

光触媒を用いた環境浄化

TiO₂ Photocatalyst for Environmental Purification

正木康浩/Yasuhiro Masaki・環境・エネルギー研究センタ 環境触媒グループ 副主任研究員 工博

増田誠一/Seiichi Masuda・環境・エネルギー研究センタ 環境触媒グループ 次席研究員

石田一実/Kazumi Ishida・環境・エネルギー研究センタ 環境触媒グループ

要 約

環境浄化技術として最近注目を浴びている酸化チタン光触媒について、その原理を解説した。酸化チタンに光を照射すると電子と正孔が生じ、これらは酸化チタン表面で活性酸素を生成させる。この活性酸素の持つ強い酸化力によって有害物質は分解、無害化される。建材、空気処理、水処理への応用例に、光触媒を用いた浄化技術の特徴、開発動向を紹介した。

当社での研究例として、ステンレス鋼板上に固定化した酸化チタン薄膜の光触媒作用について述べた。酢酸の分解に対する光触媒活性は、550℃において焼成時間を短くするほど増大した。この光触媒ステンレス鋼板は優れた防臭性および抗菌性を示した。

Synopsis

Band-gap irradiation of TiO₂ photocatalyst generates positive hole and electron, followed by formation of active oxygen species on the surface. The pollutants are degraded to carbon dioxide and water by the active oxygen species with strong oxidation power. The features of environmental purification using TiO₂ photocatalyst have been reviewed, introducing the trend in development for applications to building materials, air treatment, and water treatment.

The photocatalysis of TiO₂ thin films supported on stainless steel plates has been reported. The activity for degradation of acetic acid increased with a decrease in heating period at 550℃. The photocatalytic stainless steel plate had the ability to break down foul odor and kill bacteria under weak UV irradiation.

1. はじめに

触媒とは、自分自身は変化せず、熱などを駆動力に反応速度を早める働きをし、繰り返し作用する物質のことをいう。光触媒は光を受けることによって、このような触媒作用を示し、熱力学的には不可能である温和な条件下でも反応を進行させる特徴を持っている。光触媒作用は本多・藤嶋効果¹⁾と呼ばれる酸化チタンを用いた水の光分解反応で初めて見いだされた。水を分解して水素と酸素を獲得することから、当時は光エネルギー(太陽光)の化学エネルギー(水素)への変換という点から注目された。それ以降、有機合成への応用²⁾などいくつかの変遷を経て、現在では水処理、空気処理あるいは生活空間の処理などの環境浄化への応用が主流となっている。

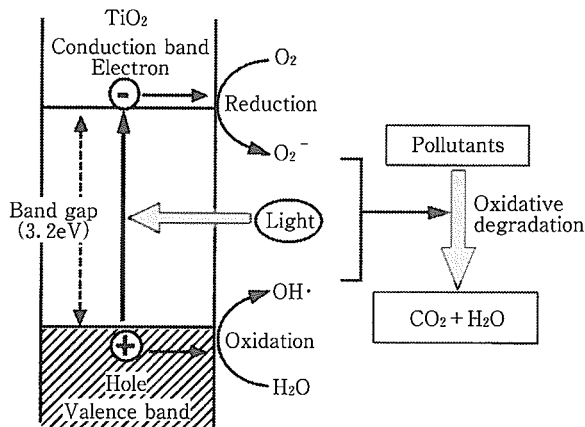
本報では、精力的に研究がなされている酸化チタン(TiO₂)を例に光触媒の原理、特徴、環境浄化への展開をまとめるとともに当社の光触媒の研究開発について紹介する。

2. 光触媒とは

2-1 光触媒の原理と特徴

TiO₂等の半導体は電子が充填した価電子帯と空の伝導帯がバンドギャップ(禁制帯)で隔てられたエネルギー構造を持つ。TiO₂の場合、そのバンドギャップの大きさは約3.2eVであり、波長に直すと約380nmになる。これより短波長(より高いエネルギー)の光を照射すると、第1図に示すように、電子は励起され伝導体に移動する。この光励起に伴い、価電子帯には電子の抜けた孔(正孔)が残る。太陽電池では、この励起電子を外部回路に取り出し、電流を得ている。光で生成した電子・正孔を外部回路に取り出さず、半導体表面で反応物質と作用させると、電子は還元(電子を与える)反応を、正孔は酸化(電子を奪い取る)反応を行う。これが光触媒反応であり、このような働きをする物質を光触媒という。

