光触媒技術の開発と応用展開

--- 持続可能な環境浄化技術の産業化 ---

垰田 博史

光触媒は光の照射によって難分解性の有害有機化学物質を水や二酸化炭素などに分解・無害化し環境を浄化することができる。 実際の用途や経済性、法規制などを考慮しながら高機能光触媒の開発を行い、それを用いて環境分野へのさまざまな応用展開を行った。その結果、現在さまざまな製品が市場に出ている。

1 光触媒技術開発の背景

近年、焼却場で発生するダイオキシンや船底塗料に使用されている有機スズ化合物、PCB、農薬、溶剤、洗浄剤などさまざまな有害化学物質による環境汚染が地球規模で進行しており、人類の生存を脅かす深刻な問題となっている。これらの有害化学物質の中にはppb 程度の極めて低い濃度でも有害なものもあり、水や大気、土壌などを地球規模で汚染しているため、処理が大変困難である。

従来、環境汚染物質の処理は捕集して濃縮し、焼却するという熱分解による方法で行われてきた。しかし、この方法で環境を浄化しようとすれば、汚染が広範囲に拡がっているため、膨大な量の水や大気、土壌を処理しなければならず、そのためには、化石燃料などの大量のエネルギーが必要となり、その使用に伴って多量の二酸化炭素が発生し、さらに焼却処理に伴いダイオキシンなどの有害物質を生成する恐れがある。したがって、従来の技術で環境中に低濃度で広範囲に拡がっている環境汚染物質を除去しようとすれば、エネルギー危機と地球温暖化とさらなる環境汚染を招くことになる。

これまで環境汚染の計測技術や分析技術は進歩して環境汚染の実態が明らかになってきているが、地球規模で環境汚染を修復・浄化する技術の開発は遅々として進んでいなかった。そのため、化石燃料や有害な化学薬品を使用しないで環境を浄化することができる持続可能な環境浄化技術が切望されていた。

こうした持続可能な環境浄化技術の開発は、これまで多量の環境汚染物質を排出してきた先進国の責務であり、科学技術立国を標榜している日本で開発すべき産業技術であ

る。そして、その開発及び実用化と製品の普及によりわが 国の産業の発展に貢献するとともに、世界の環境改善に貢献することができる。

光触媒は光の照射により、有害有機化学物質を二酸化 炭素や水などに分解・無害化することができる。そのため、 本開発の光触媒技術を使用すれば、化石燃料や有害な化 学薬品を使用しないで地球環境を浄化することができ、水 処理、脱臭、VOC 処理、大気浄化、防汚、防曇、抗菌 防かび、鮮度保持、ダイオキシン処理など、環境分野にお ける幅広い応用を行うことができる。

このように光触媒はさまざまな環境汚染に対応でき、地球環境浄化の有力な手段であるが、実際の使用を考えた場合、反応速度が遅いことや取り扱いにくく繊維やプラスチックへの適用が難しいなどの技術的課題や、経済性、信頼性の問題など、解決すべき多くの問題点があった。

2 光触媒技術開発の目的と目標

光触媒は光を吸収してエネルギーの高い状態となり、そのエネルギーを反応物質に与えて化学反応を起こさせる物質のことである。光触媒として用いられるのは半導体や金属錯体などであるが、その中で最もよく使用されているのが酸化チタンである。酸化チタンは顔料として広く使用されており、歯磨き粉や化粧品にも使われ、食品添加物としても認められている安全無毒で安価で耐久性に優れた物質である。

この酸化チタンに光を当てると、図1に示すように、太陽 電池に使われているシリコンなどと同様、マイナスの電荷を 持った電子とプラスの電荷を持った正孔が生成する。この

産業技術総合研究所 サステナブルマテリアル研究部門 〒 489-0884 瀬戸市西茨町 110 産総研中部センター瀬戸サイト E-mail:h-taoda@aist.go.jp

電子と正孔は非常に強い還元力、酸化力を持っており、水と溶存酸素などとの反応により、OH ラジカルやスーパーオキサイドアニオン (O₂⁻) などの活性酸素を生じる。この正孔や OH ラジカルは特に酸化力が強く、有機物を構成する分子中の炭素 – 炭素結合、炭素 – 水素結合、炭素 – 窒素結合、炭素 – 酸素 + 酸素 – 水素結合、炭素 – 水素結合、炭素 – 酸素 + 水素結合、窒素 – 水素結合の結合エネルギーは、それぞれ 83 kcal/mol、99 kcal/mol、73 kcal/mol、84 kcal/mol、111 kcal/mol、93 kcal/mol であるのに対し、正孔や OH ラジカルのエネルギーは 120 kcal/mol 相当以上とはるかに大きいため、これらの結合を簡単に切断して分解することができる。

この作用により、水中に溶け込んでいる種々の有害な化学物質や悪臭物質のような空気中の化学物質など、さまざまな有害有機物質を光の照射によって、簡単に分解・無害化することができる。しかも、有毒な薬品や化石燃料などを使用せずに、クリーンで無尽蔵の太陽光を利用して、拡散した環境汚染物質を安全にかつ効率良く半永久的に処理でき、環境分野の幅広い応用が可能であるなど、数多くの利点を持っている。

