

# TiO<sub>2</sub>光触媒の基礎と最新開発動向

正橋 直哉

## 目 次

1. 半導体光触媒
  - 1.1 はじめに
  - 1.2 本多—藤嶋効果
  - 1.3 半導体の電子構造
  - 1.4 光触媒の発現機構
  
2. 超親水性
  - 2.1 超親水性とは
  - 2.2 超親水性の発現機構
  
3. 可視光応答性の改善
  - 3.1 バンドエンジニアリング
  - 3.2 アニオンドーピング
  - 3.3 Zスキーム
  - 3.4 Cu担持TiO<sub>2</sub>
  
4. 開発動向
  - 4.1 大気浄化
  - 4.2 脱臭・空気清浄
  - 4.3 水浄化
  - 4.4 抗菌・殺菌
  - 4.5 セルフクリーニング
  - 4.6 省エネ冷房技術
  
5. 最後に

### 【参考文献】

## 1. 半導体光触媒

### 1.1 はじめに

光触媒は光照射により有害物質を炭酸ガスと水にまで分解し無害化するため、環境・エネルギー材料として、空気清浄、水浄化、抗菌、脱臭、防汚、防曇等幅広く実用に供せられている。光触媒研究会が報告した2007年の光触媒分野別販売実績では、全体の60%が外装材で8%が内装材と建築関連分野が際立つ<sup>1)</sup>。外装材として多用される理由は、自然光（太陽光）を利用してセルフクリーニングによる建造物外壁の防汚が可能なためである。セルフクリーニングとは、光触媒をコーティングした外装材表面に付着した汚れを光照射により分解し、雨水が表面に濡れて（超親水性）汚れを流し去る現象である。太陽光の紫外線強度は約 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ で、室内蛍光灯の紫外線強度の1000倍程度であるために、必然的に屋外などの紫外線強度が潤沢な環境で使用する方が利用価値は高い。自然光を利用できない場合、人工的に紫外線を照射するが、実績が伸びている分野として空気浄化がある（全体の22%）。シックハウス症候群の原因物質であるホルムアルデヒドなどの揮発性有機化合物（VOC）や、アンモニアやタバコ臭、更には雑菌などを光触媒により分解するには、十分な強度の光照射が必要なため、人工光源による照射が効率的である。記憶に新しい新型インフルエンザによるパンデミックは、2009年6月に人から人への感染拡大を警鐘するフェーズ6が発せられた。通常ウイルス除去は高性能集塵フィルターを使用するが、フィルターに残る菌の除去が不完全な場合は二次感染が危惧されている。そこで光触媒を組込んだ空気清浄機による実証実験が、2010年2月からNEDO事業として新千歳空港で行われている<sup>2)</sup>。

光触媒製品として実用化される多くは二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）である。 $\text{TiO}_2$ は口紅、顔料、紫外線対策化粧品をはじめ、食品添加物として1983年に厚生労働省が指定した人体に安全な物質である。光触媒の機能は後述する活性ラジカル基の働きによるが、体外にある活性ラジカル基は人体に影響を及ぼさず安全な環境浄化物質である。本稿では $\text{TiO}_2$ 光触媒の基礎と最新の開発動向を紹介する。

### 1.2 本多—藤嶋効果

光触媒の実用の発端は、1972年に発表された水中に浸漬した $\text{TiO}_2$ 単結晶への紫外線照射による、水の電気分解である<sup>3)</sup>。水の電気分解は理論的には1.23Vのバイアス電圧をかけなければ起らないが、 $\text{TiO}_2$ を陽極に白金を陰極に配置し、理論値よりも低い0.5V程度のバイアス電圧を印加することで、酸素と水素が各電極から発生する（図1）。この現象は本多—藤嶋効果と命名され、光照射による水素製造技術として脚光を浴びた。しかし、一日で回収できる水素量は $\text{TiO}_2$   $1\text{m}^2$ あたり約7リットルと効率が低く、光触媒の実用化研究は中断した。

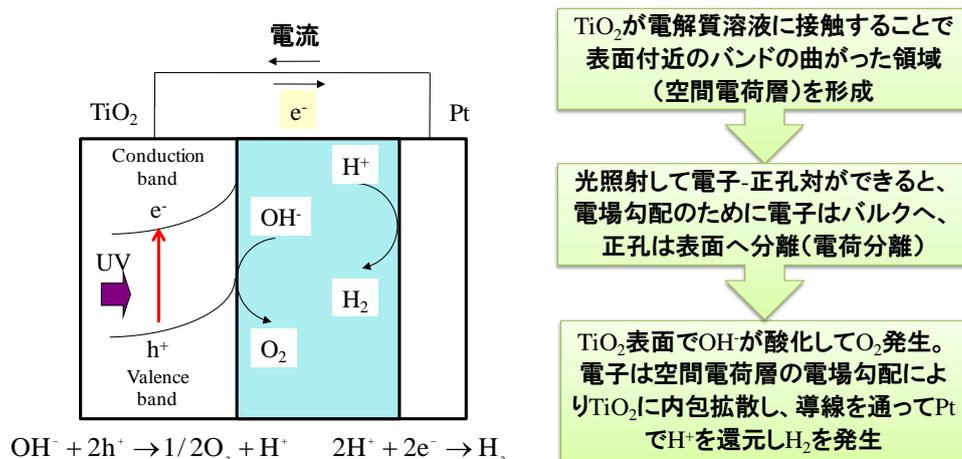


図1 TiO<sub>2</sub>光電極による水の光分解 —本多・藤嶋効果—

この現象は学術的に注目され、TiO<sub>2</sub>の伝導帯の下端電位がH<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>の酸化還元電位(標準水素電極 SHE: standard H electrode にて 0V)よりも負であることと、TiO<sub>2</sub>の価電子帯の上端電位が水の酸化電位(1.23V SHE)よりも正であることで、その機構が説明されている。また水分解の素過程では、空間電荷層と電荷分離がキャリアの移動に重要な役割を果たす(図1)。伝導帯の下端電位と価電子帯の上端電位の差であるバンドギャップエネルギーE<sub>g</sub>はアナタース構造のTiO<sub>2</sub>は3.2eVで、下式(1)から波長に換算すると387.5 nmに相当する。

$$\lambda \text{ (nm)} = \frac{c}{\nu} = c \cdot \frac{h}{E \text{ (eV)}} = \frac{1240}{E \text{ (eV)}} \dots\dots\dots (1)$$

