
酸化チタン光触媒材料「Titanystar®」

技 術 資 料

有限会社 イールド

〒602-8382

京都市上京区今小路通七本松西入末之口町998-22

TEL 075-467-2900

FAX 075-462-7003

<http://www.yield-kyoto.com>

1. はじめに

酸化チタン光触媒を用いた環境浄化への取り組みは依然活況であり、幅広い用途に応用されている。その作用は、表面に光(紫外線)が当たることによって強力な酸化作用が生じ、有機物や有害物質を分解することなどである。

一般的に酸化チタン光触媒は、光触媒型酸化チタン粉末などをコーティング剤として調製した後、用途に応じてフィルムやガラスなど種々基材上へ担持させて光触媒機能を付与させている。しかし、酸化チタンの脱落やコーティング皮膜剥離などその耐久性向上が共通の課題とされている。これらを改善する為、光触媒型酸化チタン粉末等一切使用せず、純チタン等のチタン金属の特許技術である表面酸化処理のみで光触媒皮膜を生成させた全く新しい酸化チタン光触媒材料「Titanystar®」を開発した。

2. チタン金属の特性

チタンは、地殻中に存在する金属元素として、Al、Fe、Mgに次いで4番目に多い埋蔵量を持つ。チタン鉱石は、酸化チタンを90%含有するルチル鉱石と鉄酸化物とチタン酸化物がそれぞれ50%であるイルメナイト鉱石からなる。主にオーストラリアなど外国から輸入しているが、日本国内に無尽蔵にある砂鉄中には5～15%の酸化チタンが含まれており、将来技術の進歩によっては、これを使用することも可能である。

純チタンは、比重が4.51と鋼の約60%で比強度が高く、耐薬品性が高く特に塩素イオンに対して耐食性に優れている。透磁率は1.0と非磁性で、比熱は鋼とほぼ同じであるが比重が小さいため熱容量が小さく、熱しやすく、冷めやすい。これらのことから、軽量、強靱、高耐食、非磁性等の特性をもつ。表面は銀白色であるが酸素との親和性が高く不純物を含んだ酸化皮膜が形成されて汚れてしまう。そこで、陽極酸化処理法などにより強制的に酸化皮膜を生成させることで干渉作用によるほとんどの基本有彩色の発色が可能となるため、意匠付与目的などに多用されている。しかし、これには光触媒性能はない。

3. 酸化チタン光触媒材料「Titanystar®」

3.1 酸化チタン光触媒物性

開発した酸化チタン光触媒皮膜の結晶構造をX線回折装置により、表面組成をX線光電子分析装置により調べた。また、酸化皮膜の表面状態を走査型電子顕微鏡により観察した。

3.2 酸化チタン光触媒評価

光触媒性能を評価するため、チタニスターシリーズから「Titanystar MI-W」、「Titanystar MI-C」をそれぞれ作製しサンプルとした。基材には、純チタン板材(0.5mm厚)、純チタン網材($\Phi 0.3 \times \#30$)及び多孔質粒状純チタンであるスポンジチタン[BET比表面積 $3.39\text{m}^2/\text{g}$ (細孔径40以下) $2.55\text{m}^2/\text{g}$ (細孔径40～360以上)]と純チタン不織布(A: $60\mu\text{m}$, $400\text{g}/\text{m}^2$ 、B: $60\mu\text{m}$, $1200\text{g}/\text{m}^2$)を使用した。

3.2.1 抗菌評価

抗菌の評価は、サンプル(25×80mm)を遮光した状態で、上方60cmより15Wのブラックライト($0.5\text{mW}/\text{cm}^2$)を1時間照射した後、サンプル表面に1/500普通ブイヨンで調製した菌液0.4mlを滴下し、フィルムで密着させた後、遮光した状態で同ブラックライトを照射しながら20℃で保存。その後、菌液について生菌数を測定した。試験菌株には、大腸菌(*Escherichia coli* IF0-3972)及び黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus* IF0-12732)を選定し、試験培地は、[Mueller Hinton (BBL)]を使用した。

