光触媒の現状と今後

埴田 博史 TAODA Hiroshi

独立行政法人 産業技術総合研究所 サステナブルマテリアル研究部門 環境セラミックス研究グループ

1. はじめに

光触媒に光を当てるとオゾンよりもはるかに強い酸化力が発生し、ほぼすべての有害有機化学物質を水や炭酸ガスなどの無毒・無臭の物質に分解することができる。そのため、光触媒は有害な薬品や化石燃料を使用しないで、太陽光などのそこにある光のエネルギーを利用して有害化学物質を安全に分解・無害化でき、処理後に余計な有害物質を出さず、水処理、セルフクリーニング・曇り止め、抗菌防かび、大気浄化、空気浄化（脱臭・排ガス浄化）など、環境分野の幅広い応用が可能である。そして、シックハウス症候群や化学物質過敏症の原因物質や汚れなどの分解や抗菌防かび、脱臭など、いろいろな機能を同時に利用することが可能であるため、環境の世紀と言われている21世紀の期待の技術である。近年、この光触媒を利用した関連製品の市場の拡大がめざましい。21世紀は環境の世紀といわれており、2020年には環境ビジネスは日本国内で58兆4千億円の市場規模に成長すると試算されているが、そのうちの3兆9千億円は光触媒が占めると予想されており、日本発の技術としてこれからの大きな発展が期待されている。

2. 光触媒の特徴

光触媒は光を吸収してエネルギーの高い状態となり、そのエネルギーを反応物質に与えて化学反応を起こさせる物質のことである。光触媒として用いられるのは半導体や金属錯体などであるが、その中で最もよく使用されているのが酸化チタンである。酸化チタンは顔料として広く使用されており、歯磨き粉や化粧品にも使われ、食品添加物としても認められている安全無害で安価で耐久性に優れた物質である。この酸化チタンに光を当てると、太陽電池に使われているシリコンなどと同様、マイナスの電荷を持った電子とプラスの電荷を持った正孔が生成する。この電子と正孔は非常に強い還元力、酸化力を持っており、水と溶存酵素などとの反応により、OHラジカルやスーパーオキシドアニオン (O_2^-) などの活性

酸素を生じる。この正孔やOHラジカルは特に酸化力が大きく、有機物を構成する分子中の炭素—炭素接合、炭素—水素結合、炭素—窒素結合、炭素—酸素結合、酸素—水素結合、窒素—水素結合の結合エネルギーは、それぞれ83kcal/mol, 99kcal/mol, 73kcal/mol, 84kcal/mol, 111kcal/mol, 93kcal/molであるのに対し、正孔やOHラジカルのエネルギーは120kcal/mol相当以上とはるかに大きい。これらの結合を簡単に切断して分解することができる。この作用により、水中に溶け込んでいる種々の有害な化学物質や悪臭物質のような空気中の化学物質など、ほぼすべての有害有機物質を光の照射によって、簡単に分解・無害化することができる。しかも、有毒な薬品や化石燃料などを使用せずに、クリーンで無尽蔵の太陽光を利用して、拡散した環境汚染物質を安全にかつ効率良く処理でき、半永久的に使用できる。そして、水処理や大気浄化、脱臭、VOC処理、抗菌防かび、セルフクリーニング・防汚、ぬめり防止などの幅広い応用が可能であるなど、数多くの利点を持っている。

酸化チタンへの光照射によって生じるOHラジカルは、消毒や殺菌に広く使われている塩素や次亜塩素酸、過酸化水素、オゾンなどよりもはるかに強い酸化力を持っており、その酸化力によって菌の細胞内のコエンザイムAなどの補酵素や呼吸系に作用する酵素などを破壊し、抗菌作用を発揮して菌やかびの繁殖を止めることができる。この酸化チタン光触媒の抗菌剤は、これまでの抗菌剤とは異なる、次のような特徴を持っている。

