

第4章 技術の概要

4.1 光触媒とは

光触媒といわれる物質は、ある反応系に存在させて光照射すると、その反応が進行するようになり、反応速度が上昇したりする触媒である。光触媒として代表的な物質は、半導体光触媒である。光触媒に限らず、元々触媒といわれる物質は、

反応速度を高めたり、通常は起こりにくい反応を起こるようにする

自身は分解せずに繰り返し作用するという物質であるが、光触媒はこれらの特性に加えて、

光の力を借りて、通常の熱力学的な反応では不可能な系の反応を可能とすることができ

という特徴をもつ。

通常の触媒の場合は、反応速度を高める目的に対しては反応系の活性化エネルギーを低めるとする方法をとるが、光が関わる触媒は反応の活性化エネルギーを低くするだけでなく、光照射による光励起により反応性の高い電子(正孔)を生じさせるか(図4.1-1参照)、または光励起により不安定な状態を作り出すことにより暗時では熱力学的に起こすことのできない反応を引き起こすことが可能となる。従って、光触媒は光励起した電荷(正負両方)を用いるものと、光励起状態における不安定な状態を利用するものとに大別される。

光励起した電荷を用いる代表的な光触媒の例としては、二酸化チタンをあげることができる。最近の新聞や雑誌などに掲載される光触媒関連記事の多くが、この二酸化チタンを応用したものとなっている。二酸化チタンのバンドギャップは約3 eV(図4.1-2参照)で、波長に直すと約400nmである。従って、400nm以下の紫外線を照射すると半導体内部に電子・正孔が生じ、これを表面に取り出し、吸着物質と反応させることができれば酸化還元反応が進行する。

二酸化チタン以外の光触媒としては、酸化スズ・硫化カドミウムなどの単一な化合物半導体や、それらの化合物と金属などとの複合触媒、金属錯体などがあり、これらの光触媒に関しても多くの論文などが発表されている。

快適空間創造や環境浄化に用いられる粉末半導体の表面では、前述したように電荷の分離が起きる。ある種の界相界面が半導体粉末の表面に生じるため、エネルギーバンド的にも変化するためである。一般にバンドの変化はバンドの曲りとして現れる(図4.1-3参照)。このように半導体表面においてバンドの曲りが存在すると、光励起により、電荷の分離が起きる。

光触媒反応が熱心に研究され始めた初期の目的は、電極反応として発見されたホンダ・フジシマ効果を利用して水を分解し、クリーンなエネルギーを得ることであった。水の光分解反応は、図4.1-3に示したように、植物の光合成反応と類似した光エネルギー変換システムとなると考えられたからである。

