酸化チタン光触媒とその応用

村澤 貞夫*

1. はじめに

半導体による電気化学的光触媒反応の研究は、1972年に発表された酸化チタン単結晶電極による水の電気分解（本多・藤嶋効果）¹⁾に始まり、太陽光エネルギーを水素エネルギーに変換することによって、新しいクリーンなエネルギー源を得るという観点から、主として水の分解を中心に多くの研究がなされてきた²⁾。

以後この方向の研究では、半導体を粉末で使用して水中懸濁状態で反応させる方法³⁾、さらにこの半導体粉末にPt, Pd, RuO₂等を担持させて飛躍的に活性をあげる方法⁴⁾など、数多くの知見が得られている。

1980年代に入り、新しいエネルギー源として水素を利用するという考え方を離れて、最もクリーンなエネルギーである太陽光を化学反応のエネルギーとして、光触媒反応によって環境汚染物質を分解し、無害化するという方向の研究が主流となってから、実用化研究に関しては、欧米および日本を中心にしてさらに大きな盛り上がりがあり⁵⁾、現在まで続いている。

この研究は、エネルギー問題と環境問題という現代世界が直面している最も深刻な問題にたいして、直接的な解答を提案しようとするものであって、電気化学、触媒化学の分野における先端的な研究者にとって、きわめて魅力的なテーマであることは間違いのないところであろう。

また、これらの研究の中で、酸化チタンを光触媒とし

て使用した研究事例が圧倒的に多いということは、数ある光触媒の中でも酸化チタンが化学的に安定で、環境に対して無害であり、生物に対して無毒であることが実証されている物質であって、さらに経済性においても有利であるという観点からの必然の選択として理解することができる⁶⁾。

その実用化に関しては、研究報文ばかりでなく特許についても既に膨大な量が出願されており、国内出願件数だけでも1000件に達しようとする勢いであって、しかもその出願人としては、光触媒を作る側よりも光触媒を利用する側（たとえば弱電機メーカーなど）を出願人とするものが大きな比率を占めていることから、このような形の反応に対するニーズが非常に大きいということを伺い知ることができる。

しかしながら意外なことに、これだけの特許出願件数にもかかわらず、現在実際に市場に存在している光触媒利用商品はごく僅かで、一般にはほとんどその存在が認識されていないのが現状である。

その理由の第一は、学界や産業界における実用化研究がこれほど盛り上がっているにもかかわらず、光触媒そのものの開発が遅れていて、これらの研究で試用に供されてきた光触媒のほとんどが本来光触媒としての性能を追求したうえで設計・合成されたものではなく、全く異なる用途に向けて製造された一般市販の商品であって、光

〔氏名〕 むらさわ さだお
〔現職〕 石原テクノ株式会社
常務取締役機能材料事業本部担当
〔趣味〕 登山・読書
〔経歴〕 京都大学理学部卒、昭和35年
石原産業入社、平成8年より現職。

平成 7.5.11 受理
Titanium Dioxide Photocatalyst and Recent Applications

Sadao MURASAWA

*石原テクノ(株)

大阪府大阪市西区江戸堀 1-3-15 (〒550)

触媒の実用性という観点からは必ずしも十分な性能を持っているとはいえないことにあると考えられる。

また、第二の理由として、光触媒反応に関する学問的な研究が先行している割には、実用化を目的とするプロセス技術およびプロセスにマッチさせる光触媒の加工技術の検討が手薄であって、基礎研究から予想されたような十分な性能が、プロセス出力としては得られていないということも考えられる。

我々は酸化チタンメーカーの立場からこの問題に取り組み、酸化チタンの光触媒活性を支配している要因を解明することにより、光触媒反応に実用的に供しうる酸化チタンを開発し、さらにそれを環境処理に実際に適用しうるようにするための様々な加工技術の開発を進めてきた⁷⁾。本稿ではそれら事例の幾つかを紹介し、光触媒を真の実用化に結びつけるための考察を行ってみたい。

2. 光触媒の原理⁸⁾

半導体にそのバンドギャップ（禁制帯幅）以上のエネルギーをもつ波長の光を照射すると、価電子帯の電子がその光エネルギーを吸収して伝導帯へ励起され、半導体の内部に電子・正孔対が発生する。

