

光触媒と環境

藤 嶋 昭

近年、光触媒の働きで殺菌や消臭をする空気清浄機や、車の排ガス汚れの付着しにくいトンネル照明、NO_xを除去できる舗道用ブロック材など光触媒を応用した製品が次々に登場し、光触媒による環境浄化作用に注目が集まっている。また、光触媒反応を利用して雨の日の車のドアミラーを曇りにくくする技術なども実用化されている。殺菌、消臭、防汚、防曇と、その機能を列挙しただけでは、光触媒反応がどのようなものであるか、すぐには想像できないかもしれないが、その基礎になる材料が酸化チタンである^{1,2)}。

1. 酸化チタンとは

酸化チタンはすぐれた光半導体であるため、光触媒系にも使われる。酸化チタンの結晶構造には、正方晶系に属する高温型のルチル型、低温型のアナターゼ型、および斜方晶系のブルッカイト型の3種類がある。このうち一般的なのは正方晶系の2つの結晶型で、その中でも塗料などの工業材料に使われているのは、ほとんどルチル型の酸化チタンである。一方、光活性の点からは一般的にアナターゼ型のほうが高いことが知られている。そのため光触媒反応系においては、アナターゼ型酸化チタンのほうが有効であるといわれることが多い。ルチル型とアナターゼ型の主な物性の比較を表1に示す。アナターゼ型のほうがルチル型より光触媒活性が高い理由のひとつとしては、両者のエネルギー構造の違いが挙げられる。アナターゼ型のバンドギャップは3.2 eV、ルチル型のそれは3.0 eVで、アナターゼ型のほうが伝導帯の位置が0.2 eVだけ高い。酸化チタンの性質として、価電子帯の位置は非常に深く、したがって

酸化力は十分に大きい。伝導帯の位置は水や酸素の還元電位に近接している程度で、還元力は弱いという特徴がある。その中では伝導帯の位置の高いアナターゼ型のほうが、全体的な光活性は高いであろうと考えられている。酸化チタンの光触媒反応が利用できる光はそのバンド構造から考えて、波長がほぼ400 nm以下の紫外線に限られている。しかし太陽光の中にも約3%含まれているし、蛍光灯の中には十分存在している。酸化チタンは材料的には一般的なもので、主にペンキ材料に使われている。日本の場合、国民1人当たり年間2 kgを使用しているといわれている。もちろん光触媒としての使用量はまだ微量ではあるが。

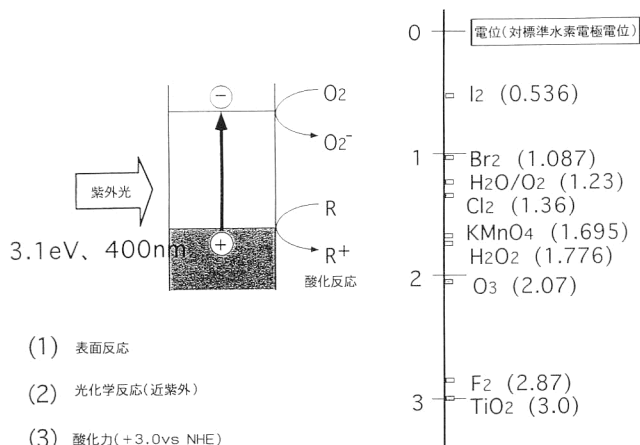
2. 酸化チタン光触媒の特徴

図1に酸化チタン光触媒系の特徴を示す。酸化チタンが水や空気と接していて、この表面に光が当たると電子と正孔がそれぞれ伝導帯と価電子帯に生成し、これが光触媒反応を進行させる。このとき、とくに正孔は強い酸化力をもっていて、いろいろな化合物を酸化することができる。これが一番の特徴である。酸化チタン以外の、たとえばSiやGe、あるいはCdSなどでは半導体自身が正孔によって溶解してしまう。酸化チタンの場合には自身は溶解せず、安定して働くことが大きな特徴のひとつである。酸化チタン光触媒反応は、表面反応であることも注目しなければならない。酸化チタンに光が当たると、その表面に存在するものと反応する。また、強い酸化力以外に光照射された酸化チタン表面は水に対するぬれ方も変化することがわかった。酸化チタン光触媒の特性は強い酸化力と表面ぬれ性の変化という2つの性質をもつ(図2)。

