

光触媒防汚ガラス

*日本板硝子株式会社 BP 事業部門, ** (同) BP 研究開発部

木内良成*, 木島義文**

Self-Cleaning glass

Yoshinari Kiuchi*, Yoshifumi Kijima**

*Building Products Business Line, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

** Building Products R&D Japan, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

1. はじめに

美観や透過性は、窓ガラスにとって重要な要素である。酸化珪素を主成分とするフロート板ガラスの清浄表面は親水性であり、一般的には汚れが付きにくく、汚れを落とし易い素材といわれている。しかし、施工されているガラスを見ると、砂塵、花粉や無機系炭素（工場やディーゼル車が発生源）などがガラス表面に凝集し、汚れとなって顕在化している。

このような窓ガラスの汚れを除去し、本来のガラスの美観や透明性を再現させるために、商業ビルでは平均年6回のガラス清掃が行われていると言われている。これらの清掃作業は、昨今のビルの超高層化、デザインの進化によって、面積が拡大し、作業の難易度も増してきている。結果としてコストの増加や、作業の安全性

への配慮がさらに必要になってきている。

一方、最近の住宅においてもデザインが多様化され、吹抜け部の採光窓や2階以上の屋外面の清掃が難しい窓が増えている。

これらの事からも「汚れ難く、拭き掃除の不要な窓」に対するニーズが高まってきている¹⁾。

本稿では、これらニーズにもとづき実用化された光触媒防汚ガラスについて、そのメカニズム、及びスパッタリング法による製法を紹介する。

2. 光触媒防汚のメカニズム

酸化チタン型光触媒は、紫外線照射により有機物を分解する光有機物分解作用²⁾と、表面が親水化する光励起親水化作用³⁾がある。

光触媒防汚ガラスは両者の作用を用いているが、主要な働きをするのは、光励起親水化作用である。図1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⁴⁾を含んだ水を一定量噴霧して常温で乾燥させた後、さらに純水を噴霧し

〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸6
TEL 0436-60-7883
FAX 0436-61-9061
E-mail: YohinariKiuchi@mail.nsg.co.jp

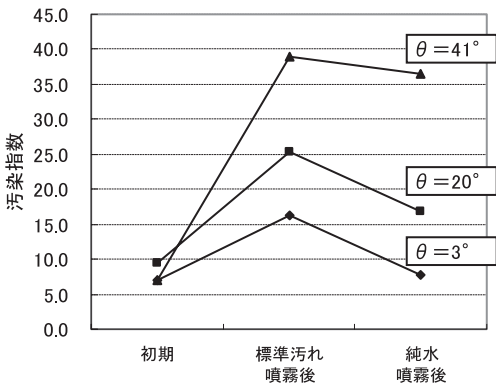
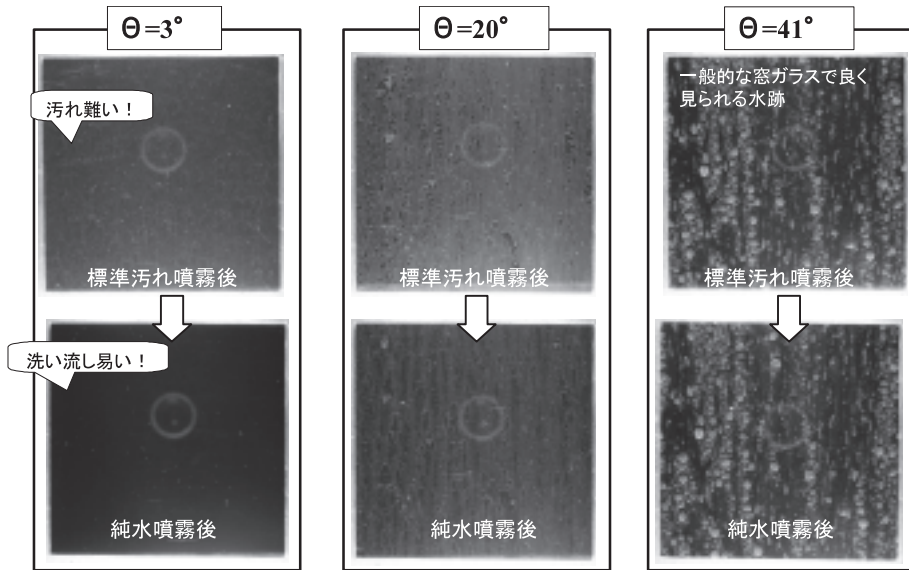