酸化チタンの場合は Rutile 型で 415nm 以下、Anatase 型で 380nm 以下の波長が励起光になる。

この電子と正孔が酸化チタンの表面に拡散移動し、表面に吸着している物質と反応するのが光触媒反応である。

酸化チタンの表面では、電子による還元反応と正孔による酸化反応のいずれもが進行するが、酸化チタンの光触媒としての特徴はその正孔が強い酸化力を持つことにある。

この正孔の酸化力を他の一般的な酸化剤の酸化力と比較したのが図-1 であるが、酸化チタンの正孔のエネルギー位置は水素基準電位にして +3.0V であって、水処理でよく使用されている塩素の +1.3V、オゾンの +2.07V と比べてもその酸化力の強さが伺える。この正孔が酸化チタンの表面に化学吸着している H_2O に移行して OH ラジカルとなり、酸化反応を行うと考えられている。

一方電子の方は、酸化チタン表面に酸素が吸着している系の場合は、その酸素を還元して O_2^- を生成し、それが過酸化水素を経て OH ラジカルとなり、これも酸化反応に関与していると考えられている。図-2 がその原理図である。

図-1 種々の酸化剤の酸化電位⁸⁾

図-2 TiO_2 表面における正孔と電子の反応

以上が光触媒反応の原理であるが、このような光触媒反応は、正孔やそれから誘導される OH ラジカル等の活性の強い反応種が光触媒の表面にしか存在せず、雰囲気中に遊離して存在しないので、安全性の点できわめて有利であるといえる。

その反面、オゾンや H_2O_2 による反応が均一系の反応であるのに対し、反応の対象になる分子が、固体である光触媒の表面に拡散によって到達しなければならない不均一系反応であることと、反応部位に光が照射されていなければならないという制約があり、これらが反応効率の点でハンディキャップになっている。

したがって、光触媒反応を実用化するためには、これらの問題を解決するための反応工学の面からのアプローチが不可欠となる。

3. 酸化チタンの製造

現在工業的に製造されている酸化チタンは全世界で年間約 300 万トンであり、そのうちの大部分は白色被覆顔料として用いられているものであって、粒径 250nm 前後、比表面積 8-10m²/g のものである。

初期の酸化チタン工業は硫酸法による Anatase 型を主体にしていたが、Anatase 型は光触媒活性が大きく、屋外塗装用塗料に使用した場合、バインダー樹脂を分解して塗膜を劣化させる、いわゆるチョーキング現象が問題とされ、1940 年台以降は光触媒活性の小さい Rutile 型が主流になっており、しかもその表面に複雑な改質処理を施して光触媒活性をミニマムにしたものが使用されている⁹⁾。

工業的な製造プロセスとしては、

- (1) TiOSO₄ の水溶液を熱加水分解して得られた沈殿である Anatase 型の TiO₂ 微粒子を 800-1000°C で焼成し、成長させる硫酸法。
- (2) TiCl₄ の加熱蒸気を加熱酸素と反応させ、高温気相で TiO₂ 粒子を形成させる塩素法。

の 2 種類がある。

硫酸法では、焼成工程で結晶転移に作用する種子の添加を調整することによって、Anatase 型 Rutile 型の双方の結晶型が製造されているが、塩素法では顔料の場合は、気相において 250nm まで粒子成長させるための反応温度の関係で、Rutile 型しか製造されていない。

これらの顔料 TiO₂ 粒子は、光触媒として使用するためには比表面積が 8-10m²/g と小さいことにより、活性が不足していると考えられているようで、これまでの光触媒の実用化研究に携わってきた研究者のほとんどは、Degussa 社製の P-25 を光触媒として採用してきた。

このものは本来的には光触媒としての使用を目的として合成されたものではないと考えられるが、一般に市場で入手可能な TiO₂ のなかではもっとも大きな比表面積を持つものである。

Degussa 社の P-25 の製造方法は、SiO₂ のエアロゾルを製造する技術をベースにしたものと考えられ、TiCl₄ の蒸気を顔料用 TiO₂ の塩素法プロセスよりもかなり低温で燃焼させて、80m²/g 程度の比表面積の微粒子としたもので、結晶型は Anatase 型が主体で、20-30% の Rutile 粒子が混入しているものである。

