

グリーンナノ企画特集<第15回>

環境改善に向けた光触媒の挑戦

—研究と実用化の展開—

東京大学大学院 橋本和仁教授に聞く



1. はじめに

近年、光触媒は、水や空気の浄化、抗菌、建物外壁の防汚、鏡や窓ガラスの曇り止め等、生活の環境改善や快適化に役立つ技術として注目されてきた。光触媒の研究の歴史は古いが、1967年酸化チタンと白金の電極を対として光により水が電気分解され酸素と水素を発生する現象が東京大学藤嶋昭名誉教授（当時本多健一教授研究室の大学院生）により発見され、ホンダ・フジシマ効果と呼ばれて注目された。しかし太陽光による水素発生効率率は低く実用性は認められず、1980年代になるにつれ研究は下火になっていった。そのような状況の中で今日の光触媒の発展のきっかけを作ったのは、1989年に藤嶋教授のもとに招聘された橋本和仁教授（当時講師）である。同氏により酸化チタン（TiO₂）は屋外や室内の生活空間にある微弱な紫外線照射であっても建築材料表面の菌や汚れの分解に適用できることが提言されて以来、快適な生活環境の創造という新しい方向に目を向けた研究やアプリケーション開発が進みだした。近年ではグローバルに応用開発が行われ、さらに地球環境改善への適用も試みられるようになってきた。この間、研究と実用化を先導され、現在もその中心となって活躍されている橋本教授を東大本郷の教授の部屋に訪ね、光触媒の研究と実用化の展開状況を伺った。

2. 光触媒の研究経緯と市場展開

1989年、光触媒の環境浄化への応用展開の契機となった橋本氏の着想は大学のトイレであった。トイレの黄ばみの低減に光触媒が役立つと考え、早速東陶機器株式会社（現在はTOTO株式会社）に電話して共同研究が始まったとのこと。共同研究の中での酸化チタンの光誘起超親水化現象（酸化チタンをコートした材料表面では水は水滴にならず、膜状に広がる）の発見（1995年）[1]など、シーズとニーズの結びつき、大学研究と企業との連携が

光触媒の発展の原点にあり、現在では一般的になった産学連携の端緒になったとも言える [2][3]。

1996年には抗菌・防汚タイルの実用化が始まり、特に、汚れなどを分解するだけでなく酸化チタンの超親水性が汚れを洗い流して除去する効果があることが分かってから、建物の外装材のセルフクリーニングへの応用など、一段と応用展開が加速し、図5にあるように太陽光活用の外装材関係商品が光触媒関連製品の6割以上を占めることとなった。図1は光触媒をコートした材料のセルフクリーニング効果と防曇効果の実例、図2は外装材への適用例である。図3は内装材への適用例である。図3左の写真の例では、酸化チタンコーティング表面に銀や銅などの抗菌性金属をごく微量担持した光触媒抗菌タイルが使用されており、暗所下や室内光下でも抗菌効果が



図1 セルフクリーニングおよび曇り止めの効果
(提供：橋本和仁氏)



図2 光触媒セルフクリーニング効果の外装材への適用例
(提供：橋本和仁氏)

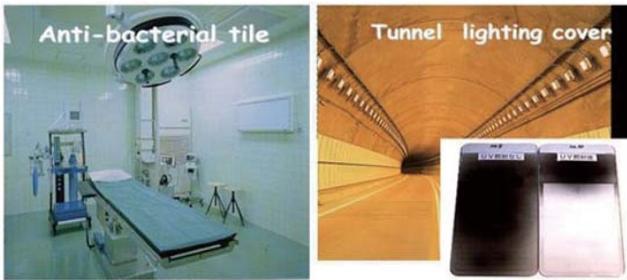


図3 光触媒コーティング内装材への適用例
(提供：橋本和仁氏)

得られる。そのため、このタイルは病院や老人ホームなどで採用されている。

2000年に入ってから研究は室内用即可視光に対応できる光触媒が主な対象となっている [4][5][6]。もう一つの動きとして、2000年前後から、橋本氏が中心となって、地球環境浄化に対応する研究開発も始まっている [7]。図4に示す光触媒関連商品の市場の成長は、上述の開発動向を反映するもので、日本発の技術が、2000年以降欧米にも広がっている様子がわかる。2007年の市場の用途別のシェアを図5に示す。

