

新材料・新素材シリーズ

機能性コーティングの最新動向

Latest Trends of Functional Coatings

監修：松川公洋

Supervisor : Kimihiro Matsukawa

HIGH TECHNOLOGY

INFORMATION

シーエムシー出版

第17章 光触媒コーティング剤の開発とその特性

室伏康行*

1 はじめに

光触媒は50年以上前に本多藤嶋効果が発見¹⁾されたことで、太陽光を利用して水を分解し水素と酸素を製造できる技術として注目を浴びることになった。その後、研究が進むにつれ水分解だけでなく光触媒表面の活性物質を利用した様々な製品が日本を中心に開発されるようになった。屋外での使用では建物外壁のセルフクリーニングや水浄化、屋内用途では消臭や抗菌・抗ウイルス、さらには花粉分解まで広がっている。一つの材料でこれほど多くの効果が得られることは光触媒の大きな特長となっている。セルフクリーニングは光触媒の「超親水性」効果を利用した技術で、なるべく汚れが付かないように平滑な塗膜構造が求められる。一方、抗菌や消臭といった機能は光触媒の「酸化分解力」を利用したものであり、セルフクリーニングとは異なる構造が求められる。本稿では光触媒の「酸化分解力」を利用した抗菌・消臭などの機能を持つコーティング液について解説する。

2 光触媒の基本特性

光触媒は光半導体という性質の物質であり、光（主に紫外線）が当たることで電子が励起され触媒表面に活性物質が生成される。この活性物質により有機物を酸化分解する強力な酸化触媒として働き、消臭や抗菌、抗ウイルスといった機能が得られている。それがどのような特徴を持っているのか従来の消臭剤と比較してみる。

触媒は化学反応前後で変化しないものであるため、光触媒は機械的な剥離などがなければ効果を発揮しても消費されることはない。基材に固定することができれば、反応に必要な光さえ当たれば長期間効果を発揮することができる。効果の持続性を従来の消臭剤と比較した実験結果を図1に示す。市販の消臭カーテン（吸着剤）と光触媒を加工したカーテンでホルムアルデヒドの消臭試験を繰り返し、消臭量を比較したものである。それぞれの試料をガスバッグに置き、5 ppmのホルムアルデヒドを入れ紫外線を照射して23時間後のホルムアルデヒド濃度を測定し、ガスの入替えを行う試験を繰り返した。1回目の測定では市販の消臭カーテンと光触媒加工カーテンともに5 ppm消臭できているが、2回目では消臭カーテンは1 ppmしか消臭できず、4回目以降はほとんど消臭できなくなっているが、光触媒加工カーテンはずっと5 ppm消臭できてい

* Yasuyuki Murofushi (株)カタライズ 技術開発部 取締役 部長

機能性コーティングの最新動向

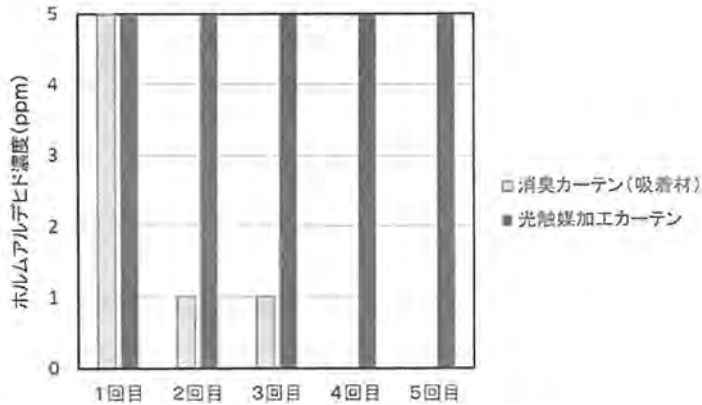


図1 繰り返し消臭試験

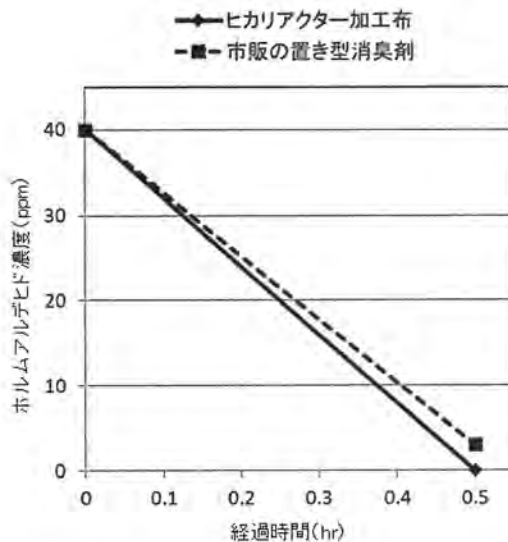


図2 光触媒と市販消臭剤との比較 (ホルムアルデヒド)

