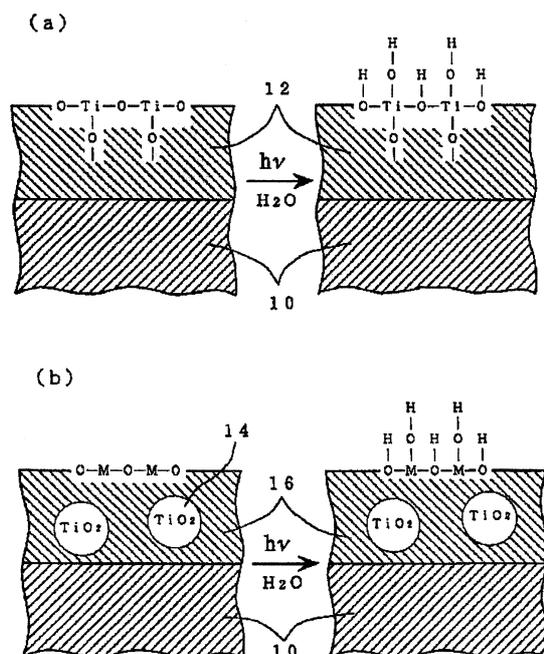


## (2) 超親水性を示す材料

超親水性を示す材料では、図 2.4.2-14 の(a)のように基材 10 を二酸化チタンからなる光触媒性コーティング 12 で被覆し、二酸化チタンを紫外線で光励起すると水が水酸基の形で表面に吸着されて超親水性になると考えられている。光触媒の粒子 14 を金属酸化物層 16 内に配合すると、同じ図の(b)のような形で高度に親水化することができる。

図 2.4.2-14 光触媒表面に水酸基が吸着される模式図(特許 2943768)



基材表面に光触媒粒子を含む層を形成し、さらにその表面に光触媒の励起によって少なくとも部分的に水酸基が固定されているようにすれば、親水性を呈する(特開平 9-225387)。

光触媒の構造に関しては次のような検討が行われている(特開平 9-241038、特開平 10-166495、特開平 10-296902)。

- ・ 粒子径を 800nm 未満にすることによる干渉発色防止
- ・ 光触媒層に親水部と親油部のモザイク形成による親水性向上
- ・ 伝導電子帯と価電子帯間の禁制帯幅を限定して可視光や低照度光で親水化

超親水性と超親油性を同時に発揮する方法では、以下のような機構が進行していると考えられている(特開平 10-166495)。すなわち、光触媒層を暗所に長時間放置すると酸素との反応により表面に化学吸着する水酸基が減少し、チタン原子に酸素が配位する。この結果オレイン酸グリセリドとの接触角換算で  $10^\circ$  程度の親油性を呈する。次いで水分子の存在下に光触媒を励起すると配位した酸素が局所的に開裂し、開裂部では再びチタン原子に水酸基が結合して図 2.4.2-15 に示すような  $10 \sim 100\text{nm}$  の親水性ドメインをモザイク状に形成する。親水性部は水との接触角換算で  $5^\circ$  以下の親水性を呈し、親油部ではトリオレイン酸グリセリドとの接触角換算で  $5^\circ$  以下の親油性を呈する。このような材料は、産業機械のベアリング、切削盤など使用時に高潤滑性を有し、洗浄時に水洗できるような用途に利用できる。

図 2.4.2-15 親水・親油部のモザイク状概念図(特開平 10-166495)



光触媒粒子の表面における伝導電子帯と価電子帯との間の禁制帯幅をコントロールすることによって光に対する応答性を高めることができる。禁制帯幅が  $3.3\text{eV} \sim 5.0\text{eV}$  である光触媒粒子を用いると、光触媒の励起によって生じる伝導電子と正孔はより高エネルギーを有するようになる。このような光触媒は、アナターゼ型二酸化チタン(禁制帯幅： $3.2\text{eV}$ )に比べてより低照度・短時間の光照射で雰囲気との平衡以上の水酸基を化学吸着し、親水化することができる。図 2.4.2-16 は禁制帯幅が  $2.3\text{eV} \sim 3.2\text{eV}$  程度の物質を光触媒として使い、シリカ、アルミナなど第 2 の物質を接触させて粒子表面における禁制帯幅を  $3.3\text{eV} \sim 5.0\text{eV}$  に広げたものである。同様に、禁制帯幅を  $2.2\text{eV} \sim 3.1\text{eV}$  である光触媒層を形成した部材では可視光応答性が改善される。半導体光触媒の価電子帯と伝導帯の準位を図 2.4.2-17 に示す。

