

分散めっきによる光触媒Ni-TiO₂殺菌性表面の作製

近畿職業能力開発大学校 山口 文雄

Formation of Noble Surface with Sterilization Ability by Ni-TiO₂ Composite Deposition Method

Fumio YAMAGUCHI

要約 TiO₂は、n型半導体の特性を有し、光が当たるとその表面で光触媒による酸化分解反応を起こす。この酸化分解反応は、太陽光や室内の照明に含まれる400nm以下の紫外光でも非常に強い殺菌力を発揮する。その殺菌力は、これまでTiO₂粒子を含んだゾルをタイルや布に吹き付けその表面にTiO₂の薄膜を形成する方法で利用されてきた。本稿では、このTiO₂のもつ殺菌力と金属の特性を活かすべく分散めっき法によりNi-TiO₂表面の作製を試み、その効果についての検討を行った。その結果、Ni-TiO₂表面は、TiO₂粒子を懸濁・分散したNiめっき浴を攪拌しながら電解析出（分散めっき）する方法で作製できることが分かった。また、それにより得られたNi-TiO₂分散めっき表面の殺菌力は、作製した試料によって多少ばらつくが、蛍光灯下でもほぼ100%の滅菌率を示すことが分かった。さらに、その殺菌力は表面にTiO₂粒子が多く存在し、且つそれが均一に分散されて析出しているほうが高く、ばらつきも小さくなり向上することが分かった。

I はじめに

めっき金属にAl₂O₃、SiC⁽¹⁾、WCやZrO₂などの硬質、高融点の微粒子を共析させた分散めっき表面は、通常めっき表面に比べ硬度が高く、耐摩耗性に優れた表面となる。黒鉛、MoS₂⁽²⁾、CF(S)（フッ化グラファイト）^(3,4) やPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）⁽⁵⁾ などの低摩擦性の粒子を共析した分散めっき表面は、潤滑性をもつ低摩耗性の表面になる。また、TFEオリゴマーの末端をさらにフッ素化（-CF₃）したものを、共析させた分散めっき表面は、水との接触角が173°⁽⁶⁾ という極限に近い撥水性と撥油性をもつことが報告されている⁽⁸⁻¹⁰⁾。このように、分散めっきは、粒子とマトリックス金属との組み合わせで、従来のめっき膜になかった種々の機能を金属素材の表面上に創製できるプロセスである。

本稿では、TiO₂の抗菌、防臭、防汚などの光触媒能^(7,3)に着目し、その特性と硬さおよび耐食性等のNi金属の特長を生かした表面を分散めっき法により作製

することを試みた。さらに、その表面の光触媒による殺菌力についての評価も行った。

II 実験方法

1 TiO₂粒子の光触媒能

TiO₂粒子は、n型半導体の特性を有する粒子で、約3eVのバンドギャップ以上のエネルギーをもった光があたると価電子帯から伝導帯に電子が励起され、半導体内部に電子と正孔が生成される。この励起されたTiO₂表面の正孔は、+3.0V（vs.NHE）の酸化電位（図1）をもち、フッ素、オゾン、過酸化水素や塩素よりも強い酸化力を発揮して、いろいろな有機物を分解できる⁽¹¹⁾。また、このTiO₂粒子の光触媒反応は、太陽光は勿論のこと、室内の照明に含まれる400nm以下のわずかな紫外光でも進行する。しかし、励起電子による還元力は、酸化力に比べると弱い。

