

技術論文

光触媒溶射皮膜を用いた生活空間浄化製品の開発

Development of Living Environmental Cleaning Products by Photocatalytic Spray Coatings



技術開発センター
事業化開発班主任

樋口 友彦

Tomohiko Higuchi

光触媒プロジェクトチーム
リーダー

原賀 久人

Hisato Haraga

技術開発センター
事業化開発班班長

吉永 宏

Hiroshi Yoshinaga

技術開発センター
事業化開発班主任

梅田 陽平

Youhei Umeda

技術開発センター
事業化開発班主任

山崎 健之

Takeshi Yamasaki

要旨

本研究では、環境浄化製品として脱臭・殺菌タイル、空気浄化フィルター、脱臭ボードを試作し、その性能の評価を行った。脱臭・殺菌タイルについては可視光においても高いガス分解活性と高殺菌性能を示した。空気浄化フィルターは、従来セラミックスを用いていたものをアルミ繊維に担持体を変更することでフレキシブル、薄型・省スペースのフィルターを新たに開発した。また、有害ガス分解能も高いレベルにすることができた。脱臭ボードは、吸着能をもつボード基材に高い光触媒性能を持つ溶射皮膜を組み合わせることで迅速な有害ガス除去性能と高い分解能を両立させた脱臭ボードが開発できた。

Synopsis:

In this research, the environmental cleaning products such as the sterilization tile, the air purification filter, and the deodorization board were made by thermal spraying process and evaluated on the performance compared with the conventional products. As a result, the deodorization and sterilization tiles had the high performance in gas resolution and good sterilization effect even in visible light. The new air purification filter that has the characteristics such as good flexibility, thin, and space saving was developed by changing of the substrate from conventional ceramics to aluminum fiber. Also, the new developed air purification filter had shown the excellent performance in gas resolution. The deodorization board that has both the quick removal efficiency for harmful gas and high resolution could be developed by combining the porous type spraying coatings with high photocatalytic efficiency and application of the substrate with high absorbability.

1. 緒言

光触媒市場は防汚機能を有する外壁材及び空気清浄機分野を中心に、近年では国内・海外含めて600~700億円の売上市場に留まっている^{1,2)}。特に、空気清浄機及び室内壁等での脱臭分野においては、現行光触媒材料の有機物分解感度が悪いため完全分解までいかず、光触媒製品の普及拡大までには至っていない。弊社では実用的な使用に耐え得る光触媒ガス分解フィルターとしてアルミ繊維を基材とした光触媒溶射フィルターを試作し、様々なガス分解特性の評価を行っている。また、商品化をイメージした空気浄化装置を検討し試作、評価を行った。

高齢化社会の進展に伴い老人施設・病院内での感染、

食品加工・飲食店での衛生管理等に対し、屋内での蛍光灯照明環境下では、太陽光に対し紫外線量が1/1000と微弱であるために、従来の光触媒抗菌技術では光触媒による有機物分解による細菌、ウイルス等に対する直接的な殺菌作用を発揮するまでには至っていない。そのため、銅イオン・銀イオン等の殺菌作用がある物質により殺菌効果を狙った光触媒製品群がほとんどである。しかもそれは、積極的殺菌作用を有するのではなく、制菌作用をもった技術・製品の展開に留まっている³⁾。そのため、屋内の蛍光灯照明の微弱な紫外線強度環境下においても、制菌レベルでは無く、積極的に殺菌作用を有し確実に感染防止、衛生管理できる製品の開発が望まれている。

弊社では、可視光型の光触媒と抗菌金属を組み合わせることで通常の微弱紫外線強度環境下においても高い殺菌能力をもつ皮膜の開発に成功している^{4~8)}。本報では、殺菌能力の評価はもちろん、この殺菌皮膜の可視光での有害ガス分解性能の評価試験も行った。さらに、可視光での空気浄化部材として、吸着材が複合化され、優れた吸着能力をもつボードに光触媒を溶射することで、迅速な脱臭能力と分解能力を発揮する脱臭ボードの試作評価を行った⁹⁾。

2. 可視光応答型殺菌タイル

2.1 殺菌タイルの特徴

殺菌タイルは九州工業大学の横野研究室によって開発された可視光応答型光触媒の硫黄ドーパド酸化チタン¹⁰⁾を、磁器タイルに当社独自の溶射法で成膜して、作製している。また、殺菌力の強化と暗所での殺菌力低下の防止のため、抗菌金属として銀や銅成分を加えている。この製法によって作製されたタイルには、バインダーが含まれておらず、光触媒がタイル表面に高密度で密集しており、有害ガスや菌・ウイルスが光触媒に高効率で接触することで高い分解、殺菌活性を示す。さらに、溶射法によって基材に強く密着した光触媒粒子は床材としての使用に耐え得ることが可能となっており、JIS A 5209 規格に対応した磁器タイルの摩耗試験を実施し良好な結果が得られている。これまでにない可視光応答性、高純度、高密着性という、特徴をもつ皮膜を成膜したタイルを用いて殺菌試験及び有害ガス分解試験評価を行った。

