

## 進化し続ける光触媒膜材料の開発

学校法人 東京理科大学	藤嶋 昭 (技術発明者)
国立研究開発法人 科学技術振興機構	橋本 和仁 (技術発明者)
日本曹達株式会社 (当時)	斉藤 徳良 (材料開発)
日東電工株式会社 (当時)	大西 伸夫 (材料開発)
太陽工業株式会社	○塩澤 優樹 (BC 種膜材料開発)
太陽工業株式会社	○阿部 和広 (A 種膜材料開発)
平岡織染株式会社	○梅田 正隆 (BC 種膜材料製造)
中興化成工業株式会社	○山口 雄斗 (A 種膜材料製造)

〔○印は日本膜構造協会会員〕

### 1. 開発の経緯

膜構造建築物に使用される膜材料は、軽量で柔らかく滑らかな曲面を形成できるため、美観性において高く評価されている。また光を通し、明るく快適な空間を創る特徴があるため、駅・公園などの身近な構造物から、スタジアムや空港などの大型構造物まで、世界中で幅広く使用されている (図1)。

膜構造建築物は常に屋外に曝されるため、経時とともに表面に汚れが付着することで美観を損ない、光の透過性能が低下し、空間の明るさに影響するといった問題があった。この課題を解決するために、光触媒を膜材料表面にコーティングし、汚れを分解する優れた防汚性能を有する膜材料 (以下、光触媒膜材料という) を開発してきた。図2に光触媒膜材料の防汚効果を示す。



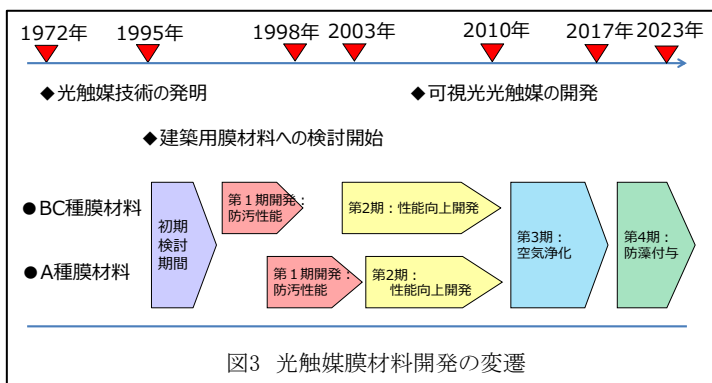
図1 空港屋根の事例



図2 防汚効果 (テント倉庫の例)

開発当初から防汚性能の効果を発揮していた一方で、太陽光が当たりにくい北面や樹木の多い環境においては光触媒の機能が弱まり、膜材料表面に付着した藻類やカビなどの微生物で美観を損ねてしまうことが確認された。光触媒に光が当たらなければ防汚効果が期待できないのは当然であるが、そういった現象を課題と捉え、本当の改良・開発が始まった。その歴史は長く、図3に光触媒膜材料の開発の変遷を示す。

光触媒技術は 1972 年に初めて発見され「本多・藤嶋効果」と呼ばれ、23 年後に当社では膜材料にその技術を付与すれば効果が期待することが確認され、1995 年から初期開発が始まった。急ピッチに開発が行われ 1998 年に塩ビ系膜材料を上市することができた。その 5 年後に A 種 (フッ素系) 膜材料へ展開するに至った。ここに防汚効果を付与する膜材料として「第 1 期開発」が完了した。しかしながら、使用環境においては防汚効果に強弱があり、さらなる効果



の向上をすべく 2003 年から、本格的に「第 2 期開発」が始まった。この開発は第 1 期開発と比べると、はるかに難しい技術課題があり、試行錯誤を約 7 年かけ徐々に改良を積み重ね、2010 年に BC 種（塩ビ系）膜材料の開発が完了した。その後、環境配慮が求められる時期に入り、光触媒に新たな技術として空気浄化機能を付与することを決め「第 3 期開発」が始まった。この開発で重要なのは従来の防汚性能は変えずに空気浄化性能（具体的には、窒素酸化物（NOx）除去性能）を付与することにあった。それまで経験した改良では両方の効果を発現することは不可能であり、抜本的に方針を変えることにした。具体的には膜材料の光触媒層の微視的形態を改良し防汚+空気浄化性能を付与するのに約 7 年費やし 2017 年ようやく完成した。

防汚性能にはもう 1 つの課題があり、藻類やカビなどによる微生物汚れの発生を抑制したいということである。そもそも光の影になる物理的な現象を許容する技術はないので、太陽の直射光だけではなく拡散光の弱い光でも性能を発揮できる「第 4 期開発」が 2017 年から平行して始まった。単純に防カビ剤などを光触媒に入れても、全体の光触媒性能が低下するというトレードオフの関係にあり、現在も尚、防汚+空気浄化の性能に防藻・防カビ性能を加えることを開発し続けている。

