

(技術資料)

高性能光触媒コーティング材料

安永龍哉(工博)・岩村栄治(工博)・佐藤俊樹

技術開発本部・材料研究所

High Performance Photocatalysis-plated Materials

Dr. Tatsuya Yasunaga・Dr. Eiji Iwamura・Toshiki Satou

TiO₂ is known to have photocatalytic properties under ultraviolet radiation. It is generally used in anti-bacterial or anti-stain situations requiring both decorative and photocatalytic properties. The photocatalytic property, however, tends to be overlooked in favor of the decorative property. High-performance photocatalysis-plated materials were developed by ignoring the decorative property. These materials are ideally suited as functional materials in purification appliances, which do not require the decorative properties of the photocatalysis.

まえばき = 酸化チタンは紫外線照射により光触媒機能を発現し、価電子帯に生成する正孔の強力な酸化作用で有機物を分解したり¹⁾、伝導帯に励起された電子の作用により超親水性が発現したりする²⁾。これらの性質を、環境汚染浄化に利用する試みが盛んに検討されており、酸化分解を利用した抗菌製品・空気浄化フィルタなど、超親水性を利用した防汚製品・防曇製品などはすでに実用化されている。光触媒関連市場は現在約 400 億円であるが、2005 年には 20 倍超の 1 兆円まで成長し、そのうち 75% が空気浄化・水浄化機器向けの機能材料で占められると予測されている³⁾。

1. 光触媒コーティング材料の構成

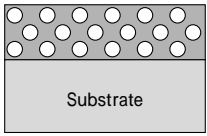
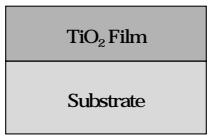
酸化チタン光触媒は一般に微粒粉末で供給されるが、これを製品に適用する場合は第 1 表の上段に示すように、バインダをもちいて担持体に固定させる必要がある。たとえば、抗菌製品や防汚・防曇製品ではシリカなどの無機系バインダ塗料に酸化チタン粉末を混合して塗布している。このような光触媒塗料は意匠性・透明性に優れており、各種製品に適用されているが、バインダによる有効表面積の低下により、理想的な酸化チタン粉末

にくらべて光触媒特性がいちじるしく低下する。このため、表面に付着した微量物質のみを処理する抗菌・防汚・防曇、あるいは太陽光のような強い紫外線を与えることができる屋外での NO_x 分解には有効であるものの、浄化機器内部で空気や水の汚染を直接浄化することは困難である。現状の空気清浄器向けの光触媒フィルタは、活性炭などの吸着剤に酸化チタン光触媒を担持したものが多く、汚染による吸着剤の劣化を防止するような使用方法に限られている。

当社では、前述の空気浄化・水浄化機器の成長を視野に入れ、また、このような機器内部に組込む光触媒材料は抗菌製品や防汚・防曇製品などにくらべると意匠性・透明性の要求が厳しくないことに着目し、第 1 表下段に示すように、有機チタン化合物を塗布・焼成する方法、および、アークイオンプレーティング(Arc Ion Plating : AIP)、アンバランスドマグネトロンスパッタリング(Unbalanced Magnetron Sputtering : UBMS)の気相コーティング法により、バインダを使用せず酸化チタン膜を直接形成し、光触媒特性の向上を最優先に開発を進めた。その結果、酸化チタン粉末をバインダで担持する従来の塗料製品にくらべて 3~4 倍高い光触媒特性を与えること

第 1 表 従来の酸化チタン粉末塗布材料と当社光触媒材料の比較

Table 1 Comparison of the photocatalysis of Kobe Steel and general TiO₂ powder coated materials

