

活用が広がる光触媒—— 鉄系光触媒の可能性

日本で発見された太陽光で水を電気分解する「酸化チタン」光触媒は、“夢の燃料”をつくりだす触媒として注目され、現在は、セルフクリーニング機能に着目した応用が進んでいる。そのほかにも、自然界で最も豊富に存在する金属元素である鉄の酸化還元反応を利用した、「鉄系」光触媒の研究が始まっている。



画像提供：宇宙航空研究開発機構(JAXA)

「光触媒」は汚れない壁をはじめとして、さまざまな場所で活用されている。近年は、宇宙での活用や海洋プラスチック問題への対策としての研究も行われている。また、太陽光により水から水素を発生させる研究も続けられている。

多彩なシーンで活用が進む光触媒

「光触媒」とは、「自身は反応の前後で変化しないが、光を吸収することで反応を促進するもの」と定義することができ、酸化チタン(TiO_2)がよく知られている。

空気や水の浄化作用や防汚・防曇機能、殺菌機能などを利用して、現在、多彩な製品が上市されている(図1)。たとえば光触媒の防汚機能を利用した外装用建築資材の実用第一号は東京の丸の内ビルディング(通称「丸ビル」、2002年竣工)といわれている。フランスのルーブル美術館にあるピラミッド型のエントランス(1989年竣工)のガラスにも使用されている。光触媒の表面に付着した汚れが酸化分解され、超親水性により表面に付着した汚れを浮かし、雨などが洗い流すことで汚れの蓄積を防止する防汚機能は「セルフクリーニング効果」と呼ばれている。

抗菌機能は手術室や待合室の壁材料など医療機関での利用が進んでいる。そのほかに身近な例として、自動車のサイドミラーや浴室の鏡などの曇らない鏡にも光触媒が用いられている。

酸化チタンの光触媒作用は大きく酸化分解活性と光誘起超親水性の2つに分けることができる(図2)。酸化分解活性とは、材料表面に近づいた有機物を分解する反応で、最終的には有機物を水と二酸化炭素にまで分解する。光誘起超親水性とは材料表面を超親水性(水をはじく「撥水性」と逆

の性質)に変化させる反応である。材料表面が濡れやすくなるため、付着した水は水滴にならず、表面全体に薄い膜状に広がる性質である。

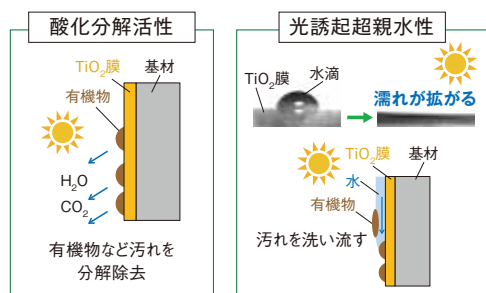
2つの光触媒作用はさらに①抗菌・抗ウイルス、②防汚、③防曇、④脱臭、⑤大気浄化、⑥水浄化に分類することがで



建築や医療、農業、道路資材など、さまざまな分野で光触媒を利用した製品が実用化されている。今後はエネルギーや脱炭素社会分野、宇宙などでの活用が期待されている。

『第一人者が明かす光触媒のすべて』(藤嶋、2017、ダイヤモンド社)の図を基に作成

図1 光触媒の活用分野



『第一人者が明かす光触媒のすべて』（藤嶋、2017、ダイヤモンド社）の図を基に作成

図2 光触媒の機能

き、使用環境や利用する光が異なっている（図3）。

酸化チタン光触媒が利用する光は紫外線であるが、可視光を利用する酸化タングステンなど、より幅広い波長の光を利用する光触媒も開発されている。

酸化チタン光触媒普及のカギ

酸化チタン光触媒は、1967年に酸化チタンと白金を電極とすることで水を酸素と水素に容易に分解できることが発見され、1972年に『Nature』に論文が掲載され「本多・藤嶋効果」として世界的な注目を集めた。1973年に起こった「第一次オイルショック」は、石油に代わるエネルギーの開発ニーズを高め、酸化チタンも太陽光と水から水素を生み出す“夢の燃料”として、大きな期待が寄せられた。そのほかにも、海洋に流出した原油の分解などに酸化チタンが利用できるのではないかと期待されていた。

