光触媒反応を利用する環境浄化

橋本 和仁*, 野口 寛*, 渡部 俊也*

Photocatalysis : Its Application to Environmental Purification

Kazuhito HASHIMOTO*, Hiroshi NOGUCHI* and Toshiya WATANABE*

Key Words : Photocatalysis, Self Cleaning, Dioxin, Water Purification

光触媒を環境浄化に応用する研究が盛んに進められている。その実用のためには、光触媒反応の原理を理解し、特徴を活かすことが重要である。本稿では、光触媒反応の原理を簡単に解説し、その応用例について製品化されたものから最近の基礎的な研究まで含めて紹介する。

1. はじめに

1970年初頭に本多・藤嶋により酸化チタン半導体電極に光を当てると水が酸素と水素に分解される光増感反応が報告され¹⁾、さらに、それをミクロ化した半導体微粒子でも同じような反応が起こることが見出された。この“ミクロ化電極”の場合には、水の分解で生成した水素と酸素が逆反応して元の水に戻る反応を防ぐために、アルコールなど有機物を酸化犠牲剤として添加する必要があった。

自然な発想として、この“犠牲反応”を有害物質の分解に利用することが考えられた。これが光触媒による環境浄化の研究の始まりである。最初の組織的な研究は、1977年のA. J. Bardらによる水中シアノイドの光触媒酸化の研究までさかのぼる²⁾。それ以降、光触媒による有害物質分解に関する研究が精力的になされるようになり、現在に至っている。これまでに、有機塩素化合物や重金属などおおよそあらゆる物質の処理に関して研究

されているといつてよい³⁾。

一方、このような環境浄化の観点とは全く異なる視点で、酸化チタン薄膜コーティングの研究と実用化が進んできた。当初1995年当時、光触媒活性によるバクテリアの殺菌作用を利用して、抗菌性のタイル⁴⁾に応用された酸化チタン薄膜であるが、その後光励起親水化の現象と解析が進むにつれて、汚れ防止や防曇性といった機能性コーティングに盛んに利用されるようになってきた⁵⁾。

汚れ防止・防曇コーティングは一見環境浄化という観点には縁遠いように思われるが、実は環境汚染原因となる洗浄剤や界面活性剤などの化学薬品の使用量を減らし、水資源の節約が可能となる点においては、これらの技術は環境浄化機能に貢献することができる。

本誌では、このような「広義」の環境浄化技術としての酸化チタン光触媒を取り上げ、技術の概要を解説する。

2. 光触媒反応の原理

2.1 半導体光電極反応

半導体をそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光で励起すると、半導体内部に電子・正孔対が生成する。この電子を外部回路に取

* 東京大学先端科学技術研究センター (〒153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1)
Research Center for Advanced Sci. and Tech., Univ. of Tokyo (4-6-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904)

図1 半導体光電極反応と光触媒反応との関係を表わす模式図

り出すといわゆる光電流が流れたことになる。電子が対極に到達し、水を還元すると水素が、半導体電極に残った正孔により水が酸化されると酸素が発生する。一方、この電気化学セルにおいて、作用極と対極間の配線を取り払い、直接接合させ、それをミクロン、さらに10nm程度にまで微小化して水溶液中に分散させた系を考える(図1)。脱気して酸素を取り除き紫外光を照射すると、やはり酸化チタン側から酸素が、白金側から水素が発生する。これは微粒子がマイクロ電池を形成したと考えられ、半導体粉末光触媒反応と呼んでいる。反応によっては必ずしも白金などの金属は必要でなく、酸化反応と還元反応がいずれも酸化チタン上で進行する。この電子、正孔を表面に取り出し、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。これが光触媒反応である。酸化チタンのバンドギャップは約3eVであり波長に直すと約400nm、すなわち400nm以下の紫外光を照射することにより反応は進行する。

2. 2 酸化分解過程

半導体の原理による酸化チタン上での酸化還元反応は上の説明で理解できるが、これだけでは光触媒反応が表面反応であることの実体がつかみにくい。光触媒反応をもう少し微視的にみると次のようになっている。酸化チタン(TiO_2)はイオン結合性の比較的高い金属酸化物で、その電子状態は $\text{Ti}^{4+}\text{O}^{2-}$ で表すことができる。その電子帯は主として酸素原子の2p軌道、伝導帯はチタンの3d軌道から形成されている。そこで価電子帯から伝導帯への光励起は酸素のp軌道の電子がチタンのd軌道に遷移し、 Ti^{3+}O^- が生成したとみることができる。すなわち電子はチタン原子に、正孔は格子酸素(O_i)にトラップされた状態と考