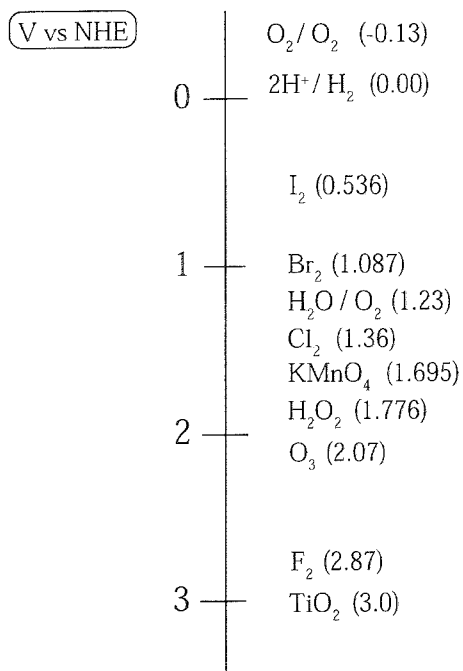


図1 TiO₂表面の酸化力 (対標準水素電極電位)¹¹⁾

2 Ni-TiO₂殺菌性表面の作製

Ni-TiO₂殺菌性表面は、TiO₂(A) (アナターゼタイプを使用、以下TiO₂と記述) 粒子5.0gを懸濁・分散した100mLのニッケルワット浴 (表1) を機械攪拌しながら、電気ニッケルを陽極として、陰極の鉄片上 (片面40×25mm) に電気めっき法にて作製した。水と接すると水和を起こすTiO₂粒子のめっき浴への懸濁・分散は容易である。

表1 ニッケルワット浴の組成及び電解条件

成分	濃度 / mol・L ⁻¹
NiSO ₄ ・6H ₂ O	0.916
NiCl ₂ ・6H ₂ O	0.190
H ₃ BO ₃	0.485
pH	4.0 ~ 4.2
浴温度	45 ~ 50 °C
電流密度	40 mA・cm ⁻²

3 共析TiO₂粒子量の測定

共析TiO₂粒子量は、分散めっき膜を1 : 1の硝酸溶液で溶解して、その溶解液をデシケター内で乾燥保存しておいた孔径0.2 μmのメンブレンフィルターで吸引ろ過する方法で測定した。フィルター上に残ったTiO₂粒子をデシケター内で乾燥後重量測定を行い共析量とした。なおフィルターを通過する0.2 μm以

下の共析粒子については、予めろ液中に含まれる粒子量とフィルター上に残った粒子量との関係から求めた通過率を測定値にプラス補正を行い共析量とした。

4 TiO₂粒子のゼータ電位の測定

TiO₂粒子のゼータ電位は、図2¹²⁾の構成からなる流動電位装置 (榎島津製作所製ZP-10B) で求めた流動電位をHelmholtz-Smoluchowskiの式(1)に代入して算出した。

$$\zeta = (4\pi\eta / \epsilon) \cdot (\lambda E / P) \quad (1)$$

ここで、Eは流動電位、Pは液体を流すために加えた圧力、ηは液体の粘性係数、λは液体の導電率、εは液体の誘電率である。

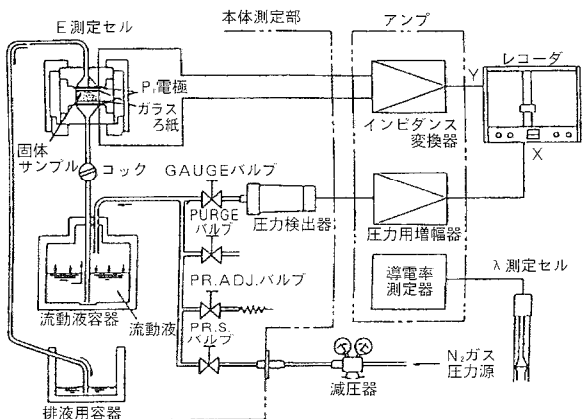


図2 流動電位測定装置図¹²⁾

5 TiO₂粒子の粒径測定

TiO₂粒子の粒径は、遠心沈降式粒度分布測定装置 (榎島津製作所製SA-P4L) を用いて、光透過式法で粒子濃度の検出を行い、Stokesの抵抗則にもとづき1.0 μm以下の粒径について測定した。その分散媒は蒸留水およびそれにフルオロカーボン系のカチオン界面活性剤 ([C₈F₁₇SO₃NH (C₂H₅)₂CH₃] +I) を添加した溶液とした。なお、試料溶液は測定に先だって吸光度が80~120%になるように粒子の分散濃度を調製した。なお、粒子の沈降には、自然・遠心 (240 rpm/minの加速回転) の組み合わせ沈降法で行った。

