

コールドスプレー法で成膜した 可視光応答型光触媒皮膜の光触媒特性*

桑嶋 孝幸*, 安岡 淳一**, 佐藤 恵*, 平野 高広*, 河田 裕樹***

Photocatalytic Properties of Visible-light Photocatalytic Coating by Cold Spray Technique*

Takayuki KUWASHIMA*, Jyunichi YASUOKA**, Megumi SATO*, Takahiro HIRANO*, Hiroki KAWATA***

Agglomerated visible-light photocatalytic powder was sprayed by cold spray equipment on an Aluminum (JIS A-1100) substrate. DYMET 412k manufactured by OSPC was used as cold spray equipment and the process gas was compressed air. The powder was prepared by the spray dry method. The primary particle size of TiO₂, MPT-623 made by ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD. was about 20 nm and rutile phase. Also ST-41 powder that could absorb ultraviolet light was used to compare with coating properties. The crystal phase was anatase. Phase transformation and grain growth of both powders didn't observe after cold spraying and provided antimicrobial and deodorization effects. Although their coating thickness was about 5 μm, photocatalytic properties were superior to HVOF sprayed coatings.

It was indicated that cold spraying was useful method to deposit photocatalytic powder.

Keywords : Cold spray, visible-light photocatalyst, microstructure, deodorization, antibacterial

1. 緒言

光触媒材料は表面への光の照射によって表面が活性化し、防汚性、抗菌性などの特性が得られることから、環境問題への関心の高まりを背景に、注目されている材料の一つである。この材料は比較的低濃度の有害物質をゆっくりとエネルギーをあまり消費せずに安全に分解できる特徴がある¹⁾。従来多く用いられてきたアナターゼ型 TiO₂ は 350nm 付近の紫外線領域で効果を発揮するが、近年では可視光領域で光触媒特性が得られるよう研究開発が盛んに行われている^{2,3)}。

光触媒材料の応用分野として、村上らはセラミックス多孔体表面にアナターゼ型 TiO₂ を塗布したフィルタによるホルムアルデヒドやトルエン等の除去特性等を検討し有効性を報告している^{4,5)}。砂田らは光触媒材料の農業分野への応用として TiO₂ を塗布したセラミックスフィルタや TiO₂-シラスバルーン等を用いて植物の生育阻害物質を分解できることを報告している⁶⁾。大規模なものとしては、新千歳空港ターミナルでの光触媒空気浄化システム実証試験などが行われてお

り⁷⁾、空気中の浮遊菌が減少したとの報告もある。このように光触媒材料は非常に幅広い分野での応用が期待されている。

光触媒材料は粉末状または液体の状態であり、製品へ応用するためには何らかの方法で基材に固定化する必要がある。固定化に際しては、基材との密着強度が弱いと耐久性が劣るために容易に剥離しないだけの密着力が必要である。また、分解能力を高めるためには、有害物質との接触面積はできるだけ広い方が良く、多孔質であるほうが有利であると考えられる。

基材表面への成膜方法に関して、宮坂は微粒子ピーニング法で金属チタン粉末を圧縮エアで高速噴射した衝突部分で TiO₂ 皮膜が形成されることを報告している⁸⁾。田村らはイオンプレーティング法によるステンレス基材上への表面微細ステップ構造をもつ光触媒皮膜の形成について報告を行っている⁹⁾。溶射法による光触媒皮膜の成膜に関しては、桜田が低温溶射法による光触媒皮膜の殺菌効果に関する開発を行っている^{10,11)}。それによれば低温溶射法では PET 不織布上な

※原稿受付 2014年1月7日

* 地方独立行政法人岩手県工業技術センター (〒020-0857, 岩手県盛岡市北飯岡2-4-25)

** パウレックス(株) (〒376-0101 群馬県みどり市大間々町大間々1719)

*** 国立大学法人岩手大学人文社会科学部 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田3-18-34)

* Iwate Industrial Research Institute (2-4-25 Kitaiioka, Morioka Iwate, 020-0857 Japan)

** Powlex Co., Ltd (1719 Oomama, Oomamamachi, Midori, Gunma, 376-0101 Japan)

*** Faculty of Humanities and Social Sciences, Iwate University (3-18-34 Ueda, Morioka, Iwate, 020-8551 Japan)

どに光触媒皮膜を形成でき、アナターゼ型の結晶が25%存在することを明らかにしている。安岡らはジェットコート溶射法による成膜に関して、原料粉末の一次粒径サイズを変化させながら溶射による熱的な影響を考慮した溶射条件の最適化を行い、結晶子サイズやアナターゼ残存率について検討し、熱的な影響をできるだけ抑えながら光触媒皮膜を形成できることに成功している¹²⁾。

