



展望

酸化チタン光触媒の展望

The Outlook for Titanium Oxide Photocatalyst

井原辰彦
Tatsuhiko Ihara

近畿大学 工学部生物化学工学科 教授

1 はじめに

最近、「光触媒」あるいは「酸化チタン」という言葉に触れる機会が増し、新聞、テレビで紹介される機会も多くなった。人々の環境に対する意識の高まりとも相まって、光触媒に対する認識のレベルは把握できないが、言葉の普及は着実に進んでいるようである。一方で、開発側の状況は特許出願数の増加の傾向は留まる様子がなく、実用化も相次いでいるようである。触媒関連商品によって今後形成されるマーケットの規模は2兆円との試算も目にするが、環境関連商品が氾濫する中で、はたして「光触媒」は市民権を得ることができるであろうか。現段階では紹介当初の大きな期待とは裏腹にその市場は期待通りの活況とは言い難い感がある。その原因は何処にあるのだろうか。あるいは、新たな用途が開発され、一層の脚光を浴びる素材として益々その成長の幅を広げてゆくのであろうか。または、多くの製品に見られるように、陽の目を見ることなくいつのまにか消えていく運命にあるのか。現在の段階での予測は難しいが、非常に高い関心をもたれている素材の一つであることには違いない。ここでは光触媒の現状を把握しながら、この素材の将来の展望を図ることとする。

2 光触媒の用途と問題点

表1に光触媒を利用した製品として紹介されることが多い用途を示した。

最近光触媒の入門図書も増え¹⁻⁵⁾、一般消費者への情報提供も積極的に進められている。表1の中で一般消費者対象の製品は製品としての機能を十分に備えているものもあれば、用途としてなじみが薄い製品もあり、消費者の意識改革を必要とするものもある。確かに光触媒は光の波長と光量が適切な環境下で使用するには優れた素材であるが、ここでは

用途を考えるときの問題点をいくつか挙げてみる。光触媒の機能の詳細は入門図書を参照していただきたい。

表1の筆頭にあげた製品開発事例がもっとも多い空気清浄機は、確かにタバコの煙のような強烈なニオイに対しての効果はあるが、今年の7月に改正された建築基準法に定められている揮発性有機物質 (VOC) の濃度規制 (物質によって規制濃度が異なるが、たとえば、ホルムアルデヒドの場合は80 ppb) に対しては十分な効果を期待できるかどうかは疑問である。このレベルの濃度になると、内装用建材である合板、木質フローリング、パーティクルボード、壁紙さらにはカーテン、じゅうたん、家具、防虫剤、芳香剤等、室内に存在するすべての物を発生源の対象として考慮する必要がある。これに加えて、気体分子の拡散効果が効いてくるので1カ所の空気清浄機に集めるのは非常に困難である。改正前に建築された建築物でこのレベルに保つには空気清浄機よりも内装材をすべて交換する方が賢明かもしれない。空気清浄機分野は競合が多く、他の製品と確実な差別化が図れないと、熾烈な競争を強いられることが予想される。また、その効果を直接感じることができれば良いが、検知して評価するのに専門的な知識を伴うとなると、市民権を得るのはますます難しくなる。

素材の形態が粉体であることも問題かもしれない。つまり、

表1 開発例が多い光触媒応用製品と順位

順位	光触媒応用製品
1	空気清浄機やフィルター
2	外壁、外装、建材、テント等の防汚
3	抗菌・脱臭用繊維および紙
4	蛍光灯や街路灯の防汚
5	浄水器や活水器への利用
6	タイルなどの内装材
7	自動車の防汚

光触媒機能を応用製品に結びつけるイメージがしづらいのではないかとことである。素材の酸化チタンを見ると、あまりにも単純でありふれた白色の粉体という形態のため、開発者側にとっても消費者側にとっても商品価値発見につながるイメージを描きにくいのではないと思われる。このことは一般消費者用製品として容易に塗布できる光触媒コーティング剤の開発が多いことにつながっている。

表面でしか反応が起こらないことの理解も光触媒反応を応用する上で重要である。たとえば、光触媒の世界標準として利用されている日本エアロゾル社のP-25という粉体の製品があるが、一定面積のガラス表面に塗布して有機物質の酸化分解実験を行った場合、塗布量を増やして光触媒層の厚みを増やしても分解速度は変わらない傾向を示す。最近、直径数ミリの多孔質球状シリカを基材に、その細孔に光触媒を詰め込んだ商品が水や大気の浄化用に紹介されているが、その球状粒子全体に色素であるメチレンブルーを吸着させて、真上から一晩ブラックライトを照射し、脱色の程度を観察すると、図1に示したように球状粒子の光が当たらない下半分ではブルーの色はそのまま残る。つまり、この光触媒を担持した球状シリカを利用する場合、粒子のすべての角度から光が当たる仕組みを考えないと分解能力を発揮できないことになる。粒子を深さ方向に複数層積み重ねても、2層目以下の層にある粒子の光触媒活性は期待できないことになる。