6 殺菌性の評価方法

殺菌性の評価は、菌液 1 mL (滅菌精製水で500倍に希釈したデソキシコレート寒天培地粉末 (白水製薬 (株)製) に大腸菌E.coliを懸濁して10⁴~10⁶ (cfu/mL)

に調製)を試片上に均一に滴下して、常温、多湿(相対湿度:70%、乾燥による菌の死滅が無く、また、金属イオンの溶出による殺菌の影響がない湿度)状態で、暗所あるいは光照射(20W×3本の蛍光灯を25cmの距離から照射)下で30分間放置した後、菌液を滅菌済み綿棒で回収してデソキシコレート培地に塗布して、24時間培養して生育コロニー数の測定を行い、対照菌数に対する滅菌率で行った。

III 実験結果および考察

1 NiとTiO₂粒子の共析

Ni-TiO₂分散めっき表面は、TiO₂粒子を懸濁・分散しためっき浴中で電解する方法で作製できる。そのNiとTiO₂粒子の共析は、一般にめっき液中の粒子がカソード表面に到達したとき、その周りの還元析出する金属に埋め込まれる形で形成されると考えられている⁽¹³⁾。しかし、カソード表面に到達した粒子の全てが金属と共析するわけではなく、大部分の粒子はその自重により垂直に設置されたカソード表面から脱離することが考えられる。すなわち、粒子とカソード表面とは、一種の吸着平衡の状態にあると考える⁽¹⁴⁾。この吸着平衡は、カソード表面に到達する粒子数およびカソード表面と粒子との付着力に強く影響を受けるものと推察される。カソード表面に到達する粒子数とその共析量に影響することは、図3の一定電気量(TiO₂粒子の10g/Lの懸濁・分散濃度)における電流密度や電解時間とTiO₂粒子の共析量や図4のTiO₂粒子の懸濁・分散濃度と共析量との関係から分かる⁽¹⁴⁾。しかし、その到達粒子が金属と共析するかどうかは、粒径(D)の1乗に比例する付着力(F)($F=kD$)と粒径の3乗に比例する重力(W)($W=(\pi/6)\rho D^3$)による脱離⁽¹⁵⁾とのバランスで決まる。すなわち、図5から、そのバランスは20 μ mの粒径を境として、それ以上の粒径の粒子は、脱離>付着力となり共析し難くなると考えている。本稿でのTiO₂粒子の大部分は0.6 μ m以下の粒径であり(図6)、攪拌による脱離の要素を加味しても、TiO₂粒子の付着力は脱離に優ると考える。したがって、粒子の共析量は、金属イオンの還元時にどれだけ多くの粒子がカソード表面上に存在しているかに起因すると考える。

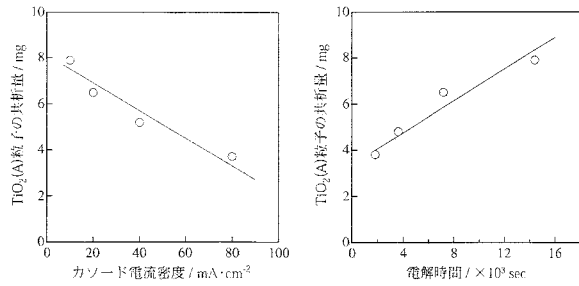


図3 TiO₂(A)粒子の共析量に対する電流密度および電解時間の影響(通電量:1440C)