一方、光触媒と直接関係して発達した技術ではない

が、TiO₂ の薄膜を製造する方法として、titanium halide や titanium alkoxide を出発原料としてこれを気相で加熱酸化する CVD 法¹⁰⁾や、液相で加水分解するゾルゲル法¹¹⁾の研究が近年盛んに行われているが、これらの方法によって製造された TiO₂ 薄膜や微粒子を光触媒媒体として応用した研究も発表されている¹²⁾。

我々は、過去何年にもわたる酸化チタン顔料の耐光性改良、すなわち光触媒活性の抑制の検討過程において、光触媒現象に関する数々の知見を得ており¹³⁾、それらに立脚して光触媒としての酸化チタンの合成に取り組んできた。

その結果、上記の工業的な酸化チタン製造プロセスをベースとして、コスト面、性能面の双方において実用化が可能と思われる光触媒酸化チタンを製造する技術の開発に成功したと考えている。

4. 光触媒反応の要因

前節に述べた光触媒反応の原理から、光触媒による酸化反応の活性を支配する要因として先ず考えられるのは光触媒表面の正孔の量である。これは光の照射量によって一義的に定まるかのように思われるが、実際は光によって励起生成された電子と正孔がある確率で再結合して消失することを考えておかなければならない。

この再結合は主として半導体の表面の格子欠陥（再結合中心）において行われるので、この再結合中心の濃度が活性を支配する主要な因子であると考えられる。

表-1 に示す試料 AA-1 は、精製した titanium tetrachloride の水溶液を室温で NH₃ により中和し、得られた沈殿を室温下で乾燥したものである。これは一般にはオルソチタン酸と呼ばれるもので、X 線回折では図-3 (a) に見るように amorphous のようであって結晶化度の低いものである。

この AA-1 を 100°C の熱水中で 6 時間熟成したものが AA-2 で、図-3 (b) に見られるように Anatase の結晶が成長して比表面積が減少している。

このふたつの試料について、水中で比較的高濃度の傾

表-1 AA-1 AA-2 の熟成条件と比表面積

TiO ₂	比表面積 (m ² /g)	熟成条件 (temp., time)
AA-1	355	熟成なし
AA-2	248	100°C, 6 hrs

図-3 (a) AA-1 と (b) AA-2 の X 線回折パターン

図-4 TiO_2 による 2-propanol の光分解
 ○ : AA-1 ● : AA-2
 (測定条件)
 2-propanol 0.1 vol. % 水溶液
 TiO_2 conc. = 4.0 g/l
 光源 = Black Light (UV : 2 mW/cm²)

域での 2-propanol の分解速度を比較したものが図-4 であって、結晶化の進行による表面近傍の欠陥濃度の減少、すなわち電子と正孔を分離する電荷分離効率の増大が活性の支配要因であることがわかる。

この電荷分離効率を直接測定する手段として光照射下での結晶表面の正孔と電子の濃度を ESR で観察することを試みた。

図-5 光照射下における TiO_2 の ESR
 (測定条件)
 $T = 77^\circ \text{K}$ (liq. N_2)
 TiO_2 conc. = 5 g/l, (pH2.0, HCl 水溶液)
 光源 = Hg-Xe Lamp

TiO_2 の表面には Ti^{4+} のサイトと O^{2-} のサイトがあるが、光照射によって発生した励起状態の e^- は Ti^{4+} のサイトに配位して Ti^{3+} の信号を生じ、正孔 h^+ は O^{2-} のサイトに配位して O^- の信号を生じる。

同一質量の TiO_2 に同一光量の UV を照射している場合は、電子・正孔対の発生量は同じはずであるから、試料間の信号強度の差は再結合中心の濃度差を示すことになる。

図-5 は代表的な光触媒である P-25 と ST-01 の ESR 信号であるが、Anatase の O^- 信号のピークを比較すれば P-25 の方が再結合中心が多く、表面に出ている正孔の数が少ないことがわかる。

この両者の酸化反応活性を、高濃度の 2-propanol 分解反応における反応速度で比較したのが図-6 である。

光触媒の活性を直接的に支配する電荷分離効率は、 TiO_2 を製造するプロセスの諸条件によって決定される再結合中心の濃度に支配されるものであるが、結晶の表面の一部に Pt, Ag, Cu 等の金属または金属イオンを付着させて、ここに e^- を捕集することによって二次的に電荷分離効率を上げるという方法も以前からよく行われている。

