

# 酸化チタン光触媒の薄膜化に関する研究

松 田 実\*  
関 浩 子\*\*  
中 村 知 彦\*\*  
北 垣 寛\*\*

## 【要 旨】

酸化チタン光触媒は、環境浄化や生活空間の快適化等に寄与する新しい技術であり、多方面にわたりその応用について検討されている。そこで本調査研究において、光触媒新製品の開発動向を調査し概要を把握した。また、多様化する用途に対応するための酸化チタン光触媒の薄膜化方法について調べたところ非常に多岐にわたる手法により検討が行われていることがわかった。

## 1. 緒 言

酸化チタン光触媒は1970年代の初頭に、本多・藤嶋らによる酸化チタン電極を用いた水の光分解に始まり、太陽エネルギーを化学エネルギーに変換して水素を得る研究が行われ、その後現在脚光を浴びている環境浄化等への利用研究が進展してきた。

酸化チタン光触媒の反応は、まず酸化チタンをバンド・ギャップより大きなエネルギーを持つ光（380nmよりも短い波長の光；紫外光）で照射し、酸化チタンの伝導体に電子が、価電子帯に正孔が発生することから始まる。水の存在下では、光照射により生成した正孔は酸化力の高いヒドロキシラジカルを作り、これが水よりも酸化されやすい有機化合物と反応して、ラジカル連鎖反応を起こし、やがて有機化合物は分解されて最終的に二酸化炭素と水になる。一方、生成した電子は還元反応を起こす。環境浄化への応用は、このうち

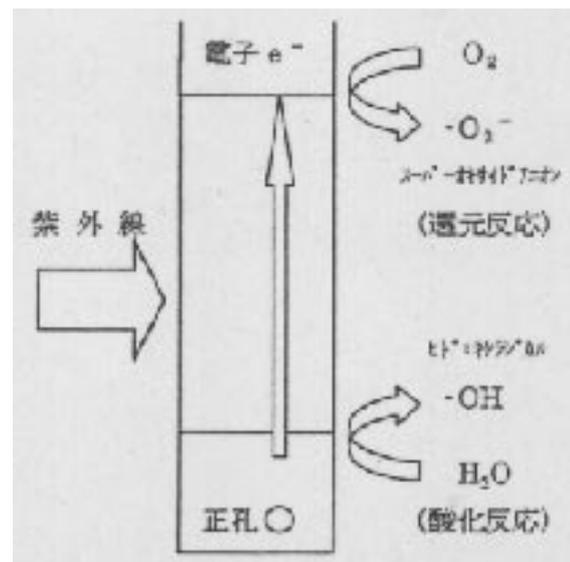


図1 光触媒反応の概要

正孔の生成による高い酸化力を化合物の分解等に活用したものである。光触媒反応の概要を図1に示す。

当初環境浄化への応用研究では、粉末の酸化チタンを水の中に混ぜて使う系が考えられ研究されたが、粉末と水を分離する必要があることなど取り扱いに難があった。直接粉末を用いるよりも、何かの材料表面に担持させるほうが扱いやすいの

\* 材料技術課 主任研究員

\*\* 材料技術課 技師

で、以降の応用研究においては一部を除き、薄膜化などの表面担持法が主流となっている。

そこで本調査研究においては、新聞記事（日経テレコン）による動向調査、学会誌及び技術専門誌等による文献調査、JICSTによる情報検索等から、光触媒の動向及び材料表面への固定化（薄膜化）について、利用目的、使用用途、担持材料等の面から現在までに検討された内容を調査し、まとめたので報告する。

## 2. 新聞からみた光触媒の動向

今回1992年1月から1997年12月までの6年間にわたって「光触媒」に関する記事を、日本経済新聞、日経産業新聞、日刊工業新聞、読売新聞、毎日新聞等から抽出した。この6年間の「光触媒」に関する記事は、新商品開発から技術解説まで含めて総数275件であった。記事の件数の推移を図2に示す。