1) 酸化チタンに光が当たらないと抗菌効果を生じない。既存の抗菌剤は薬効成分を溶出などによって放出し、それによって菌の発育を阻止あるいは死滅させるのに対し、酸化チタンは食器からの鉛の溶出試験と同様の試験を行っても何も溶出してこない。酸化チタン光触媒の場合には、酸化チタンに光が当たって初めて抗菌作用を生じる。そして、光の照射によって生じるOHラジカルなどの活性酸素は寿命が短いため、菌が酸化チタンの近傍に来ないと抗菌効果が発揮されない。したがって、酸化チタンが担体やバインダーなどの中に埋もれていると、光りが当たりにくく菌が接近しにくい。抗菌効果が低い。

2) 抗菌性を示す酸化チタンは、それ自体、歯磨き粉や化粧品にも使用され、食品添加物としても認められている安全無毒な物質である。

3) 酸化チタンは触媒（光触媒）として働くだけで自分自身は変化しないため、原理的には半永久的に使用でき、光があれば効き目が半永久的に持続する。

4) 酸化チタンの光照射によって生じるOHラジカルは、ほぼすべての有機物を分解し、炭酸ガスなどの無毒な物質に変えることができる。そのため、抗菌抗かびのみならず、菌やかびの餌となる有機物の分解、菌やかびの出す毒素の分解を行うことができ、さらにはガン細胞の破壊や、水中に溶け込んでいる種々の有害な化学物質や悪臭物質のような空気中の化学物質の分解・無害化など、様々な分野の環境浄化を行うことができる。

酸化チタン光触媒をコーティングしたガラス板に蛍光灯の光を当てて黄色ブドウ球菌に対する抗菌効果を調べてみると、無加工品のガラス板のみや光を当てない場合に比べ、酸化チタン光触媒に光を当てた場合には、菌数が25万個から6時間後に10個以下に減少しており、顕著な抗菌効果が得られている。

以上の特長から、酸化チタン光触媒は新しい抗菌剤としても注目され、応用が進められている。

3. 高機能性光触媒環境材料の開発

酸化チタンなどの顔料を含んだ塗料に太陽光を当てておくと塗料がぼろぼろになっていくが、光触媒反応はこの無機化合物による光分解反応、つまり塗料の劣化などとして古くから知られており、長い間マイナスのイメージで捉えられていた。そのため、顔料メーカーはこの光触媒反応を抑えるため、酸化チタンなどの顔料の表面を光触媒反応を起こさないセラミックスで被覆するなどの劣化防止の研究を一所懸命行ってきた。ところが、この光触媒反応を積極的に利用しようという研究が1950年代から行われてきた。有名な本多—藤嶋効果が発見される10年以上前の1956年に既に京都工芸繊維大学の加藤真市氏と増尾富士雄氏によって酸化チタンの光触媒反応を利用した過酸化水素の製造法の出願が行われており、1957年には米国特許出願が行われ、59年に特許が成立している。そして、1964年には加藤真市と増尾富士雄の両氏によって「酸化チタンを光触媒とする酸化反応に関する研究（第1報）酸化チタンを光触媒とするテトラリンの液相酸化」¹⁾という論文が発表されている。この酸化チタン光触媒を用いた有害有機化学物質の分解・無害化の研究はその後、世界中で行われ、これまで炭化水素や、有機塩素化合物、農薬など、100種類以上の化合物について実験が行われて、分解・無害化が可能なが報告されてきた。しかし、これらの実験では光触媒として粉末のものが用いられており、水処理において処理後

の水と触媒の分離が困難なことや、脱臭処理の場合に粉末の空中への飛散が起こるなど、取り扱いが難しく、バッチ処理しかできないなどの欠点があり、なかなか実用化が進まなかった。

そのため、光触媒の実用化を進めるためには酸化チタン光触媒を基材に固定化することが必要不可欠であった。また、酸化チタン光触媒は上述したように強力な酸化分解力・殺菌力を示すが、対象物質が表面に来なければ、分解などの反応を起こすことができないという制約があった。さらに、酸化チタン光触媒はほぼ全ての有害有機物質を分解するため、繊維やプラスチックに練り込むと繊維やプラスチックが光触媒作用で分解されてしまうので、これまで繊維やプラスチックへの適用が不可能であった。