図 2.4.2-16 規制帯幅を広げた図(特開平 10-296902)

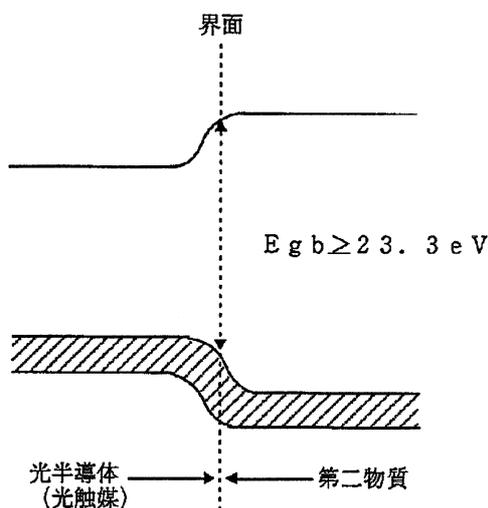
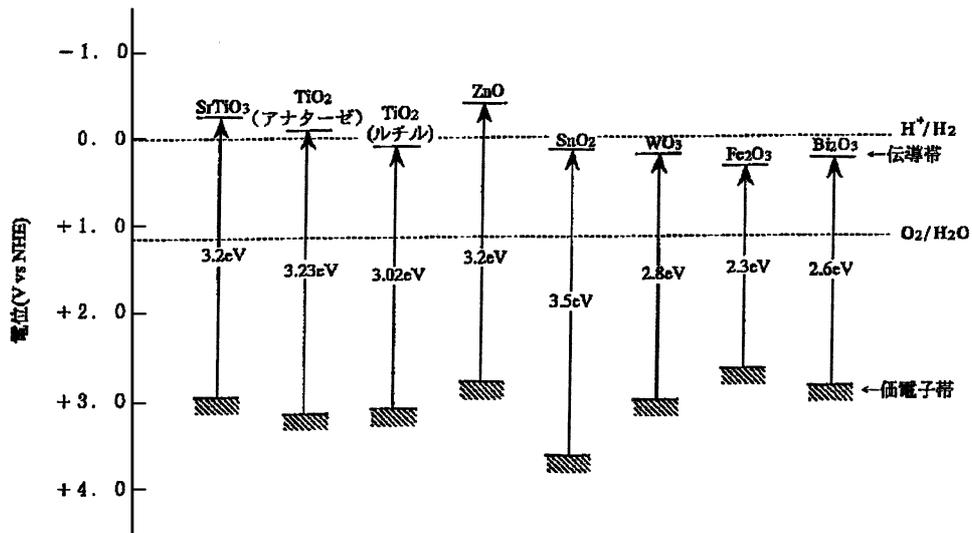


図 2.4.2-17 半導体光触媒の準位 (特許 2943768)



光触媒にシリカを共存させたり、シリコンをマトリックスとして用いると、水との接触角が  $0^\circ$  になる程度の超親水性を確保することができる。シリカを添加することによって、基材がナトリウムのようなアルカリ網目修飾イオンを含むガラスや施釉タイルであっても焼成中に修飾イオンが光触媒層に拡散するのを防ぎ、超親水性が実現する。また、シリコンバインダでは、シリコン分子の珪素原子に結合した有機基が光触媒作用により水酸基に置換され、超親水性となる。

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  などの固体酸は光触媒の表面エネルギーの水素結合成分を増加させて超親水性を高めるが、同時に水中における固体表面の油との接触角も増加させる。すなわち浣油性を呈することができ、油で汚れた基材を清浄化するのに利用できる。

光触媒性酸化チタン層に、チタンとジルコニウム、モリブデン、タングステンなどの複合酸化物を共存させると、層表面の極性が光の有無にかかわらず極端に大きな状態となる。そのため、疎水性分子よりも極性分子である水分子を選択的に吸着しやすくなる。その結果、安定な物理吸着水層が形成し、暗所に保持しても表面の親水性をかなり長期にわたって維持できる(特開平 10-147770、特開平 10-147771、特開平 10-95635、特開平 10-114546)。

