

# 技術論文

## 可視光応答型の光触媒機能を有する溶射皮膜の抗菌・殺菌作用への応用

Application for Resisting and Sterilizing Effects of Spray Coatings with Visible Light Responding Photocatalyst



技術開発センター主任 技術開発センター センター長付

樋口 友彦

Tomohiko Higuchi

原賀 久人

Hisato Haraga

### 要旨

弊社がすでに開発した低温高速フレイム溶射法によるTiO<sub>2</sub>の光触媒機能皮膜は、他の固定化技術によるものと比較して、高純度や多孔質という特長から光触媒機能の高い活性を示すことが実証されているが、紫外光を必要としたため屋内での使用が制限されていた。

近年、可視光応答型の光触媒機能皮膜が開発され、最近弊社でも、この分野において優れた特性を示す溶射皮膜が得られたので、本稿では可視光応答型の光触媒機能を持つ溶射皮膜の開発状況と、その抗菌・殺菌作用に関する試験結果などを報告する。その中で今回弊社が開発したSドーピングTiO<sub>2</sub>に特殊な金属元素を添加した溶射皮膜の抗菌力は、わずか5分間の接触で10<sup>6</sup>の大腸菌を殺菌することができるという画期的な結果を示した。

### Synopsis:

FUJICO has already developed the technology on the sprayed coatings for photocatalyst of TiO<sub>2</sub> by the HVOF spraying process with low temperature. The sprayed coatings have merits such as high purity and suitable porosity, it is proved to show higher activity for photocatalyst than the others fixed coatings under the ultra-violet radiation. However, the applications of the coatings need the radiation with the ultra-violet to cause the photocatalyst reaction., and using in indoor are limited. Recently the photocatalyst of the responding type under the visible light were developed. FUJICO has recently developed the coatings of this type with the excellent characteristics. This paper reports the development situation of the coatings and the test results on the resisting and sterilizing effect. Then, the sprayed coatings with the addition of special metal to S-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalyst has shown the epoch-making power that can sterilize Escherichia coli of 10<sup>6</sup> in contact for a little 5 minutes.

### 1. 緒言

日本発の研究開発テーマである光触媒は、その抗菌・殺菌や防汚作用により空気あるいは水質の浄化などに応用され注目されている。光触媒として用いられるTiO<sub>2</sub>は、紫外線すなわち波長が380nm以下の光線によって電子が励起され、・OH、O<sub>2</sub><sup>-</sup>などの活性酸素種が発生し、これらの働きによって有機物が分解され、抗菌・殺菌作用が生じる。(Fig. 1)

抗菌・殺菌作用としては従来から、①特殊な金属イオンなどによるもの、②ゼオライトやシリカゲルなどに金属元素を担持し、それらの殺菌力によるもの、③上述の光触媒で発生した活性酸素種

により有機物を分解するものなどが知られているが、中でも光触媒は、水質や空気の清浄化などの光クリーン技術として最近、特に注目されている。

光触媒機能をもつTiO<sub>2</sub>を抗菌・殺菌作用に適用する場合、その使用環境はほとんど室内であるが、室内での蛍光灯には、TiO<sub>2</sub>の電子を励起するのに必要な紫外光がほとんど含まれておらず(約0.1%)、紫外光型の光触媒を室内で抗菌・殺菌作用に適用するには限界がある。

可視光応答型の光触媒に関しては従来から九州工業大学の横野研究室で広範囲な研究がなされており<sup>1)</sup>、当社では横野研究室の御指導を得て可視光応答型の光触媒皮膜を溶射によって成膜し、室内