3.2.2 脱色評価

脱色評価は、90mm中のシャーレに10ppmのメチレンブルー溶液10mlを入れた後、吸着による溶液濃度変化がないことを確認した上で、サンプル(50mm×50mm)を溶液中にに入れて静置した後、15W×2本のブラックライトを上方約10cmから照射(0.5mW/cm²)して、紫外可視分光光度計により、1時間毎のメチレンブルー溶液の脱色能力(色素分解)について調べた。

3.2.3 消臭評価

消臭評価は、1Lのテドラーバッグにサンプル(50mm×80mm)を入れた後、臭気成分として、アセトアルデヒドガス濃度が約100ppmになるように封入し、吸着によるガス濃度変化がないことを確認した上で、15W×2本のブラックライトを上方約10cmから照射(0.5mW/cm²)して、GC-MSにより10分ごとのアセトアルデヒドガスの分解能力について調べた。また、干渉作用による色の違い及び基材表面積の違いによる分解性能比較とスポンジチタンを基材にした分解についても調べた。

3.2.4 炭酸ガス濃度測定による性能評価

純チタンを細線状(60μm)にした後、熱融着させたチタン不織布を基材としたアセトアルデヒドガスの分解を反応生成物として発生する炭酸ガス(CO₂)濃度を測定することによる光触媒性能評価を実施した。2種類のチタン不織布を基材としたサンプル(100mm×100mm)をそれぞれ作製しアセトアルデヒドガスの濃度減少及び反応生成物である炭酸ガス(CO₂)の生成量をガスバッグ法により、ガスクロマトグラフィー及びGC-MSで測定した。1Lテドラーバッグにチタン不織布サンプルA、Bを入れた後、アセトアルデヒドガスが約250ppmになるよう封入し、吸着によるガス濃度変化がないことを確認した上で紫外線照射(15W:ブラックライト、紫外線強度:1mW/cm²)して、10分毎にそれぞれの濃度を測定した。

3.2.5 濡れ性評価

水滴を基材上に滴下した接触角度による濡れ性(親水性)評価は、サンプル(25mm×50mm)を上方約10cmから15W×2本のブラックライトにより紫外線を2時間照射(0.5mW/cm²)して、水の濡れ性について接触角測定器により調べた。

4. 結果および考察

4.1 物性解析

酸化皮膜の結晶構造をX線回折装置により測定した(図1)。25度付近にアナターゼ型結晶ピークを確認し、光触媒に適した結晶構造を持つことがわかった。つぎに、表面組成をX線光電子分

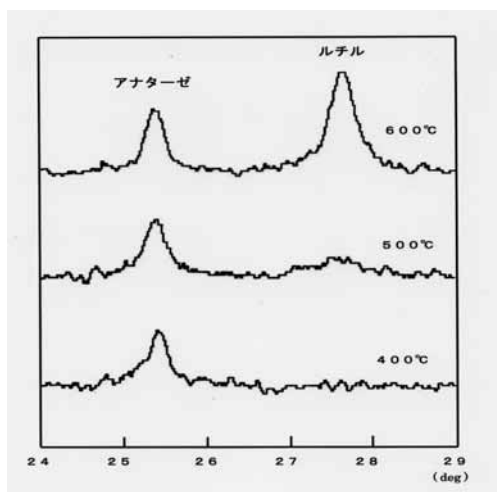


図1 XRDによる結晶構造

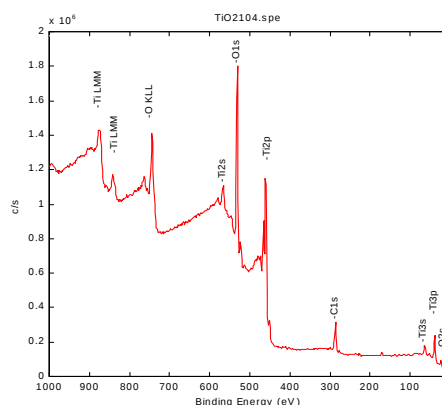


図2 XPSによる表面組成

析装置で測定した(図2)。酸化皮膜のほとんどが酸化チタンで構成されている事が確認された。また、表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した(写真1)。基材の形状そのままに表面はポーラス状で皮膜形成されている。

