϕ 12 nm and ϕ 100 nm + ϕ 12 nm)

(a) x10000, (b) x30000, (c) x50000 and (d) x100000.

3.4.6 FE-TEM 観察結果

本研究で作製したラズベリー粒子の FE-TEM 観察を行なった。50 nm シリカ粒子の周りに 12 nm シリカ粒子、100 nm シリカ粒子の周りに 12 nm シリカ粒子がいずれにおいてもそれぞれ 1 層だけ均一に密に結合していることがわかる。大小異なる直径のシリカ粒子をただ混合するだけでは、この構造は形成できない。したがって、本研究で考案したように、化学吸着単分子膜のエポキシ基とアミノ基がシリカ粒子表面上で反応することによりラズベリー形状を形成できたと結論できる。

3.4.7 AFM 観察結果

サンプル B～サンプル H の AFM 観察を行った。AFM 観察結果からフラクタル構造が有効であることは確認できたが、フラクタル構造だけが接触角の向上に起因するわけではないことが示唆される。

3.4.8 Wenzel モデルと Cassie-Baxter モデルによる検討

AFM 観察結果より得られた超撥水性を示したサンプル E～H の表面構造の総表面積の増量について、平坦な表面との面積比を求めて検討する。これらを 1.8.3 項に述べた Wenzel モデルと Cassie-Baxter モデルに照らし合わせてみる。Wenzel モデルは式(1-3)で示した通りであり、理論的に計算するとある傾向がみられる。一方、Cassie-Baxter モデルは式(1-5)に示した通りであり、凹凸の面積比による傾向は、Wenzel モデルと同様の傾向を示すが、液滴と凹凸部分との接触面積の割合を考慮すると、異なった傾向を示す。異なるサイズのシリカ粒子、ラズベリーナノ粒子が存在することにより、高さが高い部分に接触するものの、低表面エネルギー化加工により、高さの低い部分との接触割合が減少したことを示唆している。このことから、フラクタル構造は、低表面エネルギー化加工に重要な役割を果たすものの、ランダムな微細凹凸構造の方がより高い性能を得ることができると示唆される。

3.4.9 耐摩耗試験結果

各サンプルにおける耐摩耗試験により水滴接触角が 100° を下回ったときの往復摩擦回数を検討する。現在の耐久度では、まだまだ化学吸着単分子膜のみの方が実用性が高いといえる。

3.4.10 耐摩擦試験後の FE-SEM 観察結果

ここで、最も摩擦に耐えたサンプル G と、元の水滴・油滴接触角が一番高かったサンプル H に着目する。

サンプル G では、最表面が摩擦によって剥離し、早期段階で水滴接触角が大きく低下したが、起伏の下側がフラクタル構造の一部を維持し、その最表面のフッ化炭素系化学吸着単分子膜が剥離されていないことから、水滴接触角をある程度維持したと考えられる。

サンプル H では、3.4.7 項で考察したように、過剰量の 12 nm 粒子が他のラズベリー粒子まで剥離させる原因になった可能性が高い。その結果、フッ化炭素系化学吸着単分子膜ごと剥離させる結果となり、水滴接触角が維持できなかったと考えられる。

3.5 結論

本研究では、異なるサイズのシリカナノ粒子を組み合わせて用いることで、フラクタル構造を模したラズベリー形状ナノ粒子を作製する方法を考案した。すなわち、大小異なるサイズのシリカナノ粒子のそれぞれに、互いに反応結合する2種類の異なる機能部位（アミノ基、エポキシ基）を持つ化学吸着単分子膜でそれぞれ被覆し、これらを混合すると、同じ機能部位どうしは結合せず、異なる機能部位のみが結合するため、自己形成的にラズベリー形状シリカ粒子を形成できるという原理である。得られた結果を列記する。

- (1) 考案した作製方法により、直径 50 nm、または、直径 100 nm のシリカ大ナノ粒子と直径 12 nm のシリカ小ナノ粒子を組み合わせて試作し、TEM 観察によって、大ナノ粒子の周りに小ナノ粒子が1層のみ均一に密に結合したラズベリー形状ナノ粒子を形成できたことを確認した。

このラズベリー形状ナノ粒子を用いて、ゾルゲル材料をバインダーとして混合しガラス基材上に塗布することで、疑似フラクタル微細凹凸構造を形成した。さらに、形成した微細凹凸構造の上にフッ化炭素系化学吸着単分子膜を成膜することで、表面形状を損なうことなく表面エネルギー低下させることにより、超撥水・撥油表面の形成を試みた。なお、ゾルゲル材料は固化した後、シリカとなるため、同じ透明材料を組み合わせることにより、可視光透過性も併せ持つ基材表面を作製することができる。得られた結果を列記する。

- (2) 50 nm または 100 nm シリカ大ナノ粒子表面を直径 12 nm のシリカ小ナノ粒子で被うことで作製したラズベリー形状ナノ粒子の分散液を塗布することにより形成した微細凹凸構造表面において、超撥水性（水滴接触角約 150° ）、および、撥油性（油滴接触角約 100° ）を得た。
- (3) 上記2種類のラズベリー形状ナノ粒子を1:1の割合で混合した分散液を塗布することにより形成した微細凹凸構造表面において、より良い超撥水性（水滴接触角 164.2° ）、および、撥油性（油滴接触角約 110.4° ）を得た。表面エネルギー測定結果は約 2.1 mN/m を示した。以上より、大小2種類のシリカナノ粒子に化学吸着単分子膜技術を応用して作製したラズベリー形状ナノ粒子を用いて、基材表面にフラクタル構造の微

細凹凸構造を再現性良く容易に作製することができ、超撥水性、および、撥油性を併せもつ基材表面を得ることができると結論できる。

- (4) 上記の混合分散液に、さらに、直径 12 nm のシリカ小ナノ粒子を追加混合した分散液を塗布して形成した微細凹凸構造表面において、超撥水性（水滴接触角 170.1 °）、および、撥油性（油滴接触角 122.0 °）を得た。いずれも最高値であり、このサンプルの表面エネルギー測定結果は約 0.7 mN/m を示した。
- (5) 作製したサンプルの透過率スペクトル測定により、可視光領域（350 nm～800 nm）の透過率は約 90 % であり、基材の可視光透過率を保つために十分な透光性を得た。
- (6) 作製したサンプルの AFM 測定により表面形状を測定し最大高さを求め、接触角との関係について検討した。水滴接触角約 160 ° のサンプルにおける最大高さは 225 nm と大きい値を示し、最大高さが大きいほど水滴接触角が大きい傾向がみられた。しかしながら、水滴接触角が最高値（約 170 °）を示したサンプルの最大高さは 189 nm であり、先のサンプルよりも小さい値であった。超撥水性の領域においては、最大高さだけでは、撥水性能を説明できないことを示している。

作製したサンプルの水滴接触角について、Wenzel モデルと Cassie-Baxter モデルと照らし合わせてさらに検討した。以下に結果を列記する。

- (7) AFM 測定結果より比表面積を求めたが、比表面積の値にはサンプル間の差が小さいことがわかった。Wenzel モデルでは、本研究の結果は説明できない。
- (8) Cassie-Baxter モデルにおいては、液体との接触点の面積が少なければ少ないほど水滴接触角が高くなる。同じサイズのラズベリー形状ナノ粒子を塗布することで、接触点の面積は小さくなり水滴接触角は大きくなる。さらに、異なるサイズのラズベリー形状ナノ粒子を混合して塗布することで、凸部どうしにおいて高低差が生じ、高い凸部にのみ液体が接触することから接触点の面積はさらに減少し、水滴接触角はさらに増加することがわかった。また、直径 12 nm のシリカ小ナノ粒子を追加することにより、またさらに接触点の面積を減少させることができ、水滴接触角の最大値を得るに至った。フラクタル構造を形成することが水滴接触角向上に重要であると当初考えた

が、超撥水の領域においては、フラクタル構造の形成を目指すよりも、高低差のあるランダムな凹凸構造形成の方がより低表面エネルギー化に繋がると結論できる。

タッチパネルの使用を想定した耐摩耗試験を行った結果以下のことがわかった。

- (9) 異なるサイズのラズベリー形状ナノ粒子を塗布して形成した微細凹凸構造表面において、耐摩耗試験の結果は比較的良好であった。耐摩耗性には、バインダーとして使用したゾルゲル材料の強度が大きく影響する。さらに、耐摩耗性を向上させるには、このゾルゲル材料の検討が必要である。

本研究において、最も高い超撥水性を示したサンプルにおける表面エネルギーは、約 0.7 mN/m を示した。この数値は、透過性を有しない材料でも作製しにくいレベルである。ましてや、超撥水撥油性に加え、可視光透過性の性能を兼ね備えた材料は世界初だろう。また、今回の高い撥水撥油性を備えたことで、防汚性能が向上し、汚れのふき取りなどの作業は必要なくなる。すなわち、太陽光パネルなどの通常触れない表面への実装は十分可能だろう。またさらに耐摩耗性を向上させるためには、バインダーとして用いたゾルゲル材料の強度の検討が必要である。これについては、高温に耐える基材を用いて、ゾルゲルの硬化温度を高くすれば解決すると考えられるが、できるだけコストを下げた低い温度の工程が望まれる。

フラクタル構造を形成することが接触角向上に重要であると当初考えたが、今回の研究結果よりフラクタル構造形成よりも、高低差のあるランダムな微細凹凸構造を形成した方がより低表面エネルギー化に繋がることを見出した。可視光透光性については、同じ透明材料を組み合わせることで微細凹凸構造を形成したことで、良好な透過率スペクトルを得ることができた。しかしながら、ナノ粒子を組み合わせることによる、界面での光散乱が少なからず起こりえる。将来的に、光学レンズ表面などに実装するためには、波長依存性などについてさらに詳細に検討する必要がある。

一般に、形状の複雑なナノサイズの構造物の作製はかなり困難である。大小異なるサイズのナノ粒子の周囲に、異なる機能部位有する化学吸着単分子膜をそれぞれ成膜し、化学反応によって自己形成的に結合させることにより、ナノサイズの新規ラズベリー形状粒子の作製に成功したことは本研究の大きな成果である。また本研究で使用した、化学吸着単分子膜による結合する技術は、他の材料のナノ粒子にも応用が期待できる。さらに、化学吸着剤の選択次第で、異なる材質のナノ粒子の結合も可能だと考えられる。本研究におけ

