

技 術 論 文

溶射法による可視光応答型光触媒皮膜の開発 Development of Photocatalyst Coatings Responding to Visible Light by Thermal Spraying Process



技術開発センター主任
樋口 友彦
Tomohiko Higuchi

技術開発センター長付
原賀 久人
Hisato Haraga

技術開発センター長付
吉永 宏
Hiroshi Yoshinaga

技術開発センター主任
梅田 陽平
Youhei Umeda

要 旨

弊社の固有技術である低温高速フレイム溶射技術に更なる技術改良を加えて、硫黄ドーパド酸化チタンと銅、銀またはニッケル等の抗菌金属を、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複合溶射皮膜の開発に成功した。光触媒・銅複合溶射皮膜は、 10^6 の大腸菌や黄色ブドウ球菌を、僅か5~10分間程度の可視光線による照射で、殺菌できるという優れた抗菌活性を示した。この抗菌活性は、塩素の吹込みによる水の殺菌法で、同オーダーまで殺菌するのに30~60分間も要する従来法と比較しても、溶射法による可視光応答型光触媒皮膜の抗菌活性は、画期的であると評価できる。現在、これらの抗菌効果に対する実際のフィールドでの実態調査を推進しており、そこでも開発した低温高速フレイム溶射法による抗菌皮膜の優位性が明らかにされつつある。

Synopsis:

FUJICO has been successful in development of the photocatalyst coatings which are hybridized TiO_2 S-doped with Cu, Ag or Ni and have the photocatalyst function responding to visible light by modifying the technology of HVOF thermal spraying process with low temperature, original technology of FUJICO. The thermal sprayed coatings have shown the excellent sterilizing effects which it is able to kill *Escherichia coli* or *Staphylococcus aureus* of 10^6 by lighting of visible light during 5~10 minutes. Compared with the conventional method that 30~60 minutes are required to sterilize to the above same level by blowing Cl into water, the sterilizing effects of the developed photocatalyst coatings are excellent. Now, investigation in the actual field on the sterilizing effects is carrying out. From the results of field tests at this point, the superiority of the developed photocatalyst coatings has been confirmed.

1. 緒言

弊社では2003年、溶射温度可変型の高速度フレイム溶射装置を開発して以来、酸化チタンによる光触媒皮膜の成膜に適用し、溶射皮膜の光触媒性能について検討してきた。その結果、溶射皮膜の光触媒性能は、市販品と比べて格段に優れており、耐剥離性が極めて大きく、光触媒皮膜の耐久性も非常に良好であることを明らかにした。^{1)~3)}

一方、社会情勢の変化により抗菌加工製品の市場は、一段と拡大し、多様化を続けている。このため、国内外の大学、研究機関、あるいは企業等において様々な殺菌技術や抗菌加工製品が開発され、市販されている。

さらに、抗菌加工製品の試験や評価方法に関する規格や基準類が整備され、2007年には国際規格(ISO)が正式に承認されるに至った。

このような社会情勢や市場ニーズを受けて、数年前

から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をはじめ、その他研究機関や、企業等のご指導やご支援を得て、可視光応答型光触媒皮膜の独自の成膜技術やその加工製品について、開発を進めてきた。最近、これらの事業化についての目処が立ったため、今年 8 月 27 日北九州市と若松響灘の工業用地取得の契約書に調印し、光触媒皮膜の溶射製品を主体とする新工場を建設することを発表した。

