

酸化チタン光触媒をコーティングした膜材料 A 種の 窒素酸化物 (NOx) 除去特性について

阿部 和広*¹
豊田 宏*²

梗 概

酸化チタン光触媒をコーティングした膜材料の優れた防汚性は十分に認知されるようになった。膜材料 A 種に酸化チタン光触媒をコーティングした PTFE 酸化チタン膜材料は、高い酸化分解力を有しているため、窒素酸化物 (NOx) の除去特性について評価した。本報告では、PTFE 酸化チタン膜材料の光触媒特性と NOx 除去特性について述べる。

1. はじめに

酸化チタン光触媒¹⁾は、紫外線照射下で光酸化分解²⁾と親水性³⁾を発現し、これらの機能を応用したセルフクリーニング、大気・空気浄化、防曇、抗菌等の光触媒機能を有した製品が開発されている。

酸化チタン光触媒をコーティングした膜材料は、セルフクリーニング機能を有する。この中には、塩化ビニル樹脂 (PVC) 膜材料に酸化チタン光触媒をコーティングした膜材料 (PVC 酸化チタン膜材料) と、四フッ化エチレン樹脂 (PTFE) 膜材料 (膜材料 A 種) に、酸化チタン光触媒がコーティングされた膜材料 (PTFE 酸化チタン膜材料) がある。これらは、規模、用途及び耐久性等の観点からさまざまな膜構造建築物に使用され、その防汚性⁴⁾と膜材料の淡色系色彩を採用することで、明るく、日射の反射率を高めることができ、内部温度の上昇を抑制することができる。このような酸化チタン膜材料を使用した膜構造建築物の快適な内部空間⁵⁾は十分に認知されるに至った。

また、光触媒は、屋外空間における大気浄化^{6),7)}、屋内空間における可視光応答型光触媒⁸⁾を利用し、シックハウス問題や VOC 等の室内環境改善する技術として注

目されている。

PTFE 酸化チタン膜材料は、メチレンブルーによる分解活性指数 R⁹⁾ が PVC 酸化チタン膜材料に比べて高い酸化分解力を有する¹⁰⁾。

そこで、PTFE 酸化チタン膜材料の高い酸化分解性能に着目し、空気中の環境汚染物質である窒素酸化物等の分解性能を、JIS R 1701-1:2004¹⁾『ファインセラミックス-光触媒材料の空気浄化性能試験方法-第 1 部:窒素酸化物の除去性能』を基にし、流量の影響について評価した。

この JIS 規格は、密閉空間内における流通式の試験方法であり、光触媒材料の窒素酸化物 (NOx) の除去性能を知る上では、有効な評価方法である。そのため、得られた除去性能からその効果を表現する方法として、ポプラの樹木本数、あるいは自動車から排出される台数に換算されることが知られている¹¹⁾。

そこで、我々は PTFE 酸化チタン膜材料の除去特性としてポプラの吸収量に換算した結果について述べる。

*1 阿部 和広、太陽工業株式会社 空間技術研究所 材料開発グループ

*2 豊田 宏、太陽工業株式会社 空間技術研究所 材料開発グループ、博士 (工学)

2. PTFE 酸化チタン膜材料の光触媒特性と防汚メカニズム

2.1 試料

試料は、PTFE 膜材料(膜材料重量:1.0kg/m²、厚さ:0.6mm、織糸密度 タテ×ヨコ:26×21 本/25mm)を基材としたものと、基材に酸化チタン含有フッ素樹脂コーティング剤を塗布、乾燥、焼成した後の酸化チタン含有光触媒層が0.01kg/m²である PTFE 酸化チタン膜材料を用いた。PTFE 酸化チタン膜材料の構造を図1に示す。

