

●チタニア—シリカ複合光触媒液「ツルクリーン®」

鶴見曹達株式会社 研究開発部 梅田 彰、多田 真由子

1 はじめに

光触媒¹⁾は防汚、セルフクリーニングという性能により自動車のサイドミラーやテント、建築物の外装、道路資材等に用いられている²⁾。

一方、シックハウス症候群の原因物質と考えられるアルデヒド類の居住空間における低減は一段と注目されており、室内用途への光触媒の展開は非常に期待されている³⁾。

当社では福岡大学中野研究室にて開発された酸化チタン光触媒液の合成法⁴⁾を元に検討を進め、チタニア—シリカ複合光触媒液「ツルクリーン®」を開発した。この「ツルクリーン®」の特徴を紹介する。

2 「ツルクリーン®」の特徴

「ツルクリーン®」は、SiとTiを原子レベルで複合化した新しいタイプの光触媒液である。図1の模式図に示すように、ツルクリーン表面に存在するシラノール基と、ガラスやタイル表面のシラノール基との相互作用により、密着性、耐久性が高いと考えられる。「ツルクリーン®」にはシリカ含有量が異なる「A-TS-1」及び「A-TS-2」の二種の基本グレードがある(表1参照)。

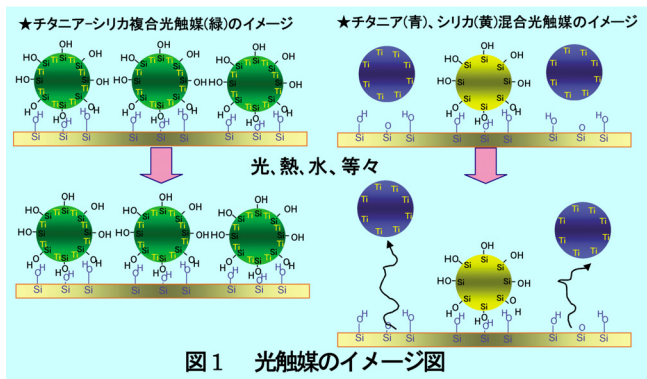


表1 ツルクリーン®の代表品質

グレード	A-TS-1	A-TS-2
Si/Ti(モル比)	0.05/1	1/1
外観	乳白色ゾル	乳白色ないし淡黄色ゾル
メジアン径	約30nm	約30nm
pH	6~8	6~8
固形分濃度	約1%	約1%
比表面積	約200m ² /g	約400m ² /g

写真1に示すように「ツルクリーン®」は乳白色のゾルであり、図2に示すようなシャープな粒度分布を有している。

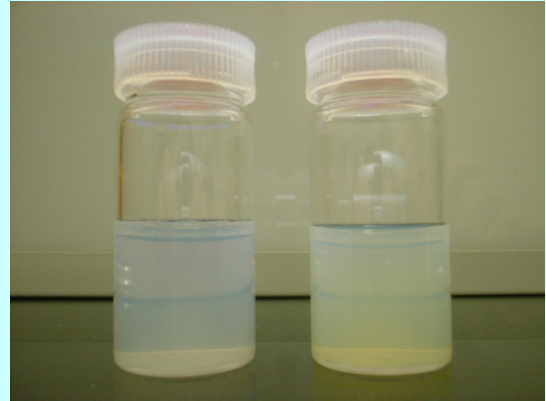


写真1 ツルクリーン®の外観写真
(左:A-TS-1、右:A-TS-2)

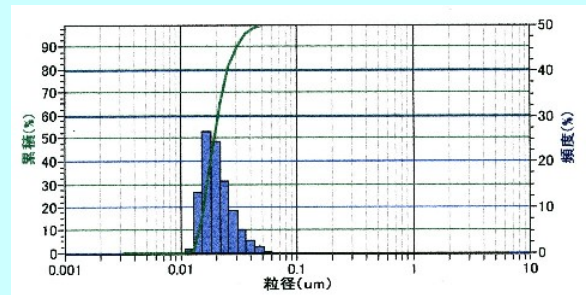


図2 A-TS-1の粒度分布

「ツルクリーン®」および既存のアナターゼ型TiO₂のXRDパターンを図3に示す。Si含有量を増やしてもアナターゼ型TiO₂のXRDパターンと同様の結果が得られた。