本報では、弊社で開発された低温溶射法による光触媒皮膜の新技术や新製品に関して、ラボ試験のデータやフィールドでの効果の検証結果について報告する。

2. 溶射法による可視光応答型光触媒の特徴

溶射法とは Fig.1 に示すように、金属または非金属材料を溶融または半溶融状態に加熱し、基材の表面に吹付け皮膜とする表面改質法の一つである。

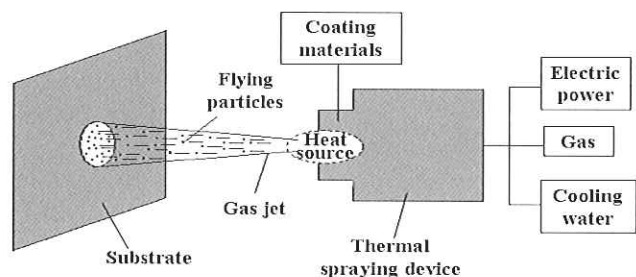


Fig. 1 Schematic diagram showing thermal spraying process

弊社は 10 年前から、溶射法による光触媒の成膜技術の研究開発を行い、2003 年には、「温度可変型の高速度溶射装置」を開発し、特許権を取得した⁴⁾。2005 年には、「フレーム温度制御可能な超緻密超密着溶射技術の開発」として、経済産業省から、「第 1 回ものづくり日本大賞優秀賞」を受賞した。

溶射法による光触媒の技術開発は、以降も続けられ光触媒機能に関して画期的な性能を有する可視光応答型光触媒機能皮膜の開発に成功した。

開発した低温高速溶射法における概念図を Fig. 2 に

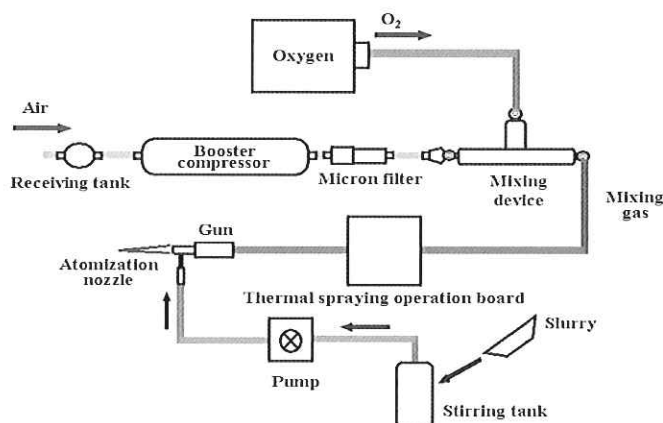


Fig.2 Schematic diagram showing system used for the HVOF with low temperature type

示す。これらの図から、本法では燃焼支援ガスの酸素に圧縮空気を混合して、溶射温度を自在に制御している。

Table 1 は、この実施例の一部を示したものであり、圧縮空気の混合率が 40% までは、皮膜の成膜量が概略一定であるが、50% 以上になると、成膜量は半減し、材料の歩留まりが大幅に低下することを示している。この理由としては、酸化チタン粒子の温度が低下したため、成膜量が減少したものと考えられる。

また、酸化チタンにおけるアナターゼ型結晶は、800°C 以上の高温になると、ルチル型結晶に転移するが、Table 1 では圧縮空気の混合量が増加するほど、アナターゼ型結晶の残存率が上昇している。この理由についても溶射時の酸化チタン粒子の温度低下が挙げられる。

以上の実験から、温度可変型の高速度フレーム溶射装置では、圧縮空気の混合によりフレーム温度の低温化が確実に達成されている。

3. 可視光応答型光触媒皮膜の開発

3.1 研究開発経緯

可視光応答型光触媒については、従来より九州工業大学の横野研究室において、広範囲な研究開発が行なわれている。横野研究室ではイオウカチオンや炭素カチオンをドーブした酸化チタンの光触媒は、可視光領域の吸収が大きく増大することが見出され、これらのカチオンのドーブにより、酸化チタンの光触媒に高い可視光応答性を発現させることに成功している⁵⁾。

しかし、酸化チタンに硫黄をドーブした可視光応答型光触媒は、600°C 以上の温度において硫黄が酸化チタンの結晶構造から脱落し、可視光応答性が劣化する。

このため、より低温で溶射する施工技術が要求される。弊社では、これまでの低温高速フレーム溶射法に更なる技術開発を加えて、硫黄ドーブ酸化チタンを用いた高性能の可視光応答型光触媒皮膜を開発した。

