ナノシート光触媒コーティングガラスの開発

志 知 哲 也^a, 勝 又 健 一^b

^a 東海旅客鉄道(株) 総合技術本部 技術開発部 (〒485-0801 愛知県小牧市大山 1545-33)

^b 東京工業大学 応用セラミックス研究所 (〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259)

Development of Photocatalytic Self-cleaning Glasses Utilizing Metal Oxide Nanosheets

Tetsuya SHICHI^a and Ken-ichi KATSUMATA^b

^a Technology Research and Development Department, General Technology Division, Central Japan Railway Company(1545-33, Ohyama, Komaki-shi, Aichi 485-0801)

^b Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology(4259, Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 226-8503)

Keywords : Photocatalyst, Titania Nanosheet, Niobia Nanosheet, Self-cleaning Glass

1. 緒 言

新幹線をはじめとする旅客鉄道では、窓ガラスの汚れが問題となっている。日々の洗車に使われる水の成分が水滴の形に固着してうろこ状の模様を形成する汚れである。この汚れは「鱗状痕」と呼ばれるガラスの白化現象のひとつで、鉄道やバスなど大型の乗り物の窓ガラスで特に顕著に見られる。鱗状痕は一旦固着してしまうと取り去るには研磨する他はなく、多大な労力をかけて除去・清掃しているのが現状である。鱗状痕防止には水滴形成の抑制が最も効果的であると考えており、我々は光触媒の超親水性表面を利用した鱗状痕防止技術の開発に取り組んできた。光触媒コーティングガラスはすでにさまざまな商品が市販されているが、高速での走行や日々行われるブラシ洗車など、過酷な条件で使用するためには親水性のみならず高い耐久性も併せて要求される。本稿では、酸化物ナノシートが物理的に強いコート膜を形成する特性を生かした、高い耐久性を有する光触媒コーティングガラスの開発と、その実用化に関する取り組みについて紹介する。

2. 鉄道車両窓ガラスの鱗状痕

鉄道車両やバスなどの大型の輸送車両では、しばしばガラス窓に鱗状痕と呼ばれるうろこ状の汚れの付着が問題となる。鱗状痕はその色から白ヤケとも呼ばれるが、その形成には2つの経路が知られている。

ひとつはソーダライムガラス自体に含まれるナトリウムが、表面に付着した水によって表面に溶出し、経年によって徐々にガラスのケイ酸塩を侵食する現象である。特にナトリウムを大量に含む古い時代のソーダライムガラスに多く、車両用に限らず建物の窓ガラスなどでも散見される。ナトリウムはガラスの融点を下げる役割があり、低い温度でガラスを製造するのに必須な成分であるため、以前は必要以上に多く添加されていたと思われる。最近のガラスでは製造プロセスの改

善によって添加量が大幅に抑えられており、このような経路での鱗状痕形成は現在ではほとんどなくなっている。

もうひとつの経路は、洗車などに使われる水の成分が次第に堆積し、固着していく現象である。図1は鉄道車両の窓ガラスに付着した鱗状痕の写真である。その成分を分析してみると、主にSiO₂とCaOであることが分かった。鉄道車両は数日に1回のペースで洗車が行われるが、洗車には工業用水(地下水)が使われるため、水に含まれるケイ酸塩が水滴とともにガラスの表面に付着していると考えられる。自家用の小型乗用車であれば、洗車後すぐに水滴を拭き取るため、たとえ地下水を使用したとしてもケイ酸塩は表面に残らないが、大型車両の場合には拭き取ることができないため、水滴が乾くとその形状の部分にケイ酸塩が残存することになる。次の洗車の際にはケイ酸塩が付着した部分に水滴が付きやすく、

図1 鉄道車両側窓の鱗状痕

次第に何層も汚れが堆積し、やがては白いうろこ状の模様になってしまう。このような鱗状痕は溶質の多い地下水を使う場合に特に顕著であり、車両用窓ガラス特有の問題となる。一方で、雨水は溶質が少ないため、建物のガラス窓では鱗状痕の形成は通常問題とならない。

鱗状痕を抑制する方策はいくつか考えられる。洗浄水中の溶質を除去する水処理装置も実用化されており、効果が確認されているが、コスト的な問題のため広く導入されるには至っていない。新幹線の場合、サービス向上の観点から定期的にガラス表面を研磨して鱗状痕を除去しているが、鱗状痕は非常に強くガラスに固着しているため完全に取り除くことは難しく、また一編成あたり数百枚におよぶガラスの研磨作業には莫大な労力を要しているのが現状である。このような鱗状痕の形成を軽減する技術として、我々は酸化チタン光触媒の光誘起超親水性表面を利用した鱗状痕防止技術の開発に取り組んだ。