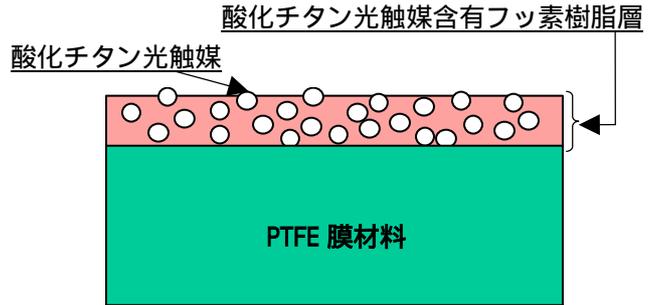


図1 PTFE 酸化チタン膜材料の構成

2.2 屋外暴露試験による目視評価

屋外暴露試験は、太陽工業(株)(大阪府枚方市)で南向きに設置してある暴露架台に試験体を取り付け、24ヶ月間実施した。

図2に屋外暴露試験24ヶ月後のPTFE 酸化チタン膜材料とPTFE 膜材料の試験体の写真を示す。図から明らかのように、PTFE 膜材料では全体に汚れの付着が認められ、垂直部では、雨筋状の汚れが発生している。

一方、PTFE 酸化チタン膜材料では、汚れの付着は認められず、また、垂直部においても雨筋状の汚れは確認されない。



(a) PTFE 膜材料 (b) PTFE 酸化チタン膜材料

2.3 屋外暴露試験後の防汚評価

防汚評価は、2.2項で実施した屋外暴露試験体から、定期的にサンプルを採取し、色差を測定することにより行った。色差は、自記分光光度計(株)日立製作所製U-3410を使用し、測定波長範囲は380~780nm、標準光源はC、及び2度視野とし、表色系L*a*b*により求めた。

図3に色差測定結果を示す。PTFE酸化チタン膜材料の24ヶ月後の色差は1.1であり、“殆ど汚れが付着していない”と判断される¹²⁾。一方、PTFE膜材料の24ヶ月後の色差は6.9であり“僅かに汚れが付着している”と判断される。

また、色差はPTFE 酸化チタン膜材料は、24ヶ月の間、3以下で推移しているのに対し、PTFE 膜材料では12ヶ月後、10.7まで色差の増加が認められる。すなわち、PTFE 膜材料では、12ヶ月までは汚れが付着しやすいことを示している。これは、フッ素樹脂中に含まれる界面活性剤等がフッ素樹脂中に残存しているため、PTFE 本来の自浄作用を発現するまでには、ある一定期間を要するものと思われる。

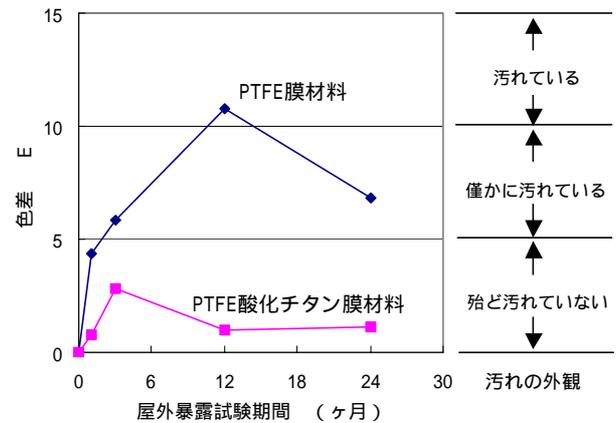


図3 色差測定結果

2.4 水接触角

水接触角測定には、協和界面科学株式会社製 CA-X 型を用い、水滴の大きさは 1.8 μl とした。試料は、PTFE 酸化チタン膜材料をキセノンウェザーメーター（スガ試験機製、放射強度 180W/m² (300 ~ 400nm)）で所定時間紫外線照射処理したのちに直ぐに測定を行った。

図 4 に PTFE 酸化チタン膜材料の水接触角測定結果を示す。紫外線を照射する前の水接触角は約 120° であるのに対し、紫外線照射 400 時間後の水接触角は 112.5° であった。PTFE 酸化チタン膜材料は、通常の酸化チタン膜材料のような親水化は認められず、本来のフッ素樹脂の撥水性を維持していることがわかった。