2.2 殺菌タイルの殺菌効果

開発したタイルの殺菌効果については、北九州市立大学の森田研究室で評価した。

評価試験方法の概念図を、Fig.1 に示す。評価に用いた溶射皮膜の試験片は、約 50mm×50mm で、基材には磁器タイルを用いた。

試験片は表面を予めアセトンで洗浄し、紫外線(紫外線強度 $1\text{mW}/\text{cm}^2$)を 6 時間照射する前処理を施して、抗菌活性の評価試験に供した。評価試験方法はシャーレ(直径 90mm)に各々のサンプルを設置し、大腸菌懸濁液を 30ml 加え、これを蛍光灯による照射条件(照度 1700lx)の下で、 30°C に保った状態で放置し、残存する細菌数を経時的に測定した。細菌数の計測はコロニーカウント法で行った。

殺菌タイルの殺菌活性に対する評価試験の結果を Fig. 2 に示す。弊社試作タイルは、可視光を 30 分間照射するだけで、 10^7 CFU/ml という大量の大腸菌数を実質的にゼロにする、非常に高い殺菌力を示すことが分かる。市販されている従来他社品の抗菌光触媒タイルはブランクとほとんど差がなく活性が非常に弱いことが分かる^{11),12)}。

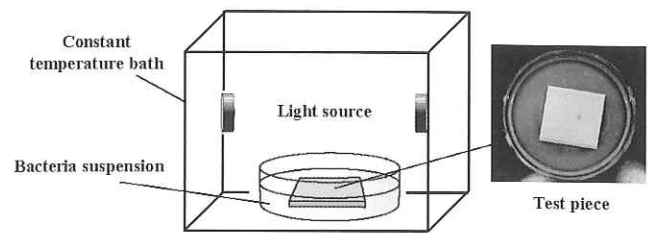


Fig.1 Schematic diagram showing test procedure for appraisal of sterilization effects by photocatalyst

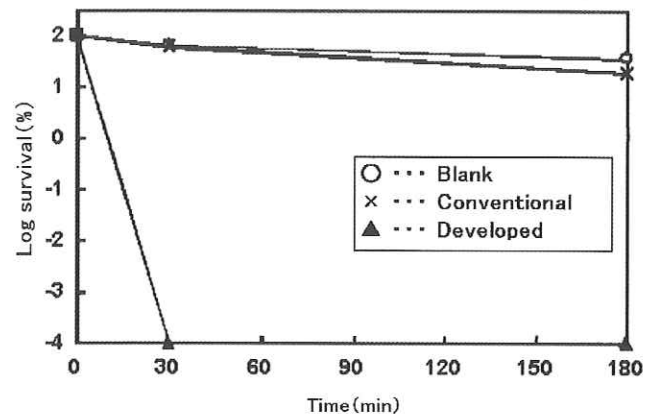


Fig.2 Test results showing sterilization effects of developed tile to *E. coli*

Fig.3 に殺菌タイルによる大腸菌の破壊の様子を撮影した SEM 画像を示す。殺菌タイルの酸化作用によって菌の外膜が破壊され、形状が変化している。

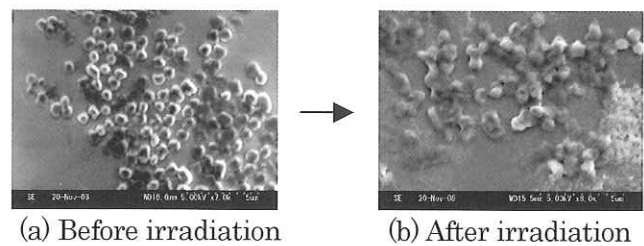


Fig.3 Destruction of bacteria by sterilization tile

次に、この高い殺菌力を活かした抗カビ試験の結果について報告する。抗カビ試験についても森田研究室にて試験評価を行った。

試験方法の概要図を Fig.4 に示す。評価に用いた溶射皮膜の試験片は、約 50mm×50mm で、基材には磁器タイルを用いた。

試験片は表面を予めアセトンで洗浄し、紫外線(紫外線強度 $1\text{mW}/\text{cm}^2$)を 6 時間照射する前処理を施して、抗カビ活性の評価試験に供した。評価試験方法はシャーレ(直径 90mm)に各々のサンプルを設置し、温度 20°C 、湿度 70%の環境を保持するように調節した。サンプルは銀添加タイルと銅添加タイルの 2 種類を用い、孢子懸濁液を 0.1ml 皮膜表面に加え、蒸発を防ぐた

