



東北大学

平成20年6月30日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所

光触媒活性、親水性、吸水性に優れた高機能ルチル型二酸化チタン製造に成功

<概要>

国立大学法人東北大学（総長:井上明久）金属材料研究所（所長:中嶋一雄）の附属研究施設大阪センター新素材創製研究室（正橋直哉 教授、水越克彰 助教）と大津直史技術職員（現：北見工業大学 機器分析センター 講師）、および大阪府立大学金属系新素材研究センター（工学研究科 マテリアル工学分野 千星聡 助教）は、大阪府東大阪市の株式会社ティグ（小澤隆治代表取締役）との共同研究において、光触媒性能に加え、親水性ならびに吸水性に秀でたルチル型二酸化チタン材料の開発に成功しました。

この成果のうち光触媒性能は、携帯電話の筐体や眼鏡のフレーム、あるいは医療材料などで需要が急増するチタンやチタン合金に新たに抗菌性やセルフクリーニング効果を付与することが可能であり、さらに有害化学物質や細菌などを含有した空気や水の浄化などへの幅広い展開が期待できます。また高速吸水性・超親水性には、無機吸水材としての用途が見込まれます。

本研究の一部は、科学研究費補助金（基盤研究 A:17206070）、平成19年度大阪府金属系新素材研究開発支援事業補助金からの助成を受けて行われています。詳細は平成20年9月23日から25日に熊本大学にて開催される日本金属学会の秋季講演大会、ならびに平成20年9月23日から26日に名古屋大学にて開催される触媒学会の触媒討論会にて発表する予定です。

（この件に関する問い合わせ先）

国立大学法人 東北大学金属材料研究所附属研究施設大阪センター
〒599-8531 大阪府堺市中央区学園町1-2 大阪府立大学産学官連携機構
東北大学 金属材料研究所 附属研究施設大阪センター 新素材創製分野

教授 正橋 直哉

電話番号：072-254-5603 メール：masahasi@imr.tohoku.ac.jp

助教 水越 克彰

電話番号：072-254-6372 メール：mizukosi@imr.tohoku.ac.jp

【研究成果の背景と概要】

二酸化チタン (TiO_2) は、チタン (Ti) と酸素 (O) から構成される酸化物で、無害無毒であることから白色顔料やファンデーションなどの化粧品をはじめ、食品添加剤としても実用に供せられています。他方、この二酸化チタンは光を駆動力して環境浄化作用、超親水性、セルフクリーニング性能を発現するエコ材料として注目を集め、マーケットは拡大しています。環境浄化や美観の面で快適な生活空間を創る材料として、実用に成功した例も数多くあります。

二酸化チタンには、アナターズ、ルチルおよびブルッカイトの3種類の結晶構造があり、このうちアナターズが優れた光触媒活性を示すということが定説でした。しかし今回の共同研究において、チタンやチタン合金上に電気化学条件を制御した陽極酸化法により作製した二酸化チタンは、ルチル構造を形成するにもかかわらず、アナターズ構造よりも高い光触媒活性を示すことを確認しました。また紫外線未照射でも超親水性を発現し、高速で水滴を内部に浸透させるというこれまでにない性能を確認しました。この優れた親水性・吸水性は、吸湿浸透性の高いインクジェットプリンター用の用紙と同程度の性能を持つことが明らかとなりました。以上の際立った性能は、この材料の高い結晶性に加え、1ミクロン以下の微細なポア（孔）を多量に含有することが関与すると推察しています。

この成果は、有害化学物質や細菌等を含む工業用ならびに生活排水の浄化や、携帯電話や眼鏡等に広く使用されているチタンおよびチタン合金に抗菌性を付与する新たな光触媒材料（=光で表面汚れを除去）への展開が期待できます。現在、工業排水中の化学物質の分解除去の可能性を検討しています。

【研究成果の詳細】

1) 二酸化チタンの光触媒活性と超親水性

二酸化チタンは強い酸化力により、有害化学物質を酸化分解して最終的には二酸化炭素と水にすることから、脱臭、水処理、大気浄化、防汚、殺菌、抗菌などの、環境浄化を目的とした多くの分野で応用されています。また、二酸化チタン上に滴下した水滴は薄膜として拡がるという性質（超親水性）を示すことから、浴室の鏡や自動車のサイドミラーの曇り止めに使用されています。最近では表面を覆う水が蒸発時に熱を奪うために、大気温度を下げると共に、建造物表面に塗布することで光触媒による汚れ分解と分解物の雨による流れ落としから、清潔感を保てるという効果も明らかになっています（セルフクリーニング）。こうした特長を利用するには、機能に優れた二酸化チタンを創製することが重要ですが、水や大気の浄化に利用するには大量の二酸化チタン膜を低コストで製造する技術が必要です。