Table 1 Results of air mixing tests

Specimen	Conditions for thermal spraying			Characteristics of sprayed coatings			
	Ratio of mixed air (%)	Quantity of fuel (g.p.h.)	Combustion pressure (psi)	Weight (g)	Thickness (μm)	Roughness (Ra)	Content ratio of Anatase (%)
1	0	3.5	93	0.322	40	10.82	82.20
2	20	3.5	94	0.330	40	10.52	84.93
3	30	3.5	93	0.327	40	10.29	85.30
4	40	3.5	93	0.310	40	10.27	88.22
5	50	3.5	92	0.149	20	8.87	—
6	50	3.75	96	0.158	20	9.20	—

g.p.h. : gallons per hour

3.2 光触媒皮膜の機能評価試験

溶射法により硫黄ドーブ酸化チタンと硫黄をドーブしていない酸化チタンの皮膜を有する試験片を作製し、これらの皮膜に可視光や紫外光を照射して、有機物の分解機能を評価する試験を行なった。試験片は10mm×50mm×厚み3mmのサイズにして、分解の対象とする物質には2-プロパノール溶液を用いた。この溶液はアセトニトリルを溶媒として、2-プロパノールの濃度を50mmol/Lに調整したものである。

Fig.3に示すように、この2-プロパノール溶液を試験管に5ml入れ、各々の光触媒溶射皮膜を成膜した試験片を浸し、キセノンランプから様々な波長の光を照射して、試験片による2-プロパノール溶液の分解試験を行なった。

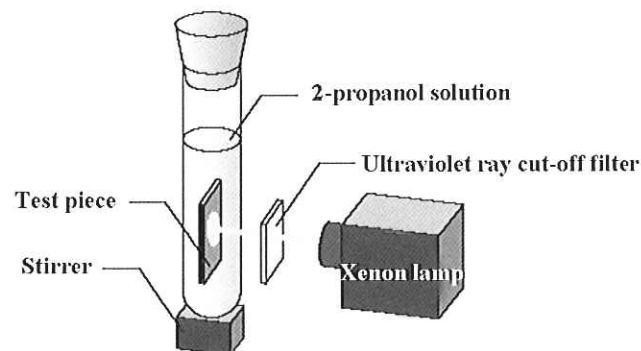


Fig. 3 Schematic diagram showing test procedures for appraisal of decomposition reaction in photocatalyst coatings

次に、この分解反応による中間生成物としてのアセトン生成量を、ガスクロマトグラフで測定した。

この試験結果の一例をTable 2に示す。この表から酸化チタン皮膜は、紫外光の波長では活性を示すが、可視光では活性を示さず、可視光では硫黄ドーブ酸化チタンの活性が顕著であることが分かる。

Table 2の試験結果から、可視光応答型光触媒には

硫黄ドーブ酸化チタンの溶射皮膜が最適と判断されたため、以後の試験にはこの光触媒を用いた。

Table 2 Results of decomposition reaction tests in 2-propanol solution

Thermal sprayed coatings	Irradiating light			Concentration of Acetone (mmol/L)
	Type	Wave length (nm)	Lighting time (hr)	
TiO ₂	Visible	420	1	0
	Ultraviolet	250	1	0.98
S-doped TiO ₂	Visible	390	1	0.13
	Visible	390	2	0.69

前述のとおり硫黄ドーブ酸化チタンは600°C以上の温度においてドーブした硫黄が酸化チタンの結晶構造から脱落することが分かっている。そこで溶射法により成膜した皮膜の硫黄が溶射時の加熱で脱落していないかどうかを確認するため、光電子分光装置(XPS)により皮膜中の硫黄カチオン(S⁺)の量を計測した。

