

サイエンス・プラザ

## 酸化チタン光触媒の広がり

(財) 神奈川科学技術アカデミー

理事長 藤嶋 昭

### 1. 周期律表での話題に

「一家に一枚周期律表」のキャンペーンのもと、各元素の利用方法や関連する短い記事でまとめられた周期律表が話題になっている<sup>1)</sup>。図1にこの周期律表を示す。この表のTiには、図2に示すような自動車のサイドミラーの写真があり、雨の日でも安全運転ができる曇らない鏡として酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)光触媒が利用されていることが解説されている。

このように酸化チタン光触媒がこの周期表でも話題を作っている。

### 2. 光触媒の最近の動き

光触媒のキーワードは、図3に示すように「酸化チタン」と「光」の2つである。タイル、ガラスを始め各種基材の上に酸化チタンをコーティングし、その酸化チタンに光が当たると有機物の汚れなどが分解して除去されるのが典型的な反応で

ある。ここで使われる酸化チタンは、もともと白い塗料の主成分として、また繊維などへの添加材などとしていろいろなところに使われている一般的な材料である。日本人は1年間に1人当たり2キロ、国民全体で30万トンを使っている。このありふれた一般材料の酸化チタンに少し工夫をして光を当てると、光触媒という働きをするようになる。今、光触媒は毎日のように新聞などで取り上げており、応用されている分野は図4に示すように「空気をきれいにする(空気浄化)」、「水をきれいにする(水浄化)」、「汚れない、曇らないようにする(防汚・防曇)」、「殺菌をする(殺菌)」の4つに分けることができる。この光触媒の技術は日本が中心ではあるが、現在では韓国、台湾、中国本土をはじめアジアの各地区、アメリカやヨーロッパなどでも注目されるようになってきている。具体的な製品を示すと、例えば家の中では、蛍光灯の管の表面が酸化チタンコーティングされたものがあるし、カーテンや壁紙として応

### ◆ も く じ ◆

サイエンス・プラザ

酸化チタン光触媒の広がり…………… 1  
トピックス

明るみに出たタイタンの秘密…………… 8  
待望の新衛星 MTSAT-1R…………… 12

授業実践

教育目的遺伝子組換え実験

— 光る大腸菌の形質変換 — …………… 13

高校生へ私が選んだ1冊の本

アインシュタイン 16歳の夢 …………… 16



図1 最近話題の元素周期表

用が始まっている。ブラインドの羽根に酸化チタンを透明にコーティングすると、たばこのにおいが取れ、羽根が汚れないという製品が市販されている。家の外では、たとえばタイルやアルミ建材等、あるいは窓ガラスに酸化チタンがコーティングされており、また光触媒塗料が上市されている。また電気製品では、シックハウス原因のホルムアルデヒドを分解したり、たばこの臭いを除去するための室内空気清浄機以外にも冷蔵庫の中の空気を殺菌することができるように、小さな光触媒に入っている製品が出ている。あるいは自動車関係では、光触媒を使った見やすいサイドミラーが使用されるまでになっている。さらには、道路関係、農業関係、水処理・土壌関係、医療関係でも使われ始めている。さらに詳細については色々な文献を見ていただければよいが、参考文献のところに

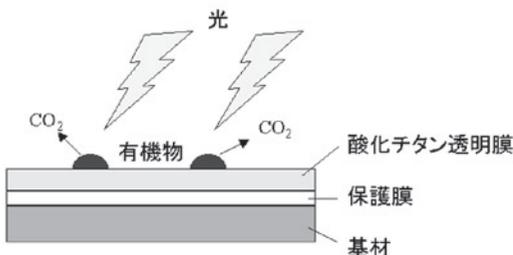


図3 光触媒は酸化チタンと光がキーワード



図2 チタンのところは光触媒が中心

光触媒に関する書籍をまとめておく<sup>2~11)</sup>。

### 3. 水の分解と光合成との類似

光触媒反応の歴史は酸化チタンに光を当てると水が分解されて水素と酸素が発生する発見の端を発する<sup>12)</sup>。これはホンダ・フジシマ効果と呼ばれているが、酸化チタンの単結晶と白金板を電極として電解セルに組み込み、紫外線を当てると、光電流が流れるだけでなく白金電極から水素が、酸化チタン電極からは酸素が発生する現象が見いだされた(図5)。当時、光のエネルギーを利用して水素燃料を作る手段として注目されたが、酸化チタンの吸収できる光の波長が紫外線領域だけであるため、太陽光による水素の大量生産には繋