TiO₂光触媒反応の最も大きな特徴は、正孔の持つ酸化力の強さにある。正孔は直接反応物質を酸化することも可



第1図 光触媒の原理

Fig. 1 Principle of TiO_2 photocatalysis

能であるが、通常は水をいったん酸化して活性酸素の一つであるOHラジカルを与える。OHラジカルは第1表に示すように、酸化剤として知られるオゾン、塩素等よりも遙かに強い酸化力を有しており、空気中や水中のほとんどすべての有機化合物を酸化することが可能である。一方、電子は酸素を還元し、同じく活性酸素であるスーパーオキシドアニオン(O_2^-)が生成する。 O_2^- も比較的強い酸化力を有しており、そのままで、あるいはもう一電子還元されて過酸化水素となり、中間体の酸化反応に関与するといわれている³⁾。これらの活性酸素の酸化作用によって、有機化合物や有機系の汚染物は最終的に二酸化炭素と水にまで分解される。この酸化作用を利用したのが光触媒による環境浄化技術である。

第1表 酸化剤の相対的ポテンシャル

Table 1 Relative potential of various oxidants

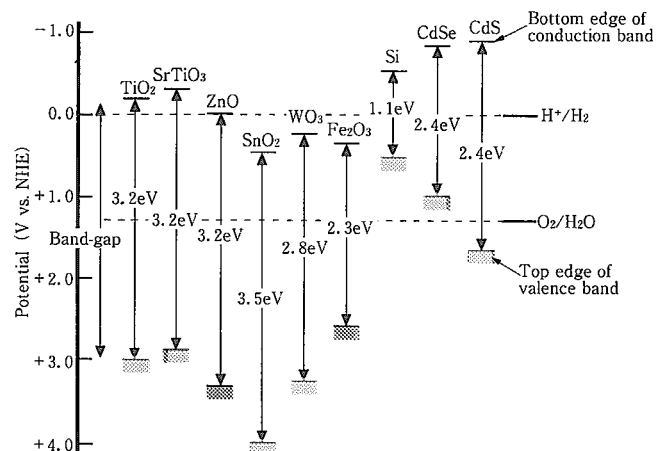
酸化剤	酸化ポテンシャル (V vs NHE)	相対ポテンシャル (対塩素値)
OHラジカル	2.80	2.05
酸素原子	2.42	1.78
オゾン	2.07	1.52
過酸化水素	1.78	1.31
次亜塩素酸	1.49	1.10
塩素	1.36	1.00

2-2 光触媒材料

光触媒作用は様々な半導体において確認されているが、現在までもっとも多用されているのは TiO_2 である。これは、1)太陽光、室内光あるいは適当な人工光源からの光に含まれる紫外線によって十分な光触媒活性を示す、2)化学的に安定である、3)環境、人体に対して無害である、4)安価で経済的である、等の理由による。

第2図には、種々の半導体のエネルギーダイアグラムを示す。光触媒作用による還元力は半導体の伝導帯レベルに、酸化力は同じく価電子帯のレベルに相当する。した

がって、光触媒反応として、物質が還元されるには伝導帯レベルがその物質の酸化還元ポテンシャルより負であり、酸化されるには価電子帯レベルがより正である必要がある。例えば前述の酸素の還元と水の酸化の酸化還元電位は、それぞれ -0.10V および 2.8V である。 TiO_2 の伝導帯、価電子帯の位置はそれぞれ -0.2V および 3.0V であり、これらの反応を起こすだけのポテンシャルを持っていることがわかる。エネルギーの有効利用の面からは、紫外線より可視光(波長 $400\sim 780\text{nm}$)で反応する物質の方が望ましいので、バンドギャップの小さな半導体の光触媒作用に関する研究が精力的に行われた。しかしこれらの材料は硫化カドミウムのように溶解したり、また光触媒活性が極めて低い等の問題点があった。光を照射したときに安定して TiO_2 と同等の活性を示す材料としてチタン酸ストロンチウム、ニオブ酸カリウムなどもあるが、バンドギャップエネルギーが TiO_2 と同じかそれ以上なので可視光は使えない。結局、価格、取り扱い易さ等の面から TiO_2 が最も実用化しやすい材料として、現在の応用研究の対象となっている。