図4.1-1 二酸化チタンの電荷分離^{1) 2)}

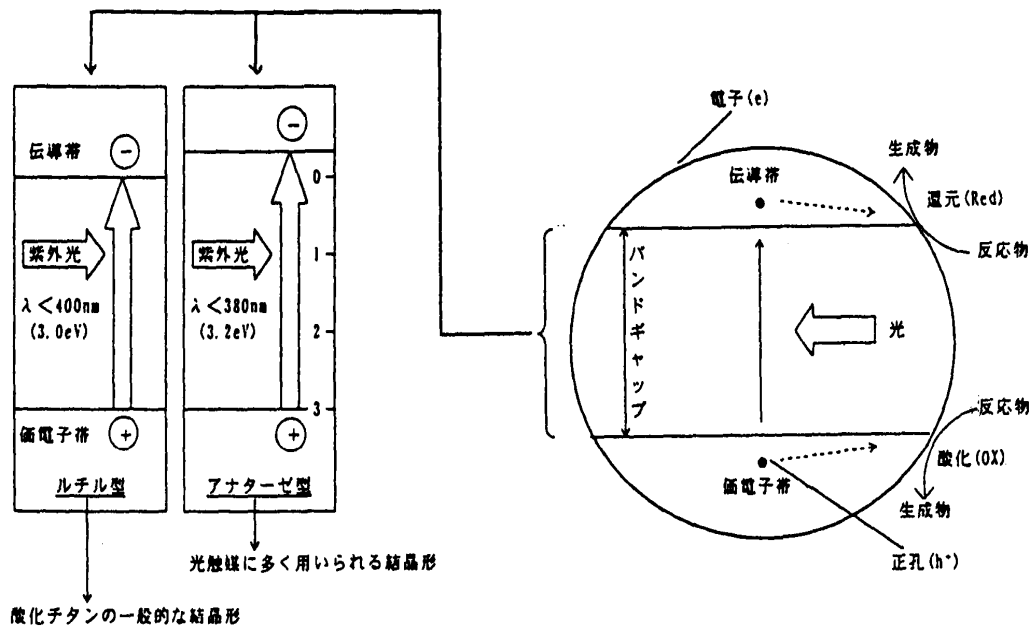


図4.1-2 半導体のエネルギー帯構造³⁾

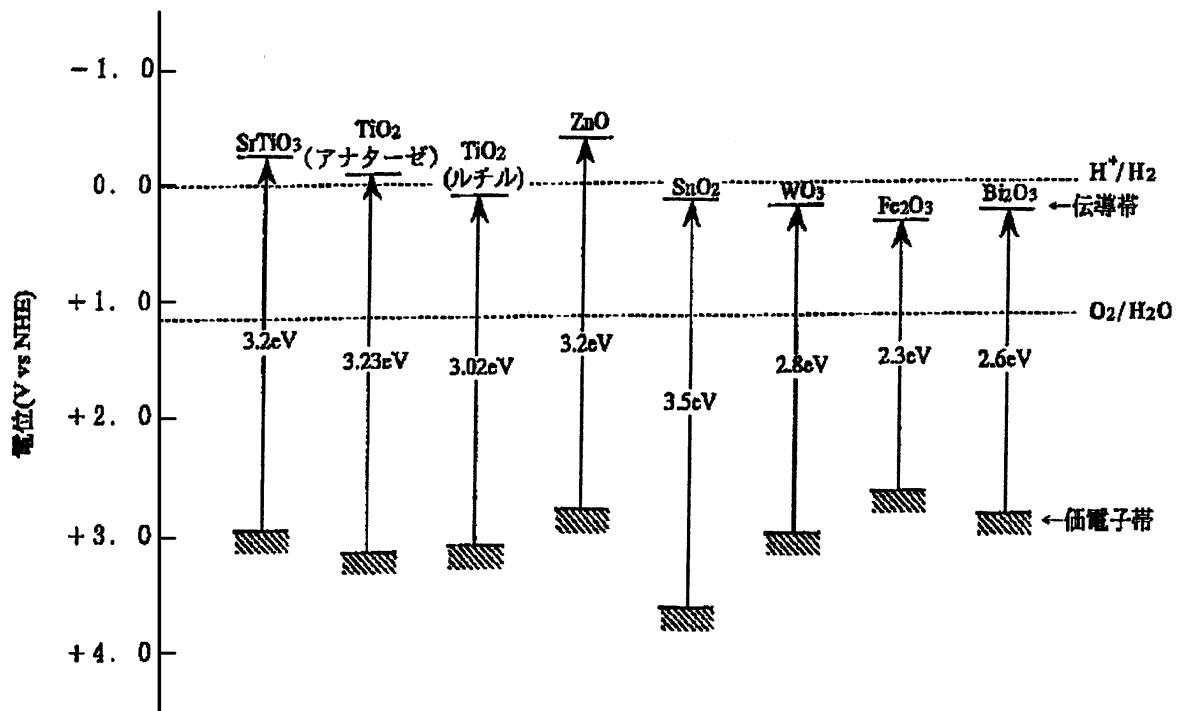
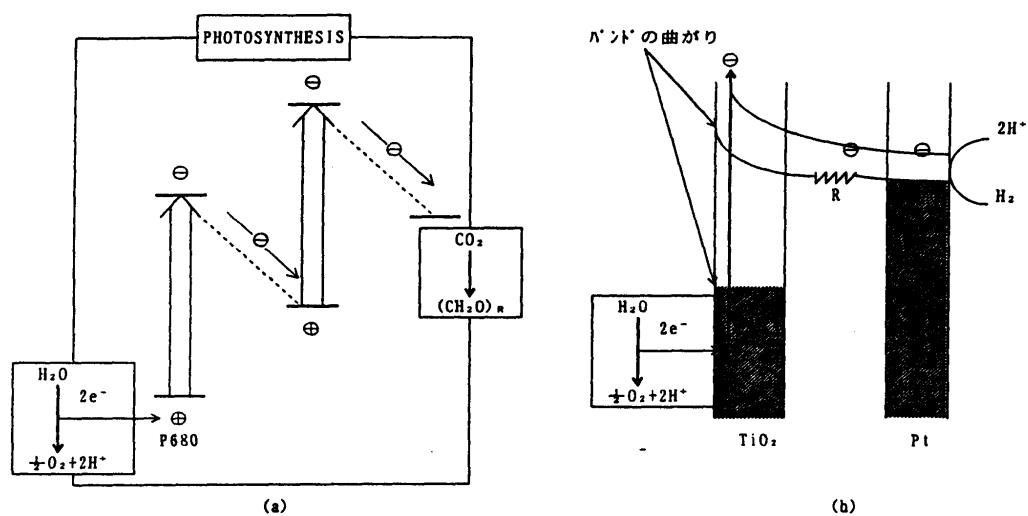
