複合薄膜光触媒材料の応用に関する研究(第 2 報)

宮城友昭*・高橋芳朗*・園田正樹*・真有康孝*・水江宏**・秋本恭喜***
*金属担当・**機械担当・***企画連携担当

Research of the application of the composite photocatalytic thin films (2nd Report)

*Tomoaki MIYAGI・*Yoshiro TAKAHASHI・*Masaki SONODA・*Yasutaka MAARI・
Hiroshi MIZUE・*Yasuki AKIMOTO
*Metallurgy Section
**Machinery Section
***Planning and Coordination Section

要　旨

当センターで作製した複合薄膜光触媒材料(TiO_2/WOx/WOx-SiO_2の３層膜)の更なる機能向上と実製品への応用を目指すため，本研究に取り組んだ．本年度は，成膜時の基板温度と光触媒活性の関係およびアンモニア分解試験について調べた．また，本研究で得た結果や知見を基にして，県内企業との受託研究に取り組んだ．

1.　はじめに

光触媒材料は，防汚・防曇をはじめ様々な機能を有しており，従来からの建築材料だけでなく，自動車や食品，医療機器部品などにも利用されている．また，抗菌・抗ウイルス性を持つことから，近年世界的に流行しているコロナウイルスへの感染防止技術の１つとして注目されている．その一方で技術的課題も残されており，可視光下での触媒作用の効率向上や基材表面への密着性の向上など，まだまだ改良の余地は多い [1]．我々はこれまで，スパッタリング法により TiO_2 薄膜をベースに可視光応答型光触媒として期待されている WOx 薄膜と，親水性の向上を目的とした SiO_2 薄膜を組み合わせた薄膜光触媒材料の作製・評価を行ってきた．その結果，Fig.1 に示す TiO_2 薄膜と WOx 薄膜と WOx-SiO_2混合薄膜で構成される複合薄膜光触媒材料を開発して，TiO_2 薄膜の場合と比べて３倍以上光触媒活性が向上していること，可視光下でも機能すること，そして高い親水性を示すことを確認した [2)-4)]．

本研究はその続きとして，光触媒としての機能の更なる向上や製品への応用を目指す．昨年度は，複合薄膜光触媒材料の WOx-SiO_2混合薄膜の WOx と SiO_2の混合比が 3:1 の時に光触媒活性が最大になることや，成膜時の基板温度が低いとメチレンブルー分解試験時に剥離が見られたことを報告した [5]．本年度は，その基板温度と光触媒活性の関係およびアンモニア分解試験について調べたので，以下に報告する．

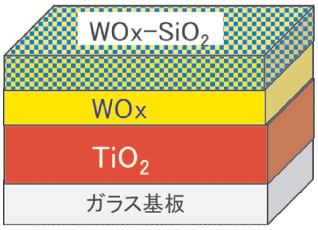

Fig.１　複合薄膜光触媒材料の構造図

2.　実験方法

2.1　基板

複合薄膜光触媒材料を作製する基板として，SUS304 および A5052(寸法: φ2inch×t1mm)を用いた．まず，ダイヤモンド研磨紙で#240 まで研磨したものを用意した．そして，成膜前にブロワーで表面の付着物を除去した．

2.2　スパッタリング装置

TiO_2/WOx/WOx-SiO_2 の 3 層膜をアルバック社製ヘリコンスパッタ MUE-201C-HC3 を使用して作製した．この装置の写真を Fig.2 に示す．MUE-201C-HC3 は，成膜チャンバーに RF カソードが３台あり，試料ホルダーはそれらの上方にセットする．また，チャンバー外部よりアルゴンガスや酸素ガスを導入できるようになっている．ガス流量はマスフローメータで調整する．

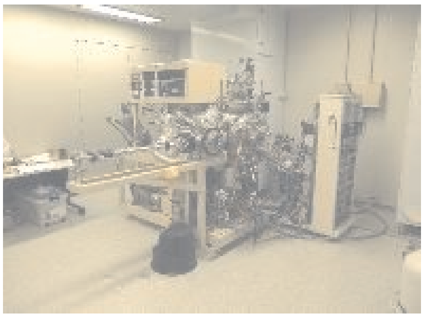

Fig.2　MUE-201C-HC3 の写真

2.3　成膜条件

スパッタリング装置で成膜する時の各パラメータを Table 1 に示す.