## 2. 光触媒膜材料の構成と性能

光触媒膜材料は一般で使用される膜材料の表面に光触媒層を付与した材料である。一般の膜材料は、基布とコーティング材から成り、強度や防火性能、耐久性などから、A 種膜材料、B 種膜材料、C 種膜材料に分類される。表 1 に膜材料の種類と主に使用されている基布およびコーティング材について示す。

A 種膜材料はガラス繊維織物にフッ素樹脂でコーティングされており、優れた耐久性を示す。主にドームやスタジアムなどの大型規模の膜構造建築物に使用されることが多い（図 4）。一方で B 種膜材料、C 種膜材料は塩化ビニル樹脂でコーティングされており、A 種膜材料よりも耐久性が劣るため、通路屋根や駅舎上屋などの中小規模の膜構造建築物に使用されることが多い（図 5）。

表 1 一般の膜材料の種類

	膜材料の種類		
	A 種膜材料	B 種膜材料	C 種膜材料
コーティング材	フッ素樹脂	塩化ビニル樹脂	
基布	ガラス繊維織物		ポリエステル繊維織物

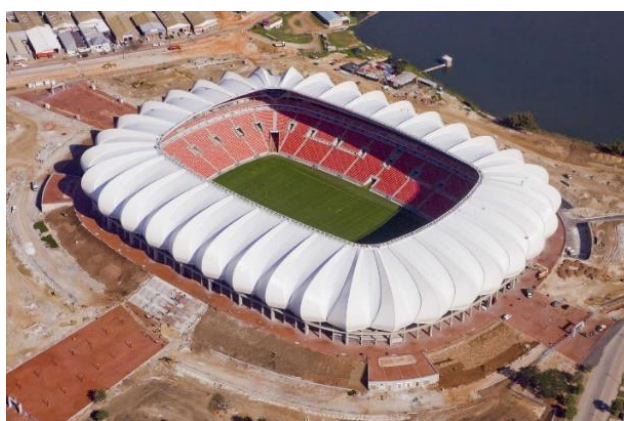


図 4 A 種膜材料の使用例（スタジアム）

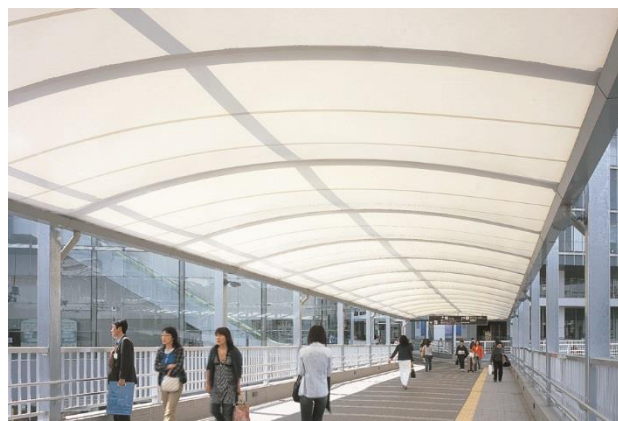


図 5 B 種膜材料の使用例（通路上屋）

光触媒膜材料はこれらの一般的な膜材料を基材とし、その表面に二酸化チタン光触媒をコーティングし加工される。A 種膜材料の基材に使用されるフッ素樹脂は光触媒の光酸化分解反応の影響を受けないため、フッ素樹脂中に二酸化チタン光触媒を含有させ、固定化することにより光触媒層を設けることが出来る (図 6 (a))。一方で、B 種膜材料および C 種膜材料は、光触媒の光酸化分解反応により基材に使用される塩化ビニル樹脂が分解されてしまうことが懸念された。それから保護する目的で接着保護層を設け、さらにその上に二酸化チタン光触媒層を設ける 2 層構造をとることにより実現できた (図 6 (b))。

