

光触媒：

「半導体光触媒・シングルサイト光触媒の設計と応用」



特 集

大阪大学 大学院工学研究科

教授 山下 弘 巳

本日は光触媒の一般的な話をさせていただきます。話の進め方として、まず光触媒とは何かということから始め、活躍する酸化チタン光触媒、光触媒の活性を支配するファクター、あるいは話題の可視光応答型の開発、薄膜にして様々な材料に使用するという応用例、ゼオライトやメソポーラスシリカなどの多孔体と光触媒を組み合わせた系について、時間の許す範囲で話したいと思います。

●光触媒とは

酸化チタンは白い粉で、化粧品などの材料として使われています。酸化チタンをガラスなどに薄膜状に塗ると、無色透明になります。応用に関しては大きく2つの特性を利用しています。1つは有機物を常温で完全酸化し浄化します。もう1つは、薄膜の酸化チタンを使った場合、光をあてると水滴が広がる超親水化が起こって曇りません。この2つの特性を使っているのが、光触媒の応用例です。通常の触媒反応は、触媒表面で分子が活性化されて反応し生成物になりますが、その時の駆動力は熱です。それに対して光を反応の駆動力にしている反応例としては、光化学反応、光増感反応などがありますが、光触媒反応は触媒自身を光で活性化し、そこで反応分子を活性化することで反応が進行します。

光触媒の多くは半導体を利用しています。金属や絶縁帯と異なり、半導体はバンドギャップが小さいため、通常は熱をかけると電子が自由に動き回ることができます。光触媒はこの電子を光で励起させ、励起した電子や残されたプラスチャージ（正孔）を自由に利用しようというものです。この図は酸化チタン半導体の粒子を拡大し、光触媒の反応機構を示しています。この図に光触媒反応機構の全てが要約されています。酸化チタン粒子に紫外線光があたると、半導体の特性から電子が価電子帯から伝導帯に励起されます。そしてプラスチャージ（正孔）も発生します。酸化チタンの特徴は、この励起電子と正孔を粒子内のいろんな所に拡散することで、マイナ

スとプラスのチャージを分離することができます。これを電荷分離といいます。そして電子と正孔が表面に拡散し、それぞれ還元反応、酸化反応を起こし、酸素や水が存在すると、活性ラジカルを生成し、それが酸化剤となって有機物を酸化分解します。光励起による電子の活性化、電荷分離、表面拡散、これらの段階がスムーズに行われないと光触媒反応は成り立ちません。いかに効率よく光励起し、電荷分離し、再結合を抑えて反応を促進するかがキーファクターになります。よく光触媒反応は人工光合成反応といわれますが、これは植物の光合成反応のメカニズムと非常に似ているからです。

私たちの目で見える光は400～800 nmの間の虹色の7色に当たる可視光ですが、酸化チタン光触媒は、より短い波長の紫外光を利用します。この図は地上に届く太陽のスペクトルを示しています。酸化チタンが光吸収できる範囲は400 nm以下の紫外光であり、残念ながら可視光は使えないため、太陽光の約4%しか利用できません。何とか可視光も利用したいというのが、光触媒開発の1つの目標になっています。

●活躍する酸化チタン光触媒

酸化チタン光触媒の応用例を紹介します。酸化・



講師 山下 弘巳 氏



還元力、主に酸化力を利用して汚れを燃焼させるという特徴と、光があたって超親水化が起こるという特徴、この2つをキーファクターとして様々な応用がされています。大気や水の浄化、抗菌、水を分解して水素をつくること、有機合成に利用することなどは、酸化還元力を利用した応用例です。一方、曇らない、汚れない、あるいは都市のヒートアイランド現象を抑えるような試みは、表面の超親水性を利用したものです。もう1つ、励起電子を速く流しやすい性質から、グレッツェルセルという新しい太陽電池の材料にも応用されています。

具体的な例を紹介します。大阪府の高速道路の防音壁の事例ですが、防音壁に酸化チタンを塗ると汚れないことと、なおかつ大気中のNO_xを酸化除去することができます。太陽光で反応するので、省エネプロセスで空気浄化が可能ということから、その試みが行われました。家電製品の応用例ですが、酸化チタンのフィルターを入れておいて光照射して空気を循環させると、空気中の臭い成分や、インフルエンザなどの菌を除去できるということで空気清浄に利用されています。水浄化への応用例では、フィルター表面に酸化チタンをコーティングし、光をあてながら水を循環させて、温泉水やプールの水を浄化、無害化しようという製品もあります。水の浄化では、PCPのように分解が困難といわれている物質やハロゲンの入った有機物であっても完全に酸化し、比較的無害な物質に分解できるということで、各種の半導体光触媒が活性を示すことが確認されています。

