

酸化チタン溶射皮膜の抗菌効果

赤沼 正信，田中 大之，片山 直樹  
柿本 雅史\*，田村 吉史\*，富永 一哉\*

Anti-bacteria Effects of Thermal Sprayed TiO<sub>2</sub> Coatings

Masanobu AKANUMA, Hiroyuki TANAKA, Naoki KATAYAMA  
Masashi KAKIMOTO\*, Yoshifumi TAMURA\*, Kazuya TOMINAGA\*

抄 録

溶射法によってルチル-アナターゼ混合結晶形の TiO<sub>2</sub>皮膜形成実験を行った。さらに、試作した TiO<sub>2</sub>溶射皮膜の大腸菌に対する抗菌力評価実験を行った。その結果、粒径の小さい TiO<sub>2</sub>粉末をガス粉末式溶射装置を用いて熔融させ、ステンレス基材表面に吹き付けると、アナターゼ含有量の多い TiO<sub>2</sub>皮膜となることが明らかとなった。光照射下でも素材の抗菌力が再現性良く評価できる方法を見出した。TiO<sub>2</sub>溶射皮膜は大腸菌に対して抗菌力があることを明らかにした。

キーワード：溶射法，酸化チタン，抗菌，大腸菌

1. はじめに

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)の結晶形は正方晶系のルチル(Rutile)，アナターゼ(Anatase)及び斜方晶系のブルッカイト(Brookite)と3種類の形態がある。しかし、工業的に利用されているのは正方晶のルチル型とアナターゼ型である。一般的に、光活性(光触媒特性)についてはアナターゼ型の方が高い<sup>1)</sup>ことが知られている。アナターゼ型の方がルチル型より光活性が高い理由の一つとしては、エネルギー構造の違いが挙げられ、すなわちアナターゼ型のバンドギャップは3.2eV、ルチル型のそれは3.0eVで、アナターゼ型の方が伝導帯の位置が0.2eVだけ高いため、その結果還元力が上がり、全体的な光活性は高くなる<sup>2)</sup>と考えられている。図1にTiO<sub>2</sub>のエネルギーダイヤグラムと種々の酸化剤の酸化電位<sup>2)</sup>を示す。一方、ルチル型は高温安定型で、アナターゼ型は900℃程度に加熱されるとルチル型になる<sup>3)</sup>ことが知られている。しかし、図2のX線回折パターンで示すようにルチル型粉末を高温で熔融し、基材表面に吹き付け皮膜形成(溶射)することによって一部アナターゼ型が晶出する現象<sup>4)</sup>も認められている。

本研究では、溶射法によって形成されたルチル-アナター

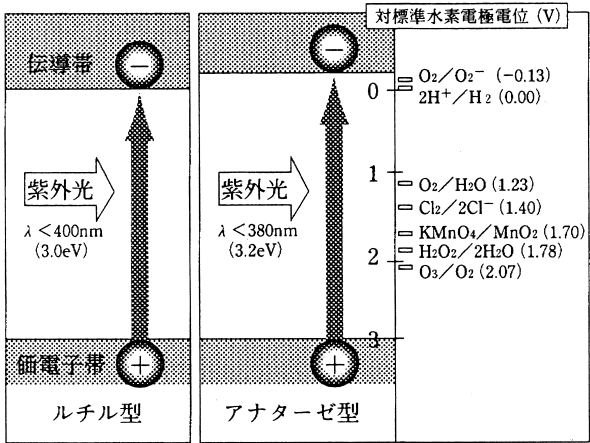


図1 TiO<sub>2</sub>のエネルギーダイヤグラムと種々の酸化剤の酸化電位

ゼ混合型 TiO<sub>2</sub>皮膜に抗菌効果があるかどうか確認するため、はじめに各種溶射条件下で皮膜形成実験を行った。本報では、溶射材料及び溶射装置の違いにより形成される TiO<sub>2</sub>皮膜の結晶形に変化が認められるかどうか確認し、またアナターゼ型結晶形が多く晶出する条件の把握を目的に実験、検討を行った。さらに、TiO<sub>2</sub>に Pt 等金属を担持すると光触媒機能が向上することが知られていることから、本実験では TiO<sub>2</sub>に Ni または Cu 粉末をブレンドすることによる TiO<sub>2</sub>-Ni、

\*北海道立食品加工研究センター

TiO<sub>2</sub>-Cu 複合皮膜の形成実験も行った。次に、試作した溶射試料の抗菌力を評価した。これまで、繊維やプラスチックの抗菌力評価には、ハロー法、シェイクフラスコ法、フィルム密着法、浸漬法などが用いられてきた<sup>5,6)</sup>。しかし、光触媒材料の各種細菌やカビに対する抗菌力の評価法は、確立されていないのが現状である<sup>7)</sup>。そのため、本実験では再現性の良い抗菌力評価法を選定し、その方法により溶射試料の抗菌力を評価、検討した。

