

調査対象技術の技術概要

「光触媒（基本原理）」

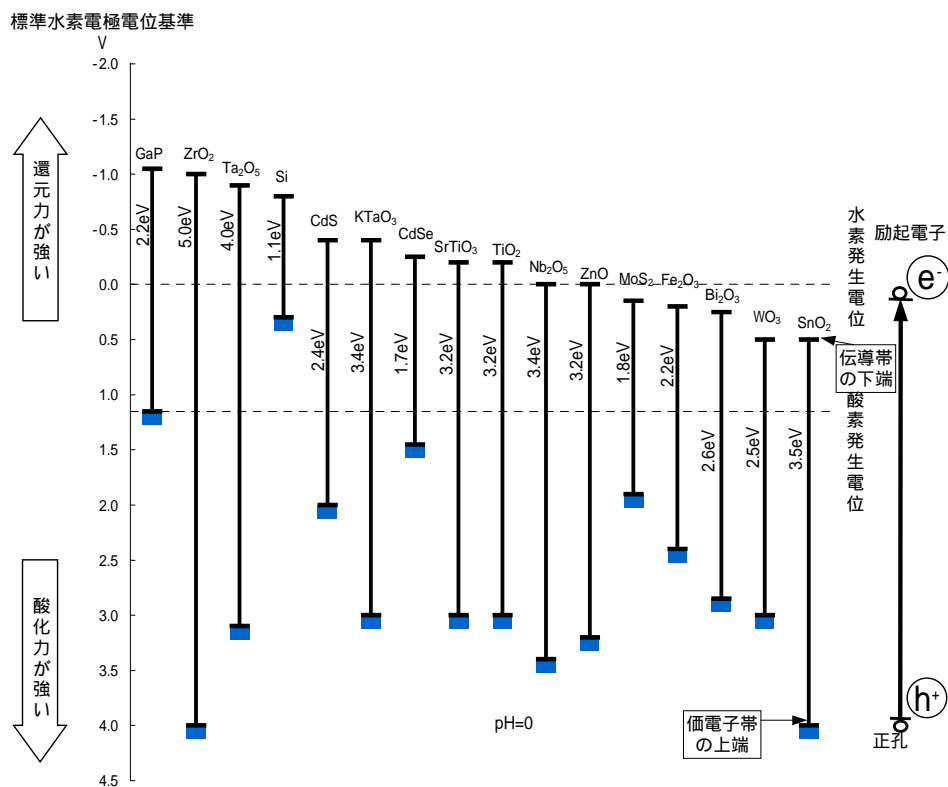
- 1 光触媒の基本原則と開発の経緯
- 2 光触媒技術の基本原則と応用分野の関係
- 3 技術開発のための課題

1 光触媒の基本原則と開発の経緯

1.1 光触媒の基本原則

光、特に太陽光は植物の光合成を中心に地球上の生命活動の源泉となっている。光合成は代表的な光触媒反応であって、空気中の CO_2 と水から炭水化物と酸素を合成するが、光エネルギーの集光から、電荷分離、電子・正孔の移動、化学転換に至るまで複数のエネルギー移動過程で構成される。そのため光合成を人工的に達成するのは困難を極めており、光合成の一部だけを採り上げ、モデル化合物を用いて人工的に再現する試みが続けられている。光触媒は光エネルギーを受けて電荷分離を起こす光半導体であり、光電流の発生、電子、正孔と基質の反応による活性酸素種、ラジカル種などの発生、さらに有機質の光酸化、水の水素、酸素への光解離、 CO_2 や N_2 の光還元などへと進行する。現在こうした光触媒作用を実用化するため、種々の角度から検討されている。酸化チタンを中心とする固体の光半導体が有効である。物質による光吸収は基底状態と励起状態間のエネルギー差に合致した波長でのみ進行するが、半導体ではこれが価電子帯、伝導帯間のエネルギーギャップに相当する。主要な半導体のバンド構造を図 1.1 に示した。

図 1.1 主要な半導体のバンド構造

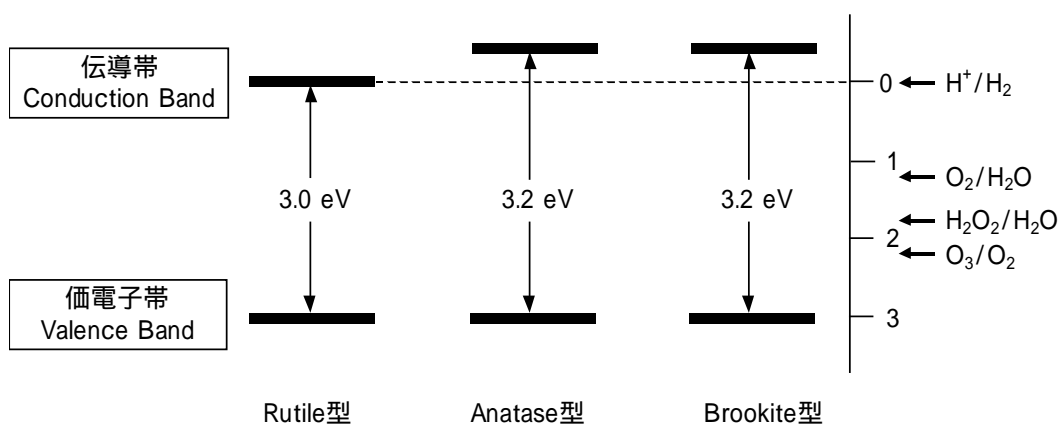


((株)ダイヤリサーチマーテック作成)

1.2 酸化チタン光触媒の作用原理、特性

酸化チタンの結晶構造としては Anatase、Rutile が一般的であるが、もう一つの結晶型である Brookite 型も研究、開発されている。Anatase、Rutile、Brookite のバンド構造と光触媒の基本過程に関わるエネルギー準位は図 1.2 に示したようになり、Rutile の方が僅かにバンドギャップが小さい。

図 1.2 代表的な酸化チタンのバンド構造



(株)ダイリサーチマーテック作成)

酸化チタンにはさらに、 -PbO_2 型と呼ばれる高圧相結晶性酸化チタン ($\text{TiO}_2(\text{ii})$)、低原子価酸化物 (TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n = 4 \sim 10$, Magnelli 相) 等) の存在も知られている。これらとは異なり、層状のチタン酸 ($\text{TiO}_2(\text{B})$: $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ など、いくつかの種類が知られている) も結晶性であり、水の光分解活性が検討されている。

表 1.1 酸化チタンの種々の結晶形態

TiO_2	$\text{TiO}_2(\text{B})$	Anatase	Brookite	Rutile	-PbO_2 型
結晶構造	monoclinic	tetragonal	orthorhombic	tetragonal	orthorhombic
$\text{TiO}_2/\text{Unit Cell}$	8	4	8	2	4
空間群		$I4_1/amd$	$Pbca$	$P42/mmm$	$Pbcm$
格子定数					
a	12.164	3.785	9.174	4.594	4.550
b	3.735		5.449		5.470
c	6.513	9.514	5.138	2.959	4.900
理論密度 kg/m^3		3,895	4,133	4,250	4,350
Mohs' 硬度		5.5- 6	5.5- 6	7- 7.5	
備考	$\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$				高圧型

(Kirk Othmer Encyclopedia Chemical Technology、IV を参考に(株)ダイリサーチマーテック作成)

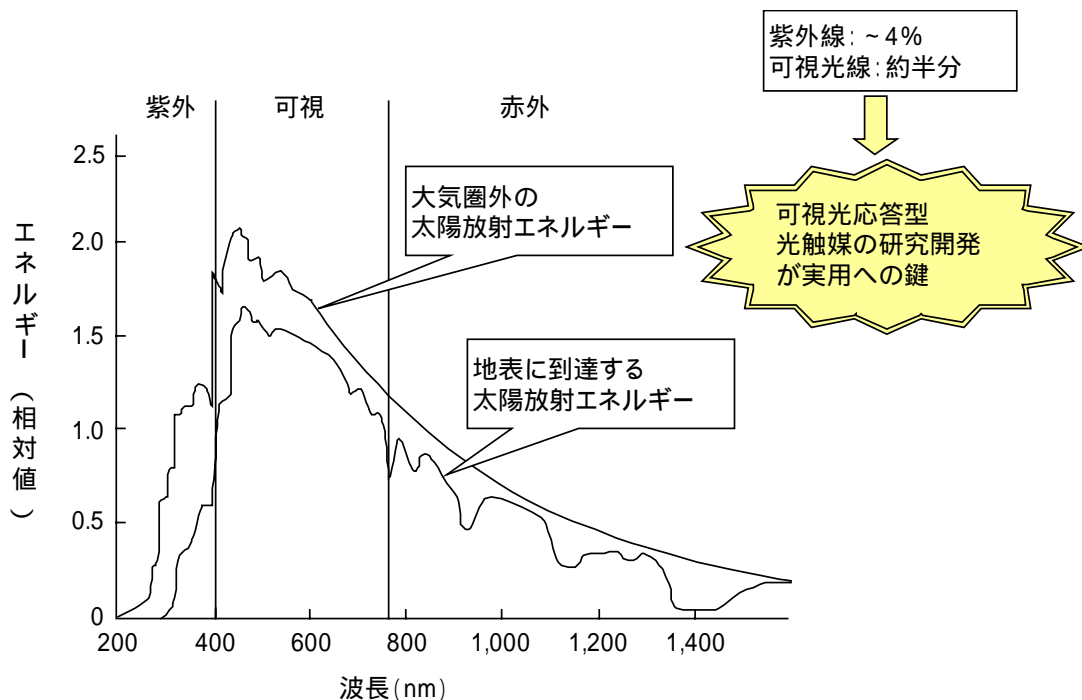
結晶性の問題は常に非晶質との共存可能性を意識しなければならない。低温合成した酸化チタンの粒子や膜は非晶質であり、適切な条件で焼成、結晶化しないと光触媒活性が低い。実用的には TiO_2 粉体を分離し、乾燥・焼成する煩雑性を回避するため、ゾルゲル法酸化チタン微粒子の水熱合成法結晶化、支持体への担持後に焼成・結晶化するのも有効である。