溶射法での光触媒成膜では、結晶構造がアナターゼ相からルチル相への変態や粒成長による性能の低下などが課題であるといわれている¹³⁾。光触媒材料を応用するためには、何らかの方法で基材に固定化すること、溶射法では熱的な影響をできるだけ抑えながら成膜することが重要である。

溶射法では材料を基材に吹き付けてコーティングを行うために、皮膜表面には数十から数百 μm 程度の起伏があり、皮膜中には数パーセントの気孔を含んでいる。光触媒材料は物質との接触によって効果を発揮することから、接触面積が大きい方が良く、溶射法は光触媒材料のコーティング方法として適した方法である。反面、プラズマや燃焼炎などの熱源で原料粉末を加熱して、基材に吹き付けながら成膜するため、熱的な影響を完全に抑えることは難しい。近年原料粉末を高速で吹き付けて成膜を行うコールドスプレー法が注目されている。この方法では、原料粉末はプラズマ溶射法や高速フレイム溶射法と比較して熱的な影響はほとんど無く、緻密で固体状態で成膜されるので酸化物などを含まない皮膜を形成できる。しかしセラミックス材料の成膜は非常に難しい。光触媒材料の成膜に関しては、Guan-Jun Yangらが高压型コールドスプレー法によるアナターゼ型 TiO_2 粉末の成膜について¹⁴⁾、山田らが凝集酸化チタン粉末による成膜について報告を行っている¹⁵⁾。しかし、スプレードライ法などその他の方法で製造された粉末を使った報告はほとんど見当たらない。より広い産業分野への応用のためには、比較的成本の安い低压型コールドスプレー法での成膜方法の開発や可視光応答型光触媒成膜技術の確立が重要であると思われる。

そこで本研究では、スプレードライ法で作製した可視光応答型光触媒粉末を、コールドスプレー法でプロセスガスとして空気を使用して成膜し、得られた光触媒プレートの皮膜組織、抗菌性やガス分解特性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

金属基材は、幅50mm、長さ100mm、厚さ3mmの純Al (JIS A1100) 板を使用した。使用に際して、アセトン洗浄のみを行い、基材表面を粗面化するブラスト処理は行わなかった。使用した粉末は(株)石原産業製の可視光応答型光触媒粉末であるMPT-623を原料として、スプレードライ法によって造粒したものを使用した。造粒した粉末外観と粉末表面のSEM写真を後述するアナターゼ型光触媒粉末である(株)石原産業製ST-41と共にFig.1に示す。粉末表面のSEM写真(c)

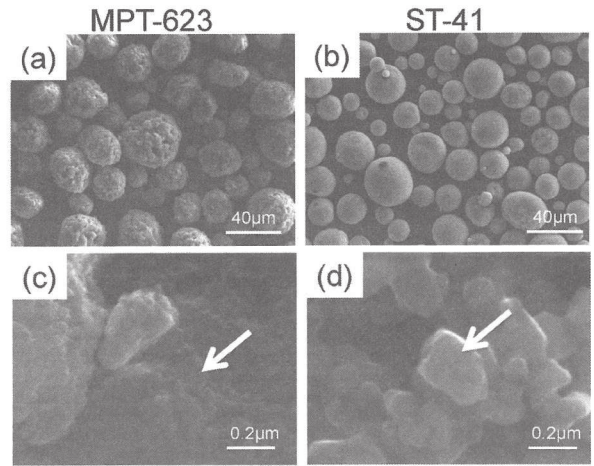


Fig.1 SEM photographs of used powders. (a), (b) : overview, (c), (d) : surface

と(d)の比較からMPT-623の一次粒径はST-41と比較して非常に細かいことがわかる。

スプレードライは(株)坂本技研製のディスク式を用いて、固形分濃度25mass%、固形分1kgあたり、ポリビニルアルコール(PVA)添加量0.3kgで行った。スプレードライした粉末は、分級して粒度範囲10~45 μm にして使用した。これらの粉末のX線回折結果を後述する皮膜の結果と共にFig.7に示す。MPT-623はルチル型、ST-41はアナターゼ型粉末である。MPT-623は可視光下で高い活性を示すよう白金化合物処理された粉末である。