本研究では、水処理や空気浄化、抗菌防かび、防汚などの実際の使用・用途に応じた低コストで高性能の光触媒の開発を行うとともに、それを用いて環境分野へのさまざまな応用展開と実用化を行い、光触媒製品の普及を通して地球環境浄化を目指そうとするものである。

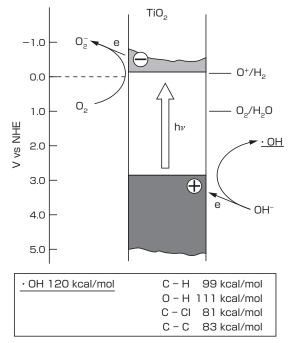


図 1 酸化チタンのエネルギー準位と光触媒反応 $V = \pi dc$ 、NHE = 標準水素電極。 <math>V vs NHE は標準水素電極に対する電位、つまり、標準水素電極を基準に用いたときの電位。 $h\nu = \Re D$ エネルギー。

3 目標実現に向けた研究シナリオ

新技術の産業化を実現するためには、超えなければならない死の谷があるといわれている。これまで、死の谷は技術的な面のみ、つまり、技術的なブレークスルーのみが強調されてきたが、実際にはそれだけでなく経済的な面と社会的な面も存在する。

すなわち、実用化を実現するためには、性能向上などの技術的な死の谷だけでなく、同じ用途の既存技術と比べたときのコストパーフォーマンスの改善などの経済的な死の谷と、実際に消費者に使用され受容されるための信頼性や安全性の確保などの社会的な死の谷が存在すると考えられる。

そのため、光触媒技術を実用化し、製品化・産業化する ためには、この技術的な死の谷と経済的な死の谷と社会的 な死の谷という3つの死の谷を超える必要があると考えた。

3.1 技術的な死の谷

光触媒反応は元々、白色顔料である酸化チタンなどを含んだ塗料に太陽光を当てておくと塗料がぼろぼろになっていく塗料の劣化などとして第二次世界大戦以前から知られており、長い間やっかいもの扱いであった。そのため、酸化チタンなどを製造している顔料メーカーはこの光触媒反応を抑えるため、光触媒反応を起こさないセラミックスで酸化チタンなどの顔料の表面を被覆するなどの劣化防止の研究に力を注いできた。

ところが、この光触媒反応を逆に環境の浄化や有用物質の合成に積極的に利用しようという研究が 1950 年代に京都工芸繊維大学の増尾富士雄・加藤真市らによって行われた^{[1]-[3]}。この光触媒を用いた有害有機化学物質の分解・無害化の研究はその後、世界中で行われ、これまでに炭化水素や、有機塩素化合物、農薬、合成洗剤など、さまざまな環境汚染物質に対して実験が行われ、分解・無害化が可能なことが報告されてきた。

しかし、これらの実験では光触媒として微粉末のものが 用いられており、水処理において処理後の水と触媒の分離 が困難なことや、脱臭処理の場合に粉末の空中への飛散 が起こるなど取扱いが難しく、バッチ処理しかできないな どの欠点があり、実用化が進んでいなかった。そのため、 光触媒の実用化を進めるためには光触媒を基材に固定化 することが必要不可欠であった。

また、光触媒は対象物質が表面に来なければ分解することができないという制約があり、さらに光触媒の反応速度はかなり遅く、高濃度の汚染物質の除去や短時間で処理することが難しいなどの問題があった。加えて、光触媒を繊維やプラスチックに付着させて使用すると光触媒作用でそれらが分解されてしまうため、繊維やプラスチックへの適用が不可能であった。そして、光触媒は環境分野へのさ

まざまな応用が可能であるが、用途に応じてそれに適合した形態(例えば、防汚では表面が平滑な方が良く、脱臭などでは表面がでこぼこで表面積が大きなものの方が良い)があり、実用化・製品化を行うためには実際の使用に即した光触媒を開発する必要があった。

このように、実際の使用に対して有効な光触媒及び光触 媒製品の開発が技術的な死の谷となっていた。

3.2 経済的な死の谷

光触媒技術は上記のように適用範囲が広いが、それぞれの用途において既存技術がある場合には、既存技術と 比較した場合のコストパーフォーマンスが問題となる。

チタンは地殻中に9番目に多い元素であり、その酸化物の酸化チタンは顔料などとして使われており、資源的に豊富で安価であるが、光触媒として使われている酸化チタンは一般的にナノサイズの超微粒子で、粒子の大きな顔料の酸化チタンと比べると10倍ほど高価である。また、夜間の使用や装置化の場合には人工光源を用いる必要がある。新技術である光触媒技術を実用化するためには、既存技術よりも安くあるいはそれに近くなるように低コスト化することや、既存技術にない利点を持たせることが必要である。さらに、光触媒技術を普及させるためには、土木の現場などで大量に使用できるようにする必要がある。

そのための既存技術に取って代わるようなコストパーフォーマンスを持った光触媒及び光触媒製品の開発や大量かつ安価に提供できる光触媒及び光触媒製品の開発が経済的な死の谷となっていた。