めのカバーガラスを密着させた。これを蛍光灯による照射条件(照度 60,000lx)下で 18 時間放置し、残存する孢子数を測定した。

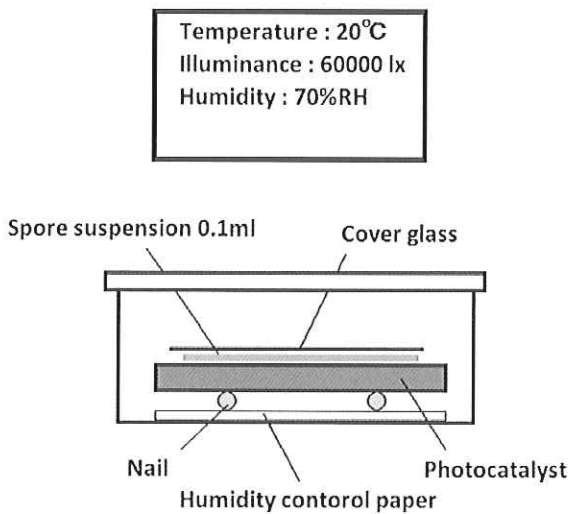


Fig.4 Schematic diagram showing test procedure for appraisal of anti-spore effects by sterilization tile

殺菌タイルの抗カビ活性に対する評価試験結果を銀添加タイルは Fig.5、銅添加タイルは Fig.6 にそれぞれ示す。銅添加タイルが全体的に優れた結果となっており、抗カビに関しては銀よりも銅が有効に働くことが分かった。細菌と比較して非常に高い生命力をもつカビに対しても、開発した殺菌タイルが有効であることが確認された。

殺菌タイルの抗ウイルス効果についても北里環境科学センターにて実証試験を行った。その結果を以下に報告する。

試験方法の概念図を Fig.7 に示す。評価に用いた試験片は約 40mm×40mm で、基材には磁器タイルを使用した。試験片は予め、24 時間紫外線を照射する前処理を施して評価試験を行った。

試験に用いたウイルスはノロウイルスの代替で、強い生命力を持つネコカリシウイルスを使用した。ウイルス液 300μL を試験片に塗布した後、40mm×40mm のフィルムでカバーし、光源には可視光域 415nm の波長の LED を使用し、2.0mW/cm² の光強度で照射して試験を行った。

殺菌タイルの抗ウイルス試験結果を Fig.8 に示す。ウイルス感染価はウイルスの細胞感染能力を示し、ウイルスの活性率を表している。光触媒なし、光照射なしでは 8 時間でウイルス感染価に変化は見られず、タイルへのウイルスの吸着による減少がないことが確認された。光触媒なし、光照射ありではウイルス感染価が 5.4×10^5 から 1.4×10^4 へ減少しており、光の影響が大きく出ている。光触媒あり、照射ありはウイルス

感染価が 5.4×10^5 から 8.2×10^2 へ大幅に減少しており、光触媒による抗ウイルス効果が確認できた。

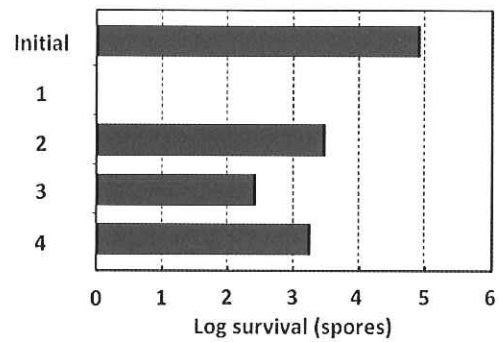


Fig.5 Test results showing anti spores effects of developed Ag doping tile to *Cladosporium*

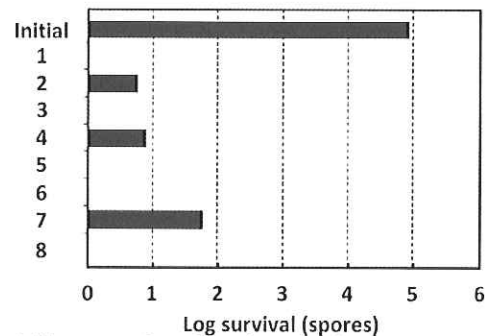


Fig.6 Test results showing anti spores effects of developed Cu doping tile to *Cladosporium*