光触媒では反応は表面でしか起こらないことは、その素材の固定方法がポイントであることにもつながる。前述した容易に塗布できるコーティング剤の話に戻るが、市販されている製品のほとんどが光触媒の微粒子を固定あるいは分散するために有機系バインダーを混合している。これらを塗布した場合は光触媒粒子の表面をバインダーが覆ってしまい性能は著しく低下し、光触媒がこれらのバインダーを分解するために二酸化炭素の発生が長時間にわたって観測される。光触媒の性能を維持したままの完全無機質バインダーによる固定

化技術の開発が非常に重要である。

表面でしか反応が起こらないことは、室内空間の空気のように比較的容積が限られた空間の浄化に対しては対応が考えられるが、野外の空気のように拡散が無限に働く場合は効率的な浄化は難しい。また、光触媒の効果を上げようとするあまり安易に家具やカーテンに塗布したとすると、表面の劣化やカーテンに含浸されている難燃剤への影響も考えられるので、注意が必要である。

したがって、光触媒を応用した製品は光環境や用途によって性能や効率が大きく左右されるので、微に入り細にわたる特性の把握とユーザーへの十分な情報提供など、検討不足の領域を埋め尽くす必要がある。それらの情報がユーザーに十分に伝達されたときには市民権を得られるであろう。

3 性能評価方法の標準化

環境浄化機能材料として見た場合の「性能」も評価基準が整っていない現状では比較さえ難しい。その理由は、測定手法や条件が異なるだけで評価結果が大きく異なるところにある。そのあたりの実例を2、3記述する。

前述したメチレンブルーの脱色であるが、この反応を利用して光触媒の性能を評価している場合が多々ある。色素増感作用を利用することで可視光が利用できる酸化チタン光触媒太陽電池が製品化されているように、色素と酸化チタンを組み合わせると可視光でも光触媒特性を発揮する。つまり、蛍光灯などの可視光も紫外光も放出される光源を使用して紫外光に対する触媒能力を評価する場合、本来は蛍光灯からのわずかな紫外光のみしか反応に利用されないが、メチレンブルーを吸着させると、色素増感作用によってメチレンブルーが吸収できる蛍光灯の可視部の光も反応に利用されることになるので、評価方法としては好ましくない。

アルデヒドの分解反応によって光触媒の分解能力を評価することもよく行われている。特に、反応容器が密封された閉鎖系での実験でアルデヒドの濃度の減少だけを追跡している場合が多い。これは吸着だけでも気相のアルデヒド濃度は減少するので、一旦加熱して吸着しているものを気相へ戻して正味の分解量を求める必要がある。この場合、分解による最終生成物である二酸化炭素の生成量を求めるべきである。

光触媒応用製品の評価試験法の標準化については、現在、経済産業省所轄の光触媒標準化委員会が構成され検討されている。本委員会の下にはセルフクリーニング性能分科会、空気浄化性能分科会、水質浄化性能分科会および抗菌・防かび性能分科会の4つの分科会があり、それぞれの性能に応じた試験法を検討しJIS化ならびにISO化を進めている状況である。日本発の技術が国際競争を優位に展開するには日本の提