結晶構造については、結晶面による触媒活性の差異についても考慮する必要がある。通常

の光触媒製法では種々の結晶面がランダムに混合し、それらの平均値として触媒活性が観測される。結晶面による触媒活性の相違は単結晶を用いたモデル触媒で検討される。しかし光触媒の調製法によっては特定の結晶面の発達、角柱状結晶の発達などが報告されている。後者は空気浄化で1桁程度高活性の触媒作用が確認され、工業化もされている。

TiO₂ を中心とする光触媒ではバンド構造の修飾による可視光応答性の向上が重要な開発課題である。これは図1.3に示すように地表に到達する太陽光のエネルギー密度の主体が可視光域にあるためである。

図1.3 太陽光エネルギー密度の波長依存性



(藤嶋昭、橋本和仁、「可視光利用技術最前線」(技術教育出版社)(2002) 図2 (p164) を参考に(株)ダイヤリサーチマーテック作成)

1.3 光触媒開発の経緯

光化学反応の歴史は長く、工業化の例も少なくない。藍染で進行する光化学反応は古代エジプトの時代から知られていた。光による触媒作用は気相での HCl 合成で発見されたが、これは電池による起電力の発見と同じ 19 世紀初頭であった。この反応機構の詳細な解析で Grotthus が光化学の第一法則を見出したのは 1818 年で、これは Stark、Einstein がそれぞれ独立に第二法則(光化学当量の法則)を見出す 90 年も前であった。量子化学の誕生で光に対する理解が深まり、1922 年には Franck-Condon の原理が発見された。光化学では O₃ 生成(1910)、N₂O の光解離(1955)などが見出されたが、いずれも気相均一系の反応であり、ZnO の光触媒による N₂O の分解が見出されたのは 1971 年であった。ZnO の光半導体特性の研究が本格化したのは 1865 年頃からであったが、現在光触媒として注目される酸化チタン(TiO₂)の工業生産が開始されたのは 1917 年、Rutile 型の生産は 1940 年である。

しかもこれらの光触媒機能が注目されたのは ZnO よりもはるかに遅く、光触媒研究の発端

とされる 1972 年の本多・藤嶋による光電極反応を用いた水分解の発表以降である。その後、現在に至るまで、いくつかの重要な発見があり、1990 年以降は本格的な実用化研究も並行して進められるようになってきている。例えば TiO_2 粉末を用いた水の直接光分解が 1970 年代後半に発表され、1984 年には N_2O の光分解、さらに 1992 年には抗菌・セルフクリーニング作用の発表があり、1997 年には光誘起親水性の発表があつて研究が一層加速されることになった。また Graetzel による高効率の色素増感型湿式太陽電池の発表 (1991) も TiO_2 の領域を拡大するものとして注目された。こうした発見はいずれも基礎化学の世界で高い評価を受けている Nature 誌や他の有力誌に掲載され、その影響の大きさが理解できよう。現在は TiO_2 系触媒を用いた大気浄化、防汚・防曇、排水処理など、多くの実用化を目指した研究が行われ、特に大手、中小の企業がそれぞれ特色のある光触媒製品の開発を進めている。一方 PCB 含有廃液の光触媒処理が J Carey 等により 1976 年に検討されるなど、水質浄化の分野では海外でも多くの研究¹⁾²⁾が行われてきた。

更に最近では TiO_2 に窒素をドーピングする等の処理で可視光応答型の光触媒が開発され、注目されている。

以上の考察の基に、重要な歴史的事項を抽出して表 1 . 2 に整理した。

1) D M Blake, US DOE Report NREL/TP-570-26797 (1999.08).

2) D M Plaza, S M Rodriguez, *Catal Today*, 54 (1999) p193; S M Rodriguez, J B Galvez, *Catal Today*, 76 (2002) p89.

表 1. 2 光電気化学および光触媒の歴史

年	
1818	T. von Grothhus, 光化学第一法則 (Grothhus-Draperの法則)
1839	E. Becquerel が太陽光を用いた光起電力の発見、光化学電池
1865-70	光化学研究の進展、半導体(ZnO)電極、色素増感反応の研究など
1908	J. Stark, 光化学第二法則(光化学当量の法則)
1916	ノルウェーで酸化チタンの世界初の工業化
1917	米 Titanium Pigment社(その後 NL Ludustri社)が製造開始
1927	A. Einstein, 光量子説、光エネルギーと波長の関係を解明
1940	ルチル型酸化チタンの生産を開始
1969	S. Teichner等が各種炭化水素のTiO ₂ 触媒、光酸化を発表 (FR 2058540, GB 1331084)
1971	ZnO触媒によるN ₂ Oの光分解を発表 (J Cunningham等, K Tanaka等)
1971	H. GerischerがZnO上の光電流、光起電力、色素増感、光触媒作用を研究
1972	藤嶋・本多の酸化チタン光電極による水分解の報告 (<i>Nature</i> , 238(1972) p37)
1977	A. J. Bardが光触媒を用いたシアン化物の分解、光Kolbe反応を発見
1977	J. M. LehnがRu(bipyridine) ₃ Cl ₂ 錯体を用いた水の光分解、水素生成を確認 (<i>Nouv J Chim</i> , 1 (1977) p449)
1980	坂田・川合の有機物含有水溶液からの光水素発生の発表 (<i>Nature</i> , 286(1980) p474)
1980	堂免・田丸等, S. Sato, J. M. White等, J. M. Lehnがそれぞれ不均一系光触媒による水の完全光分解を発表 (<i>JCS Chem Commun</i> , (1980) p543) (<i>Chem. Phys. Lett.</i> , 70 (1980) p131) (<i>Nouv J Chem</i> , 4 (1980) p623)
1983	大谷等が光触媒を用いた環状アミンの合成法を発表 (<i>J Am Chem Soc</i> , 105 (1983) p7180)
1984	安保等がTiO ₂ を用いたN ₂ Oの光分解を発表 (<i>J Phys Chem</i> , 89 (1985) p5017)
1986	堂免等が層状光触媒による水の全分解を報告 (<i>JCS Chem. Commun.</i> (1986) p.356)
1986	TiO ₂ 光触媒を用いた空気浄化効果を発表(資源環境技術総合研究所、指宿、竹内)
1991	M. Graetzelが湿式色素増感太陽電池を発表 (<i>Nature</i> , 353 (1991) p737)
1992	酸化チタン光触媒国際会議、第一回、カナダ 橋本・藤嶋、東陶機器(株)による酸化チタンの抗菌・セルフクリーニング機能の発表 A Heller(米国)等が光触媒ビーズによる海上流出油の浄化を発表 M Anderson(米国)等が、地下水に含まれる有機塩素を分解する光触媒装置を開発
1994	光触媒タイルを上市、東陶機器(株)(カタログ「超抗菌・防汚・防臭反応」(1996.02))
1995	高速道路トンネル照明に光触媒を採用
1997	東陶機器(株)、橋本・藤嶋等が光誘起親水化機能の発表 (<i>Nature</i> , 388 (1997) p431)
1997	光触媒作用による超親水、超撥水性技術を開発、防汚効果
2000	光触媒製品フォーラム、光触媒製品技術協議会の設立
2001	工藤等が水の直接光分解で高効率触媒の発表、量子収率 56%(触媒, 43 (2001) p497)
2001	可視光応答型N-ドーブTiO ₂ の発表(豊田中研) (<i>Science</i> , 293 (No 5528)(2001) p270)
2001	人工光合成モデルの水の完全可視光分解システム (佐山・荒川等, <i>Nature</i> , 414 (2001) p625)
2002	堂免等がオキシナイトライド、オキシサルファイド型光触媒の発表 (<i>Chem Commun</i> , (2002) p1698)

(株)ダイヤリサーチマーテック作成)

1. 4 光触媒反応の機構

光吸収に伴い、半導体価電子帯内に正孔、伝導帯内に自由電子のペアが生じ、光電離、光伝導、光起電力などの光電効果、さらに光触媒作用、また再結合に伴い発光、放射等の物理現象が起こる。その特性は半導体の物性と密接に関係している。光電効果で半導体内部に電荷分離状態が生成しても、再結合が速いと発光に繋がる。光触媒作用の発現には常にこの電

