

可視光線応答型酸化チタン 光触媒の開発

住友化学工業(株) 基礎化学品研究所

酒谷能彰
奥迫顕仙
吉田祐子
沖泰行
安東博幸
小池宏信

Development of a Visible Light Responsive TiO₂ Photocatalyst

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Basic Chemicals Research Laboratory

Yoshiaki SAKATANI
Kensen OKUSAKO
Yuko YOSHIDA
Yasuyuki OKI
Hiroyuki ANDO
Hironobu KOIKE

A visible light responsive TiO₂ photocatalyst powder (TPS) was produced by a wet-chemical process, which can be applied as a mass production process. TPS decomposes acetaldehyde under irradiation of the light with wavelength lower than 550nm. Under fluorescent lamp irradiation, the activity of TPS was several times higher than that of commercial TiO₂ photocatalyst.

A coating agent (TSS) was prepared by an improved conventional coating agent preparation method. Anatase type crystalline particles are dispersed in water, therefore, the photocatalytic activity is observed by coating followed by drying without calcination. The TSS coating layer exhibited antibacterial activity under visible light irradiation.

はじめに

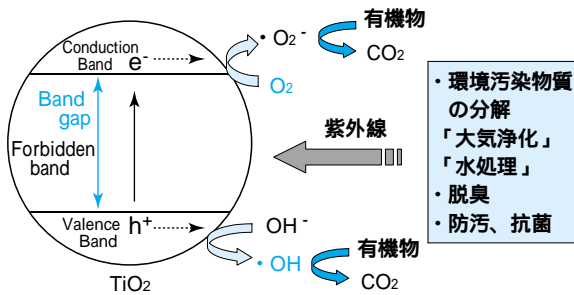
本多 - 藤嶋効果の発見以来、1970 - 1980年代を中心に酸化チタン光触媒による水の分解反応の検討が世界中でなされてきた¹⁾。その後1990年代に入ってから、酸化チタン光触媒による防汚・抗菌効果等のセルフクリーニング効果に注目が集まり、更には東京大学・東陶機器(株)グループによる光誘起親水性現象の発見により、酸化チタン光触媒の研究は新たな段階に入った²⁾。このように、酸化チタンのもつ防汚・抗菌・防曇等の光触媒作用を利用した環境浄化システムが注目されており、実用化も進みつつあるが、現行市販されている酸化チタンでは、紫外光照射下でしか機能しない為、屋内等の紫外光線の少ない空間では十分な光触媒活性を示すことは困難であり、可視光線の照射でも機能する光触媒材料が求められてきた。

光触媒関連製品全体の市場規模は、2000年度で約250億円とされている。また「光触媒製品フォーラム」の会員企業51社の2000年度の売上金額の合計は約127億円で、前年比37%の増加であったことから、光触媒関連製品全体の市場規模は現在では300億円を超えていると推定されている。更に三菱総合研究所の試算によると、この市場規模は2005年に1兆円を超えると予想されている。その前提条件として、①可視光線の照射でも高い活性を示す光触媒の開発、②製品評価の統一規格が確立される、③高品質な光触媒製品が製造・販売される、があげられる。②については既に、経済産業省を中心にして国家プロジェクトとして統一規格の作成が現在検討されている。当社もこのプロジェクトに参加している。①と③については、メーカーに課せられた課題である。

光触媒反応の原理を第1図に示す。酸化チタンは

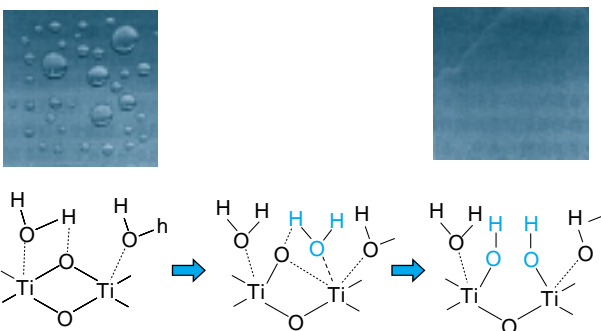
半導体に分類され、そのバンドギャップは約 3.1 - 3.2eV である。酸化チタンにこのバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起されて伝導帯に電子が、価電子帯に電子の抜け殻であるホール（正孔）が生成する。これら電子とホールは第 1 図に示す通り、酸化チタン内部を拡散し、酸化チタン表面で各々酸素を還元したり水を酸化して種々の活性酸素種を生成する。この活性酸素種により有機物の分解や滅菌作用が発現する。