一方、酸化チタンを各種基板に薄膜コートすると、

酸化分解反応だけでなく、超親水性という水に馴染みやすい性質が起こることで、ガラスが曇らない、汚れ成分が浮き上がって洗い流せるという効果があります。この写真は、私たちの研究室で酸化チタンをガラスの上に塗り、光をあてた状況ですが、水滴が見えずに広がり、ガラスが曇らない様子が分かります。

応用例として高級自動車などで既に配備されています。酸化チタンをシリカなどと混ぜてサイドミラーをコートしますと、曇らない効果で明瞭な視界が得られます。この時の効果は曇らないことと、水濡れによって油成分を浮き上がらせて表面に油を付けない。また、光触媒自身は酸化分解能があり、汚れ成分を分解できるということで、防曇だけでなく、油が付き難い表面ができるセルフクリーニング効果があります。その応用例として、風呂のタイルや外壁に酸化チタンを塗っておくと汚れが付き難く、外壁や建築資材への応用ができます。テント表面などにコーティングすると清掃の回数が減って省エネにもつながるとして、多くの応用例があります。

また、抗菌作用があり、培養試験でも酸化チタンを塗った光触媒塗布布巾では菌が増えないことが分かっています。手術室の壁・床を酸化チタンでコーティングしておけば、菌が増えないため空气中に漂う菌が減り、院内感染が防げるとして各種病院でも利用されつつあります。

農業分野で光触媒利用する試みも盛んです。元々農業は太陽エネルギーを使う産業ですから、光がふんだんにある所で行われているため、光触媒が利用されやすい環境と言えます。糞尿汚水の処理、農薬の処理、廃プラスチックの処理、汚染土壌の処理などに光触媒が利用されています。以前に共同研究した例ですが、畜産場での牛の糞尿がたんぱく質で濁った色になっている状況を、見た目の印象が悪いということから光触媒で無色透明に変えています。温室栽培では、光触媒によって循環水の浄化を行うとともに、栄養価を保つとトマトの収穫が上がるという応用例もあります。また、宇宙空間で食べ物を貯蔵する際には、腐った食べ物がエチレンガスを発生し腐りを伝えていく作用があるため、それを光触媒で分解してCO₂にし、閉鎖した生態系の中で炭素を循環するのに利用しようということも考えられています。

水が広がるという性質を利用したものとしては、壁などに水を広げておくと蒸発熱によって建物を冷やすことができ、クーラーの稼働を抑え電気量を節約できるという応用例があります。建物の壁面に水を広げておくことで4～5℃温度が下がる効果が確認され、ヒートアイランド現象を抑えるという効果もあると期待されています。

昔から注目されているのが太陽光による水の分解による水素製造ですが、最近では可視光応答型光触媒が開発され、水から水素と酸素をつくる効率が上がりつつあります。また、第二世代の酸化チタン薄膜を利用した可能性としては、太陽電池への応用例があります。これは色素を利用し、可視光で励起された電子をもらってサークルをつくと電子が流れることになり、発電ができるというものです。太陽電池ではシリコンがよく利用されていますが、比較的安い材料で可視光を使って発電できるということで、グレッツェルセルといわれて応用が進んでいます。

このように空気や水の浄化、汚れや臭いを防ぐ、抗菌、防曇など様々な分野で光触媒の利用が進んでおり、外装メーカー、電気メーカー、自動車メーカーなど多様な産業分野で様々な製品化が進められています。



●光触媒の開発研究の流れ

光触媒の開発研究の当初からの流れをまとめてみました。光をあてると水が分解され、酸化チタン電極から酸素、白金電極から水素が出てくることが発見されたのが1972年。光触媒が広がっていくきっかけとなった発見で、その後に微粒子の酸化チタンを利用した応用へと進み、さらには、活性サイトを

