

光触媒抗菌チタン SPARKT[®]

伊藤喜昌(工博)*・安永龍哉(工博)**・山田貞子(工博)***・上窪文生****・小川孝寿(工博)*****・斉藤俊夫(工博)*****

*鉄鋼カンパニー・チタン技術部 **技術開発本部・材料研究所 ***技術開発本部・化学環境研究所 ****技術開発本部・開発企画部 *****磯竹中工務店

The Photocatalytically Anti-bacteria Titanium SPARKT[®]

Dr. Yoshimasa Ito・Dr. Tatsuya Yasunaga・Dr. Sadako Yamada・Fumio Kamikubo・Dr. Takatoshi Ogawa・Dr. Toshio Saito

It is well known that anatase type TiO₂ has a strong oxidizing force under ultra-violet light irradiation, but that there is no way to supply stable TiO₂ on the metal's surface. The anti-crevice titanium alloy AKOT (ASTM Gr. 33) was selected from among the KOBELCO titanium alloys because of its stability and high anatase type TiO₂ volume after anodizing and special surface treatment. Surface treated AKOT displayed effective anti-bacteria, deodorization, anti-fouling, and NO_x degradation characteristics under ultra-violet light (360nm wave length) The registered name of the surface treated AKOT is SPARKT.

まえがき = 酸化チタン TiO₂ のアナターゼタイプは紫外線 (400nm 以下の波長を有する光) 下で光触媒機能 (本多・藤嶋効果) を有することは良く知られている。

光触媒に酸化チタンを利用する方法としては粉末のアナターゼ型 TiO₂ を利用している例が最近多く報告されているが¹⁾²⁾, 粉末を金属および非金属の表面に固定するのが難しい。たとえば塗装方式で塗布した場合には塗料そのものが有機物質であるため、酸化チタンの光触媒効果によって塗料が分解されていくので長期安定性に不安が残る。このため粉末系では表面固定法が検討されている。

金属チタンはきわめて耐食性に優れた材料であるが、これはチタン表面の強固で安定な酸化膜 TiO₂ によっている。通常の酸化膜は光触媒機能を有するアナターゼタイプではなく、ルチルタイプと呼ばれるものである。ルチル型 TiO₂ は光触媒機能をほとんど有さない。そこで本研究ではこの酸化膜をアナターゼタイプにするための表面処理法を検討するとともに、えられたアナターゼ型 TiO₂ の光触媒能による抗菌性、有機物質や異臭・悪臭物質の分解能力などについて調査した。

その結果、チタン材料としては AKOT (ASTM Gr. 33, 34) が最適であることが判明した。AKOT に表面処理を施して光触媒機能を付与したものは SPARKT として商標登録されている³⁾。

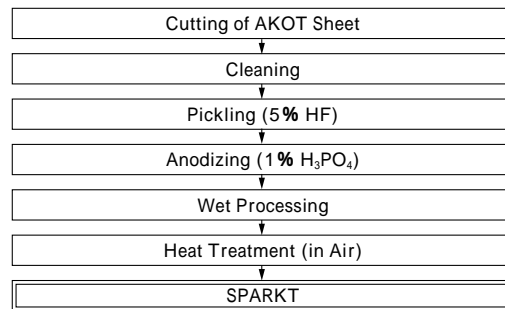
1. 実験方法

当社が製造している各種チタン合金に対し陽極酸化法によって形成させたアナターゼ型酸化チタン TiO₂ を検討した結果、光触媒機能の大きい材料として第 1 表に示す耐隙間腐食チタン合金 AKOT を選択した。AKOT の表面処理工程を第 1 図に示す。脱脂、酸洗により表面を均一活性化した後、陽極酸化によってまずベースのアナターゼ型酸化チタン TiO₂ を形成させた。次に、さらにアナターゼ量を増加させるために湿式の表面処理をおこない

第 1 表 試験材 (AKOT) の化学組成

Ni	Pd	Ru	Cr	H	O	N	Fe
0.43	0.014	0.013	0.41	0.0030	0.08	0.004	0.013

安定化加熱処理を実施した。光触媒効果は 360nm の波長を有する紫外線灯 (蛍光灯型) によって照射し、抗菌性、異臭 (悪臭) 分解性、防汚性ならびに NO_x 低減能を評価した。