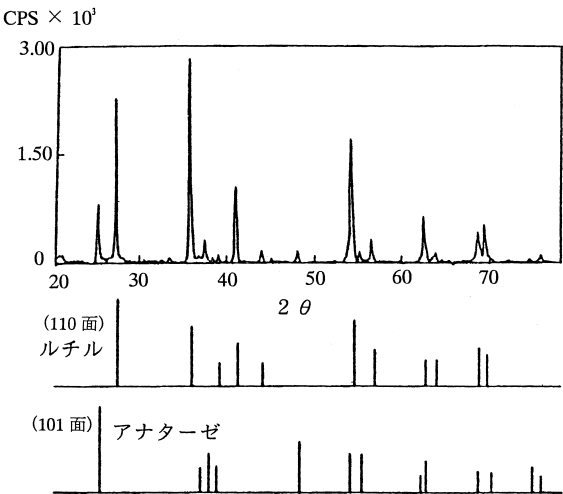


図2 TiO<sub>2</sub>溶射皮膜のX線回折パターン

2. 溶射法による酸化チタンの皮膜形成

2.1 実験方法

基材には SUS304(50×50×4 mm)を用いた。その表面にアルミナグリットによりブラスト処理を施した後、表1に示

表1 TiO<sub>2</sub>溶射材料

表示記号 <sup>a)</sup>	粒度(μm)	色相
AS	5～25	黒色
AM	10～45	黒色
AL	10～63	黒色
B	10～45	淡黄色
C	5～63	黒色

a) AS: A 社 Small size , AM: A 社 Medium size  
AL: A 社 Large size , B: B 社, C: C 社

す市販の TiO<sub>2</sub>溶射材料を、表2に示す3種類の溶射方法によってコーティングした。次に、X線回折装置によって皮膜の結晶形を同定した。

表2 溶射方法

溶 射 方 法	表示記号 <sup>b)</sup>
ガス粉末溶射	GS
プラズマ溶射	PS
高速ガスフレイム溶射	HVS

b) GS: Gas Spraying , PS: Plasma Spraying  
HVS: High Velocity Oxygen Fuel Spraying

2.2 結果及び考察

2.2.1 TiO<sub>2</sub>溶射皮膜中のアナターゼ含有量

使用した溶射材料のX線回折パターンを図3及び図4に示

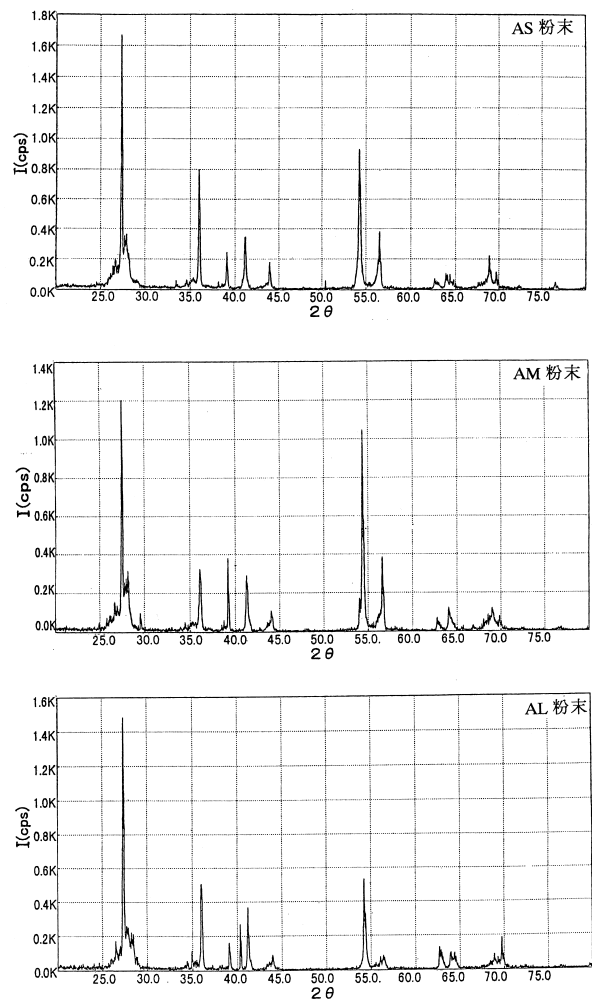


図3 TiO<sub>2</sub>溶射材料のX線回折パターン(1)

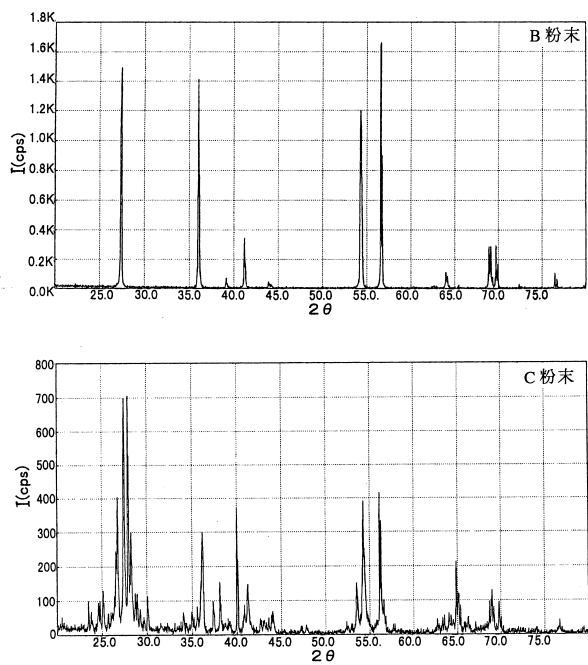


図4 TiO<sub>2</sub>溶射材料のX線回折パターン(2)