Schematic Diagram of Basic Structure	Manufacturing Method	Decorativeness Transparency	Photocatalytic Property	Application
<p>General Photocatalysis</p>  <p>Substrate</p>	Adhere TiO ₂ Powder with SiO ₂ Binder	Excellent	Insufficient	Anti-bacterial Products Anti-stain Products Anti-fog Products
<p>Photocatalysis of Kobe Steel</p>  <p>TiO₂ Film</p> <p>Substrate</p>	Synthesize TiO ₂ Film by Baking of Titanium Compound or PVD of AIP, UBMS	Bad	Excellent	Purification Appliances

ができた。

2. 製造方法と特徴

2.1 焼成型

焼成型は金属材料を基材とし、アルコール系の有機チタン化合物を塗布して焼成することにより形成する。焼成時にアルコールなどの有機成分は蒸発し、大気中の酸素とチタンが化合して酸化チタン膜が形成される。

本成膜法は 400 以上の高温焼成が必要で、基材成分が膜中に拡散浸透して光触媒特性が低下してしまうため、拡散防止中間層の挿入などの工夫が必要であるが、当社では、基材から拡散する非チタン成分がなくなるよう、チタン基合金を基材としている。これにより、拡散防止層を使用せずとも光触媒活性に優れた酸化チタン層を形成することができる。

2.2 AIP 型

AIP はアーク放電により金属プラズマを発生させ、窒素や酸素などと反応させることにより成膜する方法である。AIP は従来のイオンプレーティングにくらべてイオン化率が高いプラズマを発生できるため、成膜時の反応性に優れており、成膜速度も速い。

まず、金属チタンを陰極ターゲットとし、真空中でアーク放電を発生させることにより金属チタン中間層を形成させ、その後、チャンバ内を酸素含有雰囲気にして 1~2 分成膜することにより酸化チタン光触媒を成膜することができる。

AIP により形成した酸化チタン膜の TEM 断面観察像を写真 1 に示す。結晶構造はルチル型で、 $\langle 110 \rangle$ が表面に対して垂直に強配向した柱状結晶構造となる。一般にルチル型酸化チタンはアナターゼ型酸化チタンよりも光触媒活性が低いといわれているが、本サンプルのように強配向した柱状結晶構造では十分な光触媒活性がえられることがわかった。酸化チタン層と金属基材の間には、前処理時に形成される金属チタン層があり、酸化チタン層の密着性向上に寄与している。

AIP 型は焼成型にくらべると表面が滑らかで耐発塵性に優れているため、清浄さが必要な用途に適している。

2.3 UBMS 型

UBMS 法は、一般的なマグネトロンスパッタリングに対して、電磁コイルや永久磁石をもちいて意図的にマグネトロソカソードの形成する磁場のバランスを崩すことで、基材の近傍にも高密度なプラズマを生成させることに特徴がある^{4)~6)}。これにより薄膜形成過程において膜へのイオン照射量を増やすなどのいわゆるイオンアシスト効果を利用し、薄膜の膜質および特性の改善が期待される^{7)~11)}。酸化チタン光触媒をえるには、金属チタンをターゲットとして酸素含有雰囲気中でスパッタリング成膜する。

UBMS 型も AIP 型と同様に表面が滑らかで、耐発塵性に優れているため、清浄さが必要な用途に適している。また、成膜温度が低く、基材自由度が大きいいため、金属のみならず、ガラス、プラスチック、樹脂フィルムなどへの成膜も可能である。