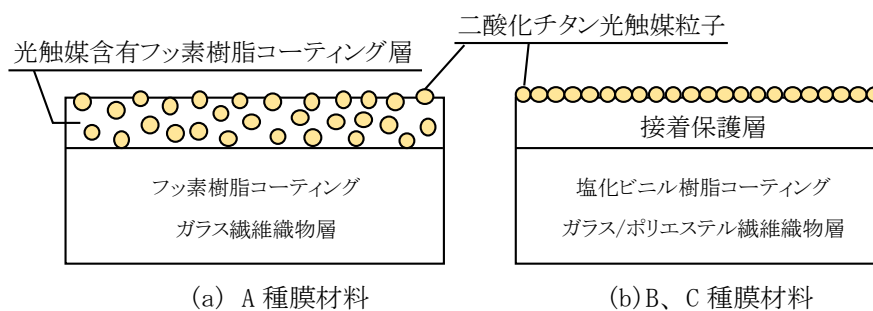


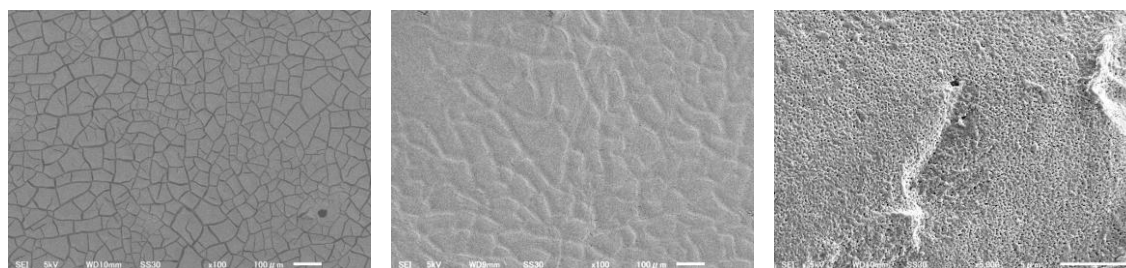
図 6 光触媒膜材料の構成

光触媒膜材料の防汚性能や空気浄化性能については、光触媒工業会 (PIAJ : <https://www.piaj.gr.jp/>) で、JIS 試験方法による性能評価において、一定の性能基準を満足した光触媒製品に対して性能規格を満足しているものとして、PIAJ 認証マークを与えている。ここで、PIAJ 認証マークの性能判定基準は、セルフクリーニング (防汚) 性能は、JIS R 1703-2 (ファインセラミックスー光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法ー第 2 部: 湿式分解性能) で測定され、分解活性指数が 5 nmol/L/min 以上 と定められている。また、空気浄化除去性能は、JIS R 1701-1 (ファインセラミックスー光触媒材料の空気浄化性能試験方法ー第 1 部: 窒素酸化物の除去性能) で測定され、窒素酸化物 (NOx) 除去量が 0.50 μmol 以上 (膜面積 1000 m<sup>2</sup> あたりポプラ 27 本分の除去に相当) と定められている。

### 3. A 種膜光触媒膜材料 (AP-450)

AP-450 における光触媒のセルフクリーニング性能の分解活性指数は、26.3 nmol/L/min で、性能基準値の 5 倍程度である。また、NOx 除去性能は、窒素酸化物除去量は 1.56 μmol で、性能基準値の 3 倍程度である。これらの光触媒性能については、PIAJ 認証マークを取得している (認証番号: 2017-0012)。

ここで、第 3 期開発時で工夫した技術について紹介する。まずは A 種膜光触媒膜材料の表面 SEM 画像を図 7 に示す。(a) は従来の A 種光触媒膜材料で多数のクラックが発生しており藻類やカビなどによる微生物が繁殖しやすい形態をしている。(b) は開発した A 種光触媒膜材料 (AP-450) で、(a) に比べほとんどクラックが認められない。開発した AP-450 の表面にはほとんどクラックのない表面形態と変化させたが、その光触媒性能は維持しつつ、さらには NOx 除去の機能が付与した。これら光触媒の NOx 除去性能が向上した理由は、図 7 (c) に示したように、微小な無数の空隙を形成させたことにより、光触媒の表面積が増えたことによるものである。



(a) 従来の A 種光触媒膜材料 (b) A 種酸化チタン膜材料 (AP450) (c) (b) の拡大画像 (5000 倍)

図 7 AP-450 の表面 SEM 画像



図8に屋外暴露試験の写真を示す。暴露場所は京都府京丹波町の木々が隣接する山奥に設置し、設置後約3年経過時点の写真である。左側の材料がAP-450、右側の材料は光触媒がコーティングされていないA種膜材料である。AP-450は白い外観を維持しており、セルフクリーニング機能および防藻性能、防カビ性能を発現していることがわかる。一方で光触媒コーティングされていないA種膜材料は、緑と茶色が混ざった色をしており、藻類やカビが繁殖していることがわかる。

AP-450はセルフクリーニング性能+NO<sub>x</sub>除去性能を有し、さらには防藻性能・防カビ性能が従来に比べ改良した。その結果、膜構造建築物が有する美観性を長く維持することが可能になり、大気汚染の原因となるNO<sub>x</sub>除去性能により、環境浄化に貢献している。



左側：AP-450、右側：一般的なA種膜材料

図8 AP-450の屋外暴露試験の写真

#### 4. B、C種膜光触媒膜材料

B種膜材料、C種膜材料の光触媒膜材料は、図6(b)に示したように、表面に光触媒粒子が担持されている。そのため、親水化の速度が速く、超親水性を示し、優れたセルフクリーニング機能を発揮することができるようになった(第2期開発完了)。