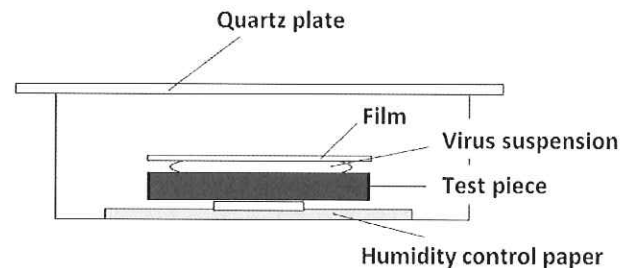


Fig.7 Schematic diagram showing test procedure for appraisal of anti virus effects by photocatalyst

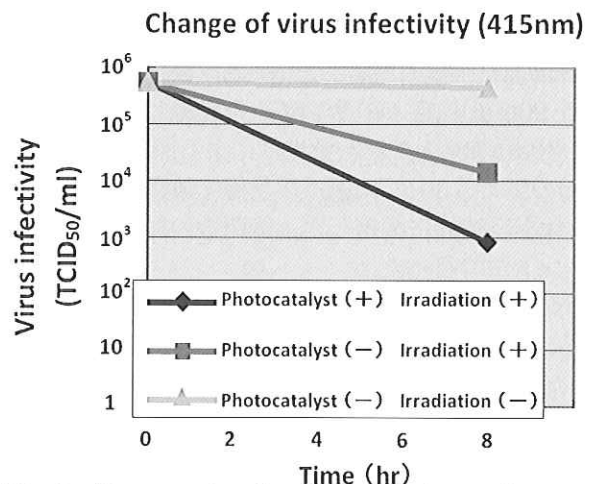


Fig.8 Test results showing anti virus effects of developed tile to *feline calicivirus*

2.3 殺菌タイルのガス分解性能

開発したタイルのガス分解能テストは九州工業大学の横野研究室と共同で行った。評価試験方法の概念図を Fig.9 に示す。評価に用いた溶射皮膜の試験片は約 50mm×50mm で、基材には磁器タイルを用いた。試験片は表面を予めアルコールで洗浄し、紫外線(紫外線強度 1mW/cm²)を 12 時間照射する前処理を施して、ガス分解の評価試験に用いた。

分解対象ガスはアセトアルデヒドを使用し、テドラーバッグ (125cc) に約 450ppm になるように調整した。光源は LED ライト (波長 415nm) を用いて、光強度 6mW/cm² でサンプルの皮膜表面を照射した。

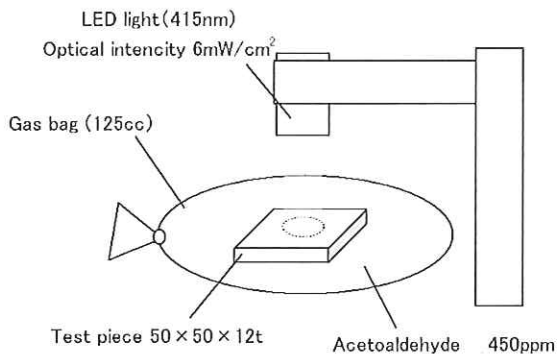


Fig.9 Schematic diagram showing test procedure for appraisal of acetoaldehyde gas decomposition by photocatalyst

殺菌タイルの可視光でのガス分解試験結果を Fig.10 と Fig.11 に示す。Fig.10 に示すように開発タイルは 4 時間でアセトアルデヒドを 90%まで急激に分解し、22 時間でほぼ完全に分解した。Fig.11 の二酸化炭素の発生量を見るとアセトアルデヒドの 2 倍の量が発生しているため、22 時間でアセトアルデヒドを水と二酸化炭素に完全分解していることが分かる。また、弊社殺菌タイルは従来他社品と比較した場合、Fig.10 から 100ppm までアセトアルデヒドを分解するのに約 5 倍の性能を持っている。

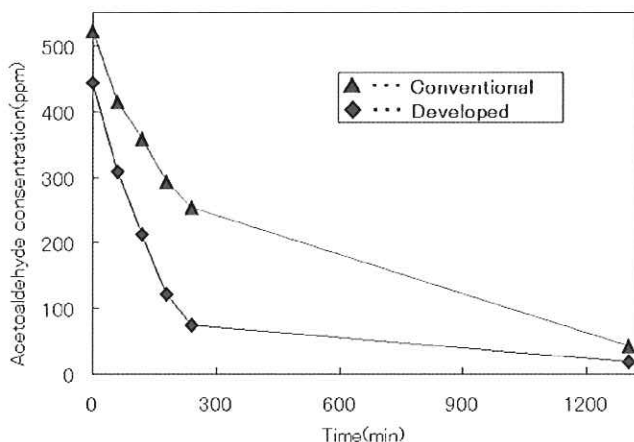


Fig.10 Test results showing decomposition reaction of developed tile to acetoaldehyde gas

