

光触媒評価における接触角測定法についての研究

齋藤歳夫, 青木大輔, 濱田健吾, 落合剛
(川崎技術支援部光機能評価グループ)

1. はじめに

1967年に本多・藤嶋効果が発見されて以来、酸化チタンの光触媒は日本発の先進技術として大きく発展してきた。その超親水性と酸化分解力によるセルフクリーニング機能を活用した材料・部材は広く産業に応用され環境浄化等のビジネスとして世界に普及し発展しつつある。またその過程でJISやISO国際標準が制定されて適正な評価方法が確立されてきた。しかしながら光触媒機能評価を日々実施する中でいくつかの課題があると考えられる。ひとつはオレイン酸を再現良くディップ塗布（以下、ディップ塗布法）してもサンプル表面の形状により異なる初期接触角が観察され、更に初期接触角を大きくするため手塗り（以下、手塗り法）で行うとディップ法と異なる分解速度を示す。国際標準による評価が市場における商品の優劣に影響するため、その差異のメカニズムを明らかにする必要がある。

具体的な内容としてオレイン酸の塗布方法が手塗り法とディップ塗布法と二つの塗布方法が並立し、それぞれ違う分解速度を示すこと、また試料表面の微細な形状で十分な初期接触角が得られないことが問題点である。これらを検討するため、手塗り塗布に対するディップ塗布のオレイン酸の付量を実測し、更に光触媒によってオレイン酸が分解していく様子を精密な重量測定で追跡し、併せて接触角の変化を測定した。また初期接触角の差異について基材であるガラスの比表面積を計測してオレイン酸を塗布した接触角と比較することで基材表面による差異について検討した。

2. 実験と結果

2.1 実験方法

使用装置として接触角測定は協和界面科学の接触角計DMs-401、精密重量は島津製作所の分析天秤のオートゼロ機能を停止して、ドリフト量を修正しながらAUX220Dで測定、ディップ装置は写真のSDI製DT-0001-N1を使用。

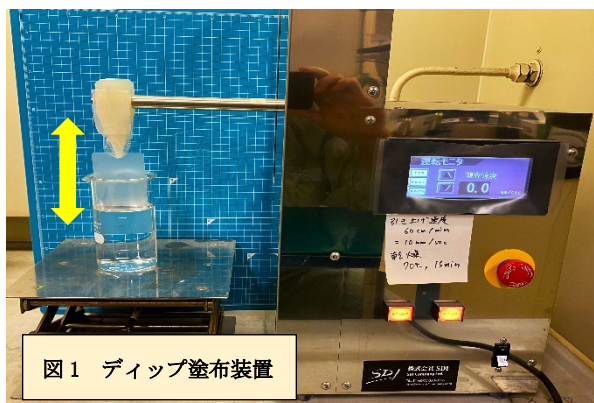


図1 ディップ塗布装置

光触媒は日本曹達のビストレイターを用いた。ガラス基材はパイレックスおよび東新理興の平滑面、スリ面を使用した。ディップ塗布による付き量測定は繰り返し法（写真の両矢印）による重量測定を実施、開放系による蒸発を補正した。表面積測定では酢酸エチルで表面を脱脂処理後、水接触角を計測して比較した。

2.2 実験結果

ISO27448において水接触角試料のオレイン酸塗布は“手塗り”による方法と“ディップ”による方法が並立している。その後のUV照射時に照度をそれぞれ2mW/cm²、1mW/cm²とし光触媒による分解を行うが、“手塗り”と“デ