図1 ガラス表面の接触角の親水性と汚れ易さ、洗い流し易さの関係
(建材試験センター標準汚れを1g/Lに希釈し10mL噴霧/その後純水10mL噴霧-弊社BOX法で撮影)

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⁵⁾で、値が大きい程汚れていることを表している。図1からも明らかなように、元のガラスの接触角が小さい程、つまり親水性が高いほど汚れの付着も少なく、また純水噴霧によって汚れが洗い流される効果の大きいことが分かる。

従って、ガラス表面の親水性をいかに維持するかが、防汚ガラスにおいて必要な要件とな

る。この点において、もう一つの作用である光有機物分解作用が重要な働きをする。フロートガラスやSiO₂膜付きフロートガラスでは、最初に親水性の表面状態であっても、大気中の hidrocarbon の付着によって表面が疎水化されていく。図2にフロートガラス、SiO₂をコーティングした親水性ガラス、及び光触媒膜をコーティングした光触媒ガラスについて、UV光照射2hrs・室内に暗所保管22hrsのサイクルを繰り返したときの水に対する接触角の変化を示す。SiO₂コートガラスの接触角は初期こそ小さい値を示すが、接触角はすぐに大きくなり、再び親水性にならなかった。一方、光触媒ガラスは、UV照射によって酸化チタンの構造変化と表面に付着している hidrocarbon の分解によって親水化する。その後、暗所保管により酸化チタンの構造変化と hidrocarbon の吸着が起こり一時的に接触角が大きくなるものの、翌日UV照射を行うと接触角は再び下がっている。また、サイクル数が増えるにつれて暗所保管時の接触角が小さくなる傾向も示している。

