



夢はバラ色

## 可視光活性光触媒の開発とその応用

—現状と将来展望—

平尾 孝\*

### Development of Titanium Oxide Sensitive to Visible Light Irradiation and Its Application

**Key Words :** Photocatalyst, Titanium Oxide Visible light irradiation environmental pollution, ultraviolet light irradiation

#### 1. はじめに

現在人類は種々の要因から酸性雨、大気汚染、水汚染、等地球環境危機に直面しており、この解決を図る必要に迫られている。それに対応して太陽光発電や燃料電池等のクリーンエネルギーの開発などが活発に行われつつある。一方で地球環境保全のために、近年酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を用いた $\text{NO}_x$ 等有害物質除去のための環境触媒技術が注目を集め、その材料、プロセス技術の開発が積極的に行われ、更にその応用展開が図られつつある。

本稿では環境触媒材料としての $\text{TiO}_2$ について、開発現状と応用について更にその材料応用の～夢はバラ色～について述べる。

#### 2. $\text{TiO}_2$ 光触媒とは

$\text{TiO}_2$ は多くの結晶構造を有し、低温( $\sim 450^\circ\text{C}$ )ではアナターゼ型を、高温( $T > 800^\circ\text{C}$ )で焼鈍するルチル型となる。 $\text{TiO}_2$ 光触媒で生じる反応について窒素酸化物の例を用いて説明する。 $\text{TiO}_2$ にバンドギャップ(3.2eV)以上のエネルギーを有する光照射により電子-正孔対が生成する。光の波長としては約385nm以下の紫外線となる。このうち、正孔は大気中の $\text{H}_2\text{O}$ と反応してスーパーオキシドOHを、電子はイオン $\text{O}_2^-$ 等の活性酸素種を生成する。この活性酸素がNOを $\text{NO}_2$ を経て硝酸を生成する。その他屋内外の有害物質除去や、殺菌、防汚、近年発見

された超親水性効果を活用した各種応用展開が図られつつある。それぞれの機構はことなり、詳細は割愛するが紫外線照射下で生じた、電子-正孔対の発生が基本である。一般的に、環境触媒としては、アナターゼ型の方が高活性といわれているが、一部ルチル型が存在する方が高活性という報告もあり、今後の研究を待たねばならない。光触媒としての $\text{TiO}_2$ の一つの問題点としては、紫外線照射下でしか活性を示さない点であり、太陽光下ではそのエネルギーの3%程度しか利用できないことである。

#### 3. 可視光活性可能な光触媒材料の開発

もしも可視光で活性な光触媒材料が開発されると、屋内照射下でも動作し、太陽光下では従来の紫外光活性な $\text{TiO}_2$ 光触媒材料より高感度動作が期待でき、応用範囲が飛躍的に拡大する可能性が出てくる。可視光活性な $\text{TiO}_2$ は、Cr, VやFe等のイオン注入技術により可視光下で動作する $\text{TiO}_2$ 光触媒を実現された。これを受けて近畿地区の産官学により国家プロジェクトがスタートした(総括研究代表者: 阪大平尾孝教授)。この結果、最近マグネトロンスパッタ法によりイオン注入を用いなくても可視光下でも動作する $\text{TiO}_2$ 系光触媒薄膜が開発された。解析結果から、この可視光活性薄膜は酸素欠損を有する酸化チタン( $\text{TiO}_x$ )であり、紫外光活性な $\text{TiO}_2$ がもつ各種機能を可視光照射下でももつことが示されている。現在は太陽光スペクトル可視光の約30%程度を吸収する材料が開発され、 $\text{NO}_x$ 分解でも従来の紫外光活性 $\text{TiO}_2$ より高感度である結果が得られている。今後の目標としては太陽光スペクトルの可視光吸収域の拡大(可能となれば太陽光スペクトルの全波長)とその触媒活性等の評価と応用展開となる。しかし応用においてはマグネトロンスパッタ法等により開発された材料構造、組成等のデータに基づき低コストプロセス、装置の開発が必要不可欠となる。



\* Takashi HIRAO  
1940年12月23日生  
大阪大学大学院工学研究科修了  
現在、大阪大学大学院・工学研究科、  
教授、工学博士・学術博士、半導体・  
薄膜・イオン工学  
TEL 06-6879-7697  
FAX 06-6879-7701  
E-Mail hirao@pwr.eng.osaka-u.  
ac.jp