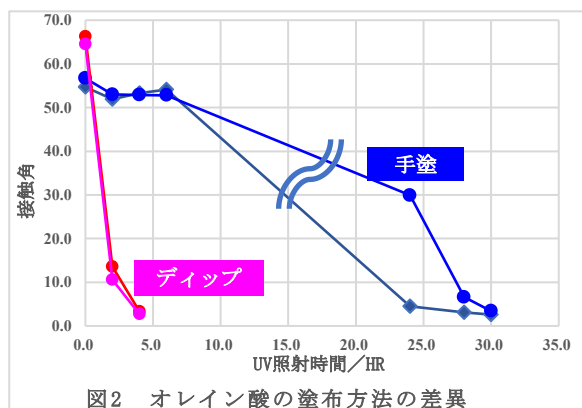


図2 オレイン酸の塗布方法の差異

ィップ”では結果である到達時間に差異がある。(図2) 次に同じディップ塗布を選択したにも関わらず表面状態“平滑なガラス面”と“スリガラス面”で初期接触角

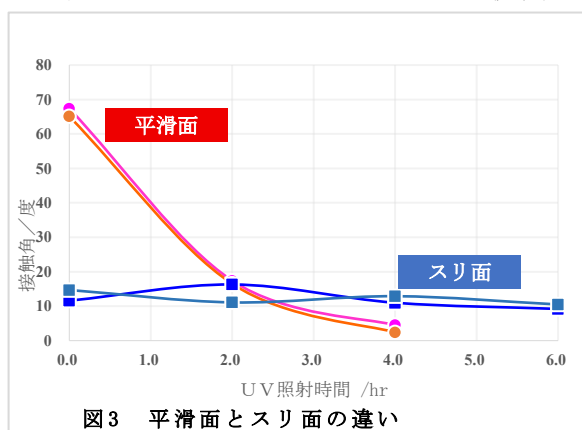


図3 平滑面とスリ面の違い

が大きく異なる。(図3)

以上を明らかにすべく、最初にディップ塗布のオレイン酸の付き量を比較することから始める。手塗りはオレイン酸付き量が2mg/100cm²という明確な規定があるが、ディップ塗布ではどの程度オレイン酸が付いているのか分からない。ディップ塗布の膜厚は次式で示される。¹⁾²⁾

$$h=C(\mu\text{g})^{1/2} \quad (1)$$

C は係数, h は液体の膜厚, μ は液体の粘度, u は流れる速度, ρ は液体の密度, g は重力加速度である. C を 1 とし て ISO 記載の手順でディップ塗布を行うと 1.0 mg/100 cm^2 の計算結果が得られた. 手塗に対して約 1/2 の付き量である. しかし経験的には更に付き量が少ないとの感触がある. 従って, ディップ塗布による付着持ち出し液量を繰り返し測定する方法で実験確認を行った. ISO 記載の通り 0.5% のオレイン酸を含むヘプタン溶液を準備し, 手早く複数回のオレイン酸溶液のディップ塗布を実施.

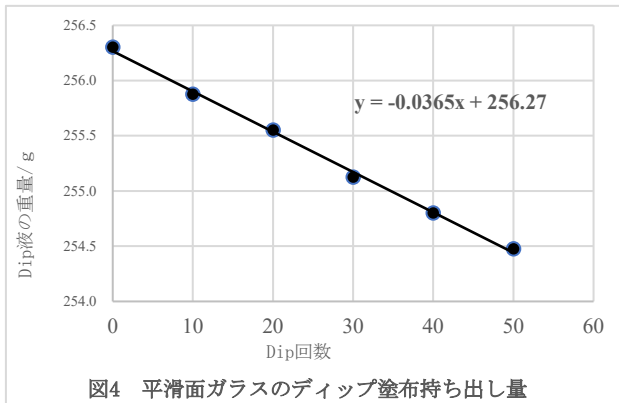


図4 平滑面ガラスのディップ塗布持ち出し量

10 回毎に重量を測定して持ち出し量を測定した. (図 4) 実験の結果, 表面が平滑なガラスであればディップ塗布 1 回毎にオレイン酸ヘプタン溶液を 0.0365 g 持ち出す. 実験に使った試験片は両面で 85 cm^2 に塗布されているので, これで体積を除すれば膜厚 6.3 μm が得られる. また 0.0365 g 液に 0.5% のオレイン酸が溶解しているので平滑面のオレイン酸付き量としては 0.215 mg/100 cm^2 となる. 以上から手塗りに対しディップ塗布は約 1/10 の付き量となる. こちらのほうが実験結果に合致していると考え.

次に光触媒によるオレイン酸の分解速度について検討を行った. オレイン酸を手塗した試料を作製して, UV 照射しながら重量を測定する方法を採用した. 実験では 45 cm^2 ガラスを使用したため, 0.9 mg が 2 mg/100 cm^2 に相当する. 光触媒として日本曹達のビストレイターを使用すると UV 照射下 (2mW) では約 0.026~0.03mg/hr の速度で分解する. (図 5)

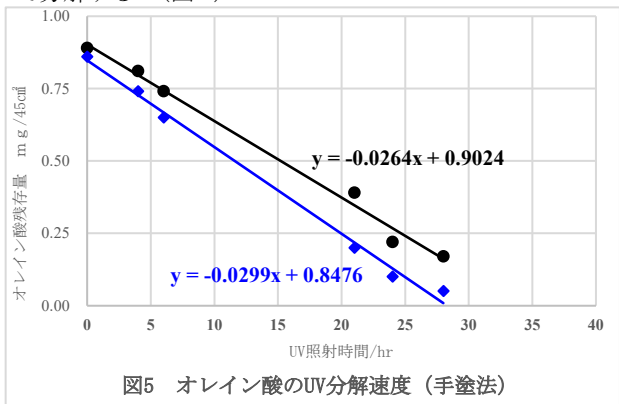


図5 オレイン酸のUV分解速度 (手塗法)

従ってこの実験系ではオレイン酸 2 mg/100 cm^2 は約 30~40 時間で分解することになる. 次にオレイン酸の残存量と水接触角の関係を調べたものが図 6 である.