Table 1　成膜条件

	TiO_2 薄膜	WOx 薄膜	WOx-SiO_2 混合薄膜
チャンバー圧力	0.1 Pa	0.1 Pa	0.1 Pa
スパッタガス	Ar	Ar, O_2	Ar, O_2
ターゲット-試料間の距離	150 nm	150 mm	150 mm
RF 電力	50W	100 W	WOx:50 W SiO_2:100 W
基板温度	300℃	室温 ,100℃ ,200℃ ,300℃	室温 ,100℃ ,200℃ ,300℃

2.4　分光光度計による光学特性評価

分光光度計(島津製作所 SolidSpec-3700)を使用して, 作製した複合薄膜光触媒材料の光学特性(透過率および反射率)を測定した. 測定した波長の範囲は, 200～800nm である.

2.5　メチレンブルー溶液による光触媒活性の評価

複合薄膜光触媒材料の光触媒活性を評価するために, 25μmol/L に希釈した 15mL のメチレンブルー溶液を用意した. この中に試料を浸し, 紫外線もしくは可視光を照射して, 3 および 6 時間経過後のメチレンブルー溶液を採取した. そして分光光度計により吸光度を測定し, 初期のメチレンブルー溶液の濃度と吸光度の比から各経過時間後のメチレンブルー溶液の濃度を算出して濃度 - 時間プロットを作成した. プロットの傾きは, 単位時間当たりに減少するメチレンブルー溶液の濃度を示しており, この絶対値が大きいほど光触媒活性は高いことを意味する. 本研究では, この傾きの値の絶対値を反応速度 k : μmol/L/h とし, 光触媒活性の大きさを示す数値として以降の図中に表記する.

2.6　アンモニア分解試験による光触媒活性の評価

複合薄膜光触媒材料の光触媒活性を評価するもう１つの方法として, アンモニア分解試験を行った. 実験に使用したアンモニア水は, 原液を蒸留水で 1%に希釈することで作製した. 200×200mm のビニール袋の中に試料とアンモニア水 1mL を入れて封止し, アンモニア水を蒸発させて袋全体に充満させた. その後, 袋外部から紫外線を照射し, 3 および 6 時間経過後に検知管を挿入して, アンモニアの濃度を測定した.

3.　実験結果および考察

3.1　WOx 薄膜および WOx-SiO_2 混合薄膜の基板温度と光触媒活性の関係

昨年度の研究結果より, 最表層の WOx-SiO_2 混合薄膜の WOx と SiO_2 の混合比が 3:1 の時に光触媒活性が最大になることを見出した. しかし, 基板温度を室温にして中間層の WOx 薄膜および最表層の WOx-SiO_2 混合薄膜を成膜した時, メチレンブルー分解試験後の試料表面を観察したところ, ピット状の剥離が見られた [4]. その一方で, 基板温度を 300℃にした時は剥離が見られなかったが, 光触媒活性の低下が見られた. そこで, これら WOx 薄膜および WOx-SiO_2 混合薄膜を成膜した時の基板温度をより細かく調整して, 基板温度と光触媒活性の関係性について段階的に調べた.

Fig.3 に, SUS304 基板の温度を変化させて WOx 薄膜および WOx-SiO_2 混合薄膜を成膜した TiO_2/WOx/WOx-SiO_2 の 3 層膜のメチレンブルー溶液による光触媒活性の評価(紫外線光源)の結果を示す. 薄膜の構成は, TiO_2 薄膜の膜厚が 200nm, WOx が 100nm, WOx-SiO_2 混合薄膜が 20nm である. WOx と SiO_2 のスパッタ電力の比率は 50W, 100W とした. この結果より, 基板温度が低い時ほど光触媒活性が高く, WOx 単層膜の光触媒活性と同様の傾向を示すことが分かった.