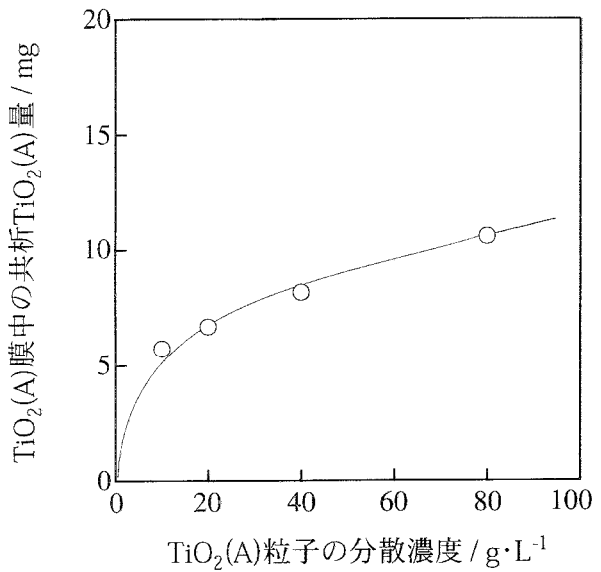


図4 TiO₂(A)粒子のニッケルワットめっき液中分散濃度とその共析量

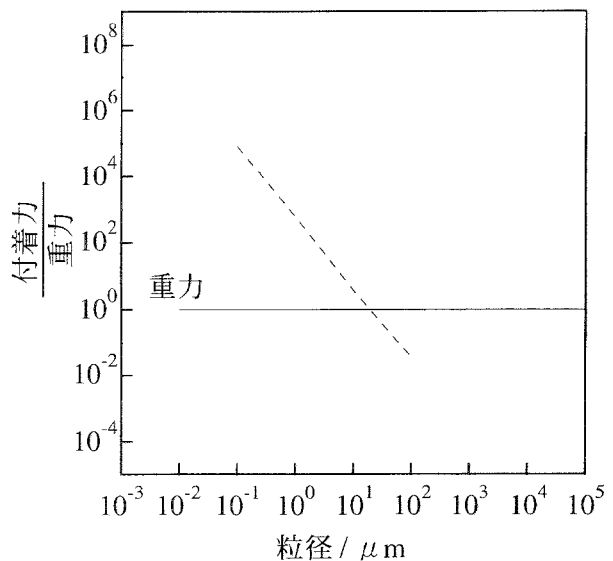


図5 粉体粒子に働く力⁽¹⁵⁾
-----:付着力

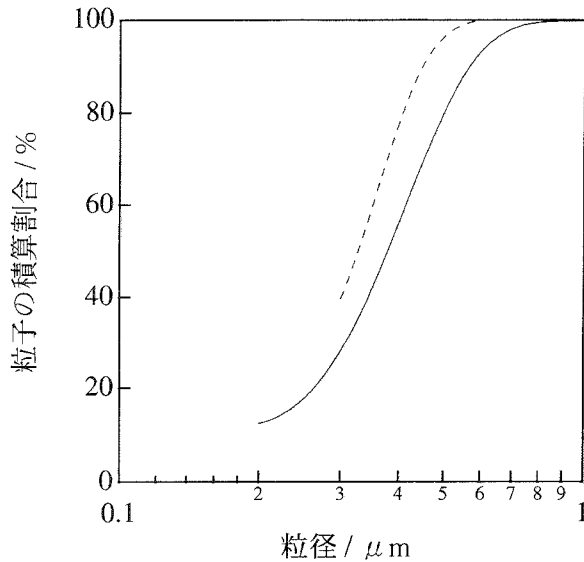


図6 共析粒子の粒径とその積算割合
 ——— : 共析TiO₂ (A) 粒子
 - - - - - : 分散TiO₂ (A) 粒子

2 TiO₂粒子の粒径とその個数

粒子の懸濁濃度が一定の場合 (10g)、液中のTiO₂粒子の粒径は、当然その個数に関係することになる。カチオン界面活性剤 (フルオロカーボン系) 濃度に伴う10gのTiO₂粒子の粒径と個数の関係を図7に示す。TiO₂粒子の懸濁液に界面活性剤を添加すると、TiO₂粒子は撥水性を帯びるようになり、粒子の粒径は一旦大きくなり、その個数は減少する。さらに界面活性剤を添加していくと粒径は小さくなり、TiO₂粒子の個数は増加する。すなわち、懸濁液中のTiO₂粒子の粒径は、界面活性剤濃度により、凝集および再分散することが分かる。このTiO₂粒子の粒径に関する粒子の凝集および再分散は、界面活性剤の吸着に伴うTiO₂粒子の電荷 (ゼータ電位) に起因すると推察できる (図8)。すなわちゼータ電位の値が小さくなると、粒子は粗大化して粒径0.6 μm以下のTiO₂粒子の割合は減少し、ゼータ電位の値が大きくなると、TiO₂粒子は微細化してその割合は増加する。また、図9の界面活性剤濃度とTiO₂粒子の共析量との関係は、図8の界面活性剤濃度と粒径0.6 μm以下のTiO₂粒子の割合との関係に大変似かよっており、懸濁液中の粒径0.6 μm以下のTiO₂粒子の割合がその共析量に強く関係することが分かる (図10)。なお、粒子の個数は、粒径とその比重から粒子1個の重量を求め、懸濁したTiO₂粒子の重量から個数を算定した。