る、化学吸着単分子膜を用いてナノ粒子同士を選択的に結合する方法は、今後のナノ粒子の応用研究において、大いに役立つだろう。

参考文献

- 1) R. J. Plunkett: *U. S. P* 2, 230 654 (1941).
- 2) 渡辺信淳, 鄭容宝: 化学, **46** (1991) 477.
- 3) E. F. Hare, E. G. Shafrin, and W. A. Zisman: *J. Phys. Chem.*, **58** (1954) 236.
- 4) L. Zhu, Y. Feng, X. Ye, and Z. Zhou: *Sensors and Actuators A*, **130-131** (2006) 595.
- 5) 小川一文: 表面技術, **47** (1996) 823.
- 6) A. Nakajima, K. Hashimoto, and T. Watanabe: *Monatshefte fur Chemie*, **132** (2001) 31.
- 7) X. Wu, L. Zheng, and D. Wu: *Langmuir*, **21** (2005) 2665.
- 8) 恩田智彦: 真空, **58** (2015) 424.
- 9) 辻一誠, 大久保雄司, 小川一文: 表面技術, **59** (2008) 38.
- 10) T. Fujii, Y. Aoki, H. Habazaki, *Langmuir*, **27** (2011) 11752.
- 11) M. Long, S. Peng, W. Deng, X. Miao, N. Wen, Q. Zhou, X. Yanga and W. Deng: *J. Appl. Mater. Chemistry A*, **43** (2017) 15857.
- 12) H. Teisala and H. Butt: *Langmuir*, **35-33** (2019) 10689.
- 13) D. Ebert and B. Bhushan, *Langmuir*, **28-31** (2012) 11391.
- 14) G. Zhang, S. Lin, I. Wyman, H. Zou, J. Hu, G. Liu, J. Wang, F. Li, F. Liu and M. Hu: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5** (2013) 13466.
- 15) A. Rifai, N. A. Dheir, M. Khaled, N. A. Aqeeli and B. S. Yilbas: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **171** (2017) 8.
- 16) D. Ebert and B. Bhushan: *Langmuir*, **28** (2012) 11391.
- 17) C. W. Extrand: *Langmuir*, **32** (2016) 8608.
- 18) Y. Wang and B. Bhushan: *Applied Materials*, **7** (2015) 743.
- 19) M. S. Bell, A. Shahraz, K. A. Fichthorn and A. Borhan: *Langmuir*, **31** (2015) 6752.
- 20) S. Peng, W. Meng, J. X. Guo, et al, *Langmuir*, **35** (2019) 2760.
- 21) M. Oppmann, F. Miller, S. Thürauf, et al, *Applied Materials*, **10** (2018) 14183.
- 22) S. Peng, W. Meng, J. X. Guo, B. Wang, Z. Wang, N. Xu, X. Li, J. Wang and J. Xu: *Langmuir*, **35** (2019) 5353.
- 23) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsujii: *Langmuir*, **12** (1996) 2125.
- 24) L. Mammen, X. Deng, M. Untch, D. Vijayshankar, P. Papadopoulos, R. Berger, E. Riccardi, F. Leroy and D. Vollmer: *Langmuir*, **28** (2012) 15005.

- 25) H. Miyagawa, K. Yamauchi, Y. K. Kim, K. Ogawa, K. Yamaguchi, Y. Suzaki: *Langmuir*, **28** (2012) 17761.
- 26) Y. Suzaki, K. Yamauchi, H. Miyagawa, K. Yamaguchi, T. Shikama, K. Ogawa: *MATEC Web of Conferences* (2013) 05002-1.
- 27) Y. Suzaki, J. Du, T. Yuji, H. Miyagawa, K. Ogawa: *Frontier of Applied Plasma Technology*, **8** (2015) 75.
- 28) 小川一文: “化学吸着膜の製造方法及びこれに用いる化学吸着液”, 特開平 8-337654, 1995-6-14.
- 29) 福元達也, 小川一文: 表面技術, **59** (2008) 57.
- 30) 福山紅陽: 表面技術, **60** (2009) 21.
- 31) T. Furusaki, J. Takahash, H. Takaha and K. Kodaira: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101** (1993) 1172.
- 32) 加門隆, 斎藤勝義: 高分子論文集, **40** (1983) 11.
- 33) W. A. Zisman: “Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution”, *Advances in Chemistry* **43**, Chapter 1 (1964) pp 1-51.

第4章 ガラスファイバー表面に化学吸着 単分子膜を用いた白金触媒新規担持法の開発

4.1 背景・目的

自動車は生活に必要不可欠である。しかしながら、自動車の排気ガスに含まれる一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)、炭化水素(HC)、すすなどの粒子状物質(PM)などが大気汚染に繋がることから、排出量の規制が厳しくなっている。表 4-1 に、ガソリンや液化石油ガス(LPG)乗用車における施行年ごとの排ガス成分規制量を示す。日本では、「ポスト新長期規制」を導入している。また、世界では、自動車基準調和世界フォーラム(WP29)の排出ガスとエネルギーの専門部会(GRPE)においては自動車排ガス試験の国際統一基準の策定中を進めている。また、米国、欧州においてもそれぞれの排ガス規制を適用している²⁾。

自動車の排気ガスを浄化するためには、一般的には貴金属粒子が用いられる。この貴金属粒子にはロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)が用いられており、CO、NO_x、HCなどを同時に無害化する触媒を三元触媒と呼ぶ。CO、HCは酸化することで無害化され、NO_xは還元されることによって無害化される。この酸化反応と還元反応を同時に行うことができることが最も重要である。すなわちまず、NO_xが触媒表面でN₂へと還元され、この時、触媒表面にはO原子が残り、そのO原子とCOまたはHCが反応することでCO₂やH₂Oへと酸化される³⁾。中でも、Pd、Ptは酸化反応に効果的であり、Rhは還元反応に効果的であるとも知られている。

三元触媒は、1977年に初めて実用化され⁴⁾、現在では触媒なしでは規制を通ることができないほどだと言われている。三元触媒は、空気とガソリンの比率(空燃比)によって排ガス浄化性能が大きく変わる。空燃比は、リーン領域、ストイキオメトリ(ストイキ)領域、リッチ領域に分かれている。リーン領域は、理想空燃比よりガソリンの比率が少ない状態である。ストイキ領域は、理想空燃比(最も浄化効率が良い状態)、いわゆる、空気：ガソリン=14.7：1の状態である。リッチ領域は、理想空燃比よりガソリンの比率が多い状態である。リーン領域では、CO、HCの酸化反応がよく進み、NO_xの還元反応は進みにくい。一方、リッチ領域では、NO_xの還元反応がよく進み、CO、HCの酸化反応がCO、HCの酸化反応は進みにくい。しかしながら、自動車の走行時には、リーン領域、ストイキ領域、リッチ領域のすべてが関わってくる。そこで重要となってくるのが、空燃比の調節である。実際に搭載されて

いる排ガス触媒は、担持体表面に貴金属触媒だけでなく、酸化セリウムなどの助触媒も担持されている。助触媒の大きな役割は、酸素貯蔵能(Oxygen Storage Capacity; OSC)である⁵⁾。このOSCにより、リーン領域では過剰な酸素を吸蔵し、リッチ領域で放出することによって空燃比を可能な限りストイキ領域の状態に保つことができる。この働きより、触媒機能を最大限まで活かしている。また、OSCの効果を上げることで、三元触媒の効果をより発揮できることから、さまざまな研究が行われている^{6,7)}。

表 4-2 に示すように貴金属は高価で希少であることから、多量に使うことは好ましくない。そこで、代替触媒の開発が進められている。代替触媒としては、鉄触媒⁸⁾、ゼオライトによる吸蔵触媒、酸化触媒、PM 燃焼触媒など⁹⁾があるが、三元触媒ほど実用化されていない。したがって現時点では、三元触媒に頼るべきだと考えられ、多くの研究がなお進められている^{10,11)}。

以上述べてきた触媒は、いわゆる不均一触媒（固体触媒）であり、なかでも貴金属ナノ粒子を酸化物担持体上に担持した担持触媒で、表面に露出した貴金属が触媒作用を示す。ここで、担持された貴金属の表面積を大きくするためにナノ粒子化するが、ナノ粒子は凝集しやすいので、通常、表面積の大きな酸化物（SiO₂、Al₂O₃、TiO₂ など）を担体として、その上に担持する。したがって、触媒活性を向上・維持させるためには、貴金属ナノ粒子の担持量も重要であるが、高い分散性を保つことが重要な課題となる。

貴金属触媒ナノ粒子の担持方法には、含浸法、共沈法、イオン交換法、平衡吸着法などがある。

含浸法¹²⁻¹⁴⁾は一般に用いられる方法である。図 4-1 に示すように各種の金属塩水溶液に順番に含浸することにより、担持したい金属塩の水溶液に担持体を分散あるいは浸漬し、その後、水分を蒸発させて金属塩の結晶を担持体表面上に分散する。これを空気雰囲気下で焼成して金属酸化物粒子に転換し、さらに水素気流中で還元して金属粒子に変換することで、担持体表面上に金属粒子を担持させる方法である。1 種類の金属だけではなく複数の金属を容易に担持でき、担持量も調整可能である。しかし、高温で焼成を行うため、金属酸化物粒子の凝集を引き起こしてしまい、担持される金属粒子の粒子径を制御することが難しい。このため、高分子を担持体とする場合や、粒子径が小さくかつ均一に揃った金属粒子を担持する場合には含浸法は適さない。また、金属酸化物粒子が担持体表面に高分散しているため、水素ガスによる還元反応を金属酸化物粒子全体に引き起こすことが難しく、結果として担持体表面に金属酸化物粒子が一部残ってしまうという欠点もある。さらに、高分散された状態にある貴金属粒子でも、高温において貴金属粒子が移動し、粒成長を起こしてしまう問題がある。

共沈法^{15, 16)}は、触媒金属と金属酸化物の原料となる金属イオンを含む水溶液を同時に沈殿させることで難溶性塩が析出する。これを水洗、乾燥、焼成、還元することで金属担持触媒を作製できる。この方法では、一酸化炭素のメタン化反応に用いられる Ni/MgO 触媒の作製等が挙げられる。しかしながら、この担持方法でも担持量の調整は可能であるが、担持体の相互作用が弱く、高分散しにくい。

イオン交換法¹⁷⁻²¹⁾では、イオン交換能を有する担持体表面の H⁺や OH⁻とイオン交換したのち、水洗、乾燥、焼成、還元することで金属担持触媒を作製できる。ゼオライト触媒はこの原理を用いており、プロトンでイオン交換されたゼオライトは、固体酸触媒として用いられる。ゼオライト触媒を用いるようになってから、石油からのガソリンの収率が高くなったことも特徴的である。しかしながら、高分散に金属を担持することは可能だが、担持量は担持体表面への吸着量に依存してしまう。

平衡吸着法では、金属塩の水溶液中に担持体を浸漬し、担持体表面に吸着されなかった金属成分を除去した後、焼成、還元して作製する。この方法で作製されるシリカ担持体のバナジウム触媒は、光触媒に用いられる。光触媒は、太陽など光が当たることで、その表面上で強力な酸化力が生まれ、接触する有機物を浄化することができる。しかしながら、イオン交換法と同様に、担持量の調整が困難である。これらの担持方法で作製した金属担持触媒の担持量と分散度の関係を模式図に表すと図 4-2 の様に表すことができる。現状での担持方法では、担持量または分散度のどちらか一方のみに依存してしまうことがわかる。だが、触媒活性を向上させるには担持量と分散度の両方を向上させることが最も効果的であることは言うまでもない。

特に、高分散状態を維持するための研究がある。近年、Lu らの研究²²⁾ではナノポーラス炭化ジルコニウム(ZrC)と、ZrPd₃を組み合わせることにより、触媒活性を向上させた。この研究の特徴は、ナノポーラス構造を持つ ZrC の表面積の大きさである。ZrC の表面積が大きいことから、ZrPd₃もより多く担持することが可能である。鈴木カップリング²³⁾に用いた時、繰り返しの利用での性能劣化が見られず十分実用的であるという報告である。

また、触媒活性をより向上させるために単原子の担持の研究もされている。Ye らは、12CaO・7Al₂O₃を担持体にするとき、12CaO・7Al₂O₃の結晶構造の最表面にケージを有する構造を取っていることに着目した。このケージ内にケージ径より小さい[PtCl₄]²⁻を入れ込み、熱還元を行うことにより、Pt 原子をケージ内に入れ込むことに成功した。ケージ系よりも大きい Pt 錯体を用いた場合同様の結果は得られないとも報告されている²⁴⁾。さらに、単原子触媒が凝集してしまう 600 °Cの加熱処理を行っても単原子状態を維持できるとも報告さ

れている。触媒性能の評価でも、ニトロベンゼンの選択的還元を検討されており、CaO や Al₂O₃ に白金を担持したときよりも高い活性を示している。このように不均一触媒は、担持量と分散状態の維持が重要であり、触媒活性の向上のためにまだまだ研究の余地がある。