光触媒作用を有する超親水性材料を実用に供する場合、解決しなければならない課題としては次のようなものがある(特開平 10-57817)。

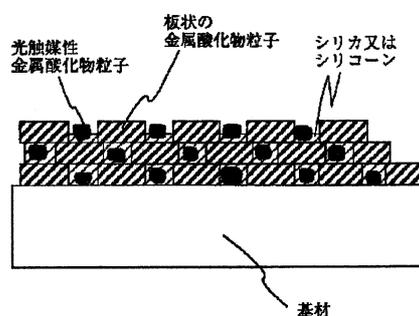
- ・比較的低い紫外線光量で材料表面の、水接触角で表現した親水性が  $10^\circ$  以下、望ましくは  $5^\circ$  以下になること
- ・一旦  $5^\circ$  以下の水の接触角を示した材料表面の初期親水性が室内空間に存在する程度の微弱な紫外線 ( $1 \sim 5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) のもとで長期間、最低 1 週間以上持続すること
- ・洗剤による洗浄や水拭きなどの操作が加えられても再度室内空間に存在する微弱な紫外線の照射によって材料の親水性が維持されること
- ・親水性の付与によっても他の光触媒作用が消失せず、防汚、抗菌などの機能を同時に保持できること。

このような課題を解決する 1 つの方法として、光触媒層表面に  $0.2 \sim 100\text{nm}$  の膜厚の金属化合物(珪素、ジルコニウム、アルミニウム、ニオブウムなどの酸化物、水酸化物)の薄膜

を形成する方法がある。光触媒作用によって生成した電子と正孔は通常、大部分再結合して消失してしまうが、その中の一部は表面に拡散して近傍の酸素や水などと反応して活性酸素を生成する。その活性酸素が上記金属化合物に結合している有機残基や吸着している水、ガス成分などと反応して多くの水酸基を生成する。これらの水酸基が大気中の水分を捕捉し、多数の水分子を光触媒材料表面に物理吸着させて吸着水層を形成し、超親水性を呈する（特開平 10-57817）。

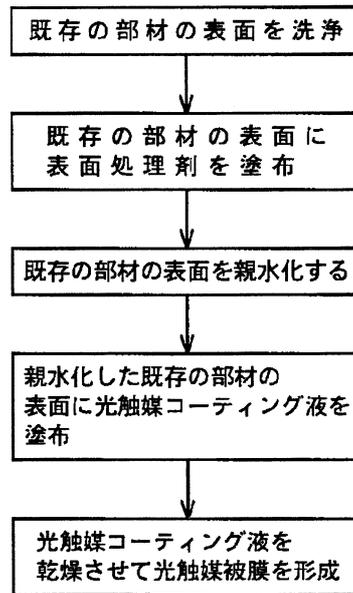
光触媒材料の層構造に関しては、光触媒性金属酸化物粒子またはこれ以外に添加される金属酸化物粒子を板状にすることにより薄膜形成時に板状粒子が図 2.4.2-18 のように配列し、優れた耐摩耗性が発揮されるとともに、配列した粒子間の保水力のため、暗所においても親水維持性が良い。

図 2.4.2-18 板状に形成した金属酸化物粒子(特開平 11-76834)



既存の基材表面に光触媒層を形成する場合、すでに汚染物質が付着しており、層形成が困難な場合があり、汚れを除去するためコロイダルシリカ、カチオン性界面活性剤および/または両性界面活性剤を含有する水溶液表面処理剤で前処理を行う。図 2.4.2-19 に示すように、既存の基材の表面を洗浄した後、表面処理剤を塗布する。既存の基材の表面にシリカ粒子が沈着して親水化する。この表面に光触媒コーティング液を塗布乾燥させて基材表面に対する結合力の優れた光触媒層が得られる。

図 2.4.2-19 基材に光触媒層を形成する方法 (特開平 11-106679)