つぎに皮膜の密着性能を碁盤目試験により、スコッチテープを皮膜に密着させた状態で貼り付け、はがしたときの剥離割合により判定した。その結果、100回中一度も剥離はなかった。これらの物性解析により酸化皮膜は、光触媒活性のある酸化チタン光触媒型酸化チタン粉末などと同様の結晶構造をしておりまた、不純物のないほとんどが酸化チタンの組成により基材に密着良く、ポーラス状で均一に形成されていることがわかった。

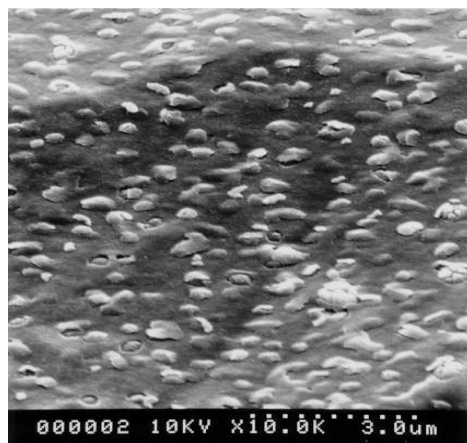


写真1 SEMによる表面観察

4.2 抗菌評価

「Titanystar®」による大腸菌及び黄色ブドウ球菌に対する抗菌性能評価は、「Titanystar MI-W」、「Titanystar MI-C」ともに生菌数がまったく検出されず抗菌性能のあることが認められた(表1)。一方、未処理のチタン板では生菌数に大きな変化がなく、抗菌性能のないことがわかった。これにより大腸菌などに対して、光触媒作用による抗菌性が認められた。

表1 大腸菌及び黄色ブドウ球菌による抗菌試験

菌名	サンプル	開始菌数	8時間後菌数	減菌率(%)
大腸菌 E.coli	Titanystar MI-W	4.4×10^5	< 10	99.9%以上
	Titanystar MI-C	4.4×10^5	< 10	99.9%以上
	未処理チタン板	4.4×10^5	1.3×10^6	
黄色ブドウ球菌 St.aureus	Titanystar MI-W	2.6×10^5	< 10	99.9%以上
	Titanystar MI-C	2.6×10^5	< 10	99.9%以上
	未処理チタン板	2.6×10^5	1.6×10^5	

試験検査機関：(財)京都微生物研究所

* < 10：検出せず

4.3 脱色評価

今回、従来技術である陽極酸化処理チタン板についても測定した。条件を統一させるためサンプルサイズは統一した。「Titanystar MI-W」、「Titanystar MI-C」それぞれともにメチレンブルー色素の退色から色素分解されていることが認められた(図3)。特に「Titanystar MI-C」は、ほとんど透明近くまで分解している。メチレンブルー色素脱色評価は、「Titanystar MI-C」の方が分解性能の高いことを確認した。また、陽極酸化処理サンプルはブランクに比べて若干減少しているものの、ほとんど分解されないことがわかった。

4.4 消臭評価

アセトアルデヒドガスによる分解評価は、「Titanystar MI-W」がほぼ1時間でガス濃度が減少した。「Titanystar MI-C」もやや分解に時間を要したがこちらも完全にガス濃度が減少した。(図4)。対して、陽極酸化処理法によるカラーチタンはほとんど減少が認められなかった。ガス分解による気相反応では「Titanystar MI-W」が分解性能に優れ、メチレンブルー色素脱色による液相反応では「Titanystar MI-C」のほうが優れていることがわかった。これは、酸化処理工程の組み合わせ方の違いにより、皮膜表面状態が異なっているためと推察される。

つぎに、「Titanystar」処理によりチタン金属特性である干渉作用による着色皮膜が、一般的に着色目的で利用される陽極酸化処理法と同じく得られる。色の違いは透明である光触媒皮膜の膜厚により決定される。この色の違いによるアセトアルデヒドガスの分解性能比較について調べた。色については、それぞれにアセトアルデヒドガス分解性能に優れた「Titanystar MI-W」の処理を施し黄色とこれに比べて膜厚の大きい青色を選択してそれぞれ比較した(図5)。膜厚の大きい青色のほうが若干、ガス分解性能に優れているが、それぞれに大差なく分解されている。これらのことから、色の違いは光触媒性能には大きな影響を及ぼさないことを確認した。