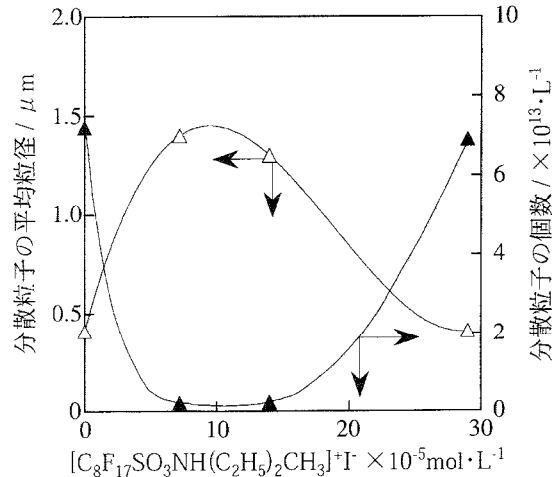


図7 蒸留水中でのカチオン界面活性剤濃度とTiO₂ (A) 分散粒子の平均粒径および個数の関係

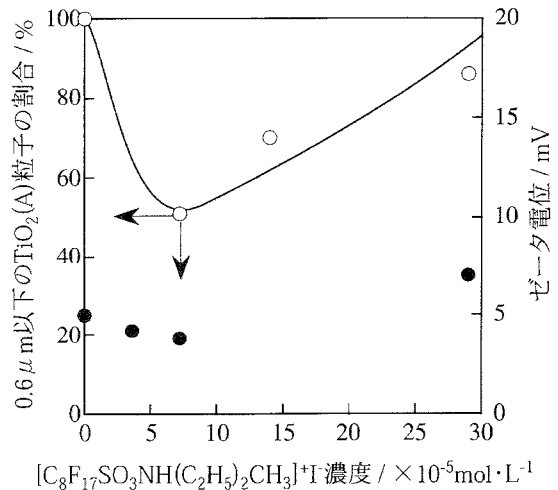


図8 カチオン界面活性剤と0.6 μm以下のTiO₂ (A) 粒子の割合およびゼータ電位
 ● : ゼータ電位

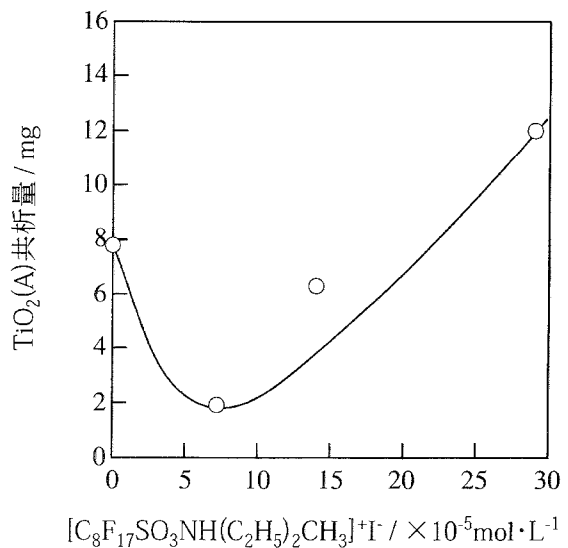


図9 ニッケルワットめっき浴中のカチオン界面活性剤濃度とTiO₂ (A) 粒子の共析量

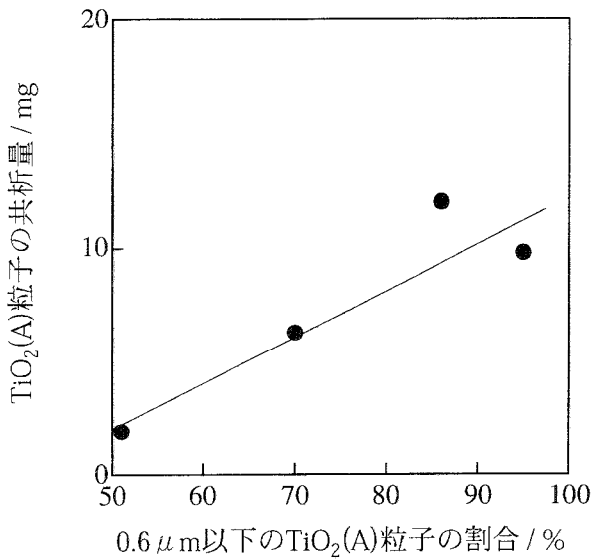


図10 0.6 μm以下のTiO₂ (A) 粒子の割合と共析量

3 Ni-TiO₂表面の殺菌性

図11⁽¹⁶⁾は、NiとNi-TiO₂分散めっき表面の暗所あるいは光照射（蛍光灯）下での殺菌力を示す。暗所でのNi表面およびNi-TiO₂分散めっき表面の滅菌率は（1,920個の菌のコロニー数に対する）、43.5%と43.7%となり、大きな差はなかった。ところが、光照射下では、Niめっき表面の滅菌率が52.6%にとどまっているのに対して、Ni-TiO₂分散めっき表面の菌のコロニーは全く認められず、その滅菌率は100%という強い殺菌力を示した。