νは光の振動数、hはPlanck定数(6.626x10<sup>-34</sup> J·s)、cは光速(2.998x10<sup>8</sup> m/s)である。即ちE<sub>g</sub>に相当する波長の光より短波長の光を照射すると、E<sub>g</sub>以上のエネルギーが供給され、下述する励起種を生成して光触媒反応が進む。このとき、価電子帯を充填している電子が伝導帯に励起され、価電子帯に正孔を生成する。この励起電子はエネルギーが高いため原子核からの束縛が弱く、伝導帯の下端電位が他物質の酸化還元電位よりも-に大きい場合、その物質に移動して還元反応がおこる(2式)。一方、価電子帯に生成した正孔は他物質から電子を引きつける力が強く、他物質の酸化還元電位よりも+に大きい場合、電子を奪い取って他物質を酸化させる(3式)。式中Mは還元される物質を、Rは酸化される物質を表す。以上を模式的に描くと図2のようになる。



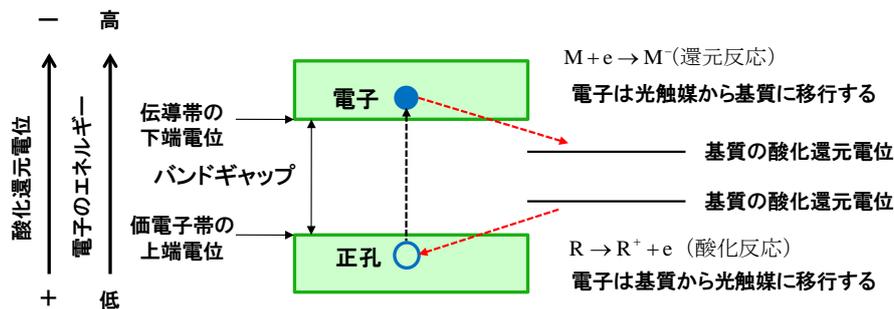


図2 光触媒の酸化還元反応

### 1.3 半導体の電子構造

TiO<sub>2</sub> の光触媒性能を理解するには半導体のバンド構造を学ぶことが必要である。半導体は絶縁体だが、外部からエネルギーが付与されたり、組成が変わると導電体になる。光照射により導電体になる半導体を真性半導体と称し、価数の異なる原子を添加して導電体になる半導体を不純物半導体と称し、n型とp型がある。n型は添加元素の価電子数が添加される原子の価電子数よりも多い場合で、添加元素は添加される原子の価電子数と同じになるように伝導帯直下にあるドナー準位を形成し、過多の価電子を伝導帯に放出する。それに対し p 型は添加元素の価電子数が添加される原子の価電子数より少ない場合で、添加元素は添加される原子から電子を奪い価電子帯直上のアクセプター準位に励起し、価電子帯に電子の抜けた正孔を生成する。正孔が動くことはプラスの電荷が動くことで、マイナスの電荷の電子が動いたことと同様に導電性が現れる。

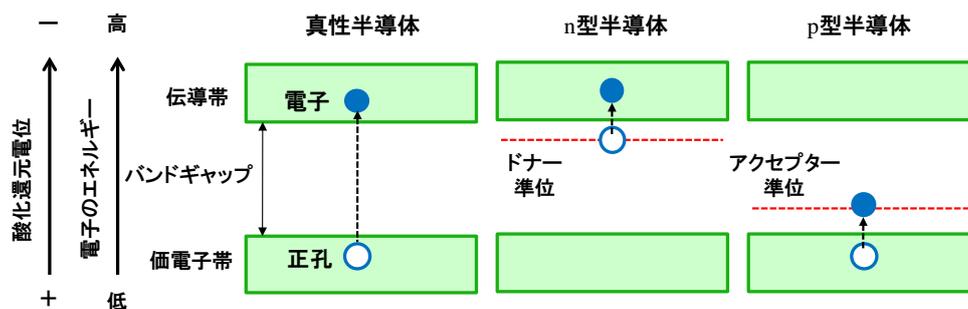


図3 半導体の電子構造模式図

TiO<sub>2</sub> は光照射により生成した電子と正孔が基質に移動することで還元と酸化反応を起こす。しかし TiO<sub>2</sub> は元来酸素欠陥を含むために、マイナスに帯電した酸素が欠損したあたかも正孔に相当する格子点が存在することと同じとみなせる。この正孔は価電子帯の正孔と異なり、酸素空孔準位は TiO<sub>2</sub> の伝導帯の下端より 0.75eV プラス側にある。一方、励起電子と正孔は空間的に距離をおいて存在す

るわけではなく、再結合により消失するため再結合抑制が必要である。再結合は結晶欠陥で優先しておこると考えられるが、どのような欠陥で再結合するのか、再結合をおこす欠陥量を定量化できるか等、不明な点が多い。そこで再結合させないためには、電荷分離や電荷の蓄積を促進する助触媒貴金属や他の酸化物と複合化することが有効である。

#### 1.4 光触媒の発現機構

光触媒は光照射により生成した電子と正孔が基質に移動し酸化還元反応を起こすが、励起した電子と正孔がどのような中間反応を経過するのかは幾つかの説がある。光触媒を大気中で使用する場合、電子は酸素を還元してスーパーオキシドアニオン ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) を、正孔は水を酸化してヒドロキシラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) を生成するといわれている (図 4) <sup>4)</sup>。これらのラジカル基は原子状酸素を基本とし電子や水素と結びつき活性酸素と称する。 $\cdot\text{OH}$  は塩素やオゾンよりも格段に高い酸化力があり、有機化合物などの酸化分解に有用である。