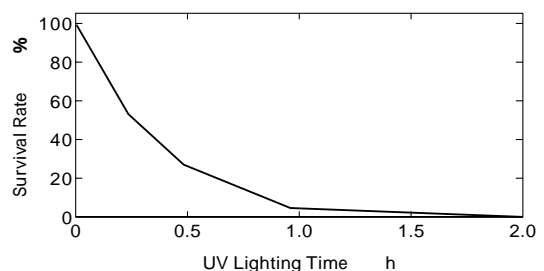
第 1 図 SPARKT の表面処理プロセス

Fig. 1 Flow of surface treatment process in SPARKT

2. 実験結果

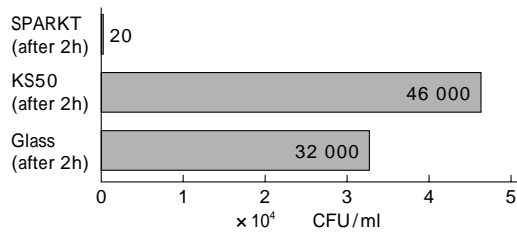
2.1 抗菌性 (フィルム培養法)

第 2 図は大腸菌に対する抗菌効果を示す。照射後 30 分で 80% 近く、1 時間後では 90 数%まで減少していることがわかる。また第 3 図は O-157 の例で、紫外線を 2 時間照射した後の SPARKT と通常の純チタンならびにガラスの抗菌効果の比較結果である。初期菌数の 2 万個台に比較して純チタン、ガラスでは倍前後に増加している。しかし光触媒機能を有する SPARKT はわずかに 20 個ときわめて効果大きい。O-157 も大腸菌の一種であるので、照射時間に対する変化は第 2 図の場合と同じような減少を示すと推定される。同様に院内感染で問題に



第 2 図 大腸菌に対する抗菌効果

Fig. 2 Anti-bacterial effect of lighting time in E. coli.



第3図 O-157 に対する抗菌効果
Fig. 3 Comparison of anti-bacterial effect in E-coli O-157

なっている MRSA (メチシリン耐性黄色ブドウ球菌) について、公的研究機関での試験結果を第4図に示す⁴⁾。2時間照射において純チタン、ガラス上では数百以上の菌数が存在するが、SPARKT 上ではゼロにまで減少している。これらの試験は紫外線光量 $300 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ の環境下で実施されており、自然状態では窓辺での太陽光、人工状態では蛍光灯(昼光色)直下の条件に対応している。

2.2 異臭(悪臭)分解性

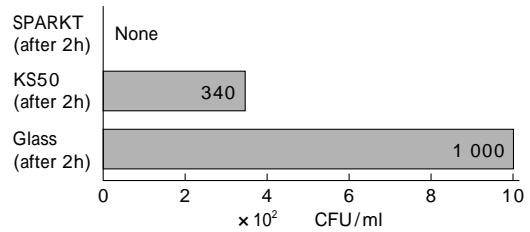
SPARKT は水酸ラジカル($\cdot\text{OH}$)の強力な酸化作用により有機物系の悪臭・異臭の分解が可能であった。ここでいう悪臭・異臭とは屋内の新建材、接着剤から出てくるホルムアルデヒド、タバコ煙に起因するアセトアルデヒド、家庭ゴミなどで発生するメチルメルカプタンなどである。いずれも $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ から成る有機異臭で、水酸ラジカルによって CO_2 と H_2O に分解する。第5図は新建材で数値規制も検討されているホルムアルデヒドの場合であるが、未照射(横軸 0時間まで)で吸着作用によって減少するとともに、紫外線照射後は20分位で分解消失している。このホルムアルデヒドの減少に呼応して CO_2 が増加している。第6図はアセトアルデヒドの例であるが、ホルムアルデヒドの場合と同様吸着による減少に引き続いて紫外線を照射をすると約3時間で分解されている。

2.3 防汚性

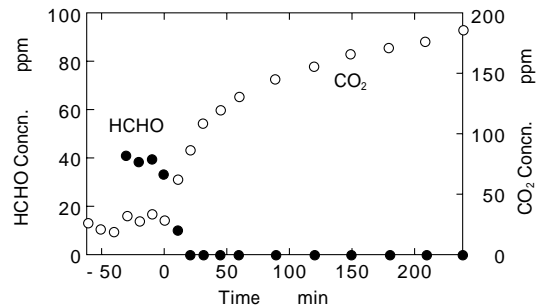
水酸ラジカルは油分や有機系の表面汚れに対しても分解作用を有した。太陽光下の油分試験でも通常の純チタンでは油分に変化がなく、ほこりやゴミなどが付着して汚く変化するのに対して、この SPARKT では3日後から油膜帯が減少し5日後には痕跡もなくなった。有機赤色素(サフラン)水に金属板を入れた例でも約5日で色が消失している。これらの変化はいずれも有機の物質が CO_2 と H_2O に分解した結果である。