図2 酸化チタン表面の化学吸着水、表面捕捉正孔、OHラジカルのモデル図

えられる。

表面に拡散してきた電子は吸着酸素に移行して O_2^- を生成する。還元性の物質が表面に吸着していれば酸素のかわりに電子を受け取り還元される。一方、正孔はいわゆる表面捕捉正孔やOHラジカルの状態で存在して、それらにより表面吸着有機物は酸化分解される。この表面に補足されたそれでは表面捕捉正孔やOHラジカルの実体とその生成機構は次の通りである。酸化チタンの表面には水が解離吸着した、いわゆる化学吸着水が存在している(図2a)。内部で光生成した正孔と電子は前述のように Ti^{3+} と O_i^- で表されるが、これが表面に拡散してきた状態が図2bである。ここでのOHが表面第一層に存在するときの正孔である。一方、ここにトラップされたプラス電荷

図3 酸化チタンのエネルギー構造と種々の酸化剤の酸化電位

が化学吸着水に移動した状態(図2 c)がOHラジカルの正体であろう。このプラス電荷はこの上に存在する物理吸着水を容易に動き回ると予想される。すなわち、吸着水が十分にあるときはOHラジカルは酸化チタン表面を容易に拡散していると考えられ、吸着有機物と衝突すると水素引き抜き反応により有機物を酸化する。

図4に示したエネルギー図から推定されるように、酸化チタンの酸化力は著しく大きいので、すべての有機物は完全に酸化分解され、その構成元素(炭素、水素、硫黄、窒素)は最終的に、炭酸ガス、水、硫酸、硝酸にまで酸化される。

2. 3 量子化された光エネルギー

光触媒反応の特徴は、光エネルギーが量子化されている点にある。つまり、光が強くても弱くても波長が同じであれば個々の光子が持つエネルギーは同じであるということである。酸化チタンを光照射したときに生じるエネルギーを熱エネルギーと比較するとその特徴がより明らかになる。380 nmの光子の持つエネルギーは約36,000 Kの熱に相当する。すなわち、どんなに弱い紫外線下でも酸化チタン表面では36,000 Kで進行する化学反応を起こすことができる(図4)。このような高温では有機物質はすぐに酸化され、二酸化炭素と水になるはずである。すなわち、汚れ物質が“燃えて”しまう。もちろん実際に酸化チタン表面が高温になるわけではない。これは1個の光子の持つエネルギーの絶対値は固体物質の熱容量からみると著しく小さいので、吸収された光エネルギーが熱エネルギーとして拡散するとその温度上昇は完全に無視できるからである。しかし、活性の高い光触媒表面では、吸収された光エネルギーが、高いエネルギー状態を保持したまま化学反応に利用され、比較的長い寿命を持ち、表面を拡散する・OHなどの反応活性種を作り出す。そして、最大そこに照射された紫外線の光子の分だけ反応を起こすことができる。

図4 微弱な紫外線を用いる光触媒反応
400 nmの光子の持つエネルギーは36,000 Kの熱エネルギーに相当する

3. 表面反応の応用

酸化チタンの吸収と、太陽光や蛍光灯のスペクトルとの重なりは小さく、通常的生活空間においては反応に利用できる光量は非常に少ない(図5)。たとえば通常の室内では、紫外光強度は1 μW/cm²以下、日中の屋外でもせいぜい1 mW/cm²程度である。しかし、酸化チタン上では光エネルギーの量子化作用によって、微弱な光の下でも

図5 生活空間で酸化チタンに利用される光

36,000 K の熱エネルギーで進行する化学反応を起こすことができる。このため、酸化チタンを付与した材料の表面は非常に大きなセルフクリーニング効果や抗菌効果を発揮する。

図6 光励起親水性の模式図

図7 セルフクリーニング効果の実用化例

- (a) 自動車のボディコート
- (b) 外壁建材

3. 1 セルフクリーニング効果

表面吸着物質の酸化分解機構によれば、表面に到達する汚れ物質の量よりも、紫外線量の方が多ければ材料表面を清浄な状態に保つことができる。セルフクリーニングには、酸化作用と併せてもう一つ、光誘起超親水性作用が働いている⁶⁾。もともと清浄な酸化チタン表面は水に対する濡れ性が良く、水との接触角がほぼ0度と非常に小さい。この性質を超親水性と呼んでいる。光触媒表面はこの超親水性作用によって、汚れが付着しにくく、また、たとえ付着しても、水により容易に取り除ける性質を持っている。この性質は暗所保存で徐々に低下していくが、紫外線を照射すると再び親水化する。一旦親水化すれば、その状態は数時間から一週間程度持続する。すなわち、常に光照射をしていなくても、間欠的な光照射により、表面を超親水性に保つことができる。