3. 何故ナノテクノロジーか？ —技術展開目標に対する基本姿勢—

光触媒は光によって酸化チタンなどの半導体に発生する電子・正孔により酸化・還元などの反応を起こす触媒である。「光触媒にとってナノテクノロジーは必要条件です。」と橋本氏は話す。酸化チタン粒子の場合、その粒子直径は7nmから100nm、材料にコーティングした場合の膜厚は100nm以下が必要という。その理由は、光照射によって結晶内で発生した電子と正孔を拡散途中で再結合による消滅を少なくして表面に到達させ、酸化・還元反応に寄与させるためである。また、コーティング膜の場合、厚くすると光の干渉色が現れるため、無色・透

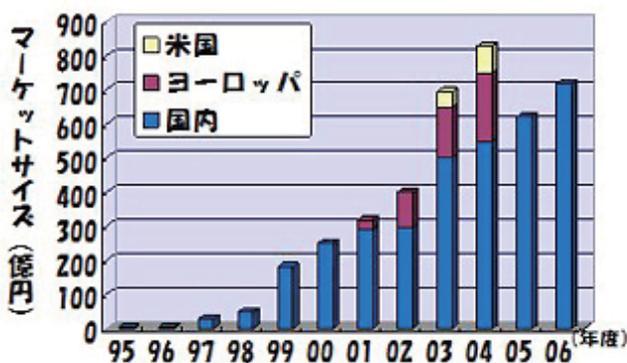


図4 光触媒関連商品の市場成長の経緯
(05, 06年は欧米のデータは入っていない)
(提供：橋本和仁氏)

明が好ましいとされる建材では100nm程度の膜厚が適当となる。

さらに、橋本氏の光触媒の研究開発は次のような基本的考えで貫かれている。「ナノテクと言えば、超微細加工の高級技術のイメージであるが、我々はナノテク製品を大量に使いたいので、安くて安全なものでなくては困る。光触媒製品には海辺の砂に多く含まれているアナターゼ型の結晶型をもつ酸化チタンが使われている場合が多い。自然界に大量に存在するものは、安定性や安全性も保障されているので製品化には適している。さらに、安全性だけでなく環境にやさしい製品ともいえる。例えば建築外装材の防汚であれば、光触媒反応のエネルギー源には太陽光を使い、自然の雨を活用して汚れを洗い流し、セルフクリーニング効果を得る。20世紀型クリーニングは化学薬品を用いていたが、光触媒による21世紀型は自然界にあるエネルギーでセルフクリーニングを行え、環境に負荷をかけないで快適な環境を創りだす。代わりにそこにナノテクノロジーを導入させる。」

なお、酸化チタンナノ粒子の安全性については、使用環境においてナノ粒子が個々の状態で存在することはほとんど無く凝集している。さらには他の材料に担持される形をとっているため、昨今検討対象として議論されているナノ粒子の人体への影響は無視できるレベルであると現在調査を進めている。

4. 研究開発の現場では今何が進んでいる？

(1) 研究開発の目標—ニーズからの要望

紫外線で機能する酸化チタン光触媒を室内で使用することを考えて、室内の紫外線量を見積ってみる。地表の太陽光エネルギーは約1kW/m²、太陽光の屋内強度は屋外の1/1000であり、太陽光のうち紫外線は3%くらいであるので、光線の角度による低減も考慮して室内での紫外線量は1μW/cm²程度となる。蛍光灯の場合の紫外線量も1μW/cm²位である。従って、酸化チタンのみでは室内

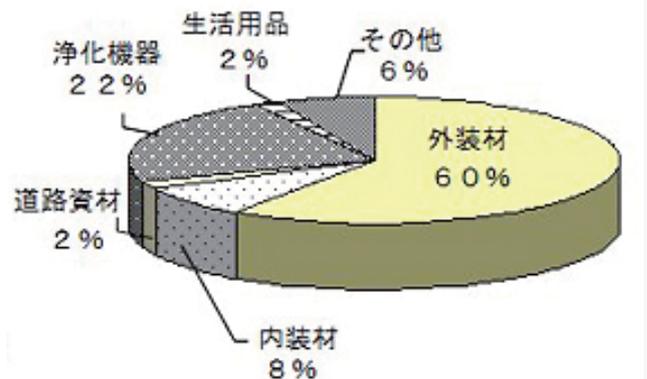


図5 光触媒関連商品の用途別シェア (2007年)
(提供：橋本和仁氏)