これより96年後期から飛躍的に件数が増大していることがわかる。

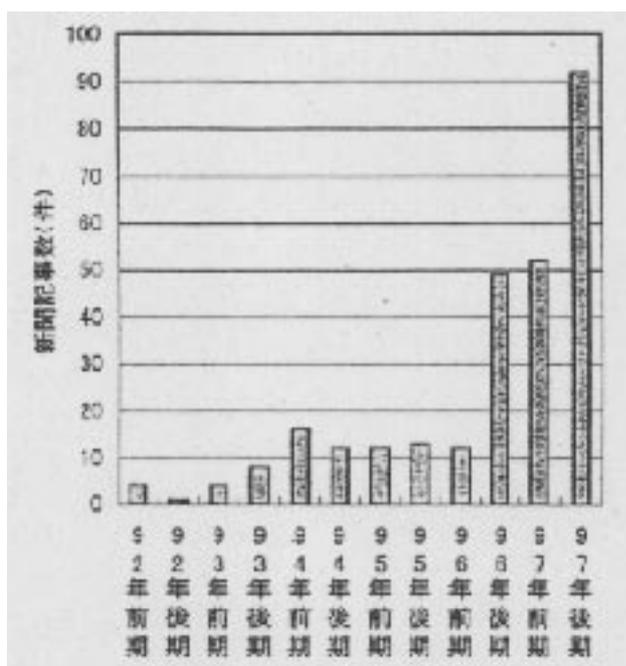


図2 光触媒関連新聞記事数

表1 新聞掲載記事の年別項目数の変化

項目	年					
	92	93	94	95	96	97
NOx等汚染物除去		3	1	2	7	6
消臭・室内の浄化			1	2	6	26
表面汚れの防止			1	2	3	11
抗菌・防カビ等		1	3	4	4	17
水の浄化処理	2		4	2	6	9
超親水性(防曇)					1	3
新加工法・処理剤		2	2	1	6	7
新担持法・新材料		2	1	2	2	7
新規物質合成法					1	
新商品・新製品開発			1	6	8	22
その他	2	1				

次にこれらの記事に対して、それぞれの内容を項目別に分類し、その項目数を調べた。その結果を表1に示す。なお、複数の新聞掲載記事で、近接した時期の同様の見出しは、ひとつとして数えた。また、複数の効果を記載しているものは複数カウントし、解説や分類不明の見出しは除いた。

92年は排水浄化に関する記事、93年には大気中のNOx除去に関する記事等環境浄化に対応する技術がまず出始めた。94年には光触媒による抗菌タイルやガラス食器が開発され、一般生活関連商品への展開が見られた。翌年も抗菌陶器や空調機等同様の開発傾向が見られた。

96年に入るとフィルター、空気清浄機及び内装材等室内空間の清浄化に関するものが出始めた。その他、光触媒による消臭・抗菌繊維の開発、水処理に適する材料開発及び処理が容易な光触媒塗料の開発が進み、さらに超親水性技術の開発等新たな展開も見られた。

そして97年に入ると、室内環境改善のための空気清浄機に関する記事が爆発的に増えると共に、

表2 酸化チタン光触媒の用途と対象材料

目的	用途	テスト条件例	対象材料
環境浄化(大気)	NOxの除去 (高速道路沿い、トンネル内)	NOx 3 ppm	遮音壁、建材、ガードレール
" (水質)	有機塩素系化合物、界面活性剤、排水成分の除去	トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン 100ppm	パイレックスガラス管、石英管、フローティングビーズ等
脱臭(室内)	アルデヒド、アンモニア等臭気成分の除去	アセトアルデヒド 100ppm	壁紙、フィルム、無機系繊維フィルター等
防汚	油、ヤニ等の除去	サラダオイル 0.1mg/cm <sup>2</sup>	タイル、ガラス、建材、内装材等
超親水性	水弾き防止、防曇	水の接触角測定	フィルム、タイル、ガラス、建材等

