

技術論文

溶射法による可視光応答型ルチル型酸化チタン光触媒皮膜の開発 Development of Photocatalyst of Rutile TiO₂ Coatings Responding to Visible Light by Thermal Spraying Process



技術開発センター
事業化開発班

主任 樋口 友彦
Tomohiko Higuchi

光触媒プロジェクト
プロジェクトリーダー

原賀 久人
Hisato Haraga

技術開発センター
事業化開発班

班長 吉永 宏
Hiroshi Yoshinaga

光触媒プロジェクト
営業グループ

主任 梅田 陽平
Youhei Umeda

光触媒プロジェクト
開発・製造グループ

山崎 健之
Takeshi Yamasaki

技術開発センター
事業化開発班

山本 清司
Kiyoshi Yamamoto

要 旨

弊社は高速フレイム溶射技術によって、可視光型光触媒硫黄ドープ酸化チタンと抗菌金属とのハイブリッド光触媒溶射皮膜を開発した。その皮膜は高い抗菌活性を示すが、硫黄ドープ酸化チタン材料はその複雑な作製工程により、高価となっている。ルチル型酸化チタンは鉄を担持することで高度に可視光応答化することが知られており、弊社ではその技術を溶射に応用し、安価で高性能な可視光応答型ルチル型酸化チタン光触媒溶射皮膜の開発を行った。開発したルチル型酸化チタン溶射皮膜は硫黄ドープ酸化チタン皮膜と比較しても同等の殺菌性能とガス分解性能を示した。

Synopsis:

FUJICO has developed the hybrid photocatalyst films of visible light responsive the S-doped TiO₂ and the antibacterial metal by the high velocity oxy-fuel spraying. The developed films show high sterilization activity, but S-doped TiO₂ material is expensive because of complicated manufacturing process. It was known that the Fe-deposited rutile TiO₂ showed highly photocatalytic activity under visible light. So we have developed the thermal spraying film of Fe-deposited rutile TiO₂ used metal deposition technique for low cost and high-performance. The developed rutile TiO₂ thermal spraying films were shown similar activity in a sterilization and gas degradation compared with S-doped TiO₂.

1. 緒言

高齢化社会の進展により、免疫力の低下した高齢者の全人口に占める割合が増加傾向にあり、それに伴って、院内感染や食中毒等の予防の観点から、医療現場や食品生産及び加工現場における衛生管理の強化が喫緊の課題となっている。こうした社会的背景を受けて、様々な抗菌加工製品が開発されており、近年、抗菌加工への光触媒機能の利用が特に注目を集めている^{1)~3)}。

光触媒に用いられている、酸化チタンは紫外線照射下でしか光触媒活性を発現しないために、紫外線成分を殆ど含まない室内光の下では十分な触媒活性を発現することができない。そのため、酸化チタンに鉄錯体を担持することで、可視光照射下で高い光触媒活性を発現させる技術が知られている。

可視光照射下においては担持された鉄が励起し、励起電子が酸化チタン側に移動することで鉄表面にて酸化反応、酸化チタン表面で還元反応が起き、可

視光応答性が発現する(Fig.1)。紫外光照射下では酸化チタンが励起し、励起電子が鉄側に移動することで酸化チタン表面にて酸化反応、鉄表面で還元反応が起き、電化分離によって光触媒性能が向上する(Fig.2)。

弊社ではルチル型酸化チタンに鉄錯体を担持する工程と皮膜を形成する工程を溶射で同時に実施することで、安価で高い製造歩留まりをもつ光触媒成膜手法の開発を行った。

また、開発皮膜の殺菌性能試験、ガス分解試験を実施し、実用レベルで使用可能か評価を行った。

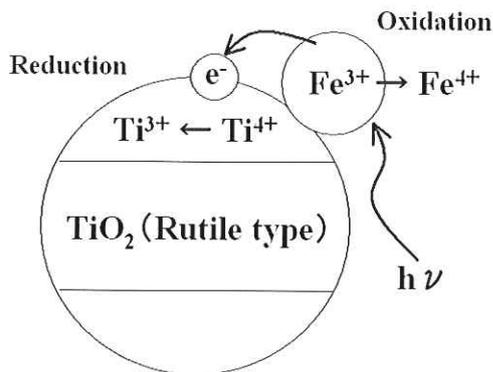


Fig.1 Schematic diagram showing mechanism of the photocatalysis on Fe-deposited TiO₂ under visible light

