

表面機能材料の研究動向と将来展望

Recent Study and Development of Surface Functional Materials
 Key-words : Surface, Wettability, Crystal growth, Photocatalysis, Sensor

中島 章・垣花 真人・加藤 英樹・小林 亮・清水 陽一

Akira NAKAJIMA^{*1}, Masato KAKIHANA^{*2}, Hideki KATO^{*2}, Makoto KOBAYASHI^{*3} and Yoichi SHIMIZU^{*4}
 (*¹Tokyo Institute of Technology, *²Tohoku University, *³Nagoya University, *⁴Kyushu Institute of Technology)

1. はじめに

固体の表面は化学反応の場であり，固体自体と他の物質，光，熱，電荷等との直接的なインターフェイスである．バルク固体にはない表面の特異性は，基礎科学や応用科学でさまざまな視点から今なお興味を持たれている．表面の特異性とは，分子や原子の性質がバルク固体に比べ，より顕著に発現する特性ということであり，その興味深い点はそれらが組成や位置等一定の条件を満足すると，それがナノレベルのきわめて微小な特徴であるにもかかわらず，目に見える形でのマクロな性質として発現される点にある．

近年工業材料に求められる機能は材料自体から発現されるものだけでは限界があり，より高度な，あるいは複数の機能を併せ持つ材料への要求が高まっている．このような背景の中で固体の表面／界面に，より高度な，あるいは異なった機能を付与する表面機能の研究が活発になってきている．環境・エネルギー・資源等

に関する諸問題が年々深刻になりつつあり，経済活動の持続的成長が困難になり始めている昨今，各種の表面機能はバルク材料による技術的限界を打破するものとして多大な期待が寄せられている．

最近の計算科学の進歩により構造や組成が設定されればバルク固体が発現するであろう物理的・化学的性質は相当程度予測が可能な状況になりつつあるが，表面の状態はバルクと同じであることはなく，未だ計算による機能の設計や予測は困難である．このような背景の中で，基礎科学部会では2020年にかけて表面／界面の理解を重要項目としてロードマップに挙げており，今後それらをさらに設計や応用に繋げていく方向性を打ち出している（図1）本稿では無機材料分野のいくつかの表面機能に基づくトピックスについて，研究動向と今後の展望を述べる．

2. 固体表面の濡れ制御とその応用

超親水・超撥水材料の登場により，2000年代前半



部会活動

- 基礎科学討論会 部会特定課題セッション・特別講演・一般講演
- 基礎セミナー 特定テーマを選定して
- 部会合同セミナー

図1 基礎科学部会のロードマップ

に大きく進展した機能濡れ表面に関する研究は、高速度カメラの低価格化と高性能化、PC性能の向上と相まって2000年代後半からその主たる対象が静的挙動から動的挙動へと移行した。単なる転落だけでなく蒸発・氷結・凝縮・合一・油水分離等の諸現象や、電場・磁場・光・熱等の外場による水滴の制御も盛んに研究された。

2010年代に入ると、さらに応用化学や材料、物理等の分野だけでなく、バイオや電子工学分野からの研究も数多く見られようになり、ここ数年の流れを見ると、基礎研究で得られた知見を既存の各種の工学技術と組み合わせる新たな機能発現に繋げていく方向性が強まっている。撥水性多孔質固体と低表面エネルギーオイルを組み合わせたSlipsと呼ばれる固体/液体ハイブリッド撥水材料¹⁾はその代表例であり、従前の超撥水が達成できなかった、屋外での長期耐久性を実現した画期的な材料である。この物質は液体に形を与えるものであり、近年はイオン液体を用いて通常の固体表面では実現が困難な特徴的な濡れ性能が実現できることが報告されている²⁾。超撥水表面での水滴が合一する際に余剰の表面エネルギーがもたらす自発跳躍現象³⁾も2010年以降に急激に研究が加速し、接触帯電した水滴の自発跳躍により発電に利用する研究が行われている⁴⁾。

一方、水は農業においても工業においても必要不可欠な資源であり、年々進む人口増加の中で、水の必要量は今後ますます増加していくことが予想されている。このような状況の中で、水を集める技術に注目が集まるのは極めて自然なことであり、近年さまざまな材料やそれを用いた水の捕集技術(水ハーベスタ)が開発されている。中でも撥水表面を親水表面と組み合わせる手法は多くの研究⁵⁾が行われており、近年非常に活発になっている。