このように酸化チタン光触媒は実用化する上で幾多の問題があったが、それらを克服するため、高機能光触媒の開発が行われ、光触媒の実用化が進展してきた。

4. 酸化チタン透明薄膜光触媒の開発

光触媒反応は表面で反応が起こるため、表面積が大きいほど、効率が向上する。そこで、粒子径が小さくて表面積の大きな超微粒子の高活性化チタン光触媒が開発された。しかし、粉末の光触媒は取り扱いや回収の難しさなどの欠点があり、実用化を進めるためには酸化チタン光触媒を基材に固定化することが必要不可欠であった。そのため、これまでいろいろな方法が試みられてきた。酸化チタンの粉末を有機バインダーに混ぜて固定化する方法では、光触媒作用によって接着剤の有機物が分解されてしまうため、酸化チタン粉末が次第に脱落してしまい、耐久性に問題があった。また、セメントなどの無機バインダーや釉薬に酸化チタンの粉末を混ぜるという方法では、酸化チタンがその中に埋もれて光が当たらなくなり、対象の化学物質が酸化チタンに接触しにくくなってしまったため、光触媒性能の低いものしかできなかった。そこで、我々は光触媒のこのような欠点を改善するため、基材に固定化した酸化チタンのみから成る膜状の光触媒を開発した。チタンのアルコキシドからチタニアゾルをつくり、ディップコーティング法によってガラス基板の上にコーティングした後、乾燥、焼成し、これを繰り返すことにより、透明で耐久性に優れた高性能の酸化チタン薄膜光触媒を作製することができた。この酸化チタン固定化光触媒は、表面がすべて酸化チタン光触媒となっているため、接触してくる化学物質を効率良く分解することができる。そして、透明なガラス基板の上にこの酸化チタン薄膜光触媒に固定化した場合には、基板を透過してくる光を利用することができ、水処理などを連続的にかつメンテナンスフリーで行うことができる。しかも、抗菌作用や超親水性も有している。この光触媒

機能性ガラスウェアは酸化チタン透明薄膜光触媒を用いた世界で初めて製品化されたガラスウェアである（図1）。この製品は発明とくふう展で発明士会会長賞を受賞している。この光触媒機能性ガラスウェアの製品化の後、様々な光触媒素材や製品が生産されるようになり、一躍、光触媒ブームとなっていった。さらに、この酸化チタン透明薄膜光触媒をセラミックス多孔体やガラス繊維にコーティングした光触媒フィルターが製品化されており、それを用いた空気清浄機も製品化されている。また、大気汚染防止用の光触媒吸音板なども製品化されている。光触媒を道路の防音壁などに用いる光触媒吸音板に施工しておく、太陽の光を使って窒素酸化物（ NO_x ）や硫黄酸化物（ SO_x ）を硝酸イオン（ NO_3^- ）や硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）に酸化することができる。そして、できた硝酸イオンや硫酸イオンは雨で洗い流され、繰り返し光触媒反応を行うことができる。これによって窒素酸化物や硫黄酸化物を大気中から除くことができる。しかも、防菌、防かび、防藻、ぬめり防止などの効果が得られる。図2に国道302号線に設置された光触媒吸音板を用いた防音壁を示す。

図1 光触媒ガラスウェア

図2 光触媒吸音板を用いた防音壁

5. 酸化チタン光触媒の多孔質化

酸化チタン光触媒は上述したように非常に応用範囲の広い技術であるが、光触媒反応は対象物質が表面に来なければ、分解などの反応を起こすことができないという難点を持っている。そこで、光触媒と活性炭などの吸着剤とのハイブリッド化が行われている。これは対象物質を吸着によって吸い寄せ、それを光触媒で分解しようとするものである。しかし、活性炭は光を透過しないため、光触媒が活性炭の陰にあると反応が起こらないという欠点があった。そこで光触媒の性能をさらに上げるため、透明で多孔質の担体（シリカゲル）に酸化チタン膜をコートした光触媒を開発した（図3）。この光触媒シリカゲルはシリカゲル内部の細孔の表面にも酸化チタン膜がコートされており、 $450\text{m}^2/\text{g}$ もの比表面積を持っている。光触媒反応は表面で反応が起こり、表面積が大きいほど、効率が向上するため、悪臭の分解や水処理を効果的に行うことができ、特に、染色排水の脱色については顕著な効果が得られた。光触媒シリカゲルは染料の分子を選択的に吸着して効率良く分解処理することができ、しかも