2.2 成膜方法

コールドスプレー装置は、ロシアOCPS社製のDYMET 412kを使用した。成膜はスプレーガン(株)安川電機製の6軸多関節ロボットに取り付け、プログラムによる自動方式でコーティングを行った。スプレー条件をTable1に示す。プロセスガスとして空気を使用し、設定圧力0.5MPa、ヒータ設定はHighモード(吐出空気温度約750K)、スプレー距離15mm、ステップ2mm、トラバース速度200mm/sで成膜を行った。粉末供給量は、一定時間粉末を供給し、ホッパー内の粉末の重量変化から求めた。

比較のためにHVOF溶射法でも成膜して光触媒プレートを作製した。成膜条件をTable2に示す。HVOF溶射装置は、スルザーメテコ社製のダイヤモンドジェット溶射装置である。HVOF溶射では、プロピレン酸素を燃料ガスとして使用し、溶射距離175mm、ステップ3mm、トラバース速度750mm/sで溶射を行った。使用した粉末供給装置は、天秤式で消費している粉末量が表示されるもので、これにより供給量を調整した。

2.3 評価方法

コールドスプレー光触媒皮膜は非常に薄かったため皮膜表面の観察及び分析を行った。観察用試料は、成膜後の光触媒プレートを精密切断機で15mm \times 10mmの大きさに切断して

Table 1 Cold spray condition.

Air pressure (MPa)	0.5
Spray distance (mm)	15
Traverse velocity (mm/s)	200
Step (mm)	2
Powder feed rate (g/min)	1

Table 2 HVOF spray condition.

Flow rate (L/min) /Pressure (MPa)	O ₂	293 / 1.0
	Propylene	79 / 0.69
	Air	350 / 0.52
Spray distance (mm)		175
Traverse velocity (mm/s)		750
Step (mm)		3
Powder feed rate (g/min)		38

超音波洗浄した後、カーボン蒸着して観察及び分析を行った。観察及び分析は、日本電子(株)製フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ(FE-EPMA)JXA-8530Fを使用した。皮膜の結晶構造解析はブルカー・エイエックスエス(株)製の粉末X線回折装置(D8 DISCOVER)で測定を行った。MPT-623はルチル相,ST-41はアナターゼ相からなっており、ルチル相は(110)面,アナターゼ相は(101)面のピーク強度から(1)式に示すScherrerの式によって結晶子サイズを計算した。

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad \dots\dots (1)$$

t (nm) : 結晶子サイズ
 B (rad) : 半値幅
 λ (nm) : エックス線の波長
 θ B (rad) : ブラッグ角

光触媒性能の評価として抗菌試験とガス分解実験を行った。抗菌試験は、JIS R 1702 ファインセラミックス-光照射下での光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法・抗菌効果に準じて試験を行った。光触媒プレートの大きさは50mm×50mmで、これをシャーレに入れて使用した。使用細菌は*E. coli*(大腸菌)で、1mlあたり約10万個の菌数に調整した菌液0.15mlに生理食塩水1mlを添加した溶液を光触媒プレート表面に滴下して、アナターゼ型光触媒であるST-41はブラックライト(パナソニック(株)製FL20S-BL-B)を、可視光応答型光触媒であるMPT-623は蛍光灯(東芝ライテック(株)製FL20SD)をそれぞれ2本光源として2時間照射した。照明ランプと光触媒プレートの距離は100mmである。所定の時間

照射後、菌液を回収して寒天培地で培養を行い、コロニー数から抗菌性の評価を行った。抗菌性はコロニー数が基材のみの結果と比較して100分の1以下となる場合に抗菌性有りと判定した。

次にガス分解特性評価方法について述べる。ガス分解実験装置の外観写真をFig.2に示す。容器は、内寸250mm×250mm×95mm(容量約6ℓ)の亚克力製真空デシケータを使用した。この容器に光源となるランプと光触媒プレートを入れて密閉した試験を行った。使用した光源は波長405nm及び365nmのLEDライトである。

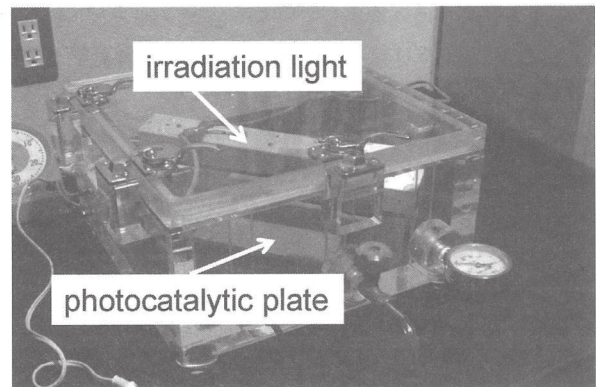


Fig.2 Overview of vessel for gas decomposition test.