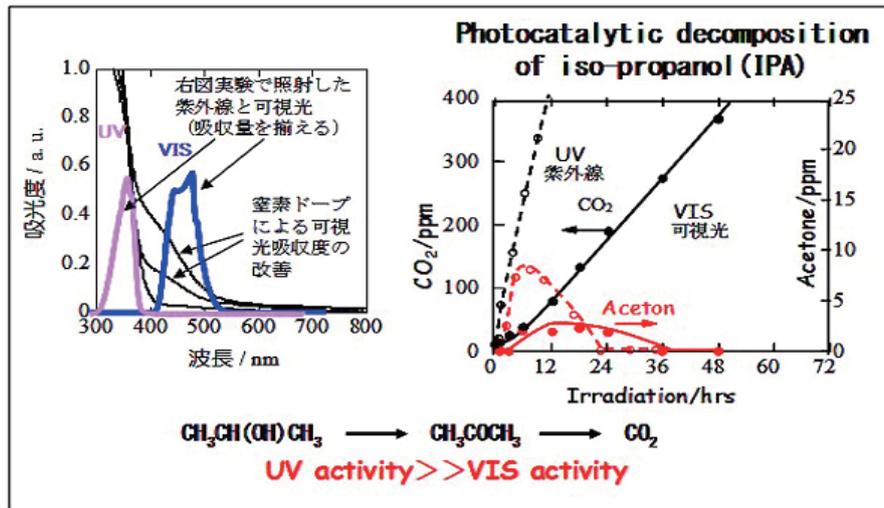


図6 酸化チタンに窒素ドーブした光触媒の可視光による触媒機能の評価実験 (提供: 橋本和仁氏)

での光触媒反応量は限られ、その効果を実感することは難しいため、室内用途には可視光に対応できる光触媒の開拓が必要となる。これに応じて、2000年頃に酸化チタンに窒素をドーブして電子の遷移エネルギー幅(バンドギャップ)を狭め可視光のエネルギーでも電子と正孔対を生成できる光触媒材料についての発表が相次いだ。その製品開発も活発化してきたが、まだ性能は十分ではない。

光触媒活性は次式の[反応速度]で表せる。

[反応速度] ∝ [光吸収量] × [量子収率(発生した電子・正孔が触媒反応に貢献した割合)]

例えば、図6は酸化チタンに窒素をドーブした可視光応答光触媒材料の活性を調べた実験データである[5][6]。窒素ドーブしたものに可視光、窒素ドーブしないものに紫外線を吸収量が同じになるように照射した場合(図6の左)のイソプロピルアルコールの光触媒分解反応によるCO₂発生量を図6右のグラフに示す。実験は光吸収量を同じにして測定しているため、CO₂発生量の勾配が間接的に量子収率を比較していることになる。なお、光照射の初期にアセトンが発生し、光照射を続けると無くなっていることから、イソプロピルアルコールは、アセトンを経由してCO₂発生に至る分解過程があることを示している。図6から明らかなように、窒素ドーブにより可視光で光触媒が機能しているが、その反応速度は従来の紫外線応答型の光触媒に比べて大幅に落ちていることが分かる。

橋本氏は2007年光触媒の進展を目指すNEDOプロジェクトの企画に当たって、関連企業と共に光触媒のマーケティングを実施した。その結果、上記の窒素ドーブ酸化チタン光触媒の10倍の性能向上が望まれ、それが達成できれば10倍以上の市場拡大が予想されることが分かった。図7はその結果に基づいて作成された研究開発目標である。

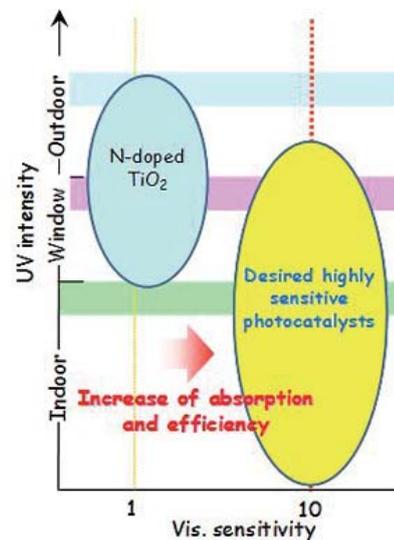


図7 室内用途の光触媒開発の目標性能 (提供: 橋本和仁氏)