我が国の中長期的なエネルギー政策の指針となる「エネルギー基本計画」は2014年4月に閣議決定され、製造業では工場廃熱等の未利用熱エネルギーの有効活用が求められている。しかしながら、現状での廃熱利用は既存技術で利用しやすい400℃以上の高温廃熱が中心であり、300℃以下の低温廃熱は量的に多いもののエントロピーが増大しているため、回収・再利用が従前の技術では困難である。)2010年代に入り、この温度領域で発現するライデンフロスト現象⁶⁾(液体が沸点よりも高温の固体表面に接触した際に、液体が揮発することで蒸気膜が形成され浮遊する現象。その結果、液体の急激な蒸発が抑制される効果)を取り扱う研究報告が見られるようになり、近年その数が急増している。それらの中で、高温を有する固体表面に鋸

の歯のような連続的な構造を付与することで液滴から生成された蒸気が推進力となり、液滴を水平移動させることができることが示され、新たなエネルギーデバイスとして注目されている⁷⁾。

酸化物表面に耐久性と再現性に優れた撥水性を付与する技術は、輸送機械や屋外設置部材の分野で従来から渴望されていたが、これまで実現していなかった。Azimiらは希土類酸化物セラミックスが撥水性を示すことを報告し⁸⁾、それ以来、酸化物表面を有機物の修飾なしに撥水化する試みも近年活発になってきている。最近はこの撥液性が高温でも維持されるとの報告があり、今後の展開が期待される。

これまでの濡れ性の研究は、主に固体表面の構造や組成と静的・動的濡れ性の対応付けを取り扱ってきた。これらの知見を水ハーベスタやエネルギー回収に展開するには、転落、移動、衝突、凝結、合一、蒸発等の動的な過程でのエネルギー収支、粘性散逸エネルギー等を考察するとともに、ナノスケールでの物質科学との対応付けが必要になる。今後固体材料の静的・動的濡れ性の設計指針を体系化するためには、これまで以上に界面(表面)化学、材料科学、流体力学が融合していくことが望まれる。

3. 結晶成長における表面制御

結晶は、系全体の自由エネルギーを小さくするように成長することから、表面エネルギーの小さい低次数の結晶面を露出しやすく、そのような形態は、平衡形として知られている。逆に平衡形ではない形態、すなわち、“成長形”を有する結晶は高い表面エネルギーを有しており、その性能は興味深い。実際に表面エネルギーが高い面の露出割合が多い酸化チタン(TiO₂)が特異な触媒活性を示すことが報告されており⁹⁾、“成長形”を有する結晶が、高機能のみならず、新機能を発揮することが期待できる。そのため、“成長形”結晶合成に関する研究が、現在においても盛んに実施されている。

一方で、成長のその場観察が難しいため、その機構については未だ不明な点が多い。しかし近年では、計測技術、計算機の発達により、直接観察による形態制御機構の解明およびそれをサポートする新理論の提案が多数なされるようになった。その結果、原子レベルでの結晶成長と形態制御が議論されるようになり、バルクでの形態制御とは異なる現象が確認、報告されている。計測ではとくに、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた直接観察において目覚ましい進歩がみられる。例えば、カルサイトの水中での溶解をAFMで直接観察することで、カルサイトのステップ端が溶解時に、

Ca(OH)₂のモノレイヤーを形成していることが明らかにされている¹⁰⁾。ほかにも、AFMを用いたvan der Waals力評価により、形態制御を論じる上で最も重要な機構の一つである“oriented attachment”機構において、結晶が方位を揃える妥当性の数値的な証明に成功している¹¹⁾。計算科学を用いたアプローチとしては、分子動力学シミュレーションを用いることで、溶媒分子と結晶成長制御剤の立体配置の予測とその安定化エネルギーが議論され、形態制御機構が定性的に説明されるようになった¹²⁾。また、マテリアルズインフォマティクスを用いることで、界面における原子配列およびエネルギー計算も現実的なタイムスケールで実施できるようになってきている¹³⁾。

結晶成長における形態・表面制御技術は、シリコンや窒化ガリウムといったいわゆる半導体の分野では“テラメイド”に近づきつつある。一方、単純酸化物、複合酸化物・非酸化物セラミックス結晶の成長に関しては同様のまだまだ遅れをとっている。今後、形態制御による高機能セラミックス粒子の合成のために、単純酸化物、複合酸化物・非酸化物セラミックス結晶においてこれらの分野の更なる発展が望まれる。

4. 水分解光触媒

光エネルギー変換・貯蔵は持続可能社会に必要な技術であり、太陽光で水を分解する人工光合成が盛んに研究されている。人工光合成技術の1つである光触媒は日本発祥の技術で日本がリードしてきた分野である。1990年代頃までは光触媒による高効率な水分解の実現に懐疑的な意見が多かったが、紫外光下では50%超の高量子収率が実現されており、今では可視光下での水分解も当たり前のように報告されるようになってきた。