しかし、当時は1日あたり酸化チタン1m²を用いて7Lの水素を製造することしかできず、“夢の燃料”を実現するために

は限界があった。これは酸化チタンが近紫外線しか吸収できないため、エネルギー変換効率が0.3 %と低かったことに起因している。同様に、大量の物質分解に酸化チタンが適していないこともわかってきた。

では、どのようにして現在のように光触媒がさまざまな分野で利用されるようになったのだろうか。「本多・藤嶋効果」の発見者である藤嶋昭東京理科大学名誉教授は著書『第一人者が明かす光触媒のすべて』の中で、いくつかのターニングポイントがあったと振り返っている。

ターニングポイントの1つは、均一系から不均一系への移行である。従来は酸化チタン粉末を水溶液に分散させて光を照射していた（均一系）が、酸化チタンを薄い膜状にしてガラスなどの表面にコーティングし（不均一系）、弱い光でも効果のあるターゲットを探したことだ。

もう1つのターニングポイントは大量の物質を対象とするのではなく、微量でも生活に大きな影響を与える物質をターゲットに選んだ点である。たとえば、水アカ、タバコなどのニオイ物質、トルエンなどのVOC（揮発性有機化合物）やアセトアルデヒド、ウイルスなどをターゲットにした。

これらにより“夢の燃料”の製造は実現しなかったものの、光触媒は消臭、殺菌、防汚機能など、多彩な分野で利用されるようになった。

光触媒に最適なバンドギャップ

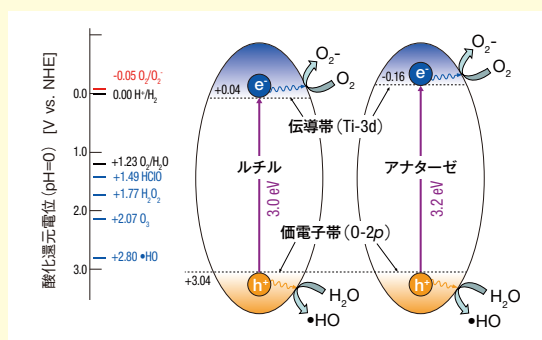
あらためて光触媒の機能がどのようにして発現するのかについて見ていこう。酸化チタンには、ブルッカイト型、アナターゼ型、ルチル型の3つの結晶系がある。光触媒には結晶系が安定しているルチル型よりもアナターゼ型が使われることが多い。なお、製造が難しいブルッカイト型は主に研究用に使用されている。

光触媒の6大機能

		機能					
		自己浄化			環境浄化		
使用環境	利用する光	①抗菌・抗ウイルス	②防汚	③防曇	④脱臭	⑤大気浄化	⑥水浄化
屋外	太陽光		○	○		○	○
屋内	照明中の微量な紫外線	○		△	△		
	近紫外線（専用光源）	○			○		○
表面反応	酸化分解	○	○		○	○	○
	超親水性		○	○			

図3 酸化チタンの光触媒作用

『第一人者が明かす光触媒のすべて』（藤嶋、2017、ダイヤモンド社）の図を基に作成。



資料提供：東京理科大学 勝又健一教授

図4 酸化チタン光触媒の仕組み

まず、酸化分解反応の仕組みについて説明する。ルチル型のバンドギャップは3.0 eV (413 nm) で、アナターゼ型は3.2 eV (388 nm) である(図4)。それぞれの波長の光を吸収すると結晶中の電子は価電子帯から伝導帯へ励起され、酸化還元反応が起こる。ルチル型、アナターゼ型とも価電子帯を通じて起こる酸化電位は+3.04 Vであり、これは次亜塩素酸(+1.49 eV)、過酸化水素(+1.77 eV)、オゾン(+2.07 eV)よりも強い酸化力である。触媒表面では吸着した水から生成した酸化分解力の高いヒドロキシルラジカル($\cdot\text{HO}$)が汚れなどの有機物と反応し、最終的に二酸化炭素と水になるまで酸化分解反応が進む。

一方、還元反応には水の還元反応や、プロトン(H^+)の還元による水素生成がある。アナターゼ型では酸素の還元が優先的に起こる。酸素が還元されて発生するスーパーオキシドアニオン(O_2^-)は強い還元力を持ち、有機物の分解に寄与している。アナターゼで型は効率的に電子が利用されることで、強い酸化還元力、すなわち高い光触媒活性を示している。ルチル型は伝導帯が酸素の還元電位よりも低いため、スーパーオ