(2) 産学官の連携

橋本氏は次のように語っている。「ユーザ企業からの光触媒の活性向上への要求に応えるためにはサイエンスに遡った研究が必要である。現在進めているNEDOプロジェクト「循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト」の目玉の一つは、そのユーザニーズに対応できるサイエンスを基礎とした光触媒技術の創出である」。よって、プロジェクトの特長は、基礎研究、応用研究、製品開発、製品生産、更にはマーケティングを含めたメンバー達で構成され、その推進スタイルは持ち帰り型(常駐型ではない)共同研究ではあるが必要に応じた情報交換ができるよう、月2回は全員が集まる仕組みになっている。プロジェクトの運営としては、大学などアカデミックの研究者や企業からの研究者の交流のための集中研と呼ばれる場の中で、アカデミックの研究者同士が切磋琢磨しあうディスカッションの場が形成され、その結果得られた研究成果を企業の研究者と協力して具体的に製品創出する

ための場へと展開し、あるいは、企業間の異なる得意分野を融合させてよりよい製品を創出する場へ展開するなど、人や組織の網の目状の繋がりが創造活動を活発にさせるようなダイナミックな運営を行っている。また、プロジェクトリーダーの橋本氏自身が、研究面でも先頭に立ち情報を発信することの重要性を実感しているとのことであった。

(3) 研究の現状と狙い

光触媒の可視光での活性向上に関して、橋本研究室では最近酸化タングステン粒子表面に助触媒として銅酸化物ナノクラスターを修飾させ、銅イオンを活用することで可視光触媒としての活性度が窒素ドーブ酸化チタンと比較して10倍以上のものを実現した [8]。現在、上述の研究体制の中で企業側が事業化できるかを検討している。また、助触媒としてタングステン・カーバイドも効果あることも分かった [9]。他所でも同様な研究が行われており、銅イオンの代わりにパラジウムとか白金を担持している所もあるが、これは高価になろう。橋本氏の最終目標は酸化タングステンでなく、経済的にも安定性や地球上での資源の存在量からも酸化チタンベースの高活性な可視光応答の材料である。現在では酸化チタンに銅イオンを銅酸化物ナノクラスターとして修飾したものや鉄イオンを同様に修飾した材料で、上記の銅イオン担持酸化タングステンの可視光下での光触媒活性と匹敵するものが得られてきており、企業による製品化に向けて動き出したところである。

橋本氏はこれらの研究で次の2つのポイントを新たな発見としている。

1) 界面電荷移動

(光触媒金属酸化物の結晶内で光により励起された電子を界面の助触媒クラスターに移動させる)

2) 多電子還元反応

(助触媒が電子を溜め込み酸素に2電子或いは4電子を一度に渡して還元反応を起こさせる)

このことを説明しているのが図8である。今までの窒素ドーブ酸化チタンの場合は酸化チタンの価電子帯 (Valence Band) の上端より少し上方の窒素の孤立準位を用いることで、可視光により電子が伝導帯 (Conduction Band) に励起されることを可能とした。結果として、窒素準位に出来た正孔による酸化力の低下を招くこととなった。これに対し、図8の場合には、酸化チタン価電子帯から銅酸化物ナノクラスターへの電子の励起 (界面電荷移動) は可視光のエネルギーで可能であり、銅イオンの触媒機能による酸素の多電子還元が起る。すなわち、銅酸化物ナノクラスターは受け取った電子を溜め込んで酸素を二電子還元もしくは四電子還元し、 H_2O_2 あるいは H_2O を生成する作用がある (注)。さらに、正孔は、従来の

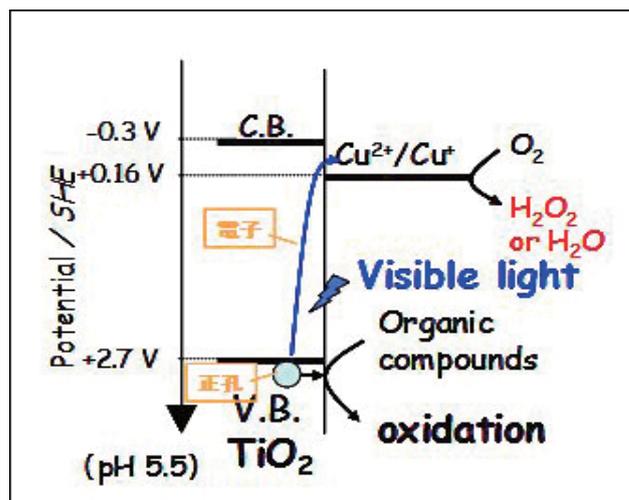


図8 酸化チタンに銅イオンを助触媒として付加させた場合の可視光応答光触媒の動作メカニズム (結晶内の電子エネルギー準位を使って示す) V.B.: Valence Band, C.B.: Conduction Band (提供: 橋本和仁氏)