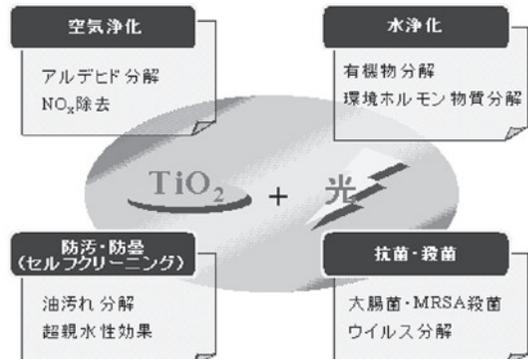


図4 光触媒の得意分野

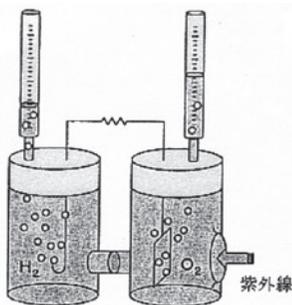


図5 ホンダ・フジシマ効果

がらなかった。しかし現在でも、なるべく多くの光が利用でき、かつ効率の高い水分解光触媒の研究として続けられている。

このホンダ・フジシマ効果は、光を利用して水から電子を奪い、高いエネルギーの物質に変換するという点で、植物の光合成によく似ている。植物の光合成反応では、水から電子を奪う酸素発生系、Zスキームによる非循環型電子伝達、二酸化炭素を固定化するカルビンサイクルの3段階の化学反応から主に成り立っているが、酸化チタン表面での水の分解反応においては、水を酸化して酸素を発生する過程、抵抗のところでエネルギーが発生するところ、そして、水素イオンを還元して水素ガスを生成するという過程が光合成のそれぞれのステップに対応している。いずれにしろホンダ・フジシマ効果はシンプルな反応で、光エネルギーを化学エネルギーへ変換している(図6)。

#### 4. 殺菌が応用のスタート

我々は、酸化チタン光触媒が実際に応用できるかどうかを調べるために、図1の基板としてタイルを用い、TOTOの方々と共同で、実際に各種

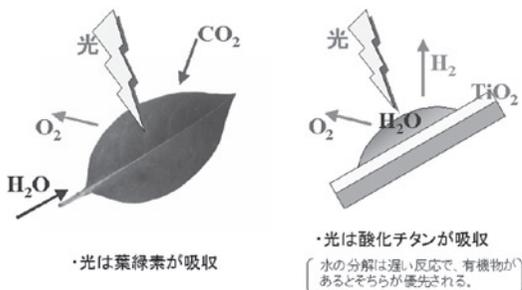


図6 植物の光合成反応と酸化チタンの光反応の類似性

の菌の殺菌ができるかどうかを実験した。酸化チタンをタイルに透明にコーティングし、その上に大腸菌、MRSA、緑膿(りよくのう)菌を置いた。通常の状態であれば菌はどんどん増殖していくが、光を当てると菌は自然に死んでしまった。これが光触媒作用の有効性を確かめた最初の殺菌効果であった。<sup>2,3)</sup>

それを具体的に応用してみるため、全国数カ所の病院の手術室で実験をしてもらった。酸化チタンを透明にコーティングしたタイルを床と壁に使うことで、太陽光あるいは蛍光灯の光エネルギーにより、この手術室の中の空中浮遊菌も殺菌できるかどうかを調べたのである。その結果、「素晴らしい効果がある」「空中浮遊菌がなくなった」という報告を受け、これは実際に使えるという自信を深めることができた。

台湾、香港、中国本土を中心にして話題になったSARS問題でも、SARSに効く方法としては光触媒がメインではないと言われていた。酸化チタンを透明にコーティングした上に大腸菌を培養し、光を当てると、普通の抗菌剤では大腸菌が死んでも死骸が残るが、酸化チタンには強い酸化力があるため、たとえば大腸菌から出てくるペロ毒素やO-157も分解される。したがって、ウイルスに対しても効果があり、インフルエンザウイルスも殺すことができると謳った空気清浄機も出てきている。

では、なぜ酸化チタンにはそのような効果があるのか。酸化チタンにはブルッカイト、アナターゼ、ルチルの3つの結晶系がある。いちばん安定している結晶系はルチルであるが、光触媒としてはアナターゼが使われることが多い。太陽光や蛍光灯からの光で、ルチル(バンドギャップ: 3.0eV = 413nm)に3.0電子ボルト、アナターゼ(バンドギャップ: 3.2eV = 388nm)に3.2電子ボルトに相当する波長の光が当たると、図7に示すように結晶中の電子が励起され、価電子帯をとおして酸化反応が起こり、伝導帯の電子を使って還元反応が起こる。この酸化反応が最も重要な反応であり、紫の光を当てると、