微粒子のみならず、ファイバーも担持体として検討されている。その例として、セルロースナノファイバーへ粒子を担持するという研究も報告例がある。セルロースナノファイバーは、数ナノから数十ナノオーダーの繊維で、植物繊維であることから環境負荷が小さいことも特徴的である。古賀らは、そのセルロースナノファイバーに金ナノ粒子を担持することに成功している²⁵⁾。また、4-ニトロフェノールの還元等、触媒効果も報告されている²⁶⁾。このようなファイバーに担持するという手法は、触媒全体の表面積を大きくすることから非常に有効的と言える。しかしながら、セルロースは高温領域での使用には向かない。

本研究では、以上のような現状をふまえて、貴金属触媒ナノ粒子の高い分散性を保つことを可能とするために、化学吸着単分子膜を応用した新規担持法について提案する。具体的には、セルロースに比べて耐熱性が高いガラスファイバーを基材とし、まず、金属ナノ粒子の固定が可能な官能基をもつ化学吸着単分子膜を基材表面に形成する。続いて、基材を金属粒子分散液に浸漬、攪拌することで基材表面に金属粒子を固定する。その後、金属粒子を固定した基材を加熱することで化学吸着単分子膜を分解除去し、基材表面に金属粒子を融着担持する。この方法では、基材を金属ナノ粒子分散液に浸漬、攪拌させた時に、化学吸着単分子膜の官能基が存在する部分すべてに金属ナノ粒子が固定されるわけではない。この特徴から、含浸法、共沈法と同様に、分散液の濃度を調整することで担持量の調整が可能であると推測できる。一方、金属粒子を高分散状態で基材表面に融着することで、高温雰囲気下の利用においても凝集を阻止し、分散が維持できる利点もある。

本研究では、担持する金属ナノ粒子に白金ナノ粒子を選択した。先に述べたように、白金は三元触媒の一つであり、排ガス浄化に用いられる。自動車の触媒部で排ガス浄化を行っているが、触媒部の温度領域は約 700~800 °C である。また、触媒の担持体には、セラミックスハニカムが用いられており、車体総重量を増加させてしまう。本研究で提案するガラスファイバー基材では、セラミックスハニカムに比べ、車体総重量を軽量化させ、燃費の向上をねらっている。新規担持方法で作製した白金触媒は、酸化反応に効果的であるため、白金触媒と従来の製法で作製されている触媒の触媒性能をオクタンの分解率で比較することで、本技術の有効性を検証することを目的とした。なお、比較触媒は、乗用自動車用の排ガス浄化装置として市販されている排ガス浄化触媒（以下、市販触媒と呼ぶ）を用いた。

Table 4-1 Quantity of emission control of each enforcement year.

year	Exhaust gas regulation amount [g]			
	CO	HC	NOx	PM
1973	26.0	3.80	3.00	-
1975	2.70	0.39	1.60	-
1978	2.70	0.39	0.48	-
2000	1.27	0.17	0.17	-
2005	1.15	0.05	0.08	-
2009	1.15	0.05	0.05	0.005
2018	1.15	0.10	0.05	0.005

Table 4-2 Cost per 1 g of noble metals and their melting point²⁷⁾.

precious metal	Cost per gram [yen]	Melting point[°C]
platinum	3,000	1,768
rhodium	50,000	1,963
palladium	7,000	1,555

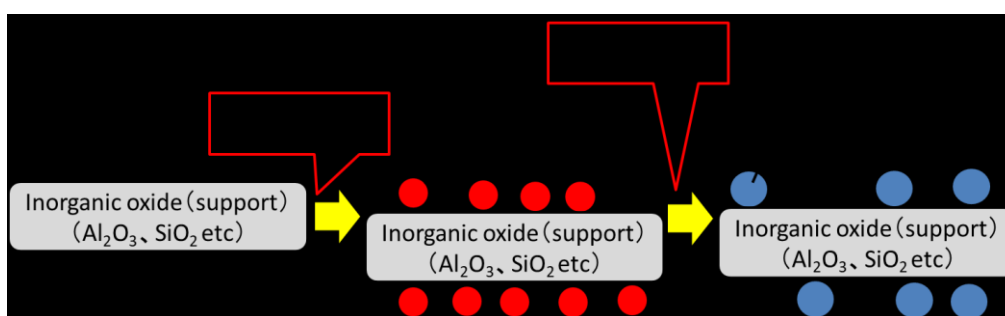


Fig.4-1 Conceptual diagram of the impregnation method²⁸⁾.

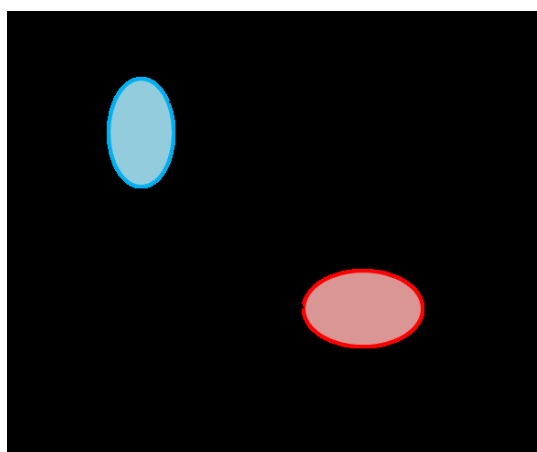


Fig.4-2 Dependence of supported amount and dispersion of the metal particle by each method.

4.2 実験方法

4.2.1 使用した薬剤・機器

●薬剤

- ・アセトン (和光純薬工業株式会社)
- ・エタノール【ソルミックス A-7】 (日本アルコール販売株式会社)
- ・脱水クロロホルム (和光純薬工業株式会社)
- ・3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
【 $\text{SH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; MPTS】 (チッソ株式会社)
- ・アクアソルベント G-21(非水溶性炭化水素溶媒) (アクア化学株式会社)
- ・テトラクロロシラン (関東化学株式会社)
- ・1 wt%白金ナノ粒子分散液 (四国計測工業株式会社)
- ・酸化白金(IV) (キシダ化学株式会社)
- ・エチレングリコール【 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 】 (和光純薬株式会社)
- ・過酸化水素水溶液【 H_2O_2 】 (和光純薬株式会社)
濃度：30 wt/vol%
- ・オクタン【 C_8H_{18} 】 (和光純薬株式会社)
- ・フッ化水素水溶液【HF】 (和光純薬株式会社)
濃度：50 wt/vol%

●基材・容器

- ・規格ピン No4 (アズワン株式会社)
- ・規格ピン No8 (アズワン株式会社)
- ・スライドガラス (松浪硝子工業株式会社)
- ・市販触媒【エキゾーストマニホールド】 (スズキ株式会社)
- ・ガラスファイバー【グラスウール】 (増田理化工業株式会社)
綿径：約 9 μm
- ・石英ファイバー (アズワン株式会社)
綿径：約 8~10 μm

●機器

- ・超音波バス【US CREANER】 (アズワン株式会社)
- ・ハイアールフラット電子レンジ【JM-FH18G】 (ハイアールジャパンセールス株式会社)
- ・超音波ホモジナイザー【US-300T】 (株式会社日本精機製作所)
- ・電気炉【FO-200】 (大和化学株式会社)

- ・エキシマ光照射装置【UER20-172B】 (ウシオ電機株式会社)
- ・平行平板型プラズマ処理装置【PC-300K】 (サムコ株式会社)
- ・自動水滴接触角計【CA-VP150】 (協和界面科学株式会社)
- ・ピュアライト PRO-0100-002 (純水製造器) (オルガノ株式会社)
- ・オスミウムコーター装置【NEOC-STB】 (メイワフォーシス株式会社)
- ・FE-SEM(高分解能電解放出型走査型電子顕微鏡)【日立 S-900】 (株式会社日立製作所)
- ・FE-TEM(電界放出型透過型電子顕微鏡)【JEM-2100】 (日本電子株式会社)
- ・エネルギー分散型 X 線分光器
【EX-24063JGT】 (日本電子株式会社)
- ・ Nicolet 8700 FT-IR (サーモエレクトロン株式会社)
- ・ X 線回折装置【XRD6100】 (島津製作所)

4.2.2 実験手順

実験 I MPTS の吸着確認

初めに、ガラスファイバーではMPTS(図 4-3)の吸着の確認を行うことが困難であるため、スライドガラス表面に吸着を行った。超音波洗浄機を用いて、スライドガラスをクロロホルム、アセトン、エタノールの順に 5 min ずつ超音波洗浄を行った。次に、酸素プラズマ処理を RF 電力; 250 W、酸素流量; 12 sccm、Back pressure; 5 Pa で 5 min 行い、純水に 10 min 浸漬し、表面を親水化した。乾燥後、吸着溶媒であるアクアソルベント G-21 (炭化水素系溶媒) を 50 ml、脱水クロロホルムで希釈した 0.01 M のテトラクロロシランを 76.5 μ l、脱水クロロホルムで希釈した 0.1 M の MPTS を 2.5 ml を混合調整した化学吸着液に 1 h 浸漬反応させた。引き上げ後、大気中で 24 h 保管した。MPTS の吸着確認は接触角測定^{30,31)}、FT-IR 定を行った。

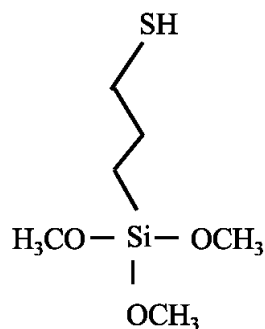


Fig.4-3 MPTS: 3-mercaptopropyl trimethoxy silane.

実験Ⅱ 白金粒子の作製²⁹⁾

本研究においては、四国計測株式会社に協力していただき、水系白金ナノ粒子分散液を作製した。

まず、酸化白金(IV)を 0.5 g 測り取った。次に、エタノール 40 ml、純水 40 ml を混合し、測り取った酸化白金(IV)を分散させた。家庭用電子レンジを用いて、500 W、5 min の条件で酸化白金分散液にマイクロ波を照射し、水系白金ナノ粒子分散を作製した(式 4-1)。なお、電子レンジ内に酸化白金分散液のほかに、800 ml の水を入れたビーカーを共に入れておくことで、過度の温度上昇を抑えながら実験を行った。

作製した水系白金ナノ粒子分散の評価には、FE-TEM 観察、FE-TEM 付属のエネルギー分散型 X 線分光器による EDS 分析を行った。



実験Ⅲ 白金触媒の作製

電気炉を用いて、ガラスファイバー基材を空気中において 350 °C で 1 h 加熱処理することで、表面上の有機物を除去した。加熱処理後、ガラスファイバー基材をクロロホルム、アセトン、エタノールの順に 5 min ずつ超音波洗浄を行った。乾燥させた後、エキシマ光照射装置を用いて親水化処理を行った。エキシマ光照射後、吸着溶媒であるアクアソルベント G-21 を 50 ml、脱水クロロホルムで希釈した 0.01 M のテトラクロロシラを 76.5 μl、脱水クロロホルムで希釈した 0.1 M の MPTS を 2.5 ml を混合調整した化学吸着液に 1 h 浸漬反応させた。引き上げ後、エタノールで 5 min 超音波洗浄を行った。超音波洗浄後、大気中で 24 h 以上保管した。保管後、クロロホルム、アセトン、エタノールの順に 5 min ずつ超音波洗浄を行い、乾燥させた。乾燥後、粒子濃度 2.5 wt% に調整した白金ナノ粒子分散液(溶媒; エチレングリコール)中に基材を浸漬させ、超音波ホモジナイザーで 4 h 攪拌しながら、白金ナノ粒子を MPTS 単分子膜を介して基材表面に固定した。エタノールで超音波洗浄後、表面に白金ナノ粒子を固定したガラスファイバー基材を乾燥させた後、電気炉を用いて、空気中で 350 °C で 30 min 加熱処理を行い、基材表面に白金ナノ粒子の融着を行った。加熱処理後、表面に白金ナノ粒子を融着したガラスファイバー基材を大気中で 24 h 以上保管した。