酸化チタンと同じ深い価電子帯に発生するので、有機化合物に対する強い酸化力を発揮する。

助触媒による酸素の多電子還元は、人体の呼吸プロセスにおいて血液に取り込まれた酸素が最末端細胞で還元されると類似であると橋本氏は言う。ここでは酵素に銅や鉄が含まれていて、複数電子が酸素に渡される [10]。ここにヒントを得て光触媒の助触媒として銅イオンを選んだとのこと。

橋本氏は次の研究戦略として、上記結果を踏まえ、界面電荷移動と多電子移動を前提に酸化チタンの伝導帯の底を下げることで、光吸収量の向上を追求すると述べられた。

5. 環境改善への利用

次に前掲 NEDO プロジェクトにおけるテーマの一つでもある太陽光を活用する環境改善・浄化に関する取り組みを伺った。

そのコンセプトは、自然に多く存在し安全な酸化チタンを素材とし、農業的発想から太陽エネルギーと広い触媒面積を使うことによって、環境汚染物質を太陽光が照射される広い光触媒面に広げて分解しようという、自然エネルギーによる環境浄化を図るものである。具体的には、道路における自動車排ガス中の NO_x の処理、酸化チタン粒子を含んだ光触媒シートによる揮発性有機化合物 (VOC) に汚染された土壌の浄化など、多くのアプリケーションに取り組んでいる。その内のいくつかを紹介する。

(注) 2電子還元の反応式は: $2Cu^+ + O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O_2$
4電子還元の反応式は: $4Cu^+ + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Cu^{2+} + 2H_2O$

表1 光触媒による道路上でのNO_x処理能力の推定。
(提供：橋本和仁氏)

	二酸化窒素 発生量 (g/km・台)	光触媒舗装によ るNO _x 処理量 (g/km)	処理量に相当する 走行台数 (台/日)
乗用車	0.24	695	2,896
小型貨物車	1.18		589
普通貨物車	3.7		188
軽乗用車	0.23		3,022

具体例 1

自動車の排気ガス中の酸化窒素 (NO_x) を、道路に酸化チタンをコーティングすることによって道路上で浄化する実験を、既に2000年頃から行っている。表1は光触媒舗装の道路上での排気ガス中のNO_x処理能力を推定したデータである。

これを実用にする機運は数年前から国内よりむしろヨーロッパで高まっている。EUでは、2010年までにNO_xを20%削減する目標が掲げられているためである。イタリアでは一本の道路上で、アスファルトに酸化チタン光触媒の混入部分と非混入部分を設けて比較実験を行った結果、地上30cmで30%、地上180cmで20%のNO_x削減効果があったと報告されている。ローマでは、2007年開通したトンネルに光触媒が適用されているとのこと。フランス、ドイツでも光触媒による環境浄化の大規模な現場実験が行われ始めているとのことである。

具体例 2

酸化チタン粒子と活性炭を混合して封入したシート (光触媒シート) は、太陽光の当たらない時間や場所でも、活性炭に有害有機物を吸着し、太陽光に晒したときに纏めて酸化分解を行うことが可能である。このシートを用いた揮発性有機化合物 (VOC) に汚染された土壌の浄化などの現場実験も行っているが、このシートをまるめて入れたドラム缶型吸着装置の使用例を図9に示す。建物



図9 光触媒シートによるドラム缶型 VOC ガス吸着装置
(提供：橋本和仁氏)

の地下や地中の太陽光の当たらない土壌の浄化を行うシステムである。

具体例 3

酸化チタンの超親水化反応による夏季の冷房エネルギー削減と快適環境を提供する施策も試みられている。光触媒をコーティングした建物の壁のセルフクリーニングは既に実用になっているが、そのコーティングされた外装材に夏季、少量の水を散水することによって水の薄層 (0.1mm 程度) を形成し、気化熱により建物表面と内部を冷やす実験を行っている。図10に示す横浜市水道局菊名ウォータープラザの実験では光触媒コーティングガラス表面に水を流すことにより、9時から18時の間で空調用のガス使用量の積算値が16%減少し、散水しない場合に比べ室内温度が平均1℃下がった。つまり、逆に空調温度の設定値を1℃高めることができるので、ガスの節約量は更に大きいことになる。この他に、住宅の屋根や外壁に同様に散水して水のフィルムを作った実験も行い効果を確認している。