3.3 社会的な死の谷

どんなに優れた技術を開発しても、社会で使われなければ意味がない。光触媒を用いた製品は、例えば、セルフクリーニング効果について目に見える形で効果が分かるようになるためには施工後、数ヶ月かかるなど、その効果が直ぐには分かりにくいという特徴を持っている。そのため、まがい物や偽物が出やすく、消費者の信頼を得られにくいという問題があった。また、光触媒の性能を評価するための信頼性のある統一した試験法がないため、光触媒の性能の比較ができず、高性能光触媒の開発の障害となっていた。そのため、光触媒の性能評価試験法の標準化や光触媒技術の啓蒙が必要であった。その際、光触媒は用途によって性能が異なるため、用途別の性能評価試験法を開発する必要があった。光触媒性能評価試験法は高性能光触媒を開発する上でも「ものさし」として必要不可欠である。

このように消費者の信頼を得て社会に受け入れられるようにすることと、さらに、光触媒を製造・販売するためには安全性や、電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する欧州議会及び理事会指令(RoHS)、廃

電気・電子製品指令(WEEE)などの環境規制、薬事法、公害関連法、特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(PRTR法)などの法規制に適合しなければならないが、それが社会的な死の谷となっていた。

3.4 目標達成のためのシナリオ

開発した光触媒技術が社会で使われるようにするために は、上に挙げた3つの死の谷を越える必要があると考え た。そのために以下のシナリオを考えた。

まず、技術的な死の谷であるが、一般的に技術開発は 第1種基礎研究から第2種基礎研究を経て開発・実用化 へと直線的に進んで行くというふうに考えられている。しか しながら、光触媒技術の場合、研究を始めた25年ほど前 には第1種基礎研究の成果というものがほとんどなかった。

光触媒の原理としては本多-藤嶋効果が非常に有名であるが、これは実際には酸化チタンの光電極反応による水の分解であり、光触媒を用いて行ったものではなかった。また、光触媒のメカニズムについても光の照射により電子と正孔が生成して光触媒反応を起こすということ以外、ほとんど分かっていなかった。そして、光触媒の性能を上げ、反応速度を上げるための方法としては、電子と正孔の再結合による消滅を防ぐということが知られていただけで、実際にどうすればよいのかが分かっていなかった。

そこで、実際の使用を念頭に置きながら、用途に応じた高機能光触媒の開発を試行錯誤で行わざるを得なかった。つまり、酸化チタンをベースにしてそれを高機能光触媒にするためには何を添加すればよいのか、試行錯誤で探し出すことにした。そして、その添加要素の発見により用途に応じた高性能の光触媒を開発し、その用途への応用を行い、その結果をフィードバックしてさらに高性能の光触媒の開発を進め、それを用いてさらに新しい応用展開を図ることにした。

その際、光触媒の研究開発は学際研究であり、光触媒技術の開発を迅速かつ効率的に行うためには、さまざまな分野の専門家や優れた技術を持った技術者や企業との連携が必要であり、その参入を促すとともに、連携して研究開発を戦略的に進めることにした。

次に経済的な死の谷については、安価かつ安全で大量 供給可能な酸化チタンをベースに、産業廃棄物を基材に 利用して低コストの光触媒や光触媒製品を開発するととも に、既存技術にはない利点を持った応用展開を進めること にした。これにより、産業廃棄物から環境浄化材料を作製 することができて産業廃棄物のリサイクルにも貢献すること ができるとともに、これまでにない応用展開が可能となる。

さらに、社会的な死の谷については、光触媒に関する研

究会や業界団体を組織し、高性能光触媒の開発に不可欠な光触媒性能評価試験法の標準化を行うとともに、展示会の開催・出展、講演会の開催などを通じて社会への光触媒技術の啓蒙を組織的に進めることにした。そして、安全性や、RoHS、WEEE などの環境規制、薬事法、公害関連法、PRTR 法などの法規制を考慮して光触媒の開発を進めることにした。

これらの戦略により、技術的な死の谷と経済的な死の谷と社会的な死の谷という3つの死の谷を超えることを意図した。

4 光触媒の実用化に向けた研究開発等の実行

4.1 高機能光触媒の開発と応用

実際に行ってきた研究開発と応用について時系列に沿って述べる。

4.1.1 酸化チタン透明薄膜光触媒の開発[4]

光触媒は光が当るとともに対象物質が接触して来なければ分解できないという制約があり、光触媒反応は表面で反応が起こるため、表面積が大きいほど、効率が向上する。そこで、粒子径が小さくて表面積の大きな超微粒子の高活性化チタン光触媒が開発されてきた。しかし、粉末の光触媒は風で飛ばされたりして取り扱いや回収の難しさなどの欠点があり、実用化を進めるためには酸化チタン光触媒を基材に固定化することが必要不可欠であるため、これまでいろいろな方法が試みられてきた。

酸化チタンの粉末を有機バインダーに混ぜて固定化する 方法では、光触媒作用によって接着剤の有機物が分解されてしまうため、酸化チタン粉末がしだいに脱落してしまい、耐久性に問題があった。また、セメントなどの無機のバインダーや釉薬に酸化チタンの粉末を混ぜるという方法では、酸化チタンがその中に埋もれて光が当たらなくなり、対象の化学物質が酸化チタンに接触しにくくなってしまうため、光触媒性能の低いものしかできないという問題があっ た。また、CVDやPVD、スパッタリングなどの方法もあるが、真空容器が必要で大表面積のものを作製しにくく、 多量のエネルギーを必要とするなどの問題があった。