このような酸化分解および超親水性の2つの機構により材料表面のセルフクリーニング効果が発揮される。特に後者の機構によれば、光は時々照射されているだけでよく、その適用範囲は大きく広がった。図7は自動車のボディコートや内・外装タイルでセルフクリーニング効果を実証した例である。この他にもサイドミラーフィルム、塩ビテント膜、アルミパネル、透明道路遮音壁、アクリル看板など、すでに商品化されたものが多数ある。

3. 2 抗菌効果

通常の生活空間に存在する菌の量は初期は非常

図8 酸化チタン膜上での大腸菌の減少

図9 床、壁を光触媒タイルにする前後での手術室の空中浮遊菌量の変化
(資料提供：TOTO 機器)

に少なく、それが増殖したときに問題となる場合が多い。言い換えるならば、初期のうちに菌を不活性化してしまうのであれば、光量は少なくても良い。図8は大腸菌を用いた抗菌評価試験の結果である。酸化チタン薄膜上に乗せた大腸菌が蛍光灯の光で容易に死滅することが確認されている⁷⁾。抗菌金属とのハイブリッド化により、さらに抗菌性を高めることができる。酸化チタン上では、銀や銅などの抗菌金属のイオンを吸着させた状態で紫外線照射を行うと、このイオンが還元され表面に金属が析出する。この方法によれば、酸化チタンの表面にのみ抗菌金属を担持できるため、抗菌効果に関与する金属の実効的な濃度を高めることができる。その結果、抗菌金属を表面に担持した光触媒抗菌材では、99.9%の滅菌率を得るために必要な時間は1000ルクスの照明下で約1時間、完全な暗中でも3時間程度で十分である。これは銀ゼオライトを練り込んだタイプの抗菌剤に比べ著しい抗菌機能である。このような構造を持った光触媒抗菌セラミックスタイルが市販され、実際にそれを用いた病院などが建設されている。図9に病院の手術室の床、および壁をすべて光触媒抗菌タイルに張り替えた前後での空中浮遊菌の量を示す。光触媒タイル設置後に浮遊菌量が激減しているのがわかる。興味深いのは、工事前は、消毒剤を用いて清掃を行っていたのに対し、工事後は水拭きのみで細菌がほとんど検出されなくなっている事実である。光触媒タイルの強い抗菌性が想像できる。

4. 2次元平面から3次元空間への展開

最近、有機ハロゲンなどの難分解性の汚染物質や環境ホルモンなども光触媒で分解できることがわかったので、これらの解決法として有望であるかの発表が数多くなされている。光触媒反応によるセルフクリーニング効果は著しいので、この延長上で空気や水も浄化できると考えているようであるが、問題はそれほど簡単なわけではない。光励起酸化チタンは大変強い酸化力を持っているので、これらの物質を分解できるのは当たり前である。そのような研究は、ずっと以前から知られていた。問題は光触媒反応は表面という2次元面でしか起きないのに対し、汚染物質は空気や水という3次元空間に拡散してしまっている点にある。抗菌や汚セルフクリーニングといった機能はすべて2次元平面の効果であった。だから2次元表面反応の光触媒反応と相性が良かったのである。空気や水の浄化のためには3次元空間の物質を、2次元平面に集めてこなければならない。熱力学の教えるところによれば、エントロピーを減少させるためには必ず余分なエネルギーを必要とする。どのような仕組みによって、エネルギーコストを下げ、実用上意味のあるシステムを作れるか？それが研究課題なのである。

いかに筆者らの行っている2つのアプローチを紹介する。

4.1 自動無毒化材料

筆者らは、水や大気環境中に有害物質が放出された後に酸分解する方法とは別に、自動無害化材料という新しい概念を提案し、実現可能性を

探っている。自動無害化材料とは、あらかじめ有害物質の発生する可能性のある材料にそれを分解するのに十分な光触媒を組み込んでおき、排気処理されたり不用になったりした後に酸分解機能が発現し、環境中に拡散する前に無毒化しようというものである。最近、ゴミ焼却や野焼きから発生するダイオキシン類などが特に問題視されており、塩化ビニル樹脂の削減や焼却設備の改善などの対策が図られている。しかし、ダイオキシン類は塩化ビニル以外の物質からも生じるなど対策に