このことから「ツルクリーン®」はアナターゼ型TiO₂と同様の正方晶系結晶構造であることが示唆された。

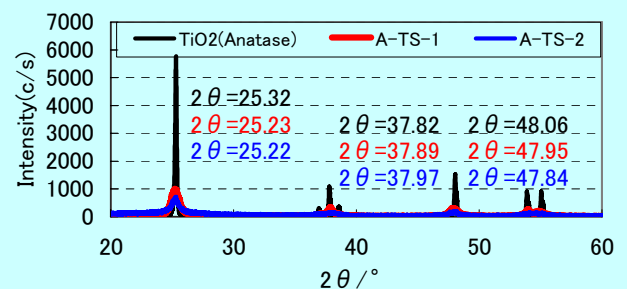


図3 ツルクリーン®のXRDパターン

さらに、「ツルクリーン®」および既存のアナターゼ型TiO₂、SiO₂のIRスペクトラムを図4に示す。

Si添加量を増やすにつれて、Ti-O-Si振動に由来するとと思われるピークが確認された。このピークはSi量の増加に伴い大きくなるが、Si量が非常に多くなるとSiO₂由来のSi-O伸縮振動(1109.2cm⁻¹)が見られるようになる。

このことから、A-TS-1中のSiはほぼ複合体として存在し、A-TS-2は複合した部分と混合した部分が混在することが考えられる。また、先に示したXRDの結果を加味するとSiはTiO₂のTiの位置へ配置していることが示唆された。

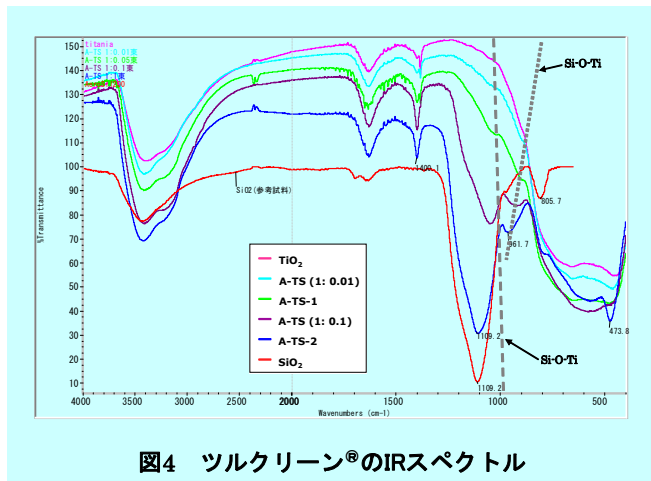


図4 ツルクリン®のIRスペクトル

3 「ツルクリン®」の性能

光触媒に代表される性能として、親水性能や有機物分解性能、消臭性能、抗菌性能が挙げられる。

3.1 親水性能

「ツルクリン®」をガラスにディップコートし、UV照射前後の親水性能を、水接触角を測定することで確認した。その結果を図5に示す。シリカの含有量の低いA-TS-1ではUVを照射することで水接触角は5°以下となった。一方、シリカの含有量の高いA-TS-2ではUV照射前から水接触角が10°以下となり、良好な親水性能を示した。

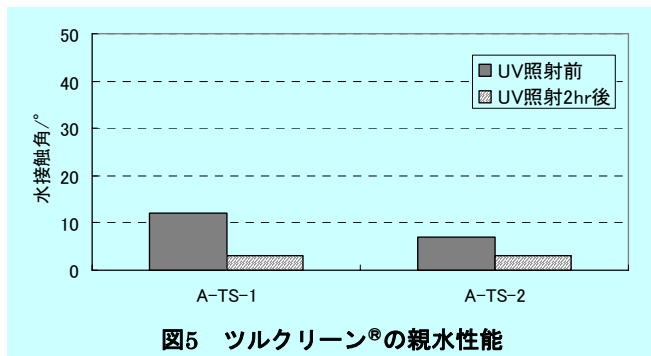


図5 ツルクリン®の親水性能

また、同様に作製した基材を用いてUVを2hr照射後に暗所にて放置した際の親水性能の変化を追跡した結果を図6に示す。

この結果からA-TS-1では暗所放置4時間後には初期の水接触角とほぼ同等の値に戻るのに対し、A-TS-2ではシリカによる親水性能によってさらに長時間にわたり親水性能を維持していることがわかる。