そこで、低コストで簡単に行えるゾルーゲル法を用いて、 基材に固定化した酸化チタンのみから成る膜状の光触媒を 開発した(写真 1)。チタンのアルコキシドからチタニアゾル をつくり、ディップコーティング法によってガラス基板の上に コーティングした後、乾燥、焼成し、これを繰り返すことに より、透明で耐久性に優れた高性能の酸化チタン薄膜光触 媒を作製することができた。

この酸化チタン固定化光触媒は、表面が全て酸化チタン 光触媒となっているため、接触してくる化学物質を効率良 く分解することができる。そして、透明なガラス基板の上に この酸化チタン薄膜光触媒を固定化した場合には、基板を 透過してくる光を利用することができ、水処理などを連続 的にかつメンテナンスフリーで行うことができる。しかも、 抗菌作用や超親水性も有している。

この透明で耐久性に優れた高性能の酸化チタン薄膜光 触媒を作製するためには基板の上にチタニアゾルを薄く均 ーにコーティングすることが必要である。刷毛塗りでは刷 毛目が付いて薄いところと厚いところができ、白濁した膜 になってしまうため、ディップコーティング法を用いた。し かし、ディップコーティングの際、引き上げ速度が速すぎる と膜が厚くなって白濁したもろい膜になってしまい、引き上 げが滑らかでないと膜厚が不均一となって焼成の際に歪み が掛かって剥離してしまうため、ゆっくりと滑らかに引き上 げることが必要であった。市販品でそのようなディップコー ティング装置がなかったため、愛知県の企業とその装置を 共同開発することにより、酸化チタン透明薄膜光触媒の作 製に成功した。

この酸化チタン透明薄膜光触媒の応用についてさらに検 討を行い、水を浄化する光触媒ガラスウェアや光触媒ペレット、汚れがつきにくく脱臭抗菌機能を持つ光触媒蛍光灯



写真 1 酸化チタン透明薄膜をコートした光触媒機能性ガラスウェア

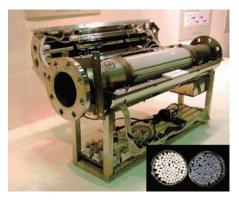


写真 2 光触媒シリカゲル (右、左:シリカゲル) とダイオキシン分解装置

などを開発した。

4.1.2 酸化チタン透明多孔質光触媒の開発

光触媒は表面反応であるため、光触媒を吸着剤のように 表面積の大きな多孔体に固定化すると、対象物質を吸着に よって吸い寄せ、それを光触媒で効率良く分解することが できる。しかし、通常の多孔体は光を透過しないため、光 触媒が多孔体の陰にあると反応が起こらないという欠点が あった。そこで光触媒の性能を上げるため、安価で透明で 多孔質のシリカゲルを基材に用いることを考え、それに酸 化チタン透明薄膜光触媒をコートした光触媒を開発した。

この光触媒シリカゲルはシリカゲル内部の細孔の表面にも酸化チタン膜がコートされており、450 m²/g もの比表面積を持ち、光が細孔内まで透過するため、悪臭の分解や水処理を効果的に行うことができ、しかも吸着された有害化学物質は二酸化炭素などに安全に分解される。そのため、この多孔質光触媒は自己再生型の吸着剤ということもできる。

この光触媒シリカゲルは企業によって特許実施され製品化されており、それを用いて産業廃棄物の焼却炉から排出される排ガス中あるいは廃水中のダイオキシン類を99%以上と効率良く分解・除去できる排ガス浄化装置や水処理装置を開発した(写真2)^{[5][6]}。そして、これを用いた着色廃水脱色システムや光触媒し尿処理システムなども開発した「^{7]}。

さらに、多孔質のコンクリートブロックの表面に光触媒を付けた光触媒透水ブロックを開発した [8] (写真 3)。これは抗菌防かび作用と防汚作用を持つだけでなく、大気中のNOx や SOx を吸着・分解除去し、雨水を保水してその蒸発により表面温度が低下するため、ヒートアイランド対策の効果も有する。これは低コスト化のため、基材に石炭灰などの廃棄物を利用しており、吸音ブロックとして防音壁などに施工され、排ガス浄化やヒートアイランド対策として駐車場にも施工されてきている。

4.1.3 繊維やプラスチックに使用可能な光触媒の開発[9]

光触媒を繊維やプラスチックに練り込むと繊維やプラス チックが光触媒作用で分解されてしまうため、これまで繊 維やプラスチックへの適用が不可能であった。そこで、そ



光触媒無し



光触媒有り

写真3 光触媒透水ブロックの表面の防汚効果(右)

のような使用を可能とするため、光触媒活性を持たないセラミックスで酸化チタンの表面を部分的に被覆することを考え、マスクメロン型や金平糖型の酸化チタン光触媒粒子を開発した(図 2)。

マスクメロン型の粒子は、酸化チタンの表面に光触媒活性を持たないシリカをマスクメロンのマスクのように被覆したもので、繊維やプラスチックに練り込んでも、表面にある光触媒作用を持たないシリカによって酸化チタンが繊維やプラスチックと接触せず、分解が抑えられる。この粒子は、酸化チタン粒子表面に均一な細孔を有するシリカの薄膜をコートすることによって調製されている。