従来他社品は 22 時間でアセトアルデヒドをほぼ除去しているが、Fig.11 の二酸化炭素発生量から 150ppm 分のアセトアルデヒドしか完全分解しておらず、残りは分解が追いつかずに中間生成物として表面に付着していると推測される。

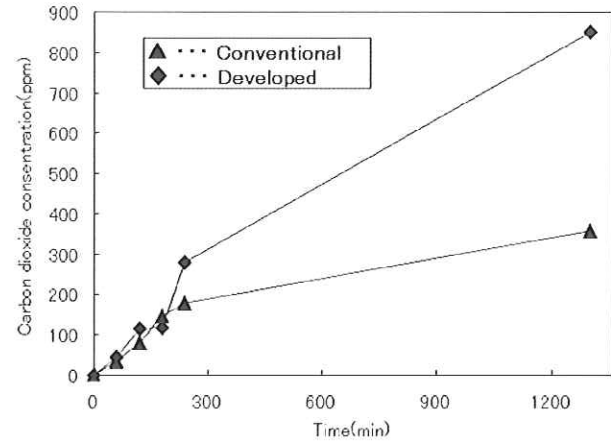


Fig.11 Test results showing generation reaction of developed tile to carbon dioxide gas

3. 光触媒アルミ繊維フィルター

3.1 光触媒アルミ繊維フィルターの特徴

従来の光触媒フィルターには担持体としてセラミックフィルターが主に用いられていた (Fig.12)。その理由として光触媒 (TiO₂) をフィルターに担持する際に密着不良による光触媒の粉落ちを防ぐ目的で、400~500℃で密着性向上のための焼成 (焼付け) を行うからである。しかし、セラミックフィルターは製造上の制約によって分厚く、スペースがかさ張るものしかできず、割れ易い、後加工ができないなどの問題点があり、実用性に難があった。

本研究開発では基材を選ばずに光触媒を密着させることができる溶射法の利点を活かし、アルミ繊維フィルター (Fig.13) に光触媒を担持することで実用性の高い光触媒フィルターを作製した。

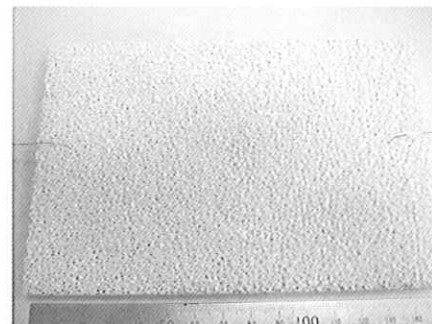


Fig.12 Photocatalyst ceramics filter

光触媒の溶射を行ったアルミ繊維フィルターの顕微鏡写真を Fig.14 に、ディッピング (漬け込み) と焼成によって光触媒を成膜したアルミ繊維フィルターを Fig.15 に示す。

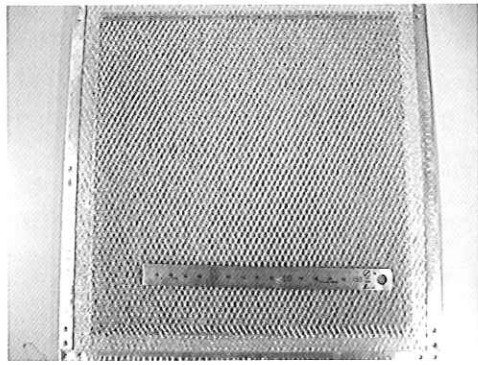


Fig.13 Photocatalyst aluminum fiber filter

溶射によって作製したフィルターはアルミ繊維上に分厚く光触媒が担持されており、皮膜の剥離、欠落などは見られずに強固に密着している様子が分かる。ディッピングと焼成によって作製したフィルターはフィルターが目詰まりや、皮膜のクラック、剥離などが見られ、作製したフィルターは激しい粉落ちが発生し、フィルターとしては使用が不可能であった。よって、光触媒をアルミ繊維フィルターにバインダーなしで高密度に密着させる方法として溶射法が有効であることが実証できた。