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)
E-mail: akira-fu@fchem.chem.t.u-tokyo.ac.jp

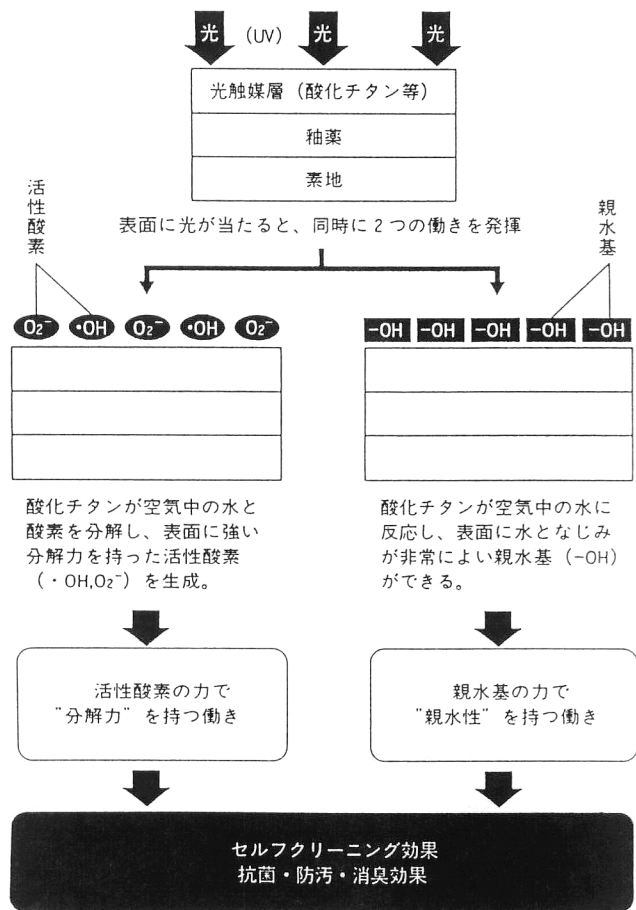
表1 ルチル型とアナターゼ型の比較

物性	ルチル型	アナターゼ型
結晶系	正方晶系	正方晶系
格子常数 a (Å)	4.58	3.78
格子常数 c (Å)	2.95	9.49
比重	4.2	3.9
屈折率	2.71	2.52
硬度 (旧モース)	6.0~7.0	5.5~6.0
誘電率	114	31
融点	1858°C	高温でルチル型へ転移