第 1 図 光触媒のメカニズム（有機物分解）



光誘起親水性の原理を第 2 図に示した。第 1 図と同様に、酸化チタンにバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射すると、酸化チタン内部で光励起現象が起こり電子とホールが生成する。これらは活性酸素種の生成に用いられるが、ホールの一部は Ti - O - Ti 結合のブリッジ酸素にトラップされ、その際 Ti - O 結合の結合距離が長くなり、そこに空気中の水蒸気が解離吸着することにより Ti - OH の量が増加し、酸化チタン表面が親水性を示すようになる。この性質を利用すると、第 2 図の通り塗膜表面上の水滴が広がり、曇らないガラスが得られる。

第 2 図 光誘起親水性のメカニズム



通常酸化チタンは上記の通りバンドギャップが約 3.1 - 3.2eV であり、これを光の波長に換算すると約 390 - 400nm になる。一般に波長 400 - 800nm の光は可視光線に分類され、それより短い波長の光は紫外光線に分類される。従って市販されている酸化チタンが上記のような光触媒活性を示すには、400nm

以下の光、つまり紫外光線の照射が不可欠である。日常生活において用いられている光源、たとえば蛍光灯やハロゲンランプや白熱球等は、放射する光の大部分が可視光線である為、これまでに市販されている酸化チタンを用いた場合、十分な光触媒作用を示さなかった。

光触媒活性を可視光照射下でも発現させるようにする試みは、1980年代から今日まで世界中の研究者によって進められてきた。可視光線を吸収しない酸化チタン光触媒に可視光線応答性を付与するには、V や Cr や Fe のような着色した遷移金属イオンをドーピングする方法が数多く採られてきた³⁾。後藤らが行った量子化学計算の検討では、V を酸化チタンにドーピングする場合は、 V^{3+} や V^{4+} が Ti の位置にドーピングできれば、酸化チタンのバンドギャップは小さくなり可視光線を吸収できるようになり、一方 V^{5+} でドーピングした場合にはバンドギャップは小さくならず、紫外光線のみを吸収するとの結果が得られている⁴⁾。しかし含浸法や共沈法等の化学的な手法で遷移金属イオンのドーピングを行うと、酸化チタン中のチタンの位置に遷移金属イオンがドーピングされず、逆に遷移金属イオンが電子とホールの再結合（熱的失活）のサイトとなり、可視光線照射での応答性を示さないばかりか、紫外光線照射での光触媒活性も低下するとの結果が報告されている。

遷移金属のドーピングにより酸化チタンに可視光線応答性を付与できる方法としては、安保らが行ったイオン注入法によるドーピング以外には報告されていない⁵⁾。このイオン注入法を用いたプロセスは、コストの面で工業的に利用するには非常に困難であると考えられる。

そこで、我々は工業的に量産可能な方法による可視光線応答型光触媒を目指し、1998年から開発研究を行ってきた。当社で長年培ってきた種々のセラミックス粉末合成技術を駆使することによって、1999年に現在の可視光線の照射でも高い光触媒機能を発現する酸化チタン粉末（TPS；Titania Powder Sumitomo）の原型の合成に成功した。

また、光触媒機能が付与された製品とするためには、粉末そのものよりはむしろ塗料やコーティング剤となる必要がある。市販されている種々の酸化チタン光触媒用コーティング剤は、有機系・水系を問わず、紫外光照射でのみ活性を発現するもののみであり、可視光線の照射で光触媒活性を発現するものは知られていない。我々は、TPSの合成で培った知見を基に、独自の技術により可視光線応答型酸化チタンコーティング剤（TSS；Titania Sol Sumitomo）の開発にも成功した。