る。消臭カーテンも消臭剤の使用量を増やせば消臭量を増やすことはできるが、最終的には消臭剤が消費（吸着量の飽和）され消臭できない状態になってしまう。

さらに消臭できるニオイ成分にも違いがある。ニオイの種類と消臭性能について市販の家庭用置き型消臭剤と光触媒加工布で比較した。図2はガスバッグ内にそれぞれの試料を置き、40 ppmのホルムアルデヒドを入れてからブラックライトで1 mWの紫外線を照射し30分後のホルムアルデヒド濃度を測定したものである。どちらの試料でもホルムアルデヒドがほぼ完全に除去できている。図3はニオイの種類を変えた試験で、20 ppmのトルエンを入れて1時間後と

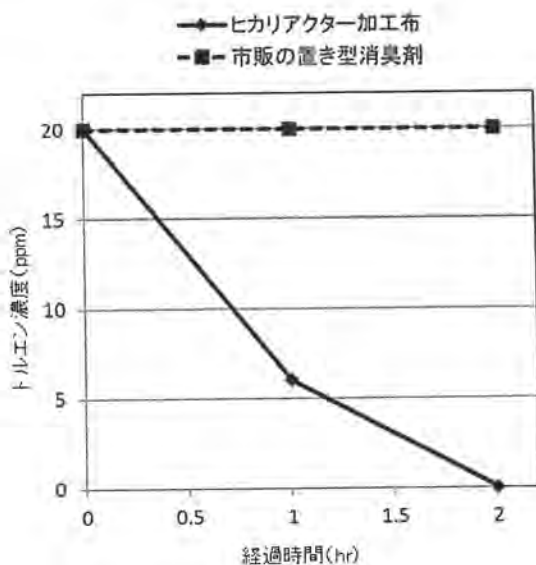


図3 光触媒と市販消臭剤との比較 (トルエン)

2時間後の濃度を測定したものである。光触媒加工布では2時間後にはほぼトルエンを除去できているが、従来の消臭剤ではほとんど除去できていない。従来の消臭剤はそれ自身に香り付けができることからわかるように、香料など除去しにくいニオイがある。光触媒は香料も消臭可能であり、幅広いニオイ物質に対応できる消臭剤である。

3 光触媒コーティング液の構成と開発動向

光触媒は酸化分解によって効果を発揮するため、有機素材にそのまま塗付すると素材を傷めてしまう。また触媒反応は光触媒粒子の表面で起きるので、触媒表面をなるべく露出させておく必要がある。光触媒の初期の製品では光触媒粒子を樹脂や化学繊維に混ぜ込むものがあった。このような状態では樹脂や繊維を傷める可能性や触媒表面の露出が少なく十分な効果が得られないといった問題があった。カタライズでは主に室内でスプレー加工する光触媒コーティング液を開発しており、塗付対象は有機物が多い。そこでカタライズでは無機系バインダー成分と組み合わせることで、光触媒が無機物を介して基材に固着することになり有機系素材に対しても直接光触媒が触れない構造になっている。またバインダーの種類や分量を最適化することで触媒表面ができるだけ露出するようにしている。現在カタライズ製品ではタイルなどの平らな面で4H程度の硬度の塗膜を形成する。また繊維製品のような表面積の大きい素材に塗付したときには光触媒が島状に担持されるので、柔軟性も維持したまま加工することが可能となっている。また加工対

象や使用条件などにより業務用の「ヒカリアクター (V, H, G, T シリーズ)」と一般向け光触媒スプレー「光ミストシリーズ」をラインアップしている。カタライズのコーティング液は内装材に後加工するため噴霧加工になっているが (浸漬加工用 T シリーズを除く)、他社の光触媒フィルムなどの製造ではロールコート法やディップコート法などが使われることもある²⁾。