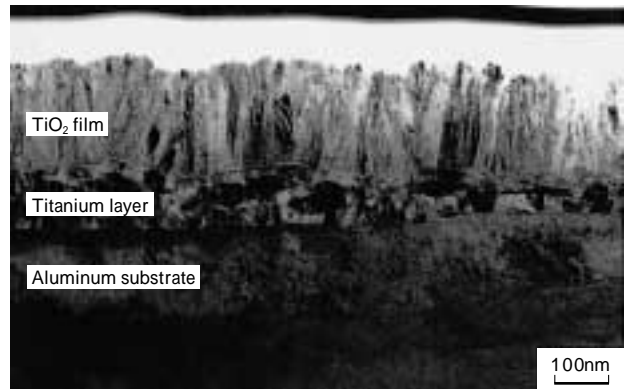
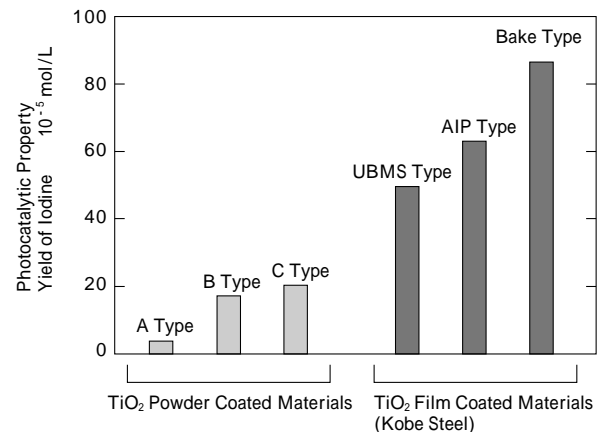


写真 1 AIP 型酸化チタン薄膜の断面 TEM 像
Photo 1 Cross sectional TEM image of the AIP type TiO₂ film



Photocatalytic property is evaluated with the yield of iodine from KI solution by the photocatalytic reaction under ultraviolet radiation

第 1 図 各種酸化チタン被覆材の光触媒特性

Fig. 1 Photocatalytic property of various TiO₂ coated materials

3. 光触媒特性

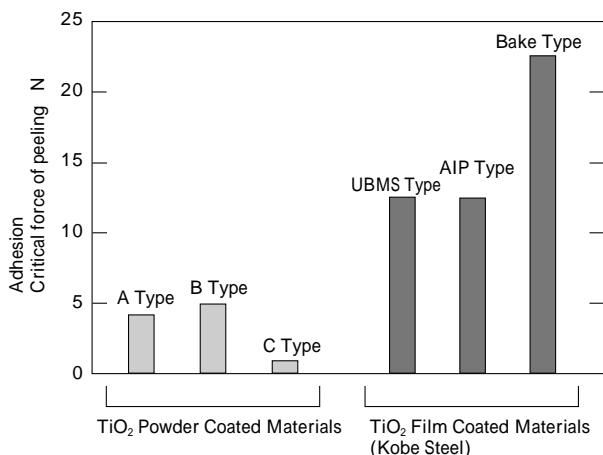
光触媒特性はよう素生成法により評価した。よう化カリウム (KI) 水溶液に光触媒材料を浸漬して、紫外線を照射すると I⁻ イオンが酸化されて I₂ が生成する。これにさらに I⁻ イオンが付加して生成する I₃⁻ の量を原子吸光分析により測定し、光触媒による酸化特性を評価する指標とした。よう素生成量が多いほど単位面積あたりの光触媒活性が強いことを示している。

各種光触媒材料について上記試験をおこなったときの、よう素生成量を第 1 図に示す。従来の酸化チタン粉末塗布材にくらべて AIP 型、UBMS 型は 2 倍以上、焼成型は 4 倍以上のよう素生成量となっており、いずれも優れた光触媒活性を有している。

4. 機械的耐久性 (密着性)

光触媒材料の機械的耐久性を評価するため、スクラッチ試験により酸化チタン膜の密着性を調査した。圧子は直径 200 μm のダイヤモンドを使用し、酸化チタン膜の表面を走査しながら垂直荷重を徐々に負荷していき、酸化チタン膜が剥離する臨界荷重を調べた。

各種光触媒材料の剥離臨界荷重を第 2 図に示す。従来の酸化チタン粉末塗布材にくらべて、UBMS 型、AIP 型は 2 倍以上、焼成型は 4 倍以上の剥離臨界荷重となっ



Adhesion is evaluated by the critical force of peeling during scratch test with diamond indenter