3. 殺菌ができ毒素も分解

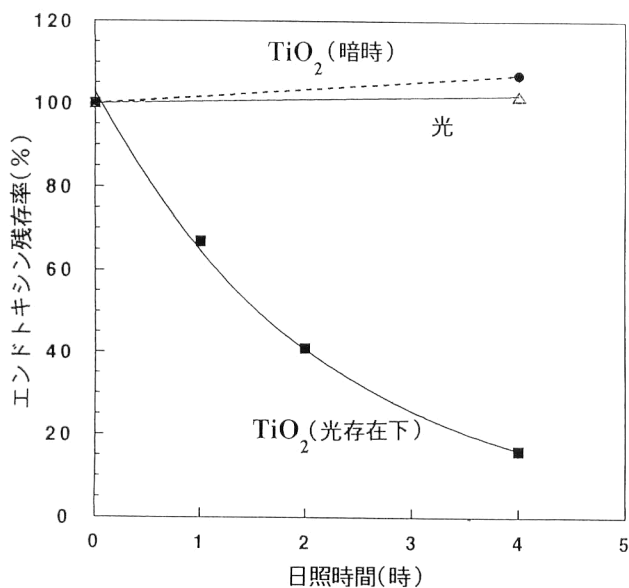
酸化チタン光触媒のもつ強い酸化力の応用のひとつとして、われわれが最も注目する効果のひとつが殺菌力である。光触媒は利用できる光子の数にも制限されるので、一度に大量の物質を分解することには不向きであるが、細菌やウイルスのように最初は少しのものが徐々に増えてくるような場面には、大変大きな効果がある。また、これまで使われてきた銀系抗菌剤などでは、細菌を殺すことができても、その死骸は当然そのまま残ることになるが、酸化チタン光触媒は単に細菌を殺すだけでなく、その死骸までも分解することができる。さらに、従来の抗菌剤は汚れに対しては無効なため、表面が汚れに覆われてしまえばその作用がなくなってしまうが、酸化チタンは汚れも分解することができることも有利な一面である。もうひとつの違いは、たとえば大腸菌の場合、菌が死滅した後にエンドトキシンなどという毒素が出て発熱などを引き起こすことがあるが、図3にひとつの結果を示すように、光触媒作用を用いれば殺菌と同時にこの毒素も分解できる³⁾。これは他の抗菌剤にはない機能である。近年、日本中で問題となった病原性大腸菌 O-157 が死滅するときに生成するペロ毒素も当然分解されると予想され、今後の研究に期待が寄せられている。ただし、光触媒反応は光をエネルギー源として



用いる反応であるから、いくら微弱光で反応が進行するといえども、まったく光がないところでは反応は起こらない。また、負荷が大きくなりすぎると、通常の生活空間に存在する光量では効果はみられない。実用化を考えると光化学反応のこのような制限は大きな欠点となってくるため、光触媒反応に何らかの暗反応を組み合わせ、光が十分に供給される条件では光触媒反応が、足りないときには暗反応(熱反応)が進行することにより、常にある程度の効果が期待できる系にしておく必要がある。光触媒タイル(ハイドロテクトタイル)として市販されているものは銅などの抗菌金属が酸化チタン表面層の上に導入されている。

4. 消臭効果もあり、シックハウス症にも有効

この数年注目されている光触媒の応用製品として、空気清浄機がある。光触媒の防汚、消臭、殺菌などの効果の中で空気清浄機に求められるのは脱臭、抗ウイルスなどであり、従来の空気清浄機の性能を上回る光触媒フィルターを組み込んだものが10社近い企業から製品化され始めている。光触媒フィルターの開発当初は、家庭用空気清浄機や



エンドトキシン量：1.22EU/ml(420.6pg/ml)

図3 TiO₂ 光触媒は毒素も分解できる。

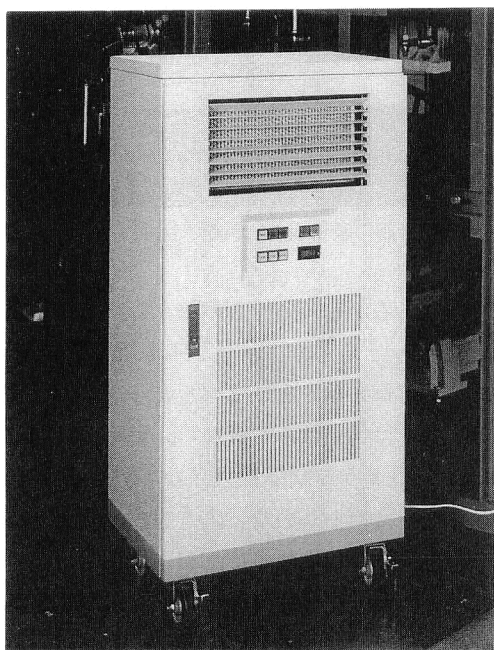


図4 大型空気清浄機 (盛和工業(株)).