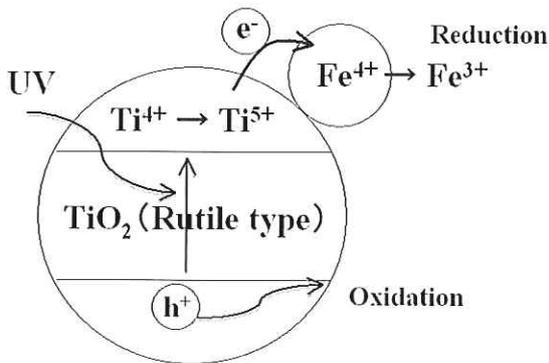


Fig.2 Schematic diagram showing mechanism of the photocatalysis on Fe-deposited TiO₂ under UV

2. 鉄担持ルチル型酸化チタン溶射技術開発

弊社では光触媒溶射を高速フレーム溶射による低温高速溶射と、材料をスラリー化(水と溶射材料の固体流動体)して供給する方法を組み合わせた、特殊な溶射法によって実施している。それにより、溶射材料の熱による変質が少なく、本来送給できな

いナノレベル微粒子も溶射可能な優れた特徴をもっている。溶射法の詳細を Fig.3 に示す。

高压の酸素と灯油の燃焼によって溶射ガンから吹出した高速のフレームに、作製した溶射材料スラリーをポンプで送給し、対象基材に高速で衝突させることで皮膜を形成させる。また、高压酸素にブースターコンプレッサーで高压エアをミキシングすることで、酸素使用量の削減とフレームのさらなる高速化を実現している⁴⁾。

本報告の光触媒皮膜はこの低温高速スラリー溶射法を用いて作製した。

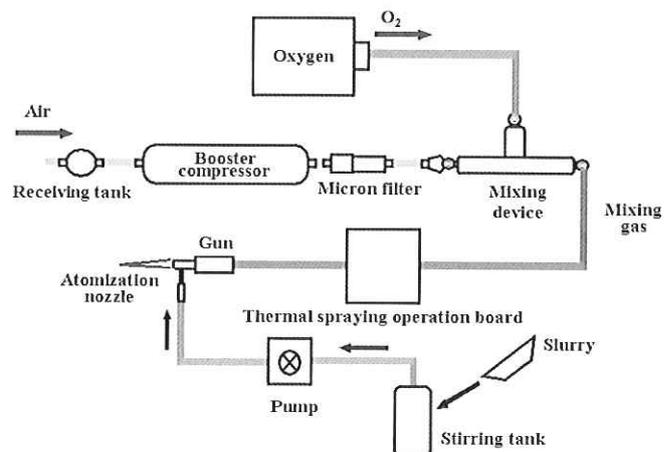


Fig.3 Schematic diagram showing system of the low temperature HVOF with the slurry

鉄の担持されたルチル型酸化チタンの溶射方法としては 1.鉄を溶射前に酸化チタンに担持して溶射する方法、2.鉄を溶射工程時に同時に酸化チタンに担持する方法、3.鉄を溶射後に酸化チタン皮膜に担持する方法が考えられる。そのため、最善の方法を確認するため実際に3種類の皮膜を作製し、分析を行うこととした。基材には全て磁器タイルを用いた。

鉄を溶射前に担持する方法として、鉄錯体または塩化合物水溶液に酸化チタン(TiO₂)粒子を浸漬し、攪拌して酸化チタンに鉄を担持させた後、洗浄、乾燥、粉碎、分級することで、鉄が担持された酸化チタン粉末を作成した。その後、鉄が担持された酸化チタン粉末をスラリーにして溶射することで光触媒皮膜を作製した(溶射前担持法)。

鉄を溶射と同時に酸化チタンに担持する方法として、鉄錯体または塩化合物と酸化チタン粒子を混合してスラリーを生成した。こうして得られたスラリー

一を溶射して、溶射時に、スラリー中の酸化チタン粒子に鉄を担持しながら光触媒皮膜を作製した(溶射同時担持法)。

鉄を溶射後に酸化チタン皮膜に担持する方法として、酸化チタン粒子の水スラリーを用いて溶射を行い、酸化チタン皮膜を成膜した。その後、成膜した酸化チタン皮膜を鉄錯体または塩化合物水溶液中に浸漬して酸化チタン皮膜に鉄を担持し、洗浄を行った(溶射後担持法)。

