

# メカニカルコーティングによる光触媒の成膜に関する研究 ～金属チタン薄膜の作製～

材料技術室 吉田 浩之, 西村 祐二  
生産技術室 大谷 大輔  
千葉大学大学院工学研究科 魯 云

## Study of Deposition of Photocatalyst Films by Mechanical Coating Technique ～ Fabrication of Ti Films ～

Hiroyuki YOSHIDA, Yuji NISHIMURA, Daisuke OTANI and Yun LU

本報では、メカニカルコーティング法により、光触媒の成膜の前段階として金属Ti薄膜の作製を試みた。その結果、作製したTi薄膜には凹凸を有し、その膜厚はMCT時間とともに厚くなるが、10hで約10 $\mu$ mに収束することがわかった。

### 1. はじめに

TiO<sub>2</sub>に代表される光触媒は、紫外光を吸収することにより、その表面に吸着している物質が酸化、還元されることが光触媒反応としてよく知られており<sup>1)</sup>、幅広く研究・開発が行われている<sup>2)-6)</sup>。

一般にTiO<sub>2</sub>は微粉末であるため、実用的に使用するためには、担体（基材）等への固定化が望まれる。

薄膜の作製手段として、物理的蒸着法（PVD）や化学的気相析出法（CVD）に代表されるような気相合成法や、溶射法、コールドスプレー法（CS）やエアロゾルデポジション法（AD）等の粒子体積法がある。上述したPVD法やCVD法による作製方法は煩雑なプロセスであり、また比較的大きな装置を必要とするものである。溶射法による作製方法では、粉末に熱を加え半熔融状態にして堆積するため、相変態などの問題が発生するおそれがある。コールドスプレー法やエアロゾルデポジション法では、熱的影響はないが、複雑形状を有する担体（例えば、ボールや円板）上へのコーティングは容易ではない。

本研究では、TiO<sub>2</sub>薄膜作製の前段階として、簡便で大型装置が必要のないメカニカルコーティング法（Mechanical Coating Technique, 以下MCTと略記）を用いてアルミナボール及びボタン上にTi薄膜を作製し、その表面形態、断面状況、膜厚及び結晶構造を解析することにより、メカニカルコーティング時間によるTi薄膜への影響について検

討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 メカニカルコーティング法

粉末冶金において、金属粉末を混合するため、または粉砕するために、セラミックスボールを導入することがある。その際、機械摩耗固着によってセラミックスボールに金属粉末が付着してしまい、洗浄で除去することが非常に困難である。MCTはこの現象を利用してセラミックスボール等の複雑形状の表面に金属を成膜する手法で、粉末冶金における粉末混合からの逆発想である。本研究では、図1の様な遊星型ボールミルを用いてアルミナのボールやボタンにTi薄膜の成膜を試みた。



図1 遊星型ボールミル

## 2.2 Ti薄膜の作製

純度99.9%,平均粒径 $35\mu\text{m}$ のTi粉末を成膜の金属に用い,また担体として直径1mmのアルミナボール,アルミナボタン(直径10mm×厚さ2mm)を用いた。

成膜装置として遊星型ボールミル(P5/4,FRITTSCH)を用いて,ポット内に,Ti粉末を40g,アルミナボールを60g及びアルミナボタンを23個入れ,蓋をして回転数300rpmの条件によりTi薄膜を作製した。

## 2.3 解析方法

作製したTi薄膜は,マクロ観察,走査型電子顕微鏡(SEM,JEOL,JSM-6100)による表面観察,またX線回折装置(XRD,JEOL,JDX-3530)による結晶構造解析を行った。膜厚については試料を樹脂に埋めボール直径の約半分まで研磨し,光学顕微鏡にて,各試料につき薄膜を10箇所測定しその平均値を膜厚とした。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 Ti薄膜の外観及び組織

図2にMCT後のアルミナボールMCT後のアルミナボールの外観写真を示す。白色であったアルミナ

ボールがMCTの時間の経過にともない,光沢のある金属色に変化している。この色の変化はTi薄膜の生成によるものと考えられる。

Ti薄膜の表面構造を図3に示す。MCT前の試料では,アルミナ粒子が観察される(図3(a))のに対して,MCTを行った後の試料表面(図3(b),(c))には凹凸のあるTi薄膜が生成している。また,MCTで成膜したTi薄膜はPVDやCVD等で成膜した平坦のものではなく,凹凸,ポア等のマイクロ構造を有するものであり,GDやADにより作製された膜のように,堆積されたような構造であることがわかる。