3. 車両用光触媒コーティングに求められる機能

酸化チタン光触媒の作用には、光触媒反応による有機物の酸化分解と表面が水になじみやすくなる光誘起超親水性がある。問題のケイ素やカルシウムなどのケイ酸塩成分そのものは光触媒の酸化分解機能では分解できないが、超親水性表面とすることで鱗状痕形成を防止できる。ガラスの表面にはもともと水酸基が多数存在しているため親水性は高いが、ある程度使用していくと汚れの付着などにより親水性が低下する。そのような表面に水が付くと水滴状になり、それが乾く過程で鱗状痕が形成されてしまう。そこで、ガラス表面への光触媒コーティングを行い超親水性を保てば、水滴は薄い水膜状にぬれ広がり、乾いた後でも鱗状痕にならず、ケイ酸塩による汚れを目立たなくすることができる。また、たとえ汚れた水であっても薄い水膜中の汚れ成分は少ないために、結果的に汚れを抑制することができる。さらに、ガラス表面が超親水性の状態であると、水(雨水、散水など)がガラス表面と汚れの間に入り込んで汚れを浮かせて洗い流すセルフクリーニング効果が期待できる。

光触媒コーティングガラスはすでに各社から販売されている。チタンアルコキシドをゾルゲル法で製膜したものや酸化チタン光触媒をバインダーで固定したもの、CVDで製膜したものなど、製造方法にはいくつかの種類があるが、その用途は専ら建材用ガラスである。新幹線車両用に用いる場合、日々の洗車や高速走行に耐える膜強度、特に耐摩耗性が求められるが、既存の光触媒コーティングガラスはそれほどの耐摩耗性はない。既存のガラスに後施工で光触媒をコーティングするコート剤もあるが、膜強度はさらに劣るため定期的な塗り直しを前提としなくてはならない。塗りなおしのための専用設備の新設は、設備投資のコストや検査・整備工程の変更などさまざまな制約から難しく現実的ではない。つまり、新幹線車両用光触媒コーティングには、光触媒活性や超親水性に加えて、十数年におよぶ使用期間の間、その性能を発揮する強い膜強度が求められる。

そこで、我々が着目したのは通常光触媒に用いられるナノ粒子ではなく、鱗片状の構造を持つナノシートである。既存

の光触媒は直径が10 nm程度の球形をしたアナターゼ構造の酸化チタンを用いている。これを用いた場合、粒子同士あるいはガラス基板と粒子は点接触となるため接触面積が小さく、密着強度には限界がある。しかし、ナノシートはごく薄いシート状の酸化チタンがガラス表面を覆うため、粒子同士や基板との接触面積が大きくなり硬い膜を形成することができる。このような考えを基にナノシート光触媒コーティングの開発を行った。

4. チタニアナノシート光触媒

チタニアナノシートは層状チタン酸塩をホスト層1枚にまではく離することによって得られたものであり、水平方向にはミクロンオーダーの大きさを有しながら垂直方向にはナノオーダーの厚みしかない高アスペクト比の極限的な二次元構造である^{1),2)}。その光吸収は265 nm付近にピークを持ち、はく離前のバルクと比較して大きくブルーシフトしている³⁾。これは厚みがナノオーダーのため、量子サイズ効果によってブルーシフトしたと考えられ、ナノシートという特異な構造による特徴の一つと言える。我々は、まずレピドクロサイト型の層状チタン酸塩を合成し、それを単相はく離してチタニアナノシートを得ることにした。

層状チタン酸塩の合成には簡易で工業的にも適用可能と考えられる固相法を選び、炭酸セシウム(Cs_2CO_3)と酸化チタン(TiO_2)の粉末を混合焼成して層状チタン酸塩を合成した。その後、酸処理により層間をプロトン化した。最後に、アミン系のはく離剤を用いて単層はく離し、溶液中の固形分濃度、pH、溶媒などを調製してチタニアナノシート光触媒コーティング剤を得た。

ガラスへコーティングする方法には、スピンコート法、ディップコート法、フローコート法などが挙げられる。新幹線または他の車両用で使用されている大きなガラスに対してスピンコート法は適さない。大面積への均一コーティングを考慮して、ディップコート法を選んだ。