Fig.4 に, SUS304 基板の温度を変化させて WOx 薄膜および WOx-SiO_2 混合薄膜を成膜した TiO_2/WOx/WOx-SiO_2 の 3 層膜の光触媒活性の評価(LED 光源)の結果を示す. この結果より, 紫外線光源の時と同様に, 基板温度が低い時ほど光触媒活性が高いことが分かった.

また, Table 2 に SUS304 基板の温度を変化させて WOx 薄膜および WOx-SiO_2 混合薄膜を成膜した TiO_2/WOx/WOx-SiO_2 の 3 層膜の水との濡れ性を示す. ブランクとは, 何も成膜していない SUS304 基板である. この結果より, メチレンブルー溶液による光触媒活性の評価と同

様に，基板温度が低い時ほど親水性は向上することが分かった．

一昨年度の研究報告[4]の中で，WOx-SiO_2混合薄膜はアモルファスのWOxとSiO_2の微粒子が交互に3次元的に混在するナノポーラス構造になっており，SiO_2の親水性によってメチレンブルー溶液が混合薄膜の内部に浸透して，混合薄膜の表面だけでなく内部でも光触媒反応が起こるという考察を述べた．SiO_2の親水性は，表面のシラノール基(Si-OH)に水分子が引き寄せられることに由来する．しかし，基板温度が高いと成膜している時に安定なシロキサン結合(Si-O-Si)が形成されてしまうため，シラノール基の数が減少し，水の濡れ性が低下する．それ故に，混合薄膜中にメチレンブルー溶液が浸透しにくくなり，結果的に光触媒活性が低下したと考えられる[6]．

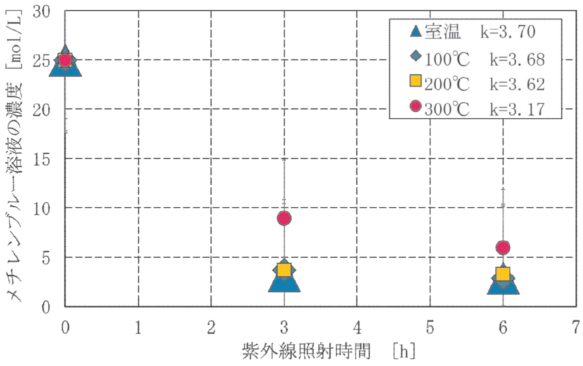

Fig.3　SUS304基板の温度を変化させてWOx薄膜およびWOx-SiO_2混合薄膜を成膜したTiO_2/WOx/WOx-SiO_2の3層膜の光触媒活性評価(紫外線光源)

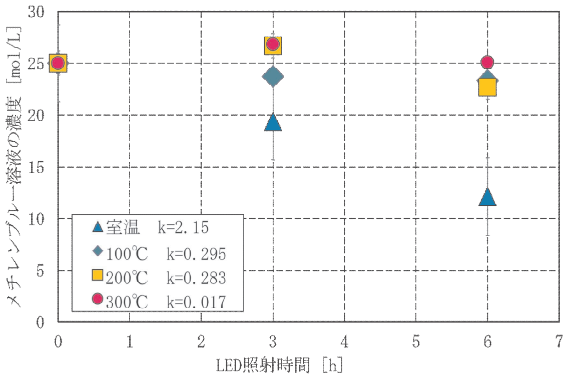

Fig.4　SUS304基板の温度を変化させてWOx薄膜およびWOx-SiO_2混合薄膜を成膜したTiO_2/WOx/WOx-SiO_2の3層膜の光触媒活性評価(LED光源)

Table 2　SUS304基板の温度を変化させてWOx薄膜およびWOx-SiO_2混合薄膜を成膜したTiO_2/WOx/WOx-SiO_2の3層膜の水との濡れ性