荷分離構造の寿命が重要であり、結晶構造、粒子径が関係する。この標準技術集では酸化チタンを中心にしてこうした光触媒の基本原理を整理する。

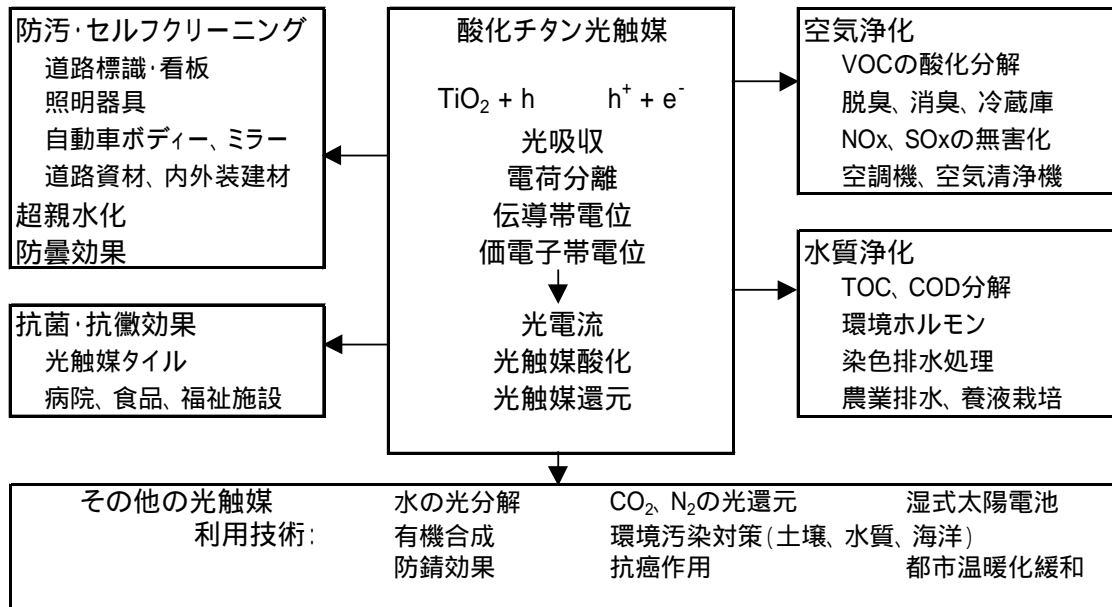
酸化チタンのような光半導体（固体）が、光を吸収すると、光半導体内部で電子、正孔を生成、いわゆる電荷分離が起こる。この状態がある程度の寿命を持つと、固体表面の吸着水等と結合し、過酸化ラジカル、活性酸素種などを生成、吸着した有機物を酸化分解する、いわゆる光触媒酸化反応が起こる。光触媒作用が起こるには、半導体が光を吸収すること、光が固体内部まで浸透、通過すること、電荷分離状態が有効な寿命を持つことが必須である。さらに半導体粒子が反応で生成する酸化性化学種により酸化されたり、電子により還元されると、半導体の機能が破壊され、光触媒作用は停止してしまう。

半導体による光の吸収は、価電子帯、伝導帯のエネルギー差（バンドギャップ）によって決まる。バンドギャップは半導体固有（図1.1）のものであるが、良く知られているように不純物レベルの導入で修飾が可能であり、紫外線域から可視光線域まで有効波長範囲を拡大するための種々の研究が行われている。固体中の光の透過性は固体粒子の粒子径で決まり、光触媒ではナノメートルサイズの粒子径を採用する。電荷分離状態の寿命は半導体の構造規則性、すなわち結晶の純度に関する。光触媒を用いた水の完全分解では電荷分離に有利な層状構造の光半導体で好結果が得られている。また光半導体の酸化還元に対する化学的安定性は、材料の化学種による所が大きい。

2 光触媒技術の基本原則と応用分野の関係

光触媒作用の原理と応用分野の関係を下図2.1に示した。以下にTiO₂を中心とした光触媒技術の現状について紹介する。

図2.1 光触媒の基本原則と応用分野



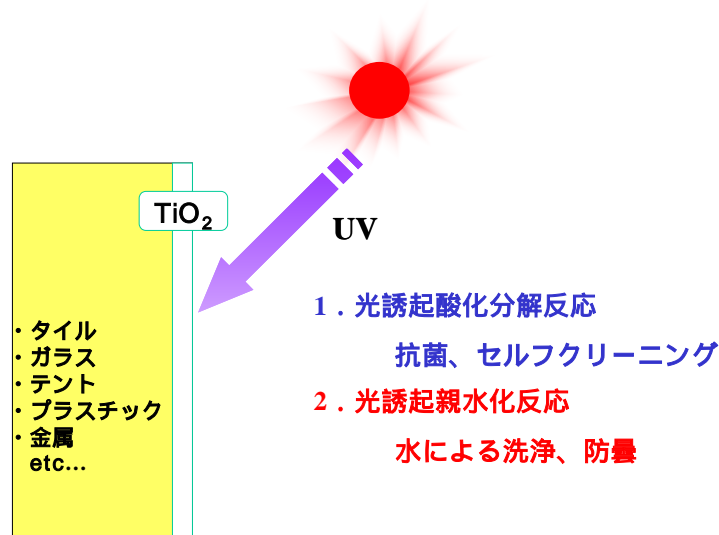
(株)ダイヤリサーチマーテック作成)

2.1 セルフクリーニング・抗菌・防曇分野

TiO₂の有する機能の中、光照射により発生する強い分解力を利用したいわゆる防汚・セルフクリーニング機能を利用した製品が日本を中心に実用化されている。すなわち、各種建築材料にTiO₂をコーティングすると、表面に吸着した有機物などの汚染物質が光触媒作用により分解・除去される。トンネル照明器具のカバーガラスや蛍光灯、光遮蔽の窓ブラインドなどに広く使われている。さらにTiO₂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はMRSA（メシチリン耐性黄色ブドウ状球菌）各種感染症などによる院内感染の危険性が懸念される病院、老人ホームなどで採用されている。不特定多数の人が利用する公共施設、待合室、トイレを始め、高度の衛生レベルが求められる食品工場や飲食店などの食品関連施設では雑菌類の増殖抑制に光触媒機能を用いる方法が有効に利用されている。

一方、TiO₂表面が光照射により高度に親水化する、いわゆる光誘起親水化反応も種々の製品に応用され実用化されている。すなわち、屋外で使用される材料に光活性のある酸化チタンがコーティングされていると、材料の表面は太陽光に含まれている紫外線を吸収することにより、常に高度に親水性化されている。この状態の材料では表面に各種汚れが付着しても、汚れは雨水がかかることにより容易に洗い流され、表面は常に清浄に保たれる。この機能は、前述の光分解反応と組み合わせることにより、大変効果的なセルフクリーニング機能となり、各種の建造物外壁・ガラスのほか、標識・表示板など、応用の範囲はきわめて広い。さらにTiO₂コーティング膜は、ガラスや鏡の防曇のためにも利用できる。これはこれらの材料では表面が高度に親水化され、水滴が形成されないために光の乱反射が抑制されるためである。乗用車のサイドミラーやカーブミラーなどに利用されている。

図2.2 光触媒のセルフクリーニング機能のスキーム



(東京大学・橋本和仁教授より資料提供)

2.2 空気浄化

光触媒の別の機能では室内空気中のVOC、悪臭成分、有害成分の酸化分解や、主要道路の防音壁への光触媒コーティングによるNO_x、SO_xの分解除去など、空気、大気の浄化に関する研究が進んでいる。シックハウス症候群と呼ばれる環境由来の健康障害を防ぐため、建築材

料から発生する揮発性物質の除去に関連して急速に注目されるようになった。通常これらの成分は通常の化学プロセスに比較して低濃度、かつ広範囲に分散された有害成分を処理対象とするので、光触媒は有効な手段と考えられている。室内では壁、障子、タイルなどの内装材に酸化チタン系光触媒を導入した商品が開発され、上市されている。空気清浄化装置では光触媒と紫外線ランプをハウジング内に内蔵し、室内空気を吸引、浄化処理するシステムで、家電メーカー、空調機メーカーにより商品化されている。

低濃度基質が対象の空気浄化を高効率で実施するには、光触媒機能とともに、多孔質担体を併用して高比表面積化、吸着材機能による濃縮を行うのが一般的である。後者の機能はシリカ、アルミナ、ゼオライト、活性炭など、通常の高比表面積型触媒担体が可能である。空気流通型空気浄化装置を対象とした場合、活性炭素繊維、無機系繊維、通常の濾材、濾紙、繊維も検討されてきた。また現在開発されている光触媒建材の中には、多孔質材料の調湿機能に抗菌・防汚機能を付与したものが上市されている。室温付近の温度で快適な湿度範囲に調湿するには吸着材の細孔径がメソ細孔と呼ばれる 2.0 ~ 10nm 程度の範囲にあることが必要であり、メソ細孔性シリカ等の多孔体に TiO₂ を担持した触媒が検討されている。

N₂O の ZnO、TiO₂ による N₂、O₂ への光分解は 1970 年代から知られている。更に NO の除去 (NO₃⁻ への光酸化) についても 1980 年代から国内外で多くの研究が行われ、実用化に向けて道路舗装材、高速道路防音壁等への適用が試験的に進められている。燃焼排ガス中の NO_x 分解では NH₃ を用いた NO_x の選択還元 (NO + NO₂ + 2NH₃ → 2N₂ + 3H₂O) 技術が 1970 年代に開発され、多くの燃焼プラントで採用されている。反応は V₂O₅/TiO₂ 触媒を使用、250-350 程度で量論比を僅かに超える量の NH₃ を供給して行われる。最近田中、船曳等は光触媒を用いることにより、この反応を 323K のような穏和な条件で実施できることを見出した。

2.3 水質浄化

酸化チタンを懸濁または固定化した触媒を用いて、排水中の微量有機成分の光酸化分解を行い、COD 負荷の低減、染色工場排水の脱色などを行うことができる。また最近注目される焼却施設からの灰、汚染土壌中のダイオキシン、汚染地下水中の塩素化炭化水素類、飲料水中の内分泌かく乱物質の除去等でも光触媒の有効性が確認されている。このプロセスでは触媒の使用形態として光触媒を懸濁状態で使用するケースの他、固定化支持体へ固定するケース、海洋浮遊オイル処理ではバブル型担体に固定するケース、フィルターの表面に光触媒を塗布して固体不純物除去と水溶性不純物を同時除去するケースなど、種々の形態が考えられる。触媒の製造では金属チタンを陽極酸化する方法、酸素不足雰囲気中で高温酸化することにより、表面に高強度の TiO₂ 層を設けた例もある。また固定化支持体としては多孔質固体、濾過材、繊維、透光性のガラス材料、さらに変わった例としては漏光型光ファイバー外表面に固定して深い液層にも十分光が到達するように配慮した材料など、多様な複合材開発が進められている。農薬排水、養液栽培廃水などの処理では太陽光を用いた水質浄化が有効であり、フィルター型光触媒を用いた広く浅い処理槽型反応器が採用され、実用化に向けた研究が進められている。

