

# 複合薄膜光触媒材料の応用に関する研究

宮城友昭\*・水江宏\*・園田正樹\*・真有康孝\*・高橋芳朗\*\*・秋本恭喜\*\*

\*金属担当\*\*企画連携担当

## Research of the application of the composite photocatalytic thin films

\*Tomoaki MIYAGI・\*Hiroshi MIZUE・\*Masaki SONODA・\*Yasutaka MAARI・

\*\*Yoshiro TAKAHASI・\*\*Yasuki AKIMOTO

\*Metallurgical Engineering Section

\*\*Electronics and Information Engineering Section

### 要 旨

当センターで作製した複合薄膜光触媒材料( $\text{TiO}_2$ と $\text{WO}_x$ と $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜の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、複合薄膜光触媒材料の $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜の $\text{WO}_x$ と $\text{SiO}_2$ の混合比の調整による光触媒活性の最適化、基板への密着性の評価、および基板材料の違いによる光触媒活性への影響について調べた。

### 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<sup>1)</sup>。我々はこれまで、スパッタリング法により $\text{TiO}_2$ 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 $\text{WO}_x$ 薄膜と、親水性の向上を目的とした $\text{SiO}_2$ 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 $\text{TiO}_2$ 薄膜と $\text{WO}_x$ 薄膜と $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜で構成される複合薄膜光触媒材料を開発して、 $\text{TiO}_2$ 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<sup>2)-4)</sup>。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。本年度は、複合薄膜光触媒材料の $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜の $\text{WO}_x$ と $\text{SiO}_2$ の混合比の調整による光触媒活性の最適化、基板への密着性の評価、および基板材料の違いによる光触媒活性への影響について調べたので、以下に報告する。

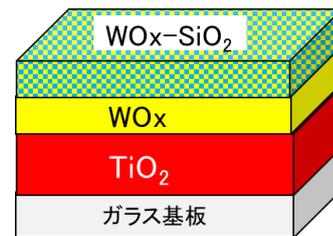


Fig.1 複合薄膜光触媒材料の構造図

### 2. 実験方法

#### 2.1 基板

薄膜を作製する基板として、ホウケイ酸ガラス 7059, SUS304, A5052(アルミ)およびアクリル(寸法:  $\phi$  2inch  $\times$  t1mm)を用いた。SUS304 基板および A5052 基板について、ダイヤモンド研磨紙で#240 と#600 まで研磨したものを用意した。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

スパッタリング装置として、アルバック社製ヘリコンスパッタ MUE-201C-HC3 を使用した。装置全体の写真を Fig.2 に示す。成膜室には RF カソードが 3 個あり、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。

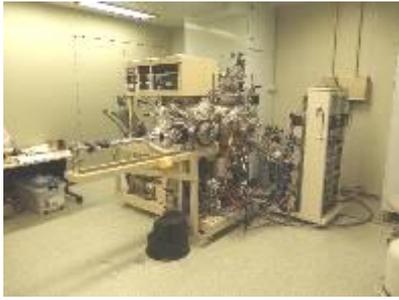


Fig.2 スパッタリング装置

### 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 <sub>2</sub> 薄膜	WO <sub>x</sub> 薄膜	WO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>	Ar, O <sub>2</sub>
ターゲッ ト-試料 間の距離	150 nm	150 mm	150 mm
RF 電力	50W	100 W	WO <sub>x</sub> : 10, 20, 33, 50, 100 W SiO <sub>2</sub> : 100 W
基板温度	300℃	室温	室温

### 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、作製した薄膜の光学特性(透過率および反射率)を測定した。また、この装置には膜厚計測ソフトウェアが付属しており、これにより膜厚測定も行った。干渉波形の山と谷の波長より、試料の屈折率および入射角を既知の値として代入し、膜厚を計算するものである。

### 2.5 メチレンブルー溶液による光触媒活性の評価

スパッタリング法によって作製した薄膜の光触媒活性を評価するために、25 μmol/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 密着性の評価

複合薄膜光触媒薄膜の基板への密着性を JIS-K5600 付着性試験(テープ剥離試験)で評価した。成膜した試料表面に 1×1mm のマス目を 100 個刻み、その上からニチバンセロテープを貼り付けて剥がした後、剥離や膨れなどのあったマス目を数えて剥離率[%]を計算した。さらに、複合薄膜光触媒材料の密着性をより詳しく観察するために、メチレンブルー溶液による光触媒活性の評価前後の試料表面観察と元素分析を走査型電子顕微鏡(日立 TM4000plus)で行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 WO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 混合薄膜の WO<sub>x</sub> と SiO<sub>2</sub> の混合比の調整による光触媒活性の最適化