その結果、皮膜中の硫黄カチオンは、硫黄ドーブ酸化チタンの原料粉と、ほぼ同等の値(約0.04atom%)を示したため、溶射によって硫黄カチオンは、ほとんど脱落していないことを、直接的な分析法によっても明らかにした。

同時に、弊社が開発した低温高速フレーム溶射法は、硫黄ドーブ酸化チタンの皮膜における光触媒の機能を、劣化させないことを証明した。

4. 可視光応答型光触媒皮膜の抗菌活性評価試験

4.1 光触媒機能皮膜の抗菌効果

光触媒機能皮膜の抗菌効果については、既に多くの文献が公表されている⁹⁾ので、本稿では、これについての詳細な説明を割愛させて頂くが、現在弊社では、

可視光応答型の光触媒皮膜における抗菌効果について下記のように認識している。

1) 抗菌効果のある光触媒皮膜は、殺菌効果が認められている金属イオン(銅、銀、ニッケル等)を硫黄ドープ酸化チタンとハイブリッドすることにより、抗菌効果が強化できると考える。

2) 殺菌メカニズムの推定(Fig.4)

- (1) 可視光で硫黄ドープ酸化チタンが励起され、それによって生じる正孔(h⁺)と電子(e⁻)によって、活性酸素種(O₂⁻・または OH[·])が発生する。
- (2) 活性酸素種または正孔自身によって、微生物の表面構造の一部が破壊される。
- (3) 金属イオンが破壊された微生物の表面から内部へ侵入し、そのエネルギー代謝過程を崩壊させて、微生物を死に至らしめる。

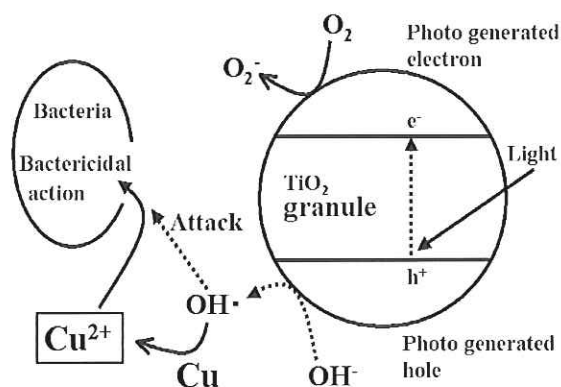


Fig.4 Schematic diagram showing sterilization mechanism by S-doped TiO₂

4-2. 抗菌活性の評価試験

可視光応答型光触媒機能皮膜における抗菌活性の評価試験は、北九州市立大学の森田研究室によるご指導とご支援を得て行なった。

評価試験方法の概念図を、Fig.5 に示す。この図で評価試験に用いた溶射皮膜の試験片は、約 50mm×約 50mm で、基材にはアルミニウム板を用いた。

試験片は表面を予めアセトンで洗浄し、紫外線(紫外線強度 1mW/cm²)を 6 時間照射する前処理を施して、抗菌活性の評価試験に用いた。評価試験方法はシャーレ(直径 90mm)に各々のサンプルを設置し、細菌懸濁液を 30ml 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により行った。

溶射皮膜の抗菌活性に対する評価試験の結果を Fig. 6 に示す。この図から、硫黄ドープ酸化チタンと銅をハイブリッド化した溶射皮膜は、可視光を 5 分間照射するだけで、10⁶CFU/ml の大腸菌数をゼロとする非常に高い殺菌力を示すことが分かる。

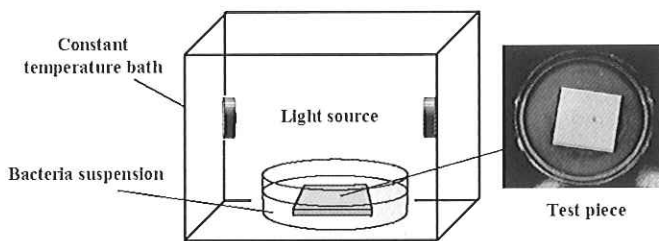


Fig. 5 Schematic diagram showing test procedure for appraisal of sterilization effects by photocatalyst