分散したシングルサイト光触媒などが開発されています。当初は水の分解が主流でしたが、1990年代に入るとグレッツェルセルによる発電が発見されました。90年代最初の頃、水の分解だけでなく汚染物質をターゲットにすれば光触媒の応用が広がるのではないかと、環境浄化分野に踏み出したことが今のこのような活況を生み出したきっかけになったと言えます。90年代後半には、超親水性現象を利用した建築機材やガラスへの応用がされるようになりました。2000年代に入ると、紫外光だけでなく可視光を利用するということで、私たちはイオン注入などをやっていましたが、最近では窒素ドープ型光触媒が、可視光応答性があるということで1つのブームになって、再び水から水素を製造する試みが復活してきたという状況であります。ほとんどの応用例は、環境浄化が中心であり、特に省エネプロセスで空気や水が浄化でき、あるいは汚れない基板ができるということで利用が活発化しています。

開発のキーワードは1972年の水の分解の発見、あるいは92年の汚染物質の分解という発想転換、そして97年の光超親水性の発見などで、これらが光触媒の応用発展を進めるきっかけになったといえます。92年の環境分野応用への発想転換というのは、もともと水の分解から水素をつくろうという面で光触媒は注目されていたわけですが、水1モルを分解するのに大量の光エネルギーが必要で、光触媒による水からの水素製造がエネルギー問題の解決につながるのにもなかなか大変と思われました。そのような状況の中で、空気や水中の汚染物質はppmオーダーのものが多くですので、ほんの少しの有機物を分解すれば環境浄化に大きく貢献できます。光触媒反応のように知らないうちにゆっくり進むような材料には最適な反応系で、そこに注目したのが光触媒の進展のきっかけになったと言えます。

●光触媒の活性化を支配する因子

先ほど示した酸化チタン半導体の光触媒反応機構の図にあるように、光触媒反応ではいかに光で電子を励起させるか、いかに電荷分離を進めるかがキーワードになってきます。表面反応であるため、表面積がしっかりあり、表面へ電子が拡散しやすいことが条件になります。光触媒には、半導体材料が主に利用されていますが、酸化チタン以外にも酸化ジル

コニアや酸化タングステンのような酸化物の半導体、あるいは硫化カドニウムなどの硫化物なども利用できます。価電子帯と伝導帯のバンドギャップが大きいと紫外線を利用することになり、これが小さいと可視光でも活性化できます。もう1つ注目しなければならないのが、励起した電子の反応性を示す電位です。励起電子が水素を還元でき、正孔が水を酸化できる電位範囲の中で、これをまたがっているバンド構造をもつ物質が、水を分解する場合には水素、酸素を発生できます。

もう1つのファクターは粒子サイズです。酸化チタンの粒子が小さくなっていくと、バンドギャップの間隔が広がっていきます。波長で言えばむしろ短波長の紫外線しか利用できなくなるのですが、エネルギーの大きい光で活性化することができ、光触媒の反応性が上がります。半導体光触媒では微粒子化することによって、反応性の高いものができるということです。

酸化チタンは通常、前駆体の物質を焼成してつくりますが、焼成温度を上げていくと非結晶の状態から結晶状態へと変化します。この時、表面積は小さくなっていき、これに対して結晶性は高くなり、粒子サイズは大きくなります。光触媒反応は表面反応ですから、表面積が大きく結晶性の高いものが反応活性は高くなります。温度を上げていくと、表面積のファクターは悪くなり結晶性のファクターは良くなるという、相反した方向性があります。だから適当な温度で焼成した酸化チタン光触媒が、効率よく活性を示すことになります。また、電荷分離を促進する改質の方法としては、例えば白金を添加すると、電子が引き付けられやすくなり、マイナスとプラスのチャージが離れやすくなります。あるいは異種の半導体をくっつけておくと、電荷分離が促進されやすくなります。このような複合化によって光触媒効率を上げることができます。

●可視光応答型光触媒（酸化チタン）

次に可視光応答型光触媒について話します。光触媒の課題として高活性・高選択性や利用に適した形態などがありますが、もう1つの課題が可視光をいかに利用するかという課題です。酸化チタンでは400 nm以下の波長の光しか利用できないので、地上に届く太陽エネルギーの大半、あるいは室内の照