昨年度の研究結果より、複合薄膜の最表面に WO<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> のターゲットを同時にスパッタして WO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 混合薄膜を作製すると、光触媒活性と親水性が大きく向上することが分かった<sup>4)</sup>。そこで、WO<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> の各ターゲットの RF 電力を調整することで混合薄膜を構成する WO<sub>x</sub> と SiO<sub>2</sub> の混合比を変化させて、最適な条件があるかどうか調べた。SiO<sub>2</sub> のターゲット電力を 100[W] に固定して、WO<sub>3</sub> のターゲット電力を Table 1 に記載したように、10, 20, 33, 50, 100[W] と変化させた。それぞれのスパッタ電力時の成膜速度から、WO<sub>x</sub> : SiO<sub>2</sub> の比率が 1:10, 1:3, 1:1, 3:1, 10:1 となるように設定した。

Fig. 3 に、ガラス基板上に作製した WO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 混合薄膜の混合比を変化させた時の TiO<sub>2</sub> と WO<sub>x</sub> と WO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 混合薄膜の 3 層膜の光触媒活性評価(紫外線光源)の結果を示す。薄膜の構成は、TiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚が 200nm, WO<sub>x</sub> が 100nm, WO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 混合薄膜が 20nm である。これより、WO<sub>x</sub>:SiO<sub>2</sub> が 3:1 の時に最も高い光触媒活性を示した。また、Fig. 4 に、ガラス基板上に作製した WO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 混合薄膜の混合比を変化させた時の TiO<sub>2</sub> と WO<sub>x</sub> と WO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 混合薄膜の 3 層膜の光触媒活性評価(LED 光源)の結果を示す。これより、紫外線光源の時と同様に WO<sub>x</sub>:SiO<sub>2</sub> が 3:1 の時に最も高い光触媒活性を示した。

また、Table 2 にガラス基板上に作製した WO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 混合薄膜の混合比を変化させた時の水の濡れ性を示す。これより、SiO<sub>2</sub> の比率に比例して親水性が向上することが分かった。昨年度の研究報告<sup>4)</sup>の中で、WO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 混合薄膜はアモルファスの WO<sub>x</sub> と SiO<sub>2</sub> 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、 $\text{SiO}_2$ 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推察した。ここから考えると、 $\text{SiO}_2$ の比率が高くなることで浸透しやすくなるが、一方で混合薄膜中の $\text{WO}_x$ の表面積が相対的に減少することで、光触媒活性が低下する。すなわち、今回実施した中で、両者の均衡が取れた条件が、 $\text{WO}_x:\text{SiO}_2=3:1$ であると考えられる。

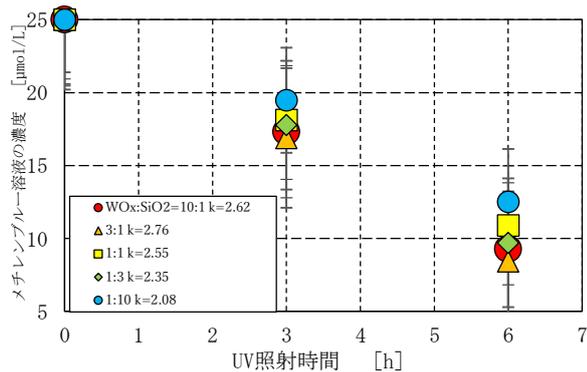


Fig. 3 ガラス基板上に作製した $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜の混合比を変化させた時の $\text{TiO}_2$ と $\text{WO}_x$ と $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜の3層膜の光触媒活性評価(紫外線光源)

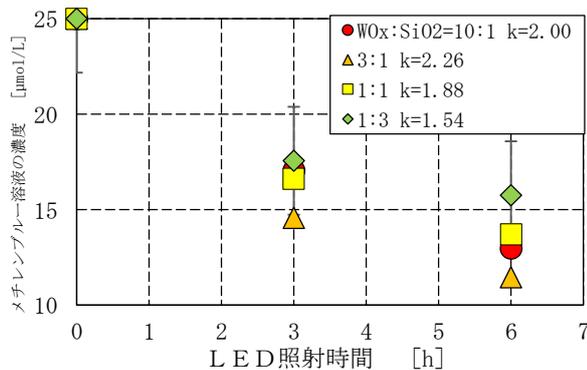


Fig. 4 ガラス基板上に作製した $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜の混合比を変化させた時の $\text{TiO}_2$ と $\text{WO}_x$ と $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜の3層膜光触媒活性評価(LED光源)