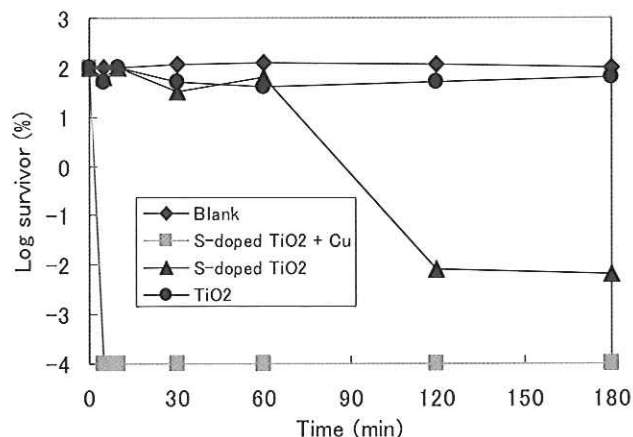


Fig.6 Test results showing sterilization effects of thermal sprayed coatings to *E.coli*

Fig.7 で示すように黄色ブドウ球菌についても大腸菌と同じ傾向を示し、光触媒皮膜と 5 分間の接触で生菌数が 6 オーダ低下し、皮膜の抗菌機能が低下した。

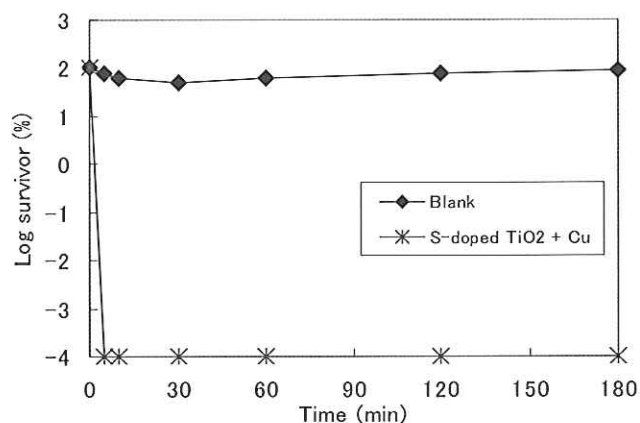


Fig. 7 Test results showing sterilization effects of thermal sprayed coatings with various copper content to *Staphylococcus aureus*

Fig.8 で示すように大腸菌はグラム陰性菌で、細胞壁が 10nm 程度と薄いのが特徴である。これに対し黄色ブドウ球菌はグラム陽性菌で、細胞壁が厚い構造であるため、両者で殺菌過程が異なることが予想された⁵⁾。しかし今回の試験では、光触媒の抗菌活性に差異は見られなかった。

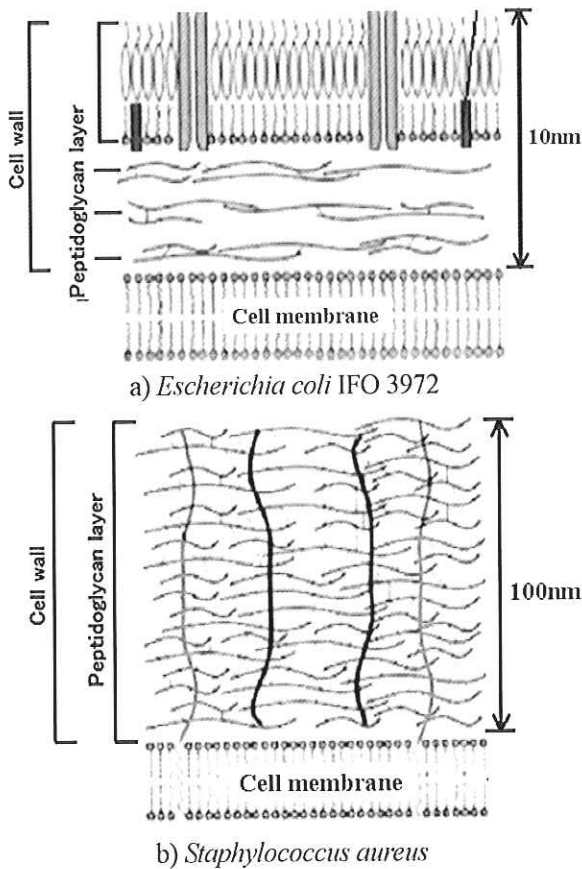


Fig. 8 Structure of cell walls of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*