キシドアニオンが生成せず、光触媒活性は高くない。

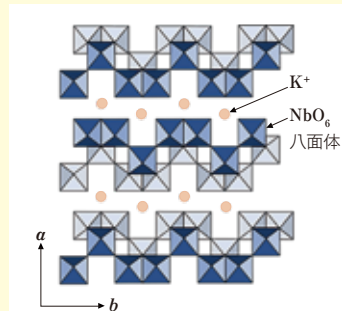
次に光誘起超親水性であるが、その発生機構の詳細は明らかになっていない。光の照射によって酸化チタンの表面構造が変化し、OH基が増加することが観察されている。光照射前の酸化チタン表面は一樣に疎水性だが、光照射にともなって親水性の微小領域が形成され、最終的には一樣に親水性表面になるものと推測されている。

ナノシート光触媒の開発

従来、光触媒コーティングに用いられるのは直径が10 nm程度のアナターゼ型のナノ酸化チタン粒子であったが、基材であるガラスとの密着力が弱いため触媒が剥がれやすい、表面に凹凸が発生するため汚れが付着しやすいといった課題があった。これを解決したのが、鱗片状の形状を持つナノシートの採用である。酸化チタンナノシートは水平方向にはマイクロメートルオーダーの大きさながら、垂直方向はナノメートルオーダーの厚さしか無い特徴的な形状を有している。

酸化チタンナノシートは、層状チタン酸塩から生成される。たとえば炭酸セシウム(Cs_2CO_3)と酸化チタン(TiO_3)の粉末から合成した層状チタン酸塩の層間を酸処理によりプロトン化し、その後、剥離剤により単相剥離することで、酸化チタンナノシートを得ることができる。このようにして得られた酸化チタンナノシートでコーティングされたガラスは、汚れが付着しにくく、塗膜硬度も向上していることが明らかになっている。

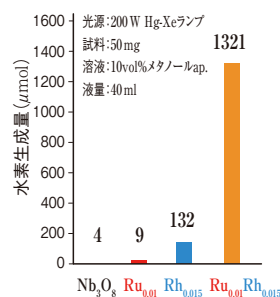
また、ナノシートなどのナノ構造を持つ光触媒はバルク体と比較してバンドギャップが広い、比表面積が大きい、透明性が高いなどの特徴がある。その一例として層状ニオブ酸を利用した光触媒材料を紹介する。層状ニオブ酸は NbO_6 八面体ユニットを基本骨格とし、電荷のバランスを保つために層間に陽イオンを取り込んだ層状構造を形成している(図



層状ニオブ酸カリウム(KNb_3O_8)中のカリウムを、ルテニウム、ロジウムなどの助触媒性能を持つ元素に置換することで、光触媒活性を向上できることがわかってきた。

資料提供：東京理科大学 勝又健一教授

図5 層状ニオブ酸カリウムの構造



ニオブ酸(KNb_3O_8)単独と、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)をそれぞれ単独でドーブしたもの、ルテニウムとロジウムを共ドーブした試料の水素発生量の比較。それぞれ単独で最も高い活性を示した $\text{Ru}_{0.01}$ 、 $\text{Rh}_{0.015}$ に対し、共ドーブした場合($\text{Ru}_{0.01}\text{Rh}_{0.015}$)に飛躍的に活性が向上した。

資料提供：東京理科大学 勝又健一教授

図6 ナノシート光触媒の水素生成性能

5)。層状ニオブ酸カリウム(KNb_3O_8)を用いた光触媒の開発では、カリウムをプロトンで置換した後、助触媒としてルテニウムやロジウムをドーブした助触媒ドーブニオブ酸ナノシートが作成され、水素生成能力が測定されている。

評価の結果、ルテニウムとロジウムをそれぞれ単独でドーブした場合でもニオブ酸より大きな活性を示したが、ルテニウムとロジウムの両方をドーブした場合に大幅に水素発生量が増加することがわかった(図6)。詳細な理由は解明されていないが、ルテニウムは酸化反応を促進し、ロジウムが還元反応を促進しているものと推定されている。