エアコンへの応用が先行したが、現在では業務用の大型空気清浄装置への応用開発も盛んである (図4)。

感染症へのきめ細かい対応が必要な老人病院や、不特定多数の人が利用する公共施設では、トイレや浴室をはじめとする各所で衛生レベルを向上させることが重要であり、食品工場や飲食店などの食品関連施設もとくにクリーンな環境が求められる。これらの施設は別の観点からすると、清掃や消毒の手間を軽減させる方策が歓迎される施設でもあり、光触媒の活躍が大いに期待される領域であるといえ

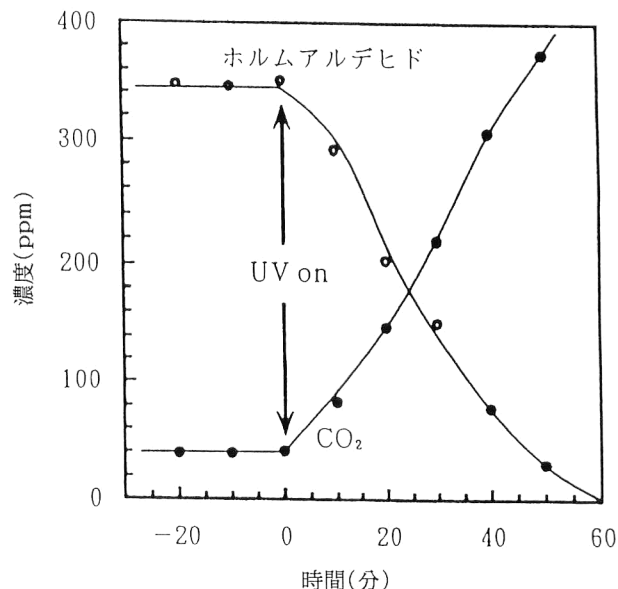


図5 ホルムアルデヒド光触媒反応の一例。

よう。

また、新築の住宅やマンションに入居してまもなく、目、鼻、喉の痛みや湿疹、頭痛などの症状を訴える人が続出して社会的に大きな問題となっている。家にいるだけで体調を崩してしまうことからシックハウス症候群と呼ばれる^{4,5)}。オイルショック後の省エネ対策として建物の気密性が高められ、建材に含まれるホルムアルデヒドなどの室内濃度が上昇したことが原因と考えられる。光触媒反応によるホルムアルデヒドの分解に関しては、100 ppm 以下の濃度域では完全に二酸化炭素に分解されることを実験的に確認しており、今後は実用化に向けた研究開発が活発化することを願っている (図5)。

5. NO_x も分解できる

自動車の交通量の多い交差点などでは、イオウ酸化物 (SO_x) や窒素酸化物 (NO_x) による公害が問題になっている。とくに自動車の排気ガスから従来技術だけで NO_x を減少させることは難しいことから、光触媒技術に期待がもたれている。光触媒は、NO_x を低減させる技術の有力な候補として⁶⁾、資源環境技術研究所の指宿堯嗣氏、竹内浩士氏を中心に研究が進められ、富士電機と石原産業によって応用研究も進展している。また、三菱マテリアルによって舗装用道路ブロックへの酸化チタンコーティングも実施され、実際の使用も始まっている。ごく最近では「フォトリード工法」と呼ばれるフジタ、フジタ道路、太平洋セメント、石原産業の4社による舗装技術も話題を集めている⁷⁾。

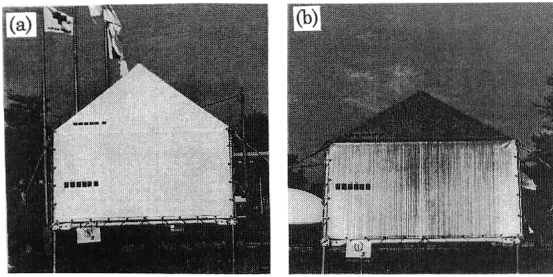


図6 (a) TiO₂を用いたテントと、(b) 通常のテント (太陽工業(株)).