4-3. 各種金属複合皮膜の抗菌評価試験

添加する金属元素によって、光触媒複合皮膜の抗菌活性に対する効果の差異を確認するため、銅の他に、銀、ニッケル等を用いて、硫黄ドーパ酸化チタンとの複合皮膜における抗菌評価試験を行った。試験片の作製および抗菌評価方法は、前述したそれらと全く同様である。

それらの試験結果を Fig.9(大腸菌)と Fig.10(黄色ブドウ球菌)に示す。抗菌活性の結果は、銅>銀>ニッケルの順で高い値を示した。

また、光を全く照射しない暗条件においては、いずれの皮膜も抗菌活性を全く示さないことから、抗菌金属単体だけでは、殺菌能力がほとんど発揮できないことも判明した。

4-4. 光触媒皮膜と一般の殺菌法との比較

溶射法による光触媒皮膜の殺菌効果と、従来の殺菌法との効果を比較するため、レジオネラ菌を用いて、比較試験を実施した。従来の殺菌法には、一般に微生物の制御で広く用いられる塩素による殺菌効果と比較した。

塩素による殺菌効果の一例を Fig.11 に示す。この結果から、残留塩素濃度が 0.1 ppm と 0.2ppm では、60

分間の塩素吹込みで、レジオネラ菌は約 7 オーダが殺菌でき、残留塩素濃度が 0.4ppm では 30 分間の吹込みを要することが分かる。

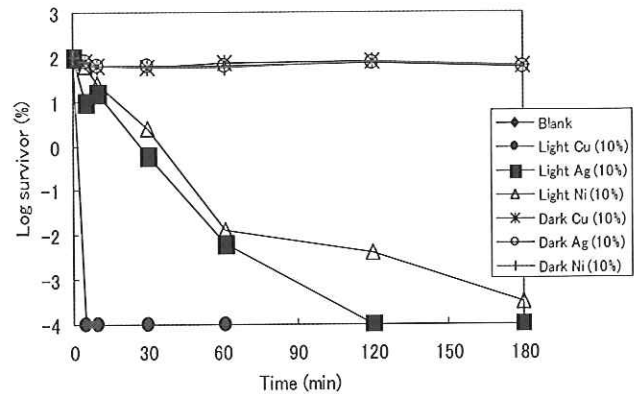


Fig. 9 Test results of photocatalyst coatings with sterilizing metals to *Escherichia coli*

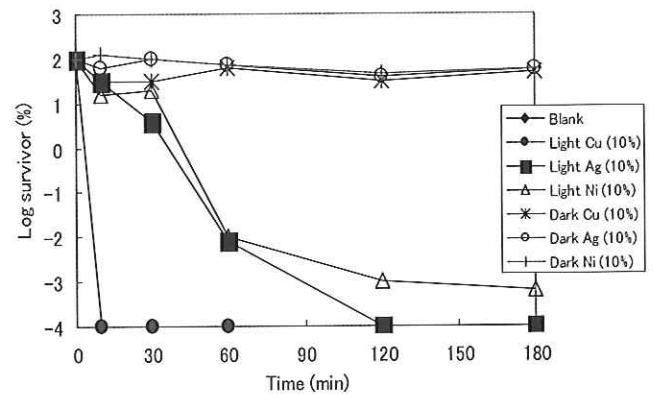


Fig. 10 Test results of photocatalyst coatings with sterilizing metals to *Staphylococcus aureus*