ガス分解評価試験では、アセトアルデヒドを使用した。試験ではアセトアルデヒド溶液をマイクロピペットにより15μℓ秤量したものを真空デシケータ内に固定したろ紙に滴下した。直後にフタを閉めて密閉容器内で自然に気化させた。初期濃度は約100ppmである。分解評価実験を行うにあたり、光触媒効果がでない状態、すなわちランプを点灯しない状態でデシケータ内のガス濃度を測定し、十分に気化及び吸着してデシケータ内のガス濃度が一定になる時間を調べたところ20minであった。そのためガス濃度変化は20min経過後から測定を行った。照明と光触媒プレート表面との距離は約30mmである。濃度測定には、(株)ガステック製のガス検知管92Mを使用した。

測定したガス濃度を(2)式で評価した¹⁶⁾。この式ではアセトアルデヒド濃度が初期濃度の1/eに分解する時間を光触媒評価値τと定義しているが、このτ値を用いて光触媒特性の評価を行った。このτ値が低いほど光触媒活性は高いことを示している。

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{t}{\tau} \quad \dots\dots (2)$$

C₀ : 初期濃度
 C : 各照射時間後の測定濃度
 t : 照明照射時間 (s)
 τ : 光触媒特性値 (s)

3. 実験結果

3.1 皮膜の付着状態

Fig.3にスプレーした基材外観の写真を示す。比較のためにHVOF溶射した試験片の写真も示す。皮膜厚さは両者とも薄く、成膜前後の試験片厚さをマイクロメーターで測定した膜厚は、HVOF溶射皮膜が15 μm 程度であったのに対してコールドスプレー皮膜は5 μm 程度であった。Fig.4～6に表面のSEM写真を示す。Fig.4のHVOF溶射皮膜表面は凹凸があるもののほぼ均一な皮膜が得られている。これに対してFig.5, Fig.6のコールドスプレーした皮膜はMPT-623, ST-41とも基材が所々露出している。MPT-623とST-41を比較するとMPT-623は粒状, ST-41は島状の表面形態となっており、付着している面積はST-41の方が多くなっていることが観察される。これらの結果から粉末の付着量はHVOF溶射したST-41, MPT-623が多く、次にコールドスプレーしたST-41で、コールドスプレーしたMPT-623は付着量が一番少なかった。コールドスプレーした皮膜の密着は機械的なアンカー効果によるものと推察され、観察前に切断、超音波洗浄を行っても脱落しない程度の密着力と思われる。

次に皮膜のX線回折測定結果をFig.7に示す。比較のために原料粉末の測定結果も併せて示す。ST-41のコールドスプ

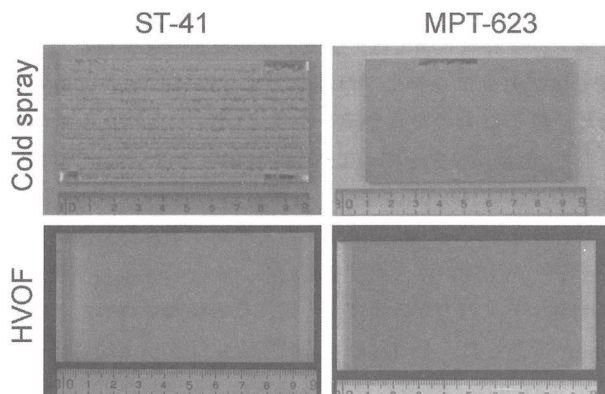


Fig.3 Overviews of sprayed substrate in each spray methods.