す。C粉末ではTiO<sub>2</sub>ルチル型の回折ピークだけではなく、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等低次酸化物の回折ピークが多数認められる。B粉末はTiO<sub>2</sub>本来の淡黄色を呈し、またX線回折パターンではルチル型の回折ピークのみ認められ、これらのことからB粉末は表面還元のないルチル型TiO<sub>2</sub>粉末であることがわかる。

AS、B及びCの粉末を用いてガス粉末溶射(GS)、プラズマ溶射(PS)、高速ガスフレイム溶射(HVS)それぞれの溶射方法によってSUS304の表面にTiO<sub>2</sub>皮膜を形成した。それぞれのX線回折パターンを図5～7に示す。

PSによる皮膜には、アナターゼ型結晶のピークがほとんど認められなかった。また、HVSによる皮膜でもアナターゼ型結晶のピーク強度は低い、一方TiO<sub>2</sub>皮膜厚さが小さいためか基材SUS304の回折ピークが認められた。PS、HVSどちらの皮膜においてもX線回折パターンでバックグラウンド値が高く、また回折ピークがブロードになる傾向が認められた。B粉末の色相は淡黄色であったが、溶射すると皮膜の色は他の粉末を用いた場合と同じく灰黒色となった。このことよりTiO<sub>2</sub>粉末は溶射によって一部還元されることが明らかである。