限界がある。そこで、あらかじめプラスチック中に光触媒活性を押さえた酸化チタンを添加することで、焼却した時に発生する汚染物質を、3次元空間に拡散してしまう前に押さえてしまおうと考えた。燃焼時に発生する熱を利用して燃焼後は光触媒活性が発現し、燃焼時に発生した汚染物質が酸化チタン上にトラップされてしまえば、あとは太陽光と酸化チタンにより徐々に分解されてしまう(図10)。最終的には環境中には無害な酸化チタンしか残らないという仕組みである⁹⁾。

4.2 オゾンとのハイブリッド

オゾンは主に欧米を中心に古くから浄水処理での殺菌に利用されてきた。最近、日本でもカビ臭の除去やトリハロメタン対策などで浄水処理にオゾンを導入する事例が増えている。また、下水の高度処理にも脱色や脱臭、殺菌などを目的に利用されてきている。オゾンも強い酸化力を持ち、空气中、水中に拡散し、速やかに反応する。しかし、有機物をオゾン酸化すると確かに、反応物質は減少するが、TOC(全有機炭素量)は必ずしも低下していないことが多い。これは有機物が含酸素化合物に変化してしまったにすぎないことを意味している。オゾンに紫外線などを併用することで酸化力を高め、TOCを減少させることもできるが、その場合でも反応の途中で含酸素化合物が生成してしまう。筆者らの研究により、光触媒反応とオゾンを組み合わせると、TOCを低下させることができ、かつ反応の途中で高分子の中間体が生成しないことが明らかになっている。図11は、下

図10 (a) 空気清浄効率の高い光触媒材料
(b) セルフクリーニング効果、抗菌効果の高い光触媒材料

図11 ゴミ焼却時に発生する有害物質の浄化システム

図12 下水処理水中の全有機炭素(TOC)の減少

- (a) 光触媒反応 (b) オゾン酸化
(c) 光触媒反応とオゾン反応のハイブリッド化

水処理水を用いた実験結果であるが、ハイブリッド処理により TOC の除去が促進されることがわかる⁹⁾。図12は3-クロロフェノールを処理した結果であるが、ハイブリッド処理で反応中間体がほとんど生成していない¹⁰⁾。オゾンとのハイブリッドで分解速度が促進し、かつ反応中間体が生成にくい理由についてはまだ明らかになっていないが、ハイブリッド処理は実用上は大変期待できる仕組みであると考えている。

5. おわりに

光触媒の社会の興味の増加にともない、非常に多くの学会報告や報道がなされるようになった。その結果、かなり無批判な状態で出されている情報も多く、研究者はそれらに振り回されているのではないかと心配している。光触媒反応の基礎的な研究は20年以上も前から非常に数多くなされてきており、最近発表されている研究成果でもすでに十分に検討されし尽くされていることも少なくない。一方で、新しいアイデアを出せば光触媒反応にはまだまだ大変大きな可能性が秘められているとも確信している。基礎的な考察が十分にされた、オリジナリティの高い研究が出てくるこ

図13 3-クロロフェノール含有水のガスクロマトチャート

- ① 反応前(3-クロロフェノールのみ)
② 光触媒処理後, ③ オゾン処理後,
④ 光触媒とオゾンハイブリッド系での処理後

とを期待してやまない。

(1999-11-16 受理)

文 献

- 1) A. Fujishima and K. Honda; *Nature*, 238, 37 (1972)
- 2) S. N. Frank and A. J. Bard; *J. Phys. Chem.*, 81, 1484 (1977)
- 3) 田中啓一; 「酸化チタン光触媒の開発と環境・エネルギー分野への応用展開」159, 技術情報協会 (1997)
- 4) 渡部俊哉; 太陽エネルギー, 21, 21 (1995)
- 5) 渡部俊哉; 化学装置, 7, 64 (1998)
- 6) 橋本和仁, 渡部俊也; 表面科学, 20, 27 (1999)
- 7) 砂田香矢乃, 橋本和仁, 藤嶋 昭; 防菌防黴, 26, 611 (1998)
- 8) 松原秀宣, 中島 章, 渡部俊也, 橋本和仁; 電気化学会秋季大会予稿集, 2 B 08 (1998)
- 9) 野口 寛, 加賀美理恵, 佐藤茂雄; 第6回日本オゾン協会年次講演集, p. 28 (1997)
- 10) 田川良彦, 藤嶋 昭, 橋本和仁; 電気化学会秋季大会予稿集, 2 B 09 (1998)