樹脂バインダで基材表面に光触媒を固定する場合、光触媒粒子がその一部を外気に露出する必要がある。これを実現するため、粒子表面が濡れにくくなると比重が1以上であっても液面に浮くことに着目し、光触媒粒子をあらかじめシランカップリング剤などで表面修飾することが考えられている（特開平 9-314052）。粒子表面に表面処理層を形成し、樹脂塗料を構成する溶剤に対する光触媒粒子の濡れ性を調整することで、硬化前の樹脂塗料に光触媒粒子を混合した場合、粒子の一部が樹脂層表面から浮くようにし、浮き出た粒子の一部を覆う表面修飾層は光触媒の酸化還元反応で除去される。光触媒粒子の基材との接着性を向上させるには、アクリルシリコン樹脂層などのマトリックスを用いる（特開平 10-315374）。

各種基材上に光触媒層を形成するには、基材別に次のような手段が開発されている。

- ・チタン金属：酸素を含む雰囲気中で 500 以上 1,100 以下で焼成して結晶性酸化チタンを生成させる（特開平 9-228022）
- ・樹脂：放電、アルカリなどで親水処理した後、光触媒をシリコン樹脂を含む層で被覆；親水処理により表面層を基材に強固に固着できる（特開平 10-67873）
- ・ステンレス：シリカ、シリコン樹脂、アクリル樹脂などクロム原子の拡散を防止する層を介して光触媒層を形成し金属に含有しているクロムによる親水化速度の低下を防ぐ（特開平 10-156992）

### (3) 防曇性の利用

光触媒の超親水性にもとづく防曇性は鏡、窓ガラス、レンズなどに利用されている。利用の形態は、まず表面の超親水化を必要とする基材を準備し、光触媒性コーティングで被覆する。基材が金属、セラミック、ガラスのような耐熱性の材料で構成されている場合は、

光触媒粒子を焼結することにより、光触媒性コーティングを基材表面に固定することができる。あるいは、無定型の光触媒前駆体の薄膜を基材表面に固定し、加熱して結晶化する。基材がプラスチックのような非耐熱性材料で構成されている場合は、光触媒を含有する耐光酸化性塗料を表面に塗布し硬化させる（特許 2924902）。

光触媒は二酸化チタンが、無害で化学的に安定で、安価に入手でき、バンドギャップエネルギーが高いなどの理由で最も好ましい。二酸化チタンのうち、アナターゼ型の利点は、非常に細かい微粒子を分散させたゾルを市場で容易に入手できる、非常に薄い薄膜を形成できるなどである。ルチル型二酸化チタンの利点は、高温で焼結でき、強度と耐摩耗性に優れた被膜が得られることである。ルチル型はアナターゼ型よりも伝導帯準位は低い、光触媒による超親水化の目的には使用することができる。光触媒超親水性の防曇用途を表 2.4.2-2 にあげる。いずれも東陶機器の出願である。

表 2.4.2-2 超親水性の防曇用途の例

用途	構成	特徴	特許番号
鏡	反射コーティング層/ 光触媒を含む透明層/ 基材	水接触角換算で 5 ° 以下の水濡れ性を示す	特許 2924902 特開平 9-56549
レンズ	レンズ形成体/光触媒を含む透明層	同上	特許 2924902
道路鏡	道路鏡基材/透明光触媒層	シリカ、シリコン共存で長期高度親水性	特開平 9-228326
車両用ミラー	ヒーター付き車両用ミラー基材/透明光触媒層	ヒーターにより乾燥促進 雨天視界確保しシリカ、シリコン共存で長期親水化	特開平 9-226531 特許 3063968
保冷ショーケース	内部照明灯付き保冷ケース/窓を透明光触媒層で被覆	防曇と発生ガス分解による食品の鮮度保持	特開平 9-56535
車両前後方窓ガラス	ガラス基材/透明光触媒層	降雨や水しぶきによる水滴は直ちに水膜化して界面における光の屈折なし	特開平 9-227159
窓ガラス	ガラス基材/透明光触媒層	シリカ、固体酸、シリコンの共存により水濡れ角が 0 ° 近い親水性を呈する	特開平 9-227161
ゴーグル	レンズ内面に熱線反射膜/光触媒層	人体からの熱線を反射してゴーグル内の温度を 0 ° 以上に保ち、防曇効果向上	特開平 9-56742
カメラのカバーケース	カバーケース内面に光触媒層形成	湿気によるカバー内に発生する結露防止	特開平 9-230493
洗面用鏡	ガラス基材/透明光触媒層	シリカ、固体酸、シリコンの共存により水濡れ角が 0 ° 近い親水性を呈する	特許 3075195