コーティングしたチタニアナノシートが洗車機ブラシなどで削られないように物理的耐久性を有する膜にするためには、焼成によりガラスと強固に密着させる必要がある。しかしながら、最も工業的に製造され使用されているソーダライムガラス(並ガラス)にチタニアナノシートを適用する場合、アルカリバリア層となる下地膜が必要となった(図2)。これは、焼成過程においてガラス中に含まれている網目修飾酸化物成分の一つであるナトリウムイオン(Na^+)がガラス内部および表面から光触媒層となるチタニアナノシートへと熱拡散し、光触媒活性を低下させるためである。この低下の原因は、ナトリウムイオンとチタニアナノシートが反応してチタン酸ナトリウムになるため、またはナトリウムイオンがナノシートを形成する結晶構造からアナターゼ型結晶構造への相転移を抑制するためと考えられているが、未だ明確なことは分かっていない。このような理由から、チタニアナノシート光触媒ガラスを得るには、①下地膜の選定(組成、濃度)、②下地膜の焼成温度、③チタニアナノシートの焼成温度を最適化しなければならなかった。

チタニアナノシート光触媒ガラスは400℃以上の焼成によ

りガラスと強固に密着し、鉛筆引っ掻き試験(JIS K 5400)から9H以上の膜硬度を持つことが分かった。また、濁度(JIS K 7136)は0.5%以下と非常に優れた透明性を有していた。図3は作製したチタニアナノシート光触媒ガラスと市販の光触媒コーティング剤を用いて同様にコーティング・焼成したガラスをメチレンブルー水溶液に浸して初期防汚性を比較した結果である。写真から市販品で作製した光触媒ガラス表面には濃い色素が付着しているが、チタニアナノシート光触媒ガラスはほとんど付着していないことが分かる。加えて、紫外可視吸収スペクトルから、チタニアナノシート光触媒ガラスではメチレンブルーに由来する吸収がほとんどないことが確認できる。これは、市販品を用いた光触媒ガラスの表面は10～20 nmの粒子状であるのに対して、チタニアナノシ

図2 チタニアナノシート光触媒ガラスの製造プロセス(TNS：チタニアナノシート)

図3 チタニアナノシート光触媒ガラスと市販の溶剤を用いて作製した光触媒ガラス初期防汚性の比較(左：外観写真，右：メチレンブルー溶液浸漬後の紫外可視吸収スペクトル)

ト光触媒ガラスの表面はシート状で平滑性に優れているために汚れ物質が付着しにくいと考えられる。

図4は500℃で焼成したチタニアナノシート光触媒ガラスへブラックライトを用いて紫外光を照射した時の水接触角変化とその表面のAFM像である。表面の算術平均粗さ(Ra)は1.19 nmでナノオーダーの平滑な表面であることが分かる。また、紫外光照射によって水接触角は小さくなり、約2時間後には5°以下の超親水性状態となった。焼成後の膜表面の結晶構造をXRDにより測定したところ、アナターゼ構造であった。つまり、500℃焼成によってチタニアナノシート構造からアナターゼ構造へ相転移し、光誘起親水性が発現されたと考えられる。

図5は同じチタニアナノシート光触媒ガラスを用いて光触媒工業会の「光触媒製品における湿式分解性試験方法」に準拠して、メチレンブルーの分解試験を行った結果である。紫外光照射時間が長くなるにともないメチレンブルーの吸収ピークが小さくなっていることから、チタニアナノシート光

図4 チタニアナノシート光触媒ガラス表面のAFM像と紫外光照射にともなう水の接触角変化(紫外光照射強度：1.0 mW/cm²)

図5 チタニアナノシート光触媒ガラスと市販の溶剤を用いて作製した光触媒ガラス初期防汚性の比較(左：外観写真，右：メチレンブルー溶液浸漬後の紫外可視吸収スペクトル)

触媒ガラスは酸化分解活性を持っていることが分かる。

チタニアナノシート光触媒ガラスの光触媒活性を確認した後、我々は新幹線のガラスに適用すべくチタニアナノシートをコーティング・焼成した。作製した新幹線用チタニアナノシート光触媒ガラスは、新幹線用ガラスとしての強度やさまざまな耐久性試験に合格した。現在、新幹線 N700 系先行試作車のグリーン車の窓ガラスにチタニアナノシート光触媒ガラスを搭載し、平成 19 年 9 月から現車試験を行っており、今後も継続して耐久性とセルフクリーニング性能を調査していく予定である。