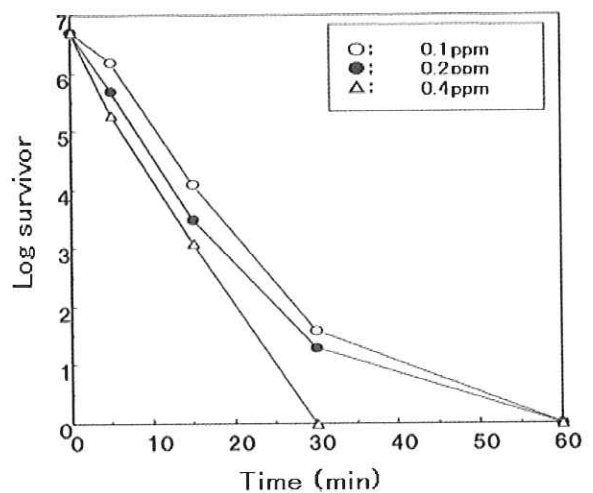


Fig.11 Sterilization effect of chlorine to *Legionella fungus*

従ってこの結果を、前述した溶射法による光触媒機能皮膜による殺菌効果と比較すると、光触媒機能皮膜では、6 オーダの殺菌効果を達成するには、僅か 5~

10 分間程度の接触で可能になるので、光触媒機能皮膜の殺菌効果は、かなり高いといえる。

5. 光触媒皮膜のフィールドにおける効果の調査

弊社では、北九州市内の社会福祉施設にご協力をお願いし、トイレの床面等に弊社の光触媒抗菌皮膜を溶射した部材を設置して、フィールドでの実態調査を行った。本稿ではその一例を紹介する。

光触媒皮膜には硫黄ドーブ酸化チタンと銅を高速フレーム溶射法により複合皮膜にしたものを用い、基材には漆喰タイルを使用した。このフィールドにおける漆喰タイルの張付け施工の概要を Fig.12 に示す。

なお、これらのフィールドにおける実態調査は、予めトイレの床面等に高濃度の次亜塩素酸を撒き、生菌数をゼロにリセットしてから調査を行なっている。

2008 年 2 月 25 日～3 月 3 日までの 1 週間、薬剤で洗浄した場合やそのまま掃除をしない場合などの様々な状況で菌の採取を行ない、その生菌数を計測調査した結果を Table 3 に示す。この表の調査結果から、掃除をしない場合、一般のタイルでは、2～3 日間程度で細菌が検出されるが、開発した抗菌タイルでは、今回の試験期間中に細菌は検出されなかった。

以上の調査結果より、開発した抗菌タイルの有効性が実証された。弊社では更なるデータ蓄積のため、今後とも継続してフィールドでの調査を続けていく予定である。

Table 3 Number of general bacteria on a tile in toilet
(a) Developed tile

Day	Sample	CFU/100cm ²	Temp.	Humidity
2/25	B1	N.D.	23.2°C	48%
	B2	N.D.		
2/26	B1	N.D.	20.0°C	40%
	B2	N.D.		
2/27	B1	N.D.	21.7°C	33%
	B2	N.D.		
2/29	B1	N.D.	23.0°C	31%
	B2	N.D.		
3/3	B1	N.D.	21.3°C	38%
	B2	N.D.		

(b) Normal tile

Day	Sample	CFU/100cm ²	Temp.	Humidity
2/25	A1	2.0×10^2	23.2°C	48%
	A2	N.D.		
2/26	A1	N.D.	20.0°C	40%
	A2	N.D.		
2/27	A1	8.2×10^7	21.7°C	33%
	A2	7.0×10^2		
2/29	A1	N.D.	23.0°C	31%
	A2	4.2×10^4		
3/3	A1	N.D.	21.3°C	38%
	A2	N.D.		