国内では企業研究が中心だが、米国、欧州では国家機関が精力的に水質浄化の研究を行い、成果を報告している。表 2.1 に、これまでに検討された水質浄化で酸化分解が検討された溶存物質の例を整理して示した。

表 2 . 1 水質浄化で検討された有機化合物の例

化合物の種類	具体例
アルカン類	イソブタン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン、パラフィン
ハロアルカン類	クロロメタン類 (mono-, di-, tri- and tetra-)、トリプロモエタン 1,1,1-トリフロロ-2,2,2-トリクロロエタン
脂肪族アルコール類	メタノール、エタノール、プロパノール、グルコース
脂肪族カルボン酸類	蟻酸、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、酪酸、リンゴ酸
アルケン類	プロピレン、シクロヘキセン
ハロアルケン類	1,2-ジクロロエチレン、1,1,2-トリクロロエチレン
芳香族炭化水素類	ベンゼン、ナフタレン
ハロ芳香族誘導体	クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン
ニトロハロ芳香族誘導体	ジクロロニトロベンゼン類
フェノール誘導体	フェノール、ハイドロキノン、カテコール、メチルカテコール レゾルシノール、クレゾール類、ニトロフェノール類
ハロフェノール誘導体	クロロフェノール類、ペンタクロロフェノール類、4-フルオロフェノール
アミド類	ベンズアミド
芳香族カルボン酸類	安息香酸、4-アミノ安息香酸、フタル酸、サリチル酸、ヒドロキシ安息香酸 クロロヒドロキシ安息香酸、クロロ安息香酸
界面活性剤	ドデシルスルホン酸塩、ポリエチレングリコール、ドデシルベンゼンスル フォン酸塩、トリメチルホスフェート、テトラブチルアンモニウムホスフェート
農薬類	アトラジン、プロメトロン、プロベトリン、ペンタゾン、2-4D、モヌロン
殺虫剤	DDT、パラチオン、リンダン、テトラクロロピンホス、フェントロチオン
染料類	メチレンブルー、ローダミン B、メチルオレンジ、フルオレセン

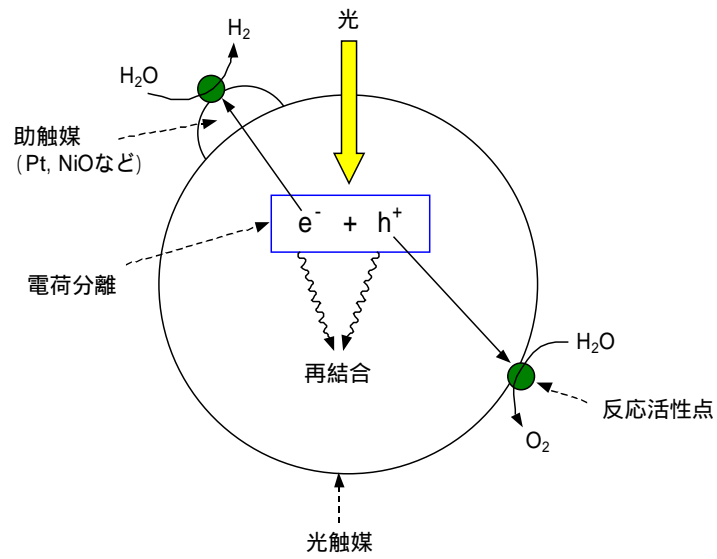
(J M Herrmann, Catal Today, 53 (1999) p115 (Elsevier Science BV)を参考に(株)ダイヤリサーチマーテック作成)

2 . 4 水の光分解

光半導体触媒を用いた水の光分解に関する研究が進んでいる。光を吸収して伝導帯に生成する電子、価電子帯に正孔が生成 (電荷分離) それぞれ水と反応して還元 (H_2 生成) 酸化 (O_2 生成) に消費される。特に高効率で水を光分解するために、電子を供給するための電極物質、例えば Ni/NiO や貴金属を半導体に担持して使用する。貴金属電極では室温でも水素の酸化活性があるから、光触媒の効率を低下させる可能性がある。光触媒内で電子・正孔の再結合を抑制し、電荷分離を安定化させるため、層状ペロブスカイトなど層状構造を有する光半導体が多く検討されてきた。一部の酸化物、硫化物系の光半導体では水中で分解し、触媒として使用できない。生成物は理想的には水素、酸素の 2 : 1 混合物となり、この比が成立しない場合は触媒自体の酸化、水溶液中の不純物の酸化などが原因と考えられる。またアルコール、蟻酸などの有機物、亜硫酸塩等の無機物を併用すると、正孔、酸素の捕捉で水素の生成が有利になる。こうした添加剤は犠牲試薬と呼ばれ、研究室レベルの実験で検討された。

水の直接光分解のスキームを図 2 . 3 に示した。

図 2 . 3 水の直接光分解のスキーム



(工藤昭彦、ケミカルエンジニアリング、44 (1999) 図 1 p926 (化学工業社) を参考に(株)ダイヤリサーチマーテック作成)

