酸化チタンを用いた光触媒の文化財保存科学への応用研究

On the application of TiO_2 photocatalyst in Conservation Sciences

玉岡 義隆
TAMAOKA Yoshitaka

１．序論

博物館や美術館、屋外の展示施設などで展示・収蔵される文化財には、多岐にわたる劣化要因が存在する。その中で文化財の劣化や変質を促進する要因の一つに空気汚染が挙げられる。空気汚染の発生源は多岐にわたるが、空気汚染による文化財の劣化や変質の問題は現在も解消されていない[注1]。

現在、建築関連、水処理・土壌汚染関連、医療関連などの分野で、空気浄化、水浄化、抗菌・殺菌などを目的として利用されている技術に、酸化チタン光触媒という技術がある。光触媒とは光エネルギーを利用して触媒となる物質のことを指し、酸化チタン光触媒は、紫外線を利用して超親水性と酸化作用という二つの効果を発揮する。超親水性はガラスや鏡の曇りを防止する目的で利用され、酸化作用は空気中や水中の有機化合物を酸化分解し、空気浄化や水浄化を行う目的で利用されている[注2]。

酸化チタン光触媒を利用することで空気中の汚染因子を酸化分解することが可能であるため、酸化チタン光触媒を文化財の保存に応用することで、空気汚染を要因とする文化財の劣化被害を軽減することが可能だと考えられる。しかし、酸化チタン光触媒は新しい技術であるため、活用はされているが、広い分野に普及しているとは言い難く、文化財に応用されることもなかった。酸化チタン光触媒が文化財に利用されてこなかった理由には、酸化チタン光触媒は紫外線下でのみ効果を発揮するため、紫外線の悪影響を受ける文化財には相性が悪いと考えられてきたこと、次に、酸化チタン光触媒の効果が正確には把握されていないこと、そして、どのように文化財に利用すればいいのか不明瞭であることの３つが挙げられる。そのため、本研究では、第１に酸化チタン光触媒の効果を正確に把握し、今後文化財に光触媒を応用する際の指標にすること、第２に酸化チタン光触媒を応用した新しい保存方法を提案し、保存方法の選択肢を増やすことを目的とする。

２．光触媒

（１）光触媒の歴史

酸化チタンは、白色顔料として優れた隠蔽性と白さが評価され、日本では1930年代から顔料として工業生産されてきた。酸化チタンが利用されるとともに、耐候性を高めるために光触媒活性をいかにして抑えるかということに多大な労力が費やされてきた。Nature誌に1972年に報告された酸化チタン電極を用いる光分解反応（本多・藤嶋効果）を機に、光を吸収したとき酸化チタン表面で生じる反応の原理が解明され、酸化チタンが一躍注目を集めるようになった[注3]。1990 年代に入ると、自然光を利用して微量の有害有機物を分解するという研究が、企業と大学の連携で進められるようになり、酸化チタンの強い酸化力や還元力による有機化合物の分解機能は、環境浄化を始め多くの分野に適用できる可能性が高いということが示され、材料の表面に酸化チタン薄膜をコーティングし、表面の汚れや菌を光分解する研究が始められた[注4]。

（２）光触媒の持つ二つの性質のメカニズム

酸化チタンには、様々な分野で活用される二つの性質がある。一つは酸化分解作用であり、もう一つは超親水性である。酸化分解作用と超親水性は、酸化チタンが紫外線を吸収することで発現する。光触媒として利用されるアナターゼ型の酸化チタンのバンドギャップは、3.2 eV である。3.2 eV とは 380 nm 付近の波長の光が持つエネルギーに相当するので、酸化チタンは紫外線以上のエネルギーを持つ光を吸収することで、価電子帯の電子が励起し伝導帯電子と価電子帯正孔を生じる。酸化チタンによる酸化分解効果は、価電子帯正孔と、伝導帯電子及び価電子帯正孔によって生じた活性酸素が酸化チタン表面に吸着している分子を酸化することで発現する[注5]。