2) ルチル型二酸化チタンが高い光触媒活性を示すことを発見

チタンおよびチタン合金上に陽極酸化により二酸化チタンを作製する過程で、陽極酸化時の電解浴組成に高濃度硫酸水溶液を使用し、化成電圧と電流密度を高めて作製した酸化膜に、所定の熱処理を施すことで、不均一ひずみが小さいと同時に、結晶子のサイズが 15~30 nm の高い結晶性を有し、1 ミクロン以下のポアを含有する組織からなる、ルチル構造の二酸化チタンを作製できることがわかりました。従来、ルチル構造は光触媒活性がアナターズ構造よりも低いとされていましたが、メチレンブルー（MB）分解率測定から、ルチル構造で優れた性能を発現することを見出しました（図1）。ルチル構造の結晶性を高めた二酸化チタンではMB分解率が99%超という結果が得られ、従来の定説を覆すことがわかりました。

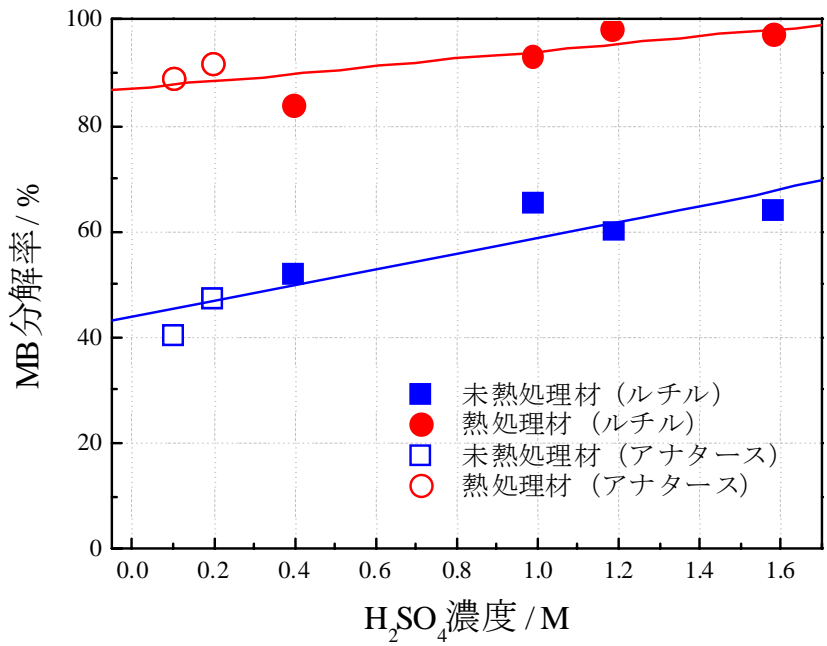


図 1 陽極酸化に用いる電解液の硫酸濃度を増加すると、0.4M を境にして二酸化チタンの構造はアナターズからルチルに変わる。こうして作製した二酸化チタンのメチレンブルー(MB)の分解率を縦軸に、電解液の硫酸濃度を横軸にプロットすると、硫酸濃度が高いルチル構造ほどMBの分解率が高いことが判る。また熱処理前の酸化膜(青線)よりも熱処理後の酸化膜(赤線)のほうが、MB分解率は高い。