本稿では、当社が開発した酸化チタン光触媒粉末

(TPS) およびコーティング剤 (TSS) について、その光触媒活性を中心に報告する。

粉末状可視光線応答型酸化チタン (TPS) の開発

1. TPS の調製方法及び物性

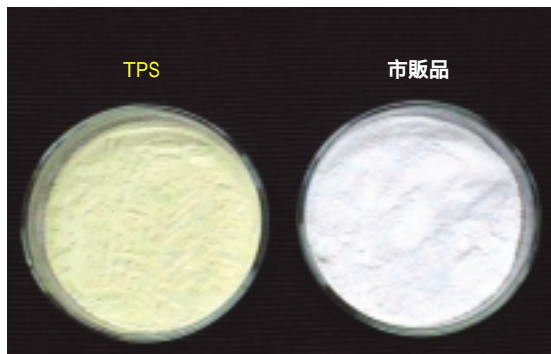
チタン化合物に種々の添加物を加えて水酸化チタンを析出させ、この水酸化チタンを焼成することにより酸化チタン光触媒を調製する。結晶型はアナタ - ゼ構造である。合成時に添加する種々の添加物が酸化チタン光触媒の物性に大きな影響を与えることがわかっており、この添加物が可視光型酸化チタン光触媒を製造する上で、重要なファクターとなる。

第 1 表に TPS の代表的な物性値を示す。また、第 3 図に TPS 及び市販の酸化チタン粉末の写真を示した。TPS は市販の酸化チタンに比べて黄色く着色していることから、可視光領域の中で青色の光を多く吸収していることがわかる。

第 1 表 TPS の代表物性

外観	黄色粉末
BET表面積	140 m ² /g
結晶形	Anatase
結晶子径 (XRD半価幅法)	12 nm

第 3 図 TPS と市販の酸化チタンの外観

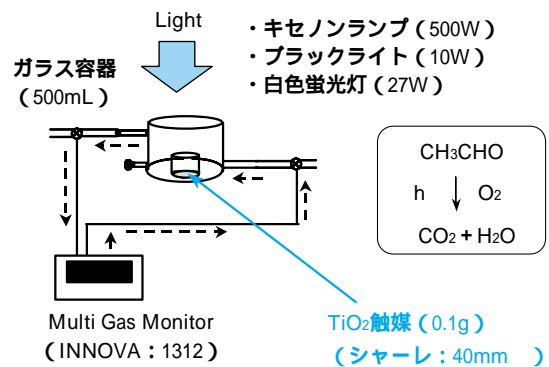


2. 光触媒活性の評価方法

光触媒活性の評価は、第 4 図に示すような装置 (反応容器の容量: 約 0.5L) を用いて行った。反応容器の中央に光触媒粉末 0.1g を置き、アセトアルデヒド (600ppm) を注入後、反応容器の上方より光を照射した。光触媒活性は、アセトアルデヒドの完全分解生成物である二酸化炭素をガスモニター (INNOVA 製; 1312 型) で定量することにより評価した。光源としては、蛍光灯 (27W, ユーラインフラット TFML27EX-D、東芝ライテック製)、キセノンランプ (500W, オプティカルモジュール SX-UI500XQ, ウシオ電機

製), ブラックライト (10W, ブラックライト・ブルー FL10BL-B、松下電器産業製) を用いた。キセノンランプで可視光線の照射を行う場合には、光学フィルター (Y-45, 旭テクノグラス社製) と熱線カットフィルター (スーパーコールドフィルター, ウシオ電機製) を用いて可視光線の照射を行った。また、蛍光灯での可視光の照射を行う場合には、紫外線をカットする目的で透明アクリル版 (スミベックス®) の透過光を用いて可視光線の照射を行った。