物質表面と水滴のなす角度を水に対する接触角と言い、接触角は物質表面が親水性であると小さくなる。酸化チタンに紫外線を照射すると、水に対する接触角が0度に近づき酸化チタンの表面は超親水性となる。酸化チタン表面に紫外線が当たると、一部の架橋している酸素が脱離し、酸素欠陥が生じる。この酸素欠陥に大気中の水分が解離吸着することで解離吸着水（表面水酸基）が生じる。水酸基は親水性であるため、酸化チタン表面は親水性となる[注6]。また、化学吸着水に空気中の水分が吸着して、水素結合により物理吸着水層が生成することで親水性が強くなり、酸化チタン表面は超親水性となる[注7]。

３．文化財と大気汚染

展示・収蔵される環境によって文化財を劣化させる空気汚染物質は多種多様である。人類の経済成長に伴う大気汚染も文化財を劣化させる要因の１つである。大気には、硫黄酸化物、窒素酸化物、塩化物イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどの多くの大気汚染物質が含まれている。自動車の排気ガスや工場の排気ガスを発生源とする硫黄酸化物や窒素酸化物は、酸性雨や酸性霧の原因となる。酸性雨や酸性霧は屋外に展示されている文化財に深刻な被害を与え、悪影響を与える文化財は石造文化財、金属文化財、木造文化財、顔料など多岐にわたる[注8]。

硫黄酸化物や窒素酸化物などの大気汚染は、屋外の文化財に悪影響を与えるが、屋内に展示・収蔵されている文化財に悪影響を与える汚染因子も存在する。文化財が展示される展示室や展示ケースに持ち込まれる材料は多岐にわたり、それらの材料から汚染物質が放出されることがある。汚染物質を放出する材料には、合板、クロス、接着剤、パテ、塗料などがあり、人間や虫などの生物もアンモニアなどの汚染物質を放出する。合板やクロス、接着剤などからは有機酸やアルデヒド類などが発生し、有機酸は金属の腐食や顔料の変質などの原因となり、アルデヒド類も有機酸と同様に金属の腐食や顔料の変質を引き起こす[注9]。アンモニアは油絵の褐変の原因となる。屋内で文化財に悪影響を与える汚染物質は展示環境だけではなく、収蔵環境にも存在し、収蔵庫に使用される木材が主な発生源となる[注10]。主な汚染物質が文化財に与える影響と発生源を表3.1に示した。

表 3.1 汚染物質の発生源と文化財に与える影響

主な空気汚染物質名	主な発生源	文化財への影響
アンモニア	コンクリート、生物劣化、人間、接着剤、ペンキ	アマニ油の褐変、顔料の変質
窒素酸化物	車の排気ガス、人間	金属の変質、有機物の変質（染料の退色、繊維や革の劣化
硫黄酸化物	火山ガス、工場、	金属の変質、有機物の変質（染織品の退色、紙や革の劣化）、大理石の劣化
アルデヒド類	車の排気ガス、工場、油絵、建築材料（ペンキ、接着剤、合板、木材）	金属の腐食、顔料の変質、有機物の変質（染織品の退色）、石灰質の劣化
有機酸類	セルロースの劣化、車の排気ガス、工場、油絵、建築材料（ペンキ、接着剤、合板、木材）	金属の腐食、顔料の変質、アルカリ性文化財の変質（漆喰、貝殻標本）

文化財に悪影響を与える汚染物質には、文化財の周囲の施設を発生源とするものの他に、文化財自身が発生源となるものが存在する。文化財自身が汚染物質の発生源となる劣化には、マイクロフィルムのビネガーシンドロームが挙げられる。ビネガーシンドロームとは、支持体であるセルローストリアセテートの加水分解によって劣化が進行しマイクロフィルムが縮み脆くなる劣化のことであり、セルローストリアセテートの加水分解の生成物である酢酸が触媒となり反応が加速される[注11]。

現在、展示環境における空気汚染の対策として、展示ケース内の換気やケミカルフィルターの設置を行っている。また、展示環境を改修した際は、改修後の期間を十分とることで汚染物質の発生量を減少させ、パッシブインジケーターや気体検知管を使用して展示環境や収蔵環境の汚染物質の濃度を監視している[注12]。