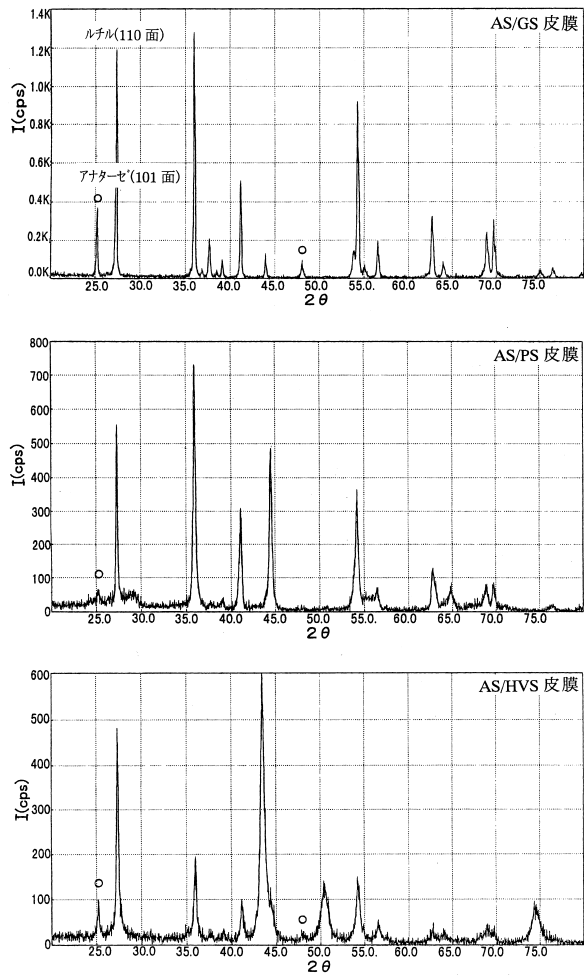


図5 AS粉末利用によるTiO<sub>2</sub>溶射皮膜のX線回折パターン

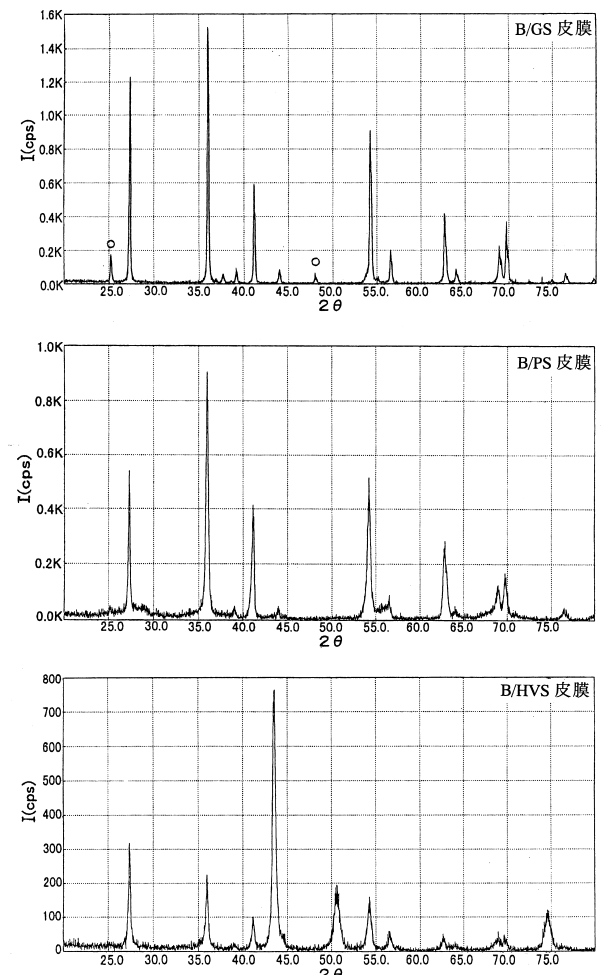


図6 B粉末利用によるTiO<sub>2</sub>溶射皮膜のX線回折パターン

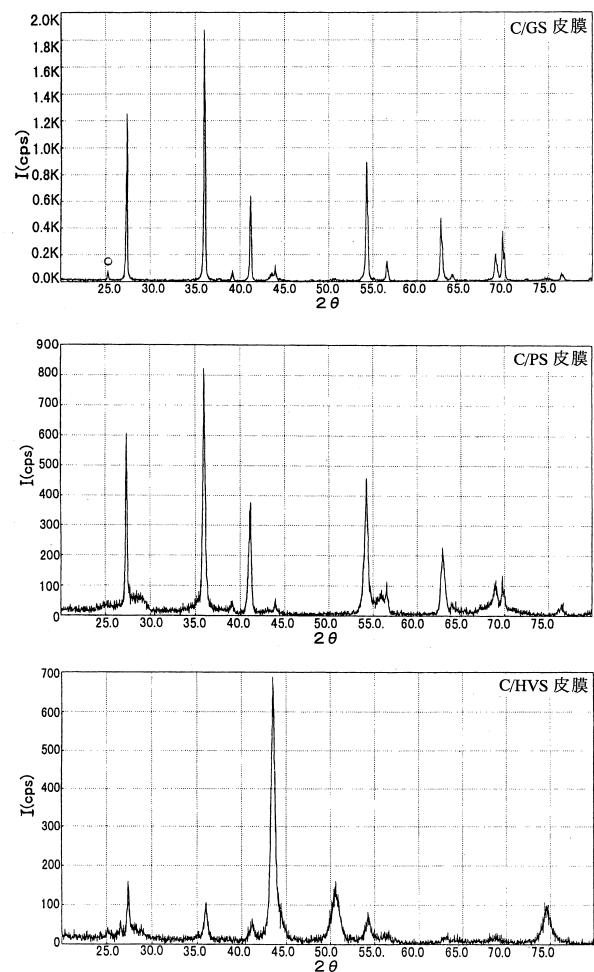


図7 C粉末利用によるTiO<sub>2</sub>溶射皮膜のX線回折パターン

一般に、結晶形により格子定数が異なることから、アナターゼ-ルチル混合型 TiO<sub>2</sub>におけるそれぞれの含有率の定量が可能である。その一つの方法として、粉末X線回折を行い、アナターゼの最強干渉線（面指数101）の強度  $I_A$  とルチルの最強干渉線（面指数110）の強度  $I_R$  を測定すると、全 TiO<sub>2</sub> 中のアナターゼの重量％は次式により算出される<sup>8)</sup>。

$I_R$  : ルチル(110面)強度  
 $I_A$  : アナターゼ(101面)強度

アナターゼ含有量 (wt%) =  $\frac{100}{1 + 1.265 \frac{I_R}{I_A}}$

本研究においても、溶射皮膜に配向性はなく、粉末と同様に扱えると仮定して、各溶射皮膜のアナターゼ含有量を求めた。表3に溶射皮膜の種類とアナターゼ含有量を示す。溶射によるアナターゼ含有量は、溶射材料では AS > B > C の順で、また溶射方法では GS > HVS ≧ PS の順で多くなる傾向が認められた。AS と他の粉末で差がでる理由は不明であ

表3 溶射皮膜の種類とアナターゼ含有量(1)

溶射材料と溶射方法	アナターゼ含有量(wt%)
AS/GS	22.6
AS/PS	9.0
AS/HVS	14.3
B/GS	10.4
C/GS	5.3

るが、溶射方法での差は TiO<sub>2</sub> が基材表面に吹き付けられる際に、溶射方法によって TiO<sub>2</sub> 溶融粒子の冷却速度が異なるためと考えられる。すなわち、冷却速度が高いほどアナターゼ型結晶が晶出しやすいと考えられる。

2.2.2 溶射材料の粒度による影響

溶射材料の粒度とアナターゼ含有量との関係を検討するために、粒度分布の異なる AS、AM、AL 以上3種類の粉末をガス粉末溶射法(GS)によって溶融させ、基材表面に吹き付け皮膜を形成した。図8にそれぞれのX線回折パターンを示す。また、表4に各々の TiO<sub>2</sub> 皮膜中のアナターゼ含有量を示す。その結果 AS > AM ≧ AL の順に TiO<sub>2</sub> 皮膜中のアナターゼ含有量が多い傾向が認められた。以上の原因として、粉末粒径が小さい AS はフレーム内で溶けやすく、さらに基材表面に吹き付けられる際には質量が小さいため急冷されやすいと考えられ、そのためアナターゼ型結晶の晶出が多くなったと思われる。一方、AM、AL のように粒径が大きくなると溶融が不十分、あるいは溶融が十分であっても母材表面での TiO<sub>2</sub> 粒子の冷却速度が遅くなるためアナターゼ型結晶の晶出が少なかったと考えられる。

表4 溶射皮膜の種類とアナターゼ含有量(2)