明エネルギーの多くを使えない状況になっています。可視光を利用する方法としては大きく分けて2つあり、酸化チタンに金属イオンや窒素や硫黄などのヘテロイオンをドーピングすることで、可視光応答型光触媒にする試みがあります。1つの方法はチタンを異種金属に置き換えるということで、置き換えるとバンド構造が若干変化し、バンドギャップの間隔が縮まることによって可視光を吸収できることが分かっています。私たちが以前に行ったのは、金属イオン注入です。金属イオンがプラスチャージを持っていて、マイナスの電場に置くとマイナス側に引き付けられるという原理で、加速した金属イオンを酸化チタンの光触媒に打ち込むということをしていました。この金属イオン注入酸化チタン光触媒を利用して屋外でNO_xを除去する反応をやってみましたが、金属イオンを注入すると2～3倍の効率が上がることを見出しました。もう一つの方法は、逆に酸素側をヘテロ原子で置換する試みです。例えば格子酸素を窒素イオンで置き換えると可視光吸収域は広がります。最近の研究動向では、窒化ガリウムに亜鉛を加えたような物質が可視光を利用できることが明らかになり、この系にロジウムとクロム酸化物を担持した系が最も効率よく可視光で水分解による水素製造が行えることが報告されています。

●薄膜光触媒の界面光機能材への応用

次の話題は、薄膜化して光機能材料へ応用しようと試みの紹介です。酸化チタンは、ガラス基板などに薄くコーティングすると、ほとんど無色透明な状態にできます。この薄膜は有機汚染物質を分解できるのみならず、水に馴染みやすく超親水性を発揮します。酸化チタンのコーティングとして当初行われていたのは、ゾルゲル法を用いて表面に塗りつけ、

調製することで酸化チタンを薄膜化する方法で、さらにディップコートやスクリーン印刷、スプレー、スピンコート法などによって行われてきました。可視光を吸収できる薄膜を調製する方法の試みは、先ほど紹介したイオン注入法のほかに、イオンクラスタービーム法で薄膜化してイオン注入で可視光応答を加える。あるいは、マグネトロンスパッター法で調製条件を制御することによって、可視光応答性を持つ酸化チタン薄膜を直接合成する。以前は薄膜調製にはケミカルな方法が主流でしたが、最近ではこのようなドライプロセスやイオン工学的手法を用いると比較的簡単にきれいな膜が作れるようになり、ドライプロセスの方法が盛んに行われるようになっています。



●ポーラス材と光触媒の複合化

次の話題はポーラス材料と光触媒の複合化です。ポーラス材料はミクロな穴がいっぱいあるため、いろいろな有機汚染物質を吸着して濃縮する作用があります。光触媒でターゲットとなる汚染物質は、空気中や水中に非常に希薄に存在しており、その系に光触媒を利用しても、汚染物質が拡散してこないために、どんなに性能のよい光触媒を用いたとしても空気や水の浄化がなかなか進みません。吸着剤と光触媒とをハイブリットすると、汚染物質を吸着濃縮し、光触媒の方に拡散させることで、反応を上げることができます。吸着剤と光触媒を組み合わせることによって環境浄化を効率化させようという試みがあります。

最近、注目されるのがゼオライトやメソポーラスシリカです。これらを拡大してみると、ミクロな穴がいっぱいあります。これが汚染物質を吸着できる吸着剤となります。ゼオライトはいろんな分野で

用されていますが、例えばエアコンで空気中の室温を調整しているのがゼオライトです。その構造はケイ素の周りに酸素が4つあるというブロックが1つの単位となっていて、これをつなげると多孔体ができます。多孔体をつくるときに、孔の形を制御する構造規制剤として様々な有機界面活性剤を使います。孔の形や大きさをコントロールすることによって、汚れたガス成分を吸着できるようにしています。この孔の中に光触媒を入れておくのですが、ゼオライトやメソポーラスシリカはシリカが主成分であり、光触媒の活性に必要な紫外光を吸収しないため、ここに入れた光触媒は光照射によって励起されます。ゼオライトやメソポーラスシリカは分子サイズの反応容器として環境浄化だけでなく、エネルギー変換や有機合成などにも利用され、注目されています。この図は水の浄化にゼオライトを利用する際の問題点を示しています。多孔質材料で吸着濃縮ができるのですが、表面が親水性で先に水ばかり入ってしまうため、表面処理で疎水化したゼオライトをつくってやれば、有機物を選択的に吸着でき水を浄化しやすくなります。ゼオライトの表面処理方法はいくつかありますが、私たちはゼオライトの内壁をフッ素でコートし表面疎水化した材料を開発しています。

