

# 光触媒防汚ガラスの超親水性

\*日本板硝子株式会社 硝子建材カンパニー, \*\* (同) 技術研究所

河原哲郎\*, 安崎利明\*\*

## Self-cleaning glass with photoinduced superhydrophilicity

Tetsuro Kawahara\*, Toshiaki Anzaki\*\*

\*Architectural Glass Company, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

\*\*Technical Research Laboratory, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

### 1. はじめに

ガラスの特徴は透明であることである。古くから光と視界を通しながら雨風を遮断するために用いられ、人や光景を映す鏡の基材として用いられてきた。また、視界を遮る結露を防止するために、ガラス表面の親水化処理に関する多くの研究が行われてきた。

その中で近年の大きな成果は、TiO<sub>2</sub>光触媒による光励起超親水性<sup>1)</sup>、つまり紫外線 (UV) が照射されることによって超親水性が発現すること、の発見であろう。この現象を防曇機能に利用する試みは各所で行われており、自動車のドアミラーの防曇フィルムなどに実用化されている。しかし防曇機能のニーズが高いのは、浴室や洗面所の鏡、冷蔵・冷凍ショーケースの扉、各種監視カメラのカバーガラスなど、UVの弱い場所での用途が多いため、未だ本格的な応用は進んでいない。

一方、光励起超親水性の発見で一気に実用化が進んだのが、防汚建材の分野である。TiO<sub>2</sub>は本多-藤嶋効果<sup>2)</sup>でよく知られる光触媒機能を持ち、UVが当たることによって有機物を分解する作用がある。さらに光励起超親水性機能を併せ持つことによって、防汚建材への応用の道が開かれた。特に窓ガラスは汚れが目立ちやすいことから、国内外メーカーによる防汚ガラスの発売、既存の窓ガラスへの現場処理による防汚コーティングの実用化がここ数年相次いでいる。本稿では、光励起超親水性を利用した防汚ガラスについて、そのメカニズム、実用例を紹介する。

### 2. 光励起超親水性

光励起超親水化のメカニズムは、有機物分解作用と同じく、UV照射によって光触媒中に生成した正孔によるものと考えられている。この現象はZnOでも報告されているが、ZnOではUV照射時に自己溶解するなど耐久性の問題があり、これまでのところ実用になっているのはアナターゼ型のTiO<sub>2</sub>に限られている。

Sakaiら<sup>3)</sup>は、TiO<sub>2</sub>薄膜に外部電圧を印加し

〒300-2635 茨城県つくば市東光台 5-4

TEL 029-847-8681

FAX 029-847-7748

E-mail: TetsuroKawahara@mail.nsg.co.jp

ToshiakiAnzaki@mail.nsg.co.jp

た実験で表面がアノード分極していないと親水化しないこと、正孔消費剤の存在下では親水化速度が小さくなることを見出し、UV照射によってTiO<sub>2</sub>中に生成した正孔が表面の酸素格子にトラップされ、結合欠陥ができ、そこへ水分子が解離吸着することによって超親水化するというモデルを提案した。UV照射によって表面水酸基密度が増加することは、Nosakaら<sup>4)</sup>、Uosakiら<sup>5)</sup>によっても確認されている。

またKatsumataら<sup>6)</sup>は、TiO<sub>2</sub>薄膜にUVを照射しながらAFM測定を行い、UV照射によって表面粗さ(Ra)が変化することを観測し、TiO<sub>2</sub>表面の構造が変化していることを確認した。

以上の報告より、光励起超親水化のメカニズムは、Sakaiらの提案したモデルによるものと考えるのが妥当であろう。

図1にTiO<sub>2</sub>をコートしたガラスにブラックライトで1 mW/cm<sup>2</sup>のUVを照射した時の水滴接触角の変化を示す。アナターゼ型TiO<sub>2</sub>を表層に持つガラスでは接触角は急速に減少し、30分で5度以下に下がっている。一方アモルファス型TiO<sub>2</sub>を表層に持つガラスでは接触角は下がっていない。この結果は、光励起超親水性を得るには結晶化したTiO<sub>2</sub>が必要であることを示している。