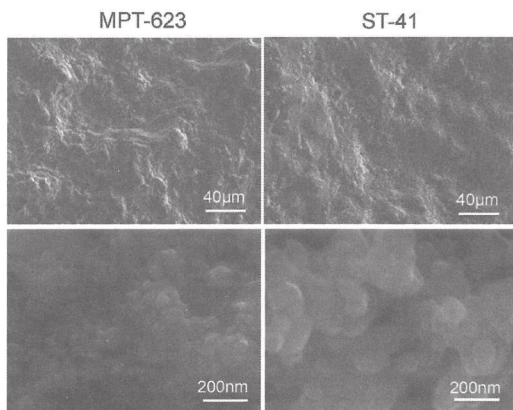


Fig.4 SEM photographs of surface of HVOF sprayed coatings.

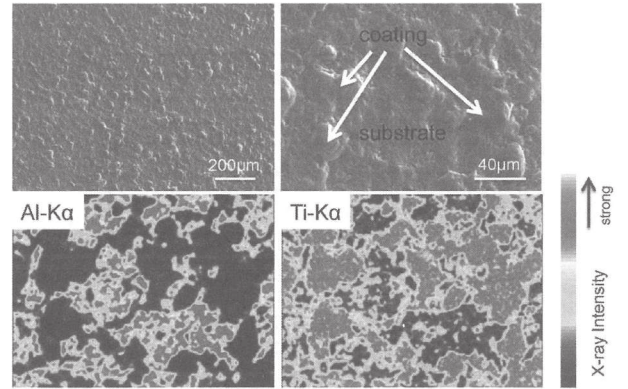


Fig.5 SEM photographs of cold sprayed coating using MPT-623 powder and the result of map analysis.

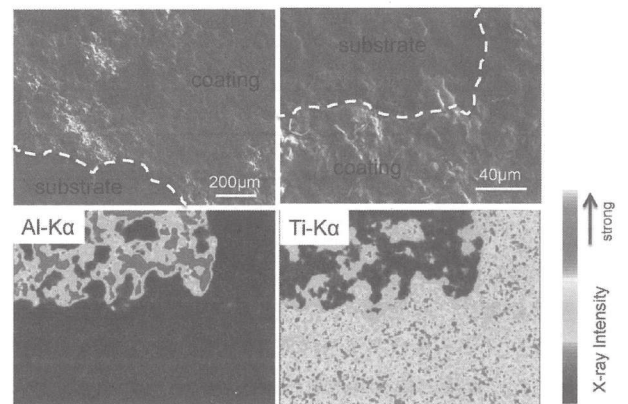


Fig.6 SEM photographs of cold sprayed coating using ST-41 powder and the result of map analysis.

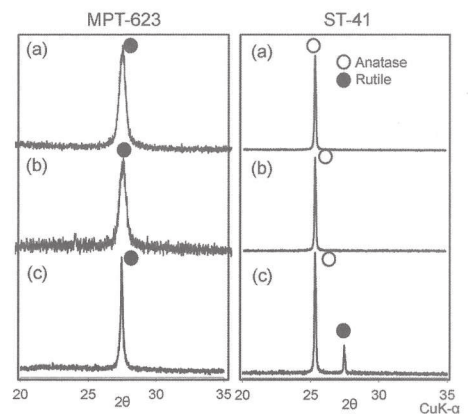


Fig.7 XRD patterns of used powders and sprayed coatings in each powders.

(a): powder, (b): Cold spray coating, (c): HVOF coating

レー皮膜はアナターゼ相のみのピークが認められるがHVOF溶射皮膜は、フレームの熱影響によって変態したルチル相のピークも認められる。MPT-623を成膜した結果は、HVOF溶射、コールドスプレー両皮膜ともTiO₂はルチル相のみのピークが認められる。アナターゼ相からなるTiO₂は溶射の熱影響によって一部がルチル相に変態することが知られてい

るがMPT-623粉末はルチル相からなっているため結晶構造の変化は認められなかった。しかしHVOF溶射皮膜のピークは、原料粉末と比較してシャープになっておりフレームの熱影響があることが推察された。

3.2 溶射皮膜の抗菌性

抗菌試験結果をFig.8に示す。レファレンスとして、成膜しない基材のみも試験を行った。ST-41はブラックライトを、可視光応答型光触媒材料であるMPT-623は蛍光灯を照明として試験を行っている。

ブラックライトでの試験ではHVOF溶射で成膜した結果も示しているが、どちらの皮膜も菌は検出されなかった。コールドスプレーしたMPT-623皮膜の蛍光灯による試験でも菌数は、レファレンスが約60,000個、MPT-623皮膜が約400個とレファレンスの100分の1以下に減少しており、光触媒プレートの抗菌効果が認められた。これらのことから粒状の組織で皮膜が非常に薄いコールドスプレーしたMPT-623でも抗菌性を有していることが確認された。