作製した白金触媒における白金ナノ粒子の分散性の確認は FE-SEM 観察により評価した。この時、比較のため、MPTS 吸着の工程のみ省き、ガラスファイバー基材表面上に同様の実

験を行ったガラスファイバー基材を用意し、FE-SEM 観察を行った。また、白金ナノ粒子融着前のガラスファイバー基材について TG-DSC 測定を行った。さらに、白金ナノ粒子融着前後に XRD 測定を行った。

実験Ⅳ 白金触媒の白金ナノ粒子担持率測定

濃度 50 wt/vol% のフッ化水素 (HF) 水溶液を純水で 10 倍に薄めて、濃度; 5 wt/vol% のフッ化水素水溶液を調製した。白金触媒を有機洗浄し乾燥させた後、電子天秤を用いて白金触媒の質量を測定した。純水でうるませた白金触媒と、フッ化水素水溶液 (濃度; 5 wt/vol%) をテフロンビーカーに入れ、ドラフト内で 3 h 保管した。保管後、テフロンビーカー内の溶液を大量の純水で薄めた。電気炉を用いて 120 °C で 1 h 加熱処理することで濾紙の乾燥を行った後、電子天秤を用いて濾紙の質量を測定した。加熱処理後の濾紙とテフロン製の漏斗を用いて、大量の純水で薄めた、テフロンビーカー内の溶液を濾過した。濾紙上に残った白金粒子の上から純水をかけてリンス洗浄した後、電気炉を用いて濾紙ごと 120 °C で 1 h 加熱処理することで、白金粒子と濾紙を乾燥させた。加熱処理後、電子天秤を用いて白金粒子と濾紙を合わせた質量を測定した。濾過後に乾燥させた濾紙から濾過前に乾燥させた濾紙を差し引くことで白金粒子の質量 (白金触媒に担持されていた白金ナノ粒子の質量) を計算した。計算した白金ナノ粒子の質量を白金触媒の質量で割ることで、白金触媒の白金ナノ粒子担持率[wt%]を計算した。

実験Ⅴ 市販触媒の貴金属担持率の測定

濃度 30 wt/vol% の過酸化水素 (H_2O_2) 水溶液を純水で 10 倍に薄めて、濃度 3 wt/vol% の過酸化水素水溶液を調製した。カッターナイフを用いて、市販触媒から市販触媒片を切り出し、電子天秤を用いて市販触媒片の質量を測定した。純水でうるませた市販触媒片と、過酸化水素水溶液 (濃度 : 3 wt/vol%) をガラスビーカーに入れ、ドラフト内で 1 週間保管した。保管後、ガラスビーカー内の溶液を大量の純水で薄めた。電気炉を用いて 120 °C で 1 h 加熱処理することで濾紙の乾燥を行った後、電子天秤を用いて濾紙の質量を測定した。アセトンを含ませたケイドライでガラスビーカーを拭いて洗浄した後、電子天秤を用いてガラスビーカーの質量を測定した。ガラス製の漏斗、加熱乾燥後の濾紙、質量を測ったビーカーを用いて、大量の純水で薄めたガラスビーカー内の溶液を濾過した。濾過後、200 °C に温度設定したホットプレートを用いて、ガラスビーカー中の濾液を加熱することで溶媒を揮発させ、パラジウム粒子とセリウム酸化物粒子 (貴金属粒子) とをガラス

ビーカー内に収集した。完全に溶媒を揮発させた後、電子天秤を用いて、ガラスビーカー、パラジウム粒子およびセリウム酸化物粒子を合わせた質量を測定した。ホットプレートによる乾燥後のビーカーの質量から、あらかじめ量っておいたビーカー質量を引くことで、市販触媒に担持されていたパラジウム粒子および二酸化セリウム粒子の質量を計算した。計算した貴金属粒子の質量を、元の市販触媒の質量で割ることで、市販触媒の貴金属粒子担持率[wt%]を計算した。

実験Ⅵ 空燃比の調整を行うためのオクタンの揮発量の測定

三股フラスコにオクタンを 100 ml 量り取った。三股フラスコ内に N_2 ガスが流れ込むように配管した。 N_2 ガスの流入口とは別に、ガスの出口を作り、三股フラスコから出たガスがドラフトへと流れるように配管した。 N_2 ガスを一定量流しながら 2 h オクタンを揮発させた。この時、30 min おきに三股フラスコごとオクタンの質量を測定した。

N_2 ガスは 1 L/min、2 L/min、3 L/min を流した時と、各流量でバブリングを行った時の 6 条件で行った。

実験Ⅶ 作製した白金触媒と市販触媒の性能比較(100~400 °C)

白金触媒をエタノールで超音波洗浄し、乾燥後、白金触媒の質量を測定した。測定後、白金触媒を U 字管内に詰め(触媒部)、U 字管をマントルヒーター内に入れた。マントルヒーター内の触媒部付近に熱電対を入れ、断熱材として、ガラスファイバーをマントルヒーター内に敷き詰めた。 N_2 ガスをフラスコ内に流し、その後 N_2 とオクタン (C_8H_{18}) の混合ガスとドライエアを合流させ空燃比が調整できるように配管した。 N_2 、オクタン、ドライエアの混合ガスが、触媒部、トラップ管、ドラフトの順に流れるように配管した。電圧調整器を用いてマントルヒーターにかかる電圧を操作することで、マントルヒーター内を一定の温度に保った。電気炉を用いて 120 °C で 2 h 加熱した後、窒素雰囲気下で室温まで冷却することで、モレキュラーシーブの脱水処理を行った。触媒部付近が各測定温度まで昇温したことを確認後、フラスコ内にオクタン (C_8H_{18}) を入れ、電子天秤を用いてフラスコごとオクタンの質量を測定した。脱水処理したモレキュラーシーブをトラップ管に入れ、電子天秤を用いてトラップ管ごとモレキュラーシーブの質量を測定した。各空燃比に合わせて N_2 ガス、ドライエアを 90 min 流した。90 min 経過後、 N_2 ガス、ドライエアを止め、オクタンの入ったフラスコ、モレキュラーシーブの入ったトラップ管の質量を電子天秤でそれぞれ測定した。事前に測定していたフラスコとオクタンの合計の質量から、90 min 反

応後のフラスコとオクタンの合計の質量を差し引くことで揮発したオクタンの質量を測定した。また、90 min 反応後のモレキュラーシーブ込みのトラップ管の質量から、事前に測定していたモレキュラーシーブ込みのトラップ間の質量を測定することで、オクタンの燃焼により生成した水の質量を測定した。オクタンの燃焼における反応式を利用して、生成した水の量から、燃焼に使われたオクタンの質量を測定した。揮発したオクタンの質量から燃焼に使われたオクタンの質量を差し引くことで、未反応のオクタンの質量を計算した。

これらの工程を各空燃比で 100 °C、200 °C、300 °C、400 °C の各温度における触媒性能を評価した。

マントルヒーターを室温まで冷ましてから U 字管を取り出し、中に詰めていた白金触媒を取り出した後、U 字管内部をエタノールで 5 min 超音波洗浄した。薬包紙に包んだ市販触媒を、1~2 mm 四方程度の大きさになるまでハンマーで砕き、その後、砕いた市販触媒の質量を電子天秤で測定した。質量測定後、超音波洗浄した U 字管内に砕いた市販触媒を詰め、この U 字管をマントルヒーター内に入れた。この市販触媒で、作製した白金触媒と同様の実験を行い、触媒性能を評価した。

実験Ⅷ 石英ファイバーで作製した白金触媒による耐熱試験

ガラスファイバーの代わりに石英ファイバーを用いて、同様の作製工程で白金触媒を作製した。作製した石英白金触媒を、電気炉を用いて 800 °C で 90 min 加熱した。さらに、再度 800 °C で 90 min 加熱し、粒子の凝集度合いを評価した。

4.3 評価方法

4.3.1 接触角測定^{30, 31)}

作製した基板の MPTS 化学吸着単分子膜の成膜状態を確認するために、自動接触角計を使用し、水滴接触角、油滴接触角を測定した。

水滴接触角測定にはピュアライト PRO-0100-002 で精製した純水を用いた。液滴量を 3 μ l に設定し、 $\theta/2$ 法を用いて接触角を求めた。評価の際、基板上の 5 点で評価を行った。

4.3.2 フーリエ変換赤外分光法

(FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy)^{32, 33)}

作製した基板の MPTS 化学吸着単分子膜の成膜状態を確認するために、FT-IR RAS 測定

を行った。MCT 検出器を冷却するために液体窒素を使用した。また、サンプル室に 10 L/min で 1 h、N₂ ガスを吹き込み窒素パージした。これによって、水分と二酸化炭素の吸収を低減させた。測定後、ベースライン補正してスペクトルを読み取った。

4.3.3 粒子観察

市販の酸化白金(IV)と作製した白金ナノ粒子をモリブデンメッシュのマイクログリッドに滴下し、真空中で乾燥させることで FE-TEM 観察用サンプルを作製した。FE-TEM 観察を用いて、酸化白金(IV)と作製した白金ナノ粒子を比較した。

4.3.4 エネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray Spectrometry: EDS)

市販品である酸化白金(IV)の状態を確認するために EDS 分析を行った。さらに、作製した水系白金ナノ粒子分散が白金になっていることを確認するために EDS 分析を行った。

4.3.5 表面観察

作製した白金触媒の白金固定状態を観察するために FE-SEM 観察を行った。また、白金触媒と比較するために、MPTS の吸着工程を省いたサンプルも用意し、FE-SEM 観察を行った。非導電性資料の場合は、導電性を持たせるために表面を薄い金属で覆う必要があるため、作製したサンプルをオスミウムでコーティングして観察をした。

4.3.6 XRD 回折測定

白金触媒の加熱による、ガラスファイバー表面上の白金ナノ粒子の粒径の変化を確認するために、XRD 回折測定を行った。半値幅の変化量から粒径の差を比較した。

4.3.7 熱特性

白金触媒作製時に、ガラスファイバー表面上での化学吸着単分子膜の変化を読み取るために、TG-DSC 測定を行った。

4.3.8 触媒担持率の測定

市販触媒と作製した白金触媒の重量を測定後、担持体のみ溶かし、貴金属粒子のみの重量を測定した。得られた貴金属触媒の重量をもとの触媒重量で割ることで貴金属担持率を測定した。

4.3.9 オクタンガスの揮発量測定

リーン領域、ストイキ領域、リッチ領域の各領域で実験を行うため、事前にオクタン重量を量り、各条件でオクタンを揮発させ、30 min ごとに重量を測定した。これらを平均化することで、30 min ごとのオクタンの揮発量を算出した。

4.3.10 触媒性能評価

リーン領域、ストイキ領域、リッチ領域におけるオクタンガスの浄化性能を評価した。オクタンガスはN₂ガスで揮発させ、途中でドライエアと混合させた。その後、触媒部を通り、トラップ管のモレキュラーシーブで水分のみ吸着させる。揮発したオクタン量と吸着された水分量から触媒性能を評価した。このとき、触媒なし、白金触媒、市販触媒の3パターン比較しながら評価した。

4.4 結果と考察

4.4.1 水滴接触角測定

図 4-4 に酸素プラズマ処理によって親水化処理したスライドガラスの水滴接触角測定時の写真を示す。また、図 4-5 に MPTS 吸着後の水滴接触角測定時の写真を示す。図 4-4、4-5 を比較すると、水滴の状態変化は明らかである。

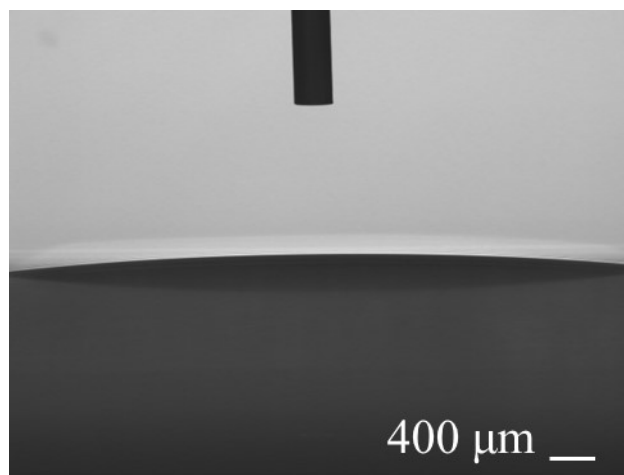


Fig.4-4 Typical photo of the water drop contact angle measurement after hydrophilization treatment.