作製した3種類の皮膜をX線回折分析装置(XRD)及びエネルギー分散型X線分光器(EDS)によって分析した。

FeOOHは可視光を照射することで励起し、励起電子と酸化力をもつFe⁴⁺によって光触媒反応を起こすことが知られている。しかし、Fe₂O₃では紫外光で励起した酸化チタンの電化分離には効果があるが可視光化には寄与しない。

溶射前鉄担持法のXRD分析結果をFig.4に示す。溶射前鉄担持法のXRD分析結果では、FeOOHとFe₂O₃の両方のピークを観測することができ、光触媒の可視光化に寄与するFeOOHが溶射時の熱によって酸化され、可視光化に寄与しないFe₂O₃となっていることが分かった。

FeOOHとFe₂O₃の第一ピークの強度比をとると「FeOOH:Fe₂O₃=1.78:1」となり、溶射同時鉄担持法と比較して得られた光触媒皮膜と比較すると、Fe₂O₃の割合が多いことが分かる。よって、Fe₂O₃の割合が多いために可視光応答特性が充分でないと考えられる。

溶射同時鉄担持法のXRD分析結果をFig.5に示す。溶射同時鉄担持法のXRD分析結果は、ほとんどFe₂O₃のピークが存在せず、溶射の熱による可視光応答特性の劣化が低く抑えられていることが分か

った。この方法で得られた光触媒皮膜では、FeOOHとFe₂O₃の第一ピーク比をとると、「FeOOH:Fe₂O₃=2.25:1」となり、光触媒の可視光化に寄与するFeOOHの割合が多い。

溶射後鉄担持法のXRD分析結果をFig.6に示す。溶射後鉄担持法でのXRD分析結果は、Fe₂O₃のピークは見られなかった。これは、溶射による熱影響をFeOOHが受けないためである。

溶射前鉄担持法のEDS分析結果をTable1のaに示す。EDS分析結果では、Cl成分を確認することができた。これは、鉄担持時に使用したFeCl₃の影響によるものと考えられる。即ち、鉄担持時にClが何らかの化合物を作り、溶射の熱によって揮発しにくい状態となったためと考えられ、こうした不純物のコンタミネーションに起因して光触媒皮膜の光触媒特性が低下する懸念がある。

溶射同時鉄担持法のEDS分析結果をTable1のbに示す。溶射同時鉄担持法で得られた光触媒皮膜では前担持法のようなClのコンタミは存在していないことが分かった。このことは、イオン状態でスラリーに添加されていたClが溶射の熱によって揮発し、対象物(基材)に到達する前に大気中に拡散したためと考えられ、純度の高い光触媒皮膜を実現している。

溶射後鉄担持法のEDS分析結果をTable1のcに示す。溶射後鉄担持法の結果では、TiとFeの割合が同時担持法及び前担持法で得られた光触媒皮膜と比較して高いことが分かる。これは、Feが皮膜表面に担持されてしまうといった後担持法の特長によって、分析表面にFeが偏析したためと考えられる。こうした場合には、皮膜が摩耗するといった状況になった場合に皮膜内部にFeが存在しないために、可視光応答特性の寿命が短いといった懸念が生じる。

Table1 EDS result of Fe deposit method by thermal spray

Sample	Element (wt%)					
	Ti	Fe	O	Si	Al	Cl
a	52.30	0.58	45.37	0.84	0.41	0.51
b	64.76	0.69	33.51	0.48	0.56	N.D.
c	61.06	1.54	35.86	0.97	0.58	N.D.