図3 光触媒シリカゲル（左：シリカゲル）

図4 ダイオキシン類分解装置

吸着された有害化学物質は炭酸ガスなどに安全に処理される。そのため、これらの多孔質光触媒は自己再生型の吸着剤ということもできる。この光触媒シリカゲルを用いて産業廃棄物の焼却炉から排出される排ガス中あるいは廃水中のダイオキシン類を99%分解・除去できる排ガス浄化装置や水処理装置が開発され、2001年度の環境賞（日立環境財団，日刊工業新聞社，環境省）を受賞している（図4）。さらに，光触媒シリカゲルを用いて畜産排水の浄化や染色廃水の浄化も行われており，太陽光を用いた処理も可能となってきた。

6. 酸化チタン光触媒の高機能化

酸化チタン光触媒を繊維やプラスチックに練り込むと繊維やプラスチックが光触媒作用で分解されてしまうため，これまで繊維やプラスチックへの適用が不可能であった。そこで，そのような使用を可能とするマスクメロン型や金平糖型の酸化チタン光触媒粒子を開発した（図5）。マスクメロン型の粒子は，酸化チタンの表面に光触媒活性を持たないシリカをマスクメロンのマスクのように被覆したもので，繊維やプラスチックに練り込んでも，表面にある光触媒作用を持たないシリカによって酸化チタンが繊維やプラスチックと接触せず，分解が抑えられる。この粒子は，酸化チタン粒子に上述のような表面に均一な細孔を有するシリカの薄膜をコートすることによって調製されている。また，金平糖型の粒子は酸化チタンの表面に光触媒活性を持たないアパタイトを金平糖の角のようにつけて被覆したものである。アパタイトは骨や歯を構成している物質で生体親和性に優れている。この金平糖型の粒子は，人間の体液に近い組成を持つ疑似体液に酸化チタン粒子を浸漬し，体温に近い温度に保つことにより，酸化チタンの表面に骨や歯ができるようにアパタイトが自然に生成して調整される。マスクメロン型の粒子と同様に繊維やプラスチックに練り込んでも，表面にある光触媒作用を持たないアパタイトが酸化チタンによる繊維やプラスチックの分解を防ぐ。しかも，アパタイトは菌やかびを吸着することができるため，酸化チタン光触媒で効率良く菌やかびを殺すことができる。さらに生成したアパタイトはバラの花のような形をしており，表面積が大きいので，大

きな脱臭効果を持っている。

これらの光触媒ハイブリッド粒子をコーティングしたカーテンやスーツ，衣類，造花などの繊維製品も製品化されており，光触媒環境浄化造花は1999年度の日経優秀製品賞を受賞している（図6）。

酸化チタン光触媒は上に述べたように多くの利点を持っているが，エネルギーの大きな紫外線を当てなければ働かないという制約がある。紫外線は太陽光には3～4%しか含まれず，蛍光灯にはわずかししか含まれていない。したがって，室内用途で光触媒を効率良く利用するためには，可視光で働く光触媒の実用化が不可欠である。現在，可視光で働く光触媒として酸素欠陥型や窒素ドープ型などの酸化チタン光触媒が開発されており，それを用いてシックハウス対策や化学物質過敏症対策用の壁紙が開発されている。

可視光で働く光触媒であっても，通常，光触媒粒子がコーティング膜の中に埋没していると光触媒が働かない。そこで，孔の中に孔があり，その中に光触媒粒子が顔を出しているフラクタル構造の光触媒透明コーティング膜が開発された。この膜は多孔質であるので環境汚染物質を吸着して濃縮し，効率良く分解・無害化することができる。可視光で働く光触媒粒子が顔を出しているフラクタル構造の光触媒透明コーティング膜を用いて開発された光触媒壁紙は，蛍光灯下において大腸菌と黄色ブドウ球菌に対する優れた抗菌性能を持っている。また，シックスクール症候群の原因物質として指摘されている揮発性有害化学物質であるトルエンについてもこの光触媒壁紙を用いることにより蛍光灯下で効率良く分解されている。