多くの研究報告があるが、次表には主な成果をまとめている。

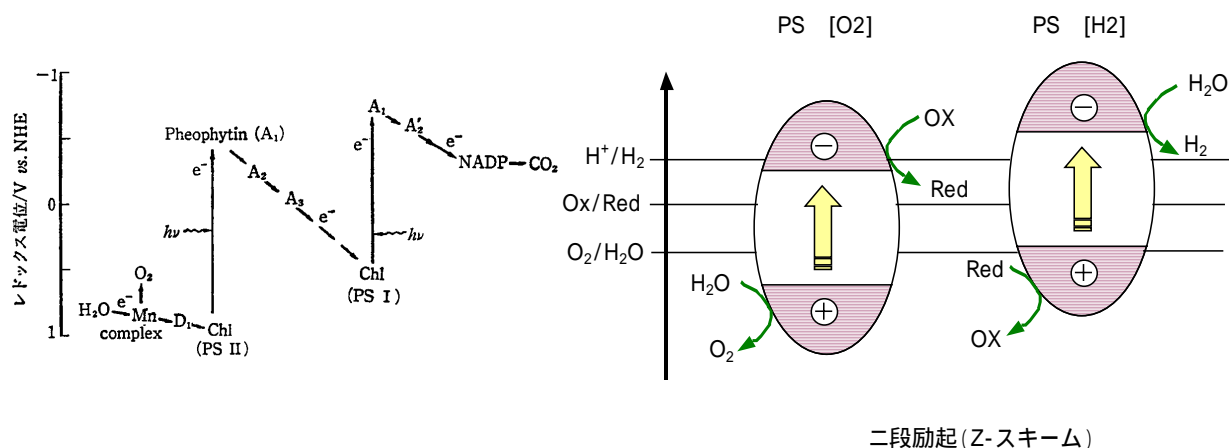
表 2 . 2 光触媒を用いた水の光分解の例

光触媒	バンド構造	光触媒条件	分解効率	出典
Pt/TiO ₂	band gap 3.0-3.2eV	水蒸気	Quantum efficiency 0.5%	S Sato, J M White, <i>Chem Phys Lett</i> , 72(1980) p83.
Rh/TiO ₂	band gap 3.0-3.2eV	水蒸気	449 μ mol/h	K Yamaguchi et al, <i>JCS Faraday Trans 1</i> , 81(1985) p1237.
NiO _x /SrTiO ₃	band gap 3.2eV	水蒸気	H ₂ 0.2 μ mol/h O ₂ 0.1 μ mol/h	K Domen et al, <i>J Chem Soc Chem Commun</i> , 86 (1980) p543.
NiO _x /K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	band gap 3.4-3.5eV			K Domen et al, <i>J Mater Res</i> , 13 (1998) p852.
NiO/La ₂ Ti ₂ O ₇ layered perovskite	band gap 3.1eV	高圧水銀灯, 500ppm TMAOH犠牲剤 Cata 0.2g, 500mL H ₂ O	5328 μ mol/g-Cata-h	J S Lee et al, <i>Chem Commun</i> , (2002) p2488.
IrO ₂ /LaTiO ₂ N, SmTi ₂ O ₅ S ₂	Dion-Jacobson type layered perovskite	> 420nm Vis	O ₂ 300 μ mol/h	K Domen et al, <i>J Phys Chem A</i> , 106 (2002) p6750.
(CM)-n-TiO ₂ via Flame pyrolysis of Ti metal	band gap 2.32eV (cf Rutile 3.00eV)	<535nm 40mW/cm ²	光電流効率 0.3V, 8.35%	S U M Khan et al, <i>Science</i> , 297 (2002) p2243.
層状酸化チタン(H ₄ Ti ₄ O ₉ 等)の層間にCu, Pt導入	UV-Vis 吸収が 500nm以上まで伸びる	100W 高圧水銀灯(> 400nm) 0.1M Na ₂ S 犠牲剤 Cat 0.5g/500mL	H ₂ 1,700 μ mol/h	特開2000-102733 (2000.04.11) to 大塚化学 (佐藤次男他)
Bi ₃ TiNbO ₉				A Kudo et al, <i>J Ceramic Soc Jpn</i> , 109 (2001) S81.
K ₄ Nb ₆ O ₁₇	Layered structure band gap 3.4eV		H ₂ 1837 μ mol/h O ₂ 850 μ mol/h	K Domen et al, <i>Microporous Mesoporous Mater</i> , 9 (1997) p253.
RbPb ₂ Nb ₃ O ₁₀	band gap 2.6eV	AgNO ₃ 犠牲剤	O ₂ 1.1 μ mol/h	K Domen et al, <i>J Phys Chem A</i> , 106 (2002) p6750.
HPb ₂ Nb ₃ O ₁₀ , dope: La, Pt, Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Tm				A Kudo et al, JP 2001-232191 (2001.08.28)
NiO(0.15%)/Sr ₂ M ₂ O ₇ (M = Nb, Ta)	CB, VB of Ta 5d, Nb 4d, band gap 4.6eV, 3.9eV	270nm	量子収率 12%	A Kudo et al, <i>J Phys Chem B</i> , 104 (2000) p571.
NiO/ ZnNb ₂ O ₆	CB, VB of d ¹⁰ , d ⁰ , band gap >4.0eV		H ₂ 54 μ mol/h O ₂ 21 μ mol/h	A Kudo et al, <i>Chem Lett</i> , (1999) p1197.
NiO/Ni _{0.10} In _{0.90} TaO ₄	CB(Ni 3d ⁸)-VB(Ni 3d ⁸), 2.4eV	Cata 0.5g 24h 可視光(>420nm)	16.6 μ mol/h 量子収率 0.66%	K Sayama et al, <i>Chem Phys Lett</i> , 332 (2000) p271, <i>Nature</i> , 414 (2001) p625.
La-doped NaTaO ₃	CB(Ta 5d)		量子収率 56%	K Domen et al, <i>Korea J Chem Eng</i> , 18 (2001) p862.
K ₂ LnTa ₃ O ₁₅ , Ln: La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm	band gap 3.9-4.1eV			
KTa _{0.9} M _{0.1} O ₃ M: Ga, Zr, Hf	band gap 3.8eV (Zr dope)	Cata 0.1g 500W Xe lamp (no filter)	H ₂ 67.7(Ga)-98.5(Hf) O ₂ 22.3(Ga)-39.8(Hf) μ	T Ishihara et al, <i>J Phys Chem B</i> , 103 (1999) p1.
NiO/Sr ₂ (Ta _{1-x} Nb _x) ₂ O ₇	layered perovskite		O ₂ 1000 μ mol/h H ₂ 480 μ mol/h	A Kudo et al, <i>J Photochem Photobiol A</i> , 145 (2001) p129; K Domen et al, <i>J Phys Chem B</i> , 104(2000) p571.
Ni/NaCa ₂ Ta ₃ O ₁₀ Ni/RbNdTa ₂ O ₇	band gap 4.3eV 3.8eV	Cata 0.2g, H ₂ O 200mL, 石英セル 400W 高圧水銀ランプ、内部照射型	H ₂ 308 (117) μ mol/h O ₂ 158 (59) μ mol/h	M Machida et al, 触媒討論会, No 89, 2P40 (2002) <i>Chem Mater</i> , 12 (2000) p812.
BiVO ₄ monoclinic	band gap 2.4eV	AgNO ₃ 犠牲剤	No H ₂ , O ₂ 478 μ mol/h	A Kudo et al, <i>Chem Mater</i> , 13 (2001) p4624.
Bi ₂ W ₂ O ₉ , Bi ₂ WO ₆				A Kudo et al, <i>J Ceramic Soc Jpn</i> , 109 (2001) S81.
Pt/Zn _{0.957} Co _{0.043} S, Pt/Zn _{0.999} Ni _{0.001} S		> 420nm, 犠牲剤		A Kudo et al, <i>J Ceramic Soc Jpn</i> , 109 (2001) S81.
Pt/Sm ₂ Ti ₂ S ₂ O ₅	band gap 1.9eV, 2.1eV	> 440nm, 犠牲剤 (Na ₂ S aq)	O ₂ 15 μ mol/h	K Domen et al, <i>J Am Chem Soc</i> , 124 (2002) p13547.
ZrO ₂	band gap 5.0eV	0.9M NaHCO ₃	H ₂ 309 μ mol/h, CO, O ₂	H Arakawa et al, <i>J Phys Chem</i> , 97 (1993) p531.
Pt-WO ₃ /Pt-SrTiO ₃ /IO ₃ ⁻ /I ⁻	人工光合成 Z-scheme モデル (PS-I/ PS-II)	< 410nm(Pt-WO ₃) < 600nm (Pt-SrTiO ₃)	H ₂ 1.6 μ mol/h, O ₂ 0.8 μ mol/h	K Sayama et al, <i>Chem Commun</i> , (2001) p2416.

(株)ダイヤリサーチマーテック作成)

最近のこの分野のトピックスとしては、工藤等による高効率光触媒の発見が挙げられる。水素、酸素の発生速度が大きく、紫外線であるが量子収率が 56%と、従来の光触媒のレベルを遙かに超える高活性、高収率の完全光分解を達成することができた。また荒川らは PS-I、PS-II で構成される光合成を想定した二段階の光触媒作用を組み合わせ、可視光での水の完全光分解を達成した。提案したシステムを図 2 . 4 に示した。

図 2 . 4 光合成のエネルギー移動をモデルとした二段階の水の光分解スキーム



(佐山和弘、武笠和昭、阿部竜、阿部芳首、荒川裕則、触媒、43 (2001) Fig 1、p494 を参考に (株)ダイアリサーチマーテック作成)

文部科学省、科学技術振興事業団 (JST) は 2002 年度の戦略的創造研究推進事業 (CREST) として、【エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製】研究領域で、次の 2 件の光触媒開発研究を採択している。

「可視光水分解を目指したナノ構造体光触媒の創製」 工藤昭彦・東京理科大助教授

「界面ナノ制御による高効率な太陽光水分解システムの創製」 中戸義禮・大阪大教授

JST 関連ではすでに【分子複合系の構築と機能】研究領域で、堂免一成・東工大教授が水の光分解触媒の研究を開始しており、この分野の研究開発が一層促進されることになった。

太陽光エネルギーを用いた水の光分解技術には、太陽光発電と水の電気分解を組み合わせる方法が、いくつかの研究機関で検討されてきた。効率や経済性の問題を除けば、これは実施可能な技術となっている。

半導体光触媒を用いて CO₂ の光還元を行った研究例も多い。これは人工光合成¹⁾のモデル反応であるが、植物と同様の炭水化物、酸素を生成した報告は見られない。これまで検討された触媒は酸化チタン系が多く、やはり水素供与サイトとしての貴金属を組み合わせた例が多い。生成物を整理した結果を表 2 . 3 に示した。蟻酸、ホルムアルデヒド、メタノール等の含酸素有機化合物の報告が多く、またメタン、エタンなどの報告も多かった。無機生成物では CO が主である。光半導体を CdS に変更すると、グリコール酸、酢酸など、複雑な生成物が報告されている。ただし犠牲試薬を用いない実験の結果には議論の余地がある。

1) 「光が関わる触媒化学」、季刊化学総説 No.23、(1994 年)、日本化学会編、学会出版センター発行

表 2 . 3 光半導体触媒を用いた CO₂ の光還元生成物

光触媒	生成物	犠牲試薬、溶媒
TiO ₂	HCHO, CH ₃ OH, CH ₄	
TiO ₂ /RuO ₂	HCOOH, CH ₃ OH, HCHO	
TiO ₂ /Cu	CH ₄ , C ₂ H ₆	
TiO ₂ /RuO ₂ /Ru	CH ₄	
TiO ₂ /Rh	HCOOH, HCHO, CH ₃ OH	
TiO ₂ /Pd	HCOOH	
TiO ₂ /Pt	HCHO	
TiO ₂ + Cu懸濁	HCOOH, CH ₃ OH	
TiO ₂ /(PVPD)	CH ₃ OH	2-Propanol
SrTiO ₃	HCHO, CH ₃ OH, CH ₄	
ZnS	HCOOH	2,5-Dihydrofuran
CdS	CO	DMF solution
CdS	Glyoxylic acid, AcOH, HCOOH, CH ₃ OH, CH ₃ CHO	Me ₄ NCl

(H Yoneyama, *Catal Today*, Elsevier, Vol 39, No. 3 (1997), p170 などを参考に(株)ダイヤリサーチマーテック作成)

2 . 5 微粒子・多孔性光触媒の開発

酸化チタンを中心とする酸化物光触媒を高活性化するために、種々の工夫が行われている。触媒粒子径のナノサイズ化、光吸収特性の改善、基質との有効接触面積の拡大、薄膜触媒化、透光性支持体の利用、さらに多孔質化、吸着材など触媒構造の観点で高活性化が検討されている。また基質と光電子との電子交換を促進する金属電極成分担持も有効な高活性化手段であり、再結合抑制との関係で検討が進んでいる。

酸化チタン触媒の微粒子化に関し、検討されている手段を表 2 . 4 に示した。

表 2 . 4 微粒子触媒製造を目的とした技術

大分類	製法例	内 容	特 徴
液相法	ゾルゲル法	Titanium alkoxide、TiCl ₄ 等のアルコール媒体中での加水分解	2～15nm程度の微粒子の凝集した多孔体が得られる。更にコロイドを加熱、結晶化する技術も開発されている。
	水溶液加水分解法	TiOSO ₄ 、TiCl ₄ などの水溶液中での加水分解	～40nm程度の結晶性微粒子の凝集体が得られる
	逆相ミセル法	炭化水素媒体中、界面活性剤で分散したTi化合物溶液を加水分解	ポリマー、シリカ担体などで安定化が可能、修飾成分の添加も可能
	特殊媒体を用いた合成法	高温の界面活性剤媒体 (hot amphiphile matrix) 中での合成	CdSe半導体ナノ粒子の合成 (>300) (Trioctylphosphine oxide matrix) など
		超臨界媒体中での水熱合成、架橋体合成、乾燥、結晶化处理など	K ₄ Ti ₆ O ₁₄ の合成、H ₂ Ti ₄ O ₉ ・nH ₂ OからのFibrous titaniaの合成など
気相法	噴霧燃焼法	気化、超音波噴霧等で気相に原料化合物を高分散、酸化分解する	エアロジル法として工業的な製法
	気相加水分解法	原料化合物(ハロゲン化物、アルコキサイドなど)を気化、気相で加水分解する	Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ 、(Ba _{1-x} Sr _x)TiO ₃ 、ZrO ₂ 等の合成例。高比表面積が得られる。
固相法	高温固相反応法 (層状酸化チタン等合成)	K ₂ CO ₃ / TiO ₂ / Fe ₂ O ₃ = 1/ 2.25/ 0.25 混合物を 1300 5h焼成、K ₂ Ti ₄ O ₉ 合成	層状チタン酸塩、層状ペロブスカイト等の合成例: H ₂ Ti ₄ O ₉ , HTiNbO ₅ , HNbWO ₆ , La ₂ Ti ₂ O ₇ etc
担持法	液相担持	Ti化合物溶液を高比表面積担体に担持、乾燥	触媒の調製法として一般的。ゼオライト細孔内に量子サイズTiO ₂ 粒子の製造が可能
	気相担持	プラズマ溶射法、CVD法(Ti化合物を気化、高比表面積担体上に凝縮)	支持体表面への微粒子成膜法