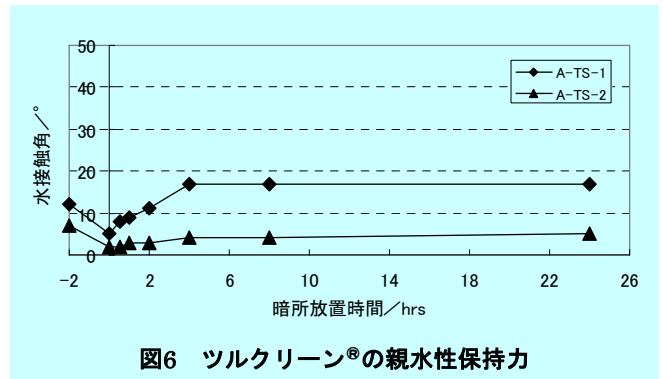


図6 ツルクリン®の親水性保持力

3.2 有機物分解性能

有機物分解性能を確認するため、「ツルクリン®」をディップコートした基材にさらに0.5%オレイン酸/ヘプタン溶液をディップコートし、UV照射時間毎の水接触角を測定した。その結果を図7に示す。この結果からA-TS-1では約6時間、A-TS-2では24時間以内に基材表面に付着させたオレイン酸を分解していることがわかる。また、分解速度の差は各溶液中のチタニアの含有量に起因していると考えられる。