96年の病原性大腸菌O-157問題を反映したためか抗菌に関する記事も急激に増えてきた。また、産業用に加え、蛍光管等一般家庭用照明器具への応用商品化やドアミラー用フィルムなど超親水性技術の商品化も行われるようになった。

材料の面からは、金属系材料への光触媒機能付与が新たに加わると共に、処理の容易な光触媒塗料の商品化が急速に増えてきた。

新聞記事の内容から見ると96年頃から、よりターゲットを絞り込んだ商品開発が進んでいるように見受けられ、今後もますます新規商品の開発が増えるものと推察される。

### 3. 酸化チタン光触媒の用途と対象材料

酸化チタン光触媒の主要な利用目的としては、環境浄化(大気・水質) 脱臭 防汚 等がある。

これらの目的に対して、各用途での性能テスト条件例及び対象材料について表2にまとめた。

環境浄化に関しては、より積極的に反応を進める必要があることから、大きな接触表面積が要求され、多孔質材料の利用が目立った。

NOxの除去目的では、光触媒反応で硝酸が生成

するので材料としては耐酸性が要求されることもあり、セラミックス等の無機材料系の利用が多かった。

また、材料表面に残留する硝酸の洗浄問題があるが、屋外では雨による自然表面洗浄効果が期待できる。水質浄化に関しては、紫外光の水による吸収の問題があるため、太陽光の利用では浅い所に水を流したり、光触媒担持ビーズを水面に浮かしたりする方法が検討され、また紫外線ランプの利用では細長いランプを水中で利用するなどの工夫が必要であるとともに、水中での担持皮膜の安定性も重要なポイントである。

逆に、防汚に関しては汚れを付きにくくするため、平坦で接触面積の小さな表面状態が求められている。

脱臭に関しては、新建材からのホルムアルデヒドの除去や室内空間の浄化を目的にした壁材やフィルター材などの非耐熱性材料が多く、これらには低温コーティング法などが利用されている。

最も新しい用途として、超親水性を利用したものがあ。これは通常の光触媒反応とは異なり、酸化チタン光触媒自体の光誘起反応に起因した現象であると推定されている。超親水性を利用した

用途として、防曇ミラー、防曇ガラスのほか幅広い用途に対応するためのフィルム化が検討されている。

現在の酸化チタン光触媒は、性能テスト条件からもわかるように希薄汚染物等に対してのみ有効であり、今後その用途をさらに拡大するには反応性の向上が不可欠である。その対応策として粒子の微細化や接触面積増大のための凹凸化が図られたり、これまでの紫外光による光触媒反応から可視光でも利用できる光触媒材料の研究も行われてきており、光触媒の研究も第2段階に進んできていると考えられる。

#### 4．酸化チタン光触媒の薄膜化

光触媒の利用目的とその用途、対象材料については表2に示したが、それぞれの用途において使用する材料に光触媒機能を付与するには、固定化する必要がある。

現在、主に酸化チタンを固定化する方法として、酸化チタン粉末やゾルを利用したコーティング法とチタン化合物を塗布・焼成するゾルゲル法などがある。前者は低温で塗布・乾燥するために、非耐熱材料に対して用いられる場合が多く、後者は400℃以上で加熱する必要があるために、ガラスやセラミックスなどの耐熱材料に対して用いられる。ソーダライムガラス上に酸化チタン光触媒をコーティングする場合は、ガラス中のナトリウムが酸化チタン側に拡散して光触媒活性を低下させるため、二酸化ケイ素膜を中間層に設けてナトリウムをブロックするなどの対策が施されている。

初期のコーティング研究においては、浸漬塗布・高温焼成を繰り返すゾルゲル法による薄膜化が多く報告されていたが、最近は低温焼成法など簡便で材料を選ばない方法が多く開発されてい