光触媒プレートの製品化のためには、光源をLEDとすれば、装置の小型化、長寿命化などのメリットがあると思われる。そこで光源を紫外線LED(波長365nm)及び可視光LED(波長405nm)とし、更にガス分解性能について検討を行った。

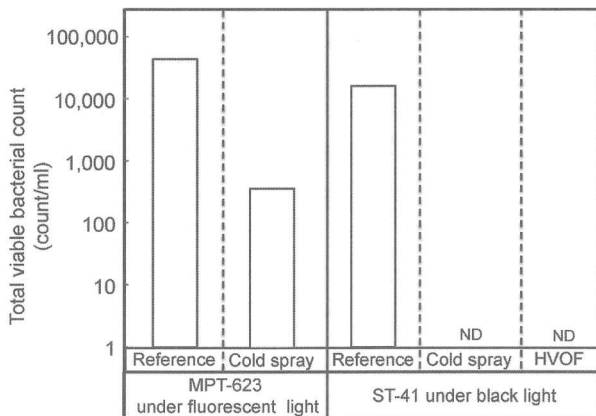


Fig.8 Results of antibacterial activity of photocatalytic coatings.

3.3 溶射皮膜のガス分解性能

最初に紫外線LEDでのアセトアルデヒドガス分解実験結果をFig.9に示す。初期濃度は100ppmである。溶射していない基材のみをデシケータに入れた実験では、ガス濃度の変化は認められなかった。光触媒プレートはコールドスプレー、HVOF溶射皮膜とも濃度低下が認められた。ガス検知管で測定できなくなるまでの時間は、コールドスプレーしたST-41皮膜で1.8ks, MPT-623皮膜で3ks, HVOF溶射したST-41皮膜で3.6ks, MPT-623皮膜で3ksとなり、コールドスプレーしたST-41皮膜の分解速度が速かった。

次に光源を405nmのLEDにした場合の分解実験結果をFig.10に示す。ST-41は紫外光のみで光触媒反応が起こるた

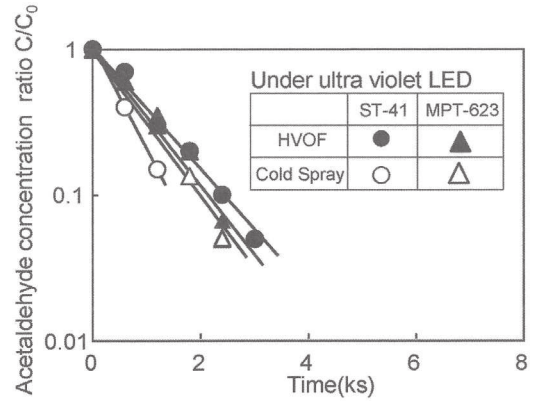


Fig.9 Relationship between time and acetaldehyde concentration ratio C/C_0 under ultra violet LED in each sprayed coatings.

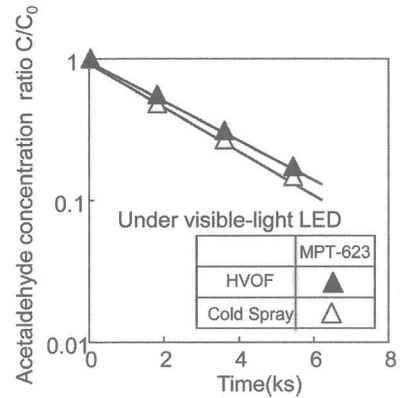


Fig.10 Relationship between time and acetaldehyde concentration ratio C/C_0 of visible-light photocatalytic plates under visible LED.