光触媒による防曇性は次のような説明もなされている。すなわち、物品の表面に小さな水滴が発生しても紫外線の存在によって瞬時に水滴が分解され、曇の原因となる水滴が成長することがない。この時、白金などの金属を添加して小さな光電気化学セルを形成すると酸化力が増し、防曇効果も向上する（特開平 8-313705）。

光触媒性二酸化チタン層に無定型シリカ、水ガラス、水酸化チタンなどのアモルファス酸化物を共存させると、これら酸化物の優れた蓄水性のため、安定な物理吸着水層が形成されやすく、暗所に保持しても表面の親水性をかなり長期にわたり高度に維持でき、防曇効果を発揮する。（特許 3003593）

また、光触媒層の上に多孔質状の無機酸化膜を形成すると、その毛細管現象により、表面の濡れ性が向上し、親水性が高められて高い防曇効果を発揮する（特許 2901550）。

#### （4）結露防止性の利用

光触媒の超親水性に基づく結露防止性の利用は、まずビニールハウスに適用された。無定型シリカにより結着した光触媒粒子、またはシリコン塗料の形状にした光触媒粒子をハウスの天井に施す。光触媒作用による天井素材の劣化を防ぐために、耐光酸化性の中間層を設ける。ハウス内の凝縮水は一様に広がり水膜を形成する。結露の進行に伴い水膜の厚さが増すと、凝縮水は水膜を形成したまま側壁に沿って流下し、天井から水滴となって落下することはない。結露防止が最も要求される浴室部材では、浴室が屋外と違って照射される紫外線の強度が微弱であるため、光触媒粒子を銀や白金とともにシラノール基が導入されているバインダに加えて部材表面に層を形成する（特開平 9-224490）。

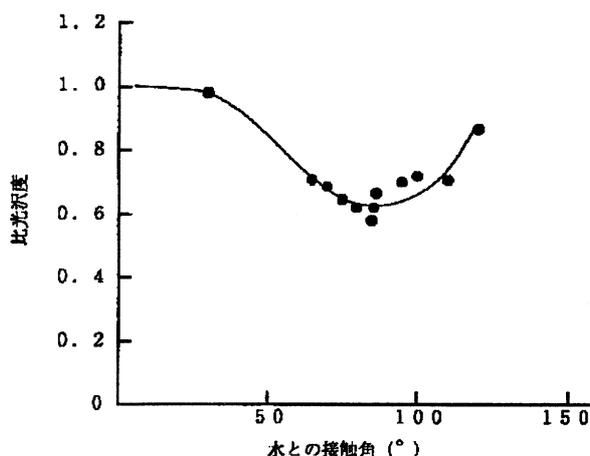
光触媒性酸化物粒子とシリコンと撥水性フッ素樹脂とを含有する表面層を形成すると、光触媒を励起した時、シリコン分子中の珪素原子に結合した有機基が少なくとも部分的に水酸基に置換されて親水性を呈し、シリコンが外気に露出した親水性部分と撥水性フッ素樹脂が外気に露出した撥水性部分が表面に微視的に分散された構造となる。そのため、親水性付着物も疎水性付着物も部材表面に固着することがなく、結露防止とともに表面は清浄に保たれる（特開平 10-132483）。

このような構造の光触媒層は熱交換器のフィン、プラスチックレンズなどに適用されている。また、フッ素樹脂とシリコン系樹脂とのグラフト重合体は付着水滴が跡を残さず滑り落ちる「超滑水性」を示すが、これに光触媒を含ませた層は防汚作用もあるため、長期にわたって超滑水性が維持される（特開平 10-237430）。

#### （5）防汚性の利用

図 2.4.2-20 は種々の樹脂を用い、水に対する接触角と汚れの付きやすさを調べたものである。汚れの付きやすさは、試料を浴槽水(人の垢、ラード、石鹼を混合したもの)に3時間浸漬し、浸漬前後の比光沢度を求めた。比光沢度は浸漬前を1としたときの浸漬後の光沢度である。水に対する接触角が70°付近で比光沢度は最も低下し、汚れが付着しやすくなった。接触角が小さくなると、比光沢度は接触角を大きくする場合よりも向上し、30°未満ではほとんど変化しなくなった。

図 2.4.2-20 水に対する接触角と汚れの付きやすさ(特開平 8-267646)