Table 2 ガラス基板上に作製した $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜の混合比を変化させた時の水の濡れ性

$\text{WO}_x:\text{SiO}_2$	水の接触角(deg)
10:1	35
3:1	30
1:1	25
1:3	15
1:10	<10

### 3.2 複合薄膜光触媒材料の密着性の評価

Table 2に、ガラス、SUS304、A5052、およびアクリル基板上に作製した $\text{TiO}_2$ と $\text{WO}_x$ と $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜の3層膜の剥離率を示す。それぞれの膜厚は、 $\text{TiO}_2$ 薄膜の膜厚が200nm、 $\text{WO}_x$ が100nm、 $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜が20nmである。 $\text{TiO}_2$ 薄膜作製時の基板温度について、アクリル板のみ室温で、他は300℃に調節した。これより、いずれの基板においても $\text{TiO}_2$ と $\text{WO}_x$ と $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜の3層膜の剥離率は0[%]であり、剥がれや膨れは一切見られなかった。それ故に、テープ剥離試験の方法では十分な密着性が確認できた。

Fig. 5に、メチレンブルー溶液による光触媒活性の評価前後のSUS304基板上に作製した $\text{TiO}_2$ と $\text{WO}_x$ と $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜の3層膜表面の走査型電子顕微鏡観察像を示す。これより、評価後の薄膜表面に評価前には見られなかった直径200~400nmの穴が一様に形成されていることが分かった。Fig. 6に、EDSによる穴の部分と正常な部分の元素分析結果を示す。これより、穴の部分は正常な部分に比べてWのピークが減少していることが分かった。Tiのピークの変化はほぼ見られないため、 $\text{WO}_x$ 薄膜もしくは $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜の一部が剥離したと考えられる。この原因として、光触媒反応によって $\text{TiO}_2$ 薄膜と $\text{WO}_x$ 薄膜の界面で発生した酸素の気泡によって、 $\text{WO}_x$ 薄膜もしくは $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜が外側に押し出される形で剥離したためだと考えられる<sup>5)</sup>。

ここで、基板温度を室温にしてアモルファス状態にしていた $\text{WO}_x$ 薄膜および $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜を、300℃にして結晶化させて再度同様の実験を試みた。その結果を、Fig. 7に示す。これより、 $\text{WO}_x$ 薄膜および $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜を結晶化させた場合、剥離は見られなかった。 $\text{WO}_x$ 薄膜を結晶化させることで、アモルファスの時と比べて、 $\text{TiO}_2$ 薄膜との密着性が向上することが分かった。基板温度が高いと、 $\text{TiO}_2$ 薄膜表面の表面近傍の原子の移動により安定な結合が形成されやすいことや、 $\text{WO}_x$ 薄膜および $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$ 混合薄膜の内部欠陥ができにくくなることが影響していると考えている<sup>6)</sup>。今後、A5052基板やアクリル

ル基板でも同様の実験を行い、 $W_{0x}$  薄膜および  $W_{0x}-SiO_2$  混合薄膜の結晶性が光触媒活性に及ぼす影響について調べる予定である。

Table 3 ガラス, SUS304, A5052, およびアクリル基板の上に作製した  $TiO_2$  と  $W_{0x}$  と  $W_{0x}-SiO_2$  混合薄膜の3層膜の剥離率

基板の種類	剥離率[%]
ガラス	0
SUS304(#240 研磨)	0
SUS304(#600 研磨)	0
A5052(#240 研磨)	0
A5052(#600 研磨)	0
アクリル	0

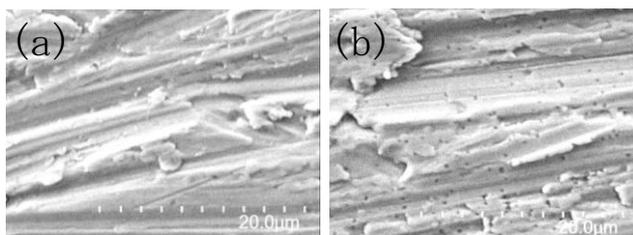


Fig. 5 メチレンブルー分解試験前後の SUS304 基板の上の  $TiO_2$  と  $W_{0x}$  と  $W_{0x}-SiO_2$  混合薄膜の3層膜表面の電子顕微鏡観察像((a)試験前, (b)試験後:成膜温度は室温)

