

防汚性に優れる光触媒薄膜のソーダライムガラスへの 直接成膜技術の開発

岡山大学 学術研究院環境生命自然科学学域 西本俊介

Self-Cleaning Property of Photocatalyst Thin Films Surface Formed on Soda-Lime Glass

Shunsuke Nishimoto

Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology,
Okayama University

ニオブエトキシド、エタノール、酢酸を混合することで調整されたニオブアルコキシド溶液をコーティング液に用いたディップコーティング法により、ソーダライムガラス上にセルフクリーニング光触媒薄膜の作製を行った。XRD 分析により、作製された薄膜は結晶性の NaNbO_3 相と $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相で構成されていることが明らかにされた。また、SEM 分析および AFM 分析により、作製された薄膜は非常に平滑で透明であることが分かった。薄膜試料表面は、UV 照射下で光触媒活性(酸化分解特性および光誘起超親水特性)を示した。また、薄膜試料表面は、水中において油滴(オレイン酸)に対して優れた撥油性を示し、水洗いで付着した油汚れが容易に除去される優れたセルフクリーニング特性を示すことが分かった。

A self-cleaning photocatalyst film was prepared on a bare soda-lime glass by a dip-coating method using niobium alkoxide solution, which is simply prepared by mixing niobium ethoxide, ethanol, and acetic acid, followed by heat treatment. XRD analysis revealed that the prepared film consisted of crystalline NaNbO_3 and $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ phases. SEM and AFM analyses revealed that the prepared film was very flat and transparent. The film surface showed photocatalytic oxidation activity and photo-induced hydrophilicity under UV irradiation. The sample surface exhibited excellent oil repellency toward oleic acid in water. In addition, the sample surface demonstrated the self-cleaning property to remove the adsorbed oily contaminant by water-based washing.

1. はじめに

TiO_2 光触媒は、紫外線照射により酸化分解活性および光誘起超親水特性を示し、 TiO_2 光触媒薄膜をコーティングしたタイルやガラスなどはセルフクリーニング機能を備えた外装材として利用されている¹⁻³⁾。既に広く実用化されている環境調和型技術であるが、一般的なソーダライムガラスへの TiO_2 光触媒薄膜の作製工程では、ガラス基板と酸化チタン薄膜との間に下地となるシリカ層を設置する必要があり、製造プロセスのさらなる簡略化が望まれている⁴⁻⁶⁾。また、 TiO_2 表面は紫外線によって上記のようなセルフクリーニング特性を示すものの、 TiO_2 自体は油汚れが付着しやすい性質をもち、その防汚性を高めることができれば、セルフクリーニング表面のさらなる高性能化が可能になると考えられる⁷⁾。

勝又らはニオブアナノシートを分散させたコーティング液をソーダライムガラスへ直接コート・熱処理することによって、ガラス中のナトリウム成分とニオブアナノシートとを反応させ、光触媒活性を有する NaNbO_3 薄膜がガラス基板表面に形成できることを報告している^{8,9)}。この結果は、省プロセスでセルフクリーニングガラスを作製できることを示唆している。一方、著者らの研究において、同じニオブ系酸化物である Nb_2O_5 薄膜と TiO_2 薄膜との水中における油の濡れ性の比較を行ったところ、 Nb_2O_5 薄膜のほうが、高い撥油性を示す結果が得られている¹⁰⁾。この結果から、ニオブ系酸化物には油汚れが付着しにくく、洗い流されやすい性質を示すのではないかと期待できる。以上の事柄を踏まえ、本研究では、一般的なゾル-ゲル法で用いられるニオブ系アルコキシド溶液を用いて、ソーダライムガラス状へ直接コーティングを行うことで、より安価、簡便な手法による NaNbO_3 薄膜の作製を試みるとともに、得られた試料のセルフクリーニング特性、水中における油の濡れ性の評価を行った。

2. 実験方法

既報を参考にし、ニオブエトキシド、酢酸、エタノールを所定量混合することによってニオブ系アルコキシド溶液を調整した¹¹⁾。この溶液を用いて、十分に洗浄されたスライドガラス(ソーダライムガラス、 $3.75 \times 2.5 \text{ cm}$)をディップコートした(引き上げ速度： 2.5 mm/s)。その後、電気炉で熱処理(500°C , 30 min)することで試料を得た。得られた試料は、薄膜 XRD、SEM、AFM などによって評価された。