溶射材料と溶射方法	アナターゼ含有量(wt%)
AS/GS	22.6
AM/GS	6.0
AL/GS	5.3

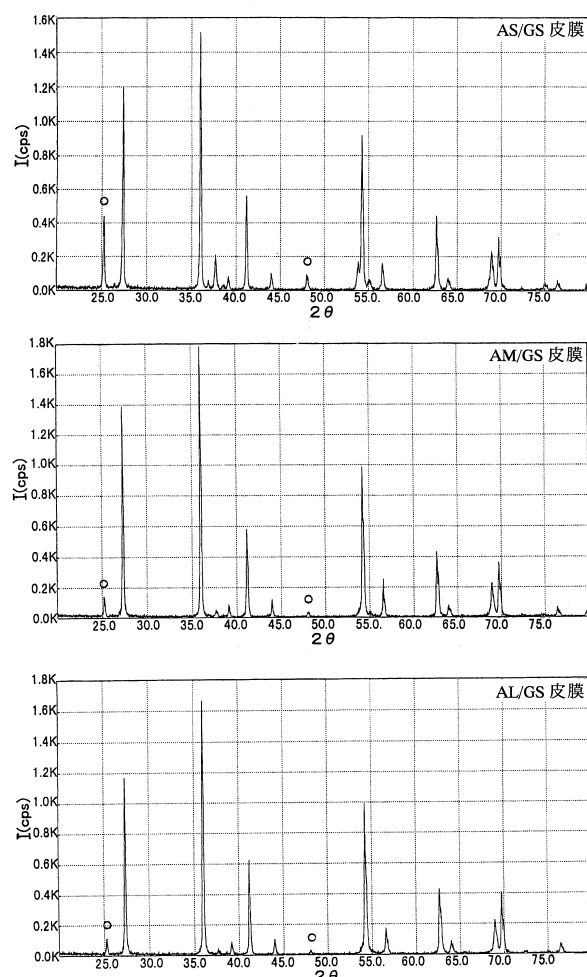


図8 A粉末利用によるTiO<sub>2</sub>溶射皮膜のX線回折パターン  
(粒径の違いによる影響)

### 2.2.3 TiO<sub>2</sub>-Ni, TiO<sub>2</sub>-Cu 複合皮膜の形成

TiO<sub>2</sub>粉末の表面にPt, RuO<sub>2</sub>を部分被覆した場合、電子と正孔の再結合が激減し光触媒機能が100～1000倍に増加したとの報告例<sup>3)</sup>がある。また、Pt, Pd等高価な金属以外にもNi, Cu, FeをTiO<sub>2</sub>の表面に担持することにより光触媒機能が向上するとの報告例<sup>9)</sup>もある。そこで本研究ではTiO<sub>2</sub>の光触媒機能を増すことを目的に、TiO<sub>2</sub>粉末にNiまたはCu粉末を10wt%混合した粉末を作製し、これを溶射することによるTiO<sub>2</sub>-Ni, TiO<sub>2</sub>-Cu複合皮膜の形成実験を行った。図9に複合皮膜のX線回折パターンを示す。TiO<sub>2</sub>-NiとTiO<sub>2</sub>-Cu複合皮膜、各々のアナターゼ含有量を求めると、TiO<sub>2</sub>-Ni系で12.9wt%, TiO<sub>2</sub>-Cu系で38.8wt%となり、TiO<sub>2</sub>-Cu系の方がアナターゼ含有量の多いことがわかる。その原因については現在不明であるが、このように、金属との複合化によりアナターゼ型結晶の晶出が容易となる材料構成、溶射条件を把握できれば、これまで以上に光触媒機能の高い溶射皮膜の形成が期待できる。

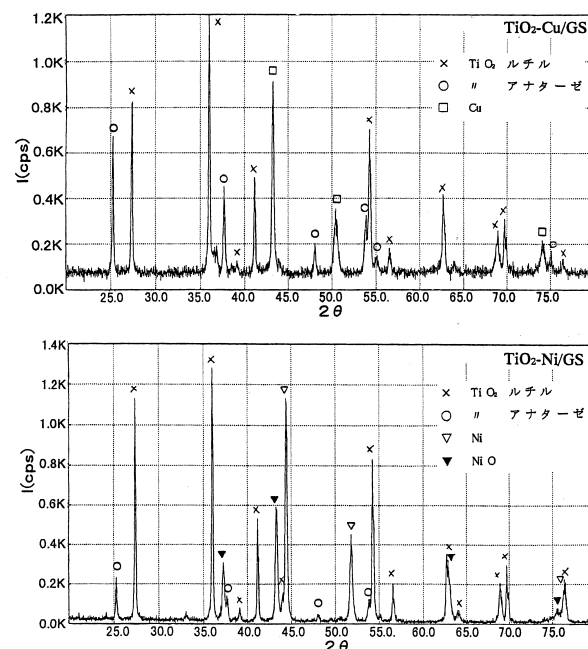


図9 TiO<sub>2</sub>-Cu, TiO<sub>2</sub>-Ni 複合溶射皮膜のX線回折パターン

## 3. 抗菌力評価法の選定

### 3.1 実験方法

抗菌力の評価は、初めにそれぞれの試料表面に2 cm<sup>2</sup>当たり0.5mlの菌液を均一に拡げ、次に蛍光灯を試料表面より約20cmの距離で所定時間照射し、その後回収した菌液の生菌数を測定することにより行った。供試料には、ステンレス鋼SUS304(50×50×4 mm)にTiO<sub>2</sub>を溶射した平板を用いた。指標菌として大腸菌 *Escherichia coli* JCM 1649Tを用いた。これに滅菌生理食塩水を加え、菌数を1.0～5.0×10<sup>5</sup>cfu/mlに調製し供試菌液とした。蛍光灯は3波長形昼白色灯(FL15EX-N-X型 東芝製)を使用した。蛍光灯の照度は照度計(T-1型 ミノルタ製)で、紫外線は310～400nmの波長について紫外線強度計(UM-10型 ミノルタ製)にて測定した。