４．酸化チタン光触媒を使ったアンモニアガス及び酢酸ガスの分解実験

（１）実験目的

100 ppm 以下の濃度領域での酸化チタン光触媒の酸化分解反応を正確に把握し、今後文化財に酸化チタン光触媒を応用する際の指標を作製した。本実験は、ガスの流れを作り測定対象のガスを酸化チタン光触媒に対して当てるような動的な環境ではなく、ガスの流れを作らず測定対象のガスが存在する空間に酸化チタン光触媒を放置する静的な環境で行った。静的な環境で実験を行うことで、屋外に展示されている文化財の付帯施設や博物館等の展示ケース内での酸化チタン光触媒の利用を検討した。

（２）実験操作

本実験では、使用するガスの種類、使用するガスの体積、テドラーバッグに封入する酸化チタン光触媒塗布ガラス板の枚数、1 枚のガラス板に塗布する酸化チタン光触媒の密度を変化させてテドラーバッグ内のガス濃度を測定した。各サンプルの条件を表4.1 に示した。

表 4.1 各サンプルの条件

サンプル番号	ガスの種類	ガス体積（L）	ガス濃度（ppm）	ガラス板の枚数（枚）	塗布面積（cm2）	光触媒密度（mg/cm2）	光触媒塗布重量（mg）	紫外線強度（μW/cm²）
①	アンモニア	2	60	2	100	8.3	830	3.2
②	アンモニア	8	60	1	50	8.3	420	3.2
③	アンモニア	8	60	2	100	8.3	830	3.2
④	アンモニア	8	60	2	100	1.7	170	3.2
⑤	アンモニア	8	60	5	250	1.7	430	3.2
⑥	酢酸	2	80	2	100	8.3	830	3.2
⑦	酢酸	8	80	1	50	8.3	420	3.2
⑧	酢酸	8	80	2	100	8.3	830	3.2
⑨	酢酸	8	80	2	100	1.7	170	3.2
⑩	酢酸	8	80	5	250	1.7	430	3.2

酸化チタンを接着層と混合し 10 倍に希釈した後、ガラス板の片面に塗布を行った。酸化チタン光触媒塗布ガラス板は、密度が 1.7 mg/cm^2 になるように塗布したものと 8.3 mg/cm^2 になるように塗布したものの 2 種類を作製した。ガラス板に酸化チタン光触媒を接着する接着層のみを塗布してブランクとした。テドラーバッグに 50 mm×100 mm の酸化チタン光触媒塗布ガラス板 2 枚とデータロガーを封入し、テドラーバッグを窒素ガスで 3 回洗浄した（図 4.1）。洗浄後、ガス濃度が 0 ppm であることを確認した。ガス濃度を測定した後、内部のガスを排出し、テドラーバッグを紫外線照射装置下に設置し実験装置とした（図 4.2）。

図 4.1 ガラス板及びデータロガーを入れたテドラーバッグ

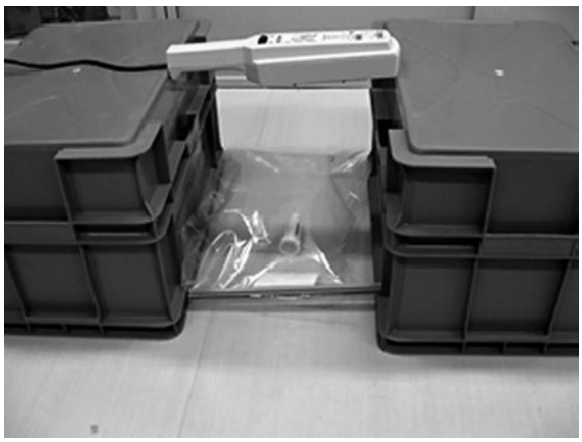

図 4.2 実験装置写真

テドラーバッグに調製した測定対象のガスを注入し、テドラーバッグ内の測定対象のガス濃度を一定時間経過ごとに GASTEC 社製気体検知管 No.3La または GASTEC 社製気体検知管 No.81 を使い測定した。実験開始から 2 時間経過後に紫外線を照射し始め、測定終了まで照射し続けた。光触媒塗布ガラスから紫外線照射装置は 297 mm 離し、照射波長は 254 nm、紫外線量は 3.2 μw/cm^2 とした。測定は、実験開始から 0 時間後、2 時間後、3 時間後、4 時間後、5 時間後、6 時間後、8 時間後、14 時間後、20 時間後、26 時間後の計 10 回行った。新たなテドラーバッグに接着層を塗布したガラス板 2 枚とデータロガーを封入し、同様の操作を行いブランクとした。