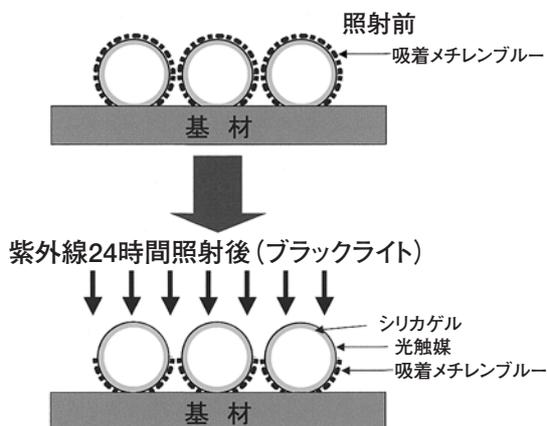


図1 光触媒担持球状シリカゲルの分解効果

案によるISO化の実現が重要といえる。

4 可視光の利用

2001年7月に豊田中央研究所のAsahiらがScienceに窒素ドープした酸化チタンの可視光活性を発表⁶⁾して以来、酸化チタンの可視光化熱が一気に上昇した。一般に酸化チタンなどの半導体はそのバンド構造からバンドギャップに相当するエネルギー以上のエネルギーしか利用できないが、酸化チタンの場合はおよそ400 nm以下の紫外領域の光しか利用できないことになる。太陽光の利用を考えるとこの範囲の波長のエネルギーは地表に到達する全エネルギーの4%以下であるので効率の点では不利である。同じ半導体でもバンドギャップが1.1eV程度シリコン太陽電池では、ほとんどすべてのエネルギーを利用できる。したがって、酸化チタン光触媒の研究では利用できる光の波長を長波長側に広げる、すなわち、バンド幅を縮める方向を目指すのは自然な流れといえる。2001年以前にも実は窒素ドープに似た現象で可視光化が可能であるとの報告がある⁷⁾。その論文が出た当初は可視光活性に関心が持たれていなかったのだろうか。可視光活性の発現方法としては遷移金属イオンや希土類元素⁸⁻¹²⁾やイオウ^{13,14)}をドープしたり、フラーレンを吸着する方法¹⁵⁾などが検討されている。加速器を使って遷移金属をドープする方法¹⁶⁾も報告されているが、実用的とはいえない。筆者の研究室でも可視光型酸化チタン光触媒開発には力を入れており、2001年4月に最初の学会発表を行っている¹⁷⁾。筆者らの可視光活性を示す光触媒は鮮やかな黄色を呈しており、Asahiらが発表したものと類似している。しかし、可視光活性の発現機構については酸素欠陥が関係しているとの異なった見解を提示している^{18,19)}。いずれにせよ、可視光で応答する光触媒の研究例や特許出願件数は2001年を境に急増し、関連書籍も急遽発刊された²⁰⁻²²⁾。

日常生活における光環境を考えると、室内では南向きの直射日光が当たる面さえ窓ガラスを通過した光は紫外領域の光がかなり減少し、可視光の比率が一層高まる。蛍光灯も紫外光が含まれるが、光源から離れるにつれ紫外線の効果は急速に弱まり、壁面や床の位置での紫外線の効果は微々たるものとなる。光量についても、真夏の太陽の直射日光は12万ルクス、どんよりとした曇天の日や日陰でも1万ルクス以上、月明かりは0.2ルクスである。一般的な室内照明下の机の上では補助照明を使わない時は500ルクス程度(およそ1.45W/m²)であるが、この程度のエネルギーと用いられている光源のスペクトルにあわせて動作する光触媒の開発が鍵を握ると思われる。つまり、室内環境においては動作用の補助光源を必要とせず、自然光で動作する光触媒が理想と

いえる。自動車の車内でもVOC対策が必要とされるが、自動車用窓ガラスは特に紫外線吸収効果を高めているので、自然光を利用するには可視光応答型が欠かせない。

可視光応答型光触媒については前述したように、その発現メカニズムについても論争が続くと思われ、同時に可視光活性のみならずワイドバンドの光に高い活性を示すための様々な工夫や試みが発表されることと思われる。しかしながら、酸化チタンの半導体的性質については実は十分に解明されていないことが多いのである。元来、光触媒の研究は単結晶をモデルとしたn型半導体として扱われることが多かったので、結晶性が比較的高いものを対象としてきた。また、光触媒活性は結晶性を高くするほど電子と正孔の再結合が少なくなり、酸素欠陥は再結合中心として働くと解釈されてきた。また、アモルファスな酸化チタンは全く光触媒活性がないとの報告もある²³⁾。しかし、最近ではアモルファス酸化チタンは不活性であるが、白金などの遷移金属塩化物で修飾すると波長400 nm以上の可視光に活性を示し、4-クロロフェノールを効率よく分解するとの報告がなされている²⁴⁾。シリコン太陽電池も単結晶、アモルファス、多結晶タイプが利用されている。当初、アモルファスシリコンはダンダリングボンドが多く明確なバンド構造が構成されず利用できなかったが、水素でキャップすることでバンド構造が構成されて太陽電池に利用できるようになった経緯がある。また面白い現象を観察することができる。紫外線対応の光触媒は可視光の吸収はなく紫外線しか吸収しないので、可視光では有機物の分解などの光触媒活性はほとんど確認できない。これは前述のP-25も同様である。しかし、このP-25をエチレングリコールと練ってペースト状にし、ガラス板に挟んで酸素を絶って波長430 nm以上の可視光を照射すると、その色彩は白色からグレーへと敏感に変化する。グレーへの変色は可視光が吸収されて生じた電子がTi(IV)をTi(III)に還元することで生じたためと考えられるが、セオリーでは説明できない現象といえる。以上のように、酸化チタンについては結晶性と光触媒能力の関係や吸収スペクトルと作用スペクトルとの関係など、まだまだ基礎研究課題が残されている分野でありながら、応用が選考している典型的な分野であるといえる。