酸化チタン光触媒の酸化分解反応は表面反応であり、分解対象物質との接触面積(表面積)が多いほうが、光触媒性能が向上するため基材の違う純チタン板材及び網材による、アセトアルデヒドガス分解性能を比較した(図6)。この結果、アセトアルデヒドガスとの接触面積が多いメッシュ材は、板材に比べてはるかに分解性能が優れていることが確認された。

チタン金属の板/網/線/筒材など展伸材の原料として消費されている多孔質粒状であるスポンジチタンは、純度も高くチタン金属の半製品として扱われていることからコストも低い。このスポンジチタンに「Titanystar®」処理を施すことで高活性光

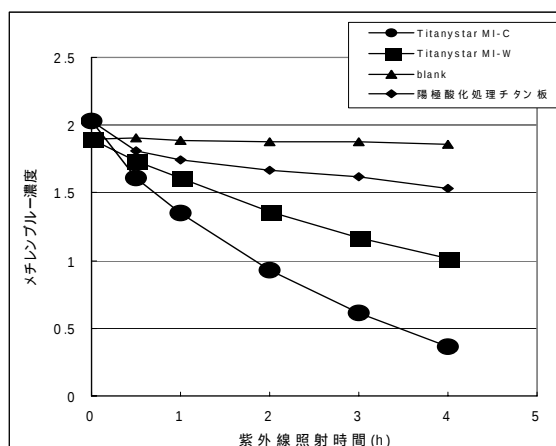


図3 メチレンブルー色素脱色試験

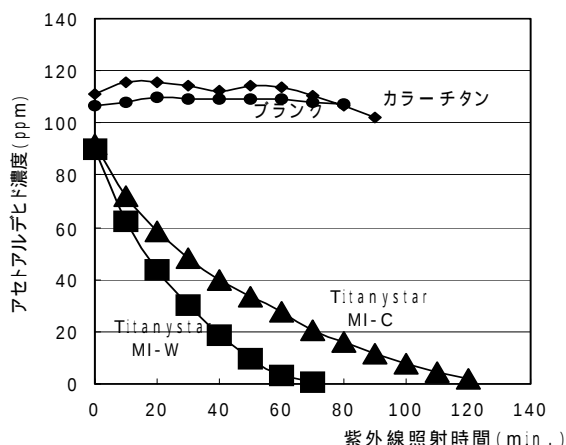


図4 アセトアルデヒドガス分解試験

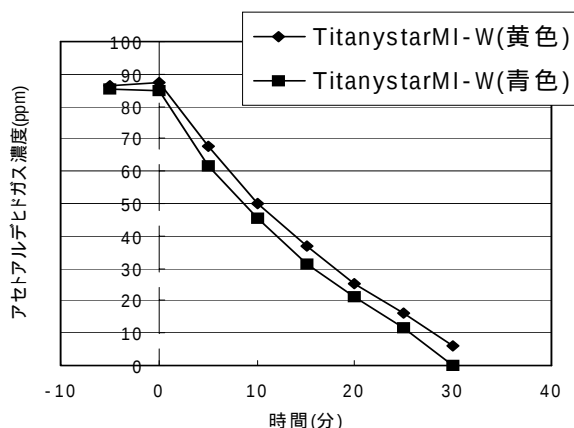


図5 色の違いによるガス分解性能比較

触媒材料としての利用が期待できる。アセトアルデヒドガスによる分解性能を調べた。多孔質粒状であるスポンジチタンに「Titanystar MI-W」処理を施したのち、5cm²角内に敷き詰めサンプルとした(図7)。この結果、板材に比べて接触面積の高い網材では30分でガス濃度が約34ppm減少したが、スポンジチタンでは約60ppm減少しており網材に比べて分解性能の高いことがわかった。一連のアセトアルデヒドガス分解試験では、「Titanystar MI-C」に比べて「Titanystar MI-W」が酸化分解性能に優れ、着色皮膜による性能差はほとんど認められず、基材と接触面積が多いほうが光触媒性能に優れていることがわかった。

