

酸化チタン光触媒の防汚効果の評価技術

齋藤 隆之, 赤沼 正信, 田中 大之
片山 直樹, 岩越 睦郎

Evaluation method for self-cleaning effect of TiO₂ photocatalytic products

Takayuki SAITOU, Masanobu AKANUMA, Hiroyuki TANAKA
Naoki KATAYAMA, Mutsuro IWAKOSHI

キーワード：酸化チタン, 光触媒, 防汚効果, 湿式分解性能試験, 親水性能試験, 有機物汚れ, 無機物汚れ

1. はじめに

光が当たることにより、自らは変化せず他の物質を酸化・還元する物質は光触媒と呼ばれている。酸化チタン (TiO₂) の光触媒反応は以前から知られていたがその反応が注目されるようになったのは酸化チタン電極を用いた水の光分解が報じられてからである¹⁾。さらに1995年ごろには酸化チタン表面が光(紫外線)により親水化する現象が新規に見いだされた²⁾。近年、この酸化チタン光触媒を用いた抗菌、水質浄化、空気浄化、防汚(セルフクリーニング)などの様々な効果をうたった製品が市場に出回っている。光触媒製品の市場は年々拡大しており、2003年の国内市場規模は約400億円と推定されている。今後も、防汚効果を利用した建築用外装材や窓ガラスなどへの応用は拡大が期待される。しかし、これまでは性能を評価するための標準規格(JISなど)がなかったため、効果が疑わしい製品の存在や消費者に性能が分かりにくいなどの問題点があった。よって今後の市場の健全な発展には性能評価法の標準化が非常に重要となっている。近年、当場にも防汚を目的として道路用設備や建築用外装材に光触媒を利用するため、その防汚性能を評価して欲しいという相談も数多く寄せられるようになってきた。そこで本研究では市販の酸化チタン光触媒製品に対して屋外暴露試験を実施し、さらに標準化試験方法の候補となっている2つの性能評価試験を行い、結果を比較することによって評価試験方法としての妥当性を検証した。

事業名：一般試験研究
課題名：酸化チタン薄膜の防汚機能評価法に関する研究
(H14～15)

2. 試験方法

2.1 試料

屋外暴露および実験室での評価試験には市販されている光触媒製品を用いた。製品は建築用外装材などに施す塗料2種類とタイルの形状で市販されている1種類である。塗料タイプは下地による性能差が考えられたため、陶器質施ゆうタイル(ダントー製クリーンユニット100ネーブライトP-1)基板と亜鉛メッキ鋼板(トタンと略称)に中間層(関西ペイント製SUウレタンプラサフェ)を施しポリウレタン系白色塗料(久保工ペイント製ハイコンクホホワイト)を塗布した基板にそれぞれ光触媒を施した。光触媒塗料は下地処理や厚みによって性能が変化するため、その塗布工程は製造メーカーに依頼した。また、比較のためタイルおよびトタン基板に対し光触媒でない防汚塗料(関西ペイント製セラシリコンタイルコーティング)とトタン+中間層に対しフッ素系塗料(神東塗料製シントーフロン®100)を塗った試料も用意した。光触媒以外の塗布はすべてスプレーガンを用い1層あたりおおよそ30μmの膜厚である。試料の概要とサイズを表1に、構成を図1に示した。基板としたT-0とZ-0を以後ブランクと呼ぶ。

2.2 屋外暴露試験

屋外暴露試験は札幌市内2個所で、2月から開始して1年間行った。片方は周辺に樹木が多く比較的自然的な環境の場所(A地点)、他方はエンジンの排気が多量に吹きかかる条件の場所(B地点)である。すべての試料について3個ずつ(n=3)暴露試験に供した。方角はほぼ南向で、仰角は45°である。暴露の様子を図2に示した。暴露を行いながら所定の

表 1 試料の概要とサイズ

記号	タイル(90.8×90.8×4mm)*	記号	トタン(150×70×1mm)
T-0	陶器質施ゆうタイル	Z-0	亜鉛めっき鋼板にポリタタ系塗装
T-1	A社製の光触媒材料を塗布	Z-1	A社製の光触媒材料を塗布
T-2	B社製の光触媒材料を塗布	Z-2	B社製の光触媒材料を塗布
T-3	C社製の市販光触媒タイル	Z-F	市販のフッ素系塗料を塗布
T-P	市販の防汚塗料を塗布	Z-P	市販の防汚塗料を塗布

※ T-3 のみ 81 × 45 × 6mm

タイル試料		トタン試料	
光触媒 or 防汚塗料	陶器質施ゆうタイル	光触媒 or 防汚塗料	電気亜鉛メッキ鋼板(トタン)
		フッ素系塗料	ポリウレタン系白色塗料
		中間層(プライマーフィラー)	

図 1 試料の構成

時期に回収し、表面の目視観察および写真撮影と明度(光源: D65) および光沢度(入射角: 60度)の測定を行い翌日に再設置した。明度と光沢度はトタンについては左上, 真ん中, 右下の3点, タイルについては垂直方向に上中下の3点で測定し, 3枚の同一試料で得られた9つのデータを平均した。