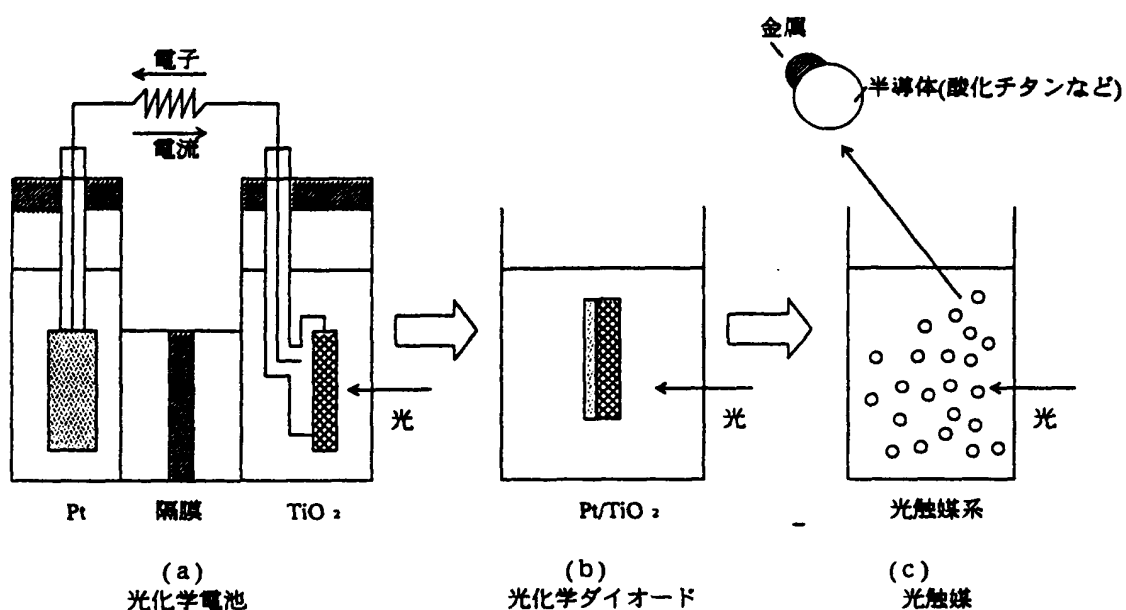


図4.1-3 植物の光合成反応 (a) と二酸化チタン白金系光水分解反応 (b) ⁴⁾



電極反応として発見されたホンダ・フジシマ効果ではあるが、最近では快適な生活空間や環境浄化に利用しやすい光触媒とするため電極から粉末にする形に変化し(図4.1-4参照)、さらに、取り扱いやすいように各種物質に担持させる方向へと形態の変化が起きている。

