

低温高速溶射技術を利用した光触媒皮膜製膜

1 緒言

光触媒に関する研究は、日本発祥の最先端技術であり画期的な環境保全技術として注目されている。光触媒材料の一種である二酸化チタンは、紫外光による光分解反応で様々な有害有機物を分解・無害化する特性と光励起親水化特性を併せ持ち、触媒反応時の消耗がなく、取扱が安全でかつ触媒効果が広範囲であるなどの特徴を有している。二酸化チタンは、ルチル、アナターゼおよびブルッカイトと三種の結晶系で存在し、光触媒特性は、アナターゼ型が最も優れている。しかし、低温安定型であるアナターゼ型は900℃以上の加熱によりルチル型への転移が生じることから、アナターゼ型を維持するには低温で温度管理をした処理が必要である。

ここで成膜（固定化）方法としての溶射法は、開放系での処理が可能であり、成膜処理速度が高く、かつ複雑で大面積の基材表面の処理に適している点が有利である。また、溶射皮膜の構造上、積層された多孔質膜の特性が光触媒特性に多大な影響を与える。

当社では、温度制御が可能な低温高速溶射を適用し、新規性の高い光触媒コーティング法の開発を行っている。下記に光触媒溶射皮膜の特性並びに特性評価を行なった結果を報告する。

2 光触媒効果

二酸化チタン (TiO₂) は、図-1 に示すように紫外光を受けることにより活性酸素 (・O₂) と水酸化ラジカル (・OH) を生成する。これら活性種の酸化・還元反応により様々な有害有機物を分解・無害化する機能（水質・大気浄化）と防汚・自浄作用を示す親水化特性を有す。この分解機能は、二酸化チタンの表面で起こり、殺菌・抗菌効果など多岐にわたる。

3 光触媒溶射皮膜

低温高速溶射により光触媒特性が優れているとされるアナターゼ結晶型を主体成分とし、二酸化チタンを高純度に成膜している。また、溶射膜の構造上一般的な光触媒薄膜と比較し、厚い膜を形成でき、多孔質（ポラス）かつ表面積が広い（表-1、図-2参照）等の特徴を有し、既存法では密着力が低く成膜が困難とされる金属面へのコーティングが可能である。素材としては、金属材料（鉄、ステンレス、アルミ等）や樹脂系材料（プラスチック、ナイロン、アクリル）およびガラスなどへのコーティングが可能である。

表-1 表面粗さ比較

| 試 料 | Ra (μm) | RzDIN (μm) |
|-------------|---------|------------|
| 素材 (SUS) | 0.217 | 1.512 |
| 溶射後 (前処理なし) | 3.05 | 18.4 |
| 溶射後 (前処理有り) | 6.536 | 35.613 |