a: Before thermal spray b: Simultaneous thermal spray c: After thermal spray

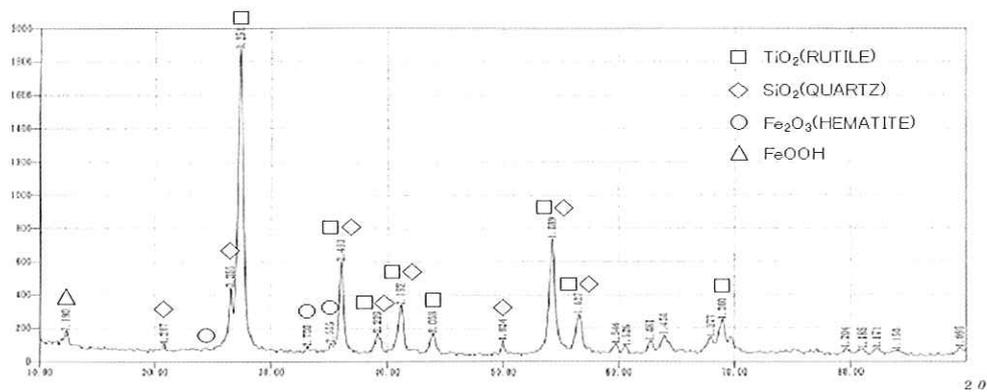


Fig.4 XRD result of Fe deposited films before thermal spray

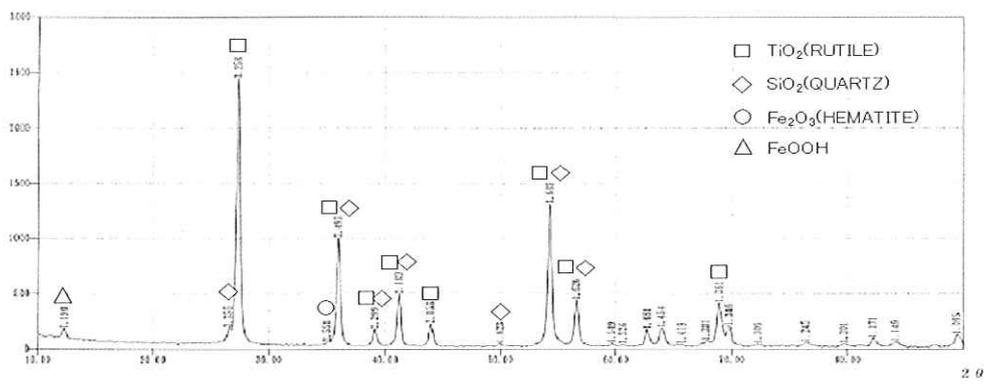


Fig.5 XRD result of Fe deposited films simultaneous thermal spray

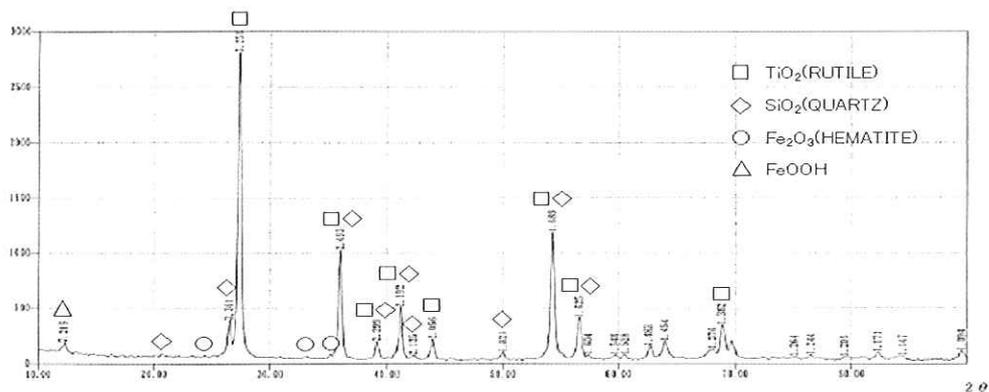


Fig.6 XRD result of Fe deposited films after thermal spray

3. 開発光触媒皮膜の性能評価

3.1 開発皮膜のガス分解性能評価

開発した光触媒皮膜のガス分解性能試験を、アセトアルデヒドガスを用いて行った。

評価試験方法の概念図を Fig.7 に示す。評価に用いた溶射皮膜の試験片は約 50 mm 角のサイズで、

基材には磁器タイルを用いた。試験片は表面を予めアルコールで洗浄し、紫外線(紫外線強度 1mW/cm²)を 12 時間照射する前処理を施して、ガス分解の評価試験に用いた。

分解対象ガスはアセトアルデヒドを使用し、テドラーバッグ(125cc)に約 450ppm になるように調整

した。光源はLED ライト (波長 415nm) を用いて、光強度 $6\text{mW}/\text{cm}^2$ でサンプルの皮膜表面を照射した。

試験を行ったサンプルは、溶射同時鉄担持法で作製した皮膜と、溶射後鉄担持法で作製した皮膜で行った。さらに比較のため、市販の光触媒タイルと、すでに開発した可視光型光触媒である硫黄ドープ酸化チタン^④溶射皮膜でも試験を行った。