での抗菌・殺菌作用のために適用する研究開発を行った。

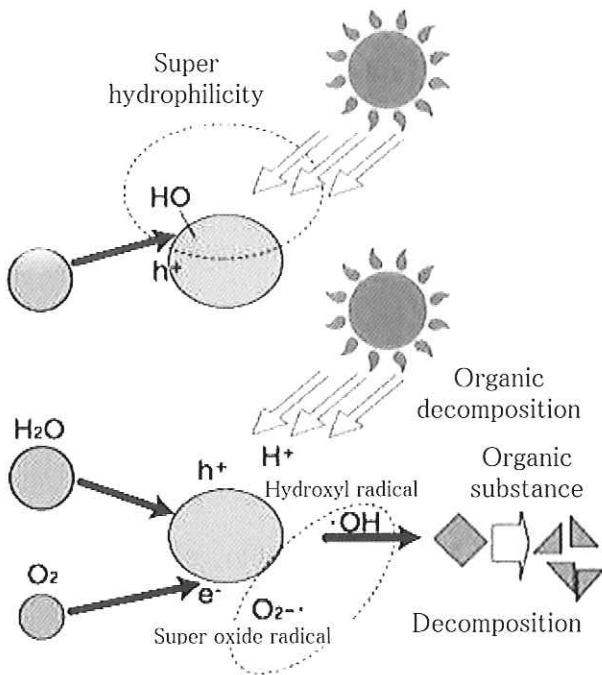


Fig. 1 Conceptual diagram of photocatalytic reaction

高齢化社会の進展により、院内感染やノロウイルスへの予防あるいは食品メーカーにおける衛生管理意識の高揚など、社会全体での清潔志向意識が以前にも増して高まっている。このようなニーズに対して現在、多数の大学、研究機関あるいは企業などで、抗菌・殺菌方法や製品の開発が行われている。このため弊社では、北九州市立大学の

森田研究室による御指導も得て、大腸菌を接種したカイワレ大根の種子に対する殺菌試験に今回弊社で開発した光触媒の溶射皮膜サンプルも適用し、その殺菌作用を検証した<sup>2)</sup>。

本報では、可視光応答型の光触媒機能を有するTiO<sub>2</sub>溶射皮膜の開発とこの皮膜における抗菌・殺菌作用への応用例として、各種の評価試験の結果について報告する。

## 2. 光触媒に関するこれまでの弊社での研究開発経緯

TiO<sub>2</sub>は通常、粒子が非常に細かい粉末であるため、この光触媒反応を利用して様々な用途に用いるには、粉末を固定化して成膜しなくてはならない。弊社では、この成膜法として溶射温度が可変型の高速フレーム溶射装置を開発し<sup>3)</sup>、低温での高速度フレーム溶射皮膜における各用途への適用を検討してきた。(Fig. 2 および 3)

この溶射法による成膜は、①膜厚が厚く多孔質である、②成膜スピードが速い、③バインダーを用いないため皮膜の純度が高いなどの特長を有し、用途によっては高い光触媒機能を発揮する<sup>4,5)</sup>。

TiO<sub>2</sub>の結晶系には、正方晶系のRutile型とAnatase型および斜方晶系のBrookite型の3種類が存在し、これらの中でAnatase型が有機物の分解能に最も優れているといわれている。しかしながら、Anatase型は低温で安定なため900℃以上の温度では高温で安定なRutile型へ転移する。従って、入熱量の大きい溶射法によってTiO<sub>2</sub>粉末を成膜するには、溶射温度を低温にする必要があるため弊社では、TiO<sub>2</sub>粉末の溶射温度を制御することによって、溶射による成膜後もAnatase型の含有率が高い(80~90%)成膜法を開発した<sup>6)</sup>。