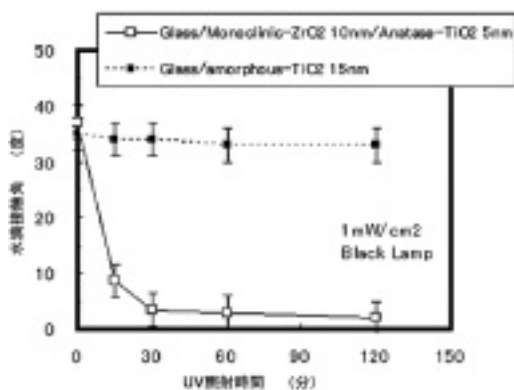


図1 UV照射による水滴接触角の変化

図2は、図1で親水化したのと同様な構成

のガラスを実際に住宅の窓に施工したもので、表面の水膜が乾く様子を示したものである。太陽光に含まれるUVによってガラス表面は親水化している。水膜端部には虹模様様の干渉縞が見られ、接触角が小さく、水膜が薄いことが確認できる。



図2 光触媒ガラス表面の水膜形成

### 3. セルフクリーン（防汚）機能

さて、防汚ガラスの機能はTiO<sub>2</sub>光触媒による有機物分解作用と光励起超親水性によってもたらされることを述べたが、個々の要因についてさらに説明する。

両者の内、主要な働きをするのは、光励起超親水性である。

図3にガラスの親水性と汚れ易さの関係を示す。表面の親水性を違えたフロートガラスに、標準汚れ物質<sup>7)</sup>を含んだ水を噴霧して常温で乾燥させた時、さらに純水を噴霧して汚れを洗い流した時の汚れ度合いを示す。グラフの縦軸は、サンプルの写真を画像処理して算出した汚染指数<sup>8)</sup>で、数値が大きいほど汚れが酷いことを表している。図から明らかなように、元のガラスの接触角が小さいほど、すなわち親水性であるほど、汚れ液噴霧後も汚れの度合いは小さく、また純水噴霧によって汚れが洗い流される効果も大きいことが分かる。

実環境での状況は次のように説明できる。ガラス表面に付いた水滴は、飛来する砂粒や埃などを取り込み、水滴が乾燥した後に汚れを凝集

させる。そのため、ガラス表面が乾くと、水滴の跡が斑点状に残り、ガラスの美観を損ねる原因となる。しかし、ガラスが親水性であるほど、ガラスにかかった雨は容易にガラス全体に濡れ拡がり、水膜が薄いために乾燥も素早く取り込む砂粒等は少なく、乾燥後の斑点状跡も残さない。さらに濡れ拡がった水膜はガラス表面に付着していた砂粒などを洗い流す。

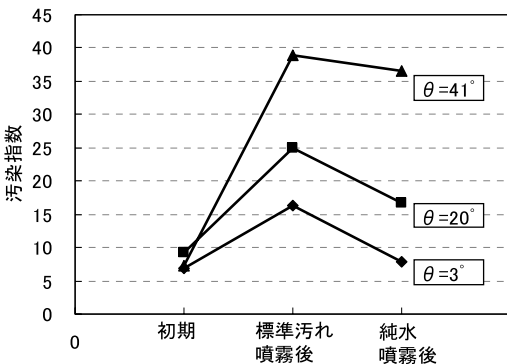
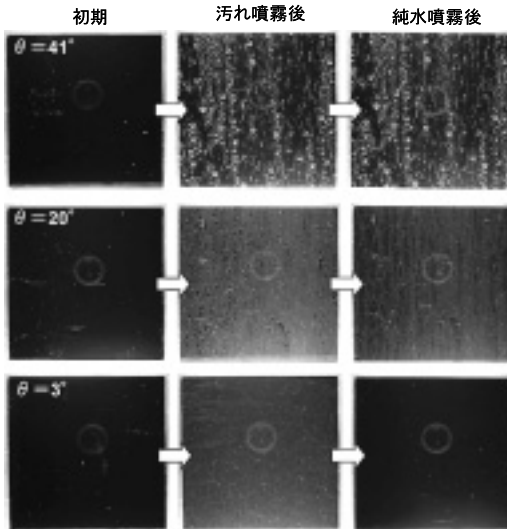


図3 ガラス表面の親水性と汚れ易さの関係 (θは水滴接触角)

しかし親水性だけではだめで、有機物分解性も必要である。

図4に、通常のプロートガラス、SiO<sub>2</sub>をコーティングして親水性としたガラス、光触媒ガラスについて、(UV照射2h・樹脂製コンテナ中で暗所保管22h)のサイクルを繰り返