また、金平糖型の粒子は酸化チタンの表面に光触媒活性を持たないアパタイトを金平糖の角のように付けて被覆したものである。アパタイトは骨や歯を構成している物質で生体親和性に優れている。この金平糖型の粒子は、カルシウムイオンやリン酸イオンなどを含む溶液に酸化チタン粒子を浸漬しておくことにより、省エネルギーで酸化チタンの表面に骨や歯ができるようにアパタイトが自然に生成して調製される。マスクメロン型の粒子と同様に繊維やプラスチックに練り込んでも、表面にある光触媒作用を持たないアパタイトが酸化チタンによる繊維やプラスチックの分解を防ぐ。しかも、アパタイトは菌やかびを吸着することができるため、酸化チタン光触媒で効率良く抗菌防かび効果を発揮できる。さらに生成したアパタイトはバラの花のような形をしており、表面積が大きいため、大きな脱臭効果を持っている。

どちらの酸化チタン光触媒粒子も企業によって特許実施されて製品化されている。また、それらを用いてカーテンやスーツ、学生服、靴下、マットレス、タオル、シーツ、シューズ、ぬいぐるみ、造花(写真4)、人工観葉植物、壁紙など、さまざまな繊維製品やプラスチック製品が国内外で製造販売されており、これにより光触媒の実用化が飛躍的に進んだ。

さらにこの金平糖型の酸化チタン光触媒粒子を活性炭に付けることにより、繰り返し使用できる機能性吸着剤を開発した。活性炭は有害化学物質や悪臭、VOC などを吸着して環境を浄化することができるが、吸着して飽和するとも

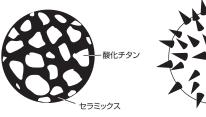




図 2 マスクメロン型及び金平糖型酸化チタン光触媒粒子

うそれ以上吸着することができない。そこで、活性炭に光 触媒を付けると、光がなくても活性炭が有害化学物質や悪 臭、VOC などを吸着し、光が当たれば光触媒がそれらを 分解してくれるため、効率よく環境を浄化することができる が、活性炭も光触媒によって一酸化炭素や二酸化炭素など に酸化分解されてしまう。そこで、金平糖型の酸化チタン 光触媒粒子を用いることにより分解を抑え、繰り返し使用 できる機能性吸着剤を開発した。これは外観が青く美しい 活性炭になっており、環境浄化機能を持った美しいインテ リアとして使うこともできる(写真5)。

この機能性吸着剤を用いてさまざまな応用を進めており、温室の畝に敷設することによりトマトの無農薬栽培にも成功している「10[11]。これは、機能性吸着剤を用いたことにより温室内の浮遊菌やかびの胞子などが減少し、病気やかびの発生が抑えられたためと考えられる。

4.1.4 光触媒と酸化剤との複合化[12]

光触媒を用いて廃水処理を行うと、最初は反応速度が大きいが、だんだん遅くなり、ついには反応が止まってしまう。 この原因を調べていくと、水中の有害物質を酸化分解するために溶存酸素が消費されてなくなるためであり、光触媒反応により有害物質を分解するには酸素が必要なことが分かった。そこで、光触媒反応が止まってしまわないように、曝気して溶存酸素を増やすように工夫したが、これをさらに進めて、光触媒と酸化剤との複合化を行った。過酸化水素やオゾンなどの酸化剤を光触媒と一緒に用いると、溶存酸素がなくても光触媒反応によって酸化剤が活性酸素に効率よく変換され、酸化分解が加速される。

これを利用した応用を考え、歯を白くする歯牙漂白剤を 開発した。これは酸化チタンと低濃度の過酸化水素を組



写真 4 金平糖型酸化チタン光触媒粒子を付けた光触媒環境 浄化造花

み合わせたもので、歯に塗って光を照射することにより、 歯の汚れを分解して歯を白くすることができる。過酸化水 素を組み合わせることにより、短時間での処理が可能にな り、また、これまで歯のホワイトニングには劇薬が使用され ていたが、これにより安全に処理できるようになった。こ の光触媒歯牙漂白剤を製品化する際、薬事法の壁があり、 安全性データなどをそろえて厚生労働省の認可を得るのに 3年間かかり、2006年の12月に市販された。

このように医薬品や医薬部外品、医療器具などを実用 化する場合には薬事法などの社会的な死の谷があり、安 全性などの基準に適合する必要がある。

この光触媒歯牙漂白剤をさらに発展させて屋外の外壁などを洗浄する光触媒洗浄剤を開発した。光触媒を外壁にコーティングすると防汚・セルフクリーニングなどの機能が得られるが、汚れた外壁の上に光触媒をコーティングすると、汚れが光触媒によって分解され、光触媒が剥離してくる。そのため、光触媒施工を行う際、下地の洗浄が非常に重要であるが、一般に行われている高圧洗浄水を用いる方法では大量の水が必要で外壁を傷める場合もあり、簡単に行うことが難しい。そこで、光触媒と酸化剤を複合化した水溶液を開発し、外壁に塗布してしばらく置いた後、水を染み込ませたスポンジで洗ったところ、汚れをきれいに落とすことができた(写真6)。