また暴露2地点での1年後のブランクタイル表面の汚れに対して, 蛍光 X 線分析と電子線微小部分析を行った。

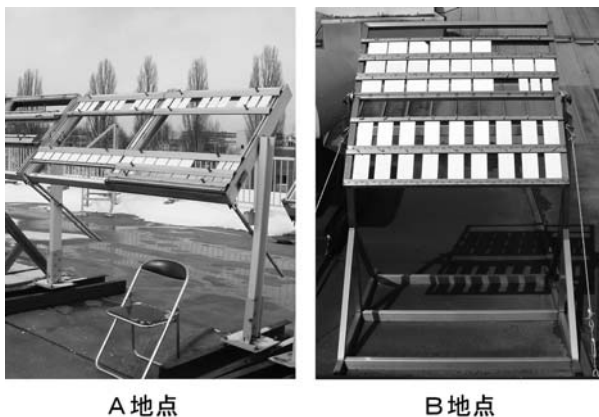


図 2 屋外曝露試験

2.3 実験室での性能評価試験

2.3.1 性能評価試験方法の選定

酸化チタン光触媒に紫外線が当たると, 強力な酸化分解力で表面の有機物汚れが分解され同時に表面が水となじむ親水性により汚れが洗い流されることで, 防汚効果が発揮すると考えられる。そこで酸化分解性能を評価するため湿式分解性能試験, 親水性能を評価するため親水性能試験を適用した。この2つの試験は光触媒製品フォーラムより光触媒製品の性能評価方法として提案されている³⁾。現在, (社)日本フェインセラミックス協会に設置された光触媒標準化委員会セルフクリーニング性能分科会の中で, 防汚性能評価の JIS 試験方

法の候補として検討が進められている。

2.3.2 湿式分解性能試験方法

これは光触媒によるメチレンブルー色素の分解を見る方法である。図3に試験方法の模式図を示す。試料表面に固定された円筒セル(内径φ40mm, 深さ30mm)中に, メチレンブルー試験液(濃度10μmol/l)を35ml入れ, 次にセル上部から1mW/cm²の紫外線(ピーク波長352nmのブラックライト)を照射した。0分から20分毎(計10回)に試験液をサンプリングして分光光度計(島津製作所製 UV3100)で吸光度(波長664nm)を測定し, 予め作成しておいた検量線で濃度に換算した。測定後の試験液はその都度セルに戻した。同一試料について3個同時に測定し, 平均値を求めた。メチレンブルー濃度の時間変化を1次式で近似し, その傾きの絶対値を分解活性示数 R [n mol/l/min] とした。

2.3.3 親水性能試験方法

この試験は, 光触媒の表面に紫外線を照射して水の接触角の時間変化を測定する方法である。試料表面に1mW/cm²の紫外線を照射し, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 24, 48時間後, 計9回, 接触角測定装置(協和界面科学製 CA-Z型)を用いて, 試料と純水(滴下量1~3μl)との接触角を測定した。装置の性能により値が5度以下になると正しい測定が困難になるため, 明らかに5度を下回っていると判断したときは測定値を5度とした。1つの試料に対して5点測定し, さらに同一試料について3個測定し平均値を求めた。48時間後の接触角をその試料の限界接触角 L [deg] とした。図4に水の接触角の概念図を示す。

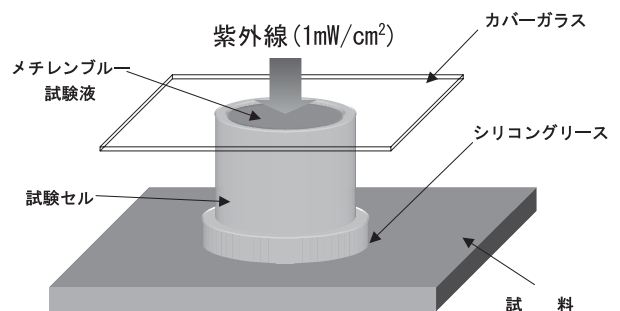


図 3 湿式分解性能試験方法

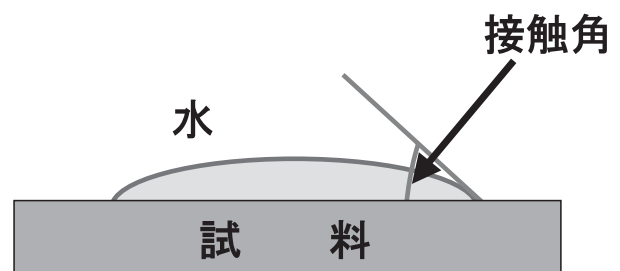


図 4 水の接触角

3. 結果と考察

3.1 屋外暴露試験の結果と考察

明度および光沢度の暴露による変化を図5～10に示す。それぞれの初期値は表2である。A地点での明度はどの試料でも日数の経過と共に272日目まではほぼ単調に低下している。B地点でも暴露初期の一部の試料を除いて同様である。明度低下が大きいほど視覚的にも新品に対して汚れが進んでいた。一方光沢度は初期にはほぼ一様に低下を見せるがその後、試料ごとにまちまちの挙動をしている。光沢度の低下と視覚的汚れの関連は見いだせなかった。これらのことから汚れの評価指標としては明度低下が適当と結論した。