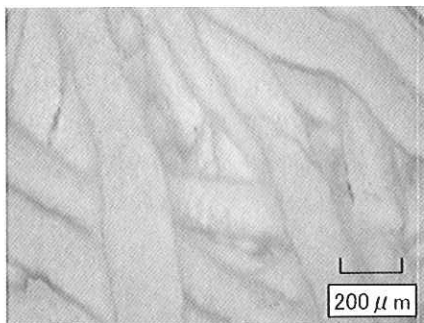


Fig.14 Thermal spraying coating filter

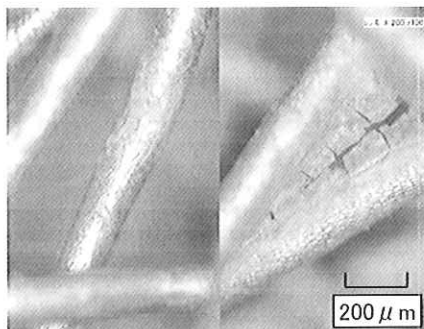


Fig.15 Dipping coating filter

3.2 開発フィルターのガス分解性能

作製したアルミ繊維フィルターを用いてガス分解試験を行った。試験方法の概略を Fig.16 に示す。

試験に用いたアルミ繊維フィルターは約 120mm×110mm×3mm のサイズとし、予め紫外線を 12 時間照射する前処理を行った。同時に、約 120mm×110mm×10mm のサイズのセラミックフィル

ターと同じ光触媒材料をディッピングしたものを用意し、比較を行った。

試験は 200L の密閉タンクにアセトアルデヒドガスを注入して行った。タンク内には試験装置を設置し、内蔵されたブラックライト (6W×2 本、波長 360nm、紫外線強度 7mW/cm²) でアルミ繊維フィルターを照射する構造となっている。ガスの濃度測定は検知管を用いて行った。

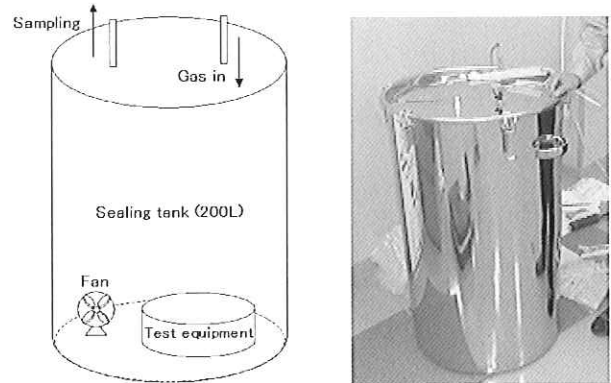


Fig.16 Schematic diagram showing test procedure for appraisal of acetoaldehyde gas decomposition by photocatalyst aluminum fiber filter

アルミ繊維フィルターのアセトアルデヒド分解試験結果を Fig.17 に示す。Fig.17 の時間経過によるアセトアルデヒドの除去性能をみると、アルミ繊維フィルターは 2 時間で 90ppm を除去し、セラミックフィルターは 4 時間で 80ppm を除去した。アルミ繊維フィルターはセラミックフィルターの 2 倍の除去性能を示した。

アルミ繊維フィルターはフレキシブル、省スペース、加工性で優位性なうえ、ガス分解性能に関してもセラミックフィルターを上回る性能を示した。

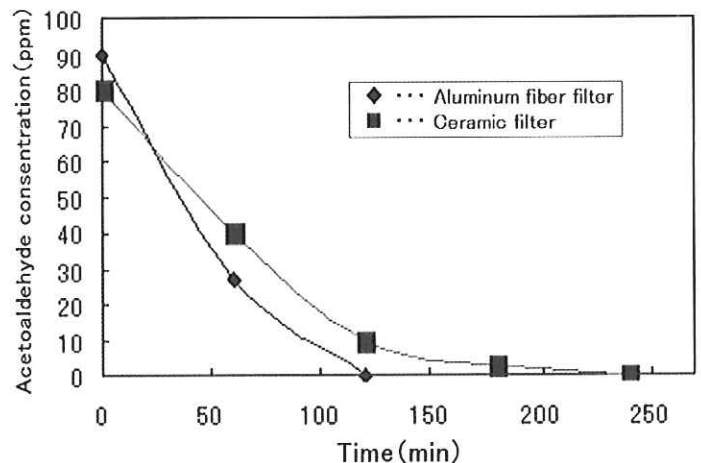


Fig.17 Test results showing decomposition reaction of developed filter to acetoaldehyde gas

3.3 開発フィルターを用いた空気浄化装置

開発したアルミ繊維フィルターの性能を実フィールドで試験するため、空気浄化装置を試作し、トイレ、塗装現場、ネイルサロンに設置した。

実フィールドでの試験結果を Fig.18、Fig.19、Fig.20 に示す。

Fig.18 はトイレに空気浄化装置を設置し、経過日数でのトイレ床面の細菌数を測定したものである。装置稼働後、14 日目で床面の細菌の個数が約 1/100 と、大幅に減少していることが分かる。これはトイレ空間に浮遊する菌が空気浄化装置によって殺菌されたため、トイレ床面の落下菌が減少した結果であると考えられる。空気浄化装置を 14 日目で取り除き、21 日目に再び細菌数を測定したところ、細菌数の増加が確認された。