光触媒の代表的な材料は二酸化チタンであるが、二酸化チタンそのものは紫外線で活性化される。しかし抗菌消臭など室内用途が増えてくると可視光活性が求められるようになった。初期の可視光応答型光触媒は半導体の考え方から窒素をドーピングしてバンドギャップ内にドーパントの準位を生成させることで吸収する光のエネルギーを下げていた。しかしこの方法では電子やホールの酸化還元力も下がってしまい、十分な触媒活性が得られないという欠点があった。現在では各種の金属元素を二酸化チタンに修飾することで可視光活性を得たり、酸化タングステンなどバンドギャップが二酸化チタンより狭い酸化物が使われたりするようになっている。今後は室内照明が LED 化してゆくため、可視光応答型でもより長波長での活性向上が必要になっている。蛍光灯の可視光では紫外線に近い 400 nm 前後の波長も含んでいるが、白色 LED では通常 450 nm 以上の波長になっている。図 4 にはカタライズの前モデルの可視光応答型光触媒コーティング液 (V3s) と最新型 (V4) について、蛍光灯の可視光 (380 nm 以下の UV カットフィルター設置) と白色 LED での活性を比較したものである。従来型は蛍光灯の可視光では活性化していたが、LED ではほとんど効果が得られていない。一方、最新型では LED でも活性が得られるようになっている。

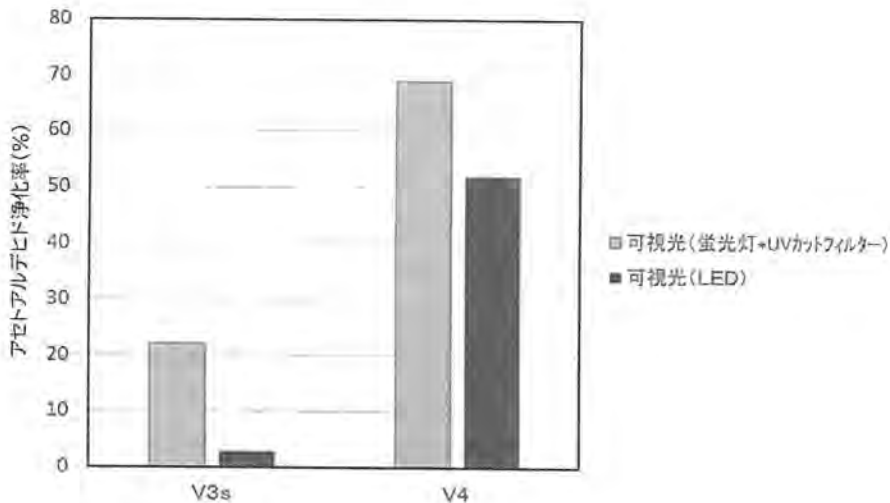


図 4 可視光応答型光触媒比較

4 光触媒の試験方法

光触媒材料及びそれを応用した製品に関し、品質・性能の一層の向上と標準化を目的として光触媒業界が中心となり光触媒工業会（Photocatalysis Industry Association of Japan）が設立された。現在、光触媒原料メーカーから応用製品のメーカーまで 110 社余りが正会員として所属している。そのほかに試験機関や大学の研究者などが賛助会員や特別会員として参加している。光触媒工業会では一定基準の品質・性能及び安全性を満たした製品について「PIAJ マーク」という認証制度がある（図 5 はマーク例）。JIS 試験方法を用い、一定以上の性能と安全性を持った製品に認められるマークであり、現在以下の機能のマークがある。

- ・セルフクリーニング（UV）
- ・抗菌（UV，可視光）
- ・抗ウイルス（UV，可視光）
- ・空気浄化（窒素酸化物，アセトアルデヒド，ホルムアルデヒド，トルエン）（UV）
（UV，可視光は試験時の光照射条件で規定されている）

その他の光触媒に関する JIS や ISO は表 1 の通りである。可視光での空気浄化や水質浄化といった試験方法もあり、今後消費者ニーズが高まれば JIS に基づいた試験方法で PIAJ マークが追加されることになる。

抗ウイルス試験（JIS R 1706（UV），JIS R 1756（可視光））ではウイルスとしてバクテリオファージ Q β を用いている。このウイルスは大腸菌に感染し人間には感染しないので比較的安全にウイルスを使った試験を実施できるなどのメリットがある。光触媒によるウイルス不活化効果は酸化分解の働きによるものなので、基本的には他のウイルスについても同様の効果が期待できる。実際、JIS R 1706 ではインフルエンザウイルスとバクテリオファージ Q β に対する光触媒