第2図 代表的な半導体のエネルギーダイアグラム

Fig. 2 Energy-diagram of various semiconductors

TiO_2 にはアナターゼ(Anatase)型、ルチル(Rutile)型、ブルッカイト(Brookite)型の3つの結晶形態がある。ルチル型は工業用塗料や化粧品等によく使われているが、光触媒として適しているのはアナターゼ型である。これはアナターゼ型のバンドギャップが 3.2eV 、ルチル型では 3.0eV で、アナターゼ型の方が伝導帯の位置が上(負側)にあり、還元力が強く酸素を還元しやすいからと考えられている。ブルッカイト型についても光触媒作用は確認されているが、他の2形態に比べ不安定で合成も困難なため、ほとんど利用されていない。

3. 光触媒の環境浄化への展開

第2表には TiO_2 光触媒の環境浄化に関わる応用分野をまとめた。機能的には汚れ分解性(防汚)、防臭、抗菌、水中や空気中の汚染物質の分解・除去となる。

TiO_2 の光触媒反応の特徴としては、1)強い酸化力を持つこと、2)固体表面反応であること(反応が表面近傍でし

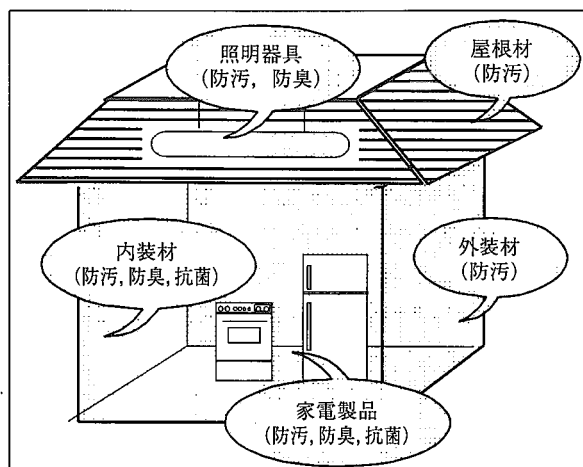
か起こらない)、3)光反応であること、の3つが挙げられる。光触媒を環境浄化へ利用するには、これらは長所でもあり短所でもあるので、各々の特徴を十分に把握して、短所を補うような工夫が必要である。この3つのポイントに留意しながらそれぞれの応用分野の特徴、技術動向を述べる。

第2表 酸化チタン光触媒の応用分野
Table 2 Applied fields of TiO_2 photocatalyst

応用分野	機能	処理対象物
建 材 (生活空間処理)	防 汚	タバコヤニ、油、屋外汚れ等
	抗 菌	病原菌、かび、ぬめり等
	防 臭	生活臭、タバコ臭、ホルマリン等
空気処理	大気汚染物の分解・除去	排気ガス、 NO_x 、 SO_x 、ダイオキシン等
	空気清浄	タバコ臭、ペット臭、ホルマリン等
水処理	上水高度処理・排水処理	有機塩素化合物、界面活性剤、重金属イオン、病原菌等
	土壌・地下水の処理	有機塩素化合物、農薬等

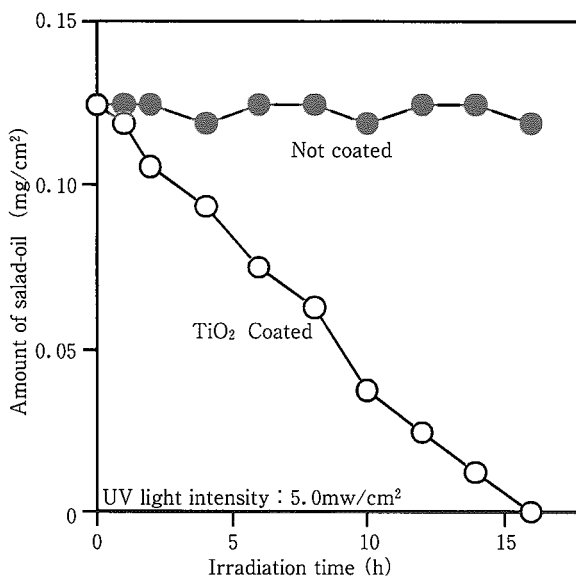
3-1 建材への応用

建材への応用は、 TiO_2 の薄膜を材料の表面に固定化して、その強い酸化力で室内外の壁面の汚れや、室内の悪臭物質、病原菌等を分解して、除去することを目的とする(第3図)。 TiO_2 の活性化には特別なエネルギーは必要なく、室内光あるいは太陽光で上記の機能を発効する。光触媒による防汚性は、セルフクリーニング効果とも呼ばれ清掃の手間を軽減する点から注目されている。その一例を第4図に示す。抗菌性についても、普通の抗菌剤では殺菌だけしかできないが、光触媒の強い酸化力は殺菌だけでなく菌の死骸や毒素までも分解できる⁴⁾等、他の抗菌剤にはない特徴を有する。これらの作用は反応が固体表面で起こることが長所となる。