図4.1-4 光化学電池から光触媒 ⁵⁾



半導体自体は導電性の点では金属ほど優れてはいないが、金属に比べて光を反射しないため、光吸収性に優れるという光反応には有利な特徴がある。また、導電性の担体として電子以外に電子の抜け殻である正孔も利用できる。このような特徴が、半導体電極に光を当て光起電力を生じさせ、人工光合成システムとして活用することが考えられた理由である。

光触媒の原理と、光触媒が低濃度化合物を効率よく除去するという利点を考慮した上で、光源としてクリーンで無尽蔵な太陽光エネルギーを利用した、二酸化炭素や窒素の固定、窒化物や硫黄化合物の直接分解、汚染河川や湖沼の清浄化など環境浄化用触媒としての応用に大きな期待が寄せられている（表 4.1-1 参照）。

光触媒による環境浄化用途として、浄化槽用水処理やトンネルなどの空気清浄化装置などの検討が行われている。また、室内光程度の微弱な光を用いて、大気中の悪臭のような低濃度の物質を分解する手段を備えた各種建材などが開発され始めている。

この他にも初期の研究目標であった水の光分解反応により、水素エネルギーを獲得する手段としての研究、有機化合物の合成系、光癌治療としての利用なども考えられている。

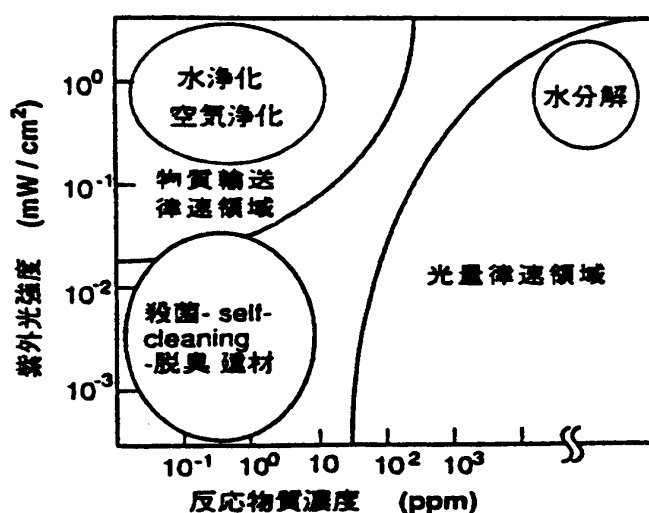
光触媒は照射する紫外線強度と反応物質濃度との関係より、水浄化、空気浄化、殺菌、脱臭、水分解のそれぞれの用途で最適な範囲が存在する（図 4.1-5 参照）。

現在上市されている光触媒応用製品の中には、24 時間風呂、温泉のお湯などのメンテナンス用装置がある。大量の池やダムの水処理となると、二酸化チタンも光の量も限界を超えてしまうことが考えられるが、わずかな汚れがあるところを完全にきれいにするという水処理には適していると考えられる。以上のように光触媒は様々な応用が考えられており、2010 年には 1,000 億円市場を作り出すという試算もある。

表 4.1-1 光触媒の環境応用分野⁶⁾

分 野	対 象	必 要 機 能
水 処 理	超純水 上水道 湖水・ダム 貯水タンク プール・風呂 魚類飼育槽 半導体工場排水 ゴルフ場排水 港湾	超微量有機物分解 有害物・悪臭物分解 殺藻・殺菌 殺菌 殺菌 殺藻・殺菌 クロロエチレン分解 農薬分解 漏出原油分解
土 壌 処 理	下水処理場 砂場 畜産場 ゴルフ場	有機塩素化合物分解 殺菌 悪臭分解 殺藻

図4.1-5 光触媒反応における特徴ある利用法⁷⁾



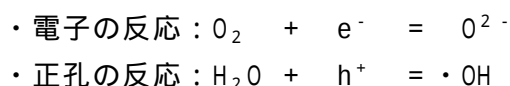
4.2 光触媒の機能および作用

二酸化チタンに代表される半導体光触媒による光反応は、その機構により酸化還元反応と超親水性機能とに大別される。前者の酸化還元反応は、脱臭・防汚・抗菌作用を引き起こす。近年では、この光触媒の強い酸化還元反応を利用した生活快適製品の発表が相次いでいる。また、後者の超親水性機能は、曇らないガラスなどに応用され、一部自動車関係で採用が始まっている。さらに、この超親水性機能の発現機構を詳細に検討した結果、同じ機構で超親油性機能をも発現させられることが報告されている。