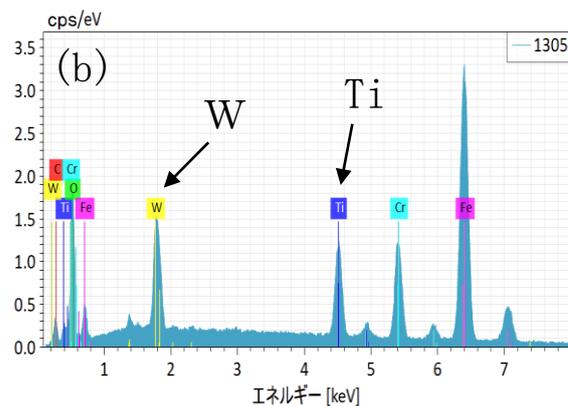
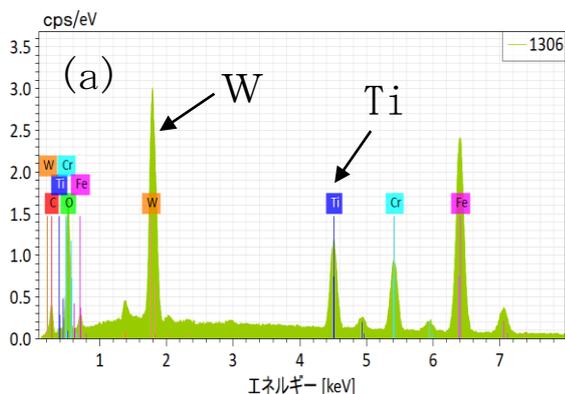


Fig. 6 メチレンブルー分解後の SUS304 基板の上の  $TiO_2$  と  $W_{0x}$  と  $W_{0x}-SiO_2$  混合薄膜の3層膜の EDS 分析結果((a)正常部分, (b)穴部分)

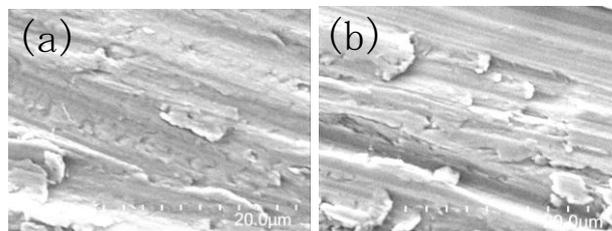


Fig. 7 メチレンブルー分解試験前後の SUS304 基板の上の  $TiO_2$  と  $W_{0x}$  と  $W_{0x}-SiO_2$  混合薄膜の3層膜表面の電子顕微鏡観察像((a)試験前, (b)試験後:成膜温度は  $300^{\circ}C$ )

### 3.3 基板材料の違いによる光触媒活性への影響

Fig. 8 に, ガラス, SUS304 および A5052 基板の上に作製した  $TiO_2$  と  $W_{0x}$  と  $W_{0x}-SiO_2$  混合薄膜の3層膜の光触媒活性評価(紫外線・LED 光源)を示す. この時,  $W_{0x}$  と  $W_{0x}-SiO_2$  混合薄膜は基板温度を室温にして作製したため, アモルファスである. これより, 基板を SUS304 にした時, ガラス基板よりも高い光触媒活性を示し, 逆に A5052 にした時, ガラス基板よりも光触媒活性は低下することが分かった. 金属はガラスに比べて導電性が高いため, 光励起された電子とホールが光触媒層から基板に拡散して, 再結合が抑制される<sup>7)</sup>. それ故に, SUS304 基板にしたとき, ガラス基板よりも光触媒活性が向上したと考えられる. それでは, SUS304 よりも導電性が高いはずの A5052 基板にした時に, 光触媒活性が低下した理由はなぜだろうか?

Fig. 9 に, SUS304 および A5052 基板の  $TiO_2$  と  $W_{0x}$  と  $W_{0x}-SiO_2$  混合薄膜の3層膜を成膜する前後の反射率測定結果を示す. これより, SUS304 基板の場合は成膜前と比較して測定した全ての波長域で反射率が減少しているのに対し, A5052 基板では  $200\sim 350$  [nm] の紫外光領域では反射率の低下が見られるものの,  $350\sim 800$  [nm] の可視光

領域では逆に反射率が上がっていることが分かった。元々、A5052 基板の反射率は高いことも影響していると考えられるが、可視光領域の光の吸収率が低いため、特にLED光源を使用した可視光下での光触媒活性が低下したと考察している。