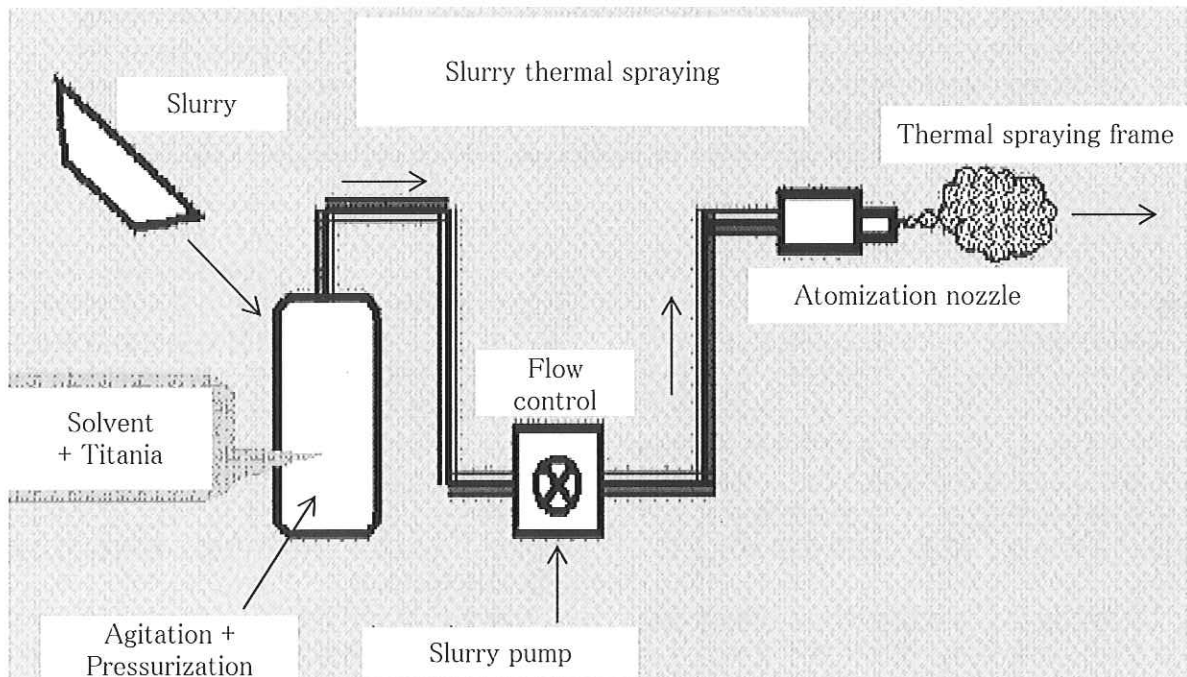


Fig. 2 Schematic diagram of system used for the HVOF spraying

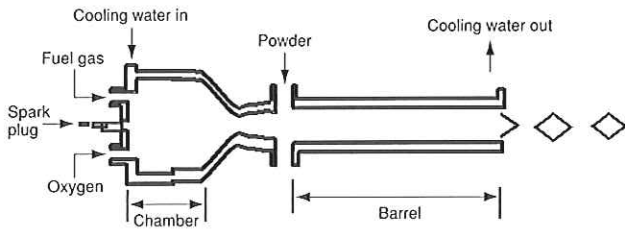


Fig. 3 Schematic diagram of HVOF spraying

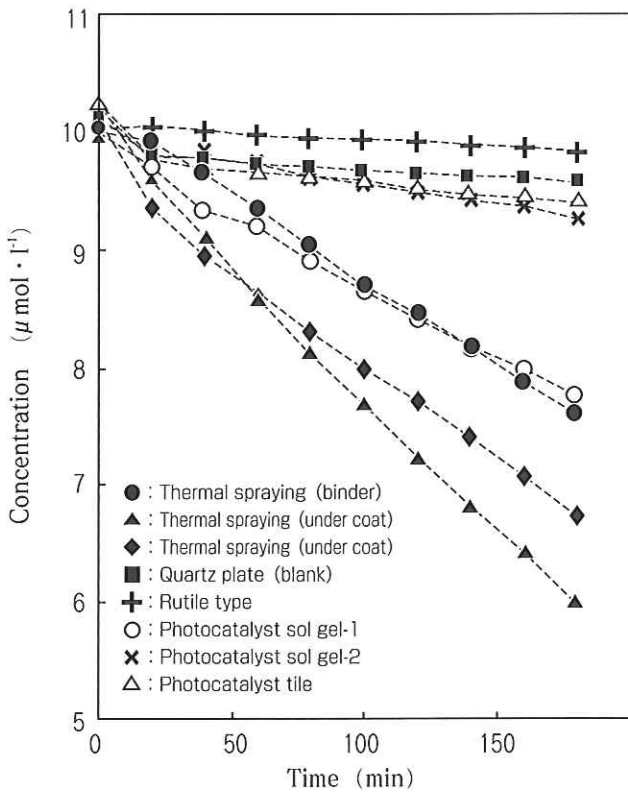


Fig. 4 Test results of decomposition reaction in methyleneblue

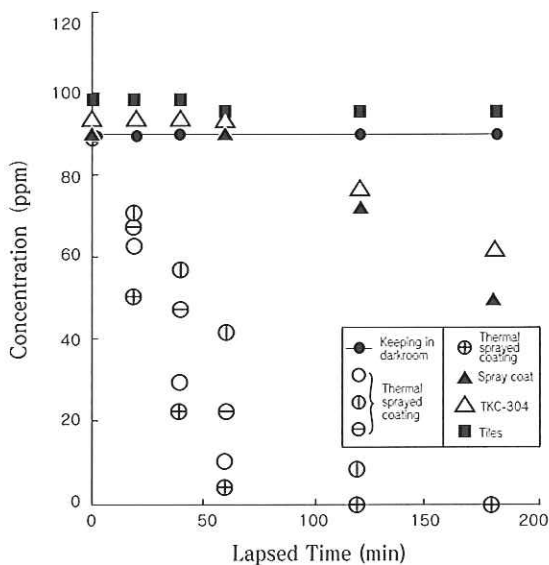


Fig. 5 Test results of decomposition reaction in acetaldehyde gas

この事例として、弊社で開発した溶射皮膜と、他の方法で成膜した皮膜の紫外線による光触媒機能を比較したメチレンブルーとアセトアルデヒドにおける分解試験の結果をFig.4およびFig.5にそれぞれ示す。これらの結果から低温の高速フラーム溶射法による皮膜は、液相と気相の両方において最も良好な分解性能を示している。この理由としては前述した特長によるものと考えられる。

### 3. 可視光応答型の光触媒機能を有する溶射皮膜の開発

#### 3.1. 開発の経緯

光触媒を抗菌・殺菌に使用する場合、適用環境は屋内が主となる。しかし室内の光源である蛍光灯には微弱な紫外線しか含まれておらず、TiO<sub>2</sub>の電子励起による光触媒反応が発現しない。そこで蛍光灯照射下においても高い光触媒活性をもつ可視光型光触媒溶射皮膜の開発を行った。