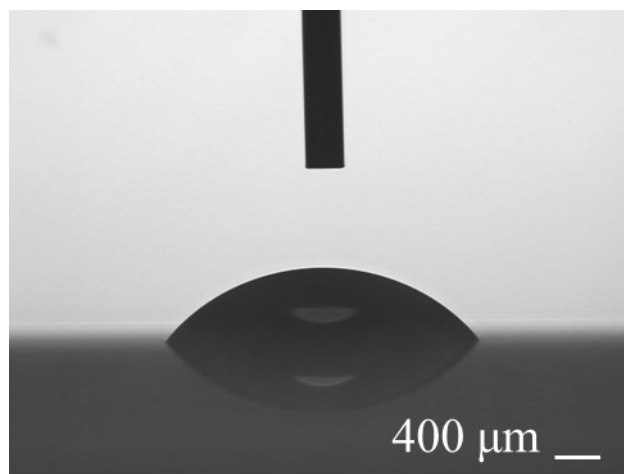


Fig.4-5 Typical photo of the water drop contact angle measurement after the MPTS adsorption.

4.4.2 FT-IR RAS 測定

図 4-6 に MPTS の FT-IR RAS スペクトルを示す。図 4-6 から、メチレン基における対称性振動ピーク、非対称性振動ピークどちらも検出された。4.4.1 項と、この FT-IR RAS スペクトルからスライドガラスに MPTS が吸着できたと判断した。このことから、同じガラス基材であるガラスファイバー、また石英ファイバーにも MPTS が吸着できると想定した。

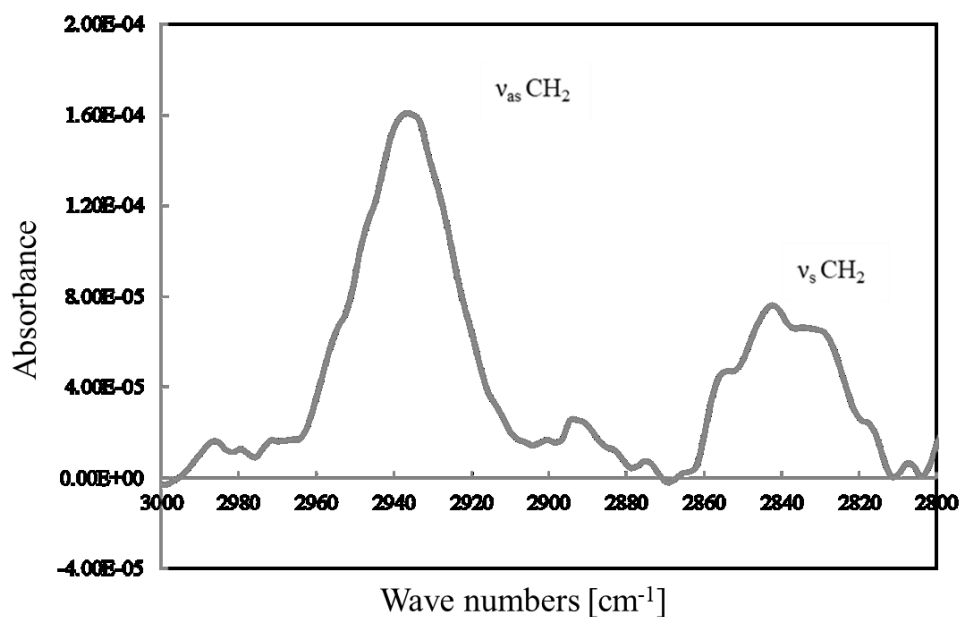


Fig.4-6 Typical FT-IR RAS spectrum of the sample after the MPTS adsorption.

4.4.3 FE-TEM 観察

図 4-7 に酸化白金(IV)の FE-TEM 観察を、図 4-8 に酸化白金(IV)を還元し作製した白金ナノ粒子の FE-TEM 観察を示す。図 4-7 と図 4-8 では明らかに違う粒径の粒子が確認できた。この画像だけでは作製したものが白金ナノ粒子と判断できかねるので、EDS 分析で判断することとした。

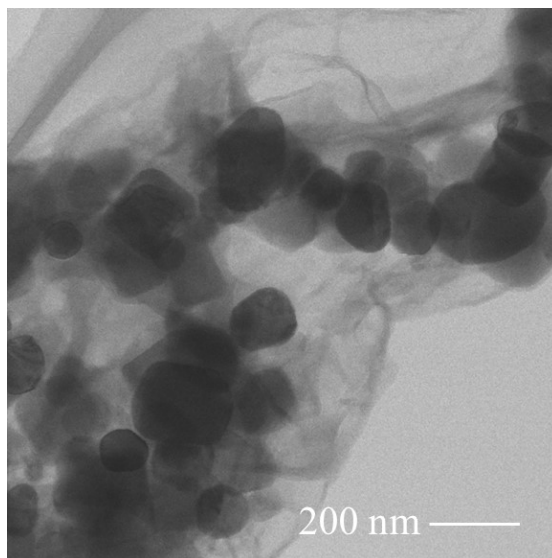


Fig.4-7 Typical FE-TEM observation of platinum oxide (IV).

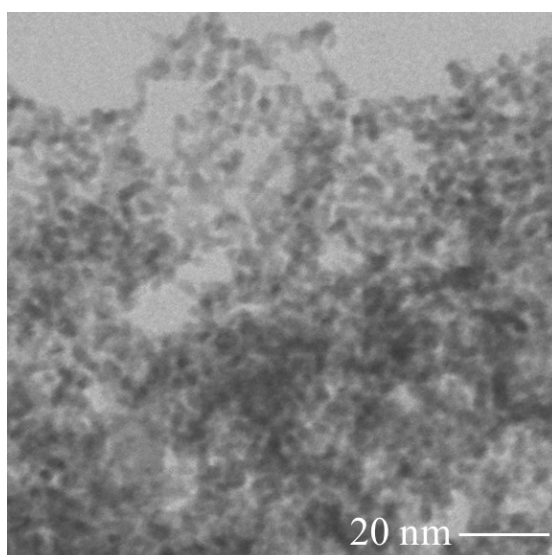


Fig.4-8 Typical FE-TEM observation of platinum nanoparticles.

4.4.4 EDS 分析

図 4-9 に酸化白金(IV)の EDS 分析のマッピング画像を示す。図 4-9(a)を見ると、図 4-7 で観察された粒子の部分に薄く白金が検出された。また、図 4-9(b)を見ると、図 4-7 で観察された粒子の近傍に多くの酸素が検出された。これらのことから図 4-7 で観察された粒子は酸化白金(IV)であると判断した。

次に、図 4-10 に作製した白金ナノ粒子の分析のマッピング画像を示す。図 4-10(a)を見ると、図 4-8 で観察された粒子の部分に図 4-9(a)より濃く白金が検出された。しかしながら、図 4-10(b)では粒子以外の部分にも酸素が検出された。これは、TEM 観察時には少量の酸素が含まれる。そのため、今回マッピングを行った倍率では、画像全体に酸素が検出されたと考えられる。これらのことから、酸化白金(IV)の還元に成功し、白金ナノ粒子を作製できたと判断した。

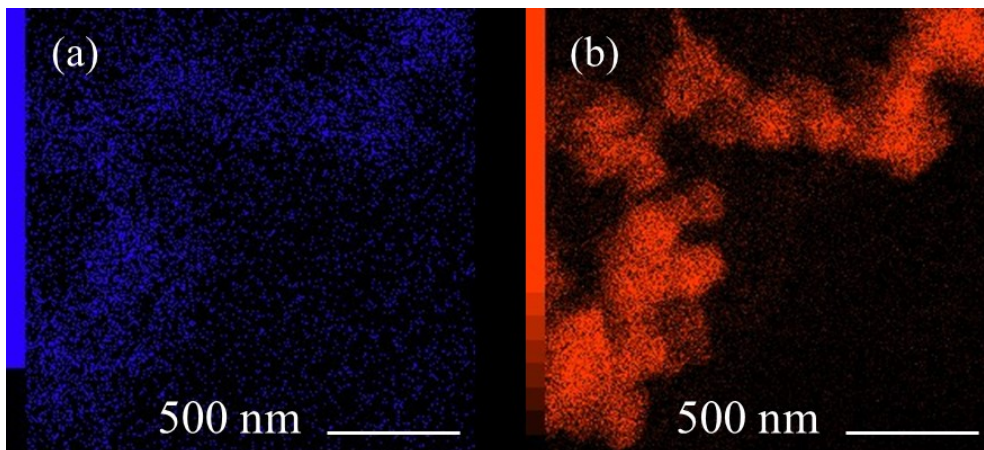


Fig.4-9 Mapping images of (a) Pt and (b) O of the EDS analysis of platinum oxide (IV) sample.

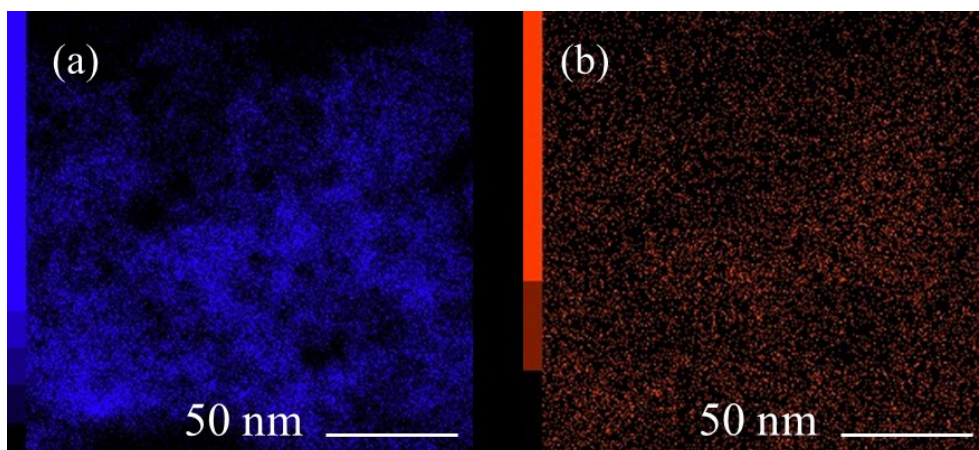


Fig.4-10 Mapping images of (a) Pt and (b) O of the EDS analysis of platinum sample.