これらの知見からまとめた防汚機能のメカニズムを図3に示す。太陽光に含まれる紫外光の励起によって生じたホールが大気中の酸素また

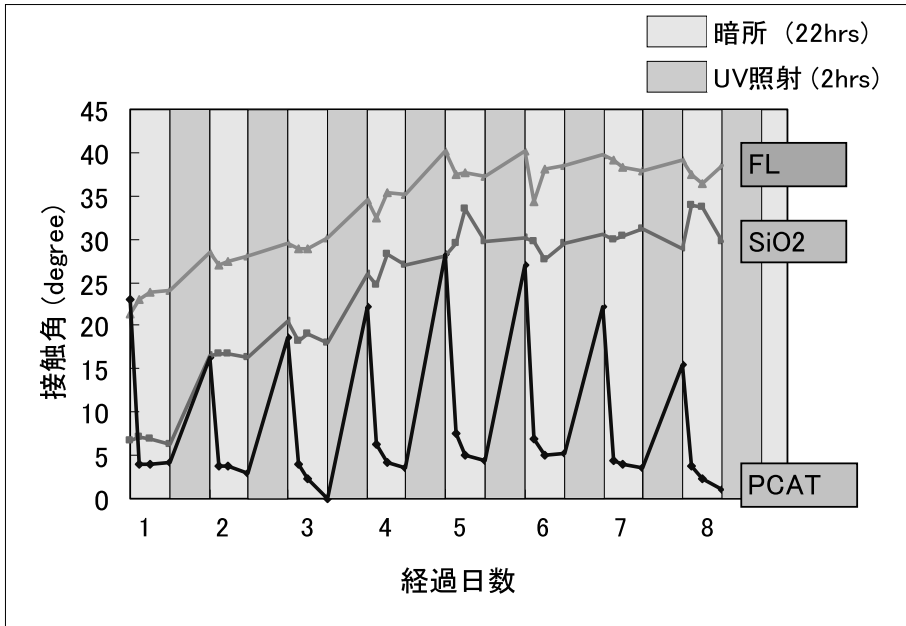


図2 UV照射-暗所保管繰り返しによる水滴接触角の変化
 FL：フロートガラス，SiO₂：シリカコート親水ガラス，PCAT：光触媒ガラス

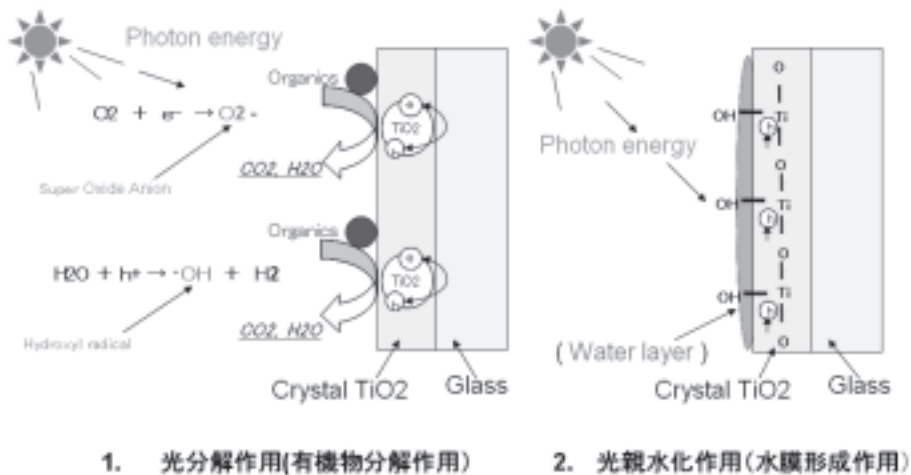


図3 光触媒防汚ガラスのメカニズム

は水にホールを受け渡し、それによって生成されたスーパーオキシドアニオンやヒドロキシルラジカルが表面に堆積している hidrocarbon を分解して酸化チタン表面が現れる。また、酸化チタン表面は、生成したホールが酸化チタンのブリッジ酸素の結合が切れて水と反応

し、表面 OH 基が増えて親水性の高い表面を形成する。このような親水表面に雨や散水などで被水すると、ガラス表面にシート状に水膜が形成され、重力の作用で表面付着している砂塵などを水で洗い流すことで防汚性能が維持されている。



図4 光触媒ガラス表面の水膜形成

また、形成された水膜は、その端部に虹模様の干渉縞が見られるように、非常に薄い水膜を作りながら短時間で乾燥する(図4)。このことから、日常の窓ガラス清掃においても散水で汚れを落とすだけでなく、その後のガラスの拭きあげ作業も不要となり、清掃作業の軽減化をはかる事ができる。

3. スパッタ光触媒膜形成技術

大面積のガラスに均一に光触媒をコーティングするためには、施工現場での塗布法や工場内でのスプレー法などのゾルゲル法が広く一般的に用いられているが、特にコーティングの均一性や、微視的な表面平坦性が要求されるような

用途に対して、スパッタリング法が最も有望と考えられる。

そのような利点で酸化物のスパッタリングは、フラットパネルディスプレイ向け透明導電膜(ITO)やブラウン管向け高品質反射防止膜、光通信用マイクロレンズ端面への高精度・高耐久な赤外線反射防止コーティング、建築・住宅用の大面積遮熱高断熱コーティング(いわゆるLowE膜)などに幅広く利用されている。

しかし「汚れにくい窓ガラス」をつくるためには、結晶化が前提となるアナターゼ型の酸化チタンの光触媒膜が必要となる。しかし建築用ガラスのコーターのような大型設備にて成膜する場合、基板加熱が難しく、なかなか実現できなかった。