弊社では、数年前から可視光応答型の光触媒機能皮膜を溶射によって成膜し、室内での抗菌・殺菌のために応用する研究開発を行っている。そこで、可視光応答型の光触媒機能皮膜として、NドープTiO<sub>2</sub>、SドープTiO<sub>2</sub>、およびWO<sub>3</sub>を用いた溶射皮膜を検討をした。ここでNドープTiO<sub>2</sub>とは、Nを不純物としてTiO<sub>2</sub>の結晶に添加し、NをOと置換したものであり、SドープTiO<sub>2</sub>とは、SをTiと置換して、各々可視光応答性を発現させたものである。

#### 3.2. 評価試験用溶射サンプルの製作

可視光応答型の光触媒機能を評価するために用いた溶射サンプルは、約50mm×約50mmで厚さ3～5mmのAl基板に、温度可変型の自動高速フラーム溶射装置を用いて可視光応答型の光触媒機能材料を厚さ約5μmに、低温高速フラーム溶射法により成膜した。

#### 3.3. 有機物の分解試験法

光触媒で分解する対象物質としては2-Propanolを用い、2-Propanol溶液はAcetonitrileを溶媒として溶液1リットル当たり50mmolの濃度に調整した。次いで試験管にこの2-Propanol溶液を5ml加え、それに光触媒機能の試験片を浸し、Xeランプから様々な波長の光を照射して分解反応を起こした。分解活性の評価は、分解反応による中間生成物のAcetoneの生成量をガスクロマトグラフで検出することにより判定した。

#### 3.4. 分解試験の結果

分解試験の結果、可視光域(波長380nm～780nm)ではSドープTiO<sub>2</sub>のみ分解活性を示した。可視光応答型の光触媒NドープTiO<sub>2</sub>は、SドープTiO<sub>2</sub>とは異なり可視光域においては、分解活性を示さなかった。またTiO<sub>2</sub>単独では、紫外光のみで分解活性を示し、可視光域では分解反応を全く見ることが出来なかった。WO<sub>3</sub>については、紫外光と可視光の両条

件で分解活性を示さなかった。

これらの結果により、溶射で用いる光触媒の機能材料としてSドーパTiO<sub>2</sub>が最も適した材料であることが実証され、これを用いて抗菌作用の評価試験を行うこととした。