基板温度	水の接触角(deg)
ブランク	70
室温	10未満
100℃	45
200℃	50
300℃	60

3.2　アンモニア分解試験による光触媒活性の評価

Fig.5に，SUS304基板の温度を変化させてWOx薄膜およびWOx-SiO_2混合薄膜を成膜したTiO_2/WOx/WOx-SiO_2の3層膜の光触媒活性の評価(紫外線光源)の結果を示す．ブランクとは，何も試料を入れていない状態で紫外線の照射のみを行ったものである．この結果より，基板温度が高い時ほどアンモニア分解性能が高く，メチレンブルー分解試験の結果と全く逆の傾向を示すことが分かった．

また，Fig.6に，SUS304基板の温度を変化させてWOx薄膜およびWOx-SiO_2混合薄膜を成膜したTiO_2/WOx/WOx-SiO_2の3層膜のアンモニア分解試験を8回行った後の表面の走査電子顕微鏡観察結果を示す．この結果より，基板温度が室温の時のみ，表面に太さ3μm程度の直方体状の副生成物が形成されていることが分かった．基板温度が100℃および200℃の時に表面に1μm以下の微細な副生成物が一様に付着しているが，これは室温の時に現れた直方体状の副生成物の前駆体ではないかと考えられる．しかし，基板温度が300℃の時に副生成物は見られなかった．また，基板温度が室温および100℃の時に薄膜の剥離と見られる部分が観察されたが，200℃および300℃の時に剥離は見られなかった．

次に，Fig.7に，SUS304基板上に室温でWOx薄膜およびWOx-SiO_2混合薄膜を成膜したTiO_2/WOx/WOx-SiO_2の3層膜の表面に形成された直方体状の副生成物のEDSによるマッピング元素分析結果を示す．この結果より，副生成物はN，OおよびWで構成されていることが分かった．これは，WOx-SiO_2混合薄膜のWOxとアンモニアから固相反応によって生成したパラタングステン酸アンモニウム($(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]xH_2O$)であると考えられる[7]．この副生成物が表面を部分的に覆うことで，基板温度が低い時の光触媒活性が低下しているのではないかと考えられる．

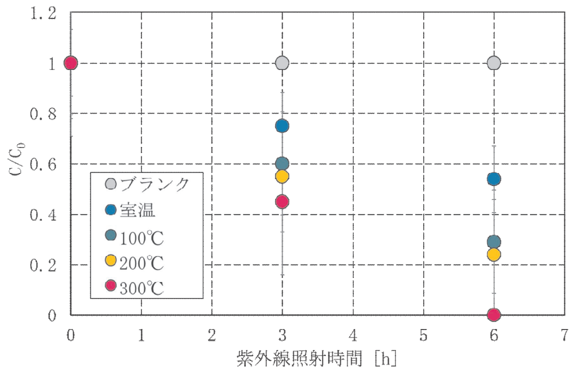

Fig.5　SUS304 基板の温度を変化させて WOx 薄膜および WOx-SiO_2混合薄膜を成膜したTiO_2/WOx/WOx-SiO_2の3層膜の光触媒活性評価(紫外線光源)

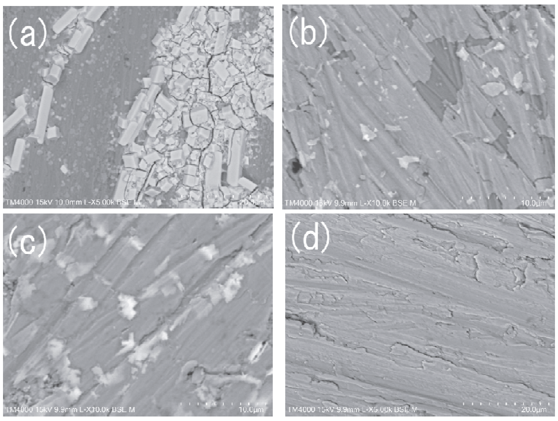

Fig.6　SUS304 基板の温度を変化させて WOx 薄膜および WOx-SiO_2 混合薄膜を成膜した TiO_2/WOx/WOx-SiO_2 の 3 層膜のアンモニア分解試験を 8 回行った後の表面の走査電子顕微鏡観察(基板温度：(a)室温，(b)100℃，(c)200℃，(d)300℃)