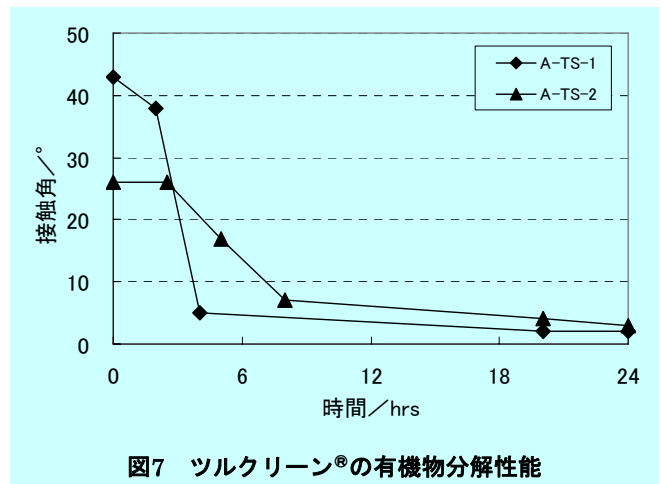


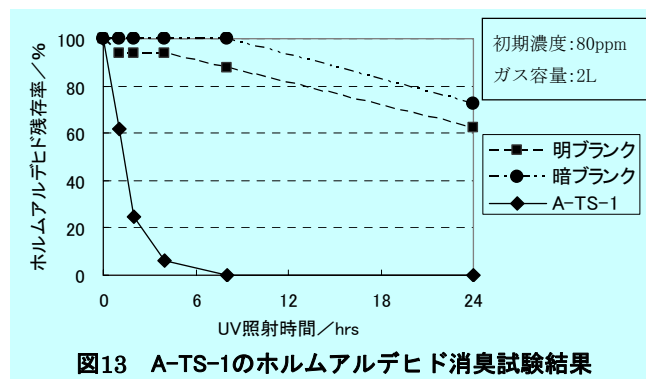
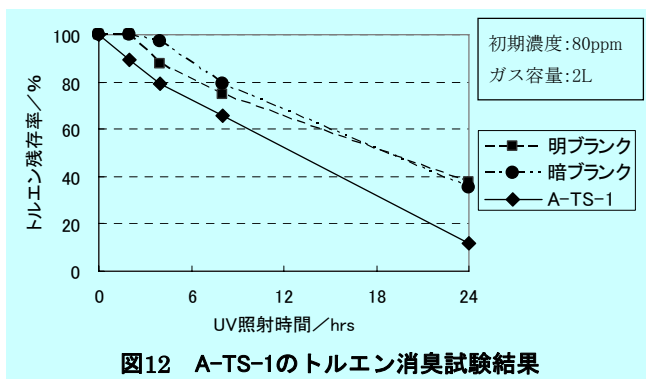
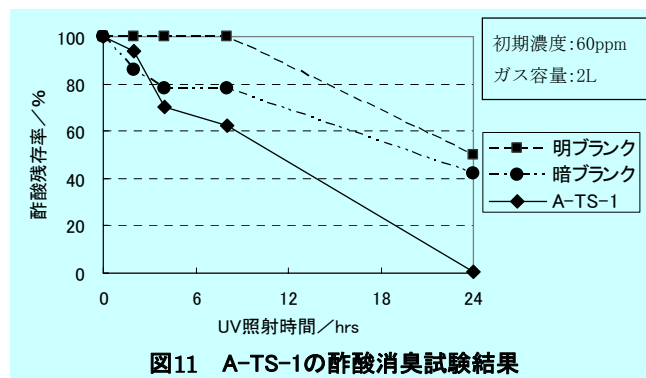
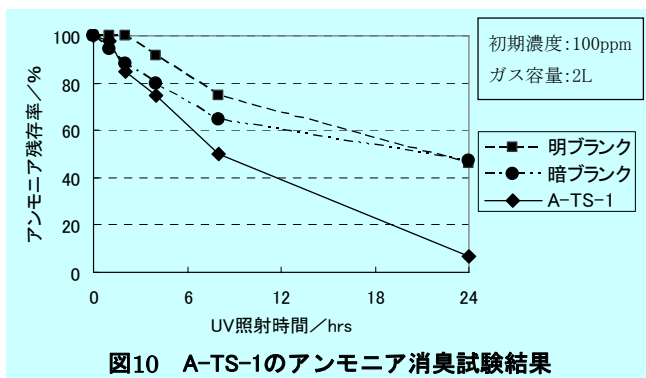
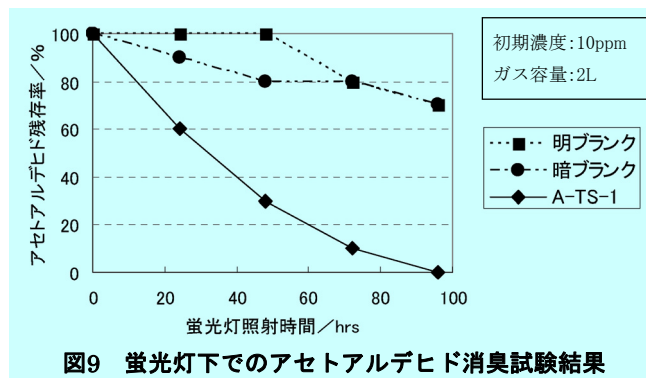
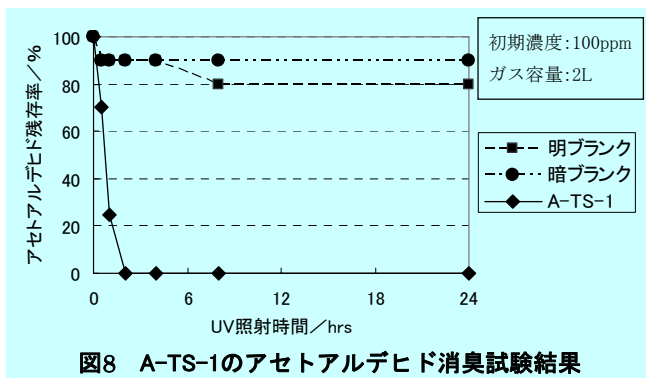
図7 ツルクリン®の有機物分解性能

3.3 消臭性能

100×100mmのガラスに30ml/m²「ツルクリン®」をコートした基材を用いてガスバッグ法による消臭試験を行った。図8にVOCの一つであるアセトアルデヒドを用いたUV照射下(1mW/cm²)での消臭試験結果を示す。この結果からUV下では4時間以内に検出下限以下となり、試験後に当量のCO₂濃度の上昇が認められたことから、消臭メカニズムが分解によることが確認された。図9には、蛍光灯下(1,000lx)での試験結果を示す。この結果より、室内での実用的な効果が期待できる。