2.4 NO_x 低減能

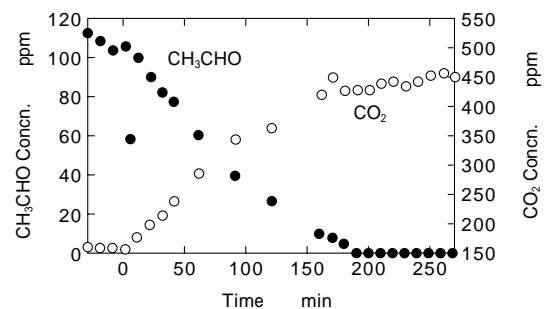
ジーゼルエンジンの排気ガスなどが原因となっている NO 、 NO_2 もこの光触媒作用で減らすことができた。紫外線の存在下、光触媒作用によって NO は NO_2 に、 NO_2 はさらに酸化されて NO_3 に、 NO_3 は環境下の水分と反応して硝酸水になり、戸外では雨水とともに流れ去ることになる。この SPARKT における実験では第7図に示すように初期には吸着作用も含めて高い NO_x 低減能があり、吸着能の分がなくなった後も一定レベルで NO_x 低減能を維持している。しかし、この実験は $w 50 \times h 5\text{mm}$ という限られた断面を持つ空間内に SPARKT を置いたケースであるので、道路のように無限遠の空間が上部にある



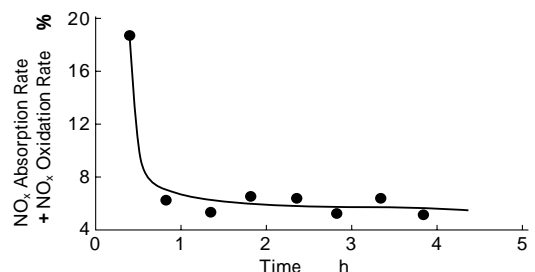
第4図 MRSA に対する抗菌効果
Fig. 4 Comparison of anti-bacterial effect in MRSA



第5図 ホルムアルデヒドの分解
Fig. 5 Decomposition of HCHO under UV lighting



第6図 アセトアルデヒドの分解
Fig. 6 Decomposition of CH_3CHO under UV lighting



第7図 抗菌チタンの NO_x 低減能
Fig. 7 Degradation of NO_x under UV lighting

場合には低減効率は下がることになる。また、気体の流れが早くなった場合も効率は同様に低下する。

3. 考察

3.1 AKOT の組成と生成アナターゼ量

同じチタン材料であるが、純チタン(Gr 2)と高機能抗菌チタンではとくに抗菌性が大きな差が認められた。この原因としてまず SPARKT のベース材である KS 50AKOT (ASTM Gr 33) の合金組成が考えられる。第1表の組成からもわかるとおり、AKOT には純チタンに含まれていない Cr 、 Ni 、 Ru ならびに Pd が入っている。陽極酸化状態での表面を SEM 観察した結果を写真1および写真2に示す。純チタン(写真1)では結晶粒に対応



写真1 陽極酸化処理後の純チタン SEM 像
Photo 1 SEM image of anodized surface in C. P. T.

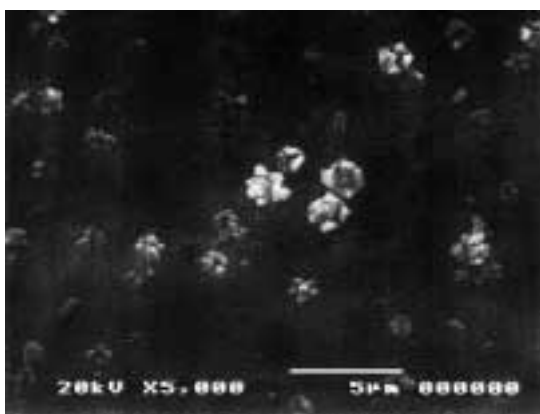


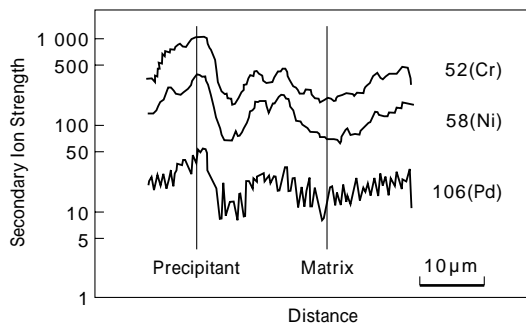
写真2 陽極酸化処理後の AKOT SEM 像
Photo 2 SEM image of anodized surface in AKOT