以下に示す蛍光灯の照射方法と菌の回収方法に関して基礎実験を行い、その結果試料表面の乾燥の有無、データのばらつき等を調べることにより以後の評価方法を選定した。

#### 3.1.1 照射方法

室温約25℃、湿度約35%環境で、以下の3法について比較した。

- A法：滅菌した試料に供試菌液0.5mlを載せ、均一に拡げ試料表面より約20cmの距離で蛍光灯を照射した。
- B法：滅菌した試料に供試菌液0.5mlを載せ、均一に拡げ試料と同寸の滅菌ポリエチレンフィルムを被せ試料表面より約20cmの距離で蛍光灯を照射した。
- C法：滅菌プラスチックシャーレに滅菌済みの濾紙を敷

き、滅菌水1ml を添加し湿らせた。次に、滅菌した試料に供試菌液0.5ml を載せ、均一に拡げ蓋をして試料表面より約20cm の距離で蛍光灯を照射した。

### 3.1.2 菌の回収方法と回収率

所定時間蛍光灯を照射後、滅菌済みポリ袋に試料を入れた。滅菌生理食塩水10ml を添加し試料を十分洗浄後、菌を回収し回収菌液とした。菌数測定は、常法に従い標準寒天培地(MERCK 社製)にて行った。菌の回収率は、試料に $2.0 \times 10^5$ cfu/ml の菌液を均一に拡げ、直ちに上記方法によって菌を回収し、その後生菌数を測定した(繰り返し数  $n = 12$ )。

## 3.2 結果及び考察

### 3.2.1 照射方法

当初、試料の光触媒機能から推察し、抗菌力の評価には照射時間が12時間程度必要であると考えた。A法では約45分間の照射で試料表面の菌液が乾燥し始め、90分で完全に乾燥した。60分間照射した後の回収菌液の生菌数は、非常にばらついた。その原因は、蛍光灯の放射熱が試料表面の菌液を乾燥させ、菌が死滅するためである。B法は、抗菌プラスチック等の評価に用いられているフィルム密着法を応用した方法である。乾燥はフィルムを被せても防げなかった。すなわち、2～3時間の照射により、空気と接触している試料外周より菌液が乾燥し始め、生菌数もばらついた。今回の照射条件下ではA、B法ともに、短時間の照射実験には使用できるが、長時間の照射実験には不相当であった。C法の試料表面の菌液は、15時間の照射実験でも乾燥せず、回収菌液の生菌数のばらつきも少なかった。これは、滅菌シャーレ内の温度が一定に保たれ、湿度も照射時間20分で99% に達し、照射時間を通して温度、湿度がほぼ一定に保持できたためである(図10参照)。紫外線強度は、シャーレの蓋で約10% 低下するが、この程度の強度低下であれば実験結果に大きな影響はないと考えた。これより、以後はCの照射方法を採用した。

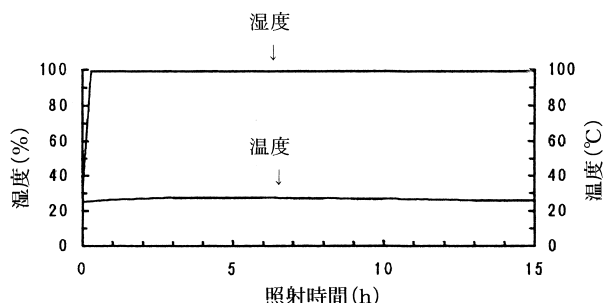


図10 C法におけるシャーレ内の温度と湿度

### 3.2.2 回収方法と回収率

回収菌液の平均回収率は84% であった。試料の抗菌力は

$10^1 \sim 10^5$  の範囲内で菌数の大小によって評価するため、16% の回収ロスは無視できると考え、この回収方法が妥当であると判定した。

### 3.2.3 抗菌力の評価法の選定

以上の結果より、抗菌力の評価は、次のとおりとした。

- 1) 滅菌プラスチックシャーレに滅菌済みの濾紙を敷き、滅菌水1 ml を添加し湿らしておく。
- 2) 滅菌した試料表面  $2 \text{ cm}^2$  当たり0.5ml の菌液( $1.0 \sim 5.0 \times 10^5$ cfu/ml)を均一に拡げ、蓋をして試料表面より約20cm の距離で蛍光灯を所定時間照射する。
- 3) 上記方法により回収した菌液の生菌数を比較する。対照としてアルミ箔で覆った遮光区を設ける(図11参照)。なお、以後は上記方法を「シャーレ法」と略記した。