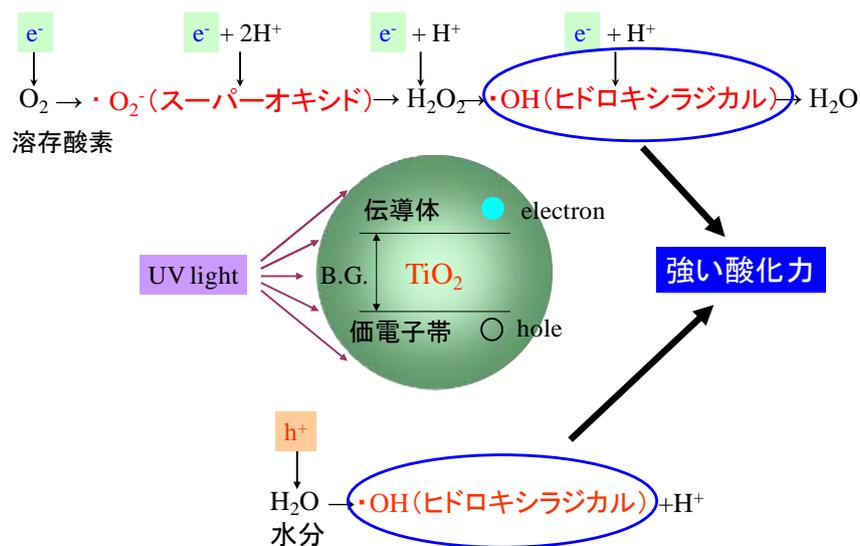


図4 光触媒の酸化還元反応

またこの説とは別に、光触媒反応に関与する活性酸素は、 $\cdot\text{O}_2^-$  や  $\cdot\text{OH}$  ではなく  $\cdot\text{O}_2$  に正孔と電子が結びついた  $\text{O}^-$  や  $\text{O}_3^-$  とする説がある ((4) (5)式) <sup>5)</sup>。



これは酸化されにくい物質である一酸化炭素 (CO) が、他の反応で生成した  $\cdot\text{OH}$  や  $\text{O}_2$  では酸化できないという実験結果に基づく。図 5 に活性酸素形成の模式図

を示すが、酸素分子  $O_2$  は  $TiO_2$  表面で紫外線照射により生成した電子を受け取り、正孔と反応して原子状酸素 ( $O$ ) に乖離後に、電子を受け取り  $O^-$  になる。 $O^-$  の一部は酸素分子  $O_2$  と反応して、 $O_3^-$  となる。

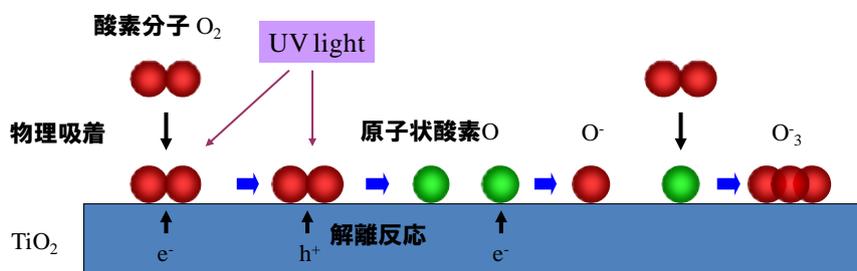
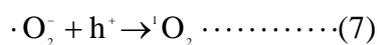


図5 活性酸素の形成の模式図

その他に  $\cdot O_2^-$  が基底状態に戻る際に発光するルミノール反応において、 $\cdot O_2^-$  の減衰からだけでは発光が説明できないことから、(6)(7)式のようにスーパーオキシドラジカルが脱離時に、一部正孔と反応し一重項酸素 (酸素の電子励起状態) を形成するというモデルも提案されている<sup>6)</sup>。



## 2. 超親水性

### 2.1 超親水性とは

光触媒機能の発見後  $TiO_2$  の高い酸化力を利用し、様々な物質の表面に付着する有害物質の酸化分解を目的としたコーティングの研究開発が加速した。1995年に Al 基板の上にシリコンと  $TiO_2$  を混ぜた物質をコーティングして、水を滴下後に紫外線を照射したところ、表面に水膜の拡がりが見られた<sup>7)</sup>。この機能を用いることで、鏡やガラスの上に空気中の水蒸気が液滴として付着しておこる曇り (光の乱反射) を防止でき、浴室の鏡や自動車のサイドミラーに実用された。更に水が  $TiO_2$  と基材間に入り込み、基材表面に付着した汚れが浮かび上がることから、前述の「セルフクリーニング」として知られるようになった。また最近、 $TiO_2$  をコーティングした表面を覆う水が蒸発時に熱を奪うことで大気温度を下げる効果が注目され、都市部のヒートアイランド対策の一つとして 2009 年から環境省が「低炭素社会モデル街区形成促進事業」を実施している<sup>8)</sup>。超親水性は当初  $TiO_2$  による表面汚染物質の分解による清浄表面が現れるためと考えられた。しかし汚染物質が酸化分解されることと水滴が水膜として表面に拡がることは異なる現象である。その後、 $TiO_2$  自体が光照射により構造が変わる結果、水の濡れ性が改善されるという下述する機構が提案された<sup>9)</sup>。

