

## フレーム温度が制御可能な高性能溶射技術による光触媒皮膜の開発

Development of Photocatalyst Coatings by Thermal Spraying Technique with Control of Flame Temperature and High Performance



技術開発センター  
樋口 友彦  
Tomohiko Higuchi

技術開発センター  
尾崎 龍宏  
Tatsuhiko Ozaki

### 要旨

溶射材料の加熱用燃料として灯油及び純酸素を使用するHVOF方式の高速溶射装置は皮膜の緻密性、密着性に優れているため国内外の加工市場に広がりを見せている。しかし、HVOF方式では、火炎の燃焼温度が2000℃近くまで上昇し、低融点の溶射原料に対しては加熱温度が高過ぎる。そのため溶射原料に酸化や、熱分解が生じたり、組成が変化したり、また揮発する恐れ等の問題が生じる。

そこで、燃焼混合ガス中の酸素濃度と灯油量の調節により溶射材料に適正なフレーム温度を制御が可能である省エネルギー型の高速フレーム溶射装置を開発した。なお、本研究は今年度ものづくり日本大賞の優秀賞を受賞したが、この技術を用いアナターゼ型TiO<sub>2</sub>皮膜施工技術の開発を行った。

### Synopsis:

The high-velocity thermal oxygen fuel (HVOF) spraying apparatus using kerosene and pure oxygen as the fuel for heating has been widely using in the processing markets at home and abroad because of showing the excellent denseness and the adhesion strength. However, the heating temperature in the HVOF type is too high to the thermal spraying materials with low melting point because the combustion temperature of the flame rises close to 2000°C. Therefore the thermal spraying materials have many problems such as oxidation, thermal resolution, the change of composition and volatilization.

We developed the new energy-saving type HVOF spraying apparatus that can be controlled to the optimum temperature for the thermal spraying materials which are undergone property change at the oxygen concentration and the quantity of kerosene in the mixture gas burned. We exploited the performance technology for the TiO<sub>2</sub> coatings with anatase-type, FUJICO was awarded the excellent prize of "MONOTSUKURI-NIPPON-TAISHO".

### 1 緒言

光触媒効果を有するTiO<sub>2</sub>の研究は、エネルギーフリー、運転コストフリー、メンテナンスフリーの画期的な環境保全技術として注目されている。TiO<sub>2</sub>の特長は、紫外光により様々な有害有機物を分解・無害化すると共に、取扱いが安全で、かつ触媒効果が広範囲である。このため、近年、最も注目された研

究テーマであり、住宅建材、家電、道路、水質浄化、医療分野等、多種多様な実用化事例が報告され、市場規模が急速に拡大している。

実用化されているTiO<sub>2</sub>薄膜の成膜法は、乾式法と湿式法の2通りがある。乾式法は高純度で緻密かつ高活性なTiO<sub>2</sub>薄膜の形成に適しているスパッタ法やCVD法があり、湿式法には金属アルコキシドやハロ

ゲン化金属の加水分解により金属酸化物を得て加熱処理するゾルゲル法がある。これら成膜法の課題としてスパッタ法は、真空の設備内で成膜するため、生産性に限度があり、設備費用が高価である。ゾル状スプレー法および塗布法は、成膜の処理能力が高い反面、焼結工程が塗布後に必要な場合が多く、酸化チタンとバインダーを混合するため、純度や被写体との密着性が劣る<sup>1)</sup>。

TiO<sub>2</sub>は、正方晶系のルチル、アナターゼおよび斜方晶系のブルッカイトと3種の結晶系で存在し、この3種の結晶系における光触媒特性は、アナターゼ型が最も優れるとされる。しかし低温安定型であるアナターゼ型は、800℃以上の加熱によりルチルへの転移が生じることから、適用範囲が広く、高速で成膜できる溶射法の特長を、光触媒コーティングに適用するためには、入熱量を抑制し、低温かつ高速で溶射できる施工技術の確立が求められている。

## 2 研究項目

高活性の光触媒特性を有するアナターゼ型TiO<sub>2</sub>を、大気雰囲気下で成膜できる低温溶射技術の研究開発課題として、主として以下に示す3項目を実施した。