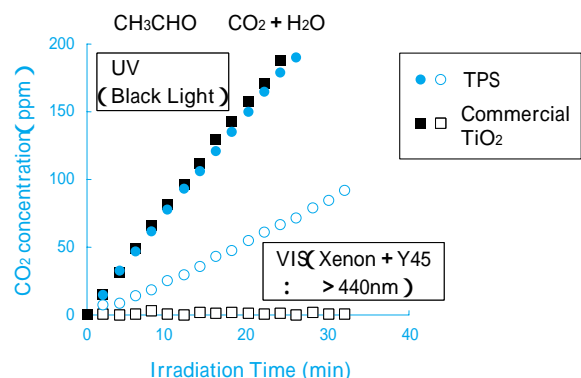
第 4 図 粉末状酸化チタンの光触媒性能評価装置



3. ブラックライト及びキセノンランプ照射下での光触媒活性

ブラックライト及びキセノンランプ照射下でアセトアルデヒドの分解反応を行ったときの結果を第 5 図に示した。第 5 図は、アセトアルデヒドが酸化分解して生成する二酸化炭素の生成挙動を示したものである。ブラックライトの照射では紫外光線 (主波長 365nm) を、またキセノンランプの照射では可視光線 (波長 440nm 以上) の照射を行っている。比較の為、紫外光照射でのみ活性を発現する市販の光触媒用酸化チタンを用いた評価も同様に行った。TPS は紫外光線照射下では市販の紫外型酸化チタンとほぼ同じ速度で二酸化炭素を生成しており、光触媒活性は同等であっ

第 5 図 紫外光 (ブラックライト) 及び可視光 (紫外線カットフィルター装着キセノンランプ) 照射下でのアセトアルデヒドの分解反応

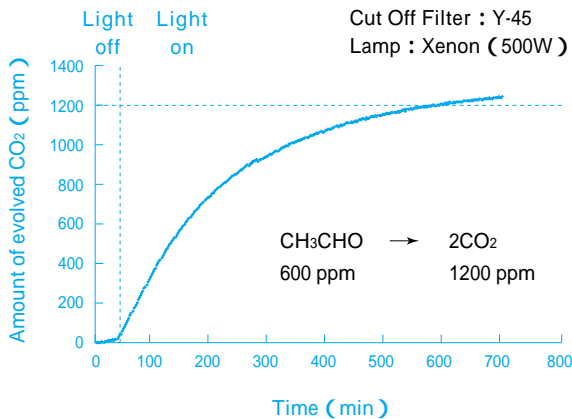


た。一方、紫外光線を含まない可視光線のみ照射下では、紫外光型の酸化チタンで二酸化炭素の生成が全く認められない（光触媒活性がない）のに対し、TPS ではアセトアルデヒドを光触媒分解して二酸化炭素を生成していることがわかる。

含浸法や共沈法等の湿式法で遷移金属のドーピングを行うと、可視光を吸収する酸化チタンを得ることができる。この場合、ドーピングした遷移金属イオンが電子とホールの再結合サイトとなり、可視光線照射での光触媒応答性を示さないばかりか、紫外光線照射での反応活性も著しく低下すると結果が報告されている。TPS はこのような遷移金属ドーピングの酸化チタンとは異なり、可視光線の照射のみならず紫外光線の照射でも高い光触媒活性を有するものである。

可視光照射下でのアセトアルデヒドの分解挙動を知るため、TPS を用いてキセノンランプ照射下で更に長時間反応を行ったときの二酸化炭素濃度の経時変化を第6図に示した。600ppmのアセトアルデヒドから量論反応で得られる1200ppmの二酸化炭素が生成していることから、TPSは可視光照射下でアセトアルデヒドを完全に分解できることが示された。このことは、光触媒表面上で可視光照射下において分解できないような中間体を生成しないという点で重要である。