4.5 炭酸ガス濃度測定による性能評価
不織布A及び不織布Bのアセトアルデヒドガス濃度は、不織布Aが約50分後に(図8)、不織布Bは約60分後にアセトアルデヒドガスが検出されなくなるまで減少した。濃度減少による両者の差はほとんどないことが確認された。しかし、光触媒作用によるアセトアルデヒドの最終分解生成物質である炭酸ガス(CO₂)の生成量は、両者に大きな差があることが確認された。不織布Aでは、アセトアルデヒドガスの分解に伴いCO₂生成量も上昇しているが、不織布Bでは不織布Aに比べて生成量が劣ることが確認された。

今回のチタン不織布は、60μm/本の純チタン細線を熱融着により繊維状に成形させており、不織布A：不織布Bの繊維比率は、1：3の割合で構成されている。不織布Aはアセトアルデヒドガス濃度の減少に伴い約2倍の炭酸ガス(CO₂)が測定された。このことから、不織布Aはアセトアルデヒドと炭酸ガス(CO₂)のマスバランスからほぼ完全に分解されていると推察された。一方、不織布Bの炭酸ガス(CO₂)の生成量が劣っていることは、吸着性はあるものの繊維構成が緻密で紫外線が内部照射されず、アセトアルデヒドガス分解が表面のみで行われ、内部吸着されたアセトアルデヒドガスが炭酸ガス(CO₂)にまで分解されなかったためと推察される。また、試験後のテドラーバッグ内の臭いをかいだとき

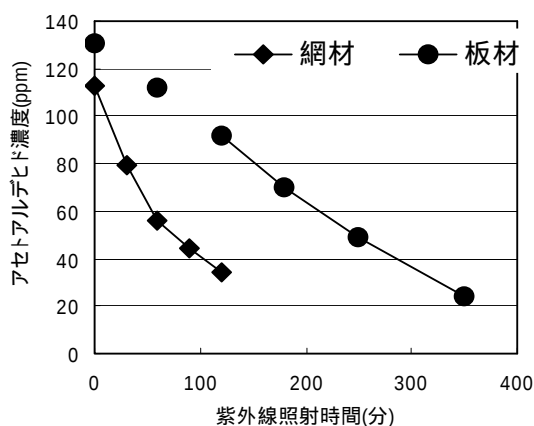


図6 表面積の違いによる分解能

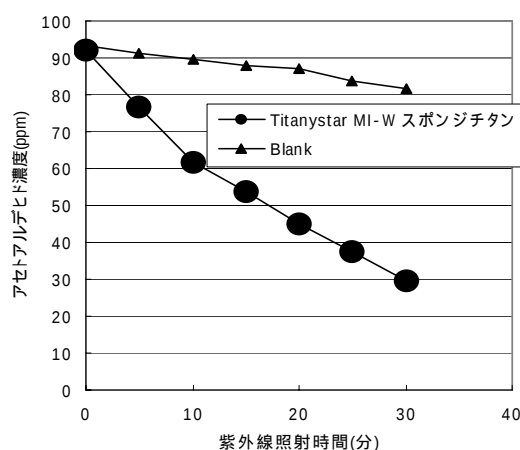


図7 スポンジチタンの分解能

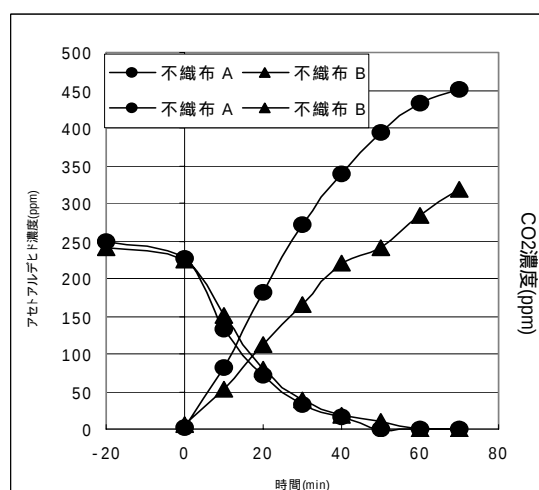


図8 アセトアルデヒドガスの分解及びCO₂の生成

ろ、不織布 A では無臭であったのに対して、不織布 B では若干の酢酸臭が確認された。純チタン不織布は、繊維構成によって光触媒性能に影響があることが判った。

4.6 濡れ性評価

濡れ性は、サンプルに水滴を滴下し、基材と水滴の接触角を測定することで評価した(表2)。酸化チタン光触媒の酸化分解とは違うもうひとつの機能である超親水性などで表現される親水機能を、紫外線照射による接触角の低下により評価する。