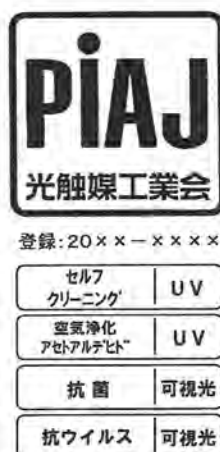


図 5 PIAJ マーク例

表1 光触媒性能評価試験法の JIS/ISO 制定状況

2021年2月

分類	試験方法	紫外線応答型		可視光応答型	
		JIS	ISO	JIS	ISO
セルフクリーニング	水接触角	R1703-1 (2020)	ISO 27448 (2009)	R1753 (2013)	ISO 19810 (2017)
	メチレンブルー分解	R1703-2 (2014)	ISO 10678 (2010)	-	-
	レザズリンインク分解	-	ISO 21066 (2018)	-	-
空気浄化 (流通法)	窒素酸化物	R1701-1 (2016)	ISO 22197-1 (2016)	R1751-1 (2013)	ISO 17168-1 (2018)
	アセトアルデヒド	R1701-2 (2016)	ISO 22197-2 (2019)	R1751-2 (2013)	ISO 17168-2 (2018)
	トルエン	R1701-3 (2016)	ISO 22197-3 (2019)	R1751-3 (2013)	ISO 17168-3 (2018)
	ホルムアルデヒド	R1701-4 (2016)	ISO 22197-4 (2013)	R1751-4 (2013)	ISO 17168-4 (2018)
	メチルメルカプタン	R1701-5 (2016)	ISO 22197-5 (2013)	R1751-5 (2013)	ISO 17168-5 (2018)
空気浄化 (チャンバ法)	ホルムアルデヒド	-	-	R1751-6 (2020)	ISO 18560-1 (2014)
水質	ジメチルスルホキシド	R1704 (2007)	ISO 10676 (2010)	-	-
酸化反応活性 (水中法)	溶存酵素 (フェノール分解)	R1708 (2016)	ISO 19722 (2017)	-	-
	全有機炭素量 (TOC)	R1711 (2019)	ISO 22601 (2019)	-	-
抗微生物	抗菌	R1702 (2020)	ISO 27447 (2019)	R1752 (2020)	ISO 17094 (2014)
	実環境抗菌 (セミドライ法)	-	-	-	ISO 22551 (2020)
	防カビ	R1705 (2016)	ISO 13125 (2013)	-	-
	防藻	原案作成中	ISO 19635 (2016)	-	-
	抗ウイルス	R1706 (2020)	ISO 18061 (2014)	R1756 (2020)	ISO 18071 (2016)
完全分解	アセトアルデヒド分解	-	-	R1757 (2020)	ISO 19652 (2018)
光源	標準光源	R1709 (2014)	ISO 10677 (2011)	R1750 (2012)	ISO 14605 (2013)
	LED 光源	-	原案作成中	-	DIS 24448

効果を比較して検証³⁾している。さらに NEDO 「循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト」(2007年～2012年) や JIS R 1706 制定委員会と光触媒工業会標準化委員会抗ウイルス部会によって、エンベロープを持たないネコカリシウイルス(ノロウイルスの試験用代替種) やヒトヘルペスウイルスなどの相関に関するデータも蓄積⁴⁾されている。これらの試験結果からバクテリオファージ Q β に効果があれば他のウイルスにも効果があることが示されている。

5 環境浄化性能

本項ではカタライズの光触媒コーティング液「ヒカリアクター」で行った試験結果を示す。図6は JIS R 1706 によるヒカリアクターRS-G3の抗ウイルス試験結果(UV強度; 0.1 mW)である。4時間後にはウイルス感染価は検出限界以下になっている。ヒカリアクターRS-V4とヒカリアクターRS-A5(スーパー光ミスト中身液)でも同様の結果が得られており、それぞれPIAJマークを取得している。さらにRS-V4について新型コロナウイルス(SARS-CoV-2)を使い JIS R 1706 に準拠した方法(UV強度; 0.1 mW)で抗ウイルス試験を実施した。結果を