第6図 可視光照射下でのアセトアルデヒドの完全分解反応

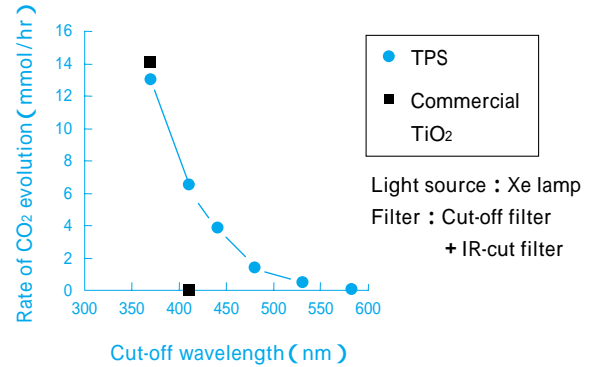


4. 光触媒活性の照射光波長依存性

TPSは可視光で応答する光触媒であるが、可視光領域の中でどの程度の波長まで応答するのか検討した。カットオフ波長の異なるいくつかの光学フィルター（旭テクノグラス社製）を装着したキセノンランプを用いて、アセトアルデヒドの分解反応（二酸化炭素生成速度）の波長依存性を調べた。第7図に示すように、照射波長が長波長になるに従い、二酸化炭素の生成速度は低下するが、波長約550nmの光までは有効に利用できることがわかった。この結果は、TPSの紫外可視拡散反射スペクトル（未掲載）と良い相

関を示している。一方市販の紫外光型の酸化チタンでは、可視光領域（波長400nm以上）の照射では殆ど光触媒活性を示さない。

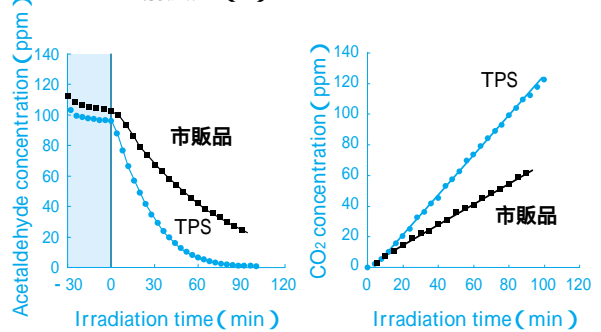
第7図 アセトアルデヒド分解活性の照射光波長依存性



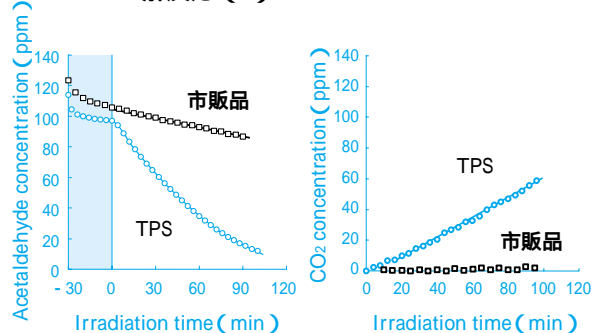
5. 蛍光灯照射下での光触媒活性

可視光型光触媒は屋内空間での利用を主なターゲットとおり、屋内空間での主要な光源は蛍光灯である。蛍光灯を用いた評価結果を第8図及び第9図に示す。第8図は蛍光灯全照射下でのアセトアルデヒドの分解挙動を示したものである。通常用いられる蛍光灯はその放射光中に若干量の紫外線を含んでいる。このため市販の紫外型酸化チタンにおいてもアセトアルデヒドを分解し二酸化炭素を生成する。TPSの場合

第8図 蛍光灯照射下でのアセトアルデヒドの分解反応(1)



第9図 蛍光灯照射下でのアセトアルデヒドの分解反応(2)