6. 汚れが付きにくい

建設業界では最近、環境保全の観点からも建設廃材の低減が叫ばれ、そのひとつの方向として建築物の長寿命化が進む傾向にある。しかし、実際には多大な労力と費用をかけて外装建材の清掃を行っているのが現状であり、「汚れにくい建材」へのニーズが高まっている。光触媒の防汚性(セルフクリーニング性)を付加した建築資材の開発も盛んに行われるようになり、光触媒防汚性をもつ外装タイル(TOTO)、アルミ建材(YKK)、テント建材(太陽工業)(図6)などコーティング塗料材の開発が進んでおり、注目されている。それぞれ技術的に難しい課題もあるが、市場規模の非常に大きな分野であり実用化が期待される。

筆者は、その防汚特性がすぐれていることから日本曹達、オウエル、東海塗装の3社共同開発による「汚れない塗装」に注目してきた。最近、筆者自身の自宅の塗装を依頼し、その工事が1999年7月24日に完了した(図7)。川崎市の多摩川べりに建つ3階建ての白色コンクリート建築だが、今までは数年に一度白色系の塗装を繰り返してきた。今後これがどのくらいの期間にわたって光触媒塗装としての機能を果たし、セルフクリーニング特性を維持してゆけるか、自ら検証したいと思っている。

7. 超親水性による防汚効果と防曇効果

図2に示したように酸化チタン光触媒の特徴として、強い酸化力を有することと、水滴の接触角が限りなく0度になるという超親水性がある。この後者の現象は今から約6年前、酸化チタン光触媒薄膜に紫外光を当てることで、超親水性表面が得られるとして発見することができた^{1,2)}。この表面は最初は水との接触角が約30度以上であるが、紫外線を当てると接触角が減少し、最後にはほぼ0度となり、まったく水を弾かなくなる(図8)。さらにその後数時間は、紫外線を照射しなくても、接触角は数度程度を維持し、たとえ接触角が増加しても、再び紫外線を照射するだけで超親水性を回復することができる。水との接触角は、ガラスなどの無機材料では20度から30度程度、また