4.4.5 FE-SEM 観察

図 4-11 に作製した白金触媒の FE-SEM 観察を示す。図 4-11(a)ガラスファイバー表面に白金ナノ粒子が担持されたことが確認できる。図 4-11(b)を見ると、図 4-11(a)に比べて白金ナノ粒子の粒径が大きくなっているように見える。これは、白金ナノ粒子を融着する際に 350 °C で加熱するため、その時に少し凝集したものと考えられる。濃度の調整によって担持量と分散度を調整できるだろうが、比較的担持量が多く、粒子が分散しているため、他の条件を検討せず、この条件のサンプルで触媒性能評価を行った。さらに、比較として、MPTS の吸着工程のみを除き、実験IIIを行ったガラスファイバーの表面の FE-SEM 写真を図 4-12 に示す。図 4-12 では粒子と思われるものが確認されなかった。これらのことから、MPTS を利用しなければ、ガラスファイバー表面に白金などの金属粒子を担持することは難しいと考えられる。

図 4-13 に石英ファイバーで作製した白金触媒を 800 °C で熱耐久試験を行った FE-SEM 観察を示す。図 4-13(a)が 1 回、(b)が 2 回の加熱処理を行った後である。図 4-11 に比べて、白金ナノ粒子の粒径が大きくなっていることが確認できる。しかしながら、図 4-13(a)と(b)で比べてみると、白金ナノ粒子の粒径はほとんど変化していない。これは、化学吸着単分子膜で白金を均一に固定したが、固定時の距離間では、オストワルド成長^{34,35)}による白金ナノ粒子の凝集が行われる。しかし、均一に配置された場合、凝集した白金ナノ粒子の粒子間距離が大きくなるため、粒成長が起こりにくくなったと考えられる。

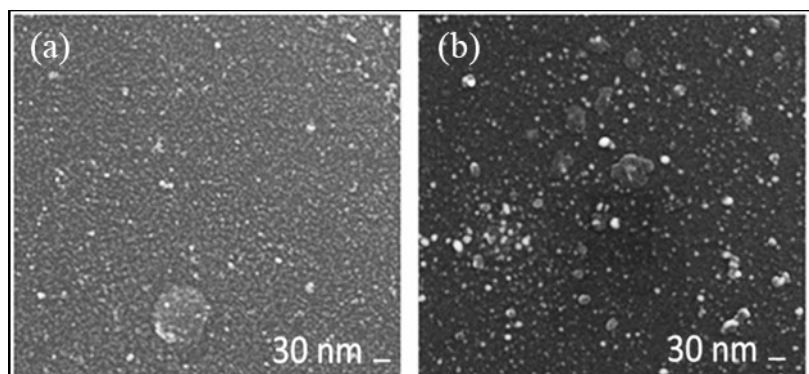


Fig.4-11 Typical FE-SEM observation of the surface of glass fiber samples with supported platinum particles (a) before and (b) after heat treatment.

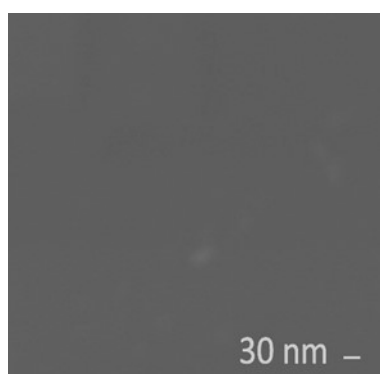


Fig.4-12 Typical FE-SEM observation of the surface of glass fiber sample without MPTS adsorption process.

4.4.6 XRD 測定

白金触媒の XRD 測定による評価結果を示す。Al のピークは、XRD 測定を行うために用いたサンプルの土台の Al であると考えられるため無視できる。白金の融着前後で Pt のピークが高くなっていることがわかる。図 4-11(a)から、融着前の Pt 粒子の直径は約 5 nm 程度であると判断すると、粒子 1 個当たりの表面積は約 $3.14 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ と計算できる。体積は約 $5.24 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$ と計算できる。白金の密度は 21.45 g/cm^3 であることから、BET 表面積は約 $27.96 \text{ m}^2/\text{g}$ と計算できる。一方、融着後の Pt ピークの半値幅はおおよそ 2 倍であると読み取れる。この時、シェラーの式(式 4-2)を考える。D は結晶粒径、K はシェラー定数、 λ は X 線波長、また B は半値幅である。式 4-2 を見ると、半値幅 B が 1/2 倍に変化したとき、結晶粒径も 2 倍となる。この時 BET 表面積は約 $14.02 \text{ m}^2/\text{g}$ に変化したと計算できる。排ガス触媒の研究例で、報告されている白金ナノ粒子の平均粒径は 62 nm となっている³⁶⁾。ここから計算された BET 表面積は約 $4.37 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このことから、本研究で作製した白金ナノ粒子は融着処理段階で凝集はするものの、触媒として機能するための BET 表面積は十分に確保できている。

$$D = K \lambda / B \cos \theta \quad (4-2)$$

4.4.7 熱特性

図 4-13 にガラスファイバー表面へ白金ナノ粒子を融着する際の TG-DSC 測定結果を示す。図 4-15 では、100 °C 付近から重量が減少しだしている。これは、ガラスファイバー表面に残る水分の蒸発によるものだと考えられる。次に、200 °C 付近で DSC のピークが顕著に見られる。これは、MPTS を吸着し、洗浄したものの、表面に MPTS 吸着剤が残存しており、MPTS 吸着剤の揮発によるピークだと考えられる。その後、300 °C を超えたあたりから DSC のグラフが右下がりになっている。さらに、少しずつ重量も減少していることから、これが単分子膜の分解であると考えられる。

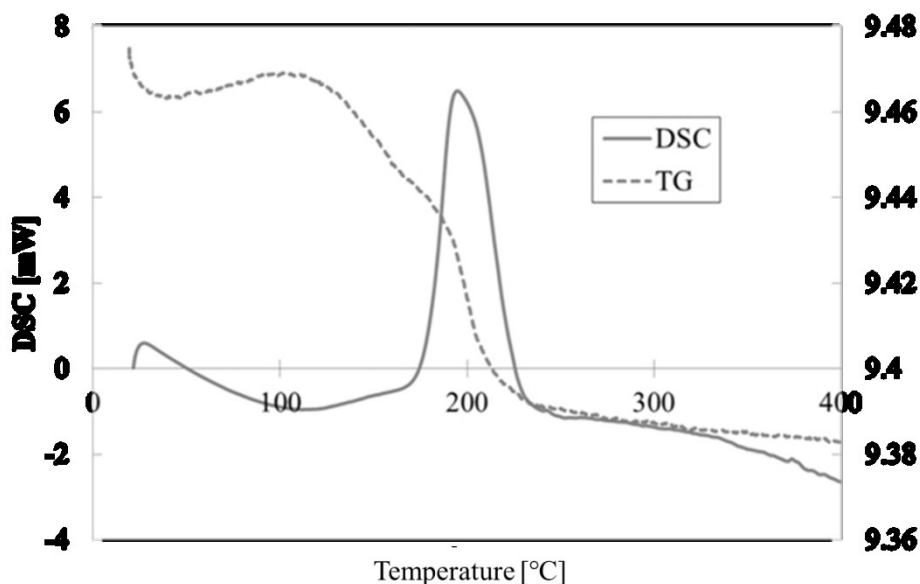


図 4-13 The result of TG-DSC measurement in the fusion process of platinum nanoparticles on glass fiber.

4.4.8 担持率測定

表 4-1 に白金触媒および市販触媒の担持率を示す。表 4-1 を見ると、白金触媒の貴金属担持率は市販触媒の貴金属担持率に比べて、約 7 倍であることが確認できる。したがって、化学吸着単分子膜を用いることで、より多くの貴金属粒子の固定が容易であると判断できる。

Table 4-1 Supported ratio of the precious metal nanoparticles.

	Catalyst weight [g]	Precious metal weight [g]	Supported ratio [%]
My catalyst	0.0471	0.0060	12.8
Commercial catalyst	0.9772	0.0165	1.7

4.4.9 オクタンガスの揮発量測定

表 4-2 に各条件における 30 min ごとのオクタンの揮発量を示す。また、表 4-2 から計算したオクタンの平均揮発量を表 4-3 に示す。表 4-2、4-3 より N₂ ガスの流量、またバブリングの有無でオクタンの揮発量が大きく変化することが確認できる。

本研究では、リーン領域には 1.0 L/min バブリング有、ストイキ領域には 2.0 L/min のバブリング無、またリッチ領域には 2.0 L/min のバブリング有を用い、0.3 L/min のドライエアと混合することで空燃比を調整して実験VIIを行った。

Table 4-2 Quantity of volatilization of octane every 30 min.

		Weight of Octane [g]					
N ₂ flow rate [L/min]		1.0	1.0	2.0	2.0	3.0	3.0
Time [min]		Without bubbling	With bubbling	Without bubbling	With bubbling	Without bubbling	With bubbling
0		221.55	220.22	221.79	221.42	220.86	221.55
30		221.21	218.80	219.25	215.42	217.60	214.11
60		220.88	217.40	216.80	210.21	214.48	207.03
90		220.55	216.11	214.35	205.06	211.61	200.25
120		220.22	214.83	211.88	199.69	208.50	193.02

Table4-3 Quantity of mean volatilization of octane in 30 min.

N ₂ flow rate [L/min]	1.0	1.0	2.0	2.0	3.0	3.0
	Without bubbling	With bubbling	Without bubbling	With bubbling	Without bubbling	With bubbling
Average volatilization amount of octane [g]	0.33	1.35	2.48	5.43	3.09	7.13

4.4.10 触媒性能評価

触媒性能評価を行った装置の模式図を図 4-16 に示す。図 4-16 に示すように、フラスコ内のオクタンが N_2 ガスにより揮発される。その後、ドライエアと混合させることで、空燃比^{*}が調節できる。その後、触媒を通過することでオクタンが燃焼される。燃焼によって、水と二酸化炭素が生成される。生成した水のみモレキュラーシーブ^{*}に吸着され、その他の物質はドラフトへと排気される。実験装置の関係上、4.4.9 項で示したオクタンを揮発させる N_2 流量をリーン領域では 1 L/min でのバブリング、ストイキ領域では 2 L/min、リッチ領域では 2 L/min でのバブリング条件で行い、ドライエアは 0.3 L/min で統一した。この時、空気とオクタンの比率は、リーン領域・25.9:1、ストイキ領域・14.4:1、リッチ領域・6.48:1 とした。また、白金触媒の場合のみ、ガラスファーバーで U 字管内部の密度が高くなり、ガスの滞留時間が長くなり、反応する猶予ができてしまうと考えたため、触媒なし、市販触媒の評価時には、白金を担持していないガラスファイバーを詰め、U 字管内部を似た条件とした。これらの条件で、オクタンを 90 min 揮発させ、モレキュラーシーブの重量を読み取ることで、オクタンの燃焼率を測定、計算した。

※補足 1 触媒反応

排ガス処理における触媒の反応には、酸化反応と還元反応がある。有毒物質は、炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物が存在する。無毒化するには炭化水素と一酸化炭素は酸化させ、窒素酸化物は還元させる必要がある。排ガスの燃焼での理想空燃比は、酸化反応と還元反応の両方が反応しやすい比率である。

※補足 2 モレキュラーシーブ

モレキュラーシーブとは、特定の有効直径以下の分子のみ吸着する基材である。本研究ではタイプ 3A を用いており、有効直径 0.3 nm 以下の分子のみ吸着する。図 4-15 で示した各分子の中では、水のみ吸着可能である。さらに、モレキュラーシーブは、加熱による乾燥で何回も再利用可能という特徴がある。

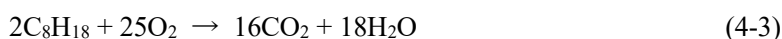
リーン領域では、市販触媒の時に水の生成量が最も多くなっている。特に、100 °C では、白金触媒に比べ多くの水を生成している。しかしながら、200 °C、300 °C、400 °C では、白金触媒も多くの水を生成していることが判る。これらは、リーン領域でオクタンに比べて酸素量が多いことから、より多くの燃焼反応が起こったと考えられる。