## 2.2 超親水性の発現機構

超親水性も光触媒反応と同様に光照射誘起反応である。超親水性の発現機構は、表面水酸基の吸着を促す  $\text{TiO}_2$  の構造が関与するとの機構が提案されている (図6)<sup>9)</sup>。 $\text{TiO}_2$  表面に紫外光が照射されると、生成する正孔は  $\text{TiO}_2$  を形成する表面酸素によって捕捉され、酸素ラジカルを生成する。この酸素ラジカルが2個結合して酸素分子として表面から離脱し、その後に酸素空孔が残る。酸素空孔は正孔と同等であるためにプラスに帯電し、表面には  $\text{OH}^-$  (水酸) 基が引き付けられ、 $\text{TiO}_2$  表面は水分子が増加し親水性が発現するというモデルである。この反応では、励起電子が格子  $\text{Ti}$  と結合して4価から3価に還元される結果、価電子平衡を満たすために酸素欠損サイトが形成され、 $\text{OH}^-$  が表面に引き付けられるには有利である。しかしこの状態は熱力学的に不安定なため紫外線が照射されていない暗所では、元の表面に戻り親水性は失われる。暗所での超親水性欠如を克服するために、 $\text{TiO}_2$  に  $\text{SiO}_2$  などの蓄水物質の添加などの工夫が施されている<sup>10)</sup>。 $\text{SiO}_2$  表面は他の酸化物と比較しても水酸基が安定して吸着することが知られており、 $\text{SiO}_2$  も同様の親水性が確認されている。しかし、 $\text{SiO}_2$  は表面の汚れに対しても吸着性が高いため、親水性は徐々に低下して持続性に劣る。この  $\text{SiO}_2$  を  $\text{TiO}_2$  と複合化させることで暗所でも親水性が保持できる。

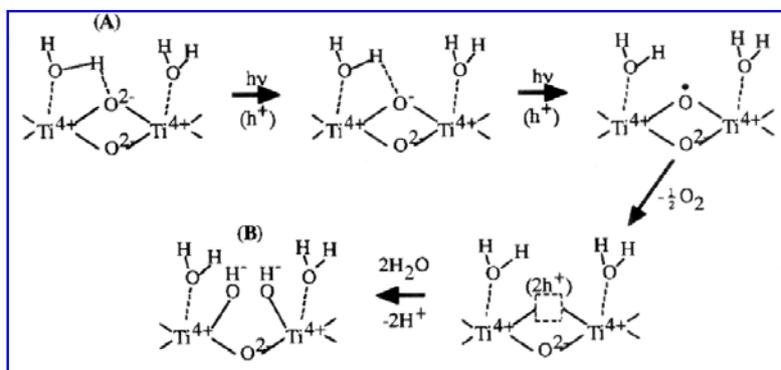


図6 光照射超親水性の発現機構モデル<sup>9)</sup>

## 3. 可視光応答性の改善

### 3.1 バンドエンジニアリング

$\text{TiO}_2$  の光触媒反応はバンドギャップエネルギー相当以上のエネルギーの光を照射する必要がある。 $\text{TiO}_2$  のバンドギャップエネルギーに相当する光の波長は、アナタース構造で 387.5 nm、ルチル構造で 412 nm と、共に紫外光と可視光の境界にある。このような波長よりも短い光は紫外線領域にあるが、自然光 (太陽光) 中には約 3% しか存在しないために反応効率は低い。自然光である可視光を活用するためには、バンドギャップエネルギーを低減させる必要があり、バンド構造改質を目指した物質設計をバンド (構造) エンジニアリングと称するこ

とがある。バンドギャップは価電子帯の上端準位と伝導帯の下端準位の差であるから、バンドギャップエネルギーの低減は価電子帯の上端準位をプラスの方に高めるか、伝導帯の下端準位をマイナスの方に低めるかのどちらかである。可視光応答性の研究が始まった当初は、バンド構造を改質するために半導体と同様の不純物ドーピングが注目された。その多くは遷移金属（カチオン）元素で伝導帯の下端準位を構成する Ti 3p 軌道を改質しようとするものであったが<sup>11)</sup>、伝導帯の下端準位 (-0.2V SHE) は酸素の一電子還元準位 (-0.046V SHE) と近接し、マイナスに低下させると酸素還元ができなくなる。また不純物準位は再結合サイトになるとも報告されている。同様に酸素空孔に由来する欠陥準位も、価電子帯上端から 2.0-2.5 eV 上に位置し可視光活性の改善が期待できるが<sup>12)</sup>、カチオンドーブと同様の理由から現在はあまり研究されていない。

### 3.2 アニオンドーピング

価電子帯の上端準位は TiO<sub>2</sub> 中の O の 2p 軌道準位に支配され、この軌道を Ti や O 以外の元素の準位と混成化することでバンドギャップエネルギー低減が期待できる。FLAPW (Full Linearized Augmented Plane Wave Method) を用いた量子化学計算から、TiO<sub>2</sub> に N や S をドーピングすることでこれらの元素と O が混成軌道を形成しバンドギャップエネルギー低減が予測された (図 7)<sup>13)</sup>。また実験

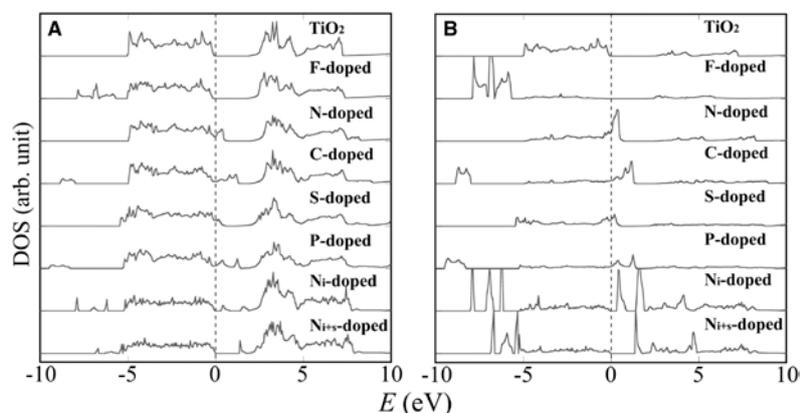


図7 アニオンドーブTiO<sub>2</sub>の電子密度 (A) とドーブアニオンサイトへの電子密度投影 (B)<sup>13)</sup>

的には不純物 NH<sub>4</sub>Cl を含有する titanium hydroxide (H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>) 粉末を焼成することで、NO<sub>x</sub> を含有する TiO<sub>2</sub> での可視光応答性の報告がある<sup>14)</sup>。その後、N ドープ TiO<sub>2</sub> は可視光応答型光触媒として複数の企業から実用化されている。上記の量子化学計算では、アナターズ型の TiO<sub>2</sub> 中の O サイトに C、N、F、P、S などのアニオンをドーブし DOS (Density of states) を求めている。バンドギャップ狭窄には N と同様に S も効果があるが、S の O サイト置換は N に比べ、高い生成エネルギーを必要とし難しいとされている。これまで、TiO<sub>2</sub> への S ドープは、