### (1) 低温高速溶射に関する研究開発

高活性なアナターゼ型は低温安定型であるため、800℃以上の加熱により高温で安定的なルチル型へ転移する。このため高温で施工する溶射法への適用には、入熱量を下げる必要がある。しかし単純な入熱量の低下では、皮膜の密着強度が低下することにつながり、十分に成膜することが難しい。そこで本項目では、アナターゼ型の維持を主目的として、溶射条件とアナターゼ型の残存量との相関を調査した。

### (2) 光触媒酸化チタンとバインダーとの配合設計

塗料等で用いられる有機系のバインダーでは、光触媒の酸化チタンが持つ酸化力により、チョーキングなどの劣化現象が生じ易い。このためバインダーの配合には、酸化に強い無機系バインダーが適している。そこで、溶射に適した粉末の造粒を行うバインダーを検討した。

### (3) TiO<sub>2</sub>溶射皮膜における光触媒特性の評価・研究

酸化チタンの光触媒特性における機能の一つである超親水性の性質を確認する試験を実施した。また、アセトアルデヒドガスの分解試験も行った。さらに、流水系の水質浄化を想定した流水試験装置を試作し、光分解の活性を調査した。なお、特性評価の検証を行う際の溶射膜との比較材として、市販材のタイル、およびディッピング（スピンコート）材、ならびにスプレーコート（塗布法）を使用し、成膜したサンプルと溶射皮膜との分解性能の比較を行った。

## 3 結果と考察

### 3-1 低温高速溶射に関する研究

高温加熱過程である溶射法をTiO<sub>2</sub>に適用した際、低温安定型のアナターゼ結晶形は、800℃以上の加熱により、高温安定型のルチル結晶形へ容易に転移する。このため本研究項目では、低温溶射法により粒子に対する入熱を抑え、活性の高いアナターゼ結晶形を維持した皮膜を形成する研究開発を実施した。

溶射粉末には、Table 1に示したA02とA22を用い、溶射コーティング後の皮膜について、X線回折装置により皮膜の結晶形の同定を行い、アナターゼ含有比率を求めた。

Table 1 Specification of powders

Name of powders	Binder	Particle size (μm)	Dia. of primary particle (nm)
A02	10% - Organic	10~53	7
A22	10% - Organic	10~53	200

Fig.1は、低温高速溶射法により溶射粉末A02とA22を用いて得られた皮膜中のアナターゼ含有率を、溶射条件の変動に対してプロットした図である。

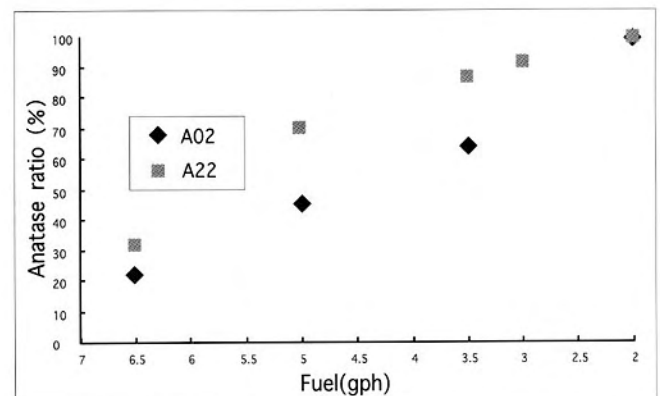


Fig.1 Effect of spraying conditions on anatase ratio of thermal spraying coatings

両方の溶射粉末においても同様に、液体燃料の減少に伴い、ほぼ直線的にアナターゼ含有率の上昇が見られる。

しかしA02粉末はA22粉末に比べ、燃料の増加に伴いアナターゼ含有率が著しく低下しており、各溶射条件において30~50%近くアナターゼ含有率の低いことがわかる。この結果は、後述のナノTiO<sub>2</sub>造粒に関する研究報告に示した内容と同様に、原料粉の1次粒子径の違いによる転移温度や安定性に関係していることが推測される。



