

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05152

研究課題名（和文）固体セラミックス粒子積層成膜による可視光応答型光触媒膜形成技術の確立

研究課題名（英文）Establishment of visible light responsive photocatalyst coating process by solid ceramic particle deposition

研究代表者

山田 基宏（Yamada, Motohiro）

豊橋技術科学大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：00432295

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：コールドスプレー法において各種条件で作製した酸化チタン皮膜に対し、XPSなどの分析を行い皮膜変色の原因を調査した。分析結果からは酸素欠損などを確認することはできなかったが、熱処理によって色の変化が確認できたことから、検出できない程度の酸素欠損がコールドスプレー酸化チタン皮膜の色変化に影響を与えていることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は従来不可能とされていたコールドスプレー法によるセラミックス成膜を対象としたものであり、特に有害物質や菌、ウイルスを除去可能な酸化チタン光触媒を可視光下で使用可能にする成膜技術を提案するものである。本研究成果はコールドスプレー技術のブレークスルーとして国内外関連研究への波及効果は甚大である。また、医療現場など屋内での抗菌・抗ウイルスに適用可能であるため、社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：XPS and several methods are used in order to evaluate the cold sprayed titanium dioxide coatings deposited with several spray conditions. It was difficult to detect the evidence of oxygen defect in the coatings. However, the coating color was changed by heat treatment. Therefore, the coating color of cold-sprayed titanium dioxide was affected by oxygen defect which cannot be detected by XPS.

研究分野：接合加工学

キーワード：コールドスプレー セラミック 光触媒 酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

数〜数十ミクロンサイズの粒子を膜創製の基本単位とすることから、高い成膜速度や膜厚形成能を特長とする表面改質技術分野が存在する。この技術分野の中心プロセスが溶射法であり、各種産業分野での厚膜創製における基幹技術として、重要な役割を果たしている。ただし溶射法は熔融粒子を部材表面に吹き付けることで成膜を行うことから、原材料の熔融は必要不可欠である。そのため、酸化や熱的相変態により著しく特性が劣化する材料の成膜への適用は困難である。典型的な例として、光触媒材料として期待されている酸化チタンは、溶射法による大面積成膜が期待されながらも相変態の問題から実現していない(図1)。

溶射法における熱影響の問題解決を意図して、原料粉末を固体のまま基材に衝突・堆積させるコールドスプレー法が近年開発された(図2)。本法は軟質金属材料を、大気中でほとんど酸化させることなく成膜可能な技術として注目されているが、酸化チタンなどの硬脆なセラミックス材料の成膜は原理上、不可能であり、国内外でいくつかの試みはあるが、良好な厚膜形成に至った例はない<sup>2-3)</sup>。これに対し、申請者は特殊な微細構造を有する酸化チタン粉末を用いたときのみ、積層成膜が可能であることを世界に先駆けて見出した。また、特定の成膜条件下では通常紫外光下でしか反応しない白色から可視光吸収を行う黄色の皮膜となることも見出した。しかし、固体セラミックス粒子付着現象や変色現象のメカニズムは明らかになっていない。成膜技術としての制御因子の特定および膜特製の向上には詳細なメカニズムの理解が必要不可欠である。本申請研究では、高品位セラミックス成膜の実プロセスへと展開すべく、超音速衝突固体セラミックス粒子接合メカニズムの解明とコールドスプレー法によるセラミックス成膜技術の確立に取り組むものである。

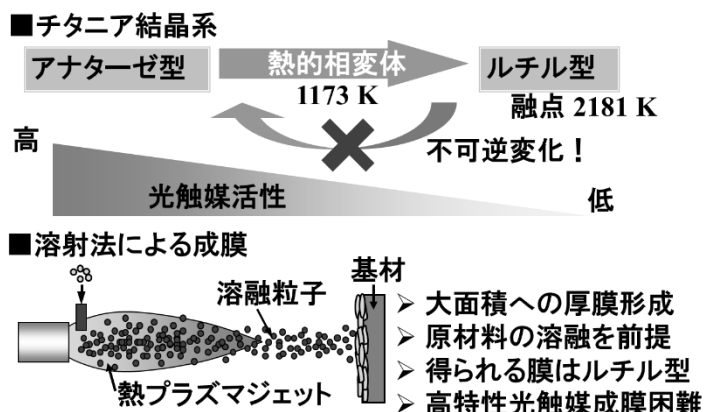


図1 溶射法における問題点

御因子の特定および膜特製の向上には詳細なメカニズムの理解が必要不可欠である。本申請研究では、高品位セラミックス成膜の実プロセスへと展開すべく、超音速衝突固体セラミックス粒子接合メカニズムの解明とコールドスプレー法によるセラミックス成膜技術の確立に取り組むものである。