4.2.1 酸化還元機能

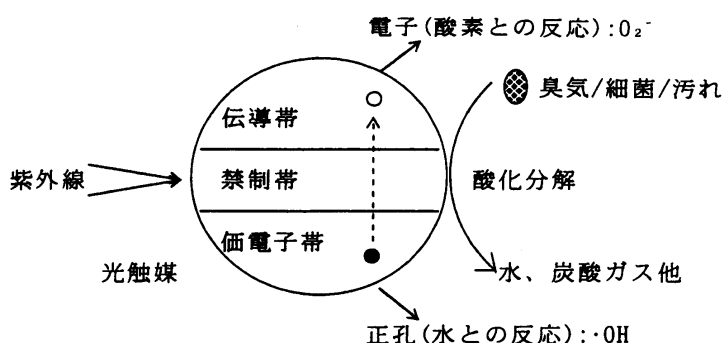
(1) 酸化還元機能とは

半導体光触媒である二酸化チタンを例にとり、酸化還元機能を説明する。二酸化チタンのバンドギャップは約 3 eV で、波長に直すと 400nm 程度である。従って、400nm 以下の紫外線を照射すると、半導体内部に電子 (e^-) と正孔 (h^+) が生じる (図 4.1-1 参照)。内部に生じた電子や正孔を何らかの方法で表面に取り出すと、以下に示す化学式のように、電子は酸素と反応し、極めて大きな酸化力を持つスーパーオキシドイオン [O_2^-] を生成し、正孔は水と反応しヒドロキシルラジカル [$\cdot OH$] を生成する。



この 2 つの活性酸素が酸化還元機能を発現する要因である。これら活性酸素の作用により、臭気や汚れ物質の分解や他の方法では分解しにくい有機系塩素化合物など多くの化合物が酸化分解される (図 4.2.1-1 参照)。

図4.2.1-1 二酸化チタンの光触媒酸化分解概念図⁸⁾



(2) 酸化還元反応を応用した例

b. 脱臭作用

生活空間から悪臭を取り除くことで快適生活を得ようというニーズがある。自然界で発生する悪臭は、タンパク質など生体構成成分が細菌などにより分解されて生じる揮発性分子の複合物が多い。例えば野菜などの腐敗臭の元である硫化水素、メルカプタン類や、肉などの腐敗臭の元であるアミン、アンモニアなどが代表的な悪臭物質である。

今までの生活空間における悪臭除去の一般的な方法は、活性炭に代表される物理吸着法が主流であったが、オゾンの強力な酸化力を利用したオゾン酸化法、光触媒で酸化分解する光触媒法などの化学的酸化分解法がいくつかの分野で実用化され始めてきた。

脱臭の機構

基本的には、悪臭物質を拡散現象により光触媒表面に接触させて酸化分解することにより脱臭が行われる。屋内の脱臭を考えた場合、通常の室内照明光に含まれている $1 \sim 10 \mu\text{W} / \text{cm}^2$ 程度の紫外線による脱臭となる。この程度の微量な光量を光触媒の表面に照射することで、半導体光触媒を光励起して生じた正孔によって触媒表面に生成される OH ラジカルの量と、光触媒表面に到達する悪臭物質の分子数との比較において、常に OH ラジカルの量が多いという状況では脱臭が連続的に起きると考えることができる。この領域において反応速度を支配する要因は悪臭物質の吸着速度となる。一方、光触媒に関しては、比表面積が反応速度の支配的な要因となる。