実験操作の概略をフローチャートとして図 4.3 に示した。

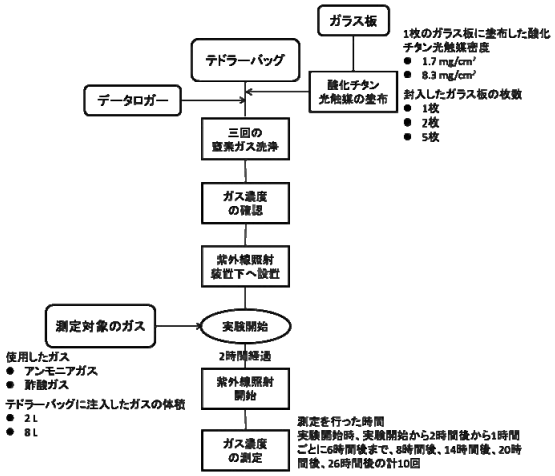

図 4.3 実験操作フローチャート

（3）実験結果

酸化チタン光触媒を用いたアンモニアガスの分解実験の結果を図 4.4 から図 4.8 に示し、酢酸ガスの分解実験の結果を図 4.9 から図 4.13 に示した。

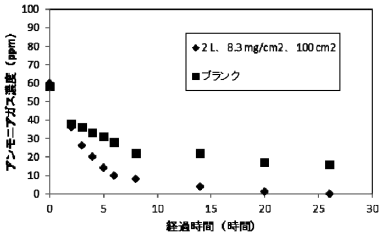

図 4.4 サンプル①及びブランクのアンモニアガス濃度の変化

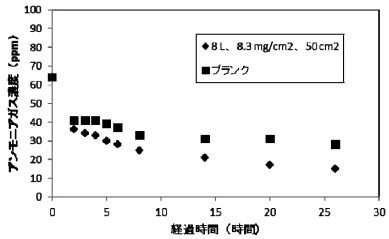

図 4.5 サンプル②及びブランクのアンモニアガス濃度の変化

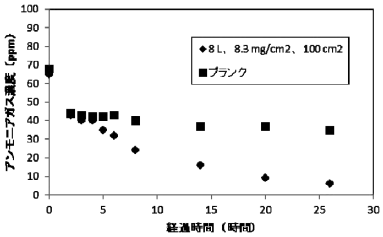

図 4.6 サンプル③及びブランクのアンモニアガス濃度の変化

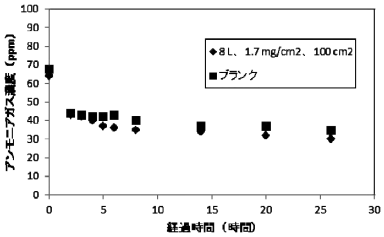

図 4.7 サンプル④及びブランクのアンモニアガス濃度の変化

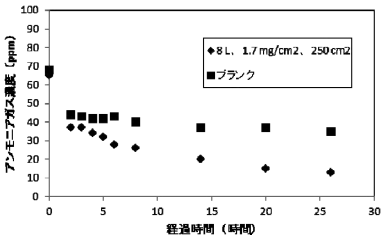

図 4.8 サンプル⑤及びブランクのアンモニアガス濃度の変化

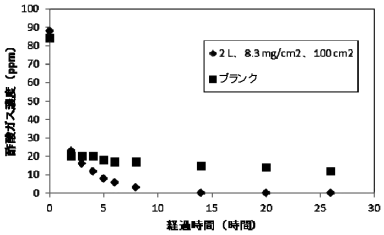

図 4.9 サンプル⑥及びブランクの酢酸ガス濃度の変化

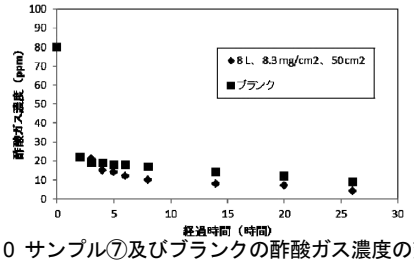

図 4.10 サンプル⑦及びブランクの酢酸ガス濃度の変化

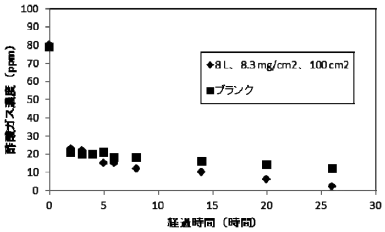

図 4.11 サンプル⑧及びブランクの酢酸ガス濃度の変化

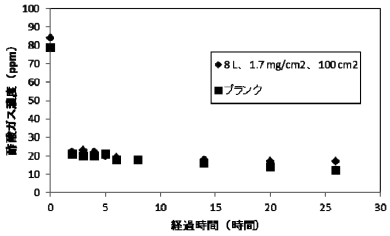

図 4.12 サンプル⑨及びブランクの酢酸ガス濃度の変化