6. 結論

弊社の固有技術である低温高速フレーム溶射技術に更なる改良を加えて最近、硫黄ドーブ酸化チタンと銅、銀およびニッケル等の抗菌金属を、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複合皮膜の開発に成功した。

さらに、この複合皮膜における光触媒機能は、下記の性能を有することを明らかにした。

- 1) 硫黄ドーブ酸化チタンに銅、銀およびニッケル等抗菌活性を示す金属を複合化した可視光応答型の光触媒皮膜は、高い抗菌活性を示した。
- 2) 特に硫黄ドーブ酸化チタンに銅を複合化した光触媒皮膜は、大腸菌や黄色ブドウ球菌等の細菌を、5～10 分間の可視光照射で、生菌数を 6 オーダも減少させる高い殺菌活性を示した。
- 3) 抗菌金属としての銅、銀およびニッケル等による抗菌活性の評価試験の結果、銅>銀>ニッケルの順で高い抗菌活性を示した。
- 4) 開発した光触媒皮膜の抗菌活性は、従来同数の生菌数を塩素により殺菌するのに 30～60 分を要していた塩素法に比べても見劣りしない抗菌活性であるといえる。

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

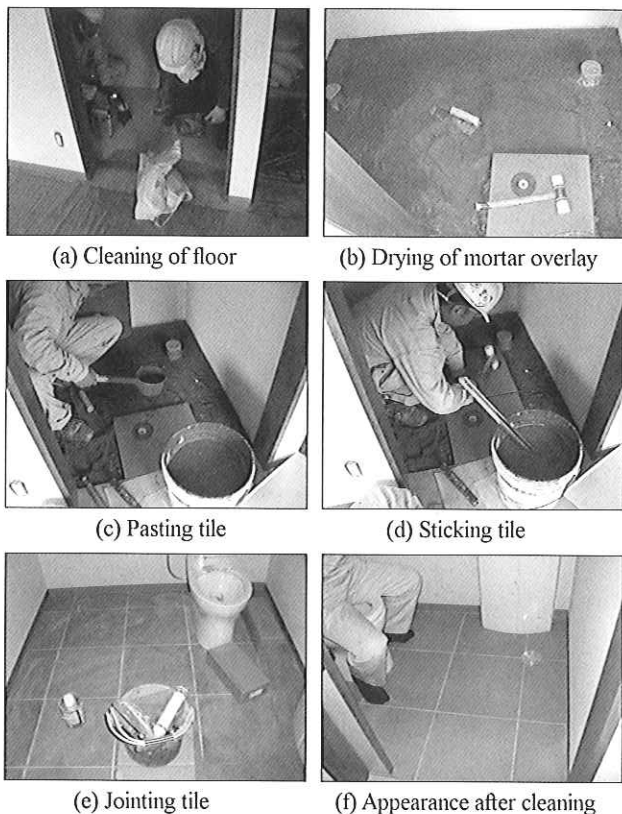


Fig.12 Photos showing operation process of tile

7. 謝辞

本稿の研究開発は、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をはじめとする研究機関等のご指導とご支援によりなされたものです。

ここに、関係各位様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) 特許広報(B2)，特許第3978512号，特願2003-209398
- 4) 砂田香矢乃：光触媒 基礎・材料開発・応用，(株)エヌ・ティー・エス，(2005)，P780-785
- 5) 尾崎龍宏：フジコー技報 12 (2004) 48
- 6) 樋口友彦，尾崎龍宏：フジコー技報 13 (2005) 43
- 7) 樋口友彦，古田博昭，野村大志郎：フジコー技報 14 (2006) 37
- 8) 樋口友彦，原賀久人：フジコー技報 15 (2007) 68
- 9) 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)
- 10) 佐藤しんり：「図解雑学 光触媒」ナツメ社 (2005)
- 11) 福田翼等：「Bactericidal activity against *Staphylococcus aureus* on sulfur doped TiO₂ plus copper metal thin film under visible-light illumination」環境バイオテクノロジー学会誌(2008)