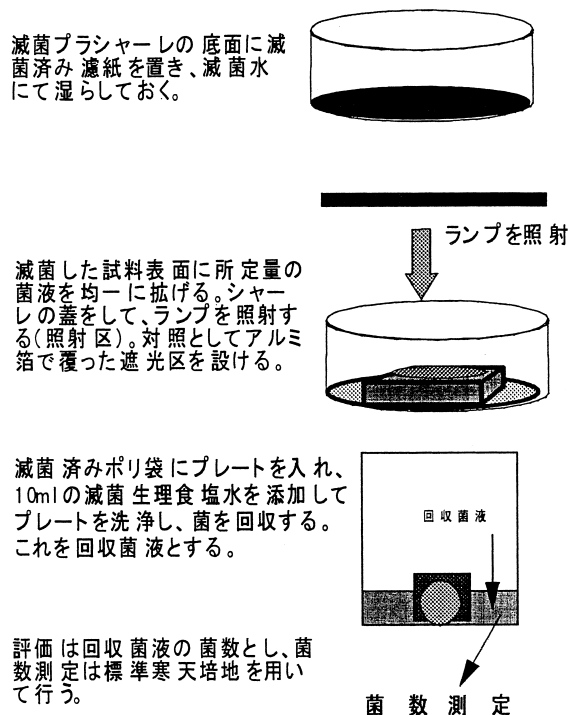


図11 抗菌力の評価法

## 4 . 溶射試料の抗菌効果

### 4.1 実験方法

ステンレス鋼 SUS304(  $50 \times 50 \times 4 \text{ mm}$  )を基材とし、これに表5に示すような処理を施した。

#### 4.1.1 蛍光灯照射実験①

Cu は、古くから抗菌効果が極めて高い金属であるといわれていることから、Cu の抗菌効果を他の試料と比較した。試料はA、B、C、D、Gを用いた。滅菌した試料に、6.4

表 5 試料の種類と処理方法

処理方法 \ 試料記号	A	B	C	D	E	F	G対照
基材(SUS304)	○	○	○	○	○		○
TiO <sub>2</sub> を溶射 <sup>a)</sup>	○						
TiO <sub>2</sub> とNiの混合物(9:1)を溶射 <sup>b)</sup>		○					
Cuを溶射 <sup>b)</sup>			○				
TiO <sub>2</sub> とCuの混合物(9:1)を溶射 <sup>b)</sup>				○			
基材に絶縁物のAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を溶射 <sup>a)</sup>					○		
光触媒用TiO <sub>2</sub> コーティング剤を塗布 <sup>a)</sup>					○		
Ti抗菌プレート <sup>c)</sup>						○	

a)A社の微粉末をガスフレイム溶射(AS/GS)、b)ガスフレイム溶射(GS)、c)プラズマ溶射(PS)  
d)市販のTiO<sub>2</sub>のゾルコーティング剤、e)市販の陽極酸化処理されたTi板

×10<sup>6</sup>cfu/mlの供試菌液0.1mlを均一に拡げ、蛍光灯を10分間照射し、回収菌液の菌数を比較した。試料表面の照度は約3000Lux、紫外線強度は約0.007mW/cm<sup>2</sup>であった。短時間の照射のため、シャーレ法は用いなかった。

4.1.2 蛍光灯照射実験②

試料A、B、E、F、Gに蛍光灯を12時間照射し、抗菌効果を比較した。評価方法は、シャーレ法を用いた。試料表面の照度は約4500Lux、紫外線強度は、約0.01mW/cm<sup>2</sup>であった。

4.1.3 紫外線ランプ照射実験

試料A、B、Gに紫外線ランプ(FL15BLB型 東芝製)を3時間照射し、抗菌効果を比較した。評価方法は、シャーレ法を用いた。本ランプはTiO<sub>2</sub>の光触媒励起波長である360nm付近の紫外線を多く含有するが、250nm付近の殺菌線は含まず殺菌効果は無い。試料表面の紫外線強度は、約0.7mW/cm<sup>2</sup>であった。

4.2 結果及び考察

4.2.1 Cuの抗菌効果

Cuを溶射した試料C、Dは照射時間が10分間と短時間であるにもかかわらず照射区、遮光区ともに菌数は激減した(図12参照)。Cuの抗菌効果は金属の中でもHgやAgと並んで強いといわれている<sup>10)</sup>が、溶射技術によって形成されたCu皮膜においても抗菌効果があることが、この実験で確認できた。試料A、Bは、10分間の照射では全く抗菌効果が無く、抗菌力を高めるにはより強い紫外線が必要と考えられ、蛍光灯の照射条件の検討が必要となった。