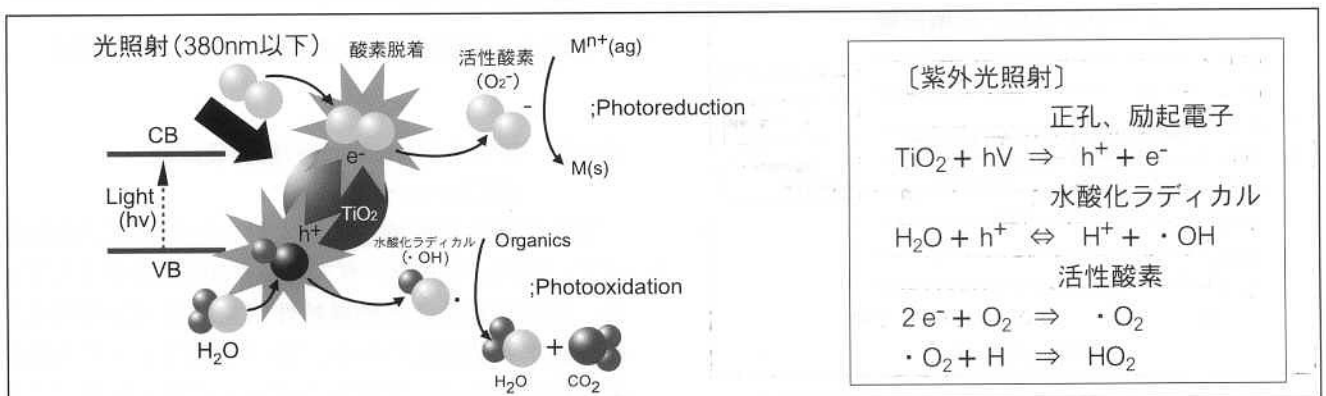


図-1 光触媒メカニズム

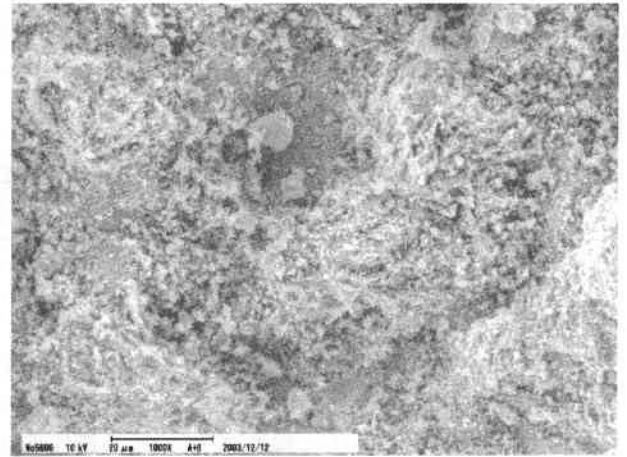
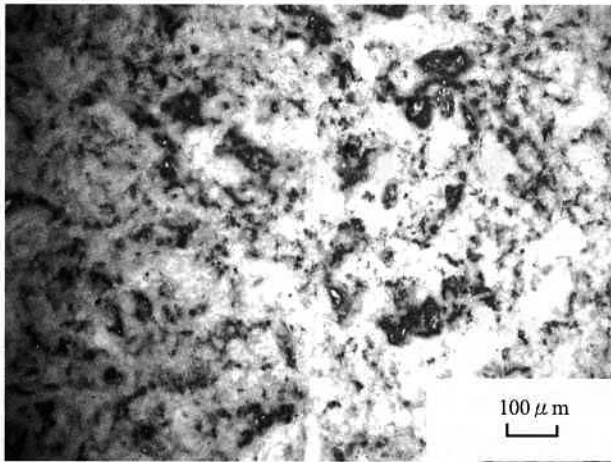


図-2 光触媒溶射皮膜表面

4 光触媒特性

光触媒特性評価法として広く認知されている光触媒製品技術協議会および光触媒フォーラムに規定されている評価法により試験を行なった。

ここで、光触媒溶射皮膜の評価には、市販品光触媒タイルおよびゾルゲル法による成膜材などを用い、一般的に普及しているコーティング材との比較を行なった。

4-1 メチレンブルー分解性能試験

各試料の分解性能試験結果を図-3に示す。紫外線(UV=360nm, 1mW/cm²)の照射により時間経過と共にメチレンブルー濃度の低下が測定される。ここで表-2に示すように光触媒溶射皮膜は、各試料中最も高い触媒活性を示した。図-4には、紫外線照射30時間経過後のメチレンブルー溶液の写真を示す。

表-2 各試料の分解活性測定結果(液相)

| 試料 | 分解活性係数 ($\mu\text{mol/L/min}$) |
|----------|-------------------------------------|
| 市販コート液A | 4.2 |
| 市販コート液B | 13.0 |
| ルチル粉溶射皮膜 | 1.0 |
| 光触媒溶射皮膜 | 23.2 |
| 市販光触媒タイル | 2.2 |
| 未処理 | 1.5 |

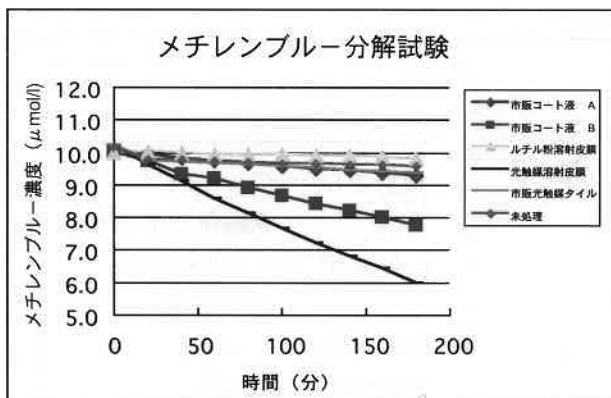


図-3 メチレンブルー分解試験結果



図-4 試験溶液(紫外線照射30時間経過後)