B種膜材料、C種膜材料の光触媒膜材料においても環境配慮が求められる時期に入り、光触媒に新たな機能として空気浄化性能を付与することを決め、2010年に開発を開始し、約7年の歳月をかけてセルフクリーニング+NO<sub>x</sub>除去性能を有する光触媒膜材料の開発に成功した(第3期開発完了)。

その開発された光触媒膜材料のセルフクリーニング性能である分解活性指数は  $24.3 \text{ nmol/L/min}$  で、性能基準値の5倍程度である。また、NO<sub>x</sub>除去性能で、窒素酸化物除去量は  $2.42 \text{ } \mu\text{mol}$  で、性能基準値の5倍程度と優れた光触媒性能を発揮している。

しかしながら、飛来する藻類やカビなどが多く、太陽光が少ない環境においては、光触媒の光酸化分解反応は十分に発現されず、膜材料の表面は親水性を示し表面が保湿された状態になるために、藻類やカビが繁殖してしまう課題がある。

この課題を解決するために、光触媒コーティング液の組成を見直し、防汚性能を維持しながら、防藻・防カビ性能を付与するための第4期開発が2017年に開始した。

図9に開発品の促進耐候性試験による水接触角の推移を示す。促進耐候性試験はスーパーキセノンウェザーメータ(SX2-75、放射照度  $180 \text{ W/m}^2$ )を用いた。グラフより、初期の水接触角は約  $90^\circ$  で撥水性を示すが、5時間後には  $30^\circ$  以下まで親水化し、20時間を越えた時点では約  $10^\circ$  の超親水性を示した。特に初期からの水接触角の変化が大きく、親水化速度が速いことがわかる。

次に、図10に屋外暴露試験の写真を示す。暴露場所は台湾の木々が隣接する山奥に設置し、設置後約1年半経過時点の写真である。サンプルは  $10^\circ$  の角度で南向きに設置した。左側2つの膜材料は従来の光触媒のない膜材料で、一番右側の膜材料は新規に開発している光触媒膜材料である。写真からわかるように開発品は白色のきれいな表面を維持しており、防藻性能、防カビ性能を発現していることがわかる。一方で従来

の光触媒のない膜材料は表面に緑と茶色が混ざった色をしており、藻類やカビが繁殖していることがわかる。現在も引き続き光触媒性能を進化させたB種膜材料、C種膜材料の光触媒膜材料を開発し続けている。

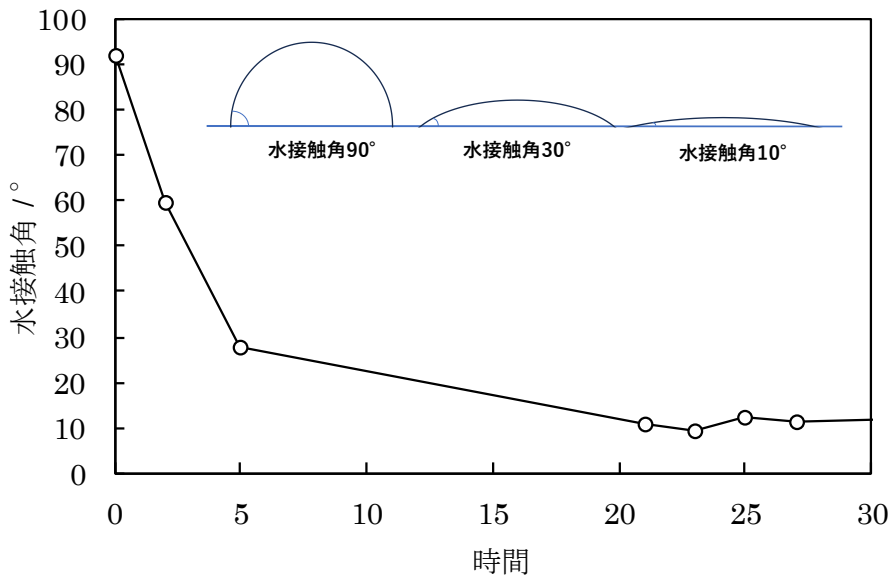


図9 開発品の促進耐候性試験による水接触角の推移



図10 開発品の屋外暴露試験の写真

## 5. おわりに

A種膜材料、B種膜材料、C種膜材料すべてにおいて、防藻性能、防カビ性能、さらにはNOx除去性能を有する光触媒膜材料の開発を目指している。開発完了したA種膜材料のAP-450は東南アジアの駅舎屋根に使用されることが決まっており、また国内においても通路上屋等での採用が広がっている。これからの膜構造建築物は、防藻性能、防カビ性能の向上により、今まで以上に美観性を長く維持することが可能になり、さらには大気汚染の原因となるNOx除去性能により環境に貢献することが期待される。