●光触媒を利用するものづくり

私たちはゼオライトやメソポーラスシリカなどの多孔体の物質に注目しています。その外表面や細孔内表面に酸化チタンを付けると超微粒子の半導体酸化チタン光触媒が簡単に調製できます。一方、シリカの骨組みのケイ素を異種金属に置き換えてやると、孤立した酸化物種が形成され、これがユニークな光励起状態をつくって選択反応を進めることができます。これをシングルサイト光触媒と名付けて開発を進めております。この図に示した反応は、CO₂と水からメタン、メタノールなどをつくる人工光合成反応ですが、ゼオライトやメソポーラスシリカに組み込んだシングルサイトの光触媒は、従来の酸化チタン半導体光触媒に比べて反応効率が高く、しかもメタン以外にもメタノールなどの有用物質をつくることができます。

調製方法は非常に簡単です。メソポーラス材料やゼオライト材料をつくるケイ素の原料に100分の1あるいは50分の1の割合でチタンの原材料を混ぜ

ておき、調製段階で多孔質をつくるための構造規制剤を焼いて抜きますと、多孔質であり 100 分の 1～50 分の 1 の割合でチタンが孤立状態でシリカ中に分散したシングルサイト光触媒が簡単につくれます。チタン以外にも光触媒活性を示すバナジウム、クロムなどの酸化物を組み込むことも可能です。

この図はシングルサイト光触媒について私たちが取り組んでいる研究を示したのですが、この中で 2 つ応用例を紹介します。これまで光触媒は選択反応や汚染物質の浄化のような反応ばかりが重視される傾向にありましたが、私たちは還元力に注目し、もともとこの光触媒が高分散状態で担体の上に存在しているので、その上だけ金属微粒子を析出させれば非常に小さなナノサイズの金属微粒子が設計できるのではないかと検討しています。これは調製した Pd ナノ粒子を触媒として水素、酸素から過酸化水素という酸化剤をつくる反応を行った結果ですが、通常の方法で調製した触媒に比べて、私たちの調製法を使って調製した微粒子の活性は高く、さらに同手法で PdAu 合金の微粒子をつくれば、より効率よく過酸化水素を直接製造できることを確認しています。

一方、薄膜のメソポーラスシリカなどにシングルサイト光触媒を組み込めば、新しいエコマテリアルができるのではないかと発想で、スピンコーティング・ゾルゲル法を利用してガラスの上にメソポーラスシリカ薄膜をつくり、その一部をチタンに置き換えた見かけは無色透明な多孔性薄膜を創製しています。私たちが開発したチタンを組み込んだメソポーラスシリカ薄膜をコートしますと、光の有無にかかわらずガラス表面の超親水性を実現できます。最近ではガラス以外の例えば金属板やプラスチックの表面を親水化することにも成功しており、各種分野への実用化を検討しています。

以上で光触媒の紹介を終わります。ご清聴、ありがとうございました。

質疑応答

<問>酸化チタンを焼成する際に温度を上げると、アモルファスからアナターゼ、ルチルと変化し、結晶性が上がり、表面積は下がるということですが、

光触媒ではこうした因子だけが活性を支配すると理解してよろしいのでしょうか。

(答) いろんな酸化チタンを集めて、有機物質の分解などを試しましたが、必ずしもこの正論が該当するとは限りませんでした。ただ多くの有機物の分解においては、光触媒反応は表面反応なので、表面積が大きな酸化チタン、小さく微粒子の酸化チタンが好ましく、さらには結晶性のよい酸化チタンを用いると多くの反応系で活性が高いということを確認しました。しかし、反応によってケースバイケースの場合があります。



<問>薄膜にしたときの酸化チタンの結晶系は、アモルファス、アナターゼ、ルチルのどんな結晶構造なのでしょう。

(答) 粉末の場合と本質的には一緒です。酸化チタンを薄膜化しても、最初に定温でつくればアモルファスですし、温度をかけていけばアナターゼ、ルチルに変わります。ただ、粉末の場合との違いは、基板が紙やプラスチックですと焼成の温度をかけられないので、注意が必要です。

<問>曇り止めの酸化チタン薄膜では、結晶相はアナターゼと考えてよいのでしょうか。

(答) 曇り止めの場合は基板がガラスや鏡などですから、温度をかけられる場合があり、焼成温度共に酸化チタンの結晶はアナターゼやルチルに変化させることができます。