第3図 建材への応用例
Fig. 3 Application to the building materials

一般的に TiO_2 の固定化は、有機チタン等を原料とした薬液を基材に塗布して乾燥、焼成し製膜する方法や、微粒子状の TiO_2 に結着剤を混合し塗布する方法などがとられる。しかし、粒子を有機系の結着剤を用いて基材に固定化しようとする、光触媒の持つ強い酸化力によって、古くから知られる塗料のチョーキング現象が起り、終着剤が分解する。また基材がプラスチックや塗装鋼板など、少なくともその表面が有機系の化合物であると、基材自体や塗膜が酸化分解されることもある。そのため結着剤としては、



第4図 酸化チタン塗布ステンレス鋼板による
付着サラダオイルの光分解
Fig. 4 Degradation of salad oil on TiO_2 coated stainless
steel plate under UV irradiation

シリカ、アルミナ等の無機物を用いたり、基材表面が有機化合物である場合には、光触媒層と基材との間に酸化分解に耐えうるブロック層を挿入する方法が検討されている⁵⁾。

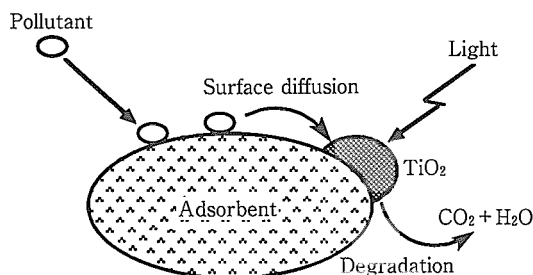
これまでにタイル、衛生陶器、トンネル内の照明のカバーガラス等などの表面に TiO_2 をコーティングして防汚機能を持たせた製品が開発、実用化されている。

3-2 空気処理

空気処理については大気の浄化と消臭や脱臭、いわゆる空気清浄に大別される。光触媒反応は前述のように固体表面反応であり、効果的に空気処理を行うには有害物質がその表面に拡散するプロセスを補う必要がある。そのため空気処理では光触媒を比表面積の大きなガス吸着剤と組み合わせることが多い。

大気の浄化では、 NO_x がその主な処理対象であり、光触媒によって NO_x は酸化されて硝酸となり降雨などで洗い流される。指宿らは、早くから TiO_2 の光触媒作用による NO_x の分解効果に注目し、ガス捕集能力の強い活性炭、 NO_x と親和性が高い Fe_2O_3 や MgO 等を組み合わせた光触媒シートによって、 NO_x 除去・分解の効率化に成功している⁶⁾。これらのシートは現在幹線道路などでフィールド試験され、除去効果、耐久性などが評価されている。

空気中の悪臭物質の分解としては、光触媒は内装材等としてもその効果は期待されるが、既に市販が始まっているように空気清浄機の形で利用されることが多い。光触媒は、喘息やアレルギーの原因物質と考えられているホルムアルデヒドにも優れた分解効果を発揮する。空気清浄機の脱臭ユニットには活性炭或いはゼオライトと光触媒を組み合わせ、効果を高めたものが多い。 TiO_2 はガス捕集能力がそれほど強くないので、吸着剤にいったん悪臭物質を吸着させた後、光触媒が分解する仕組みである(第5図)。また吸着のみの脱臭では、吸着能力が飽和すると効果はなくなるが、光触媒を併用すると臭気物質は分解されるので、長期間空気清浄効果が維持されるメリットもある。



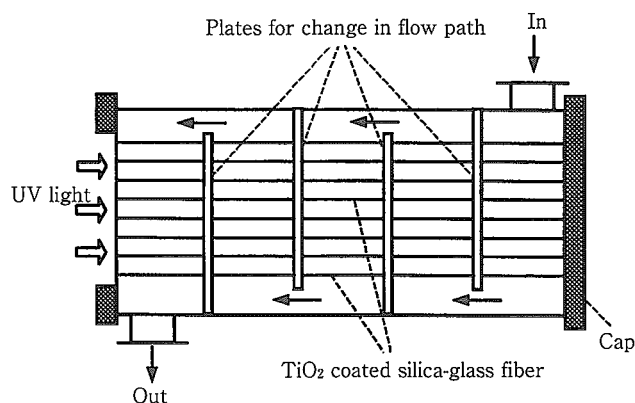
第5図 吸着剤と組み合わせた光触媒の分解メカニズム
Fig. 5 Mechanism for degradation of pollutants by TiO_2 -loaded adsorbents