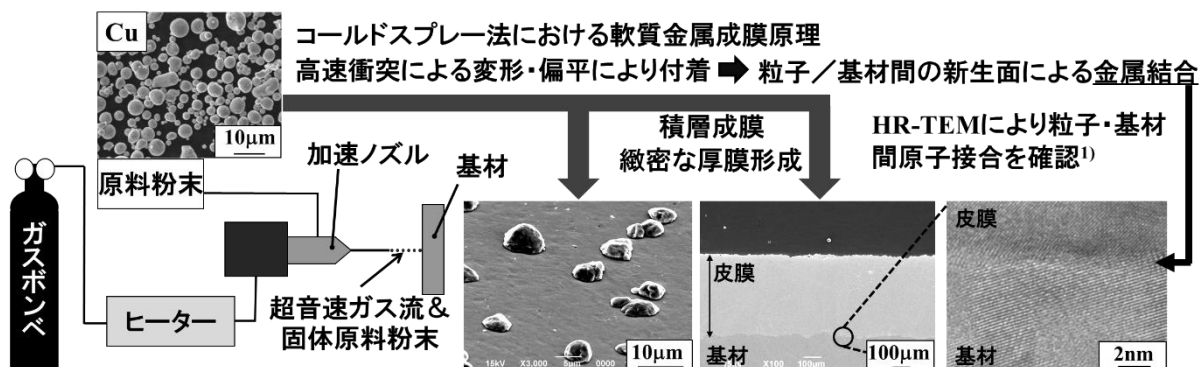


図2 固相軟質金属成膜技術コールドスプレー法

## 2. 研究の目的

本申請研究は不可能とされていたコールドスプレー法によるセラミックス成膜を可能にした申請者独自の研究であり、その詳細なメカニズム調査は国内外の誰も真似できない内容である。本研究の実施には①水熱合成法による粒子合成、②成膜プロセスの適正化、③SPM・ナノスクラッチ試験併用密着強度評価、④ATR-IR、XPS、UPSといった材料組成分析、⑤光触媒活性など皮膜特性評価、などといった材料技術に関する幅広い分野からのアプローチを行う点を特徴としている。また、ナノスクラッチ試験を用いた単一堆積粒子の密着強度評価は、粒子付着メカニズムを調査するために申請者が独自に考案した手法であり、本申請研究ではさらにSPMとの併用により、詳細な評価技術を確立していくとともに粒子/基材界面での接合メカニズムを解明していく。

## 3. 研究の方法

本申請研究では①コールドスプレー法における酸化チタン固体粒子積層成膜および、②可視光応答が期待できる黄色酸化チタン皮膜形成を可能とする粉末材料およびプロセス条件の最重要因子の特定を目指す。

セラミックス粒子の固相接合を可能にしている接合メカニズムについて、その主因子が①機械的結合、②物理的結合、③化学的結合のいずれであるか、またその詳細（酸素を介した化学結合など）を走査プローブ顕微鏡観察(SPM)・ナノスクラッチ試験併用単一粒子密着強度評価および界面微細組織観察から調査・解明する。これより、成膜プロセスとして制御すべき因子を特定する。また、原料粉末である酸化チタン粒子合成も行い、硫酸チタネルを原料とする水熱合成法により合成し、硫酸アンモニウムを添加することによる特殊ナノ構造粒子形成過程を解明するとともに衝突接合可能な最適粒子因子としての微細組織の重要性を明確にする。これらを総合し、従来のコールドスプレー装置で実現可能な高品位セラミックス成膜技術として確立させる。

可視光応答酸化チタンには窒素等の元素ドーパや酸素欠損などの手法が用いられることから、本申請研究における黄色皮膜についても含有元素の影響についてATR-IR、XPS、UPS