ST-01 に比して比表面積が小さくかつ電荷分離効率も低い ST-11 の表面に金属イオン Fe^{3+} を付着させ、A, B, D の順にその量を増やしていった時の反応速度定数の変化と ESR 信号の変化を表-2 と図-7 に示す。これらのデータは、光触媒の本来の活性は比表面積によって支配されているのではなく、電子・正孔の電荷分

図-6 ST-01 と P-25 による 2-propanol の光分解
○ : ST-01 ● : P-25
(測定条件)
2-propanol 0.1vol. %水溶液
TiO₂conc. = 4.0g/l
光源=Black Light (UV : 2 mW/cm²)

表-2 各種光触媒を用いた時の 2-propanol の初期分解速度

光触媒	結晶構造	粒子径 [nm]	$\ln\left(\frac{1}{C} \frac{dC}{dt}\right) [10^{-2} \text{ hr}^{-1}]$
ST-01	A	7	45.6
ST-11A	A	19	11
ST-11B	A	19	23
ST-11D	A	16	45
ST-R 1	R	19	13

A : anatase

R : rutile

実験条件 容器容量 20ml
TiO₂ 4 g/l (pH 8 水溶液)
2-propanol 0.1vol%
black light 2mW/cm²
(照射面積 24.6cm²)

離効率で定まることを示している。

しかしながらこの論議が成立するのは、光触媒の表面の正孔の量より周辺に存在する反応対象分子の量の方が多い場合であって、一般の居住空間における脱臭の場合のような、きわめて低濃度の分子を対象とする反応、すなわち光によって励起生成されている正孔の数の方が反応対象分子より遙かに多いような領域においては、見か

図-7 Fe³⁺添加による ESR の O-シグナルの変化
(測定条件)
T=77° K (liq. N₂)
TiO₂conc. = 5 g/l, (pH2.0, HCl 水溶液)
光源=Hg-Xe Lamp

表-3 光触媒酸化チタンの物性値

項目 \ 銘柄	ST-01	ST-11	ST-31
結晶形	アナタース	アナタース	アナタース
形 状	粉体	粉体	粉体
TiO ₂ wt%	95	95	81
X 線粒径(nm)	7	20	7
比表面積(m ² /g)	320	60	260

けの反応速度は表面における酸化反応の前段階である吸着速度によって支配されるということがある。

従ってこのような場合は、光触媒粒子の比表面積が見かけ上の反応速度を支配する要因として作用していると考えて対処する方が合理的である。

以上のような検討からスタートして、我々は光触媒の活性を支配する大きな要因である結晶性と比表面積の制御を容易に行いうる合成プロセスの検討を行ってきた。

その結果として、現在いくつかの開発銘柄を市場に供しているが、それらのうちの代表的なものが表-3 に示すものである。

これらの酸化チタンの製造技術の内容に関しては本稿の趣旨からはずれるので省略するが、これらはきわめて比表面積の大きい超微粒子の粉体であるので、固液分離や表面固定のいずれの場合でもそのままの形で実用に供する事には困難がある。従って、これを水処理や大気処理などのアプリケーションに供するためには、それぞれ

の処理プロセスの要請に応じる形で光触媒粒子を固定する加工技術の開発も必要とされ、実はそれこそが真の実用化のためのキーテクノロジーとなると考えている。

5. 大気汚染処理への応用

5.1 脱臭処理

居住空間における悪臭を分解し脱臭する目的に光触媒を応用しようというアイディアはかなり以前からある。

一般の居住空間において発生する悪臭物質が臭気として認識されるのは、通常の場合は ppb から ppt のオーダーである。

これらが拡散現象によって光触媒の表面に輸送され、接触することによって酸化分解する。この場合は、室内照明光に含まれている $1-10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 程度の UV 光が光触媒の表面を照射していれば、光励起によって発生した正孔によって触媒表面に生成されている OH ラジカルの量の方が、表面に到達する悪臭物質の分子数よりも常に多いという領域であるので、光量の設定が適当であればほぼ 100% の量子収率で分解処理することが可能である¹⁴⁾。