100°C で所定時間乾燥処理された試料に対して、紫外線照射(光源：キセノンランプ、紫外線強度： 10 mW/cm^2 、照射時間： 1 h)による水接触角変化を測定することによって、試料の光誘起親水化特性の評価を行った。水接触角測定のための水には脱イオン水($2 \mu\text{L}$)が用いられた。

試料の酸化分解特性は下記のように行われた。UV/ O_3 クリーナーで 1 h 洗浄処理された試料を、所定の濃度のメチレンブルー水溶液に浸し、暗所で 24 h 静置させた。その後、試料を浸した容器の上方から紫外線を照射し(光源：ブラックライト、紫外線強度： 1 mW/cm^2 、照射時間： 5 h)、紫外線照射前後におけるメチレンブルー水溶液の吸光度の変化を紫外-可視分光光度計により評価した。

試料表面の水中における油の濡れ性評価は下記のように行われた。UV/ O_3 クリーナーで 1 h 洗浄処理された試料を、脱イオン水中に浸した状態で油滴を付着させ、その油接触角が測定された。油にはオレイン酸($3 \mu\text{L}$)が用いられた。

3. 結果と考察

試料のコーティング部分は透明で、クラックや突起のない均一で平滑な表面であることが目視観察から判明した。また、SEM 観察、AFM 測定の結果からも、平滑な表面試料(算術平均粗さ：約 5 nm)であることが分かった。試料の薄膜 XRD 測定により、試料表面には NaNbO_3 および $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の2種の結晶相が存在していることが判明した。また、試料断面の SEM 観察により膜厚は約 600 nm と見積もられた。試料表面にカッターナイフで碁盤目状に切り込みをつけた後、セロテープを試料表面に張り付け、ゆっくりとテープを剥がすことによって試料薄膜の密着性を評価したところ、薄膜の剥離等は観察されなかったため、ガラス基板と強く密着していることが分かった¹²⁾。以上の結果から、ガラ

ス中に含まれるナトリウムとコーティング液との反応により、基板表面に光触媒活性を有する NaNbO_3 を主成分とする薄膜を作製できることが明らかにされた。

試料の光誘起親水化特性の評価の結果、紫外線照射前の水接触角が約 40° であったのに対し、紫外線照射後は 10° 未満まで低下し、親水化したことより、本試料は光誘起超親水特性を示すことが分かった。

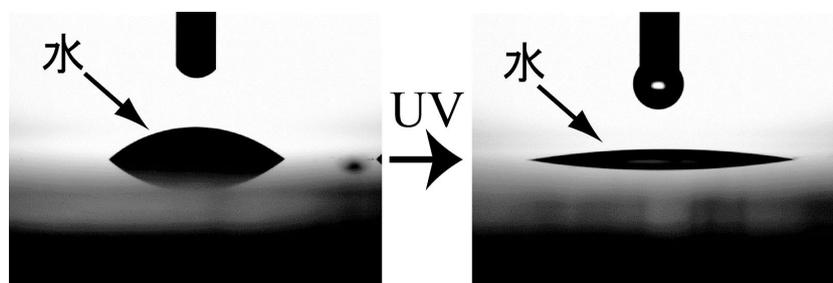


Fig.1 Water contact angle measurements on the sample surface before and after the UV irradiation.

メチレンブルー水溶液を用いた酸化分解特性評価結果、5時間の紫外線照射により、約10%の吸光度の低下が観測された。この結果から、本試料は有機物に対する酸化分解特性を示すことが分かった。以上の結果から、本試料は、 TiO_2 光触媒と同様に、紫外線照射により酸化分解活性および光誘起超親水特性を示すことから、日光によって供給されうる紫外線に応答するセルフクリーニング機能を示すことが示唆された。

水中における油の濡れ性評価の結果、水中で試料表面にオレイン酸の油滴を押し付けても、油滴が付着しないことが分かった。すなわち、本試料表面は、水中における超撥油性を示し、これまでの著者らの検討における Nb_2O_5 表面と同様に TiO_2 表面よりも高い防汚性を示すことが示唆された。この効果をさらに検証するために、乾いた試料表面にオレイン酸を付着させて擬似的に試料表面を汚した後、所定量の脱イオン水で満たしたビーカー内に試料を設置し、超音波洗浄処理を施した。試料をビーカーから取り出し、エアブローで表面の水を吹き飛ばした後、試料表面の水接触角を測定することにより、付着したオレイン酸の水洗いによる除去性の評価を行った。本試料およびゾル-ゲル法で調整された TiO_2 試料とで比較したところ、本試料では水接触角が約 60° から約 18° へ変化したのに対して、 TiO_2 試料で約 70° から約 40° へ変化した。すなわち、本試料のほうが水接触角の低下が大きく、油汚れと見立てたオレイン酸が試料表面から除去されやすいことが示唆された。