した時の水滴接触角の変化を示す。SiO<sub>2</sub>コートガラスでは初期の接触角こそ小さいが、接触角はすぐに大きくなり、再び親水化することはなかった。これは、空気中の hidrocarbon が表面に吸着することによって、その親水性が失われたのである。一方光触媒ガラスでは、暗所保管時に接触角は大きくなるものの、翌日UV照射を行うと再び接触角は下がっている。

実環境でもガラス表面には絶えず大気中から hidrocarbon が吸着する。一旦吸着した hidrocarbon は、分解あるいは除去されない限り表面に残り、やがて表面の親水性は失われる。光触媒ガラスであっても夜間はUVが当たらず、ガラス表面には hidrocarbon が吸着するが、次に日が当たれば hidrocarbon を分解し、親水性を回復できる。さらに雨が当たれば、 hidrocarbon を介して固着していた砂粒等の汚れが洗い流されることになる。逆に言えば、夜間に吸着する hidrocarbon を分解できるだけの光触媒活性があれば、親水性・防汚性は維持できる。

以上に述べた防汚機能の原理を図5に示した。

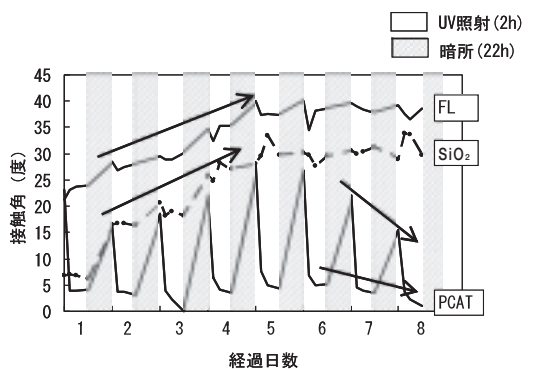


図4 UV照射-暗所保管繰り返しによる水滴接触角の変化  
FL: フロート板ガラス, SiO<sub>2</sub>: シリカコート親水性ガラス, PCAT: 光触媒ガラス

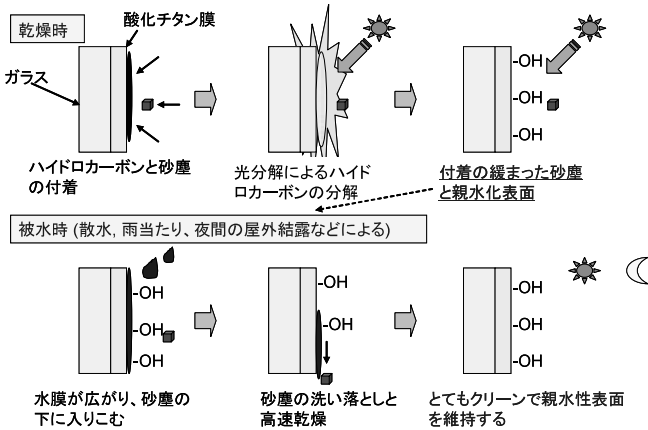


図 5 セルフクリーニングのメカニズム

#### 4. セルフクリーン（防汚）ガラスの製法—特にスパッタ法について

各社から発売されている防汚ガラスの製造方法は、ゾルゲル法、CVD法、スパッタ法に大別できる。

最も一般的なのはゾルゲル法である。原料液をスプレーし、焼成することによって、SiO<sub>2</sub>マトリクス中にアナターゼ型TiO<sub>2</sub>微粒子を分散させた膜を形成することが多い。現場処理では、常温でマトリクスを硬化させる。この方法の利点は多く、特に大規模な設備が不要なため、多種多様なガラスが利用できること、現場処理が可能なが挙げられる。

CVD法は欧米のガラスメーカーで実施されており、フロートガラス製造ラインで原料ガスを吹き付けることにより、ガラス上にTiO<sub>2</sub>膜を成長させる。高温で成膜するため、TiO<sub>2</sub>の結晶性が良く、ガラスとの密着性が良い。