図4は試料断面を示したものであり,MCTの時間の増加とともに薄膜が厚くなっていることがわかる。MCTの時間が26hの試料(図4(c))では,膜厚がおよそ $10\mu\text{m}$ に達している。この結果から,MCTの

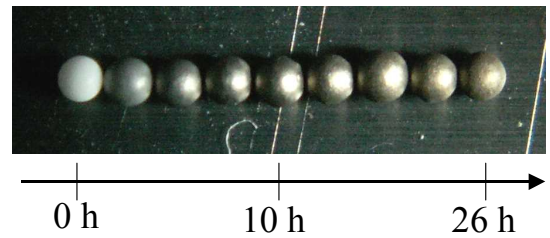


図2 Ti成膜されたアルミナボール

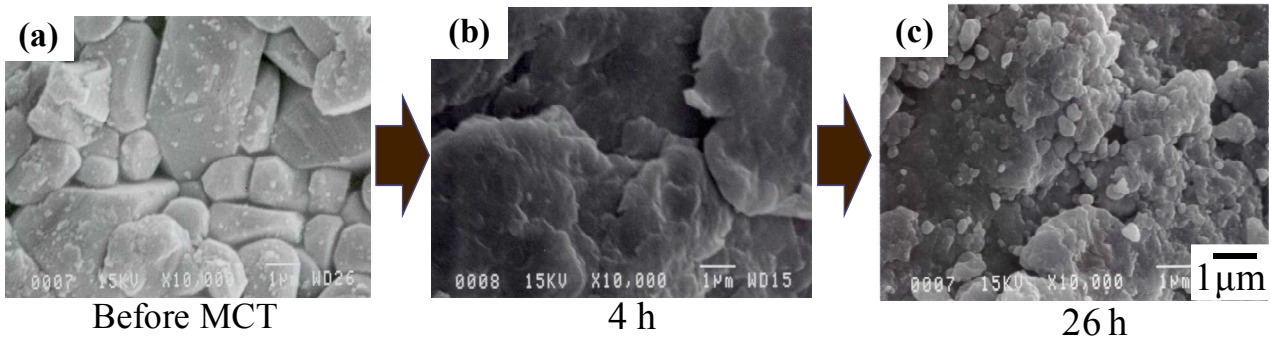


図3 Tiコーティングしたアルミナボールの表面 (SEM写真)