### 3-2 光触媒酸化チタンとバインダーの配合設計

粉末の顆粒強度や流動性を改善するとともに、溶射時に軟化させ、溶射皮膜の結合力を向上できるバインダーの選定を行った。バインダーの選定にあたっての条件は、以下の通りである。

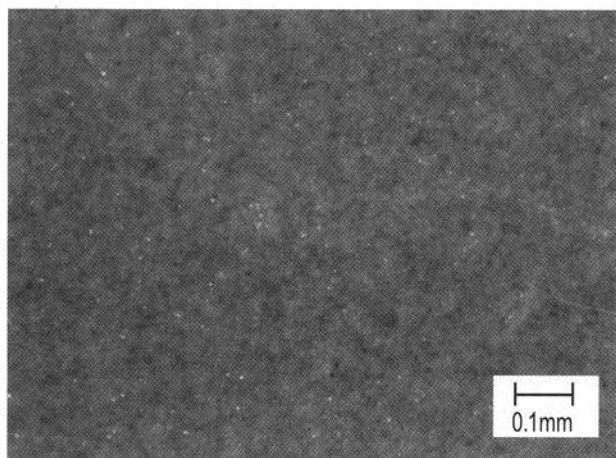
- ① 500℃以下の融点及び軟化点を有すること。
- ② 有害物質を含まないこと。
- ③ 酸化チタンとの反応性がないこと。
- ④ 劣化しにくいこと。

この条件下で絞り込みをした結果、バインダーには広く一般に市販されているガラスフリットを採用し、粉末の造粒には低融点ガラスを用い、造粒試験を行った。この低融点ガラスを混合した溶射皮膜の超音波洗浄前後における表面ミクロ組織の観察写真を Fig.2 に示す。観察した結果、30分間の超音波洗浄後において、開始時に若干量の溶射皮膜の流出が確認されたが、洗浄時間が経過した後では、溶射皮膜が流失しなくなった。

また、Fig.2 に示す表面ミクロ組織の観察により、一部の基材が露出しているのが認められた。しかし、低融点ガラスのバインダーとして、密着性を改善する効果が確認されており、バインダー添加量の増加、および他の低融点ガラスを検討することで、アンダーコートの使用時と同様の大幅な密着性の強化が行える。その他にも金属以外の基材（一例として、コンクリート）への溶射試験を進め、その成膜可否を確認した<sup>2)</sup>。

### 3-3 TiO<sub>2</sub>溶射皮膜の光触媒特性に関する評価・研究

本研究開発においては、九州大学工学部、及び福岡県工業技術センターと連携し、TiO<sub>2</sub>溶射皮膜の光触媒特性の評価について共同研究を行った。比較材として、市販品の光触媒タイルおよびゾルゲル法により製作したサンプルを用いた。



### (1) メチレンブルー分解試験

溶射サンプルと市販製品を比較材に使い、メチレンブルーの分解試験を行なった。測定に際して、メチレンブルーの濃度が0.01mmol/l以上を確認し、測定を行った。紫外線の強度測定には、紫外線照度計（TOPCON製UVR-2、受光器U-36）を用い、基板表面での紫外線の強度を、1mW/cm<sup>2</sup>になるよう調整した。Table 2に試験片、及び作成条件を示す。

Table 2 Experimental specimens and spraying conditions

T. P. No.	Specimens	Spraying method	Pre-adsorption of T.P.
1	A02	Thermal spraying	×
2	A22	Thermal spraying	×
3	Sintered and crushed powders	Thermal spraying	○
4	Rutile powders	Thermal spraying	○
5	TiO <sub>2</sub> coatings (blasting)	Spin coating	○
6	TiO <sub>2</sub> coatings (nonblasting)	Spin coating	○
7	Cu plate + ST-K11	Spray coating	○
8	Tiles with photocatalyst	Goods on the market	×
9	Quartz glass	Non coating	×

各試料の光触媒活性に対する評価試験の結果を Fig.3に示す。各試料は、いずれも時間の経過と共に、メチレンブルーの濃度は低下したが、一般の市販品 No.5, 6, 8は、180分後において、メチレンブルーの濃度が9.0 μmol/l以上と、濃度低下が微量であったのに対し、今回溶射処理した開発材のNo.1, 2, 3 は、180分経過後、8 μmol/l以下と、大きな濃度低下を示した。予備吸着をしなかったNo.9においても、180分後には9.57 μmol/lまで濃度が低下しており、これは試料表面、あるいはセル壁面へのメチレンブルーの吸着による濃度低下が主因と推察される。