この領域では反応速度を支配するのは光触媒表面への悪臭物質の吸着速度であって、光触媒側としては、比表面積が支配的な要因と見なしうる。

光触媒による具体的な処理方法としては、大別して以下の二種類が提案されている。

一つの方法は、ハニカム状担体の表面に光触媒を熱的に固定したものと UV 光源と空気吸引装置をコンパクトに組み込んだリアクターであって、エアコン類似の形状の室内用空気清浄装置として市販された例もある。これと同一の原理できわめて小型のものは現在でも冷蔵庫用の脱臭装置として販売されているし、自動車内用の脱臭器として発表された例もある。図-8 は自動車用の脱臭装置として発表された装置の構成である¹⁵⁾。

もう一つの方法は、居間または浴室などの壁面の近傍に、光触媒の薄膜を表面に形成したパネルを設置して、その表面に照明光をあてる static な方法である¹⁶⁾。

このような方法が早くから提案されているがこれまでの間に僅かの実施例しかなかったのは、これまで一般に使用されていた光触媒では、比表面積がせいぜい $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、しかも吸着に選択性を持っていることが多いので、光触媒の表面に拡散によって悪臭分子が到達するための driving force である濃度勾配を光触媒自体が形成するだけの強力な吸着速度は実現されがたく、期

図-8 乗用車用脱臭装置の見取り図¹⁵⁾

待されたような迅速な脱臭効果が得られていなかったというのが実態ではなかったかと思われる。

このような状況を打開することを目的として、吸着と酸化分解の二つの機能を分離する複合型光触媒が最近提案されている¹⁷⁾。

これは脱臭の初期段階である吸着を、活性炭のようなきわめて比表面積が大きく幅広い吸着スペクトルを持つ物質に依存し、それと組み合わせて設置されている光触媒が吸着剤に吸着された分子を酸化分解することにより、吸着剤の飽和による拡散速度の低下を防止するというアイディアである。

既存の材料を応用する側の立場としては、きわめて実際的な優れた提案であると思われる。

我々は逆に材料開発側の立場からこの問題にアプローチした結果、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の大きな比表面積を持つ酸化チタンを母体として、固体酸である酸化チタンの表面を塩基性物質で改質することにより、酸化チタン単独で活性炭とほぼ同様の広いスペクトルと大きな吸着速度を持ち、かつ光触媒としての活性も十分に保持しているもの（ST-31）を開発し¹⁸⁾、光触媒単独で脱臭の用途に供している。

表面改質していない ST-01 と表面改質してある ST-31 の、塩基性ガスである NH_3 、monoethanolamine と、酸性ガスである methylmercaptan、 H_2S の吸着特性の差を表-4 に示す。

図-9 は最も光触媒活性が強い ST-01 と活性炭を 1 : 4 で混合使用した場合と ST-31 単独の場合の methylmercaptan に対する吸着と光分解の比較データである¹⁹⁾。

5.2 NOx の除去

大気汚染に関する大きなテーマとしては、工業技術院資源環境技術総合研究所の指宿博士等による NOx の固定処理の研究がある。

表-4 暗所吸着による悪臭除去率

試料	比表面積 (m^2/g)	1 hr. 後の悪臭除去率 (%)			
		MM	H_2S	NH_3	TMA
ST-31	235	99	100	92	80
ST-01	290	~0	10	77	87
活性炭	1,055	86	59	16	94

(試料 0.1g/悪臭ガス 1,000ppm, 1ℓ)

MM ; メチルメルカプタン

 H_2S ; 硫化水素 NH_3 ; アンモニア

TMA ; トリメチルアミン

図-9 ST-01/活性炭 = 1/4 の混合物と ST-31 に対する methylmercaptan の暗吸着と光分解の比較

本研究は元々は高速道路のトンネル内に蓄積される自動車の排気ガス中の NO_x を処理するリアクター (図-10) に関するものであるが²⁰⁾、最近はこのステップとして高速道路の側壁に光触媒の膜を固定し、太陽光照射下で大気中の NO_x を酸化して除去する方向に展開して、多くの成果が発表されている²¹⁾。