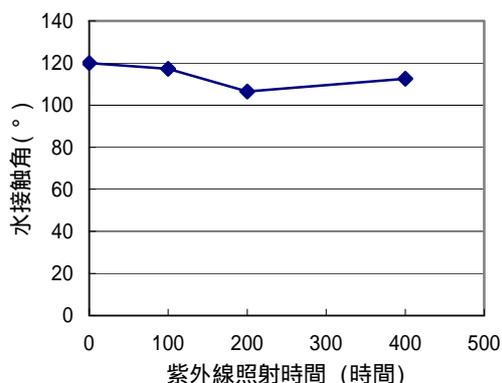


図 4 PTFE 酸化チタン膜材料の紫外線照射後の水接触角

2.5 湿式メチレンブルー分解性能

分解性能は、光触媒製品フォーラムにおける光触媒製品の湿式分解性能試験方法⁹⁾に準じ 4 点法により分解活性指数 R を求めた。また、JIS規格案では 9 点法が検討されており、9 点法による分解活性指数 R も同時に求めた。

図 5 に PTFE 酸化チタン膜材料のメチレンブルー水溶液の濃度変化を示す。この試験における吸光度を濃度に関する際の換算係数 K は 11.8 であった。試験開始 20 分後の濃度は、試験前に比較し濃度が高くなっている。これは、試験開始前に予め濃度の高いメチレンブルー水溶液で試験片を十分に予備吸着させるためであり、吸着した色素が濃度の小さい試験液に解離するためである。試験開始 20 分以後は、紫外線照射の時間の増加とともに、試験液の濃度は低下し、試験終了時の 180 分後の濃度は約半分まで低下している。

分解活性指数 R は濃度変化の近似曲線より得られる(表 1)。4 点法の場合の分解活性指数 R は、20 分以降で最も傾きが最大となる 4 点を採用した近似直線の傾きの絶対値 $\times 1000$ より 32.2 となった。9 点法における分解活性指数 R は 20 分以降の 9 点全てを採用した近似直線の傾きの絶対値 $\times 1000$ より 28.6 となった。

いずれにしても、PTFE 酸化チタン膜材料の分解活性は、4 点法により求めた PVC 酸化チタン光触媒膜材料の分解指数 R の 15 ~ 20¹⁰⁾ に対して、高い光酸化分解活性を有していることが示された。

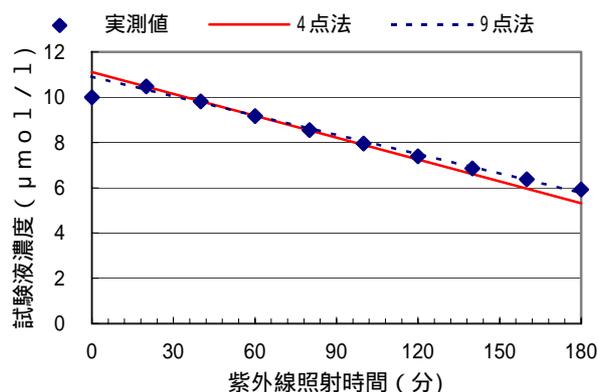


図 5 PTFE 酸化チタン膜材料の湿式分解性能におけるメチレンブルー水溶液の濃度変化

2.6 PTFE 酸化チタン膜材料の防汚メカニズム

今までの結果から PTFE 酸化チタン膜材料の防汚メカニズムは、酸化チタン光触媒の光酸化分解機能が主である。実際、PTFE 酸化チタン膜材料は撥水性を有しており、雨上がりの屋外暴露試験体の垂直部では、PTFE 膜材料と同様に雨筋状の汚れが発生する。しかしながら PTFE 酸化チタン膜材料では、発生した雨筋状の汚れは数日で見えなくなることを確認している。

表 1 近似曲線の式

	傾き	切片
4 点法	0.0322	11.1106
9 点法	0.0286	10.9137

3. NOx 除去性能

PTFE 酸化チタン膜材料が高い酸化分解力を有することから、NOx の除去性能を評価した。

3.1 試料

試料は、2.1 項に示した PTFE 酸化チタン膜材料を用いた。

3.2 試験方法

NOx の除去性能評価は、JIS R 1701-1:2004「光触媒材料の空気浄化性能試験方法」に準拠した。試験条件は表 2 の通りであり、JIS 規格の流量を 1.0L/min に変えた場合についても評価した。