例えばスピノコート法等がその一つの候補となるものと思われる。

#### 4. 可視光活性な光触媒材料の応用

もしも前記のような材料、プロセスが開発されるとその応用範囲は大きいものと考えられる。従来紫外光活性材料が適用されていた領域はもちろん、新しい応用が広がる。紫外光活性なTiO<sub>2</sub>は空気清浄機に應用され、家電製品のエアコン脱臭やトイレ脱臭として應用されている。應用検討されているものとして、道路トンネル照明の自動車排ガスによる防汚防止や高速道路防音壁による大気中のNO<sub>x</sub>低減のフィールドテストも行われ、有効性が確認されつつある。この他、殺菌作用を應用して病院内手術室への適用、台所周辺の油污れ防止などが評価されつつある。近年発見されたTiO<sub>2</sub>表面の超親水性は防曇ミラーとして實用化されようとしている。本稿では可視光活性材料により期待される新しい應用領域～夢はバラ色～について述べる。

その一つは燃料電池との関連で、その原料となる水素を太陽光と光触媒で生成させ、家庭電力として應用する可能性である。燃料電池は水の電気分解と反対の効果で水素と酸素から化学反応により水を生成し電気エネルギーを得る装置である。近年大気汚染を発生させないクリーンエネルギーとして燃料電池自動車や一般家庭の電源用として期待され開発が活発化している。特に室温～100℃の温度範囲で動作する高分子型が注目されている。原料となる水素はメチルアルコール等から改質器により得る。しかし、まだまだ課題も多い。家庭電力を昼間太陽光発電で、夜間は太陽光下で生成した水素を用いた燃料電池でまかなえば、こんな素晴らしいことはない。生成された水素は、水素吸蔵合金等に蓄積されるが吸蔵能力の向上など課題が多い。日本で発見され、現在フラットパネルディスプレイへの應用が有力視されているカーボンナノチューブの水素吸蔵への適用性が注目される。又、太陽光下で高活性な光触媒材料で大気汚染低減にも貢献できることになる。各家庭でこのような太陽光発電と燃料電池でクリーンエネルギーを利用し、更にその光触媒で大気汚染防止。何と素晴らしいことだろうか。太陽光発電技術開発はオイルショックを契機として、国策として技術開発のみでなく法制度改革も含めて強力に進められてきた。太陽光発電システムにおける太陽電池と

しては単結晶シリコンや多結晶シリコンを用いたものが主として用いられている。しかし低コスト化が重要である為、アモルファスや多結晶シリコン薄膜太陽電池の開発が活発であるが、高効率化、信頼性といった面で一層の努力が必要である。一方この光触媒材料は更にグレッツェル太陽電池として、クリーンエネルギーとしての発電デバイスになる可能性も秘めている。屋根上に設置するだけでなく壁部に利用することも考えられる。屋内は室内光による脱臭、空気清浄化、屋外は太陽光による発電として夢は広がる。もちろん、太陽電池表面に光触媒材料を形成した構成も考えられる。この可視光活性な光触媒材料は、Ni等多孔性基板により室温触媒と一体化することにより非光照射下でも抗菌等複合的機能も期待できる。可視光活性光触媒材料は、屋内の壁、各種機器表面に應用すれば紫外光電源なしに動作する為、低コストも期待される。この可視光活性光触媒材料は、環境ホルモンとして人類の生存をもおびやかすダイオキシン類の分解などにもその適用が期待されている。ダイオキシンの分解には、各種方式が検討されているがプラズマ分解法が一つの有効な方法と考えられている。以下は定量的にも理論的にも評価されるべきであるが概念的に私見を述べると、プラズマ放電エネルギーによる分解だけでなくプラズマ放電による発光と組み合わせることにより大変効率的な分解が期待できる。勿論本方式はダイオキシン類のみに適用できるだけでなく他の有害物質の分解や除去に應用されるものと思われる。

#### 5. ま と め

大気汚染、水素汚濁等地球環境にかかわる紫外光活性なTiO<sub>2</sub>光触媒について、その材料特性、プロセス、應用等研究開発が活発に行われている。一方、應用領域を広げるものとして可視光活性な酸化チタン系材料の開発も研究が進展してきた。紫外光活性なTiO<sub>2</sub>にCr、Vなどのイオン注入によって可視光活性なTiO<sub>2</sub>系材料が開発され、更にイオン注入を用いずイオン工学的手法のマグネトロンスパッタリング法でも開発された。今後は、その光触媒活性機能を材料構造との関連で明確にしながら、低コストプロセス、装置の開発と従来の紫外光活性な材料に対して可視光活性な材料の應用機器やシステムの適用性、優位性などを総合的に評価していかなければならないだろう。