そこで、我々はTiO₂膜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、常温で単斜晶系に結晶化させたZrO₂の上に成膜することで、アナターゼ型TiO₂を常温でヘテロエピタキシャル成長させることが可能となった⁶⁾。図5にスパッタ法で作製したTiO₂膜の電子回析像を示す。アモルファスSiN_x層上に成膜したTiO₂層(図5b)では電子線の回折パターンが見られないが、単斜晶型ZrO₂層上に成長させたTiO₂層(図5a)ではアナターゼ型の回折パターン

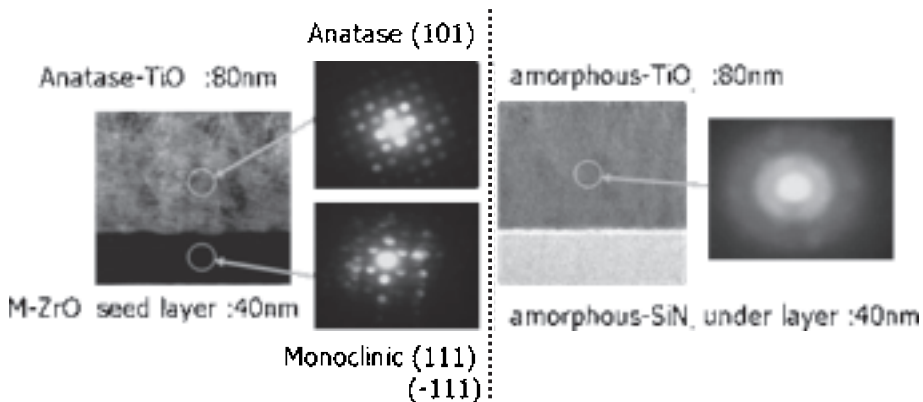


図5 スパッタ TiO₂膜の断面 TEM 像と電子線回折パターン
 (a) 単斜晶 ZrO₂ 上に成膜した TiO₂ (b) 非晶質 SiN_x 上に成膜した TiO₂