((株)ダイヤリサーチマーテック作成)

酸化チタンの原料は、硫酸塩、塩化物等の無機化合物、アルコキシドを中心とした有機チタン化合物が一般的である。こうした原料を用いて、液相法、気相法の微粒子製造法が開発されている。湿式法では水溶液、有機溶媒系の双方が採用できるが、数 nm の粒子径を分離するためにはそれなりの技術が必要である。ゾルゲル法で得られるコロイド溶液を密閉容器内で加熱結晶化する方法は、粒子径の分布が狭く制御され、高温焼成が不要のため、有利な光触媒製造技術になると期待できる。またナノ粒子粉体の取扱い性を改善するため、一般の触媒製造と同様、大表面積の担体、支持体に TiO₂ 薄膜を形成する技術が開発されている。この場合も液相、気相の担持法が開発され、特に大面積の薄膜を、連続で製造可能な技術が採用されている。こうした微粒子触媒の製造では、使用法との関係で高性能化、安定化、そして使いやすさを目指した研究開発が続くものと思われる。

光触媒の高活性化に関し、最近急速に研究が進んでいるメソ細孔性光触媒について文献調査した結果を表 2 . 5 に示した。

表 2 . 5 メソ細孔性多孔体光触媒の研究例

製造法	検討例	具 体 例	出 典
メソ細孔性支持体への光触媒成分の導入			
	ナノ粒子導入	可溶性Ti化合物溶液の担持、乾燥、焼成 ex TiO ₂ on MCM-41, MCM-48	1)
	光増感機能の導入	[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ を細孔内に導入した FSM-16	2)
メソ細孔性光触媒の直接合成			
	層状化合物への光触媒成分による架橋	TiO ₂ , SiO ₂ -TiO ₂ 架橋粘土 (PILC)、超臨界乾燥を組合せ	3)
	メソ細孔性光触媒の直接合成		
	メソ細孔性シリカ湿式合成時の光触媒成分導入	ex Si(OEt) ₄ -Ti(OBu) ₄ -surfactant , Ti-HMS合成	4)
	界面活性剤ミセルを用いた合成法	ex Ti(OR) ₄ -(EO) _n (PO) _m (EO) _n nonion surfactant ex Ti(OBu) ₄ -C ₁₆ TMACl cation surfactant ex Ti(OR) ₄ - C ₁₆ PO ₄ , C ₁₂ PO ₄ anion surfactant ex Zr(OPr) ₄ -C ₁₃ (EO) ₆ surfactant	5) 6) 7) 8)
	界面活性剤機能を用いた縮合法	ex Me ^{x+} - [SnSe ₄] ⁴⁻ - (C ₁₆ -Pyridinium ⁺) _{4-x} Me : Mn, Fe, Co, Zn, Cd, Hg	9)
	ナノ粒子光触媒の凝集(メソ細孔性光触媒膜の製造など)		
	逆相ミセル法、ゾルゲル法TiO ₂ ナノ粒子の平滑面での乾燥		10)
	湿式超音波合成 Ti(OiPr) ₄ の超音波照射下の加水分解、乾燥、焼成		11)

- 1) K Ikeue, H Yamashita, M Anpo, *Electrochemistry*, 70(6) p402 (2002).
- 2) K Fujishima, A Fukuoka, M Ichikawa, *Stud Surf Sci Catal*, 130B (2000), p1979.
- 3) Z Ding, H Y Zhu, P F Greenfield, G Q Lu, *J Colloid Interface Sci*, 238 (2001) p267.
- 4) J L Zhang, B He, M Matsuoka, H Yamashita, M Anpo, *Stud Surf Sci Catal*, 135 (2001), p5045.
- 5) H H Chou, I Honma, M Kuwahara, Y Hisk, 特開2001 233615 (2001.08.28)、産総研
- 6) H Hirashima, H Imai, V Balek, *J Non-Crystalline Solids*, 285 (2001), p96.
- 7) Q Dai, Z Zhang, N He, P Li, C Yuan, *Mater Sci Eng C*, (1999) C8-C9, p417.
- 8) J L Blin, R Flamant, B L Su, *Prepr ACS Div Petrol Chem*, 46(1) p43 (2001).
- 9) P N Trikalitis, K K Rangan, T Bakas, M G Kanatzidis, *Nature*, 410 (2001) p671.
- 10) J C Yu, J Yu, W Ho, J Zhao, *J Photochem Photobiolog A*, 148 (2002) p331.
- 11) J C Yu, L Zhang, J Yu, *New J Chem*, 36 (2002) p416.

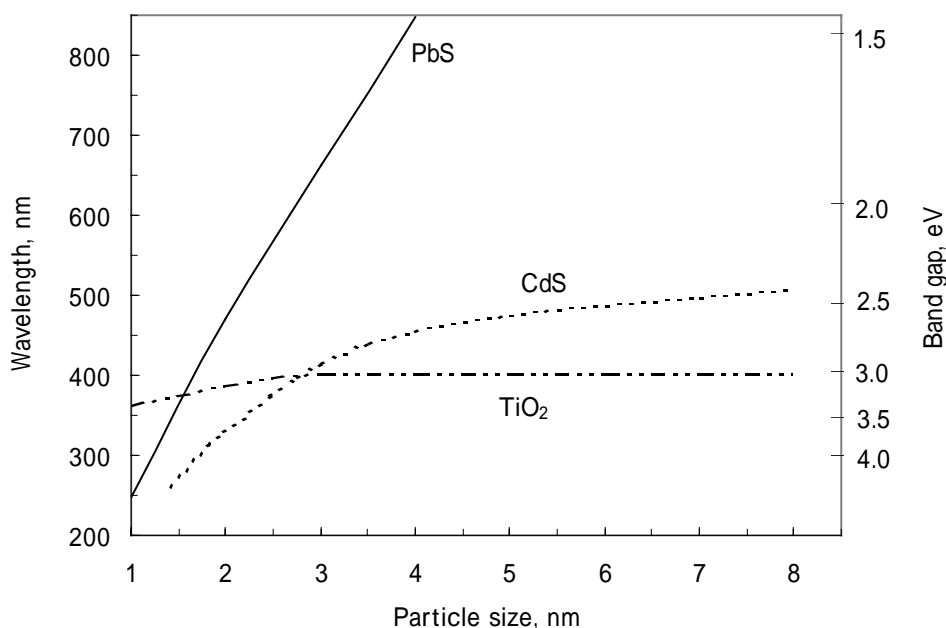
(引用文献を参考に(株)ダイヤリサーチマーテック作成)

2 . 6 可視光化に関する研究状況

酸化チタンを含め、化学的に安定な光触媒のバンドギャップは紫外線領域にあることが多く、広域に広がる低濃度基質の酸化分解や、水の光分解のような環境適合型触媒反応に特徴のある光触媒も、太陽光で作動しないと有効性が減少する。これまで種々の可視光化に関する技術検討が行われてきた。基本的には半導体技術で行われているドーパントの導入に関する研究例が多いが、その他、高温還元、X線、 γ -線等の高エネルギー電磁波照射、窒素、硫黄、フッ素等、異種元素の導入等が提案されてきた。不純物や異種元素の導入に伴うバンド構造の変化は最近の量子化学の進展である程度予測可能になっているが、製造技術としては湿式法、乾式法を含めて提案されている^{1)~6)}。

粒子径の異なる代表的な光半導体のバンドギャップ特性を図2 . 5に示した。TiO₂の場合は1.0nm以下の範囲で明瞭な量子サイズ効果が現れるが、この効果は半導体の化学種に大きく依存することが分かる。量子サイズ効果は可視光化と逆方向のバンドギャップシフトであり、粒子径制御による光触媒活性の向上と可視光化を両立させることの難しさを示している。

図 2 . 5 光半導体の粒子径とバンドギャップの関係



出典 : A Mills, S Le Hunte, *J Photochem Photobiol, A: Chem*, 108 (1997) p1

こうした研究の課題は信頼性の高い工業的製造技術の開発に集約できる。また既存の光半導体でも、色素系増感剤を組み合わせることで可視光化が可能であるが、この手法は以前から研究され、湿式太陽電池の研究で進展してきた。技術体系を表 2 . 6 に整理した。

表 2 . 6 光触媒の可視光応答化に関する最新の研究開発状況

技術分類	具体的研究課題	酸化チタンへの応用例
バンド構造改造	格子酸素欠陥導入	X線、低温プラズマ等の高エネルギー照射 高温排気、水素還元、機械的処理等
	窒素、炭素、フッ素等の導入	高温窒素、窒素化合物雰囲気焼成 スパッタリング、湿式調製法等
	不純物準位(ドーパント)の導入	湿式法、乾式法のCr、Fe、V等、遷移金属 イオンによるドーピング
異種半導体の組合せ	異種機能、多電子過程の組合せ	CdS、ZnS、ZnO、Fe ₂ O ₃ 、WO ₃ 、SnO ₂ 、V ₂ O ₅ 等 との組合せ
色素増感	色素、貴金属錯体添加光触媒	TiO ₂ 薄膜製造時や使用時に増感剤色素、貴金属 錯体を添加 (ex H ₂ PtCl ₆ /TiO ₂ , G Burgeth, H Kirsch, <i>Coordination Chem Rev</i> , 230(1/2) p41 (2002)) (H Kirsch, W Macyk, <i>ChemPhysChem</i> , 3(5) p399 (2002)).