6. 防汚

一般の生活空間において壁面・天井などが有機物によって汚染されることが問題となるのは、たとえば厨房付近の食用油の蒸気による汚染や居間付近のタバコタールによる汚染などである。

この場合は脱臭よりも問題が単純であって、汚染物質の大気中の拡散速度は問題にならず、壁面到達以降の分解だけを考えればよい。

壁材などの表面に光触媒の薄膜を形成した場合を想定すると、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とのバランスが問題となる。

例として厨房のレンジ上部の換気扇付近の油蒸気の凝縮について考えると、一日の平均凝縮量は $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ といわれているので、図-11-a, b に示すように、ST-11 とフッ素樹脂による塗膜の場合は蛍光灯による室内照明光では分解速度が不足で、光触媒面への Black Light などによる部分照明が必要であることがわかる。

タバコタールの場合は、一般家庭の居間レベルでは1日当たりの汚染蓄積量は $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ のオーダーを下回る程度であるので、通常の室内照明光で十分という結果が発表されている²²⁾。

図-10 NO_x 除去リアクター (資源環境技術総合研究所)²⁰⁾

図-11 ST-11 焼結膜上でのサラダオイルの光分解
(a) 白色蛍光灯照射下 ($UV10 \mu W/cm^2$)
(b) Black Light 照射下 ($UV4 \mu W/cm^2$)

7. 水処理

7.1 用水と廃水の処理

欧米の研究者からの光触媒にかかわる報告では、水中に溶存している有機塩素化合物など難分解性物質の分解に関するものが非常に多い⁵⁾。光触媒反応に関する代表的な論文の多くはこの分野でなされた仕事に関するものといってもよい。これは先方の用水が主として地下水に依存しているため、残留農薬の浸透と蓄積の問題が無視できないという事情によることもあると思われるが、それに加えて、粉体 TiO_2 を用いたビーカースケールの実験に関する限り、対象物質の如何を問わず中間生成物が検出されずに CO_2 迄一挙に酸化されていることが、安全な処理プロセスという意味で注目されているようで、この分野における光触媒反応にたいするニーズの強さを物語っており、これらの報文の中には太陽光線を用いたパイロット規模の実用化テストまで進んでいるケースも見られる。

実用化という観点では、工業廃水の処理を目的としてコンパクトな水処理装置 (図-12) を開発して実際に販

COMMERCIALLY AVAILABLE TiO_2 PHOTOCATALYTIC REACTOR SYSTEMS FOR THE DESTRUCTION OF ORGANIC POLLUTANTS

図-12 Nuetch 社の廃水処理装置⁸⁾

売しているケースもある²³⁾。

国内での上水道の処理に関するものとしては、夏季に琵琶湖に発生するアオコから分泌されるカビ臭物質である 2-methylisoborneol の分解処理があるが、官能試験によってカビ臭の除去が認められるには最高値 500 ppt を 10ppt にまで低減させる必要があり、酸化チタン単独での処理では未だ実用性のあるデータを得るには至っていない²⁴⁾。

この場合のように、上水道や下水道のような大量の水を光触媒によって処理しようとする場合、大気処理の場合と同様に拡散律速となるような単純な固定床式の反応システムを想定して光触媒反応単独で CO_2 までの完全な酸化分解処理を達成しようとする、第2章で述べたようなハンディキャップにより計算上では巨大なリアクターが必要という結果になって、プロセス構成上のブレイクスルーが達成されない限り、現実の実用性に関する疑問が提起される。

しかしながら、現実には実施されている大規模水処理プラントでは、活性炭処理、活性汚泥処理、オゾン処理、UV 処理などのプロセスが単独で使用されているケースはほとんどなく、これらを組み合わせることによって処理速度を含めてもっとも経済性の高いシステムを構成しているのが一般である。

従って、光触媒システムの場合も、光触媒単独ですべての汚染物質を酸化分解するという考え方ではなく、これらの諸方式と組み合わせることによって、トータルの経済性をさらに高めるという考え方に基づいた実用化促進の近道であろうと考えている。

たとえば活性汚泥処理の速度を上げるための前処理プロセスとして、光触媒処理で高分子量化合物を低分子量化しておくとか、UV 殺菌プロセス単独では処理困難な数種類の細菌が残存するのを、光触媒と組み合わせ処理