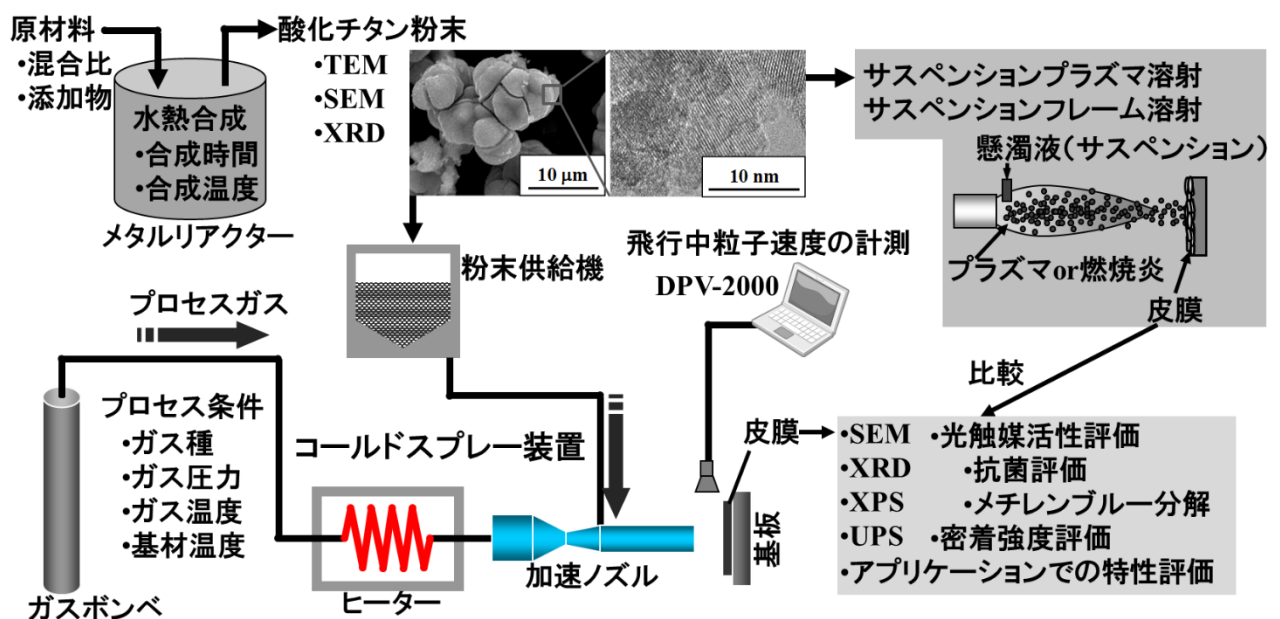


図3 成膜プロセス確立のための実験方法

等の元素分析により含有元素や酸素欠損の有無に関する解析を行う。成膜プロセスにおいて高温・高圧の窒素ガスを用いることから窒素ドーピングの可能性、硫酸チタンを原料として用いることから硫黄ドーピングの可能性を主に分析を行う。また、黄色皮膜になる条件はプロセスガス温度が高い場合であることから、皮膜の熱機械分析や残留応力等の結晶格子に影響を与える因子についても皮膜微細力学測定から調査を行うことで調査していく。一方、従来の溶射法による酸化チタン成膜では酸素欠損に伴う皮膜の灰色化が知られている。比較的アナターゼ層残存率の高い酸化チタン成膜が可能なサスペンション溶射法によって得られる灰色アナターゼ型酸化チタン皮膜と本研究で得られる黄色アナターゼ型酸化チタン皮膜の比較分析を行うことで酸素欠損による影響についても調査を行う。これらの分析ともに光触媒特性であるメチレンブルーの分解や抗菌評価を紫外光下および可視光下において行うことで、可視光応答型光触媒成膜技術としての確立を行っていく。

- 1) H. Nakano, M. Yamada, M. Fukumoto and E. Yamaguchi, J. Therm. Spray Technol., 20-3 (2011) 407-411.
- 2) J. Vlcek, L. Gimeno, H. Huber and E. Lugscheider, J. Therm. Spray Technol., 14-1 (2005) 125-133.
- 3) G.-J. Yang, C.J. Li, F. Han, W.-Y. Li and A. Ohmori, Appl. Sur. Sci., 254 (2008) 3979-2982.

#### 4. 研究成果

窒素、金属、アニオンドーピングについて調査を行うため、各皮膜、および  $\text{TiO}_2$  粉末の XPS 測定により得られたワイドスキャン分析の結果を図 4 に示す。図 4 の結果より、窒素が存在することを示す  $\text{N}1s$  ピークが  $398\text{eV}$  付近に検出されなかった。また、ピークが消失する、もしくは新たなピークが検出されることも確認されず、波形に大きな違いは見られなかった。そのため、作動ガスの窒素により窒素ドーピングが形成された可能性や、金属元素、アニオンドーピングが生じた可能性は低いと考えられる。