第2図 各種酸化チタン被覆材の膜密着性

Fig. 2 Adhesion of various TiO₂ coated materials

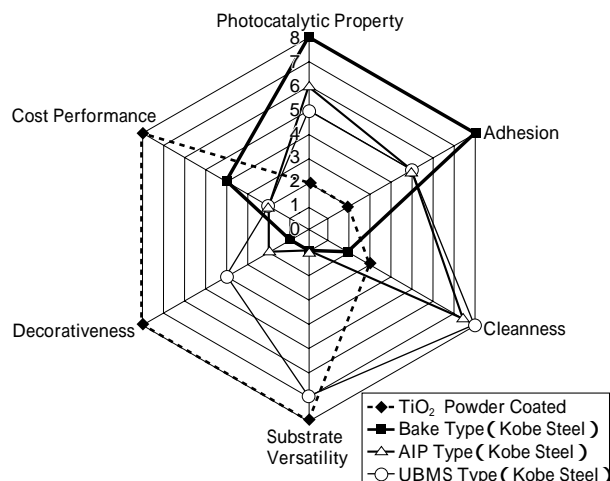
ており、いずれも優れた機械的耐久性を有している。

第1図、第2図に示したように、光触媒特性、密着性の観点からは、焼成型サンプルがもっとも優れており、これを標準品として推奨しているが、耐発塵性が必要とされる清浄な用途にはAIP型、UBMS型、金属以外の広範な基材に適用する場合はUBMS型を推奨している。

むすび=現状の浄化機器向けの光触媒材料は、抗菌製品や防汚・防曇製品向けの酸化チタン粉末塗料をそのまま塗布したものや、酸化チタン粉末を固定した紙などが主流であるため、光触媒特性向上において技術的な限界に直面している。

当社は光触媒特性と密着性を極力高くすべく、酸化チタン膜を直接合成する方法を検討し、酸化チタン粉末塗布材にくらべて意匠性は不十分であるものの、光触媒活性と密着性が2~4倍高く、さらに、耐発塵性、基材自由度にも優れた光触媒材料をえることができた。

従来の酸化チタン粉末塗布材と当社の光触媒材料について、各種特性の優劣を1~8のスケールでレーティングすると第3図のようになる。現状技術では、光触媒特性、密着性、クリーン度(耐発塵性)、基材自由度、意匠性、コストパフォーマンスのすべてを満足すること



第3図 酸化チタン粉末塗布材と当社の光触媒コーティング材料の特性比較

Fig. 3 Comparison of TiO₂ powder coated materials and TiO₂ films of Kobe Steel

は不可能であり、使用目的に応じた光触媒材料を開発していくことが重要である。とくに高い光触媒特性と密着性が必要である浄化機器分野では、意匠性を過度に追わないコンセプトで最適な光触媒材料を開発していくことが重要である。

参考文献

- 1) 藤嶋 昭ほか：光クリーン革命 (1997) p.145. シーエムシー .
- 2) 藤嶋 昭ほか：光クリーン革命, (1997) p.58. シーエムシー .
- 3) 三菱総合研究所：日本工業新聞, 1999年11月29日付 .
- 4) B. Window et al. : J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) p.196 .
- 5) B. Window et al. : J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) p.453 .
- 6) B. Window et al. : J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) p.504 .
- 7) B. Window et al. : J. Vac. Sci. Technol., A8 (1990) p.1277 .
- 8) S-D Seo et al. : J. Vac. Sci. Technol., A13 (1995) p.2856 .
- 9) A. A. Voevodin et al. : Surface and Coatings Technol., No.73 (1995) p.185 .
- 10) X. T. Zeng : J. Vac. Sci. Technol., A17 (1999) p.1991 .
- 11) 岩村栄治ほか：日本機械学会材料力学部門分科会・研究会合同シンポジウム講演論文集, No.00-3 (2000) p.155 .