TiS<sub>2</sub> 粒子の酸化、チオ尿素 (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) を原料としたゾルゲル法、イオン注入法、陽極酸化法など幾つか報告され、N ドープとの比較優劣が待たれる。

### 3.3 Z スキーム

植物の光合成は、H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> から糖 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) を生成して O<sub>2</sub> を発生し、量子収率はほぼ 1 の高いエネルギー変換効率を実現する。光合成の反応系は光励起と電子移動からなる反応中心と、光を捕集するクロロフィル等タンパク質のアンテナ系から構成される。反応中心では光照射により生成した励起電子を色素分子に送り込み、次々と電子を伝達して反応が進行するが、電子伝達は電子授受の電子のエネルギーレベル (酸化還元電位) に依存する。この酸化還元電位をもとに電子伝達系の成分を並べたのが Z スキームで (図 8)、近年 Z スキームを応用した可視光活性型光触媒が提案されている。光化学系 I に Br<sup>-</sup>/TiO<sub>2</sub> を光化学系 II に Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> を、電子伝達系に Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> と Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> をそれぞれ用いて可視光照射下で水を分解し水素と酸素が発生することが報告されている<sup>15)</sup>。

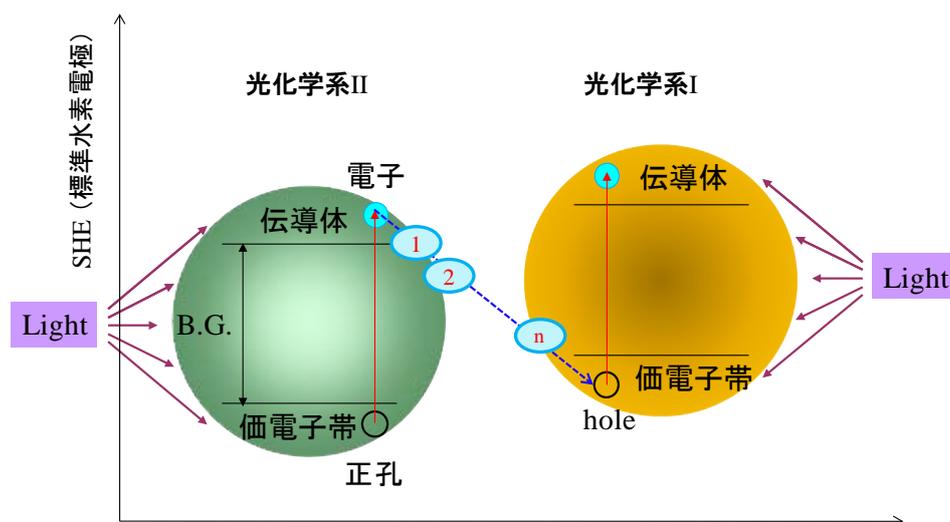


図8 二段階光反応 (Zスキーム)の模式図

### 3.4 Cu 担持 TiO<sub>2</sub>

アニオンドープは可視光活性を示すが、アニオンの p 軌道は孤立準位であると生成した正孔の移動度が小さく可視光活性は十分とは言えない。そこで、橋本等は価電子帯の上端電位の制御ではなく、また伝導帯下端電位を制御せずに担持金属の非占有準位への電子移行に着目した<sup>16)</sup>。上記のように伝導帯の下端 (-0.2V SHE) は酸素還元電位 (-0.046V SHE) に近いために、プラス方向へ下端準位をシフトするのは限界があった。しかしこの酸素還元電位は一電子還元で、よりプラスの位置に準位がある多電子還元が可能になれば、バンドギャップがあたかも低減したようになる。酸素の多電子還元は Cu(I)においておこることが

最近報告され、Cu(II)/Cu(I)の酸化還元電位 (0.16V SHE) を用いた Cu(II) 担持 TiO<sub>2</sub> が提案された。図 9 に通常の TiO<sub>2</sub>、N ドープ TiO<sub>2</sub>、そして Cu(II)/TiO<sub>2</sub> のバンドギャップ模式図を示す。この物質は励起電子が、担持した Cu(II)に移行した後に電子移動で Cu(I)となり、酸素を二電子あるいは四電子還元して H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> あるいは H<sub>2</sub>O を生成する。一方、生成した正孔は深い準位にあるために、アニオンドープの正孔よりも強い酸化力で有機物を酸化分解する。2-プロパノールの可視光照射下 (1mW/cm<sup>2</sup>, 450-580nm) での分解試験から、量子収率 8.8%が確認され、アニオンドープ TiO<sub>2</sub> の量子収率 (数%) を凌駕することが報告されている。