(株)ダイヤリサーチマーテック作成)

可視光特性の導入例として空気浄化や水の直接光分解に窒化物系光触媒が注目されている。東京工業大学・堂免研究室の研究例を表 2 . 7 に紹介する。

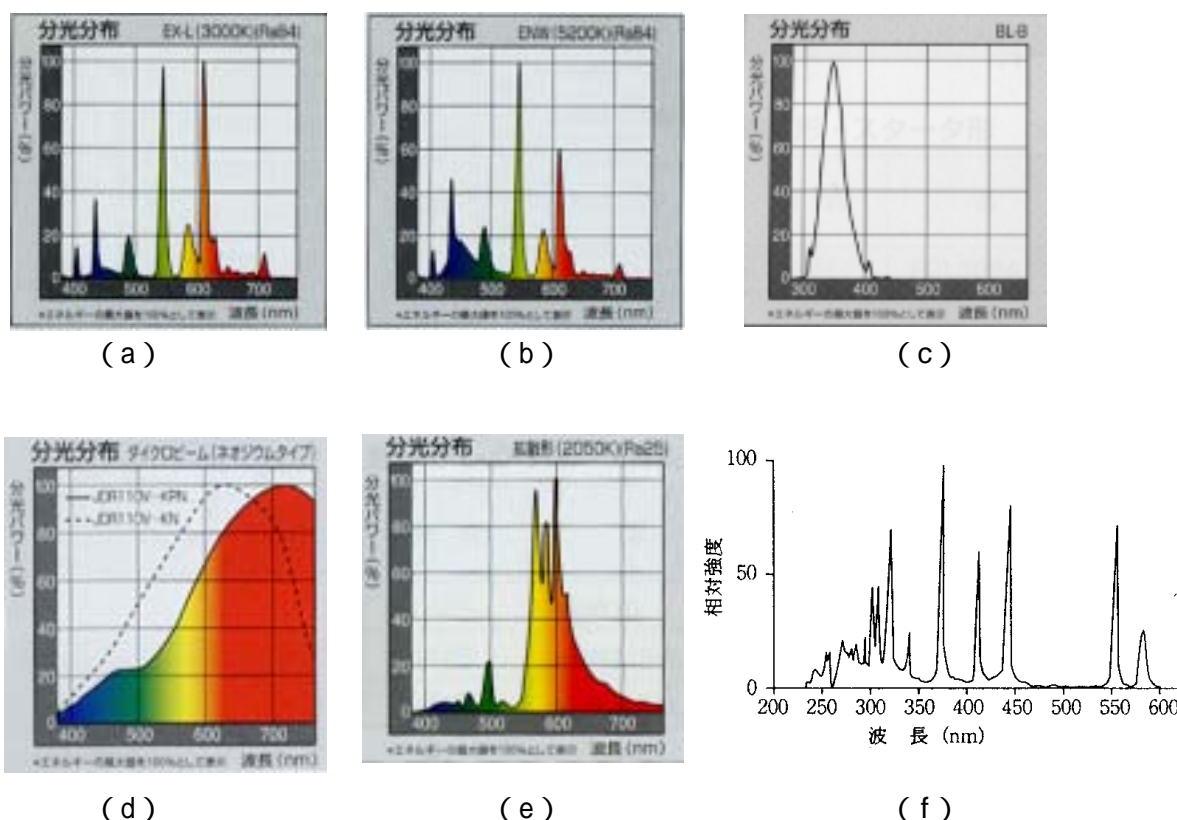
表 2. 7 窒化物系および窒素ドープ光触媒

XRD 構造	構造特性	バンドギャップ	バルク組成 (TG-DTA)
Ta ₃ N ₅	歪んだ TaN ₆ 八面体	2.1eV	Ta ₃ N _{4.8} O _{0.3}
TaON	ZrO ₂ の酸素の一つがNにより置換、6頂点のいくつかがN ³⁻	2.5eV	TaO _{0.8} N _{1.1}
CaTaO ₂ N			CaTaO _{2.5} N _{0.67}
LaTaON ₂	TiO ₅ N 八面体を含むペロブスカイト構造、N ³⁻		LaTaO _{0.98} N _{1.35}
LaTiO ₂ N		2.1eV	LaTiO _{2.0} N _{1.0}
TiO _{2-x} N _x			

出典：東京工業大学・堂免一成教授の資料提供

光触媒の触媒性能、反応特性の評価では、触媒を仕込んだ反応器に対し、人工的光源から照射を行う。可視光応答性の検討では紫外線波長域の出力抑制が、また紫外光で光触媒作用を検討するには可視光、赤外光の出力を抑制して試料温度の上昇を抑制する必要がある。照射光の波長選択で各種のフィルタが開発されている他、ランプ出力の波長分布に関連して多くの技術的進展がみられる。高圧水銀灯や可視光発生が少ないUV ランプであるブラックライトなど、光触媒検討用として代表的な光源ランプの特性を通常の蛍光灯の出力スペクトルと比較して図 2. 6 に整理した。

図 2. 6 代表的な光触媒反应用光源の出力特性



- (a) 蛍光灯 (松下電器 電球色)
- (b) 蛍光灯 (同 ナチュラル色)
- (c) ブラックライト (同)
- (d) ハロゲン電球 (同 ダイクロビーム)
- (e) 高圧ナトリウム灯 (同)
- (f) 超高圧水銀灯 (オーク社)

出典：National ランプ総合カタログ (2002/5) など各社提供カタログより編集

- 1) S Sato, *Chem Phys Lett*, 123 (1/2) p126 (1986)
- 2) 野田博行、及川和夫、尾形健明、松木健三、鎌田仁、日本化学会誌、8 (1986) p1084
- 3) 特開 2001-72419、特開 2001-190953
- 4) WO2001-10553
- 5) WO1998-23374、WO2002-40609、WO2002-53284
- 6) S U M Khan, M Al-Shahry, W B Ingler Jr, *Science*, 297 (2002) p2243

2.7 光触媒コーティング技術

光触媒をガラス、コンクリート、繊維、プラスチックなど、種々の物質の表面にコーティングするには、商業生産規模の大きな面積に対し、強固な TiO₂ の薄膜層を形成し、かつ下地を光触媒作用で劣化させたり、下地からの不純物（アルカリ金属等）の移動で光触媒活性が被毒を受けたりするのを防ぐ必要がある。このような技術がこれまで多くの企業で開発され、実用化されてきた。特に光触媒の場合、バインダーやマトリックスの有機成分の光分解を抑制するため、工夫が施されている。例えば光触媒原体を光触媒活性の低い Rutile 型にしたり、光触媒活性の低い非晶質の TiO₂、SiO₂、化学的安定性の大きいフッ素樹脂などでコーティングする方法が検討されている。

生産性、膜の安定性などの観点では塗布、コーティング法とともに気相の CVD 法、スパッタリング法、マグネトロン溶射法などを用いたコーティングの採用が増えてくるものと思われる。

表 2.8 には、光触媒薄膜の製造に関して、これまでに検討されている手段を整理して示した。成膜ではコーティングが一般的であり、高性能の微粒子酸化チタン、バインダ成分を複合したコーティング剤が開発、市販されている。成膜にはスピコーティングの他、種々の方法が採用されている。またスパッタリング、プラズマ溶射などを行う乾式成膜法も検討されており、高性能で機械的強度の大きい成膜技術として注目されている。例えば板ガラス表面への高速成膜法では、磁場を利用してスパッタリングを行い、TiO₂ の粒子径や配向を揃えて機械的強度と光触媒活性の高い成膜法の実用化が進められている。また光照射を有効に行うために、透光性や光反射性材料の表面に光触媒の薄膜を形成し、光照射と基質の反応を近接させて行うのが有利である。これまでも以下に示すように多くの薄膜形成技術が検討されてきた。

表 2 . 8 光触媒薄膜の製造技術

成膜法	実施法	特 長	問題点
スピコーティング	TiO ₂ コロイド溶液等を高速回転体に滴下、乾燥、更に加熱固定	確立された技術 液の管理が容易	大面積成膜が困難
ディップコーティング	TiO ₂ コロイド溶液等に支持体を含浸、乾燥	大面積成膜が可能 両面成膜が可能	液の管理が困難 端部均一性維持が困難
印 刷	印刷手法の採用	成膜法、装置とも簡便	膜厚制御が困難
スプレーコーティング	TiO ₂ コロイド溶液等を噴霧、乾燥	高い量産性	表面平滑性制御が困難
塗 布	TiO ₂ コロイド溶液等を塗布、乾燥	簡便、色素固定化法の簡易評価等に便利	大面積成膜が困難
CVD	気相、Ti化合物蒸気などを気化、支持体表面に析出させる	均一性が高い	膜厚制御が困難
スパッター	特定容器内、真空または低圧O ₂ 等の雰囲気中で金属Ti、Ti化合物を気化、析出させる	結晶性が良好 膜の密着性が高い 高温経由の割に低温相の形成が可能	成膜速度の向上
レーザーアブレーション分子・クラスタービーム	真空中、高エネルギー手段でTiO ₂ 薄膜を形成	高性能の成膜 (超高分散粒子膜) (配向結晶面の生成が可能)	高価な装置の採用 大量生産に不向き
陽極酸化	金属チタンを陽極酸化し、表面にTiO ₂ 層を形成させる	高強度の光触媒膜を形成 種々の形状を採用可	低活性

(株)ダイリサーチマーテック作成)