4.2.2 蛍光灯照射実験

A、Fの抗菌効果は低く、光触媒用TiO<sub>2</sub>を塗布したEの照射区で抗菌効果が最も高かった(図13参照)。このことから

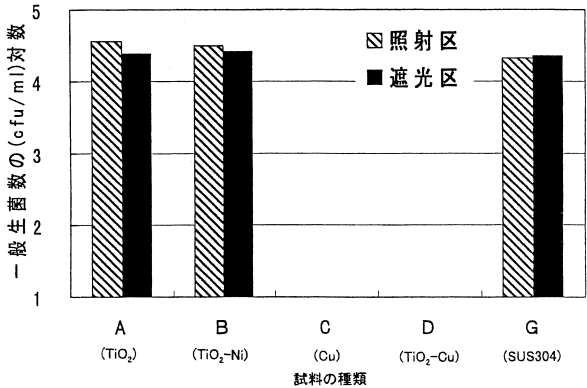


図12 蛍光灯照射10min による抗菌効果

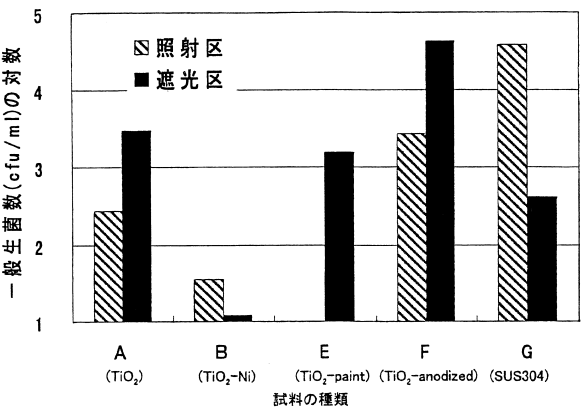


図13 蛍光灯照射12h による抗菌効果

TiO<sub>2</sub>の光触媒機能がEでは高く、A、Fでは低いと推察した。Bでの抗菌効果は遮光区でも菌が大きく減少しているの、これは光触媒効果によるものではなく、菌液中に溶出したニッケルイオンの影響によるものと考えた。溶射したTiO<sub>2</sub>皮

膜の抗菌力を高めるには、長時間の蛍光灯照射でも紫外線量が不足で、更に強い紫外線照射が必要であると考えた。

#### 4.2.3 紫外線ランプ照射実験

次に、 $\text{TiO}_2$ を溶射したA、Bと対照のGに紫外線ランプを照射した。蛍光灯に比べ紫外線強度は強くなり、そのため試料Aでも光触媒機能が現れ、抗菌効果を発揮した(図14参照)。今回試作した $\text{TiO}_2$ を溶射した試料では、光触媒機能が不十分であり、抗菌効果を発揮するには強い紫外線の照射が必要であった。今後は、 $\text{TiO}_2$ 溶射皮膜の光触媒機能をもため、溶射材料及び溶射方法を再度検討する必要がある。

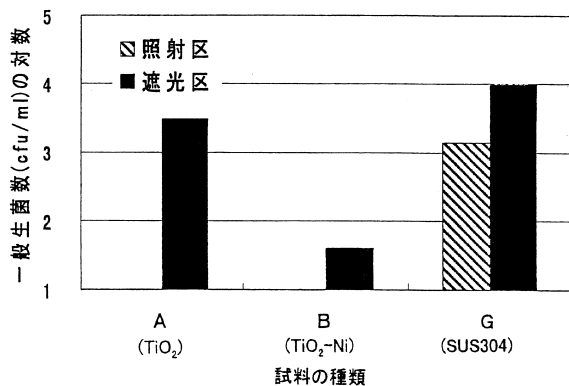


図14 紫外線ランプ照射3 hによる抗菌効果

## 5. おわりに

溶射法による酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の皮膜形成実験及びその抗菌、殺菌機能の評価実験を行った。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 光触媒機能が高いとされているアナターゼ型結晶形が多く晶出する市販の溶射材料及び溶射条件を見出した。
- (2) 光照射下で抗菌力の評価実験を行うと、試料表面の菌液が乾燥するためデータのばらつきが大きくなるという問題点があったが、新たに雰囲気温度、湿度が制御できる評価法(シャーレ法)を見出したことにより、再現性の良い抗菌力評価実験が可能となった。
- (3)  $\text{TiO}_2$ を溶射した試料の抗菌効果は、12時間の蛍光灯照射では認められず、3時間の紫外線照射ではじめてその効果が認められた。
- (4) 市販の光触媒用 $\text{TiO}_2$ ゾルをコーティングした試料と同等あるいはそれ以上の光触媒機能を持たせるためには、さらに溶射条件の検討あるいは新たに溶射材料の試作が必要であることがわかった。
- (5) 抗菌力の評価では、大腸菌以外に黄色ブドウ球菌など、他の菌種についても検討する必要がある、今後の課題とした。

## 謝 辞

本研究の推進にあたっては(株)タニメックに多大な御協力を頂きました。ここに謝意を記します。

## 引用文献

- 1) 丸井智敬他：表面と界面の不思議，工業調査会，pp.283，(1995)
- 2) 藤嶋昭他：光クリーン革命，シーエムシー，157p.，(1997)
- 3) 清野 学：酸化チタン，技報堂，346p.，(1991)
- 4) 荒田吉明他：セラミックス溶射と応用，日刊工業新聞社，231p.，(1990)
- 5) 坂上吉一：加工技術，第31巻12号，pp.253，(1996)
- 6) 高山正彦：J.Antibact. Antifung. Agents，第25巻3号，pp.168，(1997)
- 7) 光触媒反応の最近の展開(第3回シンポジウム)，光機能材料研究会，90p.，(1996)
- 8) R. A Spurr, H. Myers：Anal. Chem.，29，pp.760，(1957)
- 9) 葉山厚彦他：第93回表面技術協会講演大会要旨集，pp.2，(1996)
- 10) 堀口 博：防菌防黴の化学，三共出版，318p.，(1982)