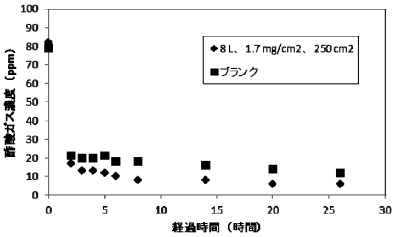

図 4.13 サンプル⑩及びブランクの酢酸ガス濃度の変化

５．酸化チタン光触媒を使用した新しい保存方法の提案

（１）実験目的

新しい保存方法の提案とその保存方法の効果の検討を行う。また、酸化チタン光触媒に照射する紫外線強度変えて実験することにより、酸化チタン光触媒を文化財の保存に利用する際の指標作りを行った。本研究では、内側に酸化チタン光触媒を塗布したテドラーバッグに対象の文化財を封じ込めることで、テドラーバッグ内部の空気を清浄化し、空気汚染を原因とする劣化から文化財を守るという保存方法を提案した。新しい保存方法は、2 つの文化財劣化のケースを想定している。第 1 に被災地などの文化財を保存するための十分な設備が整っていない場所で、文化財が空気汚染を原因として劣化するケース、第 2 にマイクロフィルムの劣化要因であるビネガーシンドロームのように、文化財自身が放出する有機化合物により文化財が劣化していくケースである。

（２）実験操作

テドラーバッグの短辺を切り、内側の 1 つの面に 8.3 mg/cm^2 になるように酸化チタン光触媒を塗布した。1 つのテドラーバッグに塗布した酸化チタン光触媒の重量は 6.2 g であった。本実験では、使用するガスの種類、紫外線強度を変化させてテドラーバッグ内のガス濃度を測定した。各サンプルの条件を表 5.1 に示した。

表 5.1 実験 5 における各サンプルの条件

サンプル番号	ガスの種類	ガス体積（L）	ガス濃度（ppm）	塗布面積（cm2）	光触媒密度（mg/cm2）	光触媒塗布重量（mg）	紫外線強度（μW/cm2）
⑪	アンモニア	2	80	750	8.3	6200	3.2
⑫	アンモニア	2	80	750	8.3	6200	0.4
⑬	酢酸	2	80	750	8.3	6200	3.2
⑭	酢酸	2	80	750	8.3	6200	0.4