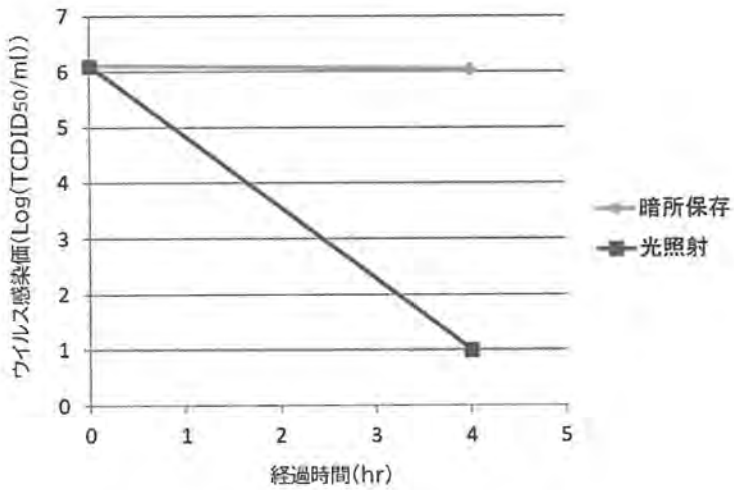


図6 RS-G3によるウイルス不活化試験

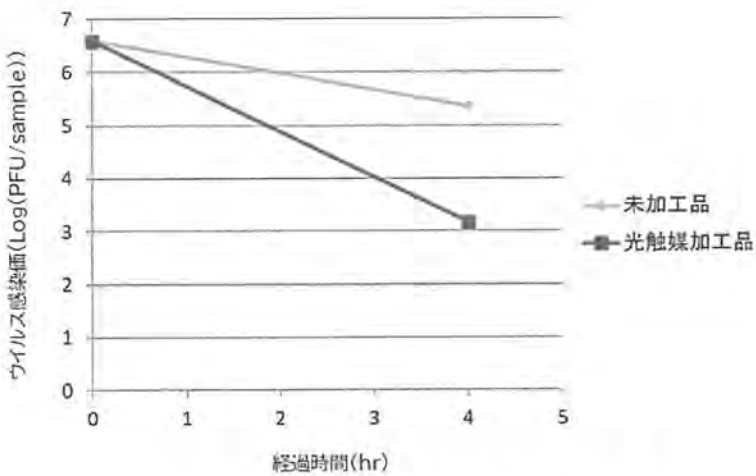


図7 RS-V4による新型コロナウイルス不活化試験

図7に示す。ウイルス感染価は未加工品に較べ2以上低下しており、新型コロナウイルスでも不活化効果が得られている。

RS-V4では可視光でのJIS試験も実施している。図8は可視光での抗菌試験(JIS R 1752)による黄色ブドウ球菌の結果である。PIAJマーク取得のために可視光照射度は500ルクスとなっており、一般家庭のテーブル上面くらいの照度で抗菌活性が得られている。図9は可視光での

機能性コーティングの最新動向

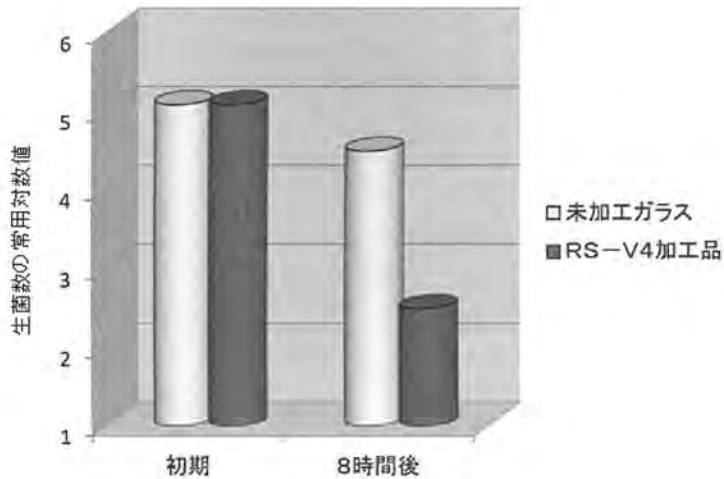


図8 RS-V4による可視光抗菌試験 (黄色ブドウ球菌)