#### 4. 光触媒機能皮膜の抗菌性に対する評価試験

##### 4.1. 抗菌作用を有する評価試験用溶射サンプルの作製

可視光応答型の光触媒機能による抗菌作用を高めるため、前述したSをドーパしたTiO<sub>2</sub>の粉末に抗菌作用を有する特殊金属を混合して光触媒機能と特殊金属の抗菌作用をハイブリッド化したサンプルを作製した。抗菌作用を有する溶射サンプルは、温度可変型の自動高速フレイム溶射装置を用いて成膜した。

このサンプルの寸法は、約20 mm×約20 mmで、基材には厚さ約6 mmの純Al板を用い、各々のサンプルはAl基板に光触媒機能材料を溶射し、抗菌作用の評価試験を実施する前にアセトンで洗浄し、紫外線(紫外線強度; 1 mW / cm<sup>2</sup>)の下で3時間照射した。

##### 4.2. 抗菌作用の評価試験法

細菌懸濁液の検定菌には、大腸菌(*Escherichia coli* IFO 3972; 以下、*E.Coli*と略す)を用い、検定菌は1 lの三角フラスコにニュートリエント・ブロス培地(NB培地)を250 ml添加し、オートクレーブ処理(121℃で20分)したものに接種し、これを30℃で70 rpmの24時間振とう培養を行った。この培養液を4200 rpmで10分間の遠心分離を行った後、上澄みを取り除き、これに滅菌水を添加し、殺菌濃度が約10<sup>6</sup> CFU(Colony Forming Unit)/mlになるように調整した。

シャーレ(直径30 mm)に各々のサンプルを設置し、細菌懸濁液を3 ml加えた。これを蛍光灯による照射条件(照度1600 lux)の下において30℃で24時間放置し、残存する細菌数を計測した。細菌数の計測は、コロニーカウント法を用いた。

##### 4.3. 抗菌作用の評価試験結果

この評価試験の結果、SをドーパしたTiO<sub>2</sub>に特殊な金属元素を配合した光触媒機能の溶射皮膜サンプルでは残存する生菌が検出されず、生菌数がゼロという結果になり、可視光によって大腸菌(*E.coli*)の生菌を完全に殺菌できることが判明した。特殊金属を配合した評価試験後のコロニーと試験片の外観をFig.6に示す。

特殊金属を配合したものは、光触媒として用いたSドーパTiO<sub>2</sub>単体よりも高い抗菌性を示しているため、この金属単体の皮膜についても次の5. 抗菌作用の評価試験において検討した。

#### 5. 残存細菌数の経時変化による抗菌作用の評価試験



Blank (×10<sup>6</sup>)



S-doped TiO<sub>2</sub> (×10<sup>3</sup>)



S-doped TiO<sub>2</sub> + Special metal  
(No detection)

Fig. 6 Appearance of the dirty solution after sterilization tests.

##### 5.1. 抗菌作用の評価試験方法

抗菌作用の評価試験に用いるサンプルとして、TiO<sub>2</sub>単体、SをドーパしたTiO<sub>2</sub>、抗菌効果のある特殊金属の単体、およびSをドーパしたTiO<sub>2</sub>に特殊金属をハイブリッド化したものを用いた。サンプルの寸法は約50 mm×約50 mmで、各々の溶射皮膜は、予めアセトン中で超音波洗浄をして紫外線(紫外強度; 1 mW / cm<sup>2</sup>)の下で6時間照射をして抗菌作用の評価試験に用いた。

評価試験の方法は、シャーレ(直径90mm)に各々のサンプルを設置し、4.2.で述べた細菌懸濁液を30 ml加え、これを蛍光灯による照射条件(照度1700lux)の下において30℃で1時間放置し、残存する細菌数を経時的に測定した。細菌数の計測には、コロニーカウント法を用いた。

##### 5.2. 抗菌作用に対する評価試験の結果

各々のサンプルにおける抗菌性の試験結果を

Fig.7に示す。この試験結果から、SをドーブしたTiO<sub>2</sub>に特殊金属をハイブリッド化した溶射皮膜は、試験開始後わずか5 minで残存する生菌数がゼロとなる結果を示した。