TiO₂粒子に光があたると価電子帯の電子は、光エネルギーをもらい伝導帯に励起される。その励起電子（e⁻）は、空気中の酸素を還元してスーパーオキサイドアニオン（O²⁻）を生成する。一方、電子の抜けた価電子帯の正孔（h⁺）は強い酸化力を持ち、吸着水を酸化してヒドロキシラジカル（・OH）を生成する（図12）。TiO₂の殺菌力は、これらの2つの活性酸素に起因すると考えられている⁽¹⁷⁾。なお、この反応は、TiO₂粒子にPtなどの金属を担持すると活発化することが分かっている。したがって、本稿のNiめっき金属と共析したTiO₂粒子は、Ni金属を担持していることと同じになり、上述の反応が促進されたと考える。また、Ni-TiO₂分散めっき表面の滅菌率は、電析におけるカソード電流密度10>20>40mA/cm²の順（TiO₂粒子の共析率の順序と同じ⁽¹⁸⁾）に高く、場所による殺菌力のばらつきがなくなった。すなわち、10mA/cm²での滅菌率は100%であったが、40mA/cm²では60~99%とばらついた。また、Ni-TiO₂分散めっき表面の滅菌率ならびにそのばらつき

は、20秒間エッチングを行うことにより向上した。これは、図13に示すように、エッチングを行うことにより多くのTiO₂粒子が表面に出るとともに均一に分散されるようになったためと思われる。