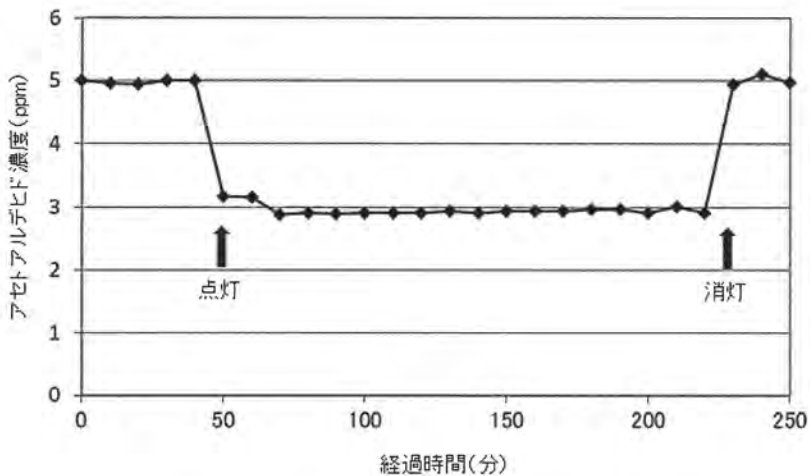


図9 可視光条件での空気浄化性能 (アセトアルデヒド)

アセトアルデヒドの空気浄化試験 (JIS R 1751-2) 結果である。6,000ルクスの可視光を照射しながら5 ppmのアセトアルデヒドを流通させたときの濃度変化を測定したものである。RS-V4は可視光でも抗菌消臭効果が得られている。

さらにJISにはなっていないが、花粉のアレルゲンに対する効果も検討している。ヒカリアクターRS-H3を塗付したすりガラス(5×5 cm)にスギ花粉試薬を滴下し、乾燥防止のために透明フィルムを被せた後、0.25 mWの紫外線を照射した。8時間照射後、試料から花粉を洗い

表 2 スギ花粉不活化性能

試 料	アレルギータンパク濃度 (ng/sample)	
	初 期	UV 照射 4 時間後
未加工ガラス	262.8	74.3
ヒカリアクター加工ガラス	-	1.56 未満*

* 検出限界以下

出し花粉中のスギアレルギータンパク (Cry j1) の量を測定した。アレルギータンパク量の測定は ELISA 法を使用した。この方法はアレルギーの抗原抗体反応を利用しており、アレルギーとして働くタンパクの量を測定している。花粉を完全に酸化分解しなくても、アレルギーとして働かなくなる (不活化) 効果を調べることができる。試験結果を表 2 に示す。8 時間後未加工ガラスでは花粉のアレルギータンパクが 74.3 ng/sample 残っているが、光触媒加工ガラスでは検出限界以下になっており、花粉を 99.4% 以上不活化していることがわかる。実験で使用したスギ花粉の量については、スギ花粉が飛散している時期の大気中のアレルギータンパクの濃度は 0.06 ng/立方 m という報告⁹⁾があり、その濃度と比較すると実際の場合でも充分効果が得られる結果になっていると考えている。衣類やカーテンなどに加工することで室内に持ち込まれる花粉を不活化できる可能性がある。

6 おわりに

光触媒コーティング液を内装材に使用することで、抗菌消臭だけでなく抗ウイルスや花粉不活化といった効果も得られ、一つのコーティングで多くの効果が得られることを示した。ただし光触媒効果は光触媒表面で働くものであり、人が触れる場所の除菌やウイルス不活化といったことには適しているが、室内空間の消臭や浮遊菌の浄化といったことに対しては空気の対流によって浄化が進むことになる。光さえあれば継続的に効果が得られるという特長はあるが、短時間で空間全体を浄化するという目的の場合には必ずしも十分な効果が得られないことがある。実際には得たい効果と環境条件によって、空気を循環させるサーキュレーターを使うことや空気清浄機との組み合わせの検討、また光が当たりにくい部分には他の薬剤を塗付するといったことも検討しながら使用することが必要である。光触媒は将来新たにウイルス感染が発生したときにも感染対策の一つとして今から備えることができるものであり、そのためにも適切な使い方が求められる。

文 献

- 1) 藤嶋昭, 本多健一, 菊池真一, 工業化学雑誌, 72, 108 (1969)
- 2) 藤嶋昭ほか, 「光触媒実験法」, 北野書店 (2021)
- 3) JIS R 1706 附属書 A
- 4) <https://www.piaj.gr.jp/pdf/抗ウイルス説明資料.pdf> (参照日 2021年7月15日)
- 5) 大気環境学会, 42 (6), 362 (2007)