酸化チタン光触媒を塗布したテドラーバッグを図 5.1 に示し、未処理のテドラーバッグを図 5.2 に示した。

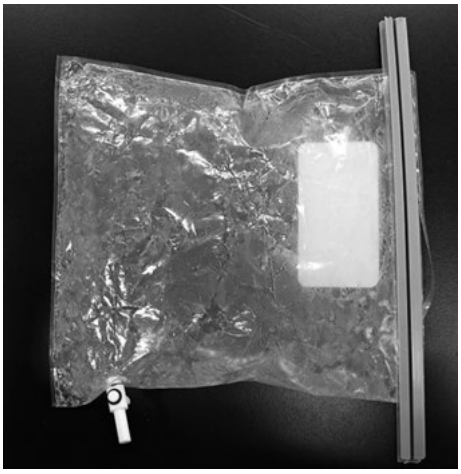

図 5.1 酸化チタン塗布テドラーバッグ

図 5.2 未処理のテドラーバッグ

酸化チタン光触媒を塗布したテドラーバッグにデータロガーを封入し、テドラーバッグを 2 L の窒素ガスで 3 回洗浄した。テドラーバッグを洗浄後、2 L の窒素ガスを注入し、30 分経過後に測定対象のガス濃度が 0 ppm であることを確認した。ガス濃度を測定した後、内部のガスを排出し、テドラーバッグを紫外線照射装置下または蛍光灯下に設置し実験装置とした。テドラーバッグに調製した測定対象のガスを 2 L 注入し、テドラーバッグ内の測定対象のガス濃度を一定時間経過ごとに GASTEC 社製気体検知管 No.3La または GASTEC 社製気体検知管 No.81 を使い測定した。実験開始から 2 時間経過後に紫外線を照射し始め、測定終了まで照射し続けた。光触媒塗布ガラスから紫外線照射装置は 297 mm 離し、照射波長は 254 nm、紫外線量は 3.2 μw/cm^2 とした。光触媒塗布ガラスから蛍光灯は 600 mm 離し、紫外線量は 0.4 μw/cm^2 とした。測定は、実験開始から 0 時間後、2 時間後、3 時間後、4 時間後、5 時間後、6 時間後、7 時間後、8 時間後、14 時間後の計 9 回行った。新たなテドラーバッグにデータロガーを封入し、同様の操作を行いブランクとした。

実験操作の概略をフローチャートとして図 5.3 に示した。

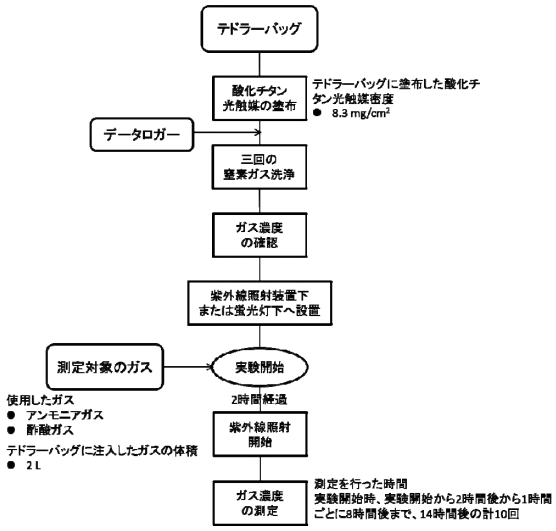

図 5.3 実験操作フローチャート

（３）実験結果

酸化チタン光触媒塗布テドラーバッグを用いたアンモニアガスの分解実験の結果を図 5.4 及び図 5.5 に示し、酢酸ガスの分解実験の結果を図 5.6 及び図 5.7 に示した。