$\text{TiO}_2$  皮膜の変色の要因として酸素欠損が考えられるため、最大強度で規格化し、チャージアップの補正值を用いてピーク位置の補正を行い比較した、 $\text{Ti} 2p$  のナローズキャン分析結果を図 5 に示す。

酸素欠損型  $\text{TiO}_2$  が生じた場合、図 5 中の  $458\text{eV}$  付近に  $\text{Ti}^{3+}(\text{Ti}_2\text{O}_3)$  などの低酸化数成分が検出されたことを示すピークが現れるが、波形形状の変化に大きな違いは確認されなかった。そのため、黄色の  $\text{TiO}_2$  皮膜中に含まれるチタンは 4 価が主成分であると考えられる。

図 6 に、図 5 と同じく規格化、補正を行い、 $\text{O}1s$  の波形形状を比較したナローズキャン分析の結果を示す。酸素欠損が生じた場合、Fig. 3 中の  $531\text{eV}$  付近に酸素欠損が多い領域にある酸素のピーク ( $\text{O}_{\text{vac}}$ ) が生じるが、ピークは確認されなかった。また、 $532\text{eV}$  付近に波形形状の変化が見られるが、この領域は水に起因する酸素のピーク ( $\text{OH}$ ) であるため、作動ガス温度を高くすることにより  $\text{TiO}_2$  から水分が抜け、ピークが小さくなったと考えられる。この  $\text{OH}$  ピークの減少による変色の可能性を調査するため、乾燥させた  $\text{TiO}_2$  粉末を用いて成膜を行ったが、皮膜の外観に変化は生じなかった。

よって図 5、図 6 の結果より、酸素欠損および  $\text{TiO}_2$  に含まれる水分の脱離により、 $\text{TiO}_2$  皮膜が変色した可能性は低いと考えられる。

電気炉を用いた  $\text{TiO}_2$  皮膜の加熱後の皮膜外観を図 7 に示す。白色皮膜に変化は生じなかったが、黄色皮膜の色は白色へ変化する結果となった。

これは酸素欠損により欠損した酸素を取り込んだため、白色へ戻ったと考えていたが、XPS

の結果より酸素欠損の可能性は低いことが示唆された。そのため電気炉の加熱により他に  
 変化する要因として、焼きなましによる応力除去が生じたためだと考えられる。

図 8 (a), (b) に、メチレンブルー分解試験より得られた比光触媒活性の評価結果を示す。  
 図 8 (a)より、紫外光を照射した時の白色皮膜と黄色皮膜を比較した場合、黄色皮膜の比光  
 触媒活性が低下する結果となった。この理由として、皮膜の構造因子である皮膜表面積の減  
 少、結晶子サイズの増加などが影響したと考えられる。

図 8 (b)の可視光を照射を行った場合では、白色皮膜においても光触媒活性が表れ、黄色皮  
 膜の比光触媒活性が低下する結果となった。これは、光触媒反応時の酸化分解により生じる  
 生成物が、皮膜表面に吸着し光触媒反応を抑制したため、などと考えられる。