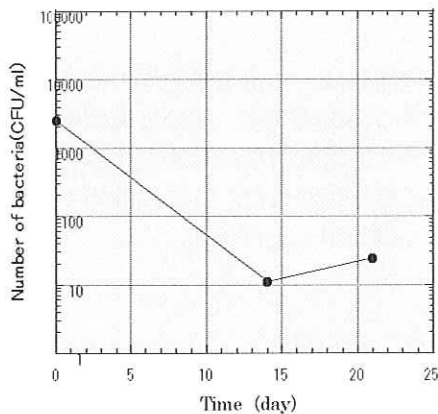


Fig.18 Test results showing elimination in air purification equipment to bacteria

Fig.19 は塗装現場に空気浄化装置を設置し、VOC ガス濃度の経時変化を調査したものである。VOC ガスの濃度測定には Aeroqual 社製のデジタル VOC センサ Series500 を用いた。結果をみると初期の VOC 濃度約 350ppm から 1 時間で約 30ppm まで VOC ガスを除去している。360ppm という非常に高濃度の VOC ガス環境においてもフィルターが飽和することなく、効果を発揮できることが確認できた。

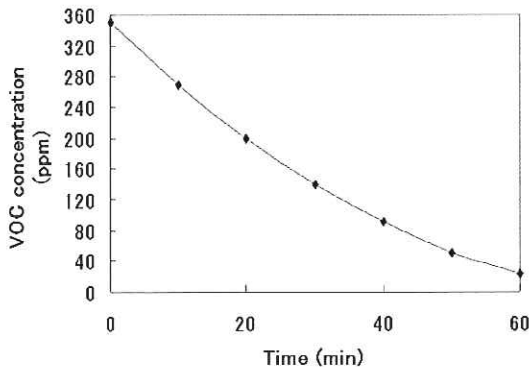


Fig.19 Test results showing decomposition reaction in air purification equipment to VOC gas in painting field

Fig.20 は北九州市内のネイルサロンに空気浄化装置を設置し、VOC ガス濃度の経時変化を調査したものである。VOC ガスの濃度測定には塗装現場と同じく、Aeroqual 社製のデジタル VOC センサ Series500 を用いた。結果をみると、経過日数ごとに室内の VOC 濃度は減少し、6 日後には 1 日目の約 1/10 まで濃度が低下した。その後、空気清浄機を回収し、17 日後に VOC 濃度を確認すると濃度は約 6 倍上昇していた。

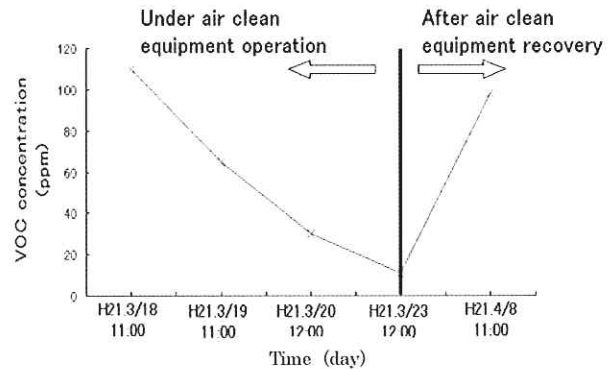


Fig.20 Test results showing decomposition reaction in air purification equipment to VOC gas in nail salon

実フィールド試験の結果、空気浄化装置を設置した全ての場所で良好な結果を得ることができ、実用的に問題なく、光触媒溶射アルミ繊維フィルターが性能を発揮できることが確認された。

4. 光触媒溶射脱臭ボード

4.1 光触媒溶射脱臭ボードの特徴

光触媒の応用例として壁に塗装した際の脱臭効果が挙げられるが、一般的に普及している光触媒は紫外光応答性のため、室内環境下ではその性能を発揮することができない。また、光触媒自体の有機物を吸着する能力は決して高くなく、その脱臭効果は迅速であるとはいえない。そこで、開発を行った脱臭ボードには、光触媒としては殺菌タイルでも用いた可視光応答型光触媒である硫黄ドープ酸化チタンを、また基材には環境中の分解対象ガスを吸引する機能を強化するため、吸着材（ゼオライト）が混合されたボードを用いた。開発した脱臭ボードの施工後の外観を Fig.21 に示す。



Fig.21 Appearance of deodorization board

4.2 光触媒溶射脱臭ボードのガス除去性能

開発した脱臭ボードのガス除去性能試験を行った。試験方法は殺菌タイルと同じく、可視光のLEDライト（波長：415nm）を用いて行った。試験片は約50mm×50mmで試験片は表面を予め、紫外線（紫外線強度1mW/cm²）を12時間照射する前処理を施して、ガス分解の評価試験に用いた。分解対象ガスはアセトアルデヒドを用い、テドラーバッグ（125cc）に約500ppmになるように調整した。LEDライトは光強度6mW/cm²でサンプルの溶射表面を照射した（Fig.22）。