それぞれの皮膜のアセトアルデヒドガス分解試験結果を Fig.8 と Fig.9 に示す。

溶射同時鉄担持法によって作製された皮膜は高いアセトアルデヒドガス分解活性を示した。二酸化炭素についてもアセトアルデヒドの約 2 倍量の発生がみられ、完全分解が行われている。

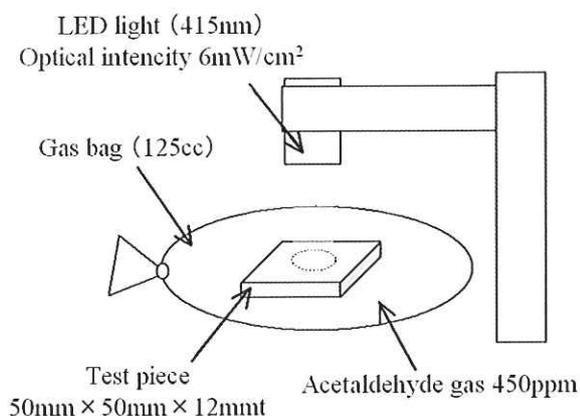


Fig.7 Schematic diagram of the experimental setup for the decomposition of acetaldehyde gas by photocatalyst

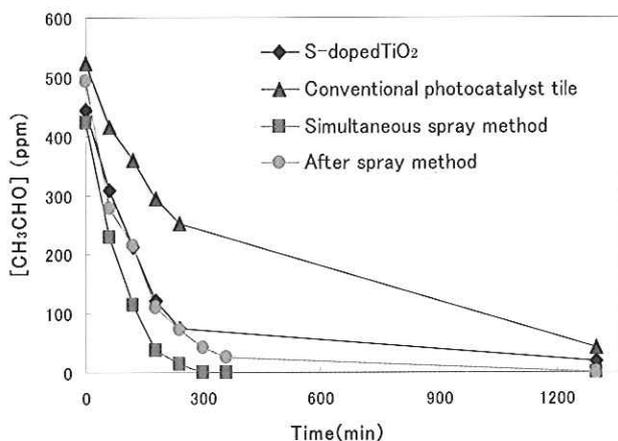


Fig.8 Photocatalytic removal of acetaldehyde on developed photocatalyst film

溶射後鉄担持法によって作製された皮膜は硫黄ドープ酸化チタンと比較しても同等のガス除去性を示した。しかし、二酸化炭素発生量が同時担持と比較して少なく、試験後に中間生成物と思われる酸味臭がした。従って、この場合のガス分解反応は、完全ではなかったものと推察される。

市販光触媒タイルについて行ったガス分解試験結果は、開発皮膜と比較してかなり低い分解活性となった。

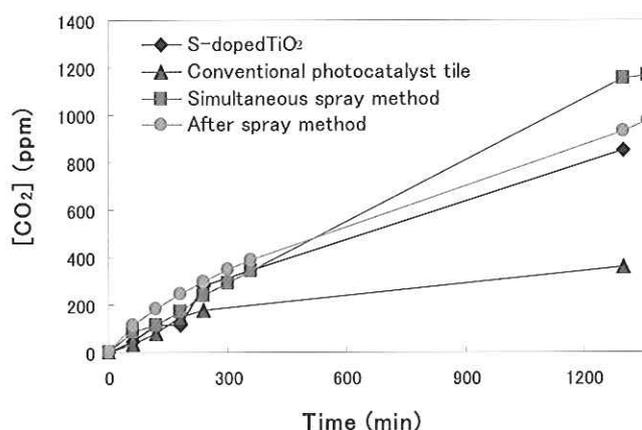


Fig.9 CO₂ evolution from the photodegradation of acetaldehyde on developed photocatalyst film

3.2 開発皮膜の殺菌力評価

開発した皮膜の殺菌効果に対しても評価した。評価試験方法の概念図を、Fig.10 に示す。

評価に用いた溶射皮膜の試験片は、約 50 mm 角のサイズで、基材には磁器タイルを用いた。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 $1\text{mW}/\text{cm}^2$)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供した。評価試験方法はシャーレ(直径 90 mm)に各々のサンプルを設置し、大腸菌の懸濁液を 30 ml 加え、これを蛍光灯による照射条件(照度 1700 lux)の下で、30 °C に保った状態で放置した後、残存する細菌数を経時的に測定した。細菌数の計測はコロニーカウント法で行った。