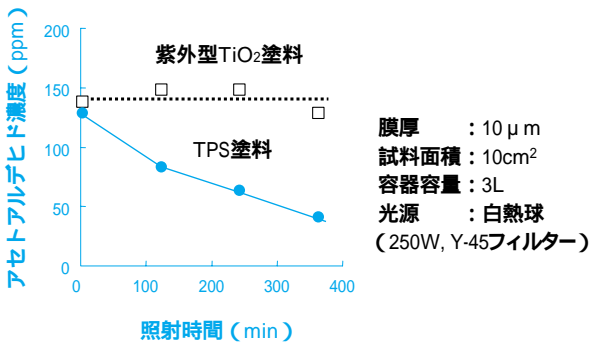
可視光領域での光触媒活性も寄与するため、市販品よりも高活性であることわかる。

室内での蛍光灯照明が樹脂製のカバーで覆われている場合が少なくない。通常樹脂には紫外線吸収剤が含まれており、この紫外線吸収剤が紫外線を吸収するため、カバーを透過した光には紫外線が含まれない。第9図は、このような状況を考慮して透明アクリル板を通過させた蛍光灯（紫外線カット）照射下でのアセトアルデヒド分解挙動を示したものである。市販の酸化チタンでは光触媒活性が全く認められないが、TPSでは高い光触媒活性を示すことが明らかとなった。

6. 塗料の光触媒活性

TPSを分散させた塗料の評価結果を第10図に示した。ここではTPSをバインダーとともに分散させ、膜厚約10 μ mに塗布して塗膜サンプルを調製した。また従来用いられている紫外光照射でのみ機能する酸化チタンを用いた場合も同様に調製して比較サンプルとした。光源には白熱球および紫外線カットフィルター（Y-45）を用いて、塗膜サンプルには可視光線のみを照射した。第10図で明らかなように、紫外光型の酸化チタン塗膜ではほとんど反応しないが、TPS塗膜では可視光照射下でアセトアルデヒドを分解する。

第10図 塗料の可視光照射下でのアセトアルデヒドの分解反応



可視光線応答型酸化チタンコーティング剤(TSS)の開発

1. TSSの物性

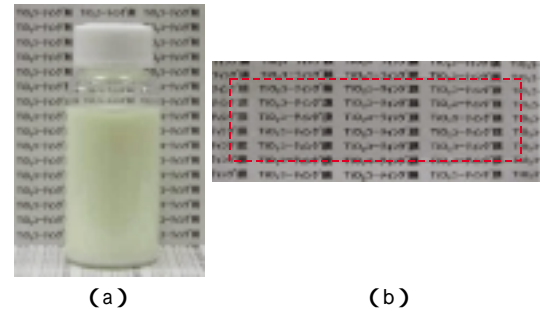
TPS合成の知見と製造技術に基づき、透明薄膜コーティングを実現する可視光線応答型酸化チタンコーティング剤(TSS)を開発した。このTSSは、アナターゼ型の酸化チタンが分散している為、基本的には塗布するだけで光触媒性能を発現する。TSSの代表物性を第2表に、また外観を第11図(a)に示した。TSSはクリーム色のゾルである。TSSを固形分濃度2wt%に調製し、スピンコーターにてスライドガラス上に塗布したときの、塗布後のスライドガラスの写真

を第11図(b)に示した。TSS塗布膜は高い透明性を有することがわかる。

第2表 TSSの代表物性

外観	クリーム色の液体
固形分濃度	~10wt%
結晶形	Anatase

第11図 TSS及びTSSから得られる塗膜の外観



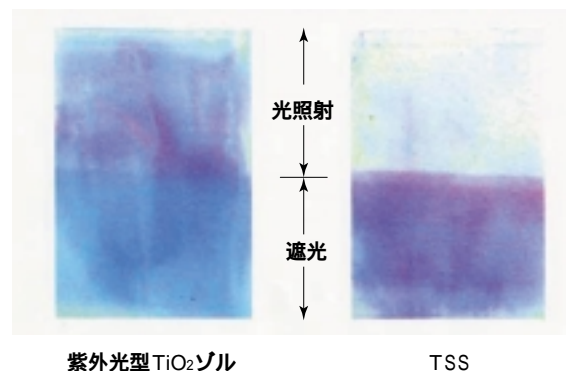
2. メチレンブルー脱色反応

TSSの光触媒機能の評価として、TSSを製膜したガラス基板を用い、(1)メチレンブルー（青色色素）の脱色反応、(2)大腸菌・黄色ブドウ球菌に対する抗菌テスト、(3)コウジカビに対する防黴テストの3種類の方法で行った結果を述べる。