この光触媒洗浄剤は、使用した後に、ごく少量の酸化チタンと無機イオンが残るだけであり、安全無害である。しかも、光触媒洗浄剤に30万個の鳥インフルエンザウィルスを混合した結果、30分後にはその99%が不活性化されるという鳥インフルエンザに対する優れた効果も得られ、さらに抗菌効果と同時に脱臭効果も得られおり、これを用いた脱臭抗菌装置・システムも開発した。現在、生ゴミ処理施設や介護施設などの脱臭抗菌などに使用され始めており、エビや魚の養殖場での病気の予防などへの応用も進んでいる。

この光触媒洗浄剤を多孔体に染み込ませて用いることに



写真 5 インテリアとしても美しい光触媒機能性吸着剤

より、水処理への応用を行った。河川や海洋の水質浄化を行うためには、大量の浄化剤が必要となるため、そのコストが問題となる。愛知県は三州瓦の大生産地で年間約38万トンの瓦の廃棄物が排出されている。そこで、この瓦の廃棄物を浄化剤の基材に利用して低コストの光触媒水環境浄化剤を開発した。これは瓦を砕いてつくった安全無害なペレットに光触媒洗浄剤を染み込ませて乾燥することにより作製したもので、河川や海洋のヘドロに散布するとヘドロが分解されてきれいになる。この光触媒水環境浄化剤は1kg当たり100円以下という低コストを実現しており、開発途上国などでの使用も期待される。

4.1.5 可視光光触媒や新規材料の開発

酸化チタン光触媒は上に述べたように多くの利点を持っているが、エネルギーの大きな紫外線を当てなければ働かないという制約がある。紫外線は太陽光には3~4%しか含まれず、蛍光灯にはわずかしか含まれていない。したがって、室内用途で光触媒を効率良く利用するためには、可視光で働く光触媒の実用化が不可欠である。現在、可視光で働く光触媒として酸素欠陥型や窒素ドープ型などの酸化チタン光触媒やレアメタルなどを使用したものが開発されているが、高価なため、使用しにくかった。

そこで、酸化チタンと安価で安全無害な鉄を組み合わせることにより、低コストの可視光光触媒を開発した^[13]。これはこれまでの可視光光触媒の3分の1以下と低コストであり、今後、室内用途を中心にして、利用が大きく伸びると期待される。

また、光触媒は抗菌防かびや鮮度保持などの応用が可能であるが、脱酸素機能を持たせると、さらに鮮度保持や品質保持の機能を向上することができる。そこで、酸素欠陥型の酸化チタン光触媒をさらに進めて、酸化チタンから酸素を抜いた酸化チタン脱酸素剤を開発した[14]。

これは写真7に示すように青い色をしており、酸素を吸うとまた元の白い酸化チタンに戻るため、酸素のインジケーターとしても利用できる。そして、従来の鉄系の脱酸素剤と異なり、食品に混入しても赤くなったりせず、磁性を持たないため、電子レンジにかけても発火せず、不燃性であ



写真 6 光触媒洗浄剤を用いた建物の外壁の洗浄結果

り、金属探知器にも反応しないなど、いくつもの利点を持っている。この脱酸素剤は酸化チタンのまったく新しい応用であり、これまでの脱酸素剤にない利点を持っている。

4.2 産学官の連携と光触媒性能試験法の標準化

高機能光触媒の開発を試行錯誤で進めていく際に、それを迅速にかつ効率的に行うためは、触媒科学、材料工学、合成化学、分析化学、応用化学、化学工学、反応工学など、さまざまな分野の研究者、技術者の協力が必要であり、光触媒を実用化するためには優れた生産技術を持つ企業の協力も必要である。

中部地方は我が国の産業首都として研究開発力に優れたさまざまな企業や大学、公設試験研究機関が集積している。そこで、その高度の生産技術や研究開発力などを活用し連携しながら、高機能光触媒の開発について戦略的に取り組むことにした。そのために、展示会や講演会、新聞、雑誌、テレビなどを通じて積極的に情報発信するとともに、光触媒についての産学官連携の研究会を主宰することによってさまざまな企業や大学、公設試験研究機関の研究者や技術者に参加してもらい、光触媒の研究開発を連携して行った。

この研究会は約350人の会員を擁する我が国初の光触 媒業界団体でかつ我が国最大の光触媒に関する産学官連 携組織である光触媒製品技術協議会に発展し、光触媒工 業会へと引き継がれていった。そして、そこで粗悪品の横 行を防ぎ、光触媒製品の信頼性を高め、光触媒産業の健 全な発展を図るため、光触媒製品の品質規格の策定や光 触媒性能の評価試験法の標準化、光触媒マーク(SITPA マーク)の策定、表示・用語等に関する基準の策定などを 行い、さらに光触媒性能評価試験法の国内規格化JIS化) 及び国際規格化(ISO化)を推進するとともに、光触媒の 国際展示会などを開催・出展し、光触媒技術の啓蒙・普 及に努めてきた。これによって研究者や技術者、企業、消 費者などの関心を集め、新規参入を促し、連携してくれる