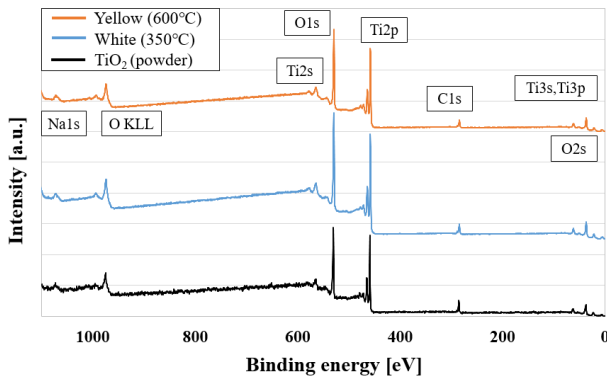


図 4 酸化チタン皮膜の XPS 結果

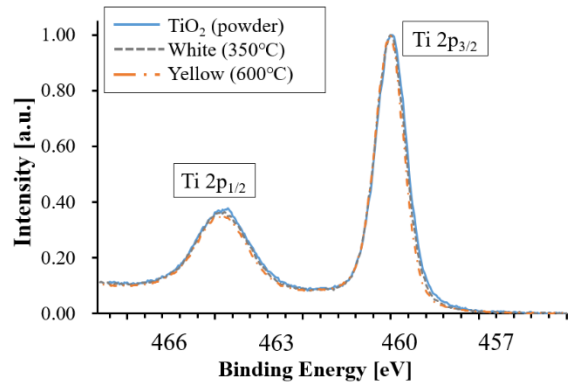


図 5 Ti 2p の XPS 結果

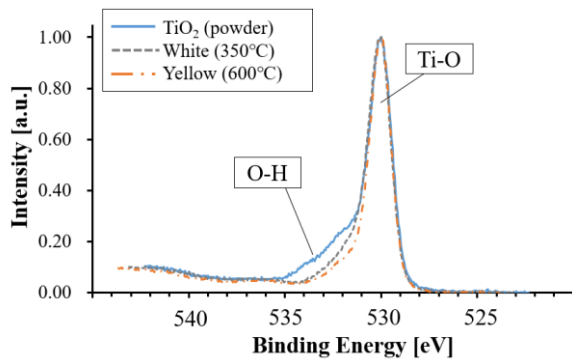


図 6 O 1s の XPS 結果

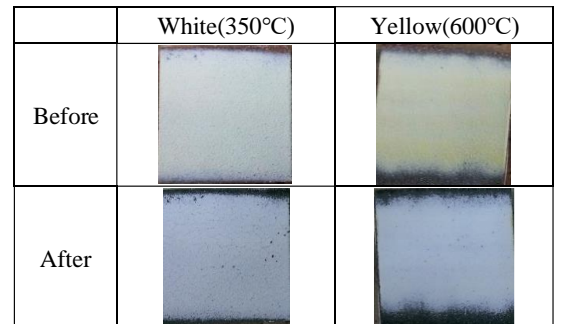


図 7 熱処理前後の皮膜外観

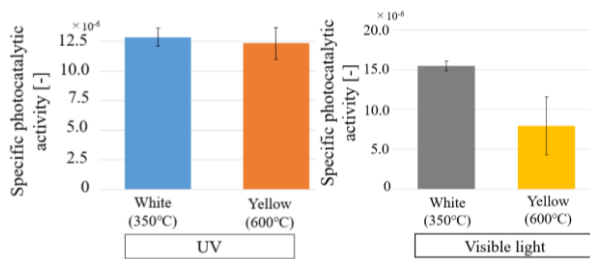


図 8 各皮膜の比光触媒特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Omar Noor irinah, Yamada Motohiro, Yasui Toshiaki, Fukumoto Masahiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Bonding Mechanism of Cold-Sprayed TiO <sub>2</sub> Coatings on Copper and Aluminum Substrates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Coatings	6. 最初と最後の頁 1349 ~ 1349
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/coatings11111349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Omar Noor irinah, Selvami Santirraprahkash, Kaisho Makoto, Yamada Motohiro, Yasui Toshiaki, Fukumoto Masahiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Deposition of Titanium Dioxide Coating by the Cold-Spray Process on Annealed Stainless Steel Substrate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Coatings	6. 最初と最後の頁 991 ~ 991
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/coatings10100991	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Noor irinah Omar , Yusliza Yusuf , Syahrul Azwan bin Sundi, Ilyani Akmar Abu Bakar , Verry Andre Fabiani, Toibah Abdul Rahim and Motohiro Yamada	4. 巻 13
2. 論文標題 Influence of Remaining Oxide on the Adhesion Strength of Supersonic Particle Deposition TiO <sub>2</sub> Coatings on Annealed Stainless Steel	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Coatings	6. 最初と最後の頁 1086
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/coatings13061086	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 石橋和也, 山田基宏, 福本昌宏
2. 発表標題 コールドスプレー法によるCu/TiO <sub>2</sub> 皮膜の創製
3. 学会等名 日本溶射学会2021年度秋季全国講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Motohiro Yamada, Masahiro Fukumoto
2. 発表標題 Applicability of Cold Spray Process for Functional Ceramic Coatings
3. 学会等名 8th International Congress on Ceramics (ICC8) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 O Noor irinah, M Yamada, T Yasui and M Fukumoto
2. 発表標題 Influenced of substrate oxidation on adhesion strength of cold-sprayed titanium dioxide coating
3. 学会等名 日本溶射学会2020年度秋季全国講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Motohiro Yamada, Masahiro Fukumoto
2. 発表標題 Applicability of Cold Spray Process for Functional Ceramic Coatings
3. 学会等名 8th International Congress on Ceramics (ICC8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 基宏、福本昌宏
2. 発表標題 コールドスプレー法による高特性光触媒成膜
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会 社会実装材料研究シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 魁生誠・山田基宏・安井利明
2. 発表標題 コールドスプレー酸化チタン皮膜の密着強度に及ぼす基材酸化の影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------