またNo.9と同様、予備吸着をしなかった試料No.1,

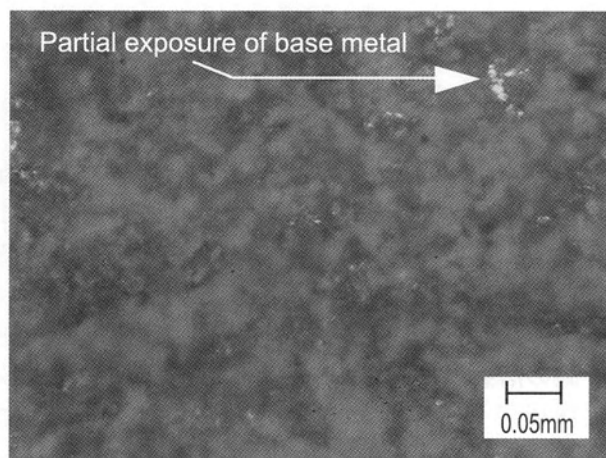


Fig.2 Microstructures at surface of sprayed coatings (after ultra-sonic cleaning)

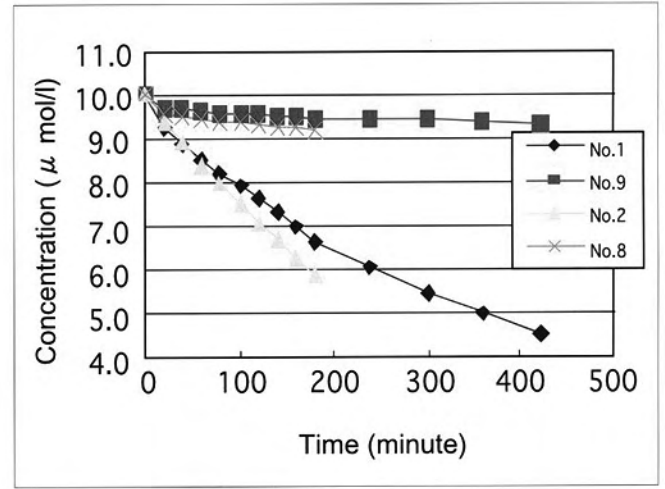
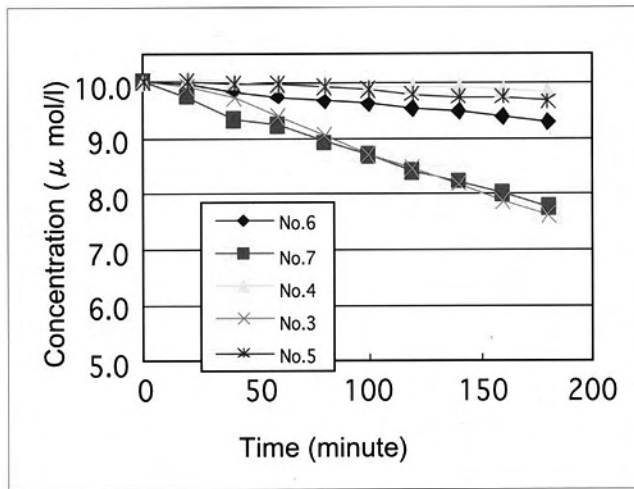


Fig.3 Results of the decomposition reaction tests of methyleneblue

2, 8は、最初の20分で濃度の低下が大きく、測定の初期段階には、予備吸着の有無が測定値に大きく影響していることが分かった。No.3, 4, 5, 6, 7,では、最初の20分の濃度低下がその後の濃度低下より小さく、これは測定用メチレンブルー溶液 (0.01mmol/l) より高濃度のメチレンブルー溶液 (0.02mmol/l) で、予備吸着処理をしたためと推察される。