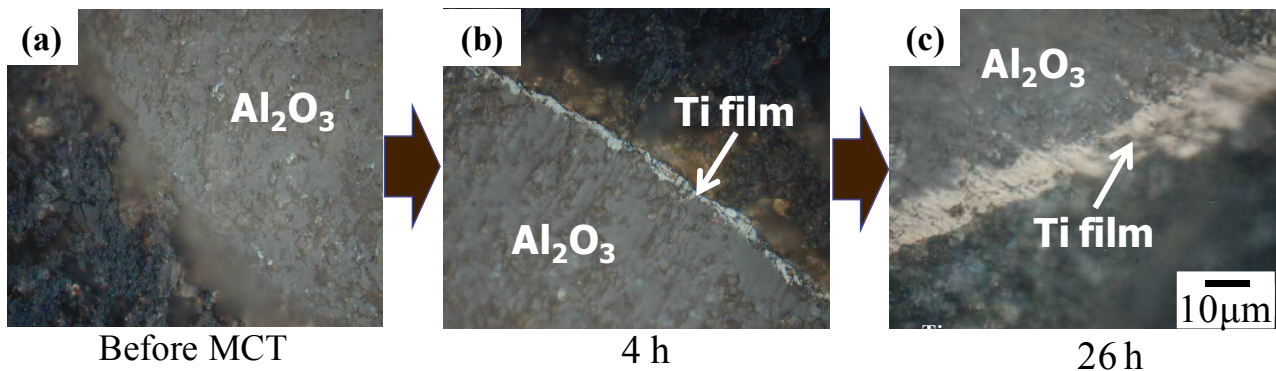


図4 Tiコーティングしたアルミナボールの断面

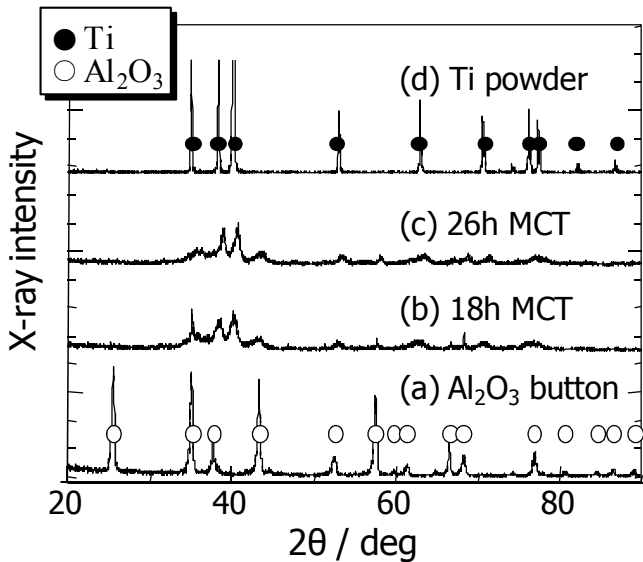


図5 MCT 時間による XRD パターンの変化

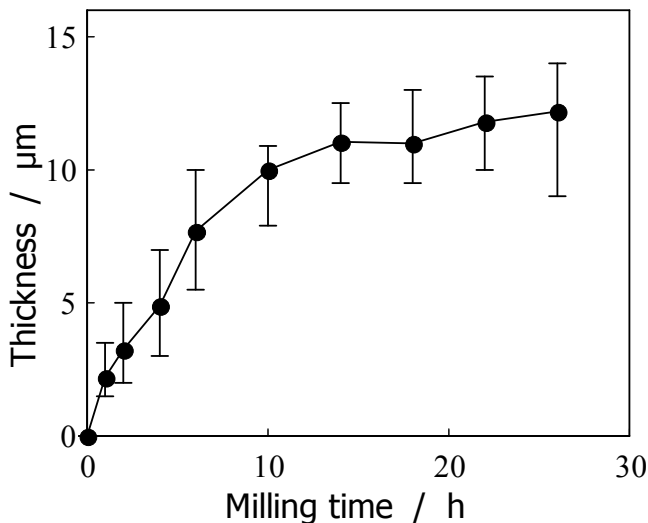


図6 MCT 時間による膜厚の変化

時間を調整することにより膜厚の制御が可能であるといえる。

### 3.2 Ti 薄膜の結晶構造

図5にMCTによりTi薄膜を有するアルミナボタンのXRD結果を示す。MCT前のアルミナボタン(図5(a))のXRDパターンではアルミナのピークのみが現れている。これに対してMCTを行った後の試料ではTiのピークが現れ、Tiの成膜が確認された。

### 3.3 Ti 薄膜の膜厚

図6にMCT時間と膜厚の関係を示す。はじめはMCT時間が長くなるとともに、薄膜は厚くなるが、その後、膜厚の増加は緩やかとなり、MCT時間10hで、およそ10 $\mu$ mに収束している。

### 4. まとめ

本研究ではメカニカルコーティング法によりTi薄膜を作製し、その特性評価を行った。その結果は以下のとおりである。

- 1) MCT法は簡便で容易にTi薄膜を作製できる手法である。
- 2) 作製したTi薄膜は凹凸等のマイクロ構造を有する。
- 3) 膜厚はMCT時間が長くなるに従って厚くなるが、およそ10 $\mu$ mに収束した。

### 参考文献

- 1) 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門光触媒, 東京書籍 (2004) 63-113.
- 2) A. Fujishima, X. Zhang, Comptes Rendus del Academie des Sciences Serie II Fascicule C: Chimie **6** 750-760(2006).
- 3) B. Ohtani, Journal of the Surface Finishing Society of Japan **57**(12) 872-877(2006).
- 4) R. Acosta, A. I. Martinez, A. A. Lopez, C. R. Magana, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **228** 183-188(2005).
- 5) A. Nakajima, N. Hayashi, Y. Taniguchi, Y. Kameshima, K. Okada, Surface and Coatings Technology: Chemical **192** 112-116(2005).
- 6) T. Docters, J.M. Chovelon, J.M. Herrmann, J.P. Deloume, Applied Catalysis B: Environmental **50** 219-226(2004).