光触媒市場の本格的な立ち上がりに向けて、高い生産性を達成できる成膜法の開発が期待される。ナノ結晶性のコロイド溶液を、種々のコーティング法で成膜する方法が期待されている。スパッター法は機械的強度の大きい、均一な厚さの成膜が可能であるが、一般的に成膜速度が遅いという難点もあり、成膜速度向上に向けた開発研究が行われている。以上の他、水溶液中での使用が中心となるが、光ファイバー、不織布、ワイヤーメッシュ等の表面に光触媒膜を形成した高機能性光触媒、濾過材など、用途範囲の拡大に対応した成膜技術の開発は続くと思われる。

3 . 技術開発のための課題

光触媒の実用化に向けて、研究開発の課題を以下に整理する。酸化チタン自体は高価な材料ではない。酸化チタンの原料は、硫酸塩、塩化物等の無機化合物、アルコキシドを中心とした有機チタン化合物が一般的である。多くの化合物が市場に供給されており、光触媒製造用原料の入手に問題はない。また塩化物やTNBT(テトラブチルチタネート)などのアルコキシド原料を使用する製法を採用する場合、一般的な触媒メーカーでは排水、廃棄物処理が問題となる。こうした原料を用いて、液相法、気相法の微粒子製造法が開発されているが、ナノ粒子化、ドーパントの導入、薄膜形成など、機能に見合った製造技術の面では課題が残されている。湿式法では水溶液、有機溶媒系の双方が採用できるが、数nmの粒子径を安定的に製造するためにはそれなりの技術が必要である。粒子径分布の制御、可視光化、長寿命化などが研究段階である。またナノ粒子粉体の取扱い性を改善するため、一般の触媒製造と同様、担体、支持体に酸化チタン薄膜を形成する技術が開発されている。この場合も液相、気相の担持法が開発されたが、工業的には特に大面積の薄膜を、連続で製造可能な技術が採用されている。こうした微粒子触媒の製造では、使用方法との関係で高性能化、安定化、そして使い

やすさを目指した研究開発が続くものと思われる。

3.1 実用性の高い光触媒製造技術

光触媒製品を空気浄化、セルフクリーニング性、抗菌・防汚性、親水・防曇性、水質浄化などの実用的機能で発展させるためには、種々の改良すべき項目がある。これらは光触媒原料となる微粒子酸化物の製造に関するものから、薄膜化、さらにタイル、外装材、フィルタ、コーティング処理素材など、多様な最終製品に至る各種の工程について実用性の高い製造技術を開発する必要がある。水の直接光分解、CO₂、N₂の光還元など、基礎研究段階のものを除き、光触媒の課題をTiO₂中心で整理すると表3.1に示すようになる。

表3.1 光触媒製造上の課題

応用分野	課題
セルフクリーニング	低温成膜での長期安定化 可視光化
空気浄化	可視光化 高活性化(高比表面積化、メソ細孔性導入) NO _x 分解活性 低濃度基質の完全分解を可能とする触媒反応システム
水質浄化	低濃度基質の完全分解を可能とする触媒反応システム 長期安定型触媒
水の分解	太陽光・可視光活性の向上 光触媒材料の安定性向上
基礎研究分野	
可視光化	ドーパント、異種半導体複合化
耐自己劣化性光触媒材料	遷移金属酸化物半導体
蓄光型光触媒の開発	光半導体、電子貯蔵材の組合せ 光触媒作用の検証
評価分野	
光触媒機能の標準評価法	活性評価法の規格化 抗菌性、空気浄化、水質浄化、防曇効果など

(株)ダイヤリサーチマーテック作成)

3.2 光触媒材料技術と課題

光触媒の高機能化を目指して、光触媒原料の製造とともに、それを用いるための材料技術が求められる。光触媒には多様な用途が考えられるので、それを高効率で実用化するために多くの材料技術の開発が必要である。それは光触媒活性を最大効率化を求める場合に限らず、逆にその活性を抑制する技術も含まれよう。内容ばかりでなく、そこに求められる課題も個々のケースに依存し、複雑である。光触媒の機能別に、そこに求められる材料技術を整理して表3.2に示した。

表3.2 光触媒材料技術と課題

光触媒材料分野		問題点
光触媒原料		
無機チタン化合物	硫酸チタン(TiOSO ₄)、四塩化チタン(TiCl ₄)	ドーパント導入技術、硫酸修飾TiO ₂ 等の製造
有機チタン化合物	アルコキシド(Ti(OR) ₄) R = Me, Et, i-Pr, n-Bu etc	アルコール(R-OH)の副生
金属チタン	板状、ワイヤ・網・濾材状、焼結フィルター	陽極酸化活性化条件
光触媒中間体		
光触媒用酸化チタン	TiO ₂ 、TiO _n (OH) _m 、[TiO _n (OR) _m] _x	メーカ差(結晶純度、粒子径分布、不純物、焼成温度等) メーカ差(重合度、修飾成分、安定化剤等)
光触媒用支持体		
多孔質支持体	酸化物系、活性炭素繊維など	担持法(バインダー、中間層、構造傾斜機能) 担持膜厚の制御、活性化法
透光性材料	ガラス、石英板、ガラス繊維、光ファイバー	
金属支持体	SUS、シリコンなど	
その他機能性材料	無機系(吸着材、調湿材、建材、外壁材) 有機系(繊維、濾過材)	

(株)ダイヤリサーチマーテック作成)

光触媒を実用化するには、通常有機、無機固体の表面に光触媒となる酸化物半導体微粒子を導入、固定化する必要がある。コーティング法、塗膜で薄膜を形成するのが一般的であるが、光触媒の場合、通常の顔料塗膜などと異なり、酸化分解されやすい高分子系の有機物バインダーは使用できない。無機系バインダーの開発が進んでいる他、酸化物半導体をシリカコーティングし、光触媒粒子と高分子バインダーとの直接的接触を防ぐ方法が開発されている。これにより、ドーム、テントなどの建築物の防汚化が達成されている。こうした光触媒の他の材料との複合化では複合対象物からの光触媒阻害物質の移動、光触媒作用による対象物の酸化分解などを防ぐ中間層の役割が大きい。配合比率等に各社が種々の工夫をして商品化を進めている。

TiO₂を固体支持体表面に固定化するためのバインダー技術については多くの検討が行われ、数多くの特許出願がみられる。主なものを抽出し、結果を表3.3に示した。

表3.3 酸化チタン光触媒固定用のバインダーの検討例

バインダー	使用例
シリカゾル	TiO ₂ + コロイダルシリカ溶液の塗布
シリコン化合物	TiO ₂ + ポリシロキサン混合物を樹脂基板に塗布
	TiO ₂ + アルコキシシラン混合物を塗布
	TiO ₂ + コロイダルシリカ + シラン溶液の塗布
	TiO ₂ + 金属アルコキシド混合液を含浸、不織布製造
フッ素樹脂	TiO ₂ + 低温硬化型フッ素樹脂スラリーを塗布
	TiO ₂ + フッ素樹脂板材、圧着
	TiO ₂ + フッ素樹脂粉末 + 活性炭、加圧成形
多孔質ガラス	ガラス繊維、不織布表面への固定化
ゼオライト担体	活性炭、多孔質アルミナ、シリカ含浸TiO ₂

(株)ダイヤリサーチマーテック作成)

3.3 評価技術

光触媒特性の解析に種々の分光学的手段が検討されてきた。これらは結晶性に関するもの、バンドギャップなど、電子構造に関するもの、活性酸素種、ラジカル種など、電荷分離から電子、正孔が移動して進行する光触媒反応の機構に関するものが含まれる。TiO₂を中心とするセラミックス系光触媒の特性に関して多くの総説があるが、参考文献¹⁾を示すに止め

る。最近の研究ではピコ秒、フェムト秒分光、中性子線散乱など、新しい手法を用いた研究が発表されている。急速に発展している NMR、電子顕微鏡手段、ピコ秒、フェムト秒等の時間分解分光法を用いた研究で、光触媒反応に関し一層理解が深まると考えられる。

一方実用化が進む光触媒に関し、触媒性能評価を標準化する必要性が早くから指摘されていたが、2000 年 1 月に「光触媒製品技術協議会」(会長：埜田博史・独立法人産業技術総合研究所) 同 10 月に「光触媒製品フォーラム」(会長：小川健・東陶機器(株)) が設立されると、業界団体の自主規格の形で評価手法が取り決められた。しかし市場の本格的立ち上がり時期を迎え、国が行政指導して日本工業規格 (JIS) を決定する必要が出てきた。また製品や光触媒技術の輸出も始まり、先行する日本が国際規格 (ISO) の制定を主導する必要性も叫ばれている。このためファインセラミックスの JIS、ISO の決定に貢献し、ISO/TC206 (ファインセラミックス) の国際幹事国業務などの国際標準化活動で実績のある (社) 日本ファインセラミックス協会 (JFCA) が事務局になって標準化の作業を進めることになり、2002 年度から開始されている。準備段階では委員会体制 (委員長：東京大学・藤嶋昭、副委員長：産業技術総合研究所・指宿堯嗣) を組むことを決定している。この下にセルフクリーニング性能分科会、空気浄化性能分科会、水質浄化性能分科会、抗菌・防黴性能分科会の 4 分科会を設けて個別に検討するとともに、相互連絡のための分科会連絡会を設ける。

これらの動きとは別に、触媒学会²⁾が酸化チタン光触媒の活性評価に関し、触媒純度、物性等との関係を含めて検討してきた。

- 1) アドバンスセラミックス便覧、1992 年 3 月 10 日発刊、第 4 章、社団法人日本セラミックス協会編、(株)オーム社発行
- 2) 触媒学会内の参照触媒委員会、電子または光子のかかわる触媒研究会などの多年にわたる地道な活動がある。最近の例は第 23 回参照触媒討論会、2002 年 9 月 17 日、静岡大学浜松キャンパスなど。