図5 マスクメロン型及び金平糖型光触媒粒子

図6 光触媒環境浄化造花

7. 今後の展望

以上のように光触媒の材料開発の進展によって光触媒の実用化が大きく進展してきた。光触媒を建物の外壁にコーティングすると、汚れを雨で洗い流されやすくして汚れを除去する。あるいは、汚れが付きにくくする防汚効果、セルフクリーニング効果が得られる。そして、菌やかび、藻の繁殖を抑え、最終的にはそれらを分解することができるだけでなく、菌やかびの餌となる有機物の分解、菌やかびの出すぬめりなどの分解などを行うことができる。そのため、ぬめりなどにさらに粉塵や黒煙粒子などが付着して汚れるのを防ぐことができる。この作用を利用して、建物の外壁や窓ガラスへの施工が行われている。ビル1棟施工した場合、セルフクリーニング効果によりメンテナンス費用が30年間で1億円節約できるという試算も出されている。

また、現在、常温硬化型の光触媒透明コーティング液も開発されており、それを用いて紙やプラスチックなどの素材でできた基材に耐水性、耐熱性、防炎性、防汚性を付与した高機能性建具なども開発されている。この光触媒透明コーティング膜はセラミックスの非常に緻密な膜であり、酸素や水も透さない。そのため、これを建材などにコーティングすると建材からVOC（揮発性有機化合物）が放出されるのを防いでくれる。通常、光触媒を金属にコーティングした場合、光触媒作用によって金属が錆びてしまうため、これまで金属への光触媒コーティングは不可能であった。しかし、この光触媒透明コーティングは膜が非常に緻密であるため、防錆効果も得られる。そのため、紙製品だけでなく、金属製品、プラスチック製品、木竹製品、繊維製品など、様々な用途への適用が可能となった。

一方、可視光応答型光触媒の材料開発の進展によって室内用途への応用が大きく進んでおり、脱臭、シックハウス対策、曇り止め、抗菌防かび、院内感染防止などの応用が進んでいる。光触媒は従来用いられてきた殺菌・消毒剤と異なり、菌やかびを分解するため、耐性菌が生

じないという特長を持っており、菌やかびの出す毒素も分解・無害化することができるため、今後、室内用途を中心にして、可視光で働く光触媒の利用が大きく伸びると予想される。

さらに、果物や野菜などの農作物を入れる包装容器の内側に光触媒塗料をコートすることにより、農作物が出す老化促進ガスのエチレングスを分解して農作物の鮮度保持を行うことができる。そして、光触媒を用いて温室内の環境浄化や病虫害の予防、減農薬化・無農薬化、土壌中の残留農薬の処理などが進められており、今後、光触媒による農業分野への応用が大きく進展すると思われる。

光触媒は子供から老人まで誰でも簡単に安全に使用することができ、光があればどこでも使用可能である。そして、有害な薬品や化石燃料を使用しないで、太陽光などのそこにある光のエネルギーを利用して有害化学物質を分解・無害化することができ、先進国、開発途上国を問わず、世界中どこでも利用できる。特に太陽光は豊富であるが、エネルギー事情の悪い開発途上国に最適の技術である。そのため、我が国だけでなく、世界各国での普及が見込まれるが、光触媒の普及には用途に応じた光触媒の開発と洗濯が重要である。現在、光触媒の応用技術の開発が精力的に進められており、新しい用途も生まれている。世界各国での普及が進むと、それにつれて光触媒の新しい用途開発も期待されるため、これらの巨大な市場に成長すると予想される。光触媒は、安全、安心、清潔、健康、環境、省エネ、メンテナンスフリー等、現社会が要求している数々の利点を有しており、光触媒の実用化・製品化による地球環境の改善と日本経済の再生への貢献が期待できる。

参考文献

- 1) 加藤真市，増尾富士雄；工業化学雑誌，67巻8号，42（1964）
- 2) 秋山司郎，埴田博史；光触媒と関連技術，日刊工業新聞社（2000）
- 3) 埴田博史；トコトンやさしい光触媒の本，日刊工業新聞社（2002）

埴田 博史（たおだ ひろし）

1977年，京都大学工学部合成化学科卒，同年，通商産業省工業技術院名古屋工業技術試験所入所，2004年4月から産業技術総合研究所 サステナブルマテリアル研究部門環境セラミックス研究グループ長。専門はエネルギー・環境工学で太陽エネルギー利用技術と光触媒の研究を行っている。