して UV 光源の電力費を大幅に削減するなど、この分野では多くの可能性が考えられているが、このような実用的な考え方に基づく検討は最近着手されたところであるので、今後の検討に期待するところは大きい。

7.2 漏出原油の処理

港湾における石油荷役時に漏出して海面を汚染している油膜を光触媒で処理する方法が提案されており、そのアイデアが卓抜であるのでここに紹介しておきたい。

それはサブミリサイズの中空ガラスビーズの表面に酸化チタンをコートし、これを水面の油膜上に浮遊させ、太陽光照射下で自然に消滅させようというアイデアで

ある(図-13)²⁵⁾。油膜が酸化チタンに吸着捕集されて光照射により分解消失する様子を図-14に示している。

ST-01 を焼結固定した中空ガラスビーズを用いて現在までに達成されている分解処理速度は、油膜の厚みにして 0.4mm/month ということであるので、タンカー事故などで集中的に多量の流出が起こった場合などは対象外となるのであろうが、現在海上に流出している石油が年平均 135 万トンで、そのうち荷役などで少量ずつ定期的に流出している量が 75 万トンを占めるといわれているので、この方法が実用化されれば地球環境に対する寄与は大きいと思われる。

8. 殺 菌

光励起された酸化チタンによる殺菌作用については以前から著名であり、研究例も多い²⁶⁾。この殺菌の機構については必ずしも十分に解明されている訳ではないが、やはり細菌の細胞膜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。

図-15 は水中懸濁系における大腸菌への殺菌効果を顔料グレードの TiO_2 である CR-50 (石原産業製) との対比で見たものであるが、ST-01 の場合は $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ という僅かの光照射で顕著な殺菌効果が見られるところか

図-13 中空ガラスビーズの表面に部分的に酸化チタンをコートして使用しているモデル図

図-14 TiO_2 をコートした中空ガラスビーズ 2 g による原油 2 mL の光分解²⁵⁾
 (A) 水面上に展開した原油の油膜
 (B) ビーズ投入後 5 min, ビーズの凝集塊中に原油が吸収され、水面は透明になる
 (C) 365nm UV 光, $40\text{mW}/\text{cm}^2$ 照射 350 時間後
 (D) 720 時間後 (E) 2000 時間後

図-15 ST-01, CR-50の大腸菌殺菌効果
(初期菌濃度: 10^8 個/mL, 光量: $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)
□: ST-01/光照射あり
◇: CR-50/光照射あり

ら, 非常に量子収率の高い反応が行われているように思われる。

殺菌または抗菌に関する最近の具体的な応用例としては表面に酸化チタン皮膜を形成したタイルがある。病院の床や壁面に繁殖するといわれる MRSA や耐性緑膿菌に対する顕著な殺菌効果が発表されており²⁷⁾, 病院における試験的な実施が実際に行われている²⁸⁾。

また, 衛生陶器の表面に酸化チタンの薄膜を形成した場合の殺菌効果についても報告されている²⁷⁾。

この系統の研究の中でも非常にユニークなものとして, 東京大学の藤嶋教授等による酸化チタン光触媒による癌の治療の研究がある²⁹⁾。光触媒の効果により癌細胞だけが選択的に死滅するという, 従来のタイプの医療とは全く異なる治療機構であるため, 薬剤による副作用が生じないという点にも大きな期待がもてる (図-16)。

9. おわりに

以上, 最近話題の光触媒に関して, その作用原理と若干の応用例について紹介したが, 今までに発表されている応用例が余りにも多岐にわたるのでここに十分に紹介しきれなかったことを残念に感じている。

本稿では概念上の混乱を避けるために, 意識的に酸化触媒としての応用例のみの紹介としたが, 実際にはこのほかに還元触媒としての応用例も主として画像工学の分野に多数あり, それ以外にも最近の研究としては, 大阪

図-16 光励起された TiO_2 の抗腫瘍活性²⁹⁾
5匹1群のマウス4群を使用。
HeLa細胞を皮下に接種して2週間後, 発生した腫瘍に
(■) TiO_2 0.4mg 処理のみ
(□) 1 Hr. UV 照射のみ
(▲) 0.4mg の TiO_2 を処理し, 1 Hr. UV 照射
(○) 上記処理後 13 日経過で, 更に 0.4mg TiO_2 処理と 1 Hr. UV 照射を施したものの。