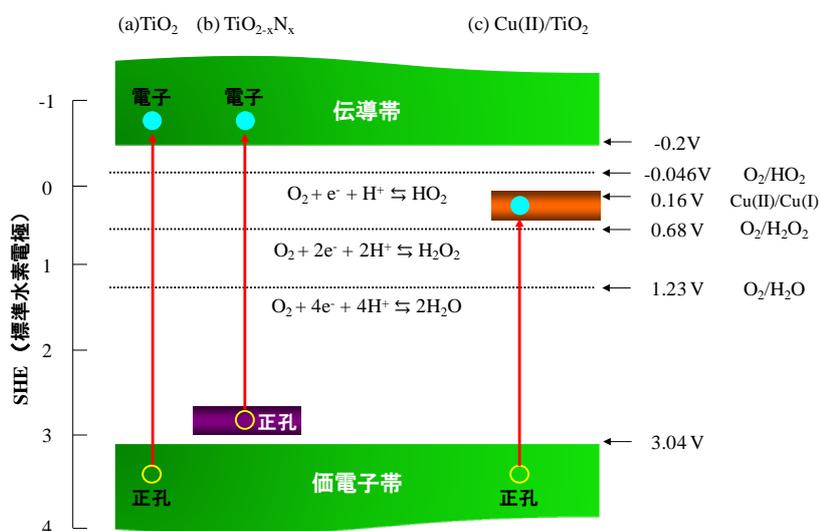


図9 バンドギャップ模式図：(a) TiO<sub>2</sub>, (b) TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>, (c) Cu(II)/TiO<sub>2</sub>

#### 4. 開発動向

##### 4.1 大気浄化

大気汚染物質である窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) の主体は一酸化窒素 (NO) であるが、大気中では酸化されて二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) となる。TiO<sub>2</sub> はこの NO<sub>2</sub> を硝酸イオン (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) へと酸化するが、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は水に流されて大気中の浮遊粉塵に含有するアルカリ物質と中和されるため環境には影響がない。そこで自動車の排気ガスに含まれる窒素酸化物を処理するために、空隙率が 20%以上の骨材を使用し表面形状が凹凸な道路の表面に TiO<sub>2</sub> セメントを付着した「フォトロード工法」<sup>17)</sup> が開発された。表面が凹凸であるために自動車タイヤによる摩耗が少なく、吸音効果による騒音の低減や、雨水の排水性向上などの利点も併せ持つ。TiO<sub>2</sub> で酸化された NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は固化剤成分の Ca と結合し中性の Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> として表面に固定化されるが、雨水により NO<sub>3</sub><sup>-</sup> と Ca<sup>2+</sup> として溶出する。東京都内の環状 7 号線のフォトロード加工体の洗浄水を採取した結果、NO<sub>x</sub> 処理量は平均 65 mg/m<sup>2</sup>/day で、時速 40km/h 走行の自動車 8100 台が排出する NO<sub>x</sub> 量に相当することが判ってい

る。他の脱硝設備と比較すると、窒素酸化物の除去費用は 1/3~1/20 と試算でき、これまで 20 件以上、合計面積 28000m<sup>2</sup> が施工されている。また、上述の処理にセピオライトなどの保水性物質を添加し、NO<sub>x</sub> 浄化性能を維持したまま道路の表面温度を抑制しヒートアイランド対策にもなることが報告されている<sup>17)</sup>。

#### 4.2 脱臭・空気清浄

脱臭は微量物質の分解で効果が現れることから、光誘起反応に必要なフォトン数(光量)が少なくすみ、実用化が比較的進んでいる環境浄化分野である。人間が悪臭を感じる値(閾値)は物質によって異なるが、例えばたばこ臭の成分であるアセトアルデヒドの閾値は 1.5µm/l と低濃度であるために、太陽光の 1/1000 程度の紫外線強度である蛍光灯でも消臭が可能である。生活空間での臭いは、汗臭、加齢臭、排泄臭、タバコ臭、生ゴミ臭に大別され、基本物質はアンモニア、酢酸、アセトアルデヒドなど 10 種類程度である。発生源は人体からとそうでない場合に分けられ、前者は着用する衣類で、後者は空気清浄機などでそれぞれ脱臭する。衣類の場合には繊維に光触媒を担持するのが効果的であるが、繊維自体が分解しないように工夫する必要がある。そこで、TiO<sub>2</sub> の一部を突起型アパタイトで被覆して繊維との直接接触を回避する報告がある<sup>18)</sup>。この時アパタイトは臭気成分の吸着を促す効果もある。一方、空気清浄機でも衣類と同様に、アパタイトなどの吸着剤とのハイブリッド化で脱臭を行っている。しかし光触媒反応は表面反応ゆえに、大量の臭気物質が存在する場合は効率が悪い。そこでプラズマで生成した酸素ラジカルなどの活性種による酸化分解と、その際に発生する紫外線による光触媒の効果により反応を加速させる<sup>19)</sup>。空気清浄機は脱臭だけでなく、粒子状汚染物質の分解による清浄化も可能である。粒子状汚染物質は生物粒子と非生物粒子があり、前者は花粉、アレルゲン、カビ等の微生物で、後者は粉塵や繊維である。これらの粒子はプラズマでプラスに帯電し光触媒を組み込んだフィルタに捕集された後に分解される。

#### 4.3 水浄化

TiO<sub>2</sub> の多くは粉末で使用するが粉末を出発点として基材にコーティングし実用に供するが、流水中では粉末が固定化されず機能が発揮できなかつたり剥離が生じるという問題がある。特に粉末は連続処理では回収するのが難しいためバッチ処理でしか使用できず、担持そのものから設計し直す必要がある。水中では飽和溶存酸素量が 1atm 20°Cにおいて 8.84 mg/l と少なく、ヒドロキシラジカルの生成に限界があり大量の水処理は厳しい。また処理水の透明度が低いと TiO<sub>2</sub> に照射する紫外線強度が減衰するため、水浄化の効率は低下する。このよ

うな課題を抱えるものの、水浄化へのニーズは高く、薬剤を使用せずに僅かなエネルギー消費で処理が可能な  $\text{TiO}_2$  への期待は大きい。

現在市販されている光触媒を組み込んだ水処理製品としては、花を長持ちさせる花瓶、水ごけの繁茂抑制水槽、24 時間風呂など多数ある。その中でも有機溶剤を揮発後に光触媒で無害化する装置は、PRTR 法規制が年々厳しくなっていることから用途拡大が予想される。特にドライクリーニングや半導体製造で使用されるテトラクロロエチレンやトリハロメタンなど、発がん性のある有機塩素化合物を含む廃液浄化は  $\text{TiO}_2$  の機能をアピールしている。