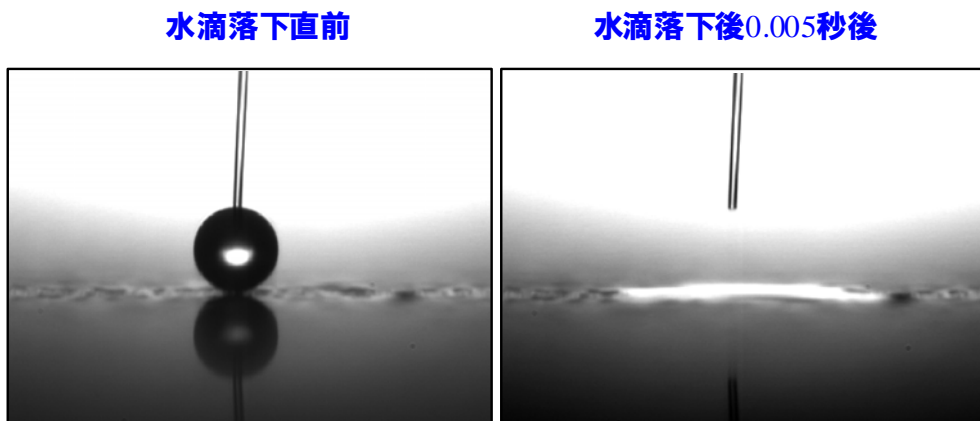


図 2 1.2M 硫酸水溶液中で化成電圧 210V、電流密度 50mA/cm²、陽極酸化時間 30 分で作製した陽極酸化膜に熱処理を施した膜に、室内灯のもとで 400 μ l の蒸留水を滴下し、高速 GCD にてその水滴の浸透過程を撮影。左が二酸化チタンに落下直前の水滴画像で、右が 0.005 秒後の水滴落下直後の画像。紫外線未照射にもかかわらず、表面張力の大きい 400 μ l もの水滴が、極めて短時間のうちに二酸化チタンに浸透するのが確認できる(株式会社協和界面科学により確認)。

3) インクジェットプリンター用の紙に匹敵する水滴の浸透性を発見

二酸化チタンは紫外線照射により水の接触角が 10 度以下に低減するという超親水性を示します。高濃度の硫酸水溶液中で高い化成電圧を印加して作製した陽極酸化膜は、ルチル構造の二酸化チタンとなり、熱処理を施すことで紫外線未照射でも超親水性を発現することを発見しました。さらに表面張力が大きい蒸留水の二酸化チタンへの浸透が、浸透性に優れたインクジェットプリンター用の用紙への浸透と同程度に短時間に進行することが明らかになりました (図 2)。X 線光電子分光分析により、本法で得られた二酸化チタンの最表面には、水酸基が多数存在することを確認しています。優れた親水性は、酸化膜とこれら水酸基の相互作用に起因すると考察しています。

4) 研究成果の重要性・発展性

陽極酸化法はチタンの着色技術として既に確立し、設備コストが低いことに加え、複雑形状や大型部材への対応も可能です。本共同研究では、安価で簡便な陽極酸化法を用いて、耐食性や強度に優れたチタンならびにチタン合金上に上述の二酸化チタン膜をコーティングし、環境浄化材料や生体適合材料への応用展開を目指しています。一例として有機化学物質を含有する工業用洗浄水などの浄化を可能とするために、表面積の大きな基板にこの二酸化チタンをコーティングすることを目指しています。また眼鏡や携帯電話など、私たちの身の回りにあるチタンやチタン合金の表面にコーティングすることで、抗菌特性を付与し清潔感を保ち、安全で安心な材料を製造することを目指しています。

なお、この共同研究は、大学シーズを広く社会に活用してもらうことを目的に、東北大学金属材料研究所と大阪府が連携した文部科学省連携融合事業の一環で行われたもので、産学官連携による成果であることを記載します。

【専門用語の解説】

- ① 光触媒：光照射によりそのもの自身は反応前後で変化しませんが、化学反応の速度を進める効果のある物質をいいます。二酸化チタンは代表的な光触媒で、紫外線を吸収し室温で有機物を完全に酸化することができます。
- ② 超親水性：水が非常に馴染みやすくなり、滴下すると水滴とならずに表面に拡がり、完全に一様な膜となる性質をいいます。二酸化チタンはこの性質から自動車のサイドミラーや浴室の鏡など曇り止めに実用されています。
- ③ 陽極酸化：試料を陽極にして主に強酸中で水の電気分解を用いて、試料に酸化膜を形成する方法をいいます。アルミニウムの耐食や装飾を目的としたアルマイトが有名です。
- ④ 結晶性：結晶中で原子が規則的に配列した構造規則性を称します。配列の乱れを格子欠陥と言い、格子欠陥密度が高いほど結晶性は低く、低いほど高くなります。また結晶性が高いと、不均一ひずみは小さくなります。
- ⑤ 結晶子：原子配列が全て同一方向の結晶とみなせる、最大の集まりを結晶子といい、一個の結晶粒は複数の結晶子から構成されます。