基材の表面に光触媒層を設けこれを光励起することにより水に対する接触角が小さくなり、汚れが付着しにくくなる。この時無機質の親水性物質を共存させると光触媒層が強固なものとなり、長期にわたり安定的に防汚性を維持できる(特開平 8-267646)。

次のような防汚材料が開発されている。

- ・ 結晶化ガラス：熱膨張率を考慮して、光触媒のバインダに低膨張性ガラスを用いる(特開平 9-226054)
- ・ コンクリート：光触媒表面層とコンクリート表面との間に防水層を形成し、親水化に伴う塩水などの侵入を防ぐ(特開平 9-77574)
- ・ 金属：メッキ層を形成する金属に光触媒粒子を共析させる(特開平 11-158694)

防汚性用途としては、屋外シート、屋外表示板、路面再帰反射体、道路トンネル内壁・遮音壁、などに適用されている。道路のトンネル内壁などでは汚れ物質として排気ガス中の煤煙やタイヤの摩耗粉のような疎水性の物質が多く、内壁などを親水化することによりこのような物質が付着しにくくなる。また、超親水化された表面は大気中の湿分を吸着するので、静電気も帯電しにくく浮遊煤塵を静電的に吸着することも少なくなる(特開平 10-37688、特開平 10-37135)。

光触媒の他の機能と同様、防汚性に関しても光触媒にシリカを加え、シリコンマトリックスを使うことにより、効果を高めている(特開平 9-78541)。このような組成は、道路標識反射板、透水性舗装材、ガードフェンス、ガラス食器などに適用されている。また、光触媒と撥水性フッ素樹脂またはシリコン樹脂の組合せは浴槽、路面標識などに適用されている(特開平 10-219620)。

#### (6) 着氷雪・着水滴防止

送電線、アンテナ、屋根、スキー場リフトケーブルなどの屋外にさらされる部材では、雨、雪、氷が付着して、種々の害を及ぼす。これを防ぐために光触媒を利用する。部材表

面に水との接触角  $10^\circ$  以下の親水性を付与すると、付着した水滴は瞬間に表面全体に広がる。たとえば送電線であれば付着した水滴が送電線を伝わって最も低い箇所を集まり、そこから落下するので、送電線自体に付着する水の量は少なくなる。水滴が付着しないため、雪や氷も付着しにくくなる。一方、部材表面の親水性が高くなると、液体が浸透しやすくなるアンカー効果やファスナー効果によって逆に氷などの付着力が大きくなる。これを防ぐためには部材の表面平均粗さを  $Ra = 1 \mu m$  以下に小さくする。また、送電線被覆材などの構成材料の光触媒による劣化を防ぐために光触媒の親水化力を維持したまま、酸化還元作用のみを抑制するアルカリ金属、アルカリ土類金属、シリカなどの保護層を形成しておく。

部材の表面に撥水性を付与しても水滴付着を防止することができる。このような部材では表面で水滴が動き回るようになり、付着しにくくなる。しかし同時に付着する汚れ物質によりこの効果が薄れていくため、光触媒を共存させて汚れ物質を分解除去して長期間にわたって高い撥水効果を維持する方法も開発されている（特開平 9-228073）。

疎水性部分と撥水性部分を微視的に共存させることにより、両方の作用で水滴付着を防止する方法もある。光触媒粒子とシリコーンと撥水性フッ素樹脂を含有させた層を部材表面に形成する（特開平 10-162655、特開平 10-163720）。光触媒の作用によりシリコーン分子中の珪素原子に結合した有機基が水酸基に置換されて親水性を呈し、撥水性フッ素樹脂の撥水性部分が共存し、親水性付着物も疎水性付着物も付着しにくくなり、水滴も付着しない。この方法は、送電線、アンテナ、車両の着雪防止を目的に出願されている（特開平 10-287237）。

## (7) 光触媒塗料

光触媒を含有した塗料は、1995年に東陶機器より「光触媒を含有する防曇性コーティング組成物」として出願されており（特開平 9-59041）、光触媒含有塗料の基本的特許と思われる。コーティング材の構成は、シリコーン前駆体または無定型シリカと光触媒粒子と溶媒とからなっており、光触媒作用によりシリコーン表面が超親水化することを利用している。防曇スプレーなどとして使われる。シリコーン又は無定型シリカを用いることにより、基材との接着力も良く、耐久性、耐摩耗性に優れているといわれる。さらに耐摩耗性を上げるために、バインダであるシリコーンの組成や組合せに関して探索が行われている（特開平 9-188850）。また、暗所でもある程度長期間親水性が維持できるように、バインダとして着水性に優れる無定型アルミナ、親水性基を有するシリコーン、吸水性樹脂などが使われている（特開平 11-156202）。