3-3 水処理

TiO_2 の強い酸化力は、通常の方法では処理が困難な有機系汚染物、例えば揮発性有機ハロゲン化合物⁷⁾、PCB⁸⁾、ダイオキシン⁹⁾、農薬¹⁰⁾等の分解までも可能とする。しかしながら現状では水中における反応効率は低く、実用化事例はほとんど知られていない。

水中で光触媒反応を効率よく進めるのは、反応物質との接触効率を高められるように光触媒の粉末を懸濁させる方法が好ましいが、粉末のままでは処理後の回収等が困難となる。そのため、光触媒を固定化した光反応器を用いる方法が実用化には有望とされている。しかし固定化すると対象物が微量であるため物質輸送の影響が強くなり、反応面からは不利である。また光を固定面に照射する制約があるため、固定化面積はあまり大きくできない等の欠点があり、高い反応効率は得られにくい。現在まで様々な光反応器が考案されたが¹¹⁻¹³⁾、そのほとんどは実験室レベルから脱していない。

第6図に、比較的効率が低いとされる流通型光反応器の一例を示す。Hofstadler らはクロロフェノールの光分解において、この反応器による反応速度は懸濁系のそれを上回ったと報告している¹⁴⁾。シリカファイバーは表面積が大きく、更に光透過性が高いのでコートした TiO_2 には十分に光が行き渡る。このように、水処理には反応物質と光触媒との接触効率を高めながら、同時に光を効果的に導入する工夫が必要である。



第6図 流通型光反応器の一例
Fig. 6 Flow-type photoreactor

4. 当社の光触媒研究への取り組み

光触媒を固定化したステンレス鋼板は防臭、防汚、抗菌などを期待した建材だけでなく、ステンレスの優れた加工性を活かして、空気処理や水処理用のフィルター等への利用も可能と考えられる。当社では現在、ステンレス鋼板に固定化した TiO_2 薄膜の光触媒性能の向上と応用について検討を進めている。その結果の一例を紹介する。

4-1 実験

チタンテトラオルト-n-ブトキシドを原料とした薬液をスピンコート法で市販のステンレス304鋼板(40mm 角, 厚さ 1 mm)に塗布した後, 550℃で所定時間焼成して試料を得た。光触媒反応は酢酸450 μmol を含む蒸留水70ml に試料を入れ, 250W 高圧水銀灯で310nm 以上の光を照射した。光触媒活性は, 一定時間後の酢酸の分解量をイオンクロマトグラフで定量することにより評価した。

4-2 TiO₂薄膜の構造

TiO₂薄膜を固定化したステンレス鋼板の断面 SEM 像を写真1に示す。塗布・焼成を4度繰り返すことにより薄膜を堆積させたが、皮膜全体では一体化していることがわかる。また皮膜は、基盤目テープ剥離試験において剥離は全く認められず、十分な密着性を有していることが確認された。