3.3 試験結果

図 6 に試験条件()及び()のNOxの濃度変化を示す。いずれもNOガスの供給を開始してから 30 分間、光触媒作用によらない試験片の吸着作用によるNOx吸着量を示すが、NOガスの濃度低下が殆ど認められないことから、試験片の吸着作用は殆どないことがわかる。その後、試験開始 30 分後に紫外線照射を開始するとともにNOガス濃度は低下し、一方ではNOガスの分解による中間生成物としてのNO₂ガスの発生が確認されるようになる。この操作を300分間継続し、NO除去量とNO₂生成量が求められる。

表 3 に PTFE 酸化チタン膜材料の NOx の除去性能試験結果を示す。

NOx除去量は(1)式で求められ、0.65 μmol/(50cm²・5hr)すなわち 26 μmol/(m²・h)であることがわかった。

$$\text{NOx 除去量}(\mu\text{mol}) = \text{NOx 吸着量} + \text{NO 除去量} - (\text{NO}_2\text{生成量} + \text{NOx脱着量}) \quad (1)$$

一方、試験条件()の場合のNOx除去量は同様に 0.24 μmol/(50cm²・5hr)すなわち 9.6 μmol/(m²・h)と試験条件()に比較し小さくなることがわかった。

図 7 に PTFE 酸化チタン膜材料の NO 流量と NOx 除去量の関係を示す。図から明らかなように、流量と NOx の除去量はほぼ比例関係を示しているのがわかる。

村田らは、NO供給量とNOx除去量の関係について研究しており、NO供給量が少ない場合では比例的にNOx除去量が増加し、ある一定のNO供給量を超えるとNOxの除去量は、徐々に飽和点に達し、比例的な増加を示さないことが報告されている¹³⁾。

このことから、今回測定した PTFE 酸化チタン膜材料の NOx 除去量は、文献 13 の NO 供給量が小さい部分の結果と一致すると判断できる。

したがって、供給する NO ガスの流量を大きくした場合に PTFE 酸化チタン膜材料のNOx除去量が増加する可能性が示唆される。

4. ポプラの NOx 除去量の試算

前項で得られたJIS条件下におけるPTFE酸化チタン膜材料のNOx除去量を落葉樹であるポプラのNO₂吸収量に試算し、大気浄化の効果を検討した。

4.1 ポプラのNO₂吸収量¹⁴⁾の検討

ポプラのNO₂の吸収量は、以下の(2)式で与えられる。

$$U_{\text{NO}_2} = 9.5 \times C_{\text{NO}_2} \times U_{\text{CO}_2} \times K \quad (2)$$

U_{NO_2} : NO₂の吸収速度

U_{CO_2} : CO₂の吸収速度(年間総光合成量)

C_{NO_2} : 大気中のNO₂濃度(μg/cm³)

K : 気候による光合成能地方較差の補正係数
(近畿地方:K=1.0、関東地方:K=0.9、九州地方:K=1.1)