5,605分 (約4日) 紫外線の照射後に採取した溶液の状態をFig.4に示す。No.1及びNo.2共に、濃度が0.06 μ mol/lで、無色透明になっていたのに対して、No.9では7.83 μ mol/l、No.8では4.73 μ mol/lと濃度の低下が少なく、溶液は青色を維持していた<sup>3),4)</sup>。

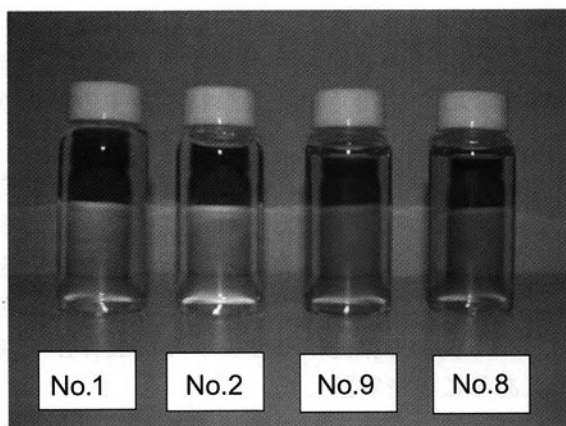


Fig.4 Solution tested (after irradiation of 5,605 minutes by ultraviolet rays)

(2) 親水性評価試験およびガス分解試験

a) 親水性評価試験

この試験は、東芝製の2灯式紫外線ランプFL20SBLBを使用した。

親水性の評価試験に用いた接触角の測定器をFig.5に示す。この測定方法は、シリンジの内筒をマ

イクロメーターヘッドにより押し、重力の影響を受けず、球形を保つといわれる直径2mm以下の液滴を作り、それ全体を、もう一つのマイクロメーターヘッドで押し下げ、試料表面に液滴を付着させ、水平方向からCCDカメラにより写した画像を、TVモニターに拡大して、試料表面の液滴の濡れぶち長さとかさを測定して、換算表により接触角を求める方式である。接触角は、試料表面の任意の5点における測定値の平均値とした。

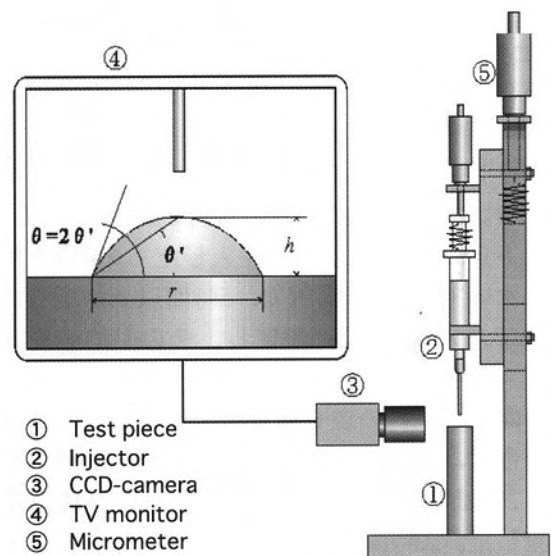


Fig. 5 Schematic diagram showing measurement method for contact angle

Fig.6は縦軸に接触角を、横軸に経過時間を取り、比較のため市販品を銅板にスプレーコートした試料の親水性を示した。試料No.1は洗浄無し、No.2は水で超音波洗浄をしたもの、No.3はアセトンにより超音波洗浄をし、20日間連続的に紫外線を照射した後、暗所に保存したデータである。Fig.6から市販品では、接触角が低くても5°位しか下がらないことが分かる。