第7図に TiO₂薄膜の X 線回折パターンを示す。TiO₂

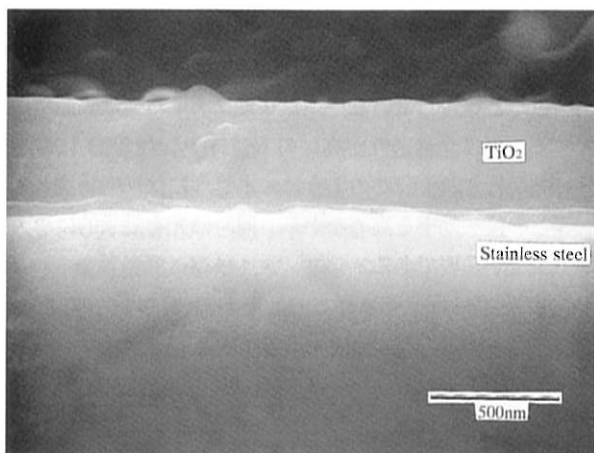


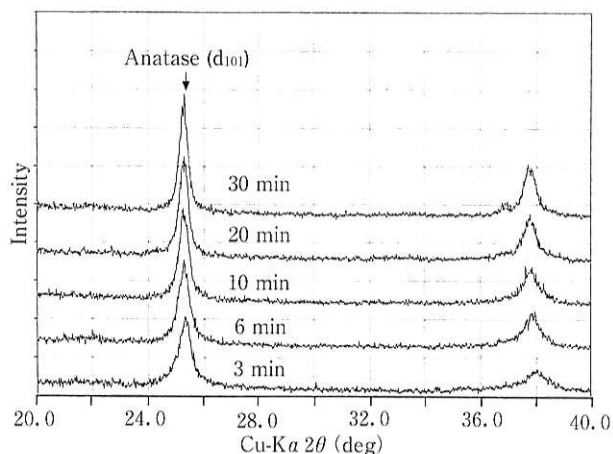
写真1 酸化チタンを塗布したステンレス鋼板の断面 SEM 像
Photo 1 SEM image of cross-section microstructure of TiO₂ coated stainless steel plate

薄膜は少なくとも3分の焼成からアナターゼとして結晶化していた。また回折ピークの半価幅から Scherrer 式によって算出したアナターゼの結晶粒径(d_{101})は焼成時間とともに大きくなった(第8図)。

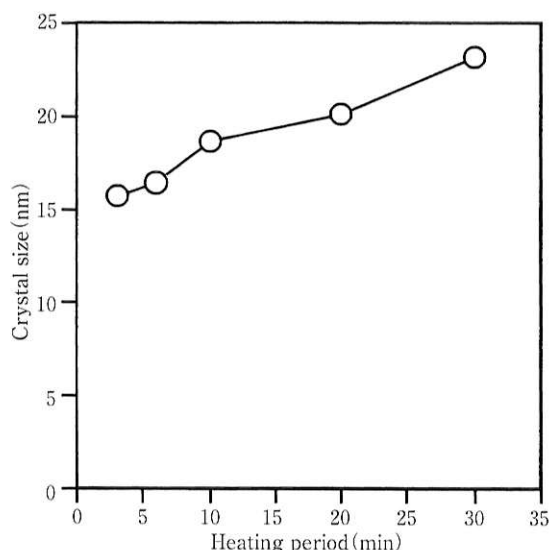
写真2には原子間力顕微鏡で観察した3分焼成の TiO₂ 薄膜の表面構造を示す。表面には若干の凹凸が見られるものの、薄膜自体は直径20nm 以下の TiO₂微粒子から緻密に構成されていた。

4-3 TiO₂薄膜の光触媒作用

第9図には、各時間で焼成した膜厚約400nm の TiO₂ 薄膜の酢酸の光分解活性を示す。光触媒活性は3分の焼成で最大であり、焼成時間が長くなるほど低下し、60分の焼成ではほとんど活性は認められなくなった。これは X 線回折の結果が示すように、3分の焼成から TiO₂は既



第7図 550℃で各時間焼成した酸化チタン薄膜の X 線回折パターン
Fig. 7 XRD patterns of TiO₂ films heated for various periods at 550℃



第8図 酸化チタン薄膜の結晶粒径に及ぼす焼成時間の影響(550℃)
Fig. 8 Effect of heating period at 550℃ on crystal size of TiO₂ films

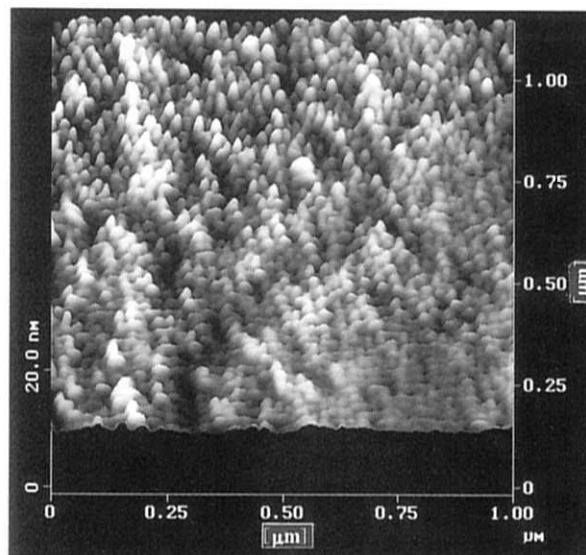
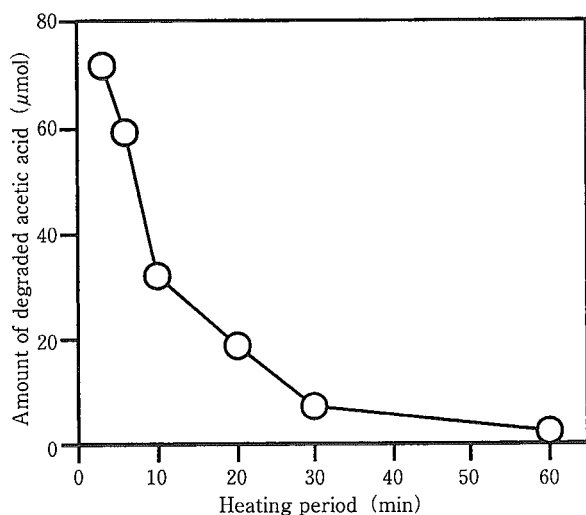