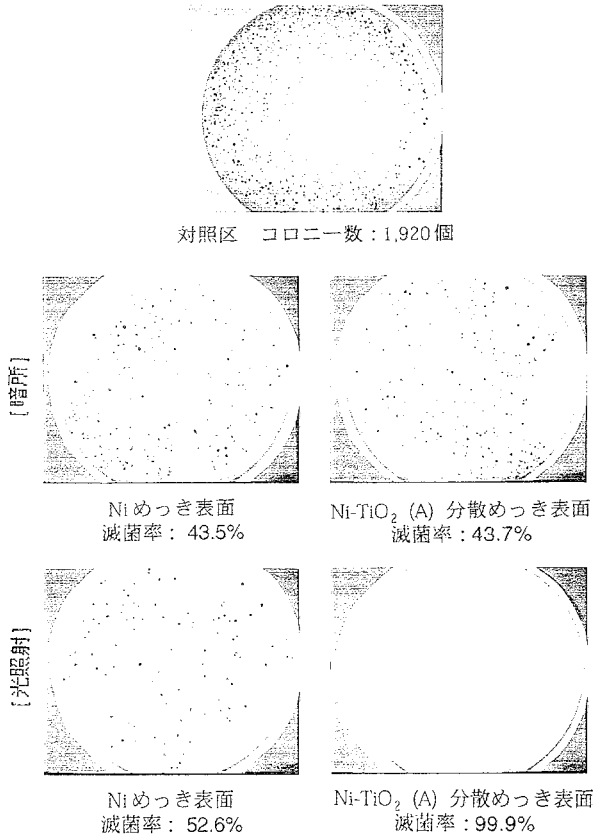


図11 Ni-TiO₂ (A) 分散めっき表面の殺菌作用
電析条件：10mA/cm²、2時間（7,200C）、室温

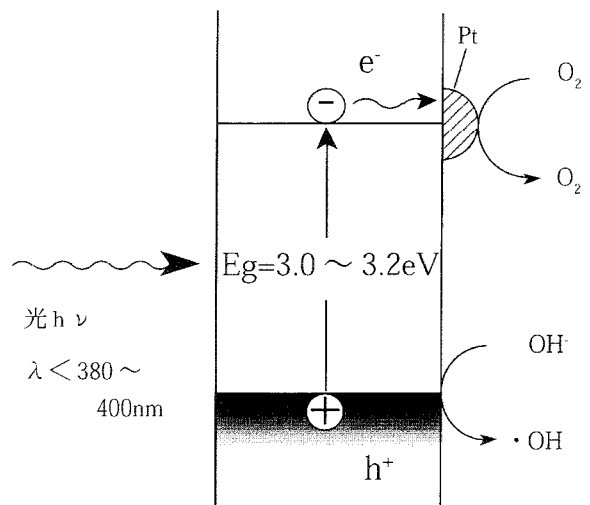


図12 TiO₂の光触媒反応による殺菌性

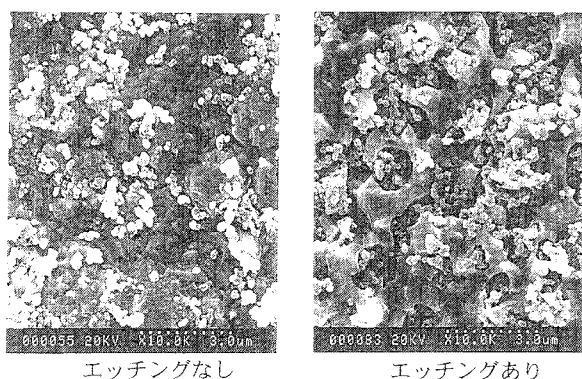


図13 Ni-TiO₂ (A) 分散めっき表面のSEM写真
電析条件：10mA/cm²、2時間 (7,200C)、室温
エッチング条件：HNO₃、30、H₂SO₄60、
H₂O 10VOL.%、20秒間

IV おわりに

光触媒による殺菌性Ni-TiO₂分散めっき表面は、TiO₂粒子を懸濁・分散したニッケルめっき浴を機械攪拌しながら電解することにより作製できた。Niめっき金属中に共析するTiO₂粒子量は、0.6 μm以下の粒径の粒子では、カソード表面に到達する粒子量に強い影響を受けることが分かった。

Ni-TiO₂分散めっき表面の殺菌力は、暗所ではその効果は認められないものの、蛍光灯程度の光の照射下で、菌のコロニーが全く認められないほどの強い殺菌力を有することが分かった。また、その殺菌力はTiO₂粒子が表面に多く、且つ均一に現れるほど強くなることも分かった。さらに、Ni-TiO₂分散めっき表面作製後のエッチングは殺菌力の増強、およびそのばらつきを小さくするのに有効であることも分かった。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、滅菌率の測定にご協力頂いた当校学生長濱 聖君（現：㈱高純度化学研究所）に感謝いたします。