脱臭に対する光触媒の使い方

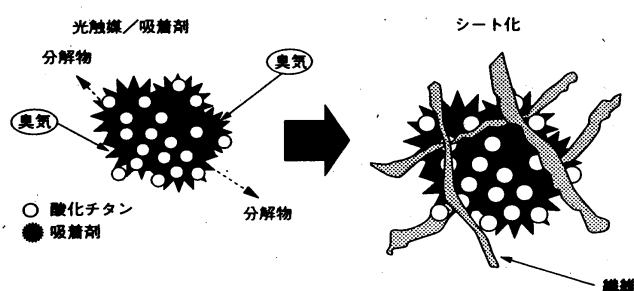
人間の臭覚は極めて敏感で、悪臭ガスの種類にもよるが、トリメチルアミンで 0.1ppm という希薄濃度でも検知することができる。従って、光触媒を脱臭に応用する場合には、このような希薄ガスを処理することが対象となる。希薄ガスを光触媒で効率的に分解するためには、光量を多く・強くするよりは、光触媒の粒子径をできるだけ小さくして、光触媒自身の吸着能力を上げることが重要である。また、時には空気を強制的に循環処理するなどの工夫を伴った光触媒表面の活性を維持する方法をとるシステムが必要となる場合もある。

使用光触媒の種類と工夫

従来、脱臭剤は活性炭が主流であったが、吸着機能が脱臭の主機能であるため、一定期

間が過ぎると飽和してしまい、脱臭効果が薄れるという欠点があった。そこで、活性炭のような吸着剤と二酸化チタンをハイブリッドする技術が生まれてきた。吸着剤上に吸着した悪臭物質は、すぐに表面拡散により光触媒上に移動し、光分解されると考えられる。これを利用すれば、光が当たらない暗時は吸着剤で集めて、光が当たる明時は光触媒で分解するというシステムが設計できる。これにより、ハイブリッド化で光触媒を応用する際に常に問題となる光反応という制約も解決される。すでに紙や布（図 4.2.1-2 参照）の中にこのようなハイブリッド光触媒を固定する技術が開発されている。

図4.2.1-2 光触媒を担体に吸着・繊維に絡み合わせシート化⁸⁾



また、二酸化チタン光触媒は塩基性のガスに対しては強い吸着能力があるが、酸性ガスに対しては吸着能力がないことに対する改良手段として、亜鉛の水酸化物で表面を修飾した方法なども考案されている。いずれにせよ、光触媒に対しては高光活性で大きな比表面積をもつ超微粒子が求められている。

以上のような各種の工夫がなされてはいるが、光触媒が万能というわけではない。実際の生活空間では様々なガスが混在しており、光触媒の反応速度がすべてのガスに対し同じであるというわけではない。その上、光触媒脱臭においては反応中に悪臭の成分が光反応中に変化する現象も起きる。また、二酸化チタン光触媒では現在のところ、中性ガスの処理ができていない。今後実用レベルでの評価を含め、より改良を加えた光触媒を開発していく必要がある。

応用

光触媒の脱臭機能を応用した製品としては、タバコ臭・ペット臭を消す効果のあるカーテン、障子、あるいはランプシェードなどの生活用品や、家庭用・業務用エアコンなどの脱臭フィルターなどがあげられる。この他にも各種の脱臭製品が検討または実用化されている。

c. 防汚作用

室内空間における壁や天井などの有機物によって汚染されることが問題となる代表的な箇所は、厨房や居間である。厨房では油蒸気による汚染、居間などではタバコタールによる汚染が問題となっている。また、屋外でも建物の外壁や窓ガラスにこびり付く汚れがある。これらの汚れは、油分がバインダとなってそこに埃が付着していることが多い。このような汚染を防止または軽減するために光触媒が使われ始めている（図 4.2.1-3 参照）。