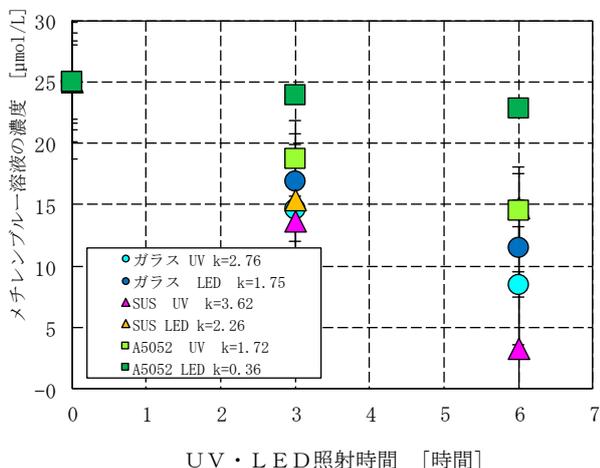


Fig. 8 ガラス、SUS304 および A5052 基板上に作製した  $\text{TiO}_2$  と  $\text{WO}_x$  と  $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$  混合薄膜の 3 層膜の光触媒活性評価(紫外線・LED 光源)

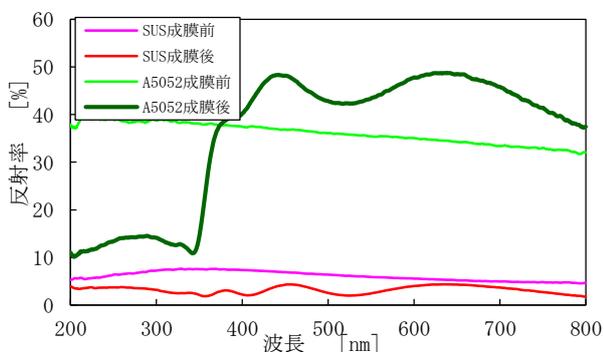


Fig. 9 SUS304 および A5052 基板の  $\text{TiO}_2$  と  $\text{WO}_x$  と  $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$  混合薄膜の 3 層膜を成膜する前後の反射率測定

#### 4. まとめ

当センターで作製した複合薄膜光触媒材料 ( $\text{TiO}_2$  と  $\text{WO}_x$  と  $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$  混合薄膜の 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、複合薄膜光触媒材料の  $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$  混合薄膜の  $\text{WO}_x$  と  $\text{SiO}_2$  の混合比の調整による光触媒活性の最適化、基板への密着性の評価、および基板材料の違いによる光触媒活性への影響について調べた。

(1)  $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$  混合薄膜の  $\text{WO}_x$  と  $\text{SiO}_2$  の混合比の調整による光触媒活性の最適化

- $\text{SiO}_2$  よりも  $\text{WO}_x$  の比率が高いほど光触媒活性が高くなり、 $\text{WO}_x\text{:SiO}_2$  が 3:1 のときに最も高い光触媒活性を示した。
- 親水性は  $\text{SiO}_2$  の比率に比例して向上することが分かった。

(2) 複合薄膜光触媒材料の密着性の評価

- ガラス、SUS304、A5052、およびアクリル基板上に作製した  $\text{TiO}_2$  と  $\text{WO}_x$  と  $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$  混合薄膜の 3 層膜の剥離率をテープ剥離試験で評価した所、いずれも 0[%] であり十分な密着性を有していた。
- SUS304 基板で、メチレンブルー分解試験中に  $\text{WO}_x$  もしくは  $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$  混合薄膜の一部が剥離したような部分 g が観察された。成膜時に基板温度を上昇させて、 $\text{WO}_x$  と  $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$  混合薄膜を結晶化させることで、剥離したということが分かった。

(3) 基板材料の違いによる光触媒活性への影響

- SUS304 基板上に  $\text{TiO}_2$  と  $\text{WO}_x$  と  $\text{WO}_x\text{-SiO}_2$  混合薄膜の 3 層膜を作製した時、ガラス基板の時よりも光触媒活性が向上したが、A5052 基板では逆に低下した。
- A5052 基板では、可視光領域における光の吸収率が低下していることが分かった。

#### 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) T. Jafari, E. Moharreri, A. Amin, R. Miao, W. Song and S. Suib: Photocatalytic Water Splitting-The Untamed Dream: A review of Recent Advances, molecules (2016), p1-17
- 6) 馬場茂: 真空成膜による薄膜の密着性 - 密着に及ぼす各種因子と改善方法 -, 表面技術 vol. 58, no. 5 (2007)
- 7) 田村元紀, 加藤敏朗: ステンレス波箔への高活性  $\text{TiO}_2$  光触媒の成膜, 表面技術 vol. 53, no. 5 (2002)