最近、水分解を阻害する酸素還元および水生成を抑制するためのアモルファス層コーティングが報告され、従来技術では水分解できなかった光触媒での水分解が実現した¹⁴⁾。また、光触媒反応特性を実質的に左右する電子トラップの可視化技術も発展している¹⁵⁾。今後、従来から研究されてきた反応サイトとしての助触媒やバンドエンジニアリングに加えて新しい概念での修飾・改良がますます重要になる。

Zスキーム型光触媒は、2種類の光触媒で水の還元と酸化を分担するシステムである。単一型に比べて反応系が複雑になるが、単独では水分解できない光触媒を利用して水分解が実現できるというメリットを有しており、さまざまな組み合わせのZスキーム系による可視光下での水分解が報告されている。現状で光触媒による1.1%の太陽光エネルギー変換効率を達成し

ているのもZスキーム型の光触媒シートである¹⁶⁾。太陽光エネルギー変換効率向上に向けて、より長波長に応答する光触媒材料および高活性化技術の開発が望まれる。

また、実用化に向けて低コストかつ大面積化が可能な反応装置開発も進められている。最近、実験室レベルの反応効率を維持した光触媒粒子のシート化と1m²のベンチスケール反応装置による太陽光下での反応が報告された¹⁷⁾。このベンチスケール反応装置は10%の太陽光エネルギー変換効率での反応にも使用可能であることが確認されている。このように、実用化に向けた外堀の技術も着実に発展しており、今後、本丸となる高効率な光触媒構築の発展が望まれる。

5. 化学センサ

ここでは、セラミックスが関わる化学センサについて解説する。化学センサのなかでも、ガスセンサは、1964年に、半導体型ガスセンサの清山による発見を経て、田口らによってSnO₂ベースのセンサが実用化され、すでに60年以上も経過したがその基本原理を用いたセンサは現在も利用されている。1960年代の当初は、水素、メタン、プロパンガス等可燃性ガスセンサが主流であり、そのほとんどが防災のために利用され、現在に至る。

その後、第1、2次オイルショック後あたりから、省エネルギー化が注目され、自動車内燃機関を効率良く燃焼させるために空燃比(A/F: A=air, F=fuel)制御センサの開発が盛んになり、フォード社等によるバルク制御型の酸素センサ、トヨタ自動車等による安定化ジルコニア(酸化物イオン導電体)を用いた酸素センサが開発された。1980年代前半には実用化され自動車用のキャブレター制御器EFI(EGI)として現在も利用されている。空燃比(A/F)の理論値は、14.6で、このときガソリンは完全燃焼するが、若干空気過剰(リーン領域)で燃焼させることにより燃費を飛躍的に向上できることがわかっており、リーンバーン燃焼型と言われる燃焼方式が主流となった。ただし、リーン領域では、空気過剰での燃焼になるためNO_xが発生しやすくなり、3元触媒の作動域を正確にコントロールするため、現在は、自動車のレギュレーター後と触媒の後ろに酸素センサを2台設置している。

1990年代以降の技術動向を図2に示す。このころから環境問題に関心が進み、地球温暖化や環境汚染物質としての二酸化炭素、窒素酸化物、硫酸酸化物、揮発性有機化合物(VOC)等の研究開発がかなり活発になった。特に、これらでは固体電解質型センサの研究が多く、1984年に提案されたオキソ酸塩系補助電

極（層）と固体電解質を組み合わせたセンサの改良が進み、2, 3 元系の補助層と固体電解質を組み合わせることにより、飛躍的なセンサ特性の向上が得られている。ただし、オキソ酸塩系は、高湿度下での化学的安定性に欠けるため、実用化には至っていない。その後、オキソ酸塩を酸化物電極に置き換える NO_x センサが初めて提案された。これは、種々の酸化物/固体電解質型の混成電位型センサという大きなカテゴリーを構築することとなり、各種センサへ発展展開している。また、環境に関しては、環境イオンセンサの研究も 1990 年代に注目を集めることとなり、電気化学式をはじめ、いくつかのセンサが報告されるようになった。

その後、2000 年代では、新しいブレークスルーはほとんどなかったが、センサデバイスの小型化や材料の進化、信号処理技術の進歩により、従来型センサの実用化が進んだ。例えば、従来、湿度センサで発明されていたヒートクリーニングを、半導体型センサに取り込み、短時間のパルスヒートサイクルで省電力化に成功している。

2010 年代に入ると、微量のアセトンが呼気中に含まれる糖尿病の疑いがあること、NO_x があると肺がんの疑いがあること等が明らかになり、これらをバイオマーカーガスとした疾患のスクリーニングテスト用のセンサ・センサシステムの研究へと新しいカテゴリーが誕生した。ガスセンサのバイオ領域への応用という大きな転換である。これらヘルスケア用ガスセンサは、呼気中分析であるため高湿度への対策、対象ガスが全て ppb オーダーかそれ以下と、これまでの 1000 倍以上の高感度と、高選択性が求められる。かなりハードルが高いため、現在はまだ研究の初期と言えるが、すでにいくつかのガスについてはプロトタイプの試作段階にある。

