

酸化チタン光触媒のための大気中CVDプロセス

キーワード：光触媒、酸化チタン、CVD、大気中、抗菌性

概要

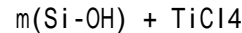
光触媒として使用可能な化合物は、種々あるが、化学的安定性、取扱い易さ、安全性、価格等を総合的に判断すれば、今のところ酸化チタンが最もよい。光触媒酸化チタンを基材にコーティングする方法には、基材が耐熱性の場合、チタニウムアルコキシド、チタニウムキレートなどの溶液あるいは過酸化チタンゾルの分散液を、(1)ミスト状や蒸気状にして吹き付け、焼成して成膜する方法、(2)塗布、乾燥後焼成する方法にほぼ大別できる。なお、光触媒作用を目的とはしていないが、酸化チタンコーティング技術そのものは、熱線反射ガラス、ラストマイルなどに以前から実用されており、古くて新しい技術である。

以上に述べたのは湿式プロセスであるが、本シートでは新たに開発した、プロセスがドライでしかもコストが低いという特徴を持つ、大気中CVD(化学蒸着)法による光触媒コーティング(特許出願中)について紹介する。

酸化チタンの大気中CVD成膜プロセス

四塩化チタンは、室温では液体で、これを空気中におくと、多量の白煙を生じる。四塩化チタンが空気中の水分で加水分解して、水酸化物になるため起こる現象である。大気中CVD装置は、四塩化チタンの水に対するこの高い反応性を利用している。すなわち、所定の温度に加熱した基材に四塩化チタンを含む空気を吹き付けると、表面にある水酸基と四塩化チタンが縮合反応を起こし、塩化水素が脱離し、二塩化チタンが表面に結合した形になる。この時、雰囲気中に水があると、加水分解、脱塩化水素により水酸化チタンが表面に結合した形になる。その後、同様の反応が表面で繰り返され、酸化チタンの膜が形成される。基材がガラスの時の反応プロセスは次の通りである。

(a) 基材表面の水酸基との縮合、脱塩化水素プロセス (m : 1 または 2)



(b) 加水分解プロセス

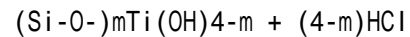
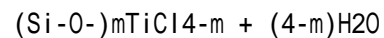


図1に大気圧CVD装置の概念図を示す。被処理試料は洗浄脱脂後ベルトに載せられる。試料は左の予熱炉(約500℃)を通過して右側の加熱炉に入り、さらに右端のCVDチャンバー入って、四塩化チタンを含む空気が噴射されている空間を通過し、外に出ていく。ベルトに載せてから出てくるまでの時間は約80秒である。図では省略したが、成膜後、500℃で約7分熱処理を行った。CVDチャンバーに噴射する空気は、コンプレッサからの乾燥空気を四塩化チタン液の入った容器に通し、バブリングさせることにより作った。CVDチャンバー内で塩化水素が発生するので、排ガスはポンプで吸引し、塩化水素吸収槽を通して無害化し、排気するようになっている。生成される膜の結晶構造は、基材温度が上がるにつれて、非晶質アナターゼルチルへと変わっていく。酸化チタンではアナターゼ構造のものが最も光触媒能が高い。微粒子酸化チタンの場合、不純物の種類、濃度によっても変わるが、500℃付近でアナターゼからルチルに結晶構造が転換すると報告されており、基材温度は最高でも約500℃とした。

光触媒特性

成膜条件により光触媒特性は変わるが、白地タイル(97mm × 97mm × 5mm)上に酸化チタンを成膜した試料の抗菌性を表1に示す。蒸着時のタイル温度は500℃とした。試料Aは蒸着の前に、付着力向上用下地層を形成するため、約1mass%のシリカゲルを溶かした蒸留水を塗布後約3分加熱し、その後、図1に示す装置で1回蒸着したもの、試料Bは下地層形成を600℃、3分加熱で行った後、1回蒸着したもの、試料Cは下地層形成を700℃、3分加熱で行った後、1回蒸着したもの、試料Dは下地層形成を800℃、3分間加熱で行った後、1回蒸着したもの、試料Eは、下地層の形成を試料Aと同じ条件で行い、蒸着回数が2回の試料である。抗菌性試験は、菌液滴下法により行った。試験方法は、菌

液0.5mlが滴下されたタイルを、石英ガラスで蓋をしたシャーレ中で培養した。培養条件は、無菌ボックス中で1200ルクス蛍光灯下、25℃で3時間とした。

用途

この方法は、湿式法によるコーティングの場合のように粒の凝集現象に妨げられることなく、砂に酸化チタンをコーティングすることが可能である。しかも、原料の四塩化チタンが安価であり、大量生産装置にもできるので、運動場の砂場、ペット砂等に用いる抗菌砂の製造装置への展開が期待できる。

文献

特開平 11-216367 光触媒材料の製造方法

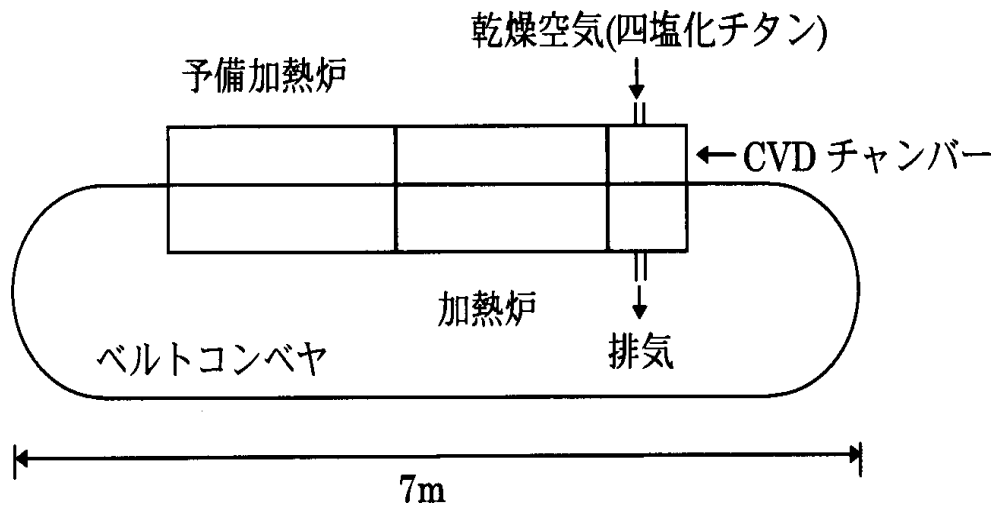


図1 大気中CVD装置の概念図

表1 光触媒コーティングタイルの抗菌性 (菌数単位: 個/ml)

	初発菌数	試料A	試料B	試料C	試料D	試料E	未蒸着
黄色ブドウ球菌	3100	160	385	200	365	230	1230
肺炎桿菌	1725	755	575	425	625	725	1800