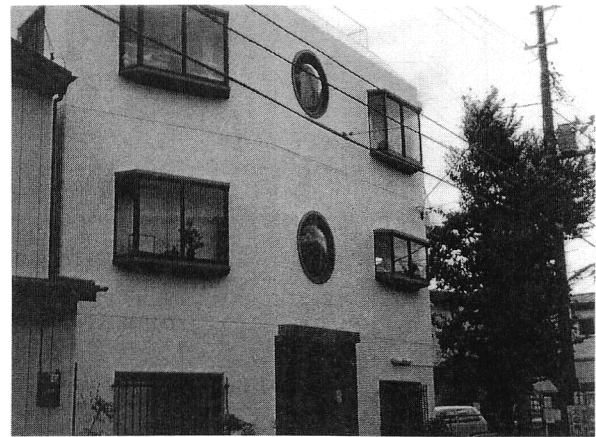


図7 TiO₂光触媒塗装した筆者宅。

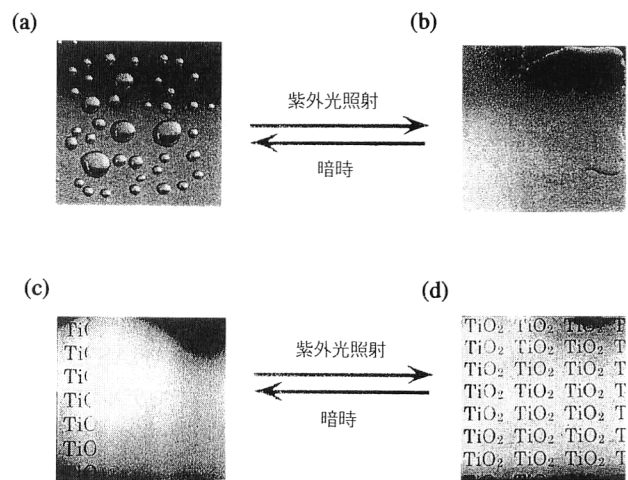


図8 超親水効果を示す。

樹脂では70度から90度程度、さらに撥水性の樹脂であるシリコン樹脂やフッ素樹脂では90度以上と物質によって異なり、水との接触角が10度以下のものは耐久性のある無機材料としてははじめてである。超親水性を示す酸化チタン薄膜は、半永久的に安定して機能を発現する唯一の実用的な超親水性材料といえる。この超親水現象は蓄水性を有するシリカなどを酸化チタンに混ぜることで強調することもできる。水によって汚れが容易に落ち、また曇らない効果があり、自動車のサイドミラーをはじめ、いろいろなところで応用が始まっている。強い酸化力による防汚効果と併用することでセルフクリーニング表面を維持することがいっそう容易になってきている。

8. ダイオキシン除去や環境ホルモンの分解

ゴミ焼却時のダイオキシン発生が社会的な問題となっている。大規模焼却場では今後それなりの対策がとられるであろうが、実際には焼却条件が制御できない小規模処分場

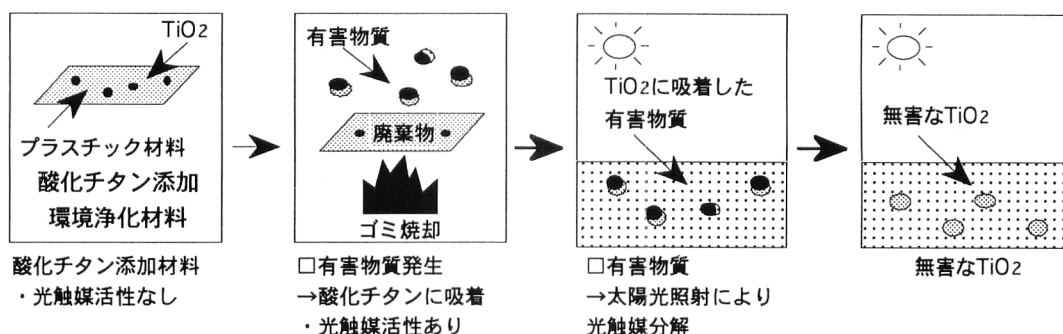


図9 プラスチックからのダイオキシンを分解するための光触媒応用の例。

も存在し、極端な場合には野焼きが行われることもあり、これらに対する対策はまったくなされていないのが実状である。

われわれは、図9に示すように環境浄化材料の新しいコンセプトとして、あらかじめプラスチックなどに酸化チタン光触媒を少量混入しておき、焼却時に酸化チタンが光触媒能をもつようになるとともに、発生する有害化合物を吸着し、自然に光触媒分解させるシステムを考案した⁸⁾。混入する酸化チタンはアモルファスで活性がない状態のものをを用い、プラスチック材料の使用時に劣化することを防ぎ、焼却時に結晶化し分解活性を有するというシステムである。現在、神奈川科学技術アカデミー（KAST）を中核機関とする地域集結型事業の一環としてモデル実験を行い、「自動無毒化材料」の実現可能性を検討中である。

環境汚染問題の中でも、河川、湖沼などの水源水質悪化の問題は大きなウェートを占めており、クリーンな水資源の確保は国際的に重要な課題となりつつある。世界各地でさまざまな取り組みがなされているが、強力な酸化力を有する酸化チタン光触媒による水処理への関心も高まってきた。しかし、光触媒反応の特徴である光励起が必要であることや、表面反応であることが水処理においては弱点となり、本格的な実用化には至っていないのが現状であるが、今後の重要課題のひとつであることは確実である。