次にスパッタ法について述べる。

光触媒膜へは長らく実用化がきなかったが、

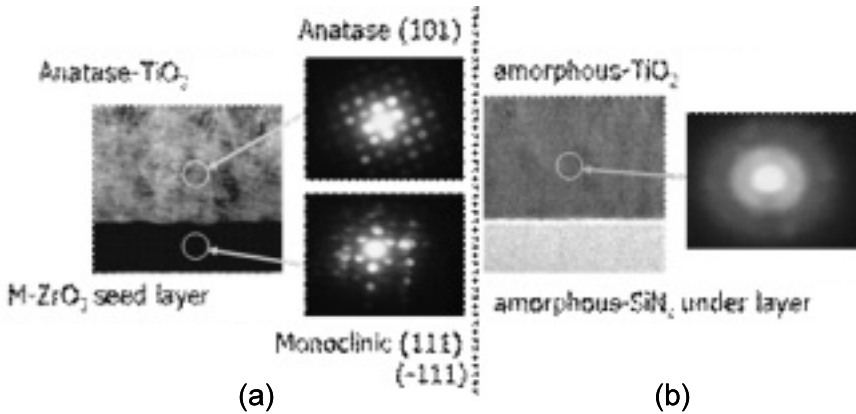


図 6 スパッタ TiO<sub>2</sub> 膜の断面 TEM 像と電子線回折パターン  
(a) 単斜晶 ZrO<sub>2</sub> 上に成膜した TiO<sub>2</sub>, (b) 非晶質 SiN<sub>x</sub> 上に成膜した TiO<sub>2</sub>

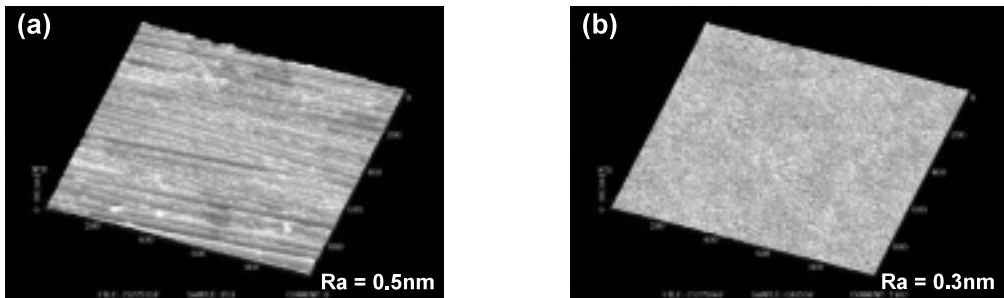


図 7 AFM 表面像. (a) フロートガラス (ボトム面), (b) スパッタ法による光触媒面

ブレイクスルーは結晶化シード層（種となる層）であった。防汚機能を発揮させるにはアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  が必要となる。しかし建築用ガラスの大型コーターでは基板を加熱することが難しく、従来は結晶性の良い  $\text{TiO}_2$  膜を得ることができなかった。そこで  $\text{TiO}_2$  の結晶化を助けるシード層の可能性に着目し、種々材料・プロセスを検討した結果、常温で結晶化する単斜晶型  $\text{ZrO}_2$  の上に成膜することで、ヘテロエピ作用により常温でアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  膜の形成が可能となった<sup>9)</sup>。図 6 にスパッタ法で作製した  $\text{TiO}_2$  膜の電子線回折像を示す。アモルファス  $\text{SiN}_x$  層の上に成膜した  $\text{TiO}_2$  層（図 6 (b)）では電子線の回折パターンが見られないが、単斜晶型  $\text{ZrO}_2$  層上に成長させた  $\text{TiO}_2$  層（図 6 (a)）ではアナターゼ型の回折パターンが明瞭に認められる。

製品の特徴は表面が平滑なことである。表面粗さ  $R_a$  は 0.3 nm で（図 7 (b)）、フロートガラス（図 7 (b),  $R_a=0.5$  nm）よりも小さく、他の製法による光触媒膜（CVD 法で  $R_a=2.3$  nm）よりも 1 桁近く小さい。この平滑な表面は、ハイドロカーボンガスの吸着量が少なく、汚れが付着しにくい効果を生んでいる。また製造に際して、複層ガラスの断熱性を高めるために普及が進む銀系 LowE（低放射）膜と同時に成膜できることは、コストの点で有利である（図 8）。