ビストレイター光触媒によるオレイン酸の分解反応は進

行するものの暫くは接触角の変化は殆んど起きない.

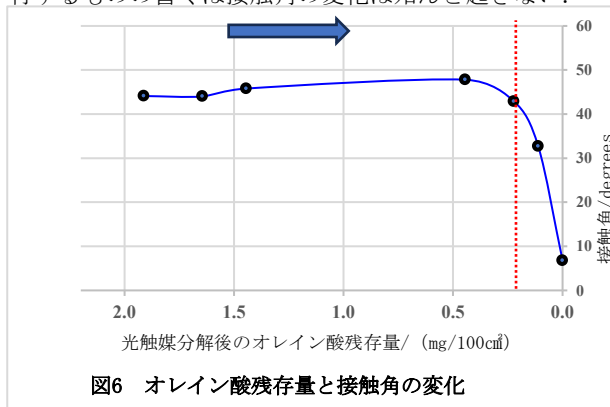


図6 オレイン酸残存量と接触角の変化

オレイン酸の残存量が 0.2 mg/ cm^2 (残存量として 10% 程度でディップ塗布量と略同じ) より少なくなると急速に接触角が低くなっていく. ここで手塗り法とディップ法の違いを思い起こせば, 正にオレイン酸の塗布付き量の違いが接触角挙動の違いに他ならないと考える.

また接触角が低下する理由は表面のオレイン酸分子が減少して代わりにビストレイター加工面が露出することによると考える. しかし最初はビストレイター加工面が露出せずオレイン酸連続塗布膜が残っていて, ある厚み限界を過ぎると徐々に露出していくことを示唆している. 手塗の場合, オレイン酸分子層は分子断面積 (48 Å^2)³⁾ から数十層の厚さを有し, ビストレイター加工面側から光触媒による分解が始まる. 分子層が薄くなると接触角の低下が観測される. 炭素数 18 個のオレイン酸の末端が反応すれば直接炭酸ガスと水になるが, 炭素数が 3 個以下の低級アルコールや, 短鎖脂肪酸であればかなりの蒸気圧を示すので光触媒表面から離脱していく. そして閾値を超えると徐々に光触媒塗布面が現れて水接触角が低下する.

複合面の接触角の取り扱い Cassie の方法⁴⁾がありこれは素材がよく混ざり合っているのが前提条件で構成する材料の表面比率から接触角が計算できる. ここではオレイン酸とビストレイターである.

複合面の表面比率をビストレイター表面 : オレイン酸表面 = $f_1 : f_2$ とし, 比率が満たす条件として $f_1 + f_2 = 1$

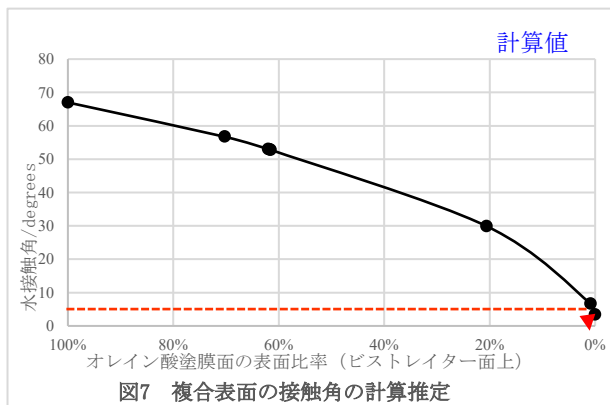


図7 複合表面の接触角の計算推定

であれば以下のように表せる.

$$\cos\theta_{\text{複合面}} = f_1 \cdot \cos\theta_1 + f_2 \cdot \cos\theta_2 \quad (2)$$

ここで実測データとしてビストレイター表面の接触角

を3°，オレイン酸表面の接触角を67°として複合面の接触角が10°低下するにはオレイン酸の表面比率が70%程度，半分の30°になるのは20%程度で，5°以下になるのはオレイン酸表面が1%以下と推定できる．計算結果を図7に示す．