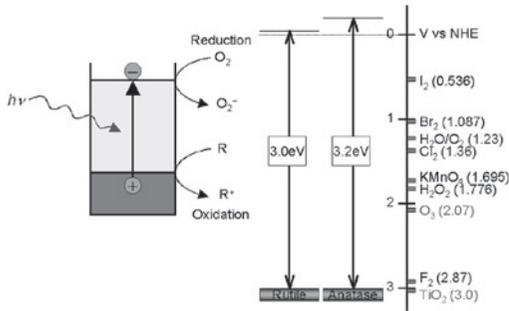


図7 光励起された酸化チタンが示す強い酸化力

酸化チタン表面にプラス3ボルトの酸化力が出ることに相当する。酸化チタン以外の半導体の場合、この酸化力で半導体自体が分解されてしまうが、酸化チタンはそれ自体が化学的に非常に安定であるため、表面に来た有機物などを酸化する。水を分解するのに必要な電位は1.23ボルト、塩素生成は1.36ボルト、そしてオゾン生成では2.07ボルトだが、紫の光を当てるだけで3ボルトというもっと強い酸化力が出て、有機物のベンゼン環もばらばらにすることができるというのが、光触媒の強い酸化力である。

## 5. 超親水性の発見と応用

酸化チタンに光が当たるとこの素晴らしい酸化力があるということが、光触媒作用のすべてだと我々はずっと思っていた。シャワーを浴びたあとの鏡が曇るのは、水滴とガラス表面との間に70度、80度という接触角を示すことによって小さな半球の水滴ができ、光がこの水滴で散乱するためだが、今から10年ほど前、鏡の表面に酸化チタンをコーティングし、光を当て、目に見えない油污れを全部取ってしまえば曇らなくなるのではないかと考え、実験してみた。接触角がゼロ度近くなり、まず曇らなくなる事実を得た。

この原因を調べるため酸化チタン単結晶ルチルを鏡面研磨してつるつるの表面にしたのち光を均一に当てて、Friction Force Microscopy（摩擦顕微鏡）を用いて表面の状態を調べた。先端部分を親水性にした探針を用い、光が照射されたあとの酸化チタン表面をなぞる実験をした。この実

験をして驚いたことは、数10ナノメートルのオーダーであるが、一部が親水性になり、一部は疎水性のままというまだら構造ができていることであつた。このまだら構造が鏡が曇らない原因であることがわかつた。たとえば、まだら表面に水滴がつくと、水滴は当然、親水性のところを通り、二次元の毛細管現象で広がっていく。そして、水滴は全面を覆ってしまい、曇らなくなる。また、この表面に油がつくと、今度は疎水性のところを通して広がっていく可能性がある、つまり、油も表面に広がってしまう可能性があるということである。

そこで、実際に水滴を酸化チタンの表面に落とすと、予想どおり広がり、同じ表面に油を乗せると、油も広がって表面を覆ってしまった。我々はこの現象を見て驚いた。要するに、光を当てることにより、両親媒性になるのである。酸化チタンは非常に面白い性質を持っており、水にも油にもなじみやすい全く新しい表面を作っていることが分かつたので、8年前、我々は「ネイチャー」に論文を発表した<sup>13)</sup>。

では、この効果は何か。つまり、強い酸化力とは違う作用として、酸化チタンの表面に強い光を当てると、両親媒性という新しい表面ができるのである。この反応機構は今でも橋本和仁氏を中心に研究されているが、この状態は不安定で、暗いところでは徐々に元の表面状態に戻ってしまう。光が当たった酸化チタンにはこのようなもう1つのおもしろい性質があることが分かつた。もちろん両親媒性のうちの親水性が広い応用分野をもっているので、この親水性だけを強調できる表面組成についての研究が進められ、ほぼ達成されている。

今、この超親水性現象は上述のように自動車のサイドミラーとして使われている。水を保持しやすいシリカと一緒に使ってコーティングすると、親水性を強調することができる。通常は雨のときに見にくくなるサイドミラーも、水滴が表面を覆ってしまい、曇らなくなるわけである。しかも、超親水性効果は酸化チタンだけでは徐々に元に戻

るが、シリカと混合した膜であると戻り方が非常に遅く、たとえば10度以下の接触角を長時間保つことができる。そうすると、自動車を暗い車庫の中に数日間入れておいても、サイドミラーは常に曇らない状態に保つことができるのである。