め、このLEDではガス濃度変化は認められなかった。可視光応答型であるMPT-623では、ガス濃度の減少が認められ、ガス検知管で測定できなくなるまでの時間はコールドスプレー皮膜が5.4ks, HVOF溶射皮膜が7.2ksとなり、わずかであるがコールドスプレー皮膜の分解速度が速かった。基材表面のSEM写真から基材への粉末付着量はHVOF溶射皮膜と比較してコールドスプレー皮膜の付着量が少ないことを考慮すれば、分解能力はコールドスプレー皮膜の方が高く、均一な成膜ができれば、さらに分解性能の向上が期待できると思われる。

今まで評価した条件での各皮膜の光触媒特性値 τ をFig.11に示す。LEDに関しては、紫外線LEDの τ 値が低くなっている。これは波長が短く光触媒皮膜表面がより光活性になったためである。紫外線LED下の試験では、コールドスプレーしたST-41の τ 値が一番低く、これ以外はほぼ同等の結果となった。可視光LEDの結果は、コールドスプレー皮膜の方がHVOF溶射皮膜より低い τ 値となっている。これらの結果からコールドスプレーによる光触媒皮膜の成膜は、低コストで光触媒材料を固定化できる有効な方法であると考えられる。

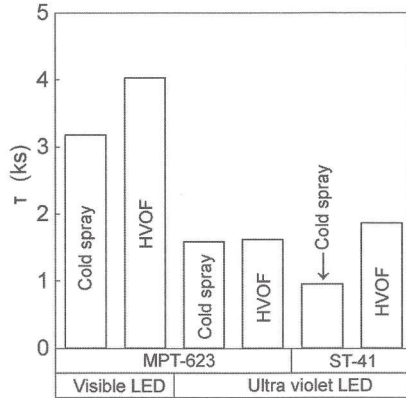


Fig.11 Results of photocatalytic degradation time in each decomposition gas examinations.

4. 考察

溶射法で光触媒活性の高いプレートを作成するためには、フレームの熱影響をできるだけ抑えて、結晶型の変化や結晶粒の成長を抑えながら成膜することが重要である。アナターゼ型 TiO₂ の HVOF 溶射皮膜は、フレームによる熱影響でアナターゼ相から一部ルチル相への変態が認められた。熱影響のほとんど無いコールドスプレー法で成膜した皮膜はアナターゼ相のみからなっており、両者のガス分解特性を比較するとコールドスプレー法で成膜したプレートの分解速度が速かった。

可視光応答型光触媒材料である MPT-623 の成膜では、コールドスプレー法による皮膜は、粒状組織となっており、付着率は低いにもかかわらず、ガス分解特性は HVOF 溶射した皮膜よりも少し高かった。X線回折の結果から Scherrer の式によって結晶子サイズを計算した結果を Fig.12 に示す。アナターゼ相は (101) 面、ルチル相は (110) 面のピークから計算をしている。比較のために粉末の測定結果も併せて示す。ST-41 粉末の結晶子サイズは約 50nm で成膜してもほとんど変化せず、また、溶射法による差はほとんどない。これに対して MPT-623 は溶射法によって結晶子サイズに差が認めら

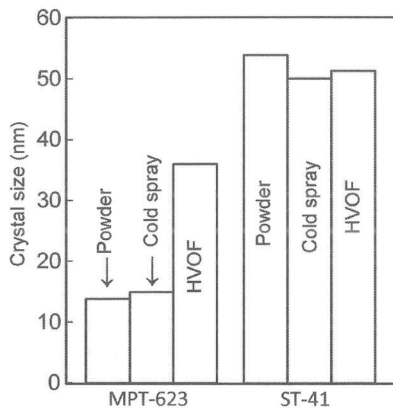


Fig.12 Crystal size of used powders and sprayed coatings.

れる。すなわち原料粉末で 14nm であったものが、HVOF 溶射皮膜では 36nm と 2 倍以上大きくなっているのに対して、コールドスプレー皮膜は 15nm とほとんど変化していない。著者らは一次粒径の異なるアナターゼ型 TiO₂ 造粒粉末を種々の温度で熱処理して結晶構造変化を調べた。それによれば、一次粒径が小さいほどアナターゼからルチルへ結晶構造が変化する温度は低下し、また、変化する割合も大きくなる¹⁷⁾。結晶子サイズは小さいほど光触媒活性が高く、溶射による成膜ではフレームの熱影響による結晶粒成長や結晶構造の変化も少ないことが望ましい。光触媒皮膜の有害物質等の分解は、皮膜表面での接触部分でのみ反応が起きるため、皮膜厚さが薄くても十分であると考えられる。コールドスプレー皮膜組織は粒状となっており、均一な成膜への改良が必要であるものの結晶粒成長や結晶型の変化を抑えながら光触媒材料を成膜する有効な方法である。また、粉末構造等の最適化等によって均一な皮膜組織が得られれば、プレートの分解性能が期待できる。