次に平滑面とスリ面の接触角の違いについて検討を進める．数々のガラスやタイルにオレイン酸ヘプタン液をディップ塗布して接触角を測定すると同じ処理を実行したにもかかわらず下地により異なる接触角を示す．オレイン酸の表面張力は33dyne/cmなのでオレイン酸層の上に水滴を乗せると濡れ広がらずに丸くなる．即ち大きな接触角を示すことが期待される．しかし平滑な表面では高い角度が観察されるが，スリ面などではある程度濡れ広がってしまう．この現象について発生する機構を検討し違いを明らかにする．仮説として以下が考えられる．

(A)スリ面にディップ塗布するとオレイン酸の付量が少ないのではないかと．
 (B)スリ面の凸凹により実際の表面積が増え固体表面と固液界面の表面エネルギー(表面張力)が増加するため接触角が低くなる．(A)項については前節と同様にディップ液の持ち出し量から測定でき0.35 mg/回であることが分かった．これは平滑面の持ち出し量より多く，付き量が少ないために接触角が小さいという仮説は否定される．次に(B)実際の表面積増加に対応した表面エネルギー変化について検討を進める．ところで平滑で清浄なガラス面に対する接触角は何度を示すのか経験的に最も大きな角度は69°である．この値はオレイン酸の表面張力と水の表面張力とどの様な関係があるのか．固体表面のぬれはYoungの式で表現される．

$$\gamma_{OL} = \gamma_{H_2O} \cos \theta + \gamma_{H_2O/OL} \quad (1)$$

θ を求めるには水とオレイン酸界面の界面張力を知る必要がある．ここでは2つの相を接触させた時に減少する自由エネルギーについてGirifalco-Goodの取り扱いを適用⁵⁾する．一様な平滑面ではGirifalco-Goodの分子間表面引力の理論からガラス上のオレイン酸膜と水の界面張力 $\gamma_{H_2O/OL}$ は以下の(3)式で表せる．⁵⁾⁶⁾

$$\gamma_{H_2O/OL} = \gamma_{H_2O} + \gamma_{OL} - 2\Phi (\gamma_{H_2O} \times \gamma_{OL})^{1/2} \quad (3)$$

ここで $\gamma_{H_2O} = 72.5 \text{ mN/m}$ ， $\gamma_{OL} = 33.3 \text{ mN/m}$ ， $\Phi = 1.0$ (カルボン酸 ≈ 1.0)⁶⁾を代入すれば水/オレイン酸の界面張力として7.6mN/mが求められる．

これをYoungの式を用いて接触角を求めると $\cos \theta$ は0.354で θ としては69°となりガラス平滑面にオレイン酸をディップ塗布した実験結果と略一致する．

上記を踏まえて改めてガラスの表面積を考えてみる．表面積の測定方法としては①Langmuirの吸着等温式を利用した方法，②画像による方法，③清浄な表面に対して水滴を落として接触角を測定する方法などがある．ここは③を用いてWenzel理論⁷⁾⁸⁾に基づいて表面積を測定した．まずはYoungの式を変形して(4)とする． θ_0 はガラス上の水の接触角， γ_s ， γ_{sl} ， γ_l はそれぞれ固体(ガラス)，固液界面(ガラス水の界面)，液体(水)の表面張力である．

$$\cos \theta_0 = (\gamma_s - \gamma_{sl}) / \gamma_l \quad (4)$$

表面張力(mN/m)は単位表面積あたりの過剰な表面エネルギー(mJ/m²)と同じで微細表面凹凸構造のため表面積がR倍大きくなったとすれば固体の表面エネルギー(γ_s)と固液界面の界面張力(γ_{sl})をR倍する必要がある．従ってYoungの式を面積補正して下記のWenzelの式を得る．

$$\cos \theta_R = (R\gamma_s - R\gamma_{sl}) / \gamma_l = R \cos \theta_0 \quad (5)$$

$\cos \theta_0$ は基準となる面の接触角， $\cos \theta_R$ は粗面の接触角，Rは比表面積である．即ち最も平滑な面の接触角の余弦($\cos \theta_0$)を基準にとり各ガラス表面の接触角を測定して余弦($\cos \theta_R$)との比を求めれば比表面積($R = \cos \theta_R / \cos \theta_0$)が分かる．測定にあたりガラス表面を脱脂のため酢酸エチルで表面を拭き取ってから水の接触角を測定した．(オレイン酸は塗布していない事に注意)