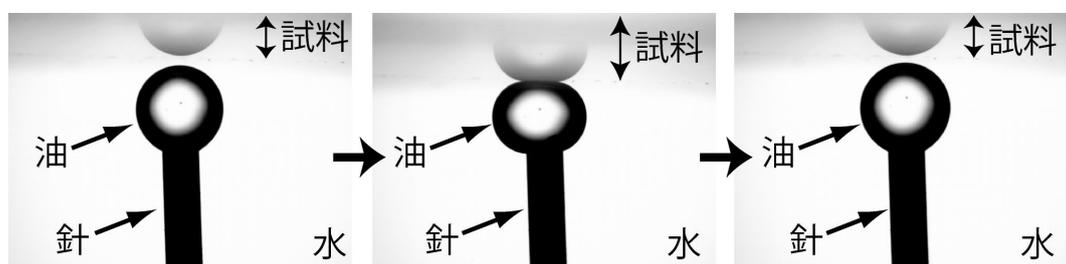


Fig.2 Sequential photographs of an oleic acid droplet contacting and leaving the sample surface in water.

4. 結論

一般的なゾル-ゲル法で用いられるニオブ系アルコキシド溶液をソーダライムガラス上へ直接コーティングすることで、ガラス中に含まれるナトリウムとコーティング液との反応により基板表面に光触媒活性を有する NaNbO_3 を主成分とする薄膜を作製できること

が明らかにされた。本プロセスは、ソーダライムガラスへのシリカ下地層の形成を必要としない。また、コーティング液には、一般的なゾル-ゲル法で使用されるニオブアルコキシド溶液が使用できる。そのため、従来法よりも簡便、安価なプロセスであることを特徴としている。得られた試料は透明で、TiO₂光触媒と同様に、紫外線照射により酸化分解活性および光誘起超親水特性を示しことから、日光によって供給されうる紫外線に応答するセルフクリーニング機能を示すことが明らかにされた。さらに、本試料は水中でオレイン酸に対して超撥油性を示し、比較としてゾル-ゲル法で調整されたTiO₂試料よりも油污れが付着しにくく、水で洗い流されやすい性質を示すことが示唆された。

5. 謝辞

本研究は、令和4年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われたものです。同助成会に心より感謝いたします。また、本研究は、岡山大学 亀島欣一教授、影山和也氏、江種秀介氏との共同研究の成果です。共同研究者の皆様にも心より感謝いたします。薄膜XRD分析は、岡山大学 早川聡教授および吉岡朋彦准教授に、SEM分析およびAFM分析は、岡山県工業技術センター 藤井英司博士にご協力いただきました。ご協力いただきました皆様にも心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238, 37-38 78 (1972).
- 2) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, *Nature*, 388, 431-432 (1997).
- 3) A. Fujishima, X. Zhang and D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.*, 63, 515-582 (2008).
- 4) N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima, *Chem. Lett*, 24, 841-842 (1995).
- 5) Y. Paz and A. Heller, *J. Mater. Res*, 12, 2759-2766 (1997).
- 6) A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, "TiO₂ Photocatalysis fundamental and applications" 1st Ed. by BKC Inc., Tokyo, Japan, (1999) pp. 49-57.
- 7) D. Yabumoto, M. Ota, Y. Sawai, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake, E. Fujii and K. Katsumata, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect*, 548, 32-36 (2018).
- 8) K. Katsumata, S. Okazaki, C.E.J. Cordonier, T. Shichi, T. Sasaki and A. Fujishima, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 1236-1241 (2010).
- 9) K. Katsumata, C.E.J. Cordonier, T. Shichi and A. Fujishima, *Mater. Sci. Eng. C*, 173, 267-270 93 (2010).
- 10) S. Nishimoto, T. Takiguchi, Y. Kameshima and M. Miyake, *Chem. Phys. Lett.*, 726, 34-38 (2019).
- 11) E. Pehlivan, F.Z. Tepehan and G.G. Tepehan, *Solid State Ionics*, 165, 105-110 (2003).
- 12) Test method for paints- Part 5: Mechanical property of film-Section 6: Adhesion test (Cross-cut test). Japanese Industrial Standard, JIS K5600-5-6 (1999).