

論文内容の要旨

氏名 小熊 淳一

今日、汚れが付着しない建築材の外装目的で、1層コート型光触媒塗料として「粒子浮上1層コート型光触媒塗料」と「水系1層コート型光触媒塗料」の2つの光触媒塗料が提案されている。本研究では、これらを安心して使うため、物性の科学的な検証と、その機能発現機構に関して理論的な裏付けを与えることを目的としている。2章と3章で「粒子浮上1層コート型光触媒塗料」、4章から7章で「水系1層コート型光触媒塗料」について検討を行った。

2章では、「粒子浮上1層コート型光触媒塗料」の塗膜断面観察を行い、光触媒粒子が塗膜表面近傍約100nm部分に浮上して、直下に保護層相当層が自然形成されていることを明らかにした。また、光触媒粒子が最表面に集積していることにより、高い透明性、優れた親水化速度、及び、高耐候性を有していることを見出した。

3章では、「粒子浮上1層コート型光触媒塗料」の光触媒粒子浮上因子を検討し、塗膜形成時間の確保、及び、ブラウン運動性の確保が重要であることを見出した。塗膜形成時間の確保には、相対蒸発速度が小さい溶剤を選択することが重要であることを明らかにした。また、ブラウン運動性確保へは、粒子肥大を防ぐため、塗料配合時の攪拌を強化することが重要であることを見出し、塗膜性能安定化を実現した。

4章では、特殊酸化チタンを用いた「水系1層コート型光触媒塗料」の光触媒活性と塗膜耐久性について検討を行った。光触媒活性について、特殊酸化チタンを選択しても一般酸化チタンを選択した場合と同様に、光触媒塗料に求められる性能を発揮していることが分かった。一般酸化チタンを選択した場合は下地塗膜が激しく劣化している様子が観察されたが、特殊酸化チタンを選択した場合は傷んでいないことを確認した。更に、本塗膜が30年の長期耐久性を期待できることを確認した。これらのことから、保護層無しの1層コートでも、光触媒塗料として必要な活性を有し、下地を傷めず長期の耐久性を有することを示した。

続く、5~7章では、活性と耐久性を両立している機構を解明するため、酸化チタン表面にシリカを被覆した効果について研究した。5章では、シリカ被覆アナターゼ型酸化チタンと未被覆アナターゼ型酸化チタンについて、紫外線照射下での正孔測定と有機物分解実験を行い、シリカ被覆したときの効果を明らかにした。ESRを用いた正孔測定において、シリカ被覆によって正孔は消失することなく、むしろ増加することが分かった。また、アセトアルデヒドとトルエンの分解において、シリカ被覆酸化チタンは未被覆酸化チタンに比べて、分解活性は高いことが分かった。未修飾酸化チタンでは分解活性を発現する酸化部位（表面捕捉正孔）が分解中間体や生成した H_2O_2 によって覆われ、シリカ被覆酸化チタンに

比べ活性が上がらないことが示唆された。

6 章では、前章で示唆された機構を確かめるために、紫外線照射下での活性酸素種の定量を行った。シリカ被覆酸化チタンは未被覆酸化チタンに比べて、 H_2O_2 の検出量が大幅に減った。酸化チタン表面に形成されたシリカ層が H_2O_2 減少に大きく寄与していると考えられ、このことが従来から言われている「光触媒をシリカ被覆して活性を抑制する」ことの本質である。即ち、シリカ修飾により H_2O_2 の放出が低下し、酸化チタンによる担持樹脂の分解を防いでいることを見出した。

7 章では、ルチル型酸化チタンについてシリカ被覆の効果を検討した。ESR 測定において、シリカ被覆によって正孔は消失しないことを確認した。また、アセトアルデヒドとトルエンの分解において、シリカ被覆酸化チタンは未被覆酸化チタンに比べて、分解活性は高いことが分かった。続いて、活性酸素種の検討では、シリカ被覆酸化チタンは H_2O_2 の検出量が大幅に減り、ほぼゼロになることが分かった。ルチル型においてもアナターゼ型と同様に、酸化チタン表面に形成されたシリカ層が大きく寄与していることを見出した。

5 章~7 章で見出した酸化チタン表面へのシリカ被覆の効果を纏めると以下の通りである。①シリカ被覆を施すことで正孔量が大きく減ることは無く、正孔の直接酸化による有機物分解活性は失われない。②シリカ被覆を施すことで、分解対象物質によっては、むしろ分解活性を高めることができる。③光触媒反応による活性酸素種の生成は H_2O_2 生成が主反応であり、シリカ被覆を施すことで H_2O_2 の放出量を抑えることができる。④シリカ被覆効果についてルチルとアナターゼとで大きな差異は無い。

8 章では、本研究を総括した。本研究の成果は、1 層コート型光触媒塗料として提案されている 2 つの「粒子浮上 1 層コート型光触媒塗料」と「水系 1 層コート型光触媒塗料」について、安心して使えるための科学的裏付けを与えるものであり、1 層コート型光触媒塗料の応用発展に大きく寄与するものである。