写真2 TiO₂薄膜表面の AFM 像(550℃, 3分焼成)
Photo 2 AFM image of surface of TiO₂ film heated for 3 minutes at 550℃



第9図 酸化チタン薄膜による酢酸分解の光触媒活性に対する焼成時間の影響

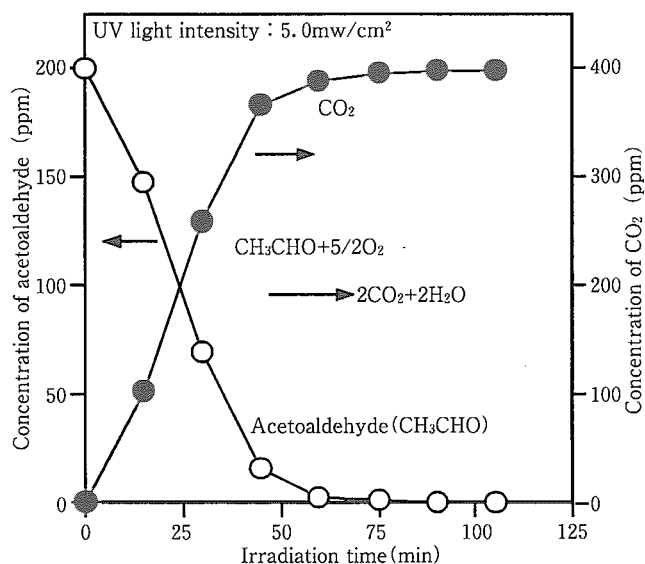
Fig. 9 Effect of heating period at 550°C on photocatalytic activities of TiO₂ films for degradation of acetic acid

にアナターゼとして結晶化しており、焼成時間が長くなるほど粒成長が起こり反応物質との接触に重要な反応面積が減少していくためと考えられる。本実験では様々な焼成条件でTiO₂薄膜を作成し活性を評価したが、550°C 3分焼成のものが最も高い活性を示すことが確認された¹⁵⁾。また、この光触媒活性は市販の微粉末TiO₂を同一条件下懸濁させ測定した活性の2/3程度であった。このことから、本実験で扱った光触媒ステンレスは光照射方法、反応物質との接触等を工夫することにより粉末に匹敵する反応効率を示すことが期待された。

4-4 光触媒ステンレス鋼板の脱臭性と抗菌性

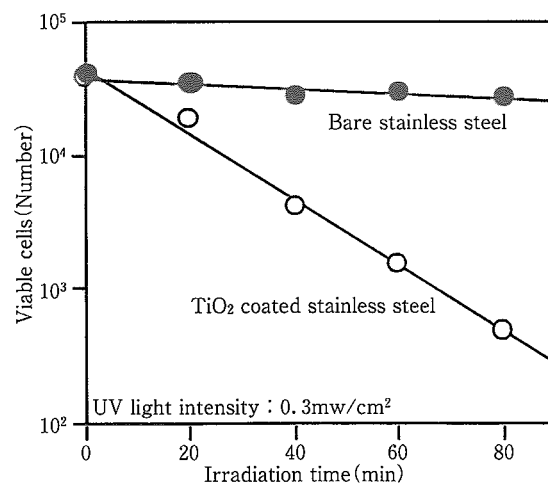
ステンレス鋼板上に固定化したTiO₂薄膜の応用について脱臭性と抗菌性を検討した。試料は3分焼成のものをを用いた。脱臭性は、内容積1ℓの閉鎖循環型の反応器に、アセトアルデヒドガスを初期濃度200ppmになるように入れ、光照射して経時的にその減少量をガスクロマトグラフで追跡することにより評価した。第10図に示すように、アセトアルデヒドは光照射とともに速やかに減少した。同時に分解したアセトアルデヒドのほぼ2倍量の二酸化炭素が生成したことから分解は化学量論的であることが確認された。