## 6. 光触媒によるセルフクリーニング

酸化チタンをいろいろなものの上にコーティングし、太陽光を当てると、微量の油汚れは分解され、最終的には炭酸ガスになる。あるいは、水をかければ、油汚れは表面が超親水性になっているため浮き上がって取れてしまい、表面を常にきれいにすることができる。図8にこのセルフクリーニングの様子を示す。これは今、酸化チタン光触媒のセルフクリーニング効果の外装建材への応用として、図9に示すようにみなとみらいMM21ビルのタイルなど、いろいろなところに応用され始めている。

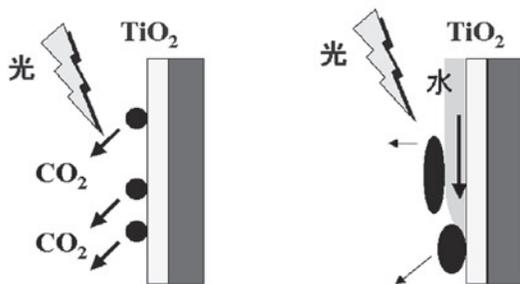
また、テント材料にも応用されている。テントは汚れやすく、代表的なところでは東京ドームのテント材料も、近くへ行ってみるとかなり油で汚れていることが分かる。この汚れやすいテント材料も光触媒コーティングで汚れなくなってきた。

今おこなわれている愛知万博でも光触媒テント材料として中日新聞やJR東海のパビリオンで使われている。

光触媒テントを実際に使ってみると、汚れないだけでなく、ほかの効果もあることが分かった。たとえば、酸化チタンをコーティングしたテントでは外が汚れなくなり、真っ白だということになると、例えば体育館や工場でも室内が明るくなり、しかも夏では涼しい。そのような予想しない効果もみられる。

現在のところ、タイルでもテントでも工場で酸化チタンをコーティングしているが、汚れている住宅を光触媒塗装できれば、もっと応用範囲が広がる。最近ではいくつかの企業から光触媒ペンキも上市されつつある。

ガラスへの応用は重要である。2005年2月にオープンした中部国際空港の2万m<sup>2</sup>におよぶガラスは光触媒コーティングされたものが採用されているが、高層ビルのガラスへの適用がヨーロッパを中心に話題になっている。我々も酸化チタンナノシート(TNS)をガラス上にコーティングする試みを行っている。このナノシートは通常に球状の酸化チタン一次材料に対し、酸化チタンが



- (1) 徐々にくる油汚れは強い酸化力で分解させる。  
(2) かなりの油汚れも水をかけると超親水性効果で除去できる。

図8 光触媒によるセルフクリーニング



図9 みなとみらいMM21ビルのタイルは全て光触媒付とのこと

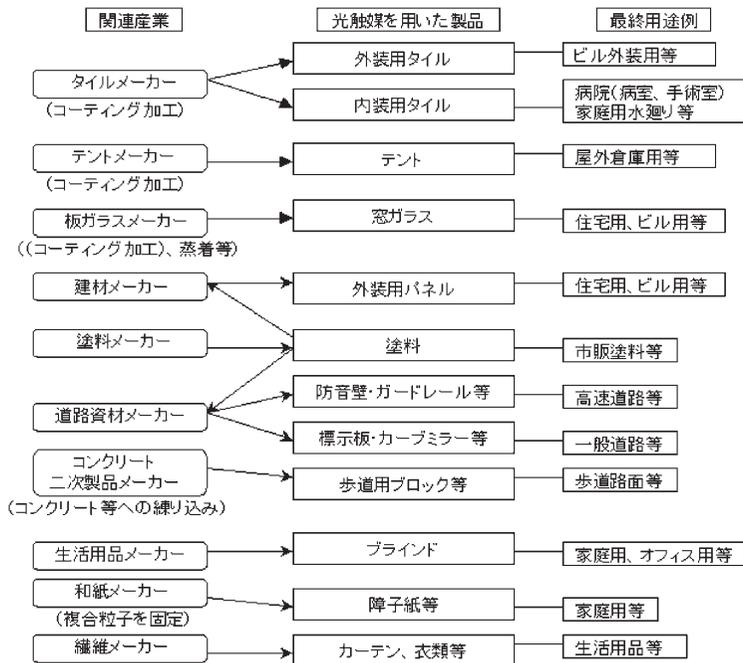


図 10 光触媒の建材用途

うすい紙状の形状をしているので、表面がなめらかで、それ自身でも汚れにくいのが特長である。

最近、特許庁の安藤によってまとめられた光触媒の動向がある<sup>14)</sup>。これを参考にすると、光触媒の最新状況を知ることができるとともに、日本における光触媒の特長が明らかにされている。図 10 には安藤がまとめた建材としての光触媒の状況を示しておく。