4-2 アセトアルデヒド分解評価試験 (ガスバックB法)

光触媒製品技術協議会により光触媒性能評価試験法IIa(2001年度版)ガスバックB法に規定されており、光触媒製品の光触媒特性(主にガス分解特性)を評価する試験法である。表-3に示すように市販材より性能が高く、臭素ガスを完全に除去することが可能である。

表-3 各試料の分解活性（気相）

| 試料名 | 除去率 |
|---------|--------|
| 光触媒溶射皮膜 | 100% |
| 市販コート液A | 55.00% |
| 市販コート液B | 28.00% |

4-3 親水性評価（暗所維持特性評価）

親水性の評価にあたり図-5に示す接触角測定器を使用し、接触角を測定した。ここで光触媒溶射皮膜は、超親水性へ到達する時間が格段に短く、暗所維持性についても超親水性を維持し、優れた濡れ性を示すことが確認された（図-6参照）。しかし、表面状態により液滴の広がり速度が変わり、表面の凹凸が少なからず影響を与えている。

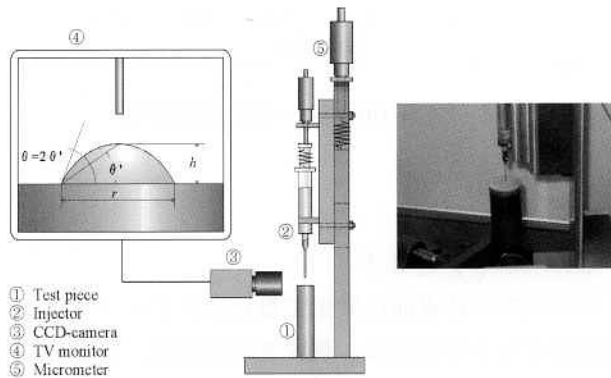


図-5 液滴接触角測定器

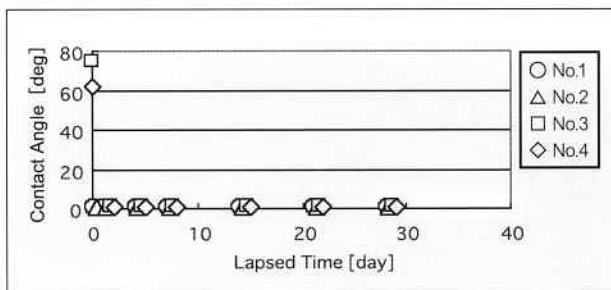


図-6 溶射皮膜の暗所維持特性評価結果

5 終わりに

光触媒の分野は、技術の進展が急速であり、昨今の新聞紙上を賑わせている。現在の市場規模は300億～400億円とされており、大手からベンチャーまで光触媒に携わる企業は国内で200社以上にも及んでいる。当社の光触媒溶射皮膜は、これまでの評価試験結果に示すように既存成膜法に比べ光触媒効果に優れ、特異性がある光触媒コーティングであり、これまで以上に地球環境に貢献できれば幸いである。

参考文献

- 1) 光触媒製品技術協議会：光触媒製品技術協議会会則・書規定および試験法（制定：平成12年5月23日、改定：平成13年6月21日）
- 2) 光触媒製品フォーラム：光触媒製品における湿式分解性能試験方法（2004.05.28改定）
- 3) 光触媒製品フォーラム：光触媒製品における親水性性能試験方法（2004.05.28改定）
- 4) 吉田 隆：「最新光触媒技術」P24～P35 株式会社エヌ・ティー・エス（2000）
- 5) 大谷 文章：「光触媒のしくみがわかる本」株式会社技術評論社（2003）
- 6) 大森 明：「溶射技術 Vol123」P46、P56 産報出版株式会社（2003）

—[問い合わせ先]—

技術開発センター 担当：尾崎龍宏
 Tel. 093(871)0761
 Fax. 093(882)0522