プラスチックなど基材表面による弾きを防止し基材との接着力を高めるため、バインダや添加剤としてアクリル酸重合体、ポリビニルアルコール、ヒドロキシアルコキシセルロース、コロイダルシリカ、コロイド状アルミナ、界面活性剤などが研究されている（特開平 11-123333、特開平 11-128751、特開平 11-138010）。

## (8) 濡れ性の利用

光触媒の超親水性化現象をベースとして種々の応用が考えられている。

親水性化により濡れ性が増加するが、この濡れ性がコンタクトレンズなど眼用レンズに

応用されている。レンズの表面が超親水化されると涙液がよくなじみ、装用感が向上する。また、レンズ表面には脂質や蛋白質が付着しにくくなるので、レンズに曇りが生じることがなく、洗浄も容易となる。濡れ性を分離膜の細孔に応用すると、分離膜の透水性が向上して例えば水の浄化や血液の濾過を従来より短時間で行うことができる。また、シャワーのノズルなどに適用すると、水が流線方向に対して秩序ある層流になり、水はねが少なく快適な水流を得ることができる（特開平 9-230104）。

材料の表面を超親水化すると、選択的に液体を近づけるためそれにより気泡を排除するようになり、気泡が付着しにくくなる。この現象が合わせガラスの製造や、液体中に浸漬して使用する電極などの器材や、液体を内部に満たす容器などに利用される（特開平 9-314041）。

光触媒を含有する層によって被覆された電気絶縁性の基材に光照射して光励起することにより表面を親水化し、空気中の湿分を表面に吸着することにより表面の電気伝導率が増加し、基材の帯電を防止することができる。静電気に伴う問題を解決する 1 つの手法として期待される（特開平 9-232096）。

金属の塗装表面に光触媒層を形成すると、塗装に傷が付いたときにも錆びにくくなる。その理由が次のように考えられている（特開平 10-278169）。

- ・表面が親水化されることで水蒸気を光触媒層が優先的に引きつけて内部の金属基材に到達しうる水蒸気分圧が低下するため水に酸化されにくくなる
- ・アナターゼ型酸化チタンが存在すると、3 価の鉄は 2 価に還元されやすくなり、鉄と水分が反応しても 3 価の酸化鉄が生成しにくく、錆が生じにくい。

自動車では、雨天時に時速約 80km 以上で走行すると、タイヤと路面との間に水膜が継続的に形成され、ハイドロプレーニング現象が起こる。これはタイヤと路面との間の摩擦係数が事実上ほぼ 0 になる現象で、タイヤがロックすることによって車体の制御、制動ができなくなる。タイヤを構成するゴム材料中に光半導体材料を混合しておく、光励起により表面が親水化し、接触面との水膜を薄くしあるいは無くして、摩擦係数を向上させることができる。この際タイヤ中の樹脂成分の光酸化還元作用による劣化を抑制するために、アルカリ金属などを含有させておく（特開平 9-315106）。

光触媒はアイススケートリンクの製氷装置にも利用される。リンク基材の表面に水を散布して氷層を作るとき、リンク基材の表面に光触媒層を形成しておく、水の散布時に水が均一に広がり、一様な水膜を得ることができ、表面が平滑な氷層を作ることができる（特開平 9-329378）。

機械機構の潤滑面に光触媒層を形成しておく、例えばエタノールや水などを潤滑剤として使えば超親水性現象により潤滑剤が一様に広がり接触摩擦を低減することができる。一方、光触媒の親油性を利用することもできる。チタンを加熱して基材表面に二酸化チタン被膜を形成する。これに光が当たると不安定な酸素原子が飛び出し、代わりに水酸イオンが結合する。水酸イオンは超親水性を発揮し、その他の部分は超親油性を発揮すると考えられている。従って超親油性を発揮した部分は潤滑油となじみ、摺動特性が向上する（特開平 10-43602）。