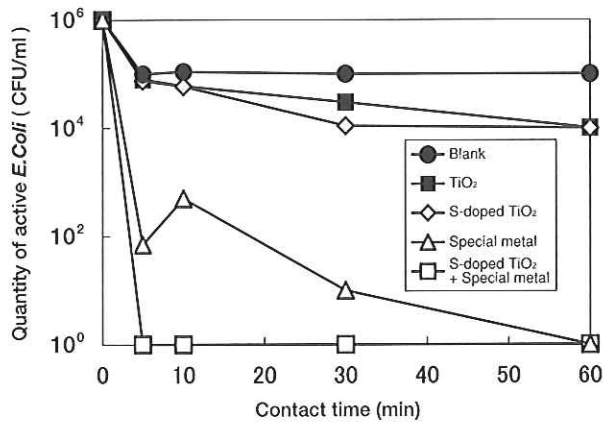


Fig. 7 Test results of the sterilization to *E. coli* with various sprayed coating.

ここでも可視光応答型の光触媒と特殊金属とをハイブリッド化した溶射皮膜の殺菌力は、特殊金属やSをドーブしたTiO<sub>2</sub>の単体皮膜におけるそれよりも、かなり強力な殺菌力のあることが判明した。

## 6. 溶射皮膜の抗菌作用を利用したカイワレ大根の種子に対する殺菌法

### 6.1. 背景と目的

現在カイワレ大根の種子などに対する殺菌法として用いられる次亜塩素酸ナトリウムによる方法は、種子の内部を完全に殺菌できないだけでなく、次亜塩素酸ナトリウム自体の副作用として種子の発芽率が低下したり、芽の成長が遅延することが認められている。

そこで種子に接種した大腸菌などを完全に殺菌でき、発芽や成長を損なわない種子の殺菌法として、ピワ種抽出液と可視光応答型の光触媒機能を有する抗菌皮膜を用いた新たな殺菌法の開発を目的とした殺菌作用の評価試験を行った。

### 6.2. 試験方法

試験に用いた種子は、カイワレ大根の種子を大腸菌 (*Escherichia coli* IFO3972) の懸濁液(1.0×10<sup>7</sup>CFU/ml)の200 mlに5 min間浸漬し、40℃の乾燥機にて元の種子と同じ水分量に戻したものを試験の対象種子とした。

次にこの試験の対象種子を次亜塩素酸ナトリウム (500~5000 ppm)、ピワ種抽出液(50~300 mg/ml)、抗菌作用のある光触媒の溶射皮膜(照度950 lux)、およびピワ種抽出液+可視光応答型溶射皮膜に接触させた後、それぞれの種子を滅菌水20 mlで培養した(暗所、22±1℃)。

その後でカイワレ大根の発芽率、生育したカイワレ大根の全長、および残存している大腸菌の数

を測定し、本法がカイワレ大根の種子に対する殺菌法として有用であるかどうかを検証した。可視光応答型の光触媒機能皮膜には、前記の試験で最も抗菌作用が高かったSをドーブしたTiO<sub>2</sub>に特殊な金属元素を添加した溶射皮膜を用いた。

### 6.3. 試験結果

これらの試験の結果をTable 1とFig.8に示す。可視光応答型の光触媒機能皮膜とピワ種抽出液を併用したものでは、ピワ種抽出液の濃度が100 mg/mlと希薄であっても、大腸菌は検出されなかった。またカイワレ大根の発芽率とその全長においても、殺菌処理を施していない場合(ブランク)と比較して遜色のない結果となった。

このことから、可視光応答型の光触媒機能皮膜とピワ種抽出液を併用する殺菌処理法は、カイワレ大根の種子などに対する殺菌法として極めて有効であることが判明した。

Table 1 Effect of photocatalyst used in combination with liquid extracted from loquat seeds<sup>9)</sup>

Div.	Sample	Condition	Bud		<i>E. coli</i> density <sup>*3</sup>
			G.R. <sup>*1</sup> (%)	T.L. <sup>*2</sup> (cm)	
A	Blank	No sterilization	75	5.1	7.04
B	Seed extract <sup>*4</sup>	Contact time:12hrs.	65	5	6.62
C	Photocatalyst	Contact time:12hrs.	84	5	6.55
D	B+C	The same as above	90	4.6	0