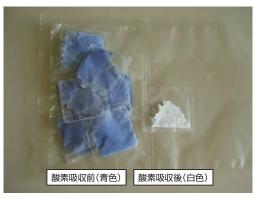


写真7 酸化チタン脱酸素剤(酸素吸収前(青)と吸収後(白))

研究者や技術者、企業を増やしていき、さまざまな企業と 光触媒に関する共同研究や技術指導を年間 4、50 件行って きた。

光触媒性能評価試験法としてはこれまでに光触媒材料の空気浄化性能試験方法-第1部 窒素酸化物の除去性能(JIS R1701-1) や光照射下での光触媒抗菌加工製品の抗菌性能試験方法・効果(JIS R1702)、光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法-第1部:水接触角の測定(JIS R1703-1) と第2部:湿式分解性能(JIS R1703-2)、活性酸素生成能力測定による光触媒材料の水質浄化性能試験方法(JIS R1704)、光触媒試験用光源-第1部:紫外線励起型光触媒用光源(JIS R1709) などが JIS として制定され、そのうちの窒素酸化物の除去性能の試験法がISO として制定されている。

5 結果と考察

以上のように、それまでにはなかった高機能光触媒の開発を行い、それを用いて新しいさまざまな応用を展開してきた。その結果、これまで光触媒に関して国内外で約200件の特許出願を行い、そのうちの約半分が既に特許登録されている。そして、のべ40件の特許および知財が実施されており、現在さまざまな製品が製造販売されている^[15]。

光触媒はさまざまな応用が可能であるが、製品化のレベルにまで持って行くためには応用分野ごとに最適の形状やデザインを見つけ出すことが必要である。例えば、セルフクリーニングや防汚の場合には、光触媒表面が平滑な方が汚れが落ちやすくて良いし、水処理や脱臭の場合には光触媒表面がでこぼこした多孔質の方が有害化学物質が吸着されるために、好ましい。また、脱臭においても酸性、中性、アルカリ性など、いろいろな悪臭があり、それに対応した光触媒が必要である。

このように実際の使用を念頭に置くことにより、用途に応じたさまざまな高機能光触媒とそれを用いた光触媒製品の開発に成功し、水処理、脱臭、大気浄化、セルフクリーニング、防汚、防曇、抗菌防かび、ダイオキシン処理など、光触媒による環境浄化技術を開発した。また、実用化する上でコストの問題が最も大きいため、廃棄物の利用による低コスト化や省エネルギーでの製造を進めた。その結果、光触媒の実用化・産業化とそれを用いた環境浄化についてはある程度実現したが、地球環境浄化という目標の実現についてはこれからであり、研究のさらなる発展と製品の普及が必要である。

6 将来への課題

光触媒技術は簡単に安全に使用することができ、光が

あれば世界中どこでも利用できる。そのため、先進国だけでなく開発途上国にも適した技術でもあり、世界に貢献できる科学技術である。

地球環境浄化を実現するためには、世界各国での光触 媒の普及が必要である。そのためには世界各国、特に成 長著しく環境汚染が深刻化している東アジアや東南アジア の国の研究機関や企業との連携が必要であり、個々の国 の状況に応じた光触媒技術の開発が必要である。例えば、 環境汚染物質の濃度が高いところでは光触媒の性能や施 工面積を上げたり、他の技術と組み合わせたりする必要が ある。また、光触媒の普及のためには低コスト化が必要で あり、それを進めるためには、その国にある廃棄物や未利 用資源を活用することが必要不可欠である。こうして現地 に適した光触媒が開発されるとさらにそれを用いた新たな 応用が進んでいき、光触媒技術が発展していく。

現在、中国や台湾、韓国などでも光触媒の協会が設立されており、光触媒技術の産業化と普及が進んでいるが、これを世界中に拡げるためには各国の技術者とのさらなる連携が必要であり、中国や台湾、韓国、タイ、フィリピン、ベトナム、ヨーロッパなど、さまざまな国の研究機関や企業との協力や指導を精力的に進めている。

謝辞

本研究開発において国内外のさまざまな研究者や技術者、企業、大学、公設試験研究機関など、多くの関係者の皆様のご協力・ご支援をいただいたことに感謝致します。

キーワード

環境浄化技術、光触媒技術、酸化チタン、水質浄化、空気 浄化、抗菌防かび、防汚

参考文献

- [1] 増尾富士雄, 加藤真市: 過酸化水素の製造法, *特許公報* 昭34-511 (1959).
- [2] F.Mashio and S.Kato: Method for the simultaneous production of hydrogen peroxide and carbonyl compounds, *US PATENT* 2, 910, 415 (1959).
- [3] 増尾富士雄、加藤真市: 酸化チタンを光触媒とする酸化 反応に関する研究(第1報) 酸化チタンを光触媒とするテトラリンの液相酸化, 工業化学雑誌, 67, 1136-1140 (1959).
- [4] 垰田博史:二酸化チタン透明薄膜光触媒の作製と応用,環境管理,32-8,943-949 (1996).
- [5] 垰田博史, 山田善市, 相沢和字: 光触媒シリカゲルを用いたダイオキシン類分解装置の開発, 環境研究, 2001 No.123,10-15 (2001).
- [6] 垰田博史: 光触媒を活用したダイオキシン除去技術, 産業と環境, 376, 35-38 (2004).
- [7] 垰田博史: 光触媒による水処理への応用, *産業と環境*, 394, 27-30 (2005).
- [8] 垰田博史: 企画特集 進化する光触媒, 月刊地球環境, 450,

104-105 (2007).