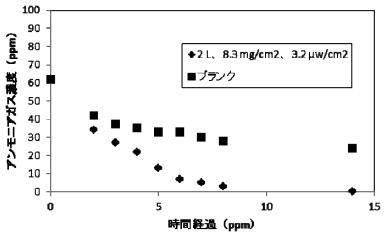

図 5.4 紫外線照射装置を用いたアンモニアガスの分解実験

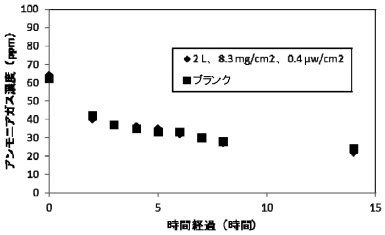

図 5.5 蛍光灯を用いたアンモニアガスの分解実験

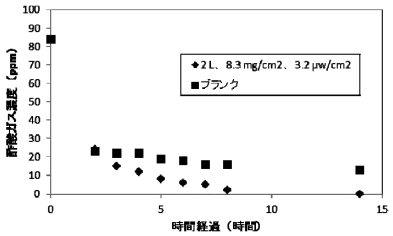

図 5.6 紫外線照射装置を用いた酢酸ガスの分解実験

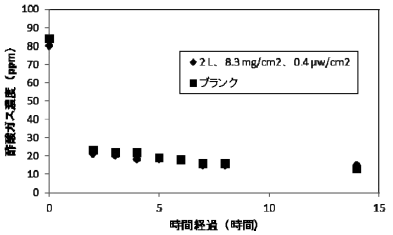

図 5.7 蛍光灯を用いた酢酸ガスの分解実験

６．結論

本研究により、静的な環境で酸化チタン光触媒が100 ppm 以下の濃度領域のアンモニアガス及び酢酸ガスを酸化分解することが確認できた。また、アンモニアガス及び酢酸ガスを酸化分解するために必要な酸化チタン光触媒重量の指標を示すことができた。酸化チタン光触媒がアンモニアガス及び酢酸ガスを酸化分解することは確認できたが、文化財を劣化させる汚染物質の中には、構造が単純な化合物以外にも様々な化合物が存在する。今後、酸化チタン光触媒が様々な汚染因子に与える影響を調査することで、酸化分解可能な汚染因子の種類を増やすことが可能だと考えられる。本研究では、化合物を酸化分解し減少させることに焦点を置き実験を行ったが、化合物を酸化分解することで異なる化合物が生成する。酸化チタン光触媒を文化財の保存に応用するためには、汚染因子の酸化分解によって生成する化合物を調査する必要がある。本研究で提案した新しい保存方法である酸化チタン光触媒塗布テドラーバッグを使用することにより、テドラーバッグ内部の空気を清浄化することが可能だと確認できた。今後、被災地での文化財に対する応急処置やビネガーシンドロームのような文化財が汚染物質の発生源となる劣化を防ぐための利用が期待できる。

本研究では、蛍光灯が出す 0.4 μw/cm^2 の紫外線では酸化チタン光触媒の酸化分解反応が確認できなかった。0.4 μw/cm^2 という紫外線強度は、蛍光灯を点灯した夜間の室内の紫外線強度に近い値であり、酸化チタン光触媒を使ってガスを分解するには、蛍光灯より強い紫外線を当てる必要があることが分かった。酸化チタン光触媒を文化財の保存に応用するためには、文化財が置かれている環境に合わせて酸化チタン光触媒の利用方法を工夫する必要がある。保存科学への酸化チタン光触媒の応用方法として、3つの方法が考えられる。第１に、屋外に展示されている文化財の付帯施設への利用が考えられる。第２に、展示ケースの底に酸化チタン光触媒を塗布し、展示ケース内の文化財を収蔵庫の文化財と入れ替える際に、酸化チタン光触媒に紫外線を照射し展示ケース内の汚染物質を酸化分解するという利用方法が考えられる。第３に、本研究で提案した酸化チタン光触媒塗布テドラーバッグを使用するという利用方法が考えられる。今後、酸化チタン光触媒を応用する方法を研究することで、空気汚染を要因とする文化財の劣化被害を軽減することが期待できる。

注　参考文献

1) 岡田文男：保存科学入門、京都造形芸術大学、p.300-301、2002
2) 橋本和仁、藤嶋昭：図解光触媒のすべて、工業調査会、pp.16-29、2003
3) A.Fujishima、K.Honda：Nature37、p.238、1972
4) 岸宣仁：光触媒が日本を救う日―独創からの反撃、プレジデント社、2003
5) 野坂芳雄：入門光触媒、東京図書株式会社、p.77-107、2004
6) 野坂芳雄：入門光触媒、東京図書株式会社、p.64-71、2004
7) 下吹越光秀：光触媒の超親水性―理論と応用、表面技術 50、pp.247-250、1991
8) 岡田文男：保存科学入門、京都造形芸術大学、p.300-301、2002
9) 佐野千絵、早川泰弘、蜜裏定俊：展示使用材料から発生する汚染物質とその対策（事例報告）展示用ディスプレイと展示室改修の影響、保存科学 41、pp.89-97、2001
10) 佐野千絵、日下光彦、三輪嘉六：文化財収蔵庫用建築材として使用される国産杉材の試験法に関する検討、保存科学 42、pp.63-70、2002
11) 安江明夫：「ビネガーシンドローム問題再考」マイクロフィルムの保存のために、現代図書館 44、No4、2006
12) 佐野千絵、早川泰弘、蜜裏定俊：展示使用材料から発生する汚染物質とその対策（事例報告）展示用ディスプレイと展示室改修の影響、保存科学 41、pp.89-97、2001