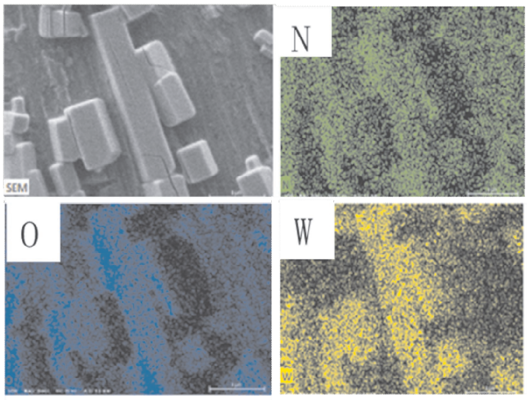

Fig.7　SUS304 基板上に室温で WOx 薄膜および WOx-SiO_2 混合薄膜を成膜した TiO_2/WOx/WOx-SiO_2 の 3 層膜の表面に形成された直方体状の副生成物の EDS によるマッピング元素分析

4.　まとめ

当センターで作製した複合薄膜光触媒材料(TiO_2/WOx/WOx-SiO_2の3層膜)の更なる機能向上と実製品への応用を目指すため，本研究に取り組んだ．本年度は，成膜時の基板温度と光触媒活性の関係およびアンモニア分解試験について調べた．

(1)　WOx 薄膜および WOx-SiO_2混合薄膜の基板温度と光触媒活性の関係

・紫外線光源および LED 光源のいずれの光源でも，WOx 薄膜および WOx-SiO_2混合薄膜を作製した時の基板温度が低い時ほど，光触媒活性は向上することが分かった．

・親水性も，基板温度が低い時ほど向上することが分かった．

(2)　アンモニア分解試験による光触媒活性の評価

・メチンブルー分解試験とは逆に，WOx 薄膜および WOx-SiO_2混合薄膜を作製した時の基板温度が高い時ほど，アンモニア分解性能が高いことが分かった．

・基板温度が室温の時のみ，直方体状の副生成物が形成されていることが分かった．基板温度が 100℃および 200℃の時には，表面に 1μm 以下の微細な副生成物が一様に付着していることが分かった．EDS による元素分析の結果，タングステン酸アンモニウムではないかという結論に至った．

・基板温度が室温および 100℃の時，薄膜の剥離と見られる部分が観察された．基板温度が 300℃の時は，副生成物も剥離も一切見られなかった．

参考文献

1)橋本和仁，藤嶋昭：図解 光触媒のすべて，オーム社，p75-77

2)宮城友昭，高橋芳朗，園田正樹，秋本恭喜：機能性表面処理技術および評価に関する研究，平成 29 年度大分県産業科学技術センター研究報告，p22-26

3)宮城友昭，高橋芳朗，園田正樹，秋本恭喜：機能性表面処理技術および評価に関する研究，平成 30 年度大分県産業科学技術センター研究報告，p7-11

4)宮城友昭，高橋芳朗，園田正樹，秋本恭喜：機能性表面処理技術および評価に関する研究，令和元年度大分県産業科学技術センター研究報告，p1-6

5)宮城友昭，水江宏，園田正樹，真有康孝，高橋芳朗，秋本恭喜：複合薄膜光触媒材料の応用に関する研究，令和 2 年度大分県産業科学技術センター研究報告，p1-6

6) 東保男，田島義巳，大島信男，末廣建介：球状シリカの合成とその熱的挙動,窯業協会詩(1986),94(6),p561
7) David Hunyadi, Imre Szilagyi, Attila Toth, Eszter Drotar, Tamas Lgrics and Gyorgy Pokol:Investigation the solid-gas phase reaction between WO_3 powder, NH_3 and H_2O vapor to prepare ammonium paratungstate, Inorganica Chimica Acta(2016),444,p30