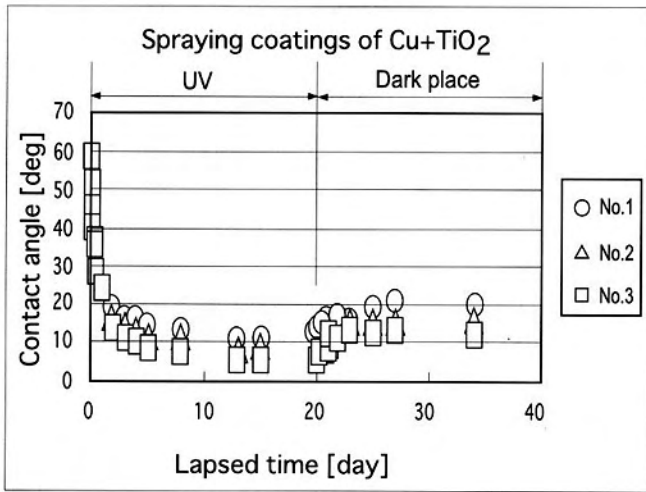


Fig. 6 Effect of lapsed time on contact angle in commercial Cu plate specimen

Fig.7は本研究テーマで開発した溶射法により表面処理をした試料No.1~4のデータを示したものである。No.1と2は、アンダーコートがなく、アセトンで洗浄した後、酸化チタン皮膜の結合が、少し弱いように見られたが、皮膜は既に超親水状態であることを示している。No.3と4は、初期の接触角が大きかったため、はじめに1時間だけ紫外線を照射したが、暗所で保存した後の試料では、濡れ性が優れており、No.3が特に優れているのが確認された<sup>3),5)</sup>。

#### b) アセトアルデヒドガス分解試験

予め4枚の試料 (50mm×50mm) に、3時間以上、紫外線 (紫外線の強度 1 mW/cm<sup>2</sup>) を照射し、テドラバッグの切込みよりその試料を入れ、プロピレン製テープで穴を塞ぎ、80~100 ppmに調整した3Lのアセトアルデヒドガスを注入したもの4袋を作成した。次いで4袋とも暗所で、5時間以上静置した後、検知管でガス濃度を2回測定し、その平均値を「当初のガス濃度」とした。

この際、いずれの袋も濃度が80~100ppmの範囲にない場合は、濃度の調整をやり直した。試料入りのバッグ2袋は、紫外線を照射し、残りの2袋は暗所に静置した。20時間の経過後、すべてのバッグのガス濃度を2回測定し、紫外線を照射したものは「明条件試験区」とし、暗所のものは「暗条件試験区」とした。

一方、アセトアルデヒドガス濃度の経時変化を調べるため、前述の作業手順により「当初のガス濃度」を求めた後、試料入りのバッグ2袋に紫外線を照射し、残りの2袋は暗所に静置した。

その後、20分、40分、60分、120分、180分が経過するごとに、それぞれのバッグのガス濃度を測定し、それらの平均値を求めて、Fig.8に経過時間ごとの濃度変化を示した。

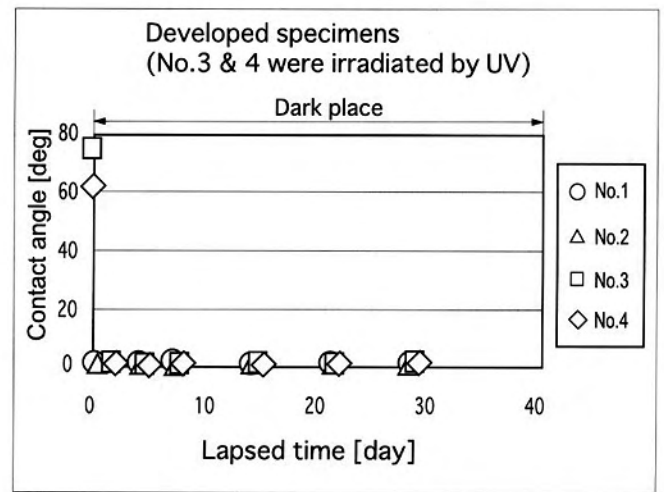


Fig. 7 Effect of lapsed time on contact angle in developed specimens of No. 1 - 4

Fig.8には、このアセトアルデヒドガス分解試験に使用した全部の試料も示しており、溶射法により製作したサンプルを○印、比較材としてスプレーコートとティオコートしたものを△印、暗所維持を行なったブランクセルを◆印で、各々表している。比較材ではスプレーコートが最も高く、次にテイカTKC-304であり、A社タイルは全く活性を示していない。それに対し溶射サンプルでは、100分を過ぎた段階において、ほとんどの試料で0.0PPMまで減少しており、比較材のサンプルより格段に、アセトアルデヒドの分解活性性能の高いことが示されている<sup>5)</sup>。