次のグラフは最も高い接触角を示すガラス表面(最も平滑)を基準として比表面積を測定したものである．

表1 水接触角によるガラス表面積測定

ガラス	表面	接触角					Ave.	σ	COS θ	面積比
		46.2	49.0	50.6	48.2	46.9				
東新理興	平滑面	46.2	49.0	50.6	48.2	46.9	48.2	1.7	0.67	1.45
東新理興	スリ面	13.9	16.0	11.2	11.6	17.7	14.1	2.8	0.97	2.11
PYREX	平滑面	62.3	61.5	62.8	64.1	62.6	62.7	0.9	0.46	1.00

最も平滑な表面(最も大きな接触角を示す)はパイレックスでこれを基準とすると東新理興のスリ面は2.11倍の比表面積を有する．

この得られた比表面積(R)を用いて検討を進める．仮説(B)はスリ面の凸凹により実際の表面積が増え，固体表面と固液界面の表面エネルギー(=表面張力)が増加するため接触角が低くなるという仮説であった．従って最も平滑と推定されるパイレックスガラスにオレイン酸をディップ塗布して接触角を測定し，それを面積補正して各種ガラスの推定値と実際に各種ガラスにオレイン酸をディップ塗布して接触角を実測した値を対比させてみる．その結果が図8である．

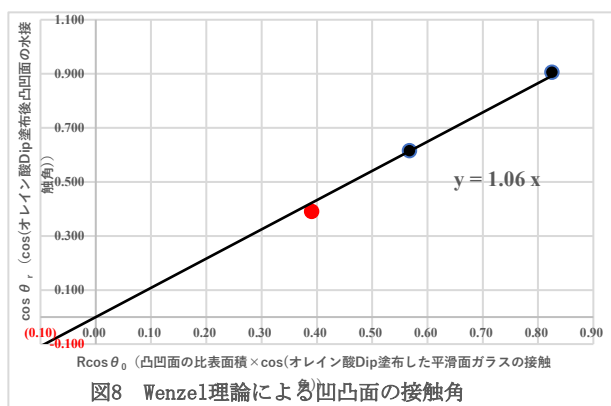
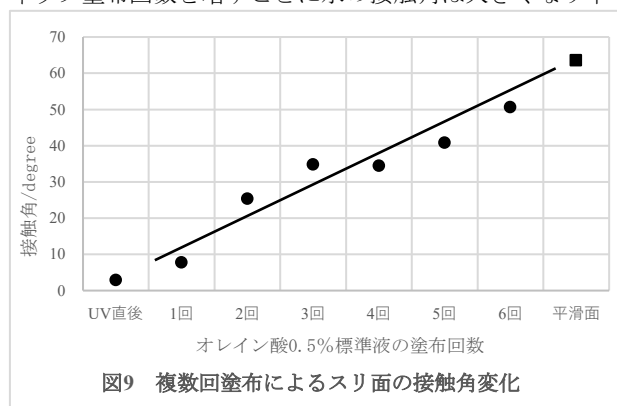


図8 Wenzel理論による凹凸面の接触角

$R \cos \theta_0$ を横軸に取りオレイン酸を塗布した各種ガラスの接触角を実測した値を縦軸に取ってデータをプロットすると原点を通る勾配が ≈ 1 の直線が得られた．この意味するところは実際にオレイン酸をディップ塗布したガラスの接触角の余弦は，最も平滑なガラス面にディップ塗布したガラスの接触角の余弦を面積補正した値に一致する．言い換えればオレイン酸をディップ塗布したガラス

表面が示す接触角は元々の基材であるガラスの凸凹の影響を受けているだけである。従って仮説(B)が粗面による接触角低下の説明として正しいと考える。

この結果から表面が粗いスリ面サンプルのような試料はディップ塗布で初期接触角が 20° 以下と低くなる。通常行われているISOのディップ塗布操作法では評価が難しいため、手塗り法のように一気に約10倍のオレイン酸付量まで増やし凹凸の表面を埋めることになる。その結果、優秀な光触媒で加工されていてもオレイン酸分解速度はかなり遅くなり、光触媒の効果が低く評価される。これでは市場に混乱を引き起こすことが懸念される。従って何らかの対応策を考える必要がある。要は表面の粗さを何らかの形で修正できればよいので、複数回ディップ塗布のような手段も考えられる。図9はオレイン酸0.5%液を重ね塗りした場合の水接触角の変化である。ディップ塗布回数を増すごとに水の接触角は大きくなり平