大量の水や難分解性の物質を含有する排水を処理するには、光触媒だけでは効率が悪いことから、オゾンや紫外線との併用が検討されている。人類史上最強の毒物と評されるダイオキシンは特別措置法の施行により新たな廃棄は消滅したが、過去に最終廃棄物処分場に持ち込まれた焼却灰は、ダイオキシンそのものの遅い分解速度から処分場に蓄積されていると考えられている。最終廃棄物処分場から排出される排出水中のダイオキシンを基準濃度 (10 pg-TEQ/l) 以下に下げするためには、ヒドロキシラジカルによるダイオキシンの促進酸化処理法が有効とされている。オゾンと紫外線<sup>20)</sup>を用いた酸化分解が研究されているが、更に効率を上げるために紫外線照射部に  $\text{TiO}_2$  を配置し光触媒による酸化分解を行う装置が設計されている。

#### 4.4 抗菌・殺菌

$\text{TiO}_2$  の持つ強い酸化力は、大腸菌や緑膿菌などの菌内の捕酵素コエンザイム A や呼吸系に作用する酵素を破壊し菌の繁殖を抑制する。通常の抗菌剤は薬効成分の溶出により抗菌・殺菌をするのに対し、 $\text{TiO}_2$  は光照射により生成する活性酸素による反応であるため薬効成分の溶出はない。さらに  $\text{TiO}_2$  は死滅した菌を極限まで分解し、大腸菌が死滅して生成するエンドトキシン毒素 (血中に入ると発熱を引起す) も分解し被毒の心配はない。大腸菌の抗菌活性試験によると、大腸菌の細胞壁成分が活性種をトラップして細胞壁を酸化分解し、その後に細胞内のカリウムイオンが溶出して死滅することが報告されている<sup>21)</sup>。また最近、菌だけではなくインフルエンザのようなウイルスも  $\text{TiO}_2$  により死滅させる報告もある。ウイルスのサイズは菌の 1/10 程度であるため、細菌よりも短時間でしかも微弱光照射で不活化が期待されている。菌は細胞膜の分解を通して細胞内が破壊され死滅するが、ウイルスは膜質二重層のエンベロープ破壊による不活化で、内部の RNA は影響が無く両者の死滅機構は異なると考えられる<sup>22)</sup>。

用途先としては殺菌を目的とした医療利用と、抗菌を目的とした医療器具や医療施設に分けられる。後者の場合、医療施設の手術室や待合室・廊下などの壁面や天井・床などへのコーティングによる院内感染の防止の実施例が多い。

また医療器具としてカテーテルの繰り返しや長期使用を目的とした Ag/TiO<sub>2</sub> 担持カテーテルの研究が行われている。体内に挿入した場合、紫外線照射が困難なために、光析出法で TiO<sub>2</sub> 表面に担持した Ag 粒子の殺菌作用を利用する<sup>23)</sup>。

#### 4.5 セルフクリーニング

TiO<sub>2</sub> のセルフクリーニングは、光触媒による有機物分解と超親水性による表面水膜形成の両機能を活用し、外装建材の表面を清浄にすることから防汚機能とも称せられる。実用上の問題は、基材が有機物であると光触媒効果により基材そのものを分解するために、光触媒層と基材の間に下地保護層が必要な点である。また通常の塗装膜の膜厚は 20~30 $\mu\text{m}$  であるのに対し、TiO<sub>2</sub> 膜厚は光干渉による色彩を抑制するために 1  $\mu\text{m}$  以下に抑えなければならず、コーティングむらの無い均一塗布技術が必要である。保護層は、基材がガラスの場合はガラス成分の Na 溶出を防ぐために SiO<sub>2</sub> 層が、基材が塗膜の場合には有機無機ハイブリッドが使用される。後者の場合、保護層を使用しない外壁塗料が開発され 2009 年に下地を傷めない高耐久光触媒塗料として実用化された<sup>24)</sup>。一般的な低汚染型塗料では水の接触角が 50 度前後のために防汚性に劣り寿命は数年程度で、保護層を備えた光触媒でも寿命は 15 年程度であるが、この塗膜は耐久性を 30 年としメンテナンス負担を著しく軽減している。塗料は SiO<sub>2</sub> と酸化チタンヒドロゾルを重合して製造するようだが詳細は不明である。

#### 4.6 省エネ冷房技術

TiO<sub>2</sub> を外壁や屋根、そして窓ガラスにコーティングし、その表面を散水することで、水は TiO<sub>2</sub> 表面を被覆する。この水膜が日光により蒸発すると気化熱が発生し周囲から熱を奪うために、外壁や建造物内の温度が低下し、夏場の冷房空調負荷の低減によるヒートアイランド対策として期待されている。ヒートアイランドとは、建造物で昼間蓄えられた熱が気温の低下した夜間に放射されるためにおこる現象で、建造物が密集して土がコンクリートで覆われる都市部ほど顕著である。20 世紀の 100 年間で地球全体の平均気温は 0.6°C 上昇したが、日本の 6 大都市の平均気温は 2~3°C 上昇し、相対的に世界の大都市に比べ現象が顕著である。図 10 は 2007 年に横浜市水道局ウオータープラザで行われた実証実験結果で、光触媒コーティングガラスからなる約 130m<sup>2</sup> にガラス上部にとりつけた散水パイプから水を注ぎ、建物内の温度を測定した<sup>25)</sup>。その結果、1 分間に 1m あたり 200cc の散水で表面が 100 $\mu\text{m}$  厚の水膜が形成され、建物の室内温度が平均 2.2°C、最大で 3.3°C の冷房効果を確認し、冷房空調負荷が約 20% 低減可能であることが実証された。またガラス表面温度は約 10 度低下したことから、ガラス輻射熱低減により大気温度上昇を抑える効果も期待できる。この省エネ冷