「Titanystar MI-W」及び「Titanystar MI-C」ともに接触角を測定できないほどの高い濡れ性を示した。また未処理チタン板でも水滴の接触角低下が認められた。光触媒機能のない酸化チタン皮膜でも紫外線照射されることである程度、濡れ性が向上することがわかった。

表2 水の濡れ性試験

サンプル	接 触 角 (度)	
	紫外線照射前	紫外線照射後
Titanystar MI-W	3	1 ~ 0
Titanystar MI-C	1 1	1 ~ 0
未処理チタン板	7 6	3 2

5. まとめ

物性解析および光触媒性能評価試験により、以下のことがわかった。

- 1 酸化チタン光触媒に適した結晶構造を持つ酸化皮膜が基材表面に密着良くポーラス状で均一に形成されている。
- 2 大腸菌や黄色ブドウ球菌による抗菌評価では、高い抗菌性能が認められた。
- 3 メチレンブルー色素脱色評価では、透明近くにまで色素分解が確認された。
- 4 アセトアルデヒドガス分解評価では分解性能が高く、着色皮膜の色の違いによる性能差はほとんど認められず、表面積が拡大することで分解性能も向上することが認められた。
- 5 炭酸ガス(CO₂)濃度を測定したことでアセトアルデヒドガスがほぼ完全に分解されていることが確認された。
- 6 濡れ性評価では高い親水機能があることを確認した。
- 7 「Titanystar®」の酸化処理工程を変えて作製した「Titanystar MI-C」は液相反応に優れ、対して「Titanystar MI-W」は気相反応に優れることがわかった。

今回、開発した「Titanystar®」は、一般的な光触媒皮膜の作製方法である塗布型コーティング皮膜のはがれやすさを改善するため、光触媒型酸化チタン粉末や含有コーティング材など一切使用せず、酸化チタン光触媒皮膜を弊社特許技術である表面酸化処理のみで基材となる純チタン表面に析出生成させている。

チタン金属を基材として密着性が良く優れた光触媒活性から、高活性・高耐久性光触媒皮膜をもつことを特徴として、干渉作用による意匠性と軽量/強靱/高耐食/非磁性等のチタン金属特性を併せ持ち、気相・液相反応ごとに選択した応用が可能な酸化チタン光触媒材料である。また、使用条件により光触媒皮膜が損傷した場合には、皮膜を除去した後、新たに光触媒皮膜を生成させる再生処理が可能であるためランニングコストの低減につながる。このとき、黄色から青色にというように色調を変えることもできる。

この高活性・高耐久性皮膜をもつ特徴から液相系、気相系を問わず幅広い分野に対して、より一層の展開を図るとともに更なる高活性化を目指す。

酸化チタン光触媒材料「Titanystar®」シリーズ

商 品 名	特 長 ・ 用 途
Titanystar MI-O	意匠性タイプ 屋根材、看板材、モニュメント等の建築材料や装飾品
Titanystar MI-W	気相反応タイプ 消臭、分解脱臭、抗菌目的とした衛生材料等
Titanystar MI-C	液相反応タイプ 飲料水水の浄化、水質浄化、抗菌目的としたフィルター等

チタニスターの用途

- ・ 環境浄化装置
ダイオキシン等有害物質分解
- ・ 医療・福祉介護関連
抗菌、消臭、飲料水浄化等の医療機器および福祉介護機器、手術機器(器具)等。
- ・ 生活空間関連
空気清浄機、飲料水浄化等の家電製品および抗菌・消臭インテリア製品、調理器具等。
- ・ 建築関連
チタンカラーによる意匠性付与および大気浄化目的による屋根材、看板材、内外装材、モニュメント等。

工業所有権

- 「光触媒材料の製造方法」日本国特許登録 第3370290号
- 「光触媒材料の製造方法」米国特許登録 第6344127号
- 「Titanystar」商標登録第4440358号