比較材として珪藻土ボードに可視光型光触媒を塗布した従来品も同時に試験を行った。

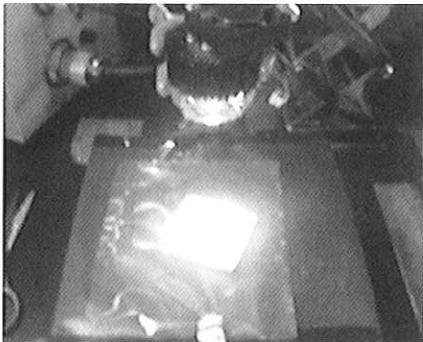


Fig.22 Appearance of acetoaldehyde gas decomposition test by developed board

脱臭ボードのアセトアルデヒドガス除去試験結果をFig.23に示す。開発ボードは試験開始5分で100ppm以下にガスを除去し、30分後ではほぼ除去が完了している。対して従来品は除去の完了まで270分を要しており、開発品は従来技術と比較して9倍の除去性能をもつことが分かった。

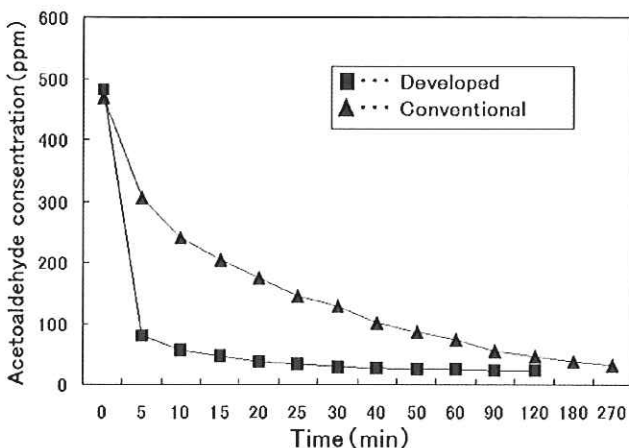


Fig.23 Test results showing decomposition reaction in developed board to acetoaldehyde gas

5. 結論

今回得られた結果を要約すると次の通りである。

- 1) 殺菌タイルは殺菌だけでなくカビ、ウイルスに対しても有効であることが確認された。また、高いガス分解能も有しており、ガス分解脱臭も期待できる。
- 2) アルミ繊維フィルターはフレキシブル、省スペース、加工性の点で従来にない光触媒フィルターとしての優位性があり、従来開発されてきたセラミックフィルターと比較してガス分解能においても優れている。また、開発フィルターを応用した空気浄化装置は実フィールドにおいても良好な結果が確認できた。
- 3) 脱臭ボードは可視光で迅速なガス除去性能と分解能を示し、脱臭性能の寿命延長が期待できる。

6. 謝辞

本稿の研究開発は、九州工業大学の横野研究室、北九州市立大学の森田研究室、並びに福岡県工業技術センターインテリア研究所をはじめとする研究機関等の指導と支援により行われた。ここに改めて、関係各位の皆様へ厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 大谷文章：「光触媒のしくみがわかる本」株式会社技術評論社(2003)
- 2) 佐藤しんり：「図解雑学 光触媒」ナツメ社 (2005)
- 3) 砂田香矢乃：光触媒 基礎・材料開発・応用，(財)エヌ・ティー・エス，(2005)，780・785
- 4) 尾崎龍宏：フジコー技報 12 (2004) 48
- 5) 樋口友彦，尾崎龍宏：フジコー技報 13 (2005) 43
- 6) 樋口友彦，古田博昭，野村大四朗：フジコー技報 14 (2006) 37
- 7) 樋口友彦，原賀久人：フジコー技報 15 (2007) 68
- 8) 樋口友彦，原賀久人，吉永宏，梅田陽平：フジコー技報 16 (2008) 54
- 9) 特許広報(B2)，特許第 3978512 号，特願 2003-209398
- 10) 横野照尚：図解 光触媒のすべて，工業調査会，(2003)，133
- 11) 森田洋等：光触媒の抗菌効果(30Pp・15)，日本防菌防ばい学会 第 34 回年次大会 要旨集，(2007)，33
- 12) 福田翼等：「Bactericidal activity against *Staphylococcus aureus* on sulfur doped TiO₂ plus copper metal thin film under visible-light illumination」環境バイオテクノロジー学会誌 (2008)