## 7. 最近のトピックスから

酸化チタンは 400 ナノメートル程度までの吸収波長域のため太陽光の 3 パーセントしか吸収できないことが太陽エネルギー利用や室内光源の利用の点ではネックになっているが、いい面もある。酸化チタンがその波長までの光しか感じないということは透明であるということを示す。この透明であることは、その応用として有利なこともある。しかし、室内光源としてよく用いられるタンゲステン灯からの光など、広い波長領域を利用しようと考えると、この長波長側の光に反応できる酸化チタンを作る必要がある。そこで酸化チタン光触媒の可視光化が、重要課題の一つとして研究され

ている。酸化チタンの酸素を一部窒素で置き換えると、可視光にも感じるようになるという研究成果が「Science」にトヨタ中研の多賀たちにより発表された<sup>15)</sup>。この論文を発端にして、多くの研究が行われるようになり、酸化チタンの可視光化が重要課題の 1 つになっている。窒素以外にも硫黄や炭素などをドーピングする研究も行われている。

以上のように、いろいろの作用を示す酸化チタンが話題になると、各方面から光触媒製品が上市されるようになってきた。これら各種製品のうちでも本当に光触媒性があるのかどうか疑問視されるものもある。光触媒の標準化、規格化の必要性が高まり、経産省が音頭を取り、JIS 化そして国際規格の ISO に向けて作業が始まっている。日本ファインセラミックス協会を事務局にして作業が進められ、3 年プロジェクトが進行中である。

## 8. 光触媒ミュージアムをオープンして

2004 年 7 月、筆者が所属する(財)神奈川科学技術アカデミーでは光触媒ミュージアムをオープンすることができた。筆者が 30 年以上前に行っ



図 11 水の光分解の実験セット

酸化チタン電極を用いる水の光分解の実験装置を始め、各種酸化チタン粉末材料、酸化チタンをコーティングした空気清浄機用フィルター、テント材料や繊維製品あるいはコンクリート製品、紙製品を含め、各企業から提供された製品を展示している。展示室のガラスも光触媒コーティングされたものと通常のものと比較できるように工夫してある。平日のオープンであるが、夏休み中には小学生、中学生が夏休みの課題研究として見学してくれたし、外国からの見学者も多い。2005年8月上旬には1万人目の来館者を得て、特別な式典も行うことができた。このミュージアムをベースに、JISが決まったあとはJIS化の評価機関として機能していくことも計画している。

図 11～13には光触媒ミュージアムの様子を示す。光触媒のますますの拡がりを期待したい。



図 13 夏休み光触媒実験教室

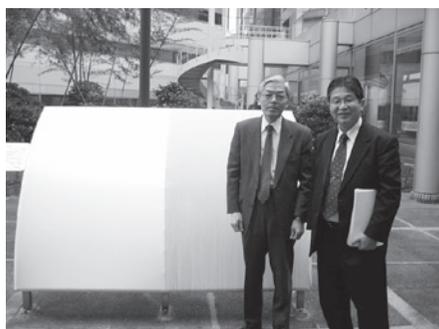


図 12 光触媒テントの前で、2004年12月には文部科学省の有本局長も視察にこられた

## 参考文献

- 1) 「元素周期表」企画・制作：(株)化学同人，発売元：(財)科学技術広報財団（2005）
- 2) 「光クリーン革命」藤嶋 昭・橋本和仁・渡部俊也，シーエムシー（1997）
- 3) 「光触媒のしくみ」藤嶋 昭・橋本和仁・渡部俊也，日本実業出版社（2000）
- 4) 「図解 光触媒のすべて」橋本和仁・藤嶋 昭 監修，工業調査会（2003）
- 5) 「光触媒の世界」竹内浩士・村澤貞夫・指宿暁嗣，工業調査会（1998）
- 6) 「トコトンやさしい光触媒の本」埴田博史，日刊工業新聞（2002）
- 7) 「光触媒のしくみがわかる本」大谷文章，技術評論社（2003）
- 8) 「入門 光触媒」野坂芳雄・野坂篤子，東京図書（2004）
- 9) 「室内対応型光触媒への挑戦」橋本和仁・入江寛・砂田香矢乃，工業調査会（2004）
- 10) 「光触媒とはなにか」佐藤しんり，講談社（2004）
- 11) 「光機能化学—光触媒を中心に」藤嶋 昭・瀬川浩司，昭晃堂（2005）
- 12) A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, 37 (1972)
- 13) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, Nature, 388, 431 (1997)
- 14) 「テクノトレンド 光触媒」安藤倫世，特技懇 No. 234 P97（2004年9月3日号）
- 15) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, Science, 293, 269 (2001)