また、河川に混入する環境ホルモンをいかに除去するかも、重要な課題である。筆者らは、この分野の第一人者である横浜市立大学理学部の井口泰泉教授や、横浜市立大学医学部の窪田吉信助教授、千葉県流山東高校の中島哲人先生らとの共同研究を多摩川を中心に最近始めた。酸化チタン光触媒の強い酸化力を利用し、水中の微量の外因性内分泌攪乱物質を分解除去することを目的としている。具体的には酸化チタン光触媒として、タイルやフッ素樹脂シートに固定化したものを、多摩川に設置し、河川中の17β-エストラジオールやビスフェノールAなどを分解除去しようとするものである。下水処理場からの放流水について

も、酸化チタン固定化光触媒とブラックライトにより、外因性内分泌攪乱化学物質を分解する高度処理システムを構築することを目指している。

9. 日本が世界をリードしている

最近の光触媒研究の活発さには目をみはるものがある。地道に続けられてきた基礎研究と最前線の実用化技術が両輪となって、わが国における光触媒分野の躍進をもたらしていることが実感される。「光触媒反応の最近の展開」と題する1日のシンポジウムを筆者らを中心にして毎年秋に開催している。平成6年に第1回を開催して以来、今回で6回目（1999年11月26日）を迎える。回を重ねるごとに参加者数が増加し700名以上にも達している。最近では企業関係者の参加が著しく増えており、本シンポジウムは従来の学術的な討論会というよりは、むしろ活発な産学交流の場としての役割を担うようになってきた。各企業の開発した光触媒応用製品も数十件展示され、参加者の関心を集めている。今後はさらに、光触媒技術が日本初のオリジナル技術として国際的に活躍することを期待したいし、徐々にそのようになりつつある。一例を挙げるとTOTOの光触媒タイル技術はドイツとチェコの企業に技術輸出されようとしている。

10. 本物の光触媒こそ生き残れる

光触媒を応用した製品が市場に出回るようになると、その機能を客観的に評価する評価基準のようなものが必要であることも痛感される。市場関係者からも同様の声が聞かれるようになってきた。あいまいな機能の製品が数多く流通し、光触媒そのものに対する信頼が失われてしまっただけでは遅いとの危機感さえ抱く。しかし、光触媒の応用は抗菌、防汚、脱臭、さらには超親水性を利用した防曇など広範囲にわたり、現実的にはそれぞれの機能に応じた実験法が異なるため、評価基準を設定することも容易ではない。しかし英知を集め、基準作りを急ぐ必要性を強く感じ

ている。

また、これと併行する形で神奈川科学技術アカデミー (KAST) 内に光触媒オープンラボをつくり、酸化チタン光触媒系の性能評価やカタログ収集展示、特許文献情報の収集をはじめ、光触媒情報基地としての役割をもたせる試みもスタートした⁹⁾。光触媒のいっそうの発展、普及などを推進させたいものと思っている。関心の向きは筆者などに問い合わせられたい。

文 献

- 1) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也: 光クリーン革命 (シーエムシー, 1997).
- 2) A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe: *TiO₂ Pho-*

tocatalysis (Bkc Inc., Tokyo, 1999).

- 3) K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto and A. Fujishima: "Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysis," *Environ. Sci. Tech.*, **32** (1998) 726-728.
- 4) 野口哲朗, 橋本和仁, 藤嶋 昭: "酸化チタンを用いた気相光触媒反応—シックハウス症候群物質であるホルムアルデヒドとトルエンの分解—", *ファインケミカル*, **27**, No. 11 (1998) 5-12.
- 5) 藤嶋 昭: *機能材料*, **18**, No. 9 (1998) 29.
- 6) 竹内浩士, 村澤重夫, 指宿堯嗣: *光触媒の世界* (工業調査会, 1998).
- 7) 日刊工業新聞, 1999年3月23日.
- 8) 藤嶋 昭: "酸化チタン光触媒の利用動向", *工業材料*, **47**, No. 6 (1999) 17-20.
- 9) 化学工業日報, 1999年10月4日.

(1999年10月18日受理)