抗菌試験は以下のようにして行った。一定量の大腸菌を含んだ菌液を試料の上に置き、光照射した。その後、菌液を回収して培地上で培養し、菌数を計量した。光照射には紫外線による菌の直接殺菌を避けるため、低エネルギー(波長360nm以上)の光を用いた。結果を第11図に示す。ステンレス鋼板では、光照射を行っても菌はほとんど死滅しなかったが、TiO₂薄膜をコートしたステンレス鋼板上



第10図 酸化チタン薄膜によるアセトアルデヒドの光触媒分解

Fig. 10 Time courses of disappearance of acetaldehyde and production of CO₂ on photocatalytic degradation of acetaldehyde by TiO₂ films



第11図 紫外線照射下における大腸菌の生菌数の経時変化

Fig. 11 Change in viable cell number of E. coli as a function of UV irradiation time

では80分の光照射で菌は99%以上死滅し、優れた抗菌活性が確認された。

5. おわりに

光触媒はクリーンで、広範な有害物質を分解できるという特徴を持った魅力ある浄化技術である。しかし、その反応は表面近傍でしか起こらず、また光と有害物質と光触媒が同一場所に存在しなければならないという制約がある。光触媒の実用化には、この課題を材料面、反応工学面から解決することが重要である。更に、光触媒性能の向上は、装置のコンパクト化、浄化技術の用途拡大を図るためにも必要である。一例としてステンレス鋼板に固定化した

TiO₂薄膜では550℃において焼成時間を短くすると、アナターゼ結晶は微細となり、光触媒活性は大幅に向上することを述べた。

今後の課題としては、エネルギーの有効利用の観点から可視光材料の開発が重要になろう。これに関連し、既に安保らはTiO₂にイオン注入法によってクロム、バナジウム等の金属をドーピングすることにより、550nm程度までの可視光を吸収してNO_x分解などの光触媒作用を示す材料の開発に成功している¹⁶⁾。

光触媒による環境浄化は、深刻な環境汚染問題や最近の清潔志向ブームと相まって今後も研究開発はますます加速されていくと考えられる。その進展を期待したい。



正木康浩/Yasuhiro Masaki

環境・エネルギー研究センタ

環境触媒グループ

副主任研究員 工博

(問合せ先：0774(98)2130)

参考文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda, Nature, **238**, (1972)37
- 2) 坂田忠良, 化学総説 **NO. 39**, “無機光化学”(1983), p. 118, 学会出版センター
- 3) K. Ikeda, R. Baba, K. Hashimoto, and A. Fujishima, J. Phys. Chem., **101**, (1997)101
- 4) 藤嶋昭, アルミプロダクツ, **10(2)**, (1997)14
- 5) 深山重道, 小野和夫, 木村信夫, 塗装と塗料, **575(4)**, (1998)37
- 6) 指宿堯嗣, セラミックス, **31(10)**, (1996)829
- 7) T. Hisanaga, K. Harada, and K. Tanaka, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **54**, (1990)113
- 8) 武藤一, 船山斉, 黒沢満, 菅原勝康, 秋田大学鉱山学部研究報告, **18**, (1997)57
- 9) E. Pelizzetti et. al., New J. Chem., **15**, (1991)351
- 10) 米山宏, 伊藤茂喜, 武田憲彦, Rep. Chem. Mat. R&D Found., **9**, (1994)7
- 11) R. W. Matthews, J. Phys. Chem., **91**, (1987)3328
- 12) N. Z. Murado, Solar Energy, **52**, (1994)283
- 13) Y. Zhang, J. C. Crittenden, D. W. Hand, and D. L. Perram, Environ. Sci. Technol., **28**, (1994)435
- 14) Hofstetler and R. Bauer, Environ. Sci. Technol., **28**, (1994)670
- 15) Y. Masaki and T. Yao, “The 3rd International Conference on Ecomaterials” (1997), Proceeding p. 37
- 16) 安保正一, 市橋祐一, 山下弘己, ペテロテック, **20**, (1997)66