一方、最近では、ICT, IoT という流れの中で、化学センサはこれらのインターフェースとしての注目を浴びることとなった。例えば、ドローン等の無人探査機に化学センサを搭載して環境測定、あるいは、スマートフォンに化学センサを接続して健康測定等の応

用が期待されている。なお、これらへの応用のためには、センサが、まず小型であること、常温作動型であること、バッテリー駆動可能な超省電力系のポータブル型であることが必須の要件であり、現在、各種ガスセンサの常温作動型、省電力型への研究開発シフトが見られるようになっている。

文 献

- 1) T.-S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal and J. Aizenberg, *Nature*, **477**, 443-447 (2011).
- 2) Y. Galvan, K. R. Philips, M. Haumann, P. Wasserscheid, R. Zarraga and N. Vogel, *Langmuir*, **34**, 6894-6902 (2018).
- 3) C. Dorrer and J. Rühle, *Adv. Mater.*, **20**, 159-163 (2008).
- 4) N. Miljkovic, D. J. Preston, R. Enright and E. N. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 013111-1-5 (2014).
- 5) G. Godeau, J. P. Laugier, F. Orange, R.-p. Godeau, F. Guittard and T. Darmanin, *Appl. Surf. Sci.*, **411**, 294-302 (2017).
- 6) J. G. Leidenfrost, *Int. J. Heat Mass Trans.*, **9**, 1153-1166 (1966).
- 7) G. Dupeux, P. Bourrienne, Q. Magdelaine, C. Clanet and D. Quere, *Sci. Rep.*, **4**, 5280, 1-4 (2014).
- 8) G. Azimi, R. Dhiman, H.-M. Kwon, A. T. Paxson and K. K. Varanasi, *Nature Mater.*, **12**, 315-320 (2013).
- 9) Z. Xiong, Z. Lei, Y. Li, L. Dong, Y. Zhao and J. Zhang, *J. Photochem. Photobiol., C*, **36**, 24-47 (2018).
- 10) K. Miyata, J. Tracey, K. Miyazawa, V. Haapasilta, P. Spijker, Y. Kawagoe, A. S. Foster, K. Tsukamoto and T. Fukuma, *Nano Lett.*, **17**, 4083-4089 (2017).
- 11) X. Zhang, Y. He, M. L. Sushko, J. Liu, L. Luo, J. J. De Yoreo, S. X. Mao, C. Wang and K. M. Rosso, *Science*, **356**, 434-437 (2017).
- 12) H. Nada, M. Kobayashi and M. Kakihana, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 1502-1514 (2016).
- 13) S. Kiyohara, H. Oda, T. Miyata and T. Mizoguchi, *Science Adv.*, **2**, e1600746-1-7 (2016).
- 14) C. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, T. Matsumoto, N. Shibata, Y. Ikuhara and K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 2955-2959 (2015).
- 15) A. Nitta, M. Takashima, N. Murakami, M. Takase and B. Ohtani, *Electrochim. Acta.*, **264**, 83-90 (2018).
- 16) Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia et al., *Nat. Mater.*, **15**, 611-615 (2016).
- 17) Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang et al., *Joule*, **1**, 509-520 (2018).

筆者紹介

中島 章 (なかじま あきら)
 東京工業大学 物質理工学院 教授。
 [連絡先] 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学物質理工学院
 E-mail : nakajima.a.aa@m.titech.ac.jp

垣花 真人 (かきはな まさと)
 東北大学 多元物質科学研究所 教授。

加藤 英樹 (かとう ひでき)
 東北大学 多元物質科学研究所 准教授。

小林 亮 (こばやし まこと)
 名古屋大学 未来材料・システム研究所 准教授。

清水 陽一 (しみず よういち)
 九州工業大学 工学部応用化学科 教授。

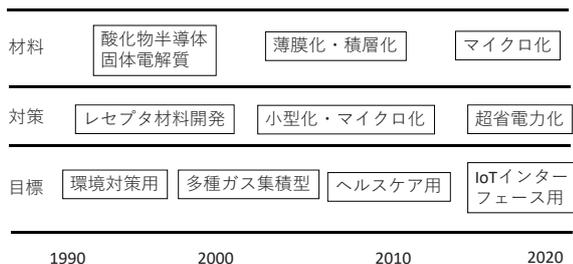


図2 化学センサ（ガスセンサ）のロードマップ