評価したサンプルはガス分解試験と同じく、開発皮膜(同時担持法)と硫黄ドープ酸化チタン皮膜、市販光触媒タイルで行った。評価試験結果を Fig.11 に示す。

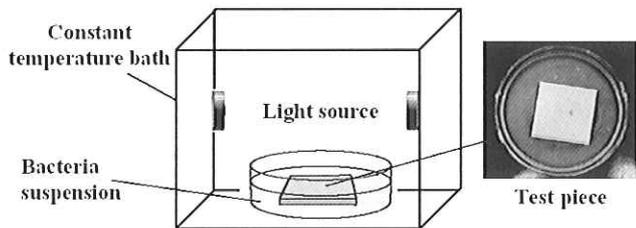


Fig.10 Schematic diagram of the experimental setup for the sterilization effect of *E.coli* by photocatalyst

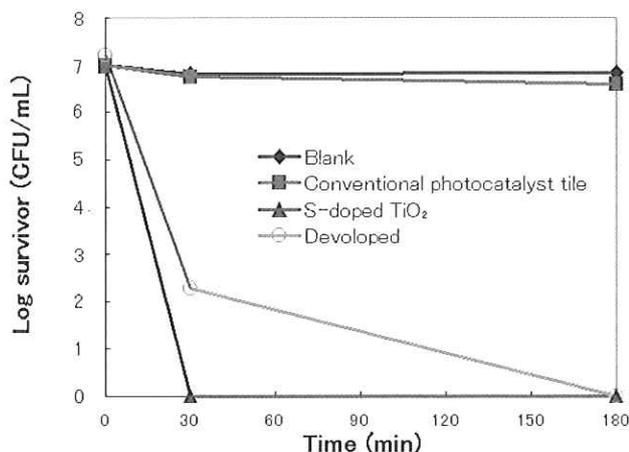


Fig.11 Photocatalytic inactivation of *E.coli* on developed photocatalyst film

開発皮膜の大腸菌に対する殺菌力は30分で4オーダー減少、180分で6オーダー全ての菌を殺菌という高い殺菌性能を示した。硫黄ドープ酸化チタンで見られた、30分で6オーダーの殺菌力⁹⁾には届かなかったが、実用化には十分な性能を持っている。なお、市販光触媒タイルはブランクと比較してもほとんど生菌数の減少はみられず、低い性能であった。

4. 結論

今回得られた結果を要約すると次の通りである。

- 1) ルチル型酸化チタンに鉄を担持する方法として、溶射前に担持、溶射と同時に担持、溶射後に担持を比較すると XRD と EDS の結果から、溶射同時担持が可視光化に寄与する FeOOH が熱影響なく担持されコンタミや偏析もなく良

質な皮膜となっていることが分かった。

- 2) ルチル型酸化チタンに鉄を担持した皮膜(同時担持)のアセトアルデヒド分解試験結果を見ると、迅速な分解と二酸化炭素の発生量から完全分解がされており、既存の硫黄ドープ酸化チタンと比較しても高い性能を示した。
- 3) ルチル型酸化チタンに鉄を担持した皮膜(同時担持)の殺菌試験結果を見ると、既存の硫黄ドープ酸化チタンには及ばないものの、180分で6オーダーの殺菌がなされており、高い殺菌性能を示した。
- 4) 鉄の担持されたルチル型酸化チタン溶射皮膜(同時担持)は性能面でも申し分なく、材料の安価化に利用できる可能性が示された。

5. 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指導と支援により行われました。

ここに改めて、関係各位の皆様へ厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 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)，780.
- 2) 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)
- 3) 佐藤しんり：「図解雑学 光触媒」ナツメ社(2005)
- 4) 特許広報(B2)，特許第 3978512 号，特願 2003-209398
- 5) 横野照尚：図解 光触媒のすべて，工業調査会，(2003)，133.
- 6) 樋口友彦，原賀久人，吉永宏，梅田陽平，山崎健之：フジコー技報 17 (2009) 49 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)
- 7) 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)，33.