ナノシート状物質の光触媒反応は層状複水酸化物でも確認されており、亜鉛とクロムの層状複水酸化物では、 CO_2 の分解反応が確認されている。また、鉄(オキシ水酸化鉄)でも水の浄化、水素生成などの光触媒効果が確認されており、研究が進められている(詳細は連携記事を参照)。

光触媒としての鉄の可能性

鉄系の光触媒はオキシ水酸化鉄以外にも、チタンを含んだヘマタイトメソ結晶を使用した光触媒が報告されている。メソ結晶とはナノ粒子が三次元に規則正しく配列した多孔性の構造体で、電荷の高効率移動に寄与していると考えられている。

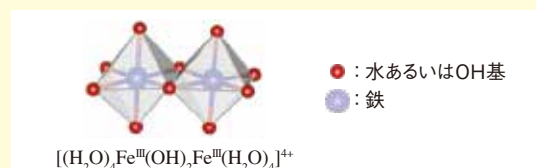
水を配位した二核鉄イオン(アクア鉄)の研究も進められている(図7)。二核鉄イオンは酵素やタンパク質中に存在することが知られていたが、単独では強酸環境でなければ安定しないため、物性などの研究は進んでいなかった。しかし、多孔質シリカで安定化させることで光触媒活性を示すなど、新たな物性が明らかになってきている。

具体的には、単核アクア鉄とほぼ同等の直径を持つシリカ多孔質体にアクア鉄(二核体)を埋め込むことで、紫外線吸収剤としての機能を見出している(詳細は連携記事を参照)。

二核アクア鉄ではバルクよりもバンドギャップが広がることで紫外線を効率的に吸収する一方で、反応サイトがシリカ多孔質体により塞がれているために、酸化分解反応などが抑えられている。これにより、光触媒の持つ紫外線吸収能力だけを利用することを可能にしている。

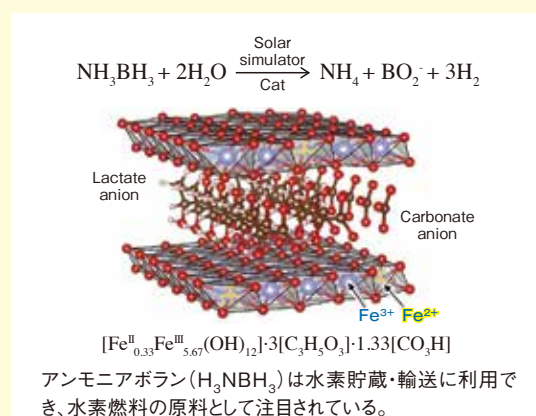
現在市販されている、いわゆる「UVカット」製品には海洋生物への影響が懸念されるものもあり、環境に影響を与えない紫外線吸収剤としてアクア鉄紫外線吸収剤が期待されている。

また、これまで酸化に対して不安定であったグリーンラスト(緑錆)と呼ばれる3価の酸化鉄(III)と2価の酸化鉄(II)を含有する層状複水酸化物を安定的に生成する手法が開発され、光触媒としての機能が注目されている(図8)。具体的



資料提供：物質・材料研究機構 井出裕介グループリーダー

図7 二核アクア鉄



資料提供：物質・材料研究機構 井出裕介グループリーダー

図8 グリーンラストの構造と触媒反応例

用途としては、アンモニアボラン(H_3NBH_3)から水素を取り出す反応で、水素輸送システムでの活用が期待されている(詳細は連携記事参照)。

多彩な分野で活用されている酸化チタン光触媒であるが、鉄系など新しい光触媒の開発に加え、新しい分野での利用も研究されている。その1つが、海洋プラスチック問題への対応である。生分解性プラスチックの分解を促進するために、光触媒を含んだプラスチックの開発が進められている。生分解はプラスチックがある程度まで細かくならないと進みにくいという特徴があり、光触媒効果により分解のきっかけを作ろうというものだ。これらに加え、紫外線ではなくX線を吸収する光触媒によるがん治療の研究も行われている。さらに、宇宙空間で使用する研究も進められている。「運動部の部室の匂い」ともいわれる国際宇宙ステーション内の空気浄化や将来の月面拠点などでの光触媒の活用が研究されている。

ますます活用分野が広がる光触媒だが、鉄系光触媒がエネルギー問題などの解決で活躍する日を期待したい。

- 取材協力：東京理科大学 勝又健一教授、
物質・材料研究機構 井出裕介グループリーダー
- 取材・文 石田亮一