大気浄化の効果は、近畿地方における大気中のNO₂濃度を 0.028ppm(25)と仮定し、ポプラの樹木本数を試算して評価を試みる。

C_{NO_2} は、大気中のNO₂濃度であるから理想気体の状態方程式より 5.3 μg/cm³と換算される。

U_{CO_2} は、樹木の年間総光合成量であることから、ポプラの樹高に依存し、ここでは樹高 5mのポプラとした場合では 250kg/年と与えられる。

K は、気候による光合成能地方較差の補正係数であり、近畿地方の補正係数 K は 1.0 である。

したがって、近畿地方におけるポプラ 1 本当りのNO₂吸収量は、126g/年、すなわち 0.345g/日と試算された。

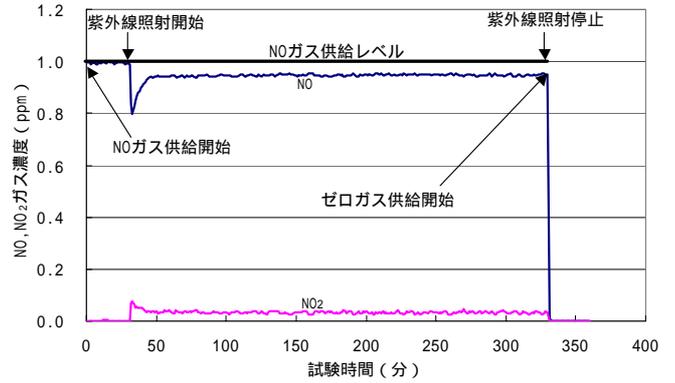
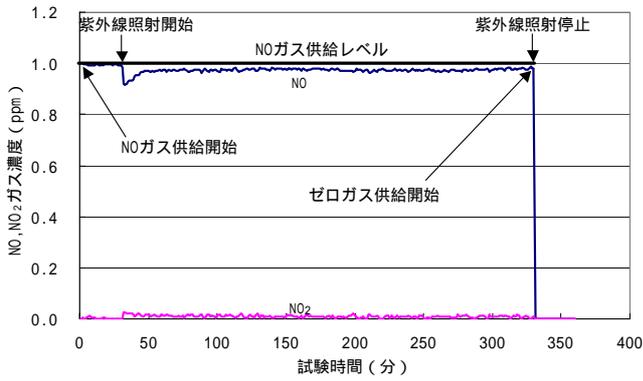
4.2 PTFE 酸化チタン膜材料の NOx 除去効果とポプラ吸収量の関係

駅前等は、バスやタクシー等から排出されたNOxが滞留しやすい環境にある。ここでは、NOxが滞留しやすい駅前等のバスシェルターに仮にPTFE酸化チタン膜材料を用いたテント(500m²)を設置した場合のNOx除去量をポプラによるNO₂の除去本数に換算することを試みる。

PTFE 酸化チタン膜材料の試験条件()における NOx 除去量は 26 μmol/(m²・h)であったことから、テントの大きさ 500 m²、1 日当りの光触媒の分解作用が行われる時間を午前 8 時から午後 6 時までの 10 時間とすると、PTFE酸化チタン膜材料を用いたテントのNO₂除去量は、5.98g/(500 m²・日)と試算される。

表2 試験条件

項目	試験条件	
	() JIS R 1701-1 流量 3.0L/min	() 流量 1.0L/min
試験片の大きさ (mm)	50 × 100	
供給 NO ガス濃度 (vol ppm)	1.0	
供給 NO ガス流量 (L/min)	3.0	1.0
紫外線照射強度 (W/m ²)	10	
紫外線照射時間 (min)	300	
水蒸気濃度 (vol %)	1.56	
温度 ()	25	



() JIS R 1701-1, 供給 NO ガス流量 3.0 L/min

() 供給 NO ガス流量 1.0 L/min

図6 NO_x の濃度変化

表3 試験結果

項目	試験条件	
	() JIS R 1701-1 流量 3.0L/min	() 流量 1.0L/min
NO _x 吸着量 (μ mol)	0.01	0.00
NO 除去量 (μ mol)	1.00	0.70
NO ₂ 生成量 (μ mol)	0.36	0.46
NO _x 脱着量 (μ mol)	0.00	0.00
NO _x 除去量 (μ mol)	0.65	0.24

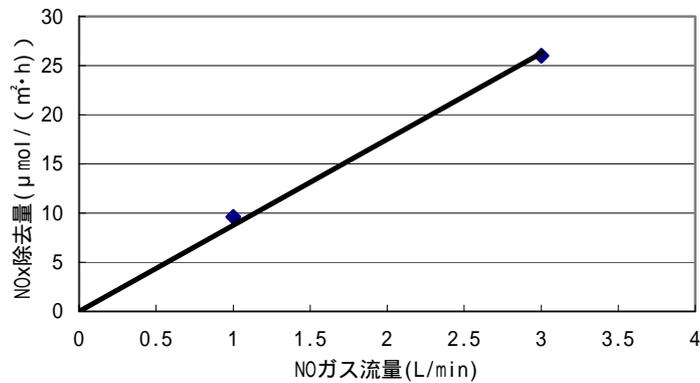


図7 NO ガス流量と NO_x 除去量の関係

一方、ポプラ 1 日当りのNO₂の吸収量は 0.345g/(本・日)と試算されたことから、500 m²のPTFE酸化チタン膜材料を用いたテントのNO_x除去効果はポプラ 17.3 本分のNO₂吸収量に相当することがわかった。