図6で、暴露369日目(2月)のデータが、3試料において顕著な明度の上昇が見られる。これは表面の汚れが落ちている状態に対応する。この理由は、直前(272日目)のデータが11月で最後のデータの取得までの期間が降雪期となり積雪で表面がこすられたためと考えられる。図5, 7, 8においても最後に明度がやや上昇している試料が幾つかある。そこで今回は雪の因子を取り除くため、以後の考察では272日目までのデータを用いることにした。図7で初期に明度が単調に低下していない試料があるが、理由ははっきりしない。図11, 12に暴露272日目のA地点とB地点のタイルについての表面の写真を示す。

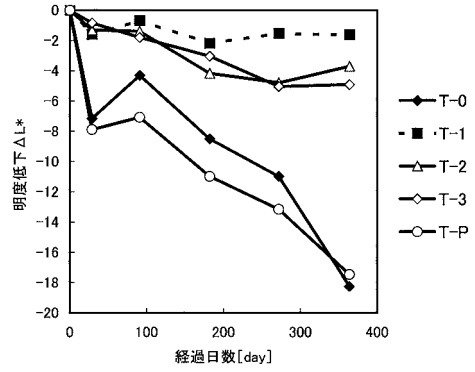


図7 B地点の明度変化(タイル)

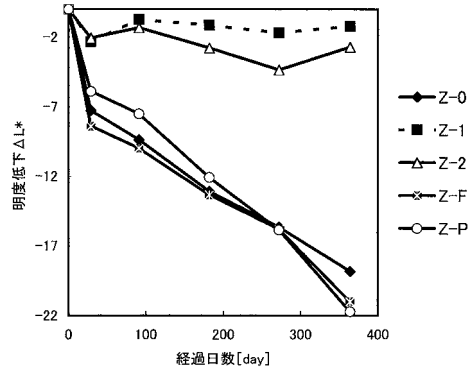


図8 B地点の明度変化(トタン)

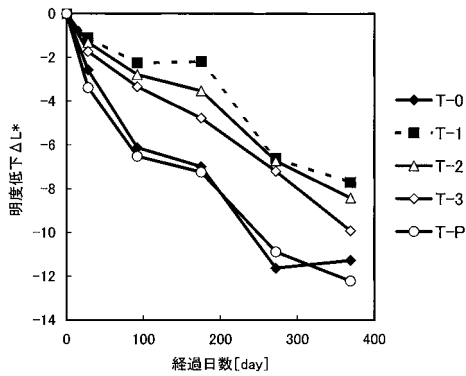


図5 A地点の明度変化(タイル)

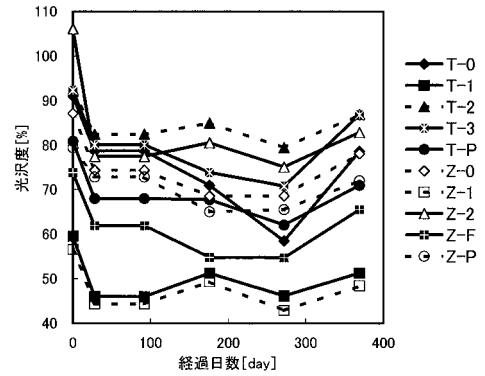


図9 A地点の光沢度変化

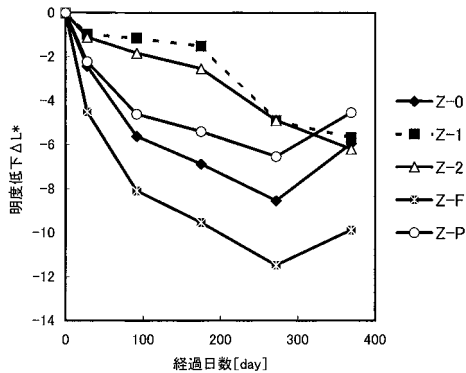


図6 A地点の明度変化(トタン)

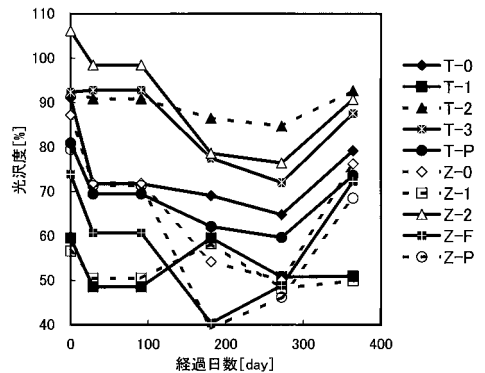


図10 B地点の光沢度変化