ストイキ領域では、触媒部の温度が高くなるにつれて、白金触媒の水の生成量が多くなっている。今回、白金触媒と市販触媒で大きな差が出た原因は、触媒貴金属の違いが挙げられる。市販触媒は、触媒貴金属にパラジウムを用いているため、ストイキ領域では、パラジウムに比べ、白金の方が炭化水素の燃焼効率が良かったと考えられる。

リッチ領域では、白金触媒も市販触媒も 300 °C 以上で効果を発揮していることが判る。また、触媒なしでも 300 °C を超えてから水の生成量が多くなっている。これは、オクタンの自然が考えられる。揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOC) は、通常、750 °C から 850 °C 程度まで昇温することで、水と二酸化炭素に完全に分解される (直接燃焼法)。VOC であるオクタンガスの燃焼が起きることと、リッチ領域での空燃比によって、市販触媒と触媒なしでは大きく差が出なかったと考えられる。しかしながら、本研究で作製した白金触媒は、リッチ領域でも市販触媒に比べ高い性能を発揮した。

4.4.11 触媒性能比較

オクタンの燃焼は、式 4-3 で表される。4.4.10 項で示した白金触媒と市販触媒の水の生成量からオクタンの燃焼量を算出し、触媒 1 g 当たりの性能倍率を計算した。また、同様にして、触媒貴金属 1 g 当たりの性能倍率を計算した。



それぞれの触媒 1 g 当たりのオクタンの燃焼性能は、すべての温度、すべての領域で値に差はあるものの、すべての条件で白金触媒が上回っていることが判る。特に、ストイキ領域、リッチ領域でより高い燃焼性能を示している。これは、作製した白金触媒の方が市販触媒よりも貴金属の担持率が高いため、触媒効果を発揮する貴金属量が多かったことが起因していると考えられる。しかしながら、本研究ではオクタンの燃焼実験のみの評価であるため、実際の排ガスでの比較が行えていない。そのため、OSC の考慮はしていない。排ガスで評価を行うにあたって、NO_x の還元反応もスムーズに行う必要があるため、OSC を持つ酸化セリウムも同時に担持した触媒を考える必要がある。

4.5 結論

本研究では、化学吸着単分子膜を用いた新規担持方法の提案をした。まず、担持用の貴金属粒子として、酸化白金から白金ナノ粒子の作製を行い、EDS 分析により、白金ナノ粒子の作製の成功を確認した。次に、新形状の排ガス浄化触媒として、担持体にはガラスファイバーを選択し、ガラスファイバー表面に白金粒子を担持した白金触媒を作製した。ガラスファイバー表面に白金ナノ粒子に有用的である末端チオール基の化学吸着単分子膜を成膜し、白金ナノ粒子を固定した。白金ナノ粒子の固定は、FE-SEM 観察によって確認した。この時、温度による粒成長を懸念したが、FE-SEM 観察と XRD 測定の結果から、800 °Cでの加熱を繰り返した場合でも粒成長は起こりにくいことを確認した。加えて、TG-DSC 測定から、310 °C付近で化学吸着単分子膜の分解の反応が確認され、加熱後のFE-SEM 観察でも白金ナノ粒子が確認できたことから、加熱後は単分子膜なしで、ガラスファイバー表面に白金ナノ粒子が融着できたと判断した。また、作製した白金触媒と市販触媒の溶解処理を行い、担持率を評価した結果、化学吸着単分子膜を用いることで約7倍量の貴金属粒子を担持できた。

排ガス浄化性能は、オクタン燃焼によって評価した。リーン領域、ストイキ領域、リッチ領域の各温度で性能差はあるものの、約2倍～10倍の触媒性能を示した。一方、白金ナノ粒子吸着時の粒子分散液濃度の調整によるガラスファイバーへの白金ナノ粒子担持量の最適化に関する検討は行えていない。粒子分散液濃度の検討を行うことで、さらに粒子が凝集しにくく、より高効率な触媒の作製も見込める。また、酸素貯蔵能(Oxygen Storage Capacity; OSC)を持つ助触媒として一般に用いられる酸化セリウムについては、原理的には同様の方法でガラスファイバーへの担持可能であると推測できるが、白金ナノ粒子との混合による凝集等の検討も必要である。

以上の結果より、新規担持方法による新規担持体を用いた白金触媒の有用性を実証できた。本研究の成果から、担持体の変更で、自動車に搭載される触媒部の軽量化の一助となることが期待できる。また、化学吸着単分子膜を用いることで貴金属を必要量均一に分散担持できるということを実証した。しかしながら、実験環境の関係で炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物の同時浄化の確認は行えていない。排ガス浄化とは、これらの酸化反応と還元反応を同時に行えることが重要である。今後、排ガスを完全に模した実験は必要不可欠であるが、自動車への搭載も夢ではないだろう。

参考文献

- 1) 国土交通省: “新車に対する排出ガス規制について”,
http://www.mlit.go.jp/jidosha/jidosha_tk10_000002.html, (2020年7月閲覧).
- 2) 森雄一: 日本燃焼学会誌, **58**, 184 (2016) 65-72.
- 3) J. J. Mooney: *Encyclopedia of Chemical Technology*, **9** (1994) 996.
- 4) 大橋正昭: 触媒, **29** (1987) 598.
- 5) H. C. Yao and Y. F. Yu Yao: *J. Catal.*, **86** (1984) 254.
- 6) O. S. David, J. M. Benjamin and W. W. Graeme: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 4279.
- 7) S. Bedrane, C. Descorme and D. Duprez: *Catal. Today*, **75** (2002) 401.
- 8) 高橋晶士, 菊池誠二, 岩知道均一, 池田正憲, 後藤秀樹: 自動車技術論文集, **45**, 2 (2014) 197-202.
- 9) 高見明秀: 日本燃焼学会誌, **52**, 161 (2010) 198-205.
- 10) J. Chen, Y. Wu, W. Hu, P. Qu, G. Zhang, P. Granger, L. Zhong and Y. Chen: *Applied Catalysis B: Environmental*, **264** (2020) 118475.
- 11) T. Zheng, B. Lu, G. Harle, D. Yang, C. Wang and Y. Zhao: *Applied Catalysis A: General*, **602** (2020) 117649.
- 12) S. Takenaka, M. Serizawa and K. Otsuka: *J. Catal.*, **222** (2004) 520.
- 13) T. Shimizu, I. Ushiki, M. Ota, Y. Sato, N. Koizumi and H. Inomata: *Chem. Eng. Res. Des.*, **95** (2015) 64.
- 14) T. Shimizu, I. Ushiki, M. Ota, Y. Sato and H. Inomata: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **45** (2012) 615.
- 15) M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani and S. Shirasaki: *J. Appl. Phys.*, **67** (1990) 1.
- 16) A. Tsujimura, M. Uchida and A. Okuwaki: *J. Hazard. Mater.*, **143**, (2007) 582.
- 17) H. Miki: *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **62** (2019) 173.
- 18) M. Iwamoto, S. Yokoo and K. Sakai: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77** (1981) 1629.
- 19) M. Misono and K. Kondo: *Chem. Lett.*, (1991) 1001.
- 20) K. Yogo, S. Tanaka, M. Ihara, T. Hishiki and K. Kikuchi: *Chem. Lett.*, (1992) 1025.
- 21) S. Sato, H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno and M. Iwamoto: *Catal. Lett.*, **12** (1992) 193.
- 22) Y. Lu, T. Ye, S. W. Park, J. Li, M. Sasase, H. Abe, Y. Niwa, M. Kitano and H. Hosono: *ACS Catal.*, **10** (2020) 14366.
- 23) N. Miyaura, K. Yamada and A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **20** (1979) 3437.

- 24) T. N. Ye, Z. Xiao, J. Li, Y. Gong, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, M. Kitano and H. Hosono: *Nat. Commun.*, **11** (2020) 1020.
- 25) H. Koga, E. Tokunaga, M. Hidaka, Y. Umemura, T. Saito, A. Isogai and T. Kitaoka: *Chem. Comm.*, **46** (2010) 8567.
- 26) A. Azetsu, H. Koga, A. Isogai and T. Kitaoka: *Catalysts*, **1** (2011) 83.
- 27) 田中貴金属グループ: “産業事業グローバルサイト 貴金属ライブラリー 産業用相場情報”, <https://tanaka-preciousmetals.com/jp/library/rate/>, (2020年8月3日閲覧).
- 28) 椿範立: “スパッタリング法による高活性触媒の合成法”, 北陸アカデミア新技術説明会資料 (科学技術振興機構, 2008).
- 29) 国立大学法人東北大学: “貴金属ナノ材料の製造方法”, 特許第 4872083 号 (2008-2-7).
- 30) T. Fukumoto and K. Ogawa: *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, **59**, (2008) 1.
- 31) K. Fukuyama: *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, **60** (2009) 1.
- 32) JASCO 日本分光株式会社: “技術情報 FTIR の基礎”, <https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/ftir/ftir2.html>, (2020年8月閲覧).
- 33) 長谷川健 他: “赤外外部反射分光法による有機超薄膜の分子配向の解析”, (アイピーシー出版, 1998) pp.290-298.
- 34) W. Ostwald: *Leipzig, Germany*, **2**, part 1 (1896).
- 35) W. Ostwald: *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **22** (1897) 289.
- 36) 小川誠, 佐藤涼佑, 菊池 誠二, 岩知道均一: 自動車技術会論文集, **48** (2017) 1015.

第5章 総 括

ナノテクノロジーとは、1974年に元東京理科大学教授の谷口紀男氏が提唱した¹⁾ことが始まりである。さらに、ナノテクノロジーという言葉が、世界へひろまるきっかけとなったのはK・エリック・ドレクスラーの著書²⁾である。これ以降、1980年代から様々な研究が進み、走査型トンネル顕微鏡(Scanning tunneling microscope : STM)、や原子間力顕微鏡(AFM)が発明された。これらの技術は、現在でも利用されており、ナノテクノロジー開発における評価において必要不可欠なものとなっている。

2000年代からナノテクノロジーの技術開発は、さらに加速している。ナノテクノロジーは、材料の削減に繋がることから、資源が限られている地球で生きていく私たちには欠かせないものである。さらに、生活を便利にするための製品の小型化に重要な役割を担っていることも事実である。

本論文の化学吸着単分子膜のような自己組織化単分子膜は、材料を問わない、製造プロセスが容易、少ない材料で高機能の組み込みが可能など複数の特徴が挙げられる。一方、ナノ粒子も、焼結温度の低温化、比表面積の増大などの特徴が挙げられる。

しかしながら、我々が化学吸着単分子膜の成膜に用いている有機スズ触媒は、毒性があることから、単分子膜成膜時点の改良も必要だと判断した。一方、化学吸着単分子膜とナノ粒子を組み合わせた機能材料の開発の研究報告例は少ない。そこで、本論文では、化学吸着単分子膜の成膜時の新規反応触媒の検討と、化学吸着単分子膜とナノ粒子を組み合わせた機能材料の開発を目指して研究を行い、それらの成果についてまとめた。

第1章では、自己組織化膜の1種である化学吸着単分子膜について解説した。また、研究に用いられた、ナノテクノロジー開発において必要となってくる各評価技術について述べた。