5. まとめ

本研究では、PTFE 酸化チタン膜材料における光触媒特性と NO_x 除去特性について評価し、以下の所見が得られた。

- PTFE 酸化チタン膜材料は、フッ素樹脂本来の撥水性を維持し、その防汚性は酸化チタン光触媒の高い光酸化分解力が作用し発現していることがわかった。
- PTFE 酸化チタン膜材料は、NO_x除去性能を有していることが確認された。その性能は、流量に依存し、JIS 規格よりさらに流量を増加させることで高くなる可能性があることを示した。
- PTFE酸化チタン膜材料のNO_x除去性能をポプラのNO₂吸収量から試算した。さらにPTFE酸化チタン膜材料を用いたテント(500 m²)のNO_x除去効果について、ポプラのNO₂吸収量に試算検討した結果、ポプラ 17.3 本分に相当することを示した。

参考文献

- 1) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也: 光クリーン革命, シーエムシー (1997)
- 2) A.Fujishima, K.Hashimoto, T.Watanabe: TiO₂ PHOTOCATALYSIS Fundamentals and Applications, bkc Inc (2003)
- 3) 渡部俊也: 酸化チタンの光励起反応による超親水性・超はっ水技術, 工業材料 6 月号, 日刊工業新聞社, p.56 (1999)
- 4) 豊田宏, 鳥居壮: 酸化チタン光触媒を用いた膜材料の防汚性及び耐久性評価, 膜構造研究論文集, 12, p.51 (1998)
- 5) 阿部和広, 豊田宏: 酸化チタン光触媒のテント膜材料への事例, 第 6 回シンポジウム光触媒反応の最近の展開, p.82 (1999)
- 6) 竹内浩士, 村澤貞夫, 指宿堯嗣: 光触媒の世界, 工業調査会 (1998)
- 7) 竹内浩士: 光触媒大気浄化材料の開発と応用, 会報光触媒 Vol.1, p.69(2000)
- 8) 藤嶋昭他: 特集可視光型光触媒と光触媒技術の新展開, 工業材料 7 月号, p.17 日刊工業新聞社 (2002)
- 9) <http://www.photocatalyst.gr.jp/>
- 10) 豊田宏, 中田貴之, 阿部和広, 膜構造建築物用酸化チタン膜材料の光触媒特性, 第 10 回シンポジウム光触媒反応の最近の展開, p.225 (2003)
- 11) 橋本和仁: 日経エコロジー 5 月号, 日経 B P 社, p.129 (2004)
- 12) 膜構造建築物の維持保全指針・同解説-膜体等鋼製部材編, (社) 日本膜構造協会, p.50 (1991)
- 13) 村田義彦, 飛内圭之: 光触媒を利用したセメント系材料の NO_x 除去性能測定方法に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, 第 550 号, p.1 (2001)
- 14) 大気浄化植樹マニュアル, 公害健康被害補償予防協会 (1995)

REMOVAL OF NO_x FOR PTFE-COATED FABRIC TREATED WITH TiO₂ PHOTOCATALYST

Kazuhiro Abe^{*1}, Hiroshi Toyoda^{*2}

SYNOPSIS

It was recognized that coated-fabrics treated with TiO₂ photocatalyst were superior to ordinary fabrics in dirt-repellency. In particular, PTFE-coated fabric treated with TiO₂ shows high decomposition activity by photo-redox reactions. In this research, we describe on the photocatalytic performance and removal of nitrogen oxides (NO_x) for PTFE-coated fabric treated with TiO₂.

*1 Research Engineer, Advanced R&D Department, Taiyo Kogyo Corporation

*2 Research Engineer, Advanced R&D Department, Taiyo Kogyo Corporation, Dr. Eng.