5. 結言

低圧型コールドスプレー装置による可視光応答型光触媒材料の成膜及び抗菌性、ガス分解特性について検討を行った。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

- 1) 低圧型コールドスプレー装置で造粒した光触媒粉末の成膜を検討した結果、膜厚が薄いものの成膜が可能で、その皮膜は光触媒特性を示した。
- 2) 低圧型コールドスプレーによる可視光応答型光触媒皮膜は、結晶子サイズの変化や結晶型の変化は認められず、また、その皮膜組織は粒状であった。
- 3) 粉体設計の検討などによって均一な組織となるようさらに検討が必要であるが、低圧型コールドスプレーによる光触媒皮膜の成膜は、低コストでプレートを製造できる有効な手段である。

謝辞

本研究は、農林水産省「農林水産業・食品産業科学技術研究推進事業」(実施期間：平成 23～25 年度、採択番号：23061) により実施したものである。ここに記して、関係各位に謝意を表します。

文献

- 1) 吉本哲夫：光触媒の固定化法，表面技術，50，3 (1999)，242-246.
- 2) 多賀康訓：可視光光触媒研究開発の現状，まてりあ，47，2 (2008)，67-71.
- 3) 西島一元，横野照尚：酸化鉄ナノ粒子担持可視光応答型二酸化チタンの開発と性能評価，粉体工学会誌，44，9 (2007)，664-672.
- 4) 村上栄造，河野仁志，堀 雅宏：光触媒空気清浄機の構成と運転によるトルエンの除去特性，におり・かおり環境学会誌，39，1 (2008)，1-9.

- 5) 村上栄造, 河野仁志, 堀 雅宏, 小野大介: TiO₂/光触媒フィルタによるホルムアルデヒドの除去特性, におり・かおり環境学会誌, **37**, 1 (2006), 23-32.
- 6) 砂田香矢乃, 橋本和仁: 農業への光触媒反応の利用, 農業機械学会誌, **71**, 6 (2009), 4-8.
- 7) 栗屋野伸樹: 新千歳空港ターミナルでの光触媒浄化システムの実証試験, 光機能材料研究会第39回研究会概要, (2012).
- 8) 宮坂四志男: FPB処理による光触媒効果の発現とその応用, 精密工学会誌, **72**, 9 (2006), 1075-1078.
- 9) 田村元紀, 加藤敏朗: ステンレス波箔へのこう活性TiO₂光触媒の成膜, 表面技術, **53**, 5 (2002), 357-358.
- 10) 桜田 司: 光半導体布による微生物の殺菌, 表面技術, **41**, 10 (1990), 1008-1011.
- 11) 桜田 司: 低温溶射法による光触媒殺菌, 表面技術, **49**, 5 (1998), 439-444.
- 12) 安岡淳一, 大森 明: アナターゼ型TiO₂ナノ粒子造粒粉末の適用による光触媒溶射皮膜の創製, 高温学会誌, **30**, 6 (2004), 316-321.
- 13) 安岡淳一, 大森 明: アナターゼ型TiO₂ナノ粒子造粒粉末を適用した光触媒TiO₂溶射皮膜の相変態挙動と粒子成長制御, 高温学会誌, **30**, 6 (2004), 322-329.
- 14) Guan-Jun Yanga, Chang-Jiu Li, Feng Han, Wen-Ya Li, Akira Ohmori: Low temperature deposition and characterization of TiO₂ photocatalytic film through cold spray, Applied Surface Science, **254** (2008), 3979-3982.
- 15) 山田基宏, 中野裕美, 福本昌宏: コールドスプレー法における各種材料皮膜のアプリケーションとセラミックス成膜について, 溶射, **48**, 2 (2011), 59-63.
- 16) Iis Sopyana, Mitsuru Watanabe, Sadao Murasawab, Kazuhito Hashimotoa, Akira Fujishima: An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **98**, 1-2 (1996), 79-86.
- 17) 桑嶋孝幸, 安岡淳一, 河田裕樹, 太田利夫, 佐藤 一彦, 川崎 栄, 平野 高広, 佐藤 恵, 園田 哲也, 斎藤 貴, 平田 統一, 木戸場 結香, 佐藤 直人, 茂呂 勇悦: 廃棄カキ殻から製造したカキ殻粉末と複合化した光触媒溶射皮膜の組織と抗菌性, 粉体工学会誌, **50**, 4 (2013), 242-249.