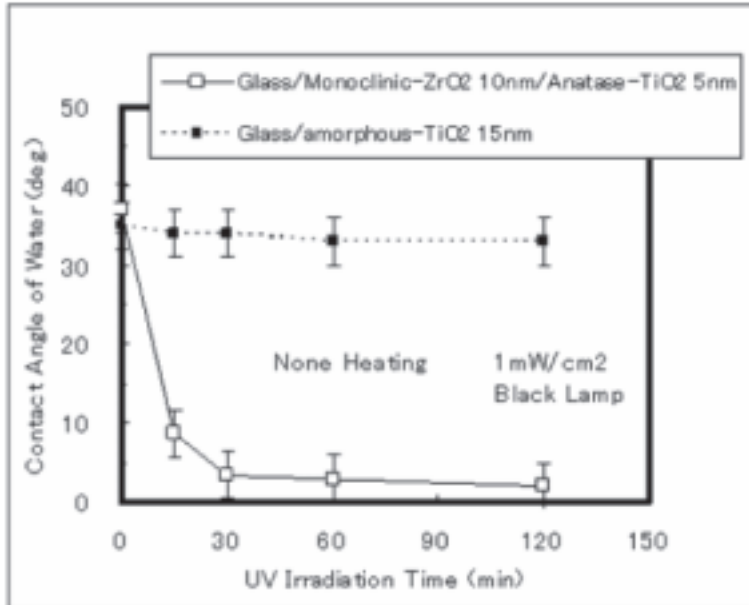


図6 ZrO₂下地膜の有無によるUV照射での水滴接触角の変化

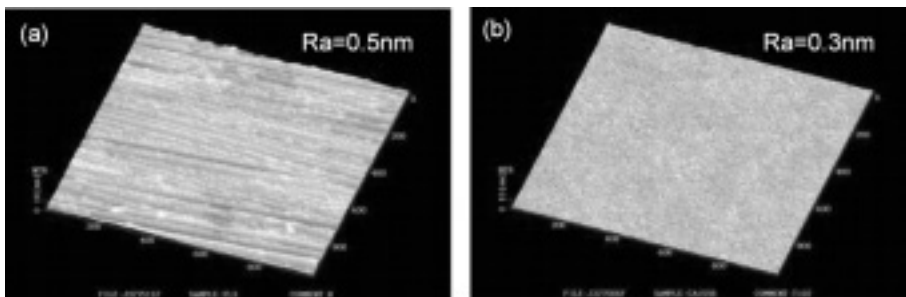


図7 AFM表面像 (a) フロートガラス (ボトム面), (b) スパッタ法による光触媒面

が明瞭に認められる。

図6にZrO₂下地膜の有無によるUV照射(1 mW/cm²)での水滴接触角の変化を示す。ZrO₂下地膜の効果によりアナターゼ型TiO₂を表層に形成しているガラスは接触角が急速に減少し、30分で5度以下に下がっている。一方、TiO₂のみをガラス基板上に直接形成したアモルファス型TiO₂膜はUV照射しても接触角が下がっていない。以上の結果から分かるようにTiO₂膜の結晶性が光触媒特性に重要であり、ZrO₂膜上に形成することによって総膜厚

15 nmでも光励起親水化することが分かる。

スパッタ法で作製した製品の特徴は、平面が平滑なことである。各種基板の表面粗さを図7に示す。この光触媒ガラスの表面粗さRaが0.3 nmであり、フロートガラスの表面粗さ0.5 nmに比べて平滑性が高い。この平滑な表面は、ハイドロカーボンなどの有機物吸着量が少なく、汚れが表面に付きにくい効果を生んでいる。特に表面に付着した砂塵を雨水などで洗い流す際に、汚れを洗い流し易い効果を生んでいる。また製造に際しては、複層ガラスの断熱性

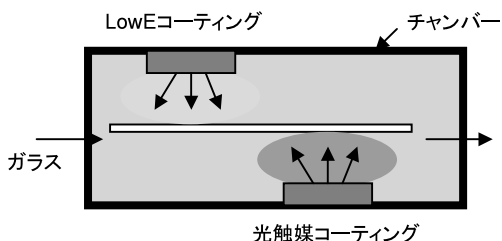


図8 スパッタ法によるLowE膜と光触媒膜の同時コーティング

を高めるために普及が進む銀系LowE（低放射）膜と同一装置内で成膜できる（図8）。このことからCO₂削減、省エネに効果のあるエコガラスへの光触媒機能付加も容易におこなう事ができる。

4. おわりに

セルフクリーニング（防汚）、抗菌、VOC分解、NO_x分解、脱臭などの用途で数多くの光触媒製品が展開されており、光触媒に関し広く認知されるようになってきた。実際に光触媒に関する評価方法についてもJIS規格化されており、光触媒工業会において光触媒に関する性能基準の整備⁷⁾などが進められている。セル

フクリーニングに関しては、JIS 1703-1 及び 1703-2 が制定されている。また、NEDOプロジェクトにおいては、可視光光触媒開発や性能向上等により、さらに多くの用途展開をはかるべく活動がなされている。今後、様々な分野で光触媒を用いた商品が実用化されていく事が期待される。

参考文献

- 1) (社)日本建材産業協会, H15年度窓標準部会報告書
- 2) A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, pp 37-38 (1972)
- 3) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, Nature, 388, pp 431-432 (1997)
- 4) 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法」, JSTMJ 7602:2003, (2003)
- 5) T. Kawahara, F. Kondo, D. Inaoka, T. Anzaki, J. Chem. Eng. Jap., 39, 682-685 (2006)
- 6) T. Anzaki, Y. Kikuchi, Y. Kijima, D. Inaoka, H. Nakai, K. Mori, ICG 2004 (Kyoto) Conference proceedings, No. O-09-008 (2004)
- 7) 光触媒工業会ホームページ <http://www.piaj.gr.jp/roller/>