したゆるやかな凹凸がみられるが、処理された AKOT(写真2)では表面に $1\mu\text{m}$ 以下の微細な析出物が無数に見られる。

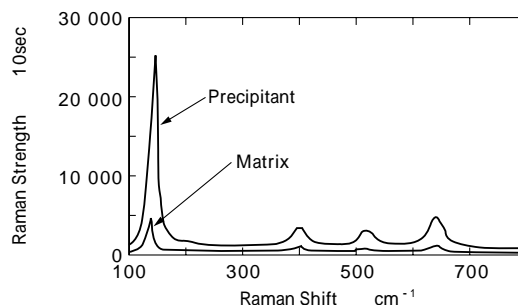
これらの析出物を2次イオン質量分析法(SIMS)にて組成を調べた結果を第8図に示す。フラットな母相に対して、析出相ではCr、Niが高く、Pdも高い傾向を示している。さらにアナターゼ量をレーザーラマン分光法にて解析すると第9図に示されるようにアナターゼピークのある 120cm^{-1} において析出相では母相の数倍になっている。このことが純チタンに比較してAKOTのほうがアナターゼ総量を多くしていると考えられる。

3.2 SPARKT における光触媒の機構

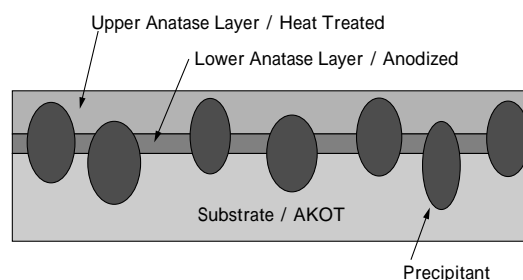
AKOTの表面酸化処理によりアナターゼ型 TiO_2 を形成させた抗菌性を有する SPARKT の断面構造は第10図のように推定される。すなわち、チタン基盤には内部も含めて Ni、Cr や Ru からなる析出相があり、これを囲んで埋めるようにしてアナターゼ型の TiO_2 が形成されている状態である。これに紫外線があたると表面では光触媒反応に関与する電子を放出し、その結果として正孔ができる。この反応が連続して起こることにより光触媒反応が持続される。Ni、Cr、Ruなどの析出物は表面または表面近傍において紫外線下で表面を電気化学的に不安定な状態にし、この正孔の消滅が抑制されていると考えら



第8図 SIMS 分析結果
Fig. 8 SIMS profile of anodized surface in AKOT



第9図 ラマン分析結果
Fig. 9 Laser-Raman profiles of anodized surface in AKOT



第10図 SPARKT の断面形態
Fig. 10 Schematic cross-section structure of SPARKT

れる。正孔近傍で水分(大気中の湿分)があると、酸化サイトでは $\cdot\text{OH}$ (水酸ラジカル)が、還元サイトでは $\cdot\text{O}_2^-$ (スーパーオキシド)ができ、主に $\cdot\text{OH}$ が周辺の細菌、有機物の酸化をおこなっている。したがって、SPARKTにはこの反応サイクルを効率的に起こしうる構造体が形成されているといえる。

むすび=光触媒抗菌チタン SPARKT は紫外線光下で、高効率の抗菌性を有し、有機化合物系の異臭・悪臭を分解できる。これらの機能材としては十分な能力をもっているといえる。いっぽう、表面の TiO_2 をアナターゼ型にするとカラーチタンと同じように干渉色の発色が現われるが、この色の変化を積極的に利用すれば内装材、外装材として建築関係にも展開が開ける。

参考文献

- 1) 藤嶋 昭ほか：光クリーン革命，シーエムシー，(1997)
- 2) 工業材料「光触媒酸化チタン」，Vol.45, No.10 (1997)
- 3) 商標登録，第4182680号，“SPARKT”。
- 4) 財団法人，日本食品分析センター報告，(1997)