また、他の悪臭成分としてアンモニア、酢酸、トルエン、及びホルムアルデヒドを用いたUV下での消臭試験結果を図10~13に示す。

各試験において24時間後には検出下限近くもしくは下限以下に到達した。



3.4 抗菌性能

光触媒液そのもの、もしくはAgを特殊薬剤を用いて担持させたものを用いて大腸菌に対する抗菌力評価試験(抗菌製品技術協議会、光照射フィルム密着法)を行った。その結果

を表2に示す。

光触媒抗菌活性値が光触媒液そのまま約1、Ag添加液で2以上となり、ハイブリッド型光触媒として良好な性能が得られた。

表2 各光触媒液での抗菌力評価試験結果

検体	暗条件試験区	明条件試験区	抗菌活性値(2a) (暗条件での効果)	抗菌活性値(2b1) (光触媒抗菌活性値)	総抗菌活性値
	生菌数	生菌数			
接種直後対照区	2.7×10^5	2.7×10^5			
対照区	4.7×10^5	2.4×10^5			
A-TS-1	1.5×10^5	1.1×10^4	0.5	1.1	1.6
A-TS-2	1.4×10^5	2.4×10^4	0.6	0.8	1.4
接種直後対照区	2.8×10^5	2.8×10^5			
対照区	4.6×10^5	2.8×10^5			
Ag/A-TS-1	6.1×10^4	<10	0.9	>3.8	>4.7
Ag/A-TS-2	4.6×10^4	2.6×10^2	1.0	2.2	3.2

3.5 耐候性

サンシャインウエザオメーター(以下SWOMと略す)による耐候性の確認を行った。ガラスに各光触媒液をコートした基材を用いて、SWOM 810時間(3年3ヶ月暴露相当)の試験を行った。UV(1 mW/cm²) 6時間照射した後、水接触角を測定することで性能を評価した(図14)。

この結果から、親水性能が維持されていることが確認された。

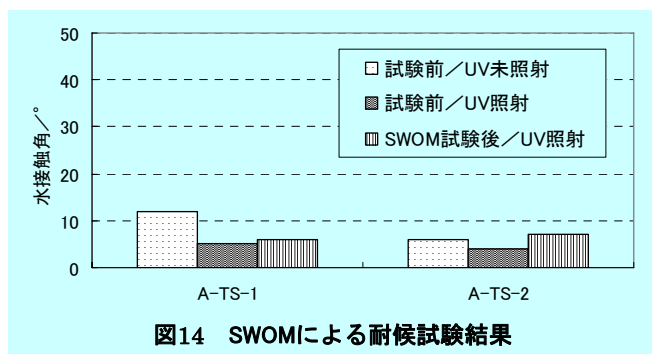


図14 SWOMによる耐候試験結果

4 応用例

A-TS-2をベースとしたコーティング液を右半分に現場施工した一例を写真2に示す。

光触媒未施工の左半分には雨等による汚れが確認でき、光触媒施工部との明確な差が見られた。



写真2 現場施工した排気口(3ヶ月経過時)

また、病院内に「ツルクリーン®」を塗布し、施工前後の臭気をニオイセンサーで測定したところ、施工前の数値は180~200であったが、施工後は20まで低下したことが確認された。

5 おわりに

今回は主に光触媒液の基本性能について紹介したが、パイ

ンダー等を配合した光触媒コーティング液や下塗り用薬剤も種々用意しているので、幅広い用途に応用可能である。今後、多くの市場での実用化を目指した対応を行うことで、多くのユーザーの獲得を期待している。



写真3 病院内施工風景

引用文献

- 1) A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238, 37 (1972).
- 2) 川口春馬編, 野浪亨, “微粒子・粉体の作製と応用”, シーエムシー出版(2000) pp. 217~228.
- 3) 秋山司郎, 埤田博史, “光触媒と関連技術”, 日刊工業新聞社(2000) pp. 5~7.
- 4) 特許第2913257号