#### 4 結言

本研究開発では、溶射フレームの温度制御技術を用い、低温高速溶射によるアナターゼ型TiO<sub>2</sub>の皮膜技術を開発した。得られた成果を要約すると、次の通りである。

- (1) 溶射条件の変更によるアナターゼ率を調査し、光触媒特性が優秀とされる高アナターゼ率皮膜が成膜可能である低温高速の溶射条件を確立した。X線回折の結果、アナターゼ率を、90%以上も維持するサンプルの製作が可能であることを実証した。
- (2) 溶射粉末への造粒に使用する市販品の光触媒TiO<sub>2</sub>原料粉(7nm~200nm)を調査した。焼成試験の結果、この1次粒子の径により、アナターゼ型からルチル型への転移温度が変動すること、及び焼成後に重量変化や変色することを明らかにして、これらの知見を、TiO<sub>2</sub>光触媒の溶射技術に反映させることに成功した。

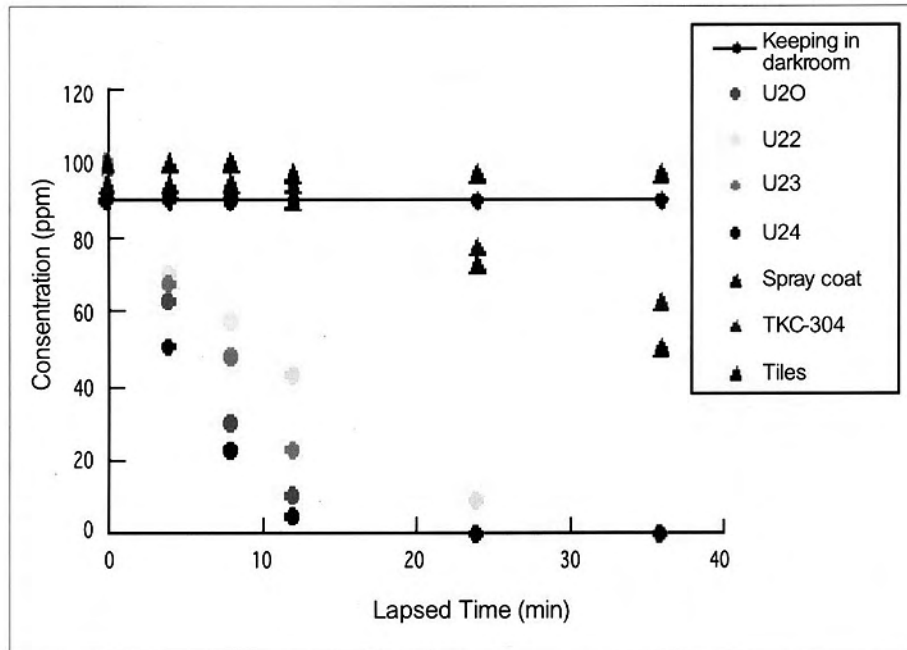


Fig. 8 Results of decomposition reaction tests of aceto-aldehyde gas

(3)  $\text{TiO}_2$ 溶射皮膜の有機物へ分解する特性評価を行い、酸化チタンによる光触媒特性の機能の一つである超親水性の性質についても確認した。親水性の評価試験、アセトアルデヒドガスへの分解試験ならびに水質浄化試験のすべての試験において、本研究テーマで開発した $\text{TiO}_2$ 溶射皮膜の光触媒特性が最も優れていることを実証した。

現在当社では、製品化をイメージした様々な取り組みを進めているが、これにより新規事業へと発展させていく上で、解決すべき課題、及び検討すべき項目には、次の3点が挙げられる。

- ① 成膜コストの削減
- ② 皮膜性能の実証試験
- ③ 屋外での溶射の実施工

今後これらの方策をさらに精査し、実用化を目指した動きを活発に進めていきたい。

#### 参考文献

- 1) 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）
- 2) 尾崎龍宏 フジコー技報No.12（2004）48
- 3) 光触媒製品技術協議会：光触媒製品技術協議会則・書規定および試験法（2001.06.21改定）
- 4) 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）
- 5) 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）