6. おわりに

光触媒は脱臭・空気清浄・抗菌・防汚・防曇などの機能を発揮する商品として既に広く使われだしており、身近にその名前を耳にするようになってきた。その市場規模が2006年に国内で約700億円、世界全体で約1,000億円に急成長しており、光触媒の持つ価値の高さが窺える。その更なる潜在能力を引き出し、価値を一層高める研究開発が精力的に継続されており、産官学の連携によるアプリケーション分野拡大の動きも活発である。一方ヨーロッパでも地球環境改善への適用が進みつつある。

橋本教授の話の伺い、光触媒が人々の生活環境の快適性や安全性を高めると同時に、地球環境を護り、人類の豊かな生活をサポートする存在として大変身近に感じると共に、その限りないアプリケーション展開にたい

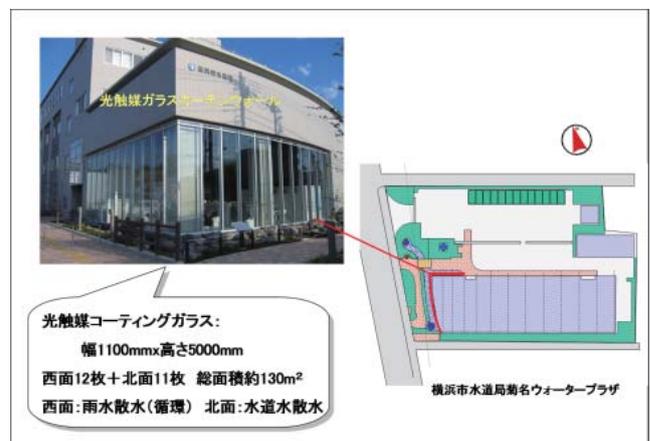


図10 光触媒コーティングガラス表面に水の散水することによる空調負荷低減効果の実験 (提供：橋本和仁氏)

する夢と期待を抱かせてもらった。また、こうした光触媒の過去から未来への展開に於ける橋本教授の貢献を実感した。更なる研究のご発展を期待し、東京大学を後にした。

参考文献

- [1] R.Wang, K.Hashimoto, A.Fujishima, M.Chikuni, E.Kojima, A.Kitamura, M.Shimohigoshi and T.Watanabe, "Light-induced amphiphilic surfaces", *Nature*, Vol.388, No.6641, pp. 431-432 (1997).
- [2] 橋本和仁, 藤嶋昭監修, "図解 光触媒のすべて", 工業調査会 (2003)
- [3] 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也, "光触媒のしくみ", 日本実業出版社 (2000)
- [4] R.Asahi, T.Morikawa, T.Ohwaki, K.Aoki and Y.Tagu, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides", *Science* Vol.293, No.5528, pp. 269-271 (2001).
- [5] H.Irie, Y.Watanabe, K.Hashimoto, "Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of $TiO_{2-x}N_x$ powders", *J. Phys. Chem. B.*, 107, pp.5483-5486 (2003)
- [6] H.Irie, S.Washizuka, N. Yoshino, K. Hashimoto, "Visible-light Induced Hydrophilicity on Nitrogen-substituted Titanium Dioxide Films", *Chem. Commun.*, 11, pp.1298-1299 (2003)
- [7] H. Irie, K. Sunada, K. Hashimoto, "Recent Developments in TiO_2 Photocatalysis: Novel Applications to Interior Ecology Materials and Energy Saving Systems", *Electrochemistry*, 72, pp.807-812 (2004)
- [8] H. Irie, S. Miura, K. Kamiya, K. Hashimoto, "Efficient visible light-sensitive photocatalysts: Grafting Cu(II) ions onto TiO_2 and WO_3 photocatalysts", *Chemical Physics Letters*, 457, pp.202-205 (2008)
- [9] Y.-H. Kim, H. Irie and K. Hashimoto, "A visible light-sensitive tungsten carbide/tungsten trioxide composite photocatalyst" *Appl. Phys. Lett.*, 92, 182107 (2008).
- [10] L. QUINTANAR, C. STOJ, A. B. TAYLOR, P. J. HART, D. J. KOSMAN, and E. I. SOLOMON "Shall We Dance? How A Multicopper Oxidase Chooses Its Electron Transfer Partner", *Acc. Chem. Res.* Vol.40, No.6, pp. 445-452 (2007).

(向井久和)