房システムを街区に適用した場合のシミュレーションでは、平均温度が最大約6°C低下することが明らかとなり、省エネルギーとヒートアイランド対策の両方に効果があると考えられる。

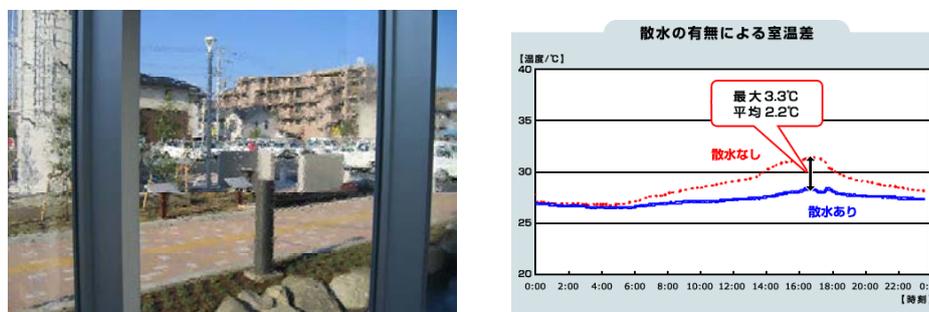


図10 ガラスカーテンウォール散水状況(左)と散水による室内温度(右図)<sup>25)</sup>

## 5. 最後に

可視光応答性の改善は  $\text{TiO}_2$  の主要課題の一つである。最近実用化された  $\text{WO}_3$  はバンドギャップエネルギーが 2.7eV で、価電子帯の上端電位が 3.1V SHE と高いため可視光活性が期待できる。しかし伝導帯の下端電位が 0.4V SHE で、-0.046V SHE の酸素の還元反応が進まず反応が途中で停止するため、Pt や Cu 等の助触媒を担持する必要がある。また耐アルカリに劣り、資源確保や価格面でも課題がある。今後は使用環境に応じて  $\text{TiO}_2$  と  $\text{WO}_3$  の使い分けが必要になるだろう。

$\text{TiO}_2$  の性能向上の方策の一つに量子サイズ効果の利用がある。半導体は粒子径を小さくするとバンド構造がクラスターのバンド構造に近くなり、ブルーシフトにより可視光での効率が劣化するが、励起種と反応種との反応効率の向上が期待できる。一方、最近ナノマテリアルの負の側面も報告されている<sup>26)</sup>。ナノ物質は呼気から体内に入ると血流にのり全身を巡り、妊娠した母の場合、仔に移って未発達の脳や精巣血管周辺の細胞に悪影響を及ぼすという。 $\text{TiO}_2$  も脳末梢血管周辺の異常や、神経伝達物質への代謝異常が動物実験により明らかとなった<sup>27)</sup>。 $\text{TiO}_2$  そのものの安全性は既知で食料品や化粧品に多用されるが、ナノサイズで使用する際には予防措置を考える必要がある。

紙数の制限から本稿は  $\text{TiO}_2$  の研究のごく一部しか紹介できないが、概要を知る一助になることを期待する。

## 【引用文献】

1. 能村卓、FC Report **27** (2009) 102–104.
2. 間瀬智志、建設設備と配管工事 **47** (2009) 323–324.
3. A. Fujishima, K. Honda and S. Kikuchi, Kogyo Kagaku Zasshi **72** (1969) 108–113.
4. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, Chem. Rev. **95** (1995)

- 69–96.
5. 佐藤しんり、「光触媒とはなにか」講談社 (2004)
  6. 野坂芳雄、野坂篤子、光機能材料研究会 **23** (2007) 196–199.
  7. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe. *Nature* **388** (1997) 431–432.
  8. [http://www.chiiki-info.go.jp/measures/detail/596/list\\_renewal](http://www.chiiki-info.go.jp/measures/detail/596/list_renewal)
  9. N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **107**, (2003) 1028–1035.
  10. M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Mater. Sci.* **34** (1999) 2569–2574.
  11. E. Borgarello, J. Kiwi, M. Grätzel, E. Pelizzetti and M. Visca, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 2996–3002.
  12. I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara and E. Takeuchi, *J Mol Catalysis A-Chemical* **161** (2000) 205–212.
  13. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Science* **293** (2001) 269–271.
  14. S. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **123** (1986) 126–126.
  15. K. Fujihara, T. Ohno, M. Matsumura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94** (1998) 3705–3709.
  16. 入江寛、橋本和仁、*光化学* **40** (2009) 62–68.
  17. 野々山登、*建設の施工企画* **713** (2009) 41–45.
  18. 岡本誉士夫、香川謙吉、*電気評論* **94** (2009) 41–46.
  19. K. Onoda, S. Yoshikawa, *Applied Catalysis B: Environmental*, **80** (2008) 277–285.
  20. 須藤雅弘、山口宏、大垣陽二、*廃棄物学会論文誌* **14** (1993) 861–864.
  21. Z.-X Lu, L. Zhou, Z.-L. Zhang, W.-L. Shi, Z.-X. Xie, H.-Y. Xie, D.-W. Pang, and P. Shen, *Langmuir* **19** (2003) 8765–8768.
  22. 砂田香矢乃、橋本和仁、*月刊地球環境* **40** (2009) 48–49.
  23. Y. Yao, Y. Ohko, Y. Sekiguchi, A. Fujishima, Y. Kubota *J. Biomed. Mater. Res B: Appl. Biomater.* **85B** (2007) 453–460.
  24. 山松節男、*工業塗装* **216** (2008) 25–28.
  25. 小峰一義、*化学工学* **73** (2009) 658–660.
  26. 武田健、菅又昌雄、*ファルマシア* **45** (2009) 245–250.
  27. K. Takeda, K. Suzuki, A. Ishihara, M. Kubo-Irie, R. Fujimoto, M. Tabata, S. Oshio, Y. Nihei, T. Ihara and M. Sugamata, *J. Health Sci.*, **55** (2009) 95–102.