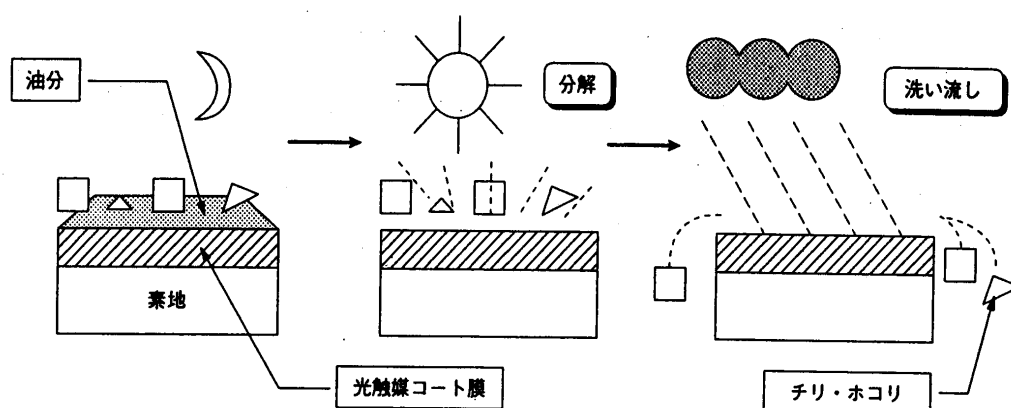
防汚の機構

防汚の機構は、脱臭の機構よりも単純で、汚染物質の大気中における拡散速度とは関係がなく、光触媒表面に到達した後の分解による。つまり、光触媒に対する汚染物質の供給速度と光触媒による分解速度のバランスがとれれば防汚機能が働くと考えることができる。

防汚に対する光触媒の使い方

建物の外壁や窓ガラスにこびり付く汚れは、油分がバインダとなってそこに埃が付着していることが多い。このような場合にも光触媒が有効に働く。太陽光や室内の照明光で油分が分解されると汚れは除去されやすく、しかも付着しにくくなる。窓ガラスの掃除などが軽減される可能性があるため、防汚効果は光触媒の応用に当たって最も期待されている機能の一つである。使用光触媒は基本的には二酸化チタン光触媒と同様ではあるが、ガラスなどに応用しやすくするために、粉体そのものよりも、塗料、コーティング材などの形態で光触媒が使用される場合が多い。

図4.2.1-3 二酸化チタン担持材料の防汚効果⁹⁾



使用触媒の種類と工夫

今まで防汚に関する技術は、材料の表面を撥水性にすることで汚れを付着しにくくするという観点の開発が主流であった。例えば、車のシリコンワックスなどが例にあげられる。光触媒の防汚機能の場合は、表面に汚れが蓄積しないようにするという観点での開発である。このように表面に汚れが蓄積しない、たとえ蓄積しても比較的簡単に汚れがとれるという効果をセルフクリーニング効果と呼んでいる。セルフクリーニング効果を発現させるために検討されている光触媒は、基本的には脱臭作用で述べた光触媒と同一である。

応用

セルフクリーニング効果を生かした光触媒の利用範囲は広い。特に、トンネル内の照明系や高層ビルの外壁などの汚れやすい、しかも掃除が簡単ではない箇所への利用が期待される。さらには、掃除の容易さだけでなく、よりクリーンな環境を志向する一般家庭でも需要が高まるものと予想される。また、ガラスなどの防汚という意味では、親水性の機能をいかしたセルフクリーニング性をもつ窓ガラスなども開発されている。

d. 抗菌作用

抗菌とは、一般には、「公衆衛生的な観点から行われる弱いレベルの長期間にわたる殺菌」という定義がなされている。したがって、抗菌剤に対しては、殺菌作用は弱くても長期にわたり菌の生育を阻害する物質であることが好ましいため、なによりも耐久性が求められる。

代表的な光触媒である二酸化チタンを用いた抗菌剤は、従来の抗菌剤の主流である銀・銅と同じように無機系抗菌剤のひとつに分類することができる。ただし、他の無機系抗菌剤とは異なり、抗菌成分が溶出する型とは全く異なった機構により抗菌作用を呈する。

抗菌の機構

抗菌や殺菌の機構は必ずしも明確にはなっていないが、菌類の細胞膜（有機物）を対象とした光触媒の酸化作用によるものと考えられている。

抗菌に対する光触媒の使い方

従来の抗菌剤は、銀や銅を中心とした金属系の抗菌剤をプラスチックなどの材料に練り込む方法が主流であった。銀は殺菌作用という点では非常によい材料ではあるが、塩素系の環境中で使用する条件下または光照射下ではハロゲン化銀になってしまい、抗菌作用がなくなるという欠点がある。