5. ニオブianaノシート光触媒

先に紹介したチタニアナノシート光触媒ガラスは、硬い膜とセルフクリーニング性能により車両用の光触媒ガラスとしての応用が可能であると考えられる。しかしながら、図 2 に示したように下地膜が必要であるため、下地膜を塗布・焼成し、その後チタニアナノシートを塗布・焼成するため製造プロセスが煩雑となりコスト面の問題が生じる。また、ナトリウムイオンの膜内への拡散をブロックする下地膜は非常に緻密であるため、焼成時に収縮を起こしてガラスが歪むという問題が生じる。これを回避するために熱履歴や温度分布など微妙な管理が必要となり、生産性を上げられないこともわかった。新幹線だけではなく一般的な車両用として応用するにはコストダウンが必須である。このような理由から、我々はチタニアナノシートに変わる別の物質を探索することを余儀なくされ、次に紹介するニオブianaノシートに着目した。

ニオブianaノシートは光触媒材料の一つとしてすでに研究報告があり、ニオブ酸カリウム ($K_4Nb_6O_{17}$) にニッケルを修飾させると高活性な水分解触媒となることが分かっている^{4),5)}。一方、タンタル酸ナトリウム ($NaTaO_3$) はペロブスカイト構造で高活性な水分解材料として報告されており⁶⁾、酸化ニオブとナトリウムの化合物であるニオブ酸ナトリウム ($NaNbO_3$) は $NaTaO_3$ と同じペロブスカイト構造でバンドギャップが 3.4 eV と太陽光に含まれる紫外波長域で光活性

する可能性がある。ニオブianaノシートを用いれば、焼成過程にガラス中から拡散してくるナトリウムによって光触媒活性が低下しないだけでなく、積極的に熱拡散ナトリウムを利用して $NaNbO_3$ を形成し、新たな光触媒ガラスとなると考えられた。そこで、コストダウンを目指した下地膜を必要としない光触媒ガラスの開発を目的として、光触媒コーティング剤の開発とこれをガラスへ塗布したニオブianaノシート光触媒ガラスの研究を行った。

ニオブianaノシートは NbO_6 八面体を基本骨格として 2 種類のホスト層となる組成 ($[Nb_3O_8]^-$, $[Nb_6O_{17}]^{4-}$) があり、ホスト層全体が負電荷となるため層間に陽イオンを取り込んで電荷のバランスを保って層構造を形成している。2 種類のうち $[Nb_6O_{17}]^{4-}$ シートはシートの上と下では NbO_6 八面体の並びが対称ではなく、1つの面は他方より空間的に密に充填されている。このため、シートの上と下で同じ電荷数にはならないため、はく離したときに応力の差が生じ、スクロールしてチューブ状になる。一方、 $[Nb_3O_8]^-$ シートははく離後もシート状を保っていた。そこで、ニオブianaノシートとして $[Nb_3O_8]^-$ を選び、チタニアナノシートと同じ固相法で層状ニオブ酸塩を合成し、酸処理で層間をプロトン化した。最後に、はく離剤を用いて単層はく離し、ニオブianaノシート光触媒コーティング剤を調製した。

ガラスにコーティングして焼成したニオブianaノシート光触媒ガラスの濁度は 0.5 以下であり非常に優れた透明性を有していた。膜は 450 °C 以上の焼成によって強固にガラスと密着し、新幹線の側窓ガラスに適用可能な物理的耐久性を有していることが確認できた。また、XRD による膜の生成相、XPS による表面の化学結合状態分析、TG-DTA による熱分析により、400 °C でニオブianaノシートの層間にあるはく離剤が燃焼し、そこへガラス中からのナトリウムが拡散して $NaNb_3O_8$ が形成され、更なる 450 °C 以上の焼成により $NaNbO_3$ になっていることを示唆する結果が得られている (図 6)⁷⁾。これらの結果より、熱拡散ナトリウムと反応することでガラスとの密着性が向上していると考えられる。

図 7 は 500 °C で焼成したニオブianaノシート光触媒ガラスへブラックライトを用いて紫外光を照射した時の水接触角変

図 5 チタニアナノシート光触媒ガラスのメチレンブルー分解試験

図 6 ニオブianaノシート光触媒ガラスの製造プロセス (NNS：ニオブianaノシート)