滑面の接触角に近づくことが分かる。

この接触角からオレイン酸に被覆された複数回ディップ塗布による固体表面張力変化を求める。まずはYoungの式とGrifalco-Goodの式から出発する。

前述のように水とオレイン酸の系においては $\phi \approx 1$ であるので2乗の乗法公式を使い、更に界面張力 γ_{sl} を消去すると次式が得られる。

$$\gamma_s = ((\sqrt{\gamma_s}) - (\sqrt{\gamma_1}))^2 + \gamma_1 \cos\theta \quad (6)$$

更に γ_s について解き、両辺を2乗すれば次式となる。

$$\gamma_s = \gamma_1 (1 + \cos\theta)^2 / 4 \quad (7)$$

以上より、オレイン酸をディップ塗布した固体の表面張力は液体の表面張力と固液界面の接触角から計算することが可能となる。

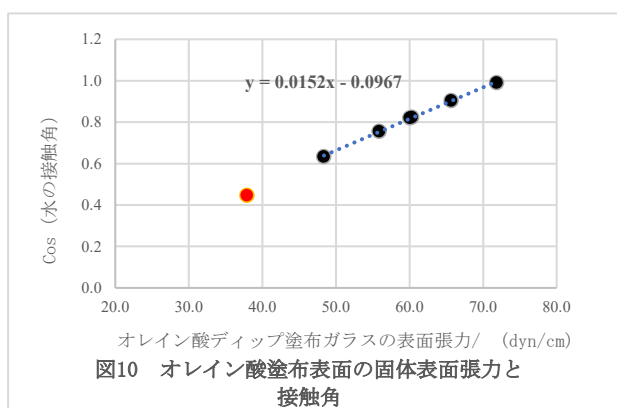


図10は複数回ディップ塗布したスリ面の固体表面張力の変化とその時の水接触角変化を示したものである。複数回塗布により水接触角が大きくなり粗面ガラスの固体表面張力は小さくなる。従って複数回ディップ塗布方法は、表面積が大きく測定不能なサンプルに対し、オレイン酸付量を上手に制御する方法と考える。

3. 考察と今後の展開

以上より、手塗り法とディップ塗布法の水接触角評価における差異はオレイン酸の塗布付き量の違いといえる。実際の持ち出し量実験を実施すると平滑面のガラスに対してディップ塗布法は手塗り法の1/9~1/10のオレイン酸付き量しかない。その付き量差は光触媒による分解速度差を引き起こす。また接触角の実測値は約1/10程度までの分解では接触角は変化せず、0.2 mg/100 cm²の残存量を過ぎてから接触角が急速に低下する。これはオレイン酸の分子断面積から塗布時のオレイン酸層は何十層にも積み重なり、ある閾値を過ぎると急速に接触角が低下するためと理解できる。次にオレイン酸塗布後の平滑面では高い水接触角が観察されるが、スリ面などでは濡れ広がってしまう現象は表面積の問題と考えられる。その表面積の問題を補って評価する方法として複数回塗布が有効である。複数回塗布方法は、表面積が大きな測定不能なサンプルに対し、オレイン酸付量を上手に制御する方法である。以上よりISOにおいてオレイン酸塗布において2方法の併存は国際標準がビジネスと直結しているため大きな問題である。手塗りはディップ塗布に対して約10倍のオレイン酸を分解する必要がある。到達照射時間表示に対して説明が必要と考える。関連する部署、関係者への働きかけを進めたい。

また残された課題として追加測定する実験は(1)オレイン酸複数回ディップ塗布によるオレイン酸付量の増加重量計測が必要。更に理論的な考察を深めるため、(2)水接触角に加えてヨウ化メチレン接触角を測定して各種の分子間力を分離した検討を行うべきと考える。

【参考文献】

1. 藤嶋昭他 光触媒実験法 北野書店 44 (2021)
2. 亀井三郎 化学機械の理論と計算 産業図書 36(1975)
3. 萩野圭三他 油化学 Vol.39, 398(1990)
4. A. B. D. Cassie, *Disc. Faraday Soc.*, **3**, 11 (1948).
5. L.A.Girifalco and J.Good,*J.Phys.Chem.*,**61**.904 (1957)
6. 井本稔 表面張力理解のために 高分子刊行会 79(1993)
7. 渡辺信淳他 表面および界面 共立出版 124(1973)
8. R. N. Wenzel, *J.Phys.*, *Colloid Chem.* **53**, 1466 (1949).