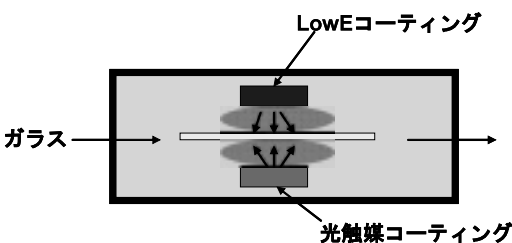


図 8 スパッタ法による LowE 膜と光触媒膜の同時コーティング

## 5. おわりに

（社）日本建材産業協会が 2003 年に行ったアンケートでは、「あればいいと思う窓」に対して、「掃除をしなくてもいい窓」という回答が最も多かった<sup>10)</sup>。このことからユーザーの防汚ガラスへの期待、そしてその潜在市場が大きいことが分かる。防汚ガラスが大きな物件で採用される例も増えているが（図 9）、全体として見れば、まだようやく市場に認知された段階と思える。施工法の標準化などソフト面の充実を図り、普及に努めていきたい。

一方、現在の防汚ガラスのさらなる性能向上も必要と考えている。技術的なチャレンジは、可視光で機能する光触媒膜の開発である。天白日射は空気分子によってレーリー散乱された UV を多く含むため、北向きであっても空に開いた窓では良好な防汚効果が得られている。しかし、ビルが建て混んだ街中の、空の見えない窓では、日中でも室内並みの UV 強度（0.01  $\text{mW}/\text{cm}^2$  程度）しか得られない場合もある。そのような環境でも十分な防汚性能を発揮するために、可視光光触媒膜の実現が望まれる。



図 9 防汚ガラス施工例（セントレア空港）

## 参考文献

- 1) R.Wang, K.Hashimoto, A.Fujishima, M.Chikuni, E. Kojima, A.Kitamura, M.Shimohigoshi and T.Watanabe, Nature, 388, 431-432 (1997)
- 2) A.Fujishima and K.Honda, Nature, 238, pp. 37-38 (1972)

3) N.Sakai, A.Fujishima, T.Watanabe and K.Hashimoto, J.Phys.Chem.B, 105, 3023-3026 (2001)  
 4) A.Y.Nosaka, E.Kojima, T.Fujiwara, H.Yagi, H.Akutsu and Y.Nosaka, J.Phys.Chem.B 107, 12042-12044 (2003)  
 5) K.Uosaki, T.Yano and S.Nihonyanagi, J.Phys.Chem. B 108, 19086-19088 (2004)  
 6) K.Katsumata, A.Nakajima, T.Shiota, N.Yoshida, T.Watanabe, Y.Kameshima and K.Okada, J.Photo-

chem.Photobiol.A : Chem., 180, 75-79 (2006)  
 7) 日本建材試験センター規格,「建築用外壁材料の汚染促進試験方法」, JSTM J 7602 : 2003 (2003)  
 8) T.Kawahara, F.Kondo, D.Inaoka, T.Anzaki, J.Chem. Eng.Jap., 39, 682-685 (2006)  
 9) T.Anzaki, Y.Kiuchi, Y.Kijima, D.Inaoka, H.Nakai and K.Mori, ICG 2004 (Kyoto) Conference proceedings, No.O-09-008 (2004)  
 10) 社団法人建材産業協会, H 15 年度窓標準部会報告書

NGFホームページのご案内

The screenshot shows the homepage of the New Glass Forum. At the top, there are navigation buttons for 'Japanese' and 'English', and logos for 'New Glass Forum', 'Nano-Tech.Glass Project', and 'INTERGLAD ver.6'. Below the header, there is a search bar and a 'サイトマップ' (Site Map) link. The main content area is divided into several sections: 'What's new' with a list of recent updates, 'Contents' with a list of topics, a central banner for 'New Glass Forum' featuring a photo of cherry blossoms and the text 'ガラスに新しい輝きを' and '161526', and a contact information section for '社団法人ニューガラスフォーラム' on the right. The footer contains logos for 'AGC旭硝子', '日本板硝子', 'HOYA', '日本電気硝子', and 'セントラル硝子', along with the text 'This site is sponsored by Asahi Glass Co., Ltd.; Nippon Sheet Glass Co., Ltd.; HOYA Co., Ltd.; Nippon Electric Glass Co., Ltd.; and Central Glass Co., Ltd.'

URL <http://www.ngf.or.jp/>