- [9] 垰田博史: セラミックス光触媒を用いた環境浄化技術, 太 陽エネルギー, 26-2, 13 (2000).
- [10] 垰田博史: 企画特集 用途開発進む光触媒, *月刊地球環境*, 439, 96-97 (2006).
- [11] 垰田博史: 光触媒の農業への応用, オプトロニクス, 305, 110-115 (2007).
- [12] 垰田博史: 企画特集 光触媒, 月刊地球環境, 463、98-99 (2008)
- [13] 光触媒粒子及びその製造方法, 特許第2945926号.
- [14] 垰田博史: 光触媒の農林水産・食品分野への応用, Techno Innovation, 61, 38-43 (2006).
- [15] 垰田博史: トコトンやさしい光触媒の本, 102-133, 日刊工業 新聞社. 東京 (2002).

(受付日 2008.7.25, 改訂受理日 2008.9.19)

執筆者略歴

垰田 博史 (たおだ ひろし)

1977年京大工学部卒。同年、通商産業省工業技術院名古屋工業技術試験所入所。93年名古屋工業技術研究所融合材料部環境技術研究室長、2001年独立行政法人産業技術総合研究所セラミックス研究部門環境材料化学研究グループ長、2004年4月から現職(サステナブルマテリアル研究部門環境セラミックス研究グループ長)。2000年科学技術庁長官賞、01年永井科学技術財団賞、および環境賞受賞。入所以来、太陽エネルギー利用技術の研究に従事、特に、太陽エネルギーの貯蔵(蓄熱技術)、二酸化炭素の還元、光触媒の研究を行ってきた。博士(工学)。

査読者との議論

議論1 研究開発が進展するプロセスについて

質問・コメント (一條 久夫)

要素技術の選択・統合が分かり難いように思います。第1種基礎研究と第2種基礎研究の間を往き来しつつ研究開発が進展するそのプロセスが重要と思います。専門外の読者でも第1種基礎研究に該当する部分が分かるように、該当する原著論文を引用しつつ簡潔に説明された方が理解が深まるのではないでしょうか。

回答(垰田 博史)

触媒や新しい医薬を開発する場合、何を加えて性能や薬効を上げるかということについては、確率を上げるための支援システムなどがあるにしても、基本的には試行錯誤(トライエンドエラー)だと思います。そして、それは発見のための研究であり、第1種基礎研究だ

と思います。一般的に技術開発は第1種基礎研究から第2種基礎研究を経て開発・実用化へと直線的に進んで行くというふうに考えられています。しかし、第1種基礎研究の結果の知識(要素技術)が料理しやすいように台所の流し台の上に並べられていて、それを選択してまな板の上にのせて料理(第2種基礎研究)すればよいというのは、通常なかなかないと思います。試行錯誤で第1種基礎研究を行い、その結果を用いて第2種基礎研究、開発・実用化を行い、それをフィードバックさせて第1種基礎研究を行うというふうに、第1種基礎研究、第2種基礎研究、開発・実用化を連環させて進めることが必要不可欠であり、それが本格研究ではないかと思います。どのように考えて研究を進めていったかは、4.光触媒の実用化に向けた研究開発等の実行の個別の項目のところにできるだけ書き入れました。また、第1種基礎研究に該当する部分が分かり易いようにして参考文献に特許を加えました。

議論2 3つの「死の谷」について

質問・コメント (大和田野 芳郎)

光触媒技術が社会に普及するまでに、技術的、経済的、社会的、と3つの「死の谷」があったと分類しているのは優れた見方です。これに沿って記述する構成にすると全体が理解しやすくなると思います。

具体的には、(1)「技術的な死の谷」はどこにあり、どうやって乗り越えたか、(2)「経済的な死の谷」はどこにあり、どう乗り越えたか、

(3)「社会的な死の谷」はどこにあり、どう乗り越えたか、について記述していただきたい。

これによって、他のテーマにも適用できる一般的な知見に昇華する ことができ、価値の高い内容になると思います。

回答(垰田 博史)

- (1) 技術的な死の谷は、粉末状のため取扱いが困難で、光触媒の性能も低かったことです。これらの課題を、透明多孔質基材などに固定して有効面積を拡大し、使用中にも基材を劣化させない方法を考案したこと、可視光領域にまで感度を広げ性能を向上させたこと、等により克服しました。これにより、光触媒の機能は大幅に向上し、取り扱いや利用が容易になりました。
- (2) 経済的な死の谷は、コストが高く、既存技術に対して競争力が低かったことです。これを、廃棄物など安価な基材を用いること、透明基材や繊維などに固定する方法の考案などにより、コスト削減や、独自の用途拡大を実現して克服しました。
- (3) 社会的な死の谷は、法的規制や、社会受容性の低さでした。これらを、時間をかけて認可を受けること、産学官の協力により技術協会を組織し、性能評価法の確立、JIS化、ISO化などを行うこと、光触媒の適切な使用法など、光触媒技術の啓蒙と普及を図ること、等により克服しました。