図7 ニオブianaノシート光触媒ガラス表面のAFM像と紫外光照射にともなう水の接触角変化(紫外光照射強度: 1.0 mW/cm^2)

化とその表面のAFM像である。表面はシート状で一様に覆われ、その算術平均粗さ(Ra)は0.68 nmで非常に平滑な表面であることが分かる。また、紫外光照射によって水接触角は小さくなり、約4時間後には 5° 以下の超親水性状態となった。チタニアナノシート光触媒ガラスと比較すると、親水化速度は遅い結果となった。

図8は同じニオブianaノシート光触媒ガラスを使ってメチレンブルーの分解試験を行ったものである。紫外光照射時間が長くなるにともないメチレンブルーの吸収ピークがほとんど変化せず24時間後(1440分後)でも大きな減少は見られなかった。ニオブianaノシート光触媒ガラスはチタニアナノシート光触媒ガラスと比較してほとんど分解活性を持っていないことが分かった。この現象は、ゾル-ゲル法から作製した NaNbO_3 と同様の傾向を示した⁸⁾。これらの結果より、ニオブ酸ナトリウムは紫外光照射によって親水化するが分解活性はほとんどなく、その影響により親水化速度が遅くなったと考えられる。

酸化チタンの光誘起親水化は、表面に吸着している有機物が分解除去されて清浄な表面が表れ、酸化チタン内部に発生した電子とホールのうち、ホールが表面のTi-O結合を弱め、そこに水が解離吸着して高度に親水化する機構が考えられている⁹⁾。しかしながら、今回のニオブianaノシート光触媒ガラスでは、分解活性がほとんどなくても超親水化することを示しており、これまでの考え方では説明がつかない。酸化分解活性と光誘起親水化の関係という点から学術的には非常に興味深い結果だと考えられ、今後の表面化学的アプローチによる基礎研究によって解明されることを期待したい。

図9は独自に作製したセルフクリーニング装置を用いて、実際に車両洗浄に使用している水を使ってニオブianaノシート光触媒ガラスのセルフクリーニング性能試験をした後の写真である。コートが無いガラスは鱗状痕が生成して汚れているのに対して、コートしたガラスは鱗状痕が見られずセルフクリーニング性能を有していることが分かる。この結果から、

図8 ニオブianaノシート光触媒ガラスのメチレンブルー分解試験

図9 ノーマルガラス(左)とニオブianaノシート光触媒ガラス(右)のセルフクリーニング試験後の外観写真

光触媒の分解活性がなくても光誘起親水性があれば鱗状痕の生成は抑えられることが確認できた。今後、現車試験などによりセルフクリーニング性能を評価していく予定である。

6. 結 言

酸化チタナノシートの特異な形状を利用することにより、これまでにない高い耐久性を有する光触媒ガラスコーティングを製造することができた。ニオブianaノシート光触媒ガラスは光触媒分解活性は低いものの、比較的低コストで製造できるため、セルフクリーニングや防曇など超親水性の求められるガラスへ広く適用することを目標に開発を進めている。一方のチタニアナノシート光触媒は、ナトリウム拡散の問題がない基材への適用や、コストがかかっても分解活性が必要とされる分野への適用を目指している。また、新幹線をはじめとする鉄道車両での試験を引き続き実施するとともに、自動車ガラスなど他の分野での実用化を見据えて今後も開発に取り組みたい。

(Received October 15, 2009)

文 献

- 1) 黒田一幸, 佐々木高義; 無機ナノシートの科学と応用, p. 137 (シーエムシー出版, 2005).
- 2) T. Sasaki and M. Watanabe ; *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4682 (1998).
- 3) T. Sasaki and M. Watanabe ; *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10519 (1997).
- 4) A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, A. Aika and T. Onishi ; *J. Catal.*, **111**, 67 (1988).
- 5) K. Domen, A. Kudo, A. Shinozaki, A. Tanaka and T. Onishi ; *Catal. Today*, **8**, 77 (1990).
- 6) H. Kako, K. Asakura and A. Kudo ; *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3082 (2003).
- 7) K. Katsumata, C.E.J. Cordonier, S. Okazaki, T. Shichi, T. Sasaki and A. Fujishima; *submitted*.
- 8) K. Katsumata, C. E. J. Cordonier, T. Shichi and A. Fujishima ; *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3856 (2009).
- 9) 橋本和仁, 入江 寛; 表面科学, **25**, (5), 252 (2004).

~~~~~