5 おわりに

話は変わるが、筆者は以前に低温プラズマに関する研究を中心に行ってきた。この技術はすでにVLSIやメモリーなど、半導体製造プロセスをはじめ、表面処理、薄膜形成には欠かせない技術として成熟しているが、一時は世界中で注目を集め、プラズマを利用すると何でも可能であるようなイメージを抱かせていた時期があった。それから約20年が経過した

現在、応用の可能性の広さを期待されたプラズマ技術も多くが衰退してしまった。しかし、生き残ったいくつかの技術には非常にすばらしいものがある。たとえば筆者が今装着しているソフトコンタクトレンズであるが、米国のチバ・ビジョン社が開発した1ヶ月間連続装着可能な製品で、これまでの使い捨てソフトコンタクトレンズとは格段上の使用感である。このように小さくて目に装着するソフトコンタクトレンズをプラズマで表面を均一に処理することができる連続真空プロセスをご想像いただけるであろうか。日本国内での販売は来年と聞いているが、このプロセスはプラズマ技術を知り尽くした有能な日本人技術者が開発したものである。日本国内での販売が開始されれば大きなシェアを確保するのは間違いないと思われる。つまり、基礎を無視して応用に先走ったプロセスや応用製品はいずれ衰退してしまうということを述べたいのである。プラズマや光触媒に限らずいずれの技術も土台をしっかりと固めてその本質を見極めないと、そのプロセスや素材に合致した材料開発や用途は淘汰されてしまう。日本発のオリジナル技術といわれている光触媒も今はまだ黎明期である。光触媒の将来も基礎研究の固め方次第で成熟の度合いも違ってくるであろう。

参考文献

- 1) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡邊俊也: 光触媒のしくみ, 日本実業出版社, (2000)
- 2) 埜田博史: トコトンやさしい光触媒の本, B&Tブックス, (2002)
- 3) 岸宣仁: 光触媒が日本を救う日一独創からの反撃, プレジデント社, (2003)
- 4) 竹内浩二: 光触媒ビジネス最前線, 工業調査会, (2001)
- 5) 秋山司郎, 埜田博史: 光触媒と関連技術—21世紀企業のキーテクノロジー, 日刊工業新聞社, (2000)
- 6) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga: *Science*, 393 (2001), 269.
- 7) Shinri Sato: *Chem. Phys. Lett.*, 123, (1986), 126
- 8) Y. Sakata, T. Yamamoto, T. Okazaki, H. Imamura and S. Tsuchiya: *Chem. Lett.*, (1998), 1253.
- 9) E. Borgarello, J. Kiwi, M. Gratzel, E. Pelizzetti and M. Visca: *J. Am. Chem. Soc.*, 104, (1982), 2996.
- 10) D. Dvranova, V. Brezova, M. Mazur and M. A. Malati: *Appl. Catal. B: Environmental*, 37 (2002), 91.
- 11) S. Klosek and D. Raftery: *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001), 2815.
- 12) A. W. Xu, Y. Gao and H. Liu: *J. Catal.*, 207 (2002), 151.
- 13) T. Umabayashi, T. Yamaki, H. Itoh and K. Asai: *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002), 454.
- 14) T. Ohno, T. Mitsui and M. Matsumura: *Chem. Lett.*, 32 (2003), 364.
- 15) P. V. Kamat, M. Gevaert and K. Vinodgopal: *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997), 4422.
- 16) M. Anpo: *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 9, 1787.
- 17) 三好正大, 小玉美穂, 井原辰彦, 安藤正純, 杉原慎一: 日本化学会第79春季大会講演要旨集 I 4E733, (2001), 351.
- 18) T. Ihara, M. Miyoshi, M. Ando, S. Sugihara and Y. Iriyama: *J. Mater. Sci.* 36 (2001), 4201.
- 19) T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto and S. Sugihara: *Appl. Catal. B: Environmental*, 42 (2003), 403.
- 20) 橋本和仁: 最新光触媒技術と実用化戦略 可視光利用と環境浄化, BKC, (2002)
- 21) 藤嶋昭, 橋本和仁: 可視光利用技術最前線 色素増感太陽電池と可視光応答型光触媒の最新技術, 技術教育出版社, (2002)
- 22) 株式会社エヌ・ティー・エス, 可視光応答型光触媒開発の最前線, NTS, (2002)
- 23) B. Ohtani, Y. Ogawa and S. Nishimoto: *J. Phys. Chem.*, 101 (1997), 3746.
- 24) L. Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner and H. Kisch: *Chem. Eur. J.*, (2000) 6, 379.

(2003年10月2日受付)