\*1 G.R. : Generated ratio

\*2 T.L. : Total length of bud

\*3 (log CFU/ml) CFU : Colony Forming Unit

\*4 Seed extract consisted of loquat seeds, 100 mg/ml

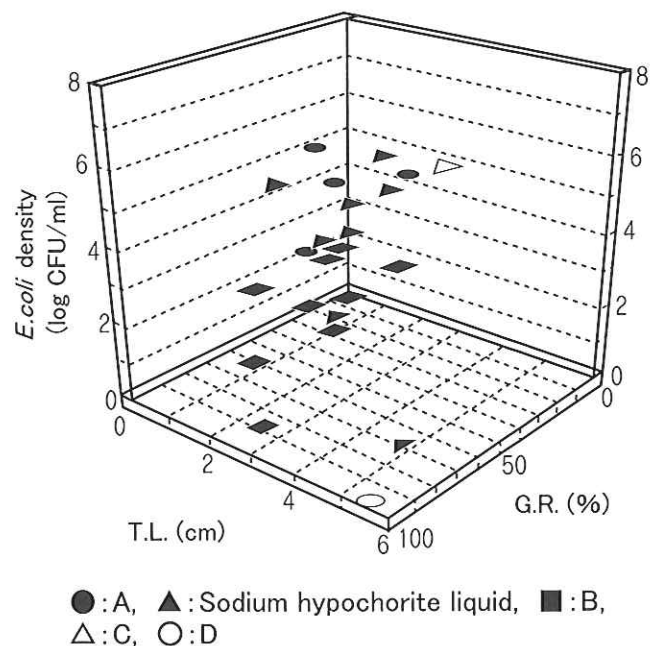


Fig. 8 Effect of various sterilization on *E. coli* density, generated ratio and total length of bud in caiwale radish

## 7. 結論

本研究開発では、温度可変型の高速フレイム溶射(HVOF)装置を用いて、可視光応答型の光触媒機能皮膜に関する成膜技術の開発を行い、以下の結果が得られた。

- (1) SをドーピングしたTiO<sub>2</sub>に特殊金属をハイブリッド化した可視光応答型の光触媒機能を有する溶射皮膜サンプルを作製し、可視光により抗菌作用の評価試験を実施した。その結果、このハイブリッド皮膜の抗菌力は、SをドーピングしたTiO<sub>2</sub>や特殊金属の単体皮膜よりも、かなり強力であることが判明した。
- (2) SをドーピングしたTiO<sub>2</sub>の単体や特殊金属の単体よりも、両者をハイブリッド化した溶射皮膜が極めて強力な抗菌作用をもつことから、その相乗効果を確認した。その殺菌作用は、わずか5 min間の接触で10<sup>6</sup>の細菌数を殺菌するという非常に高い数値を示した。
- (3) 次亜塩素酸ナトリウム、ビワ種抽出液、可視光応答型の光触媒機能皮膜、およびビワ種抽出液+可視光応答型の光触媒機能皮膜によるカイワレ大根の種子への殺菌能力を比較した。その結果、ビワ種抽出液+可視光応答型の光触媒機能皮膜が大腸菌数、発芽率、およびカイワレ大根の全長から種子の殺菌方法として最も適していることが判明した。

現在当社では、この抗菌性の溶射皮膜を用いた製品を試作し、実用化を目指して研究開発中である。

## 8. 謝辞

本研究開発は、九州工業大学の横野研究室、並びに北九州市立大学の森田研究室との連携によってなされたものです。ここで御指導と御助力を賜りました関係者各位へ改めて厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 横野照尚：図解 光触媒のすべて，工業調査会，(2003)，133
- 2) 森田洋等：光触媒の抗菌効果(30Pp-15)，日本防菌防ばい学会 第34回年次大会 要旨集，(2007)，P.33
- 3) 特許公報(B2)，特許第3978512号，特願2003-209398
- 4) 尾崎龍宏：フジコー技報12 (2004) P.48
- 5) 樋口友彦：フジコー技報13 (2005) P.43
- 6) 樋口友彦：フジコー技報14 (2006) P.37