府立大学の安保教授をはじめ多数の研究者が大気中の CO_2 を TiO_2 光触媒によって有機化合物に変換して固定しようとする研究を進めていることも著名である。

終わりに当たって, 我々の研究に対して多大の御指導を賜った東京大学工学部の藤嶋昭教授, 橋本和仁助教授と, 本稿執筆にさいしてデータの提供その他数々の御尽力をいただいた石原産業(株)機能材料研究所・研究開発部の皆様に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) A. Fujishima, K. Honda : *Nature*, **238**, p 37 (1972)
- 2) M. Graetzel : "Energy Resources through Photochemistry and Catalysis" Academic Press (1983)
- 3) H. Yoneyama, M. Koizumi, H. Taura : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, p3499 (1979)
- 4) T. Kawai, T. Sakata : *Nature*, **246**, p474 (1980)
- 5) N. Serpone, E. Pelizzetti : "Photocatalysis" Wiley : New York (1989)
- 6) J. H. Carey, J. Lawrence and H. M. Tosine : *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **16**,

- 697 (1976)
- 7) S. Murasawa : The 2nd Int. Symp. on New Trend in Photoelectrochemistry. Tokyo (1994)
 - 8) 橋本和仁, 藤嶋昭 : 光触媒反応による水の浄化, 用水と廃水, **36**, 851 (1994)
 - 9) J. Birksdale : "Titanium-Its Occurrence, Chemistry and Technology" Ronald Press N. Y. (1966)
 - 10) 村澤貞夫 : 特許公告, 昭和 42 - 12055
 - 11) 作花済夫 : "ゾルゲル法の化学" アグネ承風社・東京 (1988)
 - 12) 峠田博史, 渡辺栄次, 加藤一実 : 二酸化チタン膜状光触媒による有機塩素化合物の分解処理, 地域連携研究発表会講演論文集 p71 (1994)
 - 13) 村澤貞夫 : 化学工学展望シリーズ第 8 回・微粒子表面物性コントロール・酸化チタン表面の改質とその評価, 化学工学会 (1991)
 - 14) I. Sopyan, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima : *Chemistry Letters*, 723 - 726 (1994)
 - 15) K. Suzuki : 1st Int. Conf. on TiO_2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air (1992)
 - 16) 渡辺俊也 : 特開平 4 - 307066
 - 17) H. Yoneyama, H. Uchida, S. Kuwabata : and S. Itoh, The 1st. Int. Conf. on Advanced Technologies for Water and Air Remediation. London, Canada (1994)
 - 18) 安藤均, 村澤貞夫 : 吸着学会予稿 (1993)
 - 19) S. Murasawa and Y. Takaoka : 1st Int. Conf. on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air (1994)
 - 20) A. Ibusuki, K. Takeuchi, K. Shingai : 1st Int. Conf. on TiO_2 Photocatalytic Purification and Treatment for Water and Air. (1992)
 - 21) 竹内洪士, 鷺坂克彦 : 指宿堯嗣, 第 34 回大気汚染学会要旨 (1993)
 - 22) S. Murasawa : The 2nd Int. Symp. on New Trend in Photoelectrochemistry. Tokyo (1994)
 - 23) H. Al-Ekabi : 1st Int. Conf. on TiO_2 Photocatalytic Purification and Treatment for Water and Air. (1992)
 - 24) 石灰洋一, 村上肇, 村澤貞夫 : 水環境学会予稿 (1994)
 - 25) A. Heller, M. Nair, L. Davidson, Z. Luo, J. Schwitzgebel, J. Norrell, J. R. Brock, S. Lindquist and J. G. Ekerdt : Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (Editors), Elsevier Science Publishers 139, (1993)
 - 26) T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, and H. Wake : *FEMS Microbiol. Lett.*, **29**, 211 (1985)
 - 27) T. Watanabe : 1st Int. Conf. on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air. (1994)
 - 28) 日刊工業新聞記事 (1994-8-15)
 - 29) R. Cai, Y. Kubota, T. Shuin, H. Sakai, K. Hashimoto, and A. Fujishima : *Cancer Research*, **52**, 2346 (1992)