る。

それ以外の薄膜化法として、真空中で酸化チタンを成膜する乾式法があり、蒸着、スパッタ、イオンビームミキシング、イオン注入及びCVD法など様々な手法で検討されている。同じ乾式法でも大気中で成膜を行う溶射法による検討も行われている。

また、最近では水溶液中での電気化学反応を利用した陽極酸化法や、同じく化学反応を利用した液相析出法（LPD法:Liquid Phase Deposition）による薄膜作製法も行われている。

これらそれぞれの薄膜作製法に関して、特徴、長所、短所についてまとめた結果を表3に示す。

ここに挙げた方法は、今までに検討されてきた方法であって、触媒性能・耐久性・コスト面から全て実用化に耐えうる方法とは限らない。特に耐久性に関しては、まだ光触媒の歴史が浅いことから今後の課題でとなろう。

具体的な薄膜作製法は、ノウハウに関わることからあまり表にでてこないが、ディップ法（ゾルゲル法）による作製法の一例を以下に示す。

まず、85wt%のチタンテトライソプロポキシドのイソプロパノール溶液150mlを750mlの純水に加え、硝酸（5ml）を触媒として加水分解した後、エージングして、原料であるチタニアゾルを作る。それにパイレックスガラスなどのガラス基板を浸した後ゆっくり滑らかに引き上げ、乾燥・焼成（550℃）し、これを繰り返すことによって透明な酸化チタン光触媒薄膜を得たと報告されている。

薄膜作製法以外の酸化チタン光触媒固定法としては、比較的触媒による分解に強いフッ素樹脂系の材料に酸化チタンを混ぜて板状に成形したものや、酸化チタンが直接固定材料に接触しないように多孔質担体の孔中に酸化チタンを担持して樹

表3 酸化チタン光触媒の薄膜化について

成膜方法	主な特徴	長所	短所	
塗	ディップ	溶液から引き上げ、焼成を行う	簡便に成膜できる	生産性が低い
	スプレー	エアノズルからのミスト噴霧	量産性に優れる	均一性が劣る
	パイロゾル	超音波ミストによる精密噴霧	緻密で均一な成膜が可能	特殊装置が必要である
布	印刷	版を用いて塗布する	量産性や均一性に優れる	平板材料のみ可能
	スピコート	円盤回転による塗布	塗布液量が少量で済む	平板材料のみ可能
	刷毛塗り	刷毛を用いて塗り付ける	材料の形状によらない	生産性が低い
乾式	PVD	真空蒸着・スパッタ等を利用	緻密な膜ができる	特殊装置が必要である
	CVD	真空中で化合物を熱分解	緻密な膜ができる	特殊装置が必要である
	溶射	大気中での高温噴霧析出	簡便で処理時間が短い	均一性に劣る
湿式	陽極酸化	チタン金属を電気化学的に処理	均一な膜が得られる	チタン金属だけが対象
	LPD	液中化学反応による析出	操作が楽である	析出に時間を要する

脂等の有機系材料に混ぜたものなどが開発されており、薄膜化とは異なる方法による材料開発も進展している。

## 5. 結 言

今回、酸化チタン光触媒の技術開発動向及び薄膜化方法について調査を行ったが、96年度後半から空気清浄化を目的にした開発商品を筆頭に、急激に市場に出回ってきていることがわかった。

酸化チタン光触媒の主な利用目的としては、環境の浄化、生活空間の快適化が挙げられるが、最近は特に超親水性という新たな機能も発見され、光触媒の新たな展開も見受けられる。

酸化チタン光触媒の薄膜化に関しては、調査の結果様々な方法により検討されていることがわかり、それぞれの特徴等について整理することができたが、評価については標準試験法がないために相対的な比較は困難であった。

光触媒の研究開発は、近年非常に活発に行われているが、反応効率の向上、長期安定性の確保、利用光の可視光化、生産性の向上、評価の標準化等まだまだ解決しなければならない問題が山積していると思われる。

今後研究の更なる進展により、これらの課題が解決していくことを念願する。