[注]

(注1) 常温付近で金属相の得られるめっき法は、CF(S)、PTFE、TFEオリゴマー粒子など、熱に弱い粒子の複合化には有効な手段となる。なお、CF(S)、PTFE、TFEオリゴマー (PTFEを低分子化したもの) などの低エネルギー表面粒子のめっき浴への懸濁・分散には界面活性剤による粒子の表面改質 (親水化) が不可欠である。

(注2) 水滴の接触角173° は、濡れの式⁽⁹⁾ (濡れの割合α (%) = 100/2 (1+cosθ), θ: 接触角) から、水滴表面の0.4%しか面と接していないことになる。

(注3) TiO₂粒子を含んだゾルをタイルに吹き付け、800°C以上の温度で焼き付けた抗菌タイルは、MRSA (メチシリン耐性黄色ブドウ球菌)、大腸菌や緑膿菌のいずれにも99.9%の優れた滅菌率を示すことが報告されている⁽¹⁹⁾。この光触媒反応による殺菌性は、殺した後の細菌の死骸も分解するなど、これまでの銀などの抗菌性にはない効果もあり、殺菌性は持続される特長を有する⁽²⁰⁾。さらに、この反応は、たばこのヤニや油成分をも分解できることから、トンネルの照明カバーなどに担持することによって排気ガスによる光量落ちを無くしたり⁽²⁰⁾、中空のガラスビーズ上に担持して、海水上に浮く原油の分解など⁽²¹⁾、環境浄化の面での応用も期待されている。

[参考文献]

- (1) U.Ruml; Metalloberfläche, 23, 35 (1969)
- (2) C.E.Vest and D.F.Bazzare; Metal Finishing, 65, 52 (1967)
- (3) 山口文雄、岡本陽一郎、黒崎重彦、渡辺信淳; 金属表面技術協会第46回学術講演大会講演要旨集、p.3 (1972)
- (4) 山口文雄、黒崎重彦、渡辺信淳; 電気化学および工業物理化学、43, 57-59 (1975)
- (5) 山口文雄、岡本陽一郎、黒崎重彦、渡辺信淳; 電気化学および工業物理化学、43, 106-107 (1975)
- (6) 黒崎重彦、岡本陽一郎、山口文雄; 潤滑、19, 752 (1975)
- (7) 松村宗順、大高徹雄; 電気化学および工業物理化学、53, 57 (1985)
- (8) 渡辺信淳、鄭 溶宝; 化学、46, 477、化学同人 (1991)
- (9) 渡辺信淳; 高機能化をめざす材料表面改質技術、(社)大阪工研協会、p.177 (1992)
- (10) 電気化学協会編; 先端電気化学; p.343-345、丸善 (1994)
- (11) 藤島 昭; 応用物理、64, 803 (1995)
- (12) 北原文雄、古澤邦夫、尾崎正孝、大島広行; ゼータ電位、p.78、サイエンティスト社 (1995)
- (13) C.Buelens, J.P.Celis, and J.R.Roos; J.Appl.Electrochem., 13, 541 (1983)

- (14)山口文雄、小浦延幸、根岸秀之、井手本康；表面技術、49,525-529 (1998)
- (15)神保元二；粉体の科学、p.20、講談社 (1987)
- (16)山口文雄、小浦延幸；表面技術、49,788-789 (1998)
- (17)渡辺俊也；化学と工業、p.929、12月号 (1995)
- (18)山口文雄、小浦延幸；表面技術、47,454 (1996)
- (19)T. Watanabe, A. Kitamura, E. Kojima, C. Nakayama, K. Hashimoto, A. Fujishima；Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, ed. D. E. Ollis and H. Al-Ekabi, p.747 (Elsevier,1993)
- (20)藤島 昭、橋本和仁、渡辺俊也；光クリーン革命、シーエムシーp.31 (1997)
- (21)J. Schwitzgebel and A. Heller, Photocatalytic oxidation of hydrocarbon films on water, Abstr. First Int. Conf. Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Purification, p.107 (London, Ontario, Canada, 1994)