第2章では、末端アルコキシシラン系化学吸着単分子膜形成における新規触媒の研究について述べた。従来用いてきた有機スズ触媒は、人間を含む、生体への毒性が問題視されて

いる。そこで、末端アルコキシシラン系化学吸着単分子膜形成時の触媒の代替材料としてクロロシラン系化合物を検討した。

本研究では、有機スズ触媒と3種類のクロロシラン系化合物を比較検討した結果、テトラクロロシランを用いることで、短時間で高密度な化学吸着単分子膜を成膜できることが判った。一方、クロロシラン系化合物を触媒として用いた場合、塩化水素の発生が懸念される。塩化水素は、気体の場合、塩酸ガスと呼ばれる有毒ガスである。水に溶解、水溶液となった場合、塩酸となり、強酸で危険である。しかしながら、実験途中で刺激臭がなかったことから、塩酸ガスの発生は、ごく微量であると判断できる。残るは溶媒中に残存することだが、クロロシラン系化合物の添加量も少なく(吸着剤の1/100程度)、アルコキシ基の微量な反応に用いられるのみなので、実質上無視できると考えられる。

したがって、本研究において検討されたクロロシラン系触媒は、十分に安全に利用可能である。この物質は、今後安全に末端アルコキシシラン系化学吸着単分子形成を行う際に大きな役目を果たしていくだろう。

第3章では、異なるサイズのシリカナノ粒子を組み合わせることで、フラクタル構造を模したラズベリー形状ナノ粒子を作製する方法を考案した。すなわち、大小異なるサイズのシリカナノ粒子のそれぞれに、互いに反応結合する2種類の異なる機能部位(アミノ基、エポキシ基)を持つ化学吸着単分子膜でそれぞれ被覆し、これらを混合すると、同じ機能部位どうしは結合せず、異なる機能部位のみが結合するため、自己形成的にラズベリー形状シリカ粒子を形成できるという原理である。その結果、直径50 nm、または、直径100 nmのシリカ大ナノ粒子と直径12 nmのシリカ小ナノ粒子を組み合わせることで試作し、TEM観察によって、大ナノ粒子の周りに小ナノ粒子が1層のみ均一に密に結合したラズベリー形状ナノ粒子を形成できたことを確認した。

また、このラズベリー形状ナノ粒子を用いて、ゾルゲル材料をバインダーとして混合しガラス基材上に塗布することで、疑似フラクタル微細凹凸構造を形成した。さらに、形成した微細凹凸構造の上にフッ化炭素系化学吸着単分子膜を成膜することで、表面形状を損なうことなく表面エネルギー低下させることにより、超撥水・撥油表面の形成を試みた。なお、ゾルゲル材料は固化した後、シリカとなるため、同じ透明材料を組み合わせることにより、可視光透過性も併せ持つ基材表面を作製することができる。その結果、50 nmまたは100 nmシリカ大ナノ粒子表面を直径12 nmのシリカ小ナノ粒子で被覆することで作製したラズベリー形状ナノ粒子の分散液を塗布することにより形成した微細凹凸構造表面にお

いて、超撥水性（水滴接触角約 150° ）、および、撥油性（油滴接触角約 100° ）を得た。また、上記 2 種類のラズベリー形状ナノ粒子を 1:1 の割合で混合した分散液を塗布することにより形成した微細凹凸構造表面において、より良い超撥水性（水滴接触角 164.2° ）、および、撥油性（油滴接触角約 110.4° ）を得た。表面エネルギー測定結果は約 2.1 mN/m を示した。さらに、上記の混合分散液に、直径 12 nm のシリカ小ナノ粒子を追加混合した分散液を塗布して形成した微細凹凸構造表面において、超撥水性（水滴接触角 170.1° ）、および、撥油性（油滴接触角 122.0° ）を得た。いずれも最高値であり、このサンプルの表面エネルギー測定結果は約 0.7 mN/m を示した。

作製したサンプルの AFM 測定により表面形状を測定し最大高さを求め、接触角との関係について検討した。水滴接触角約 160° のサンプルにおける最大高さは 225 nm と大きい値を示し、最大高さが大きいほど水滴接触角が大きい傾向がみられた。しかしながら、水滴接触角が最高値（約 170° ）を示したサンプルの最大高さは 189 nm であり、先のサンプルよりも小さい値であった。超撥水性の領域においては、最大高さだけでは、撥水性能を説明できないことを示している。

作製したサンプルの水滴接触角について、Wenzel モデルと Cassie-Baxter モデルと照らし合わせてさらに検討した。その結果、AFM 測定結果よる比表面積の値にはサンプル間の差が小さいことがわかった。Wenzel モデルでは、本研究の結果は説明できないことがわかった。Cassie-Baxter モデルにおいては、液体との接触点の面積が少なければ少ないほど水滴接触角が高くなる。同じサイズのラズベリー形状ナノ粒子を塗布することで、接触点の面積は小さくなり水滴接触角は大きくなる。さらに、異なるサイズのラズベリー形状ナノ粒子を混合して塗布することで、凸部どうしにおいて高低差が生じ、高い凸部にのみ液体が接触することから接触点の面積はさらに減少し、水滴接触角はさらに増加することがわかった。また、直径 12 nm のシリカ小ナノ粒子を追加することにより、またさらに接触点の面積を減少させることができ、水滴接触角の最大値を得るに至った。フラクタル構造を形成することが水滴接触角向上に重要であると当初考えたが、超撥水の領域においては、フラクタル構造の形成を目指すよりも、高低差のあるランダムな凹凸構造形成の方がより低表面エネルギー化に繋がると結論した。

基材表面の汚れを布でふき取ることを想定した耐摩耗試験を行った結果、異なるサイズのラズベリー形状ナノ粒子を塗布して形成した微細凹凸構造表面において、耐摩耗試験の結果は比較的良好であった。耐摩耗性には、バインダーとして使用したゾルゲル材料の強度が大きく影響する。さらに、耐摩耗性を向上させるには、このゾルゲル材料の検討が必要である。

本研究において、最も高い超撥水性を示したサンプルにおける表面エネルギーは、約 0.7 mN/m を示した。この数値は、透過性を有しない材料でも作製しにくいレベルである。ましてや、超撥水撥油性に加え、可視光透過性の性能を兼ね備えた材料は世界初だろう。また、今回の高い撥水撥油性を備えたことで、防汚性能が向上し、汚れのふき取りなどの作業は必要なくなる。すなわち、太陽光パネルなどの通常触れない表面への実装は十分可能だろう。またさらに耐摩耗性を向上させるためには、バインダーとして用いたゾルゲル材料の強度の検討が必要である。これについては、高温に耐える基材を用いて、ゾルゲルの硬化温度を高くすれば解決すると考えられるが、できるだけコストを下げた低い温度の工程が望まれる。

同じ透明材料を組み合わせて微細凹凸構造を形成したことで、透過率スペクトル測定結果において、可視光領域（350 nm～800 nm）の透過率、約 90 %を得た。基材の可視光透過率を保つために十分な透光性を得た。しかしながら、ナノ粒子を組み合わせたことによる、界面での光散乱が少なからず起こりえる。将来的に、光学レンズ表面などに実装するためには、波長依存性などについてさらに詳細に検討する必要がある。

一般に、形状の複雑なナノサイズの構造物の作製はかなり困難である。大小異なるサイズのナノ粒子の周囲に、異なる機能部位有する化学吸着単分子膜をそれぞれ成膜し、化学反応によって自己形成的に結合させることにより、ナノサイズの新規ラズベリー形状粒子の作製に成功したことは本研究の大きな成果である。また本研究で使用した、化学吸着単分子膜による結合する技術は、他の材料のナノ粒子にも応用が期待できる。さらに、化学吸着剤の選択次第で、異なる材質のナノ粒子の結合も可能だと考えられる。本研究における、化学吸着単分子膜を用いてナノ粒子同士を選択的に結合する方法は、今後のナノ粒子の応用研究において、大いに役立つだろう。

第 4 章では、化学吸着単分子膜を用いた新規排ガス触媒の研究について述べた。近年、自動車の普及に伴い、排気ガス量の増加の一途をたどっている。しかし、排気ガスは地球環境にも悪く、生体への影響もある。このことから、世界中で排気ガス量の規制が進んできた。しかしながら、一般的に自動車に用いられるセラミックハニカムに排ガス浄化触媒として担持される貴金属は、高価であること、焼結時に凝集し、触媒性能が低下することが問題となっていた。

そこで本研究では、使用する担持体を単位重量当たりの表面積が大きなガラスファイバーへと変更し、従来とは全く異なる排ガス用触媒の開発、検討を行った。まず、ガラスファ

イバーに触媒金属を固定するために、最表面にチオール基を持つ化学吸着単分子膜を成膜した。ガラスファイバーは評価が難しいため、事前にスライドガラスで評価を行うことにより、ガラス基材への化学吸着単分子膜の成膜を確認した。実際には、化学吸着単分子膜の成膜を終えたガラスファイバーを白金ナノ粒子分散液に浸漬させることで、チオレート結合による白金粒子の固定を行った。その後、化学吸着単分子膜が分解する温度まで加熱することで、ガラスファイバーと白金粒子を融着させた。FE-SEMにより、ガラスファイバーへの白金粒子の担持も確認できた。作製した新規排ガス触媒は、ガソリンを模したオクタンガスの燃焼実験により、触媒性能を発揮した。自動車に搭載され、現在利用されている市販の触媒と性能の比較検討を行った結果、リーン・ストイキ・リッチの各領域、各温度で異なるが、いずれも約 2~10 倍の触媒性能を示した。この結果より、本研究で作製した排ガス触媒は、従来品に比べ、より小型で十分に利用可能であることを実証した。しかしながら、現実環境では高温領域の検討が難しく行えていない。また、これまでの触媒と形状が異なりすぎて、企業への受託評価も叶わなかった。今後、高温領域の触媒性能や他の排ガス(NO_x や CO など)への効果の評価は必要不可欠であるが、自動車への搭載も夢ではないだろう。

世の中には、ナノテクノロジーにより技術が進歩している。化学吸着単分子膜とナノ粒子は、さまざまな分野で活躍が期待できる技術である。本研究では、その一例を実証できたに過ぎない。特に、ナノ粒子は様々な分野で利用されていることから、化学吸着単分子膜という成膜技術を用いることで、さらなる技術展開が見込まれる。今後、このような、化学吸着単分子膜とナノ粒子を組み合わせた機能材料は、無数に開発されることが予想でき、本研究結果は、重要な第一歩を踏み出したといえるだろう。

参考文献

- 1) N. Taniguchi On the Basic Concept of 'Nano-Technology. *Proc. Intl. Conf. Prod. London*, Part II
British Society of Precision Engineering (1974)
- 2) Eric Drexler *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*. MIT PhD
thesis. New York: Wiley. ISBN 0471575186 (1991)

謝辞

本博士論文の研究遂行にあたり、懇切丁寧にご指導賜りました須崎嘉文教授、小川一文名誉教授に感謝します。また、副査として終始丁寧にご指導いただきました田中康弘教授、並びに、舟橋正浩教授に心から深く感謝いたします。また、お世話になった香川大学大学院工学研究科材料創造工学専攻の先生方に感謝の意を申し上げます。

薬品、機器において多大な支援をしてくださった丸文ウエスト株式会社斎藤晃様、増田薬品株式会社樋口智則様に大変感謝しております。

第2章及び第4章の研究を行うにあたり、旧小川研究室の卒業生大竹忠様、犬間萌恵子様、堀野佑介様にもご指導いただきましたので、この場にて感謝の言葉を述べさせていただきます。

FE-SEM 観察を行うにあたり、香川大学総合生命科学実験センター実験実習機器部門中川 利孝様に大変ご協力いただきました。心から感謝申し上げます。

そして、私が須崎研究室に配属された2014年10月から2021年3月まで共に研究を行ってきた須崎研究室の先輩方、後輩達に感謝いたします。

本研究はここに書ききれなかった多くの方々のご協力、ご鞭撻により達成できたものであり、心より厚く御礼申し上げます。