この点、半導体光触媒の持つ強力な酸化分解能を利用した抗菌剤では、上記のような物質変換の欠点のないものとなる。光触媒抗菌剤は、大腸菌・MRSA（メチシリン耐性黄色ブドウ状球菌）・緑膿菌に対しても有効であることが確認されている。また、従来の抗菌剤では菌を殺すことはできても菌が作った毒素までは分解できなかったが、半導体光触媒では有機物である毒素まで分解してしまうことも確認されている。

使用触媒の種類と工夫

実用化に際しては、光が当たらないところでも殺菌できるように二酸化チタンをコートしたタイルなどの基材の上に、さらに銀や銅などの金属イオンを含む溶液をスプレーすることにより抗菌性貴金属をつけることで、光の当たらない部分でも抗菌効果が保証されるような工夫が施されている。

応用

光触媒による抗菌特性を持つ材料は各種建材としての応用が期待されている。例えば、病院の手術室など従来の消毒では殺（抗）菌できない空中遊離菌の問題解決にも有効な手段を提供する可能性がある。光触媒タイルを手術室の床や壁に用いることで、これらの浮遊菌をほぼ完全に殺菌できることが証明され（図 4.2.1-4、図 4.2.1-5 参照）、すでに実用化の段階を迎えている。

今後は病院をはじめとする医療施設はもちろん、厳密な衛生管理が求められる食品工場、さらに家庭でもお風呂場や台所など各種雑菌の処理が求められる所で光触媒技術が応用されていくものと思われる。

図4.2.1-4 光触媒タイル（スコルト）と銀系抗菌タイルの比較¹⁰⁾

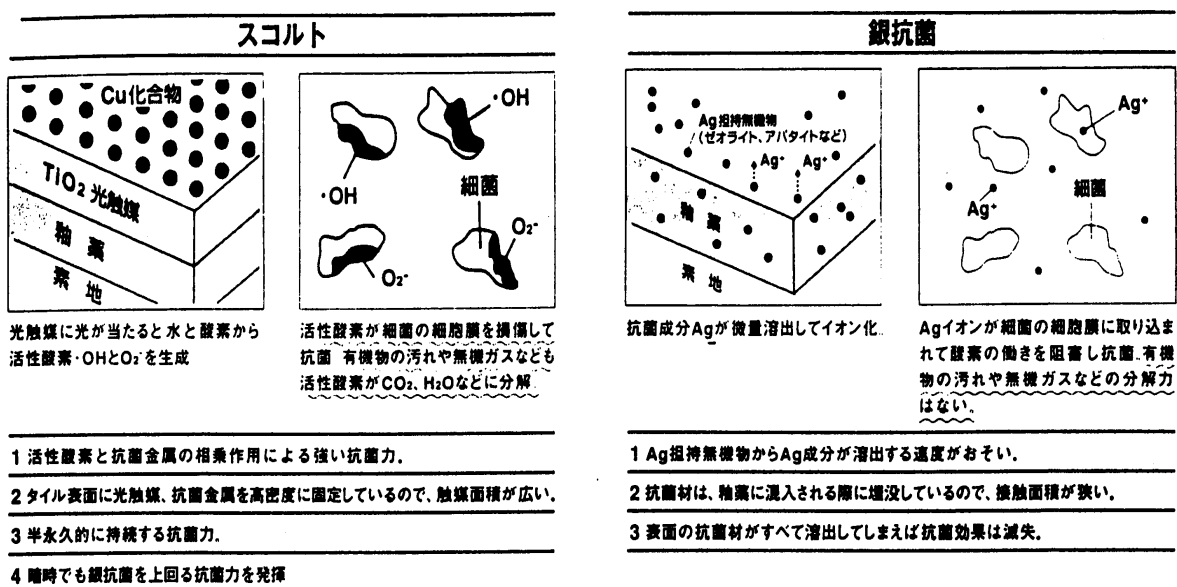


図4.2.1-5 光触媒タイルの汚染 vs 抗菌スピード比較¹⁰⁾