第12図にメチレンブルーの脱色反応についての結果を示した。TSS及び従来の紫外光型の酸化チタンゾルを塗布したガラス基板上にメチレンブルーを塗布し、塗膜の下半分を覆いながら蛍光灯の照射を行った。その結果、TSSからなる塗膜に蛍光灯を照射した部分のみが脱色されていることがわかった。

第12図 塗膜を用いた蛍光灯照射下でのメチレンブルーの分解反応

酸化チタン膜厚：0.3 μ m
光源：白色蛍光灯(1000lx)
光照射時間：48時間
染料：メチレンブルー



3. 抗菌テスト

TSS 及び市販の紫外光型の酸化チタンゾルの塗膜に黄色ブドウ球菌や大腸菌を塗布し、UV カットフィルム (UV-Guard、富士写真フィルム製) を装着した 20W 白色蛍光灯を用いて 24hr 可視光を照射した後、塗膜上の菌を回収しシャーレにて培養したところ、TSS では殆ど菌が死滅していたのに対し、市販の酸化チタンゾルの方は著しい菌の増殖が見られた。このときの結果を第 3 表に示した。また第 13 図には黄色ブドウ球菌を用いた際の培養後のシャーレを示した。

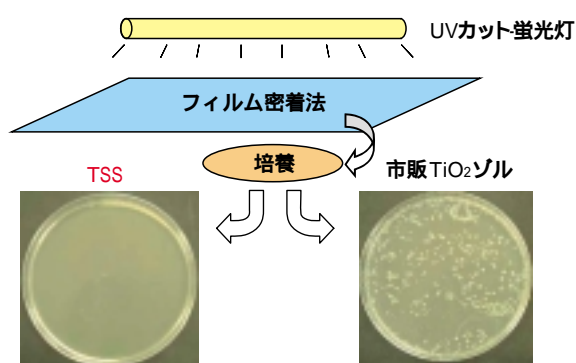
第 3 表 抗菌テストの結果

	抗菌性能*	
	大腸菌	黄色ブドウ球菌
TSS	0~1	0~1
市販TiO ₂ ゾル	5	5
Control	5	4

抗菌性能*	コロニー数
0	None
0~1	2~5
1	10~20
2	20~100
3	>100
4	>1000
5	immeasurable

TiO₂膜厚 : 0.2 μm
 光源 : 蛍光灯(2000 Lx) UV cut filter 装着
 照射時間 : 24hr
 培養時間 : 24hr

第 13 図 塗膜を用いた可視光照射下での抗菌テスト



4. 防黴テスト

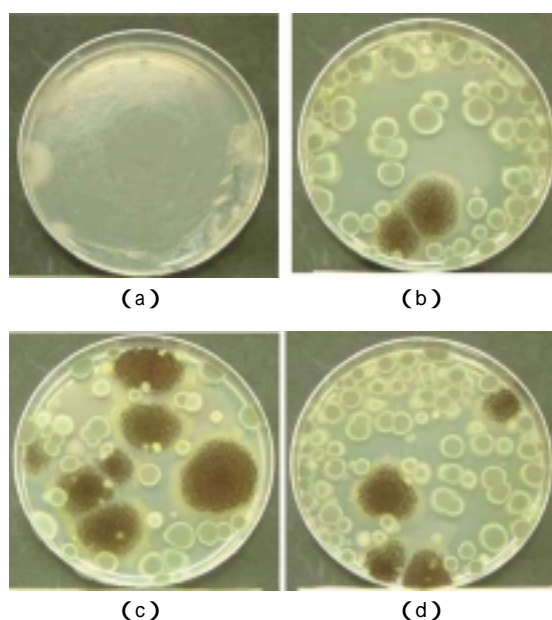
抗菌性評価の方法と同様にして、コウジカビの防黴性について評価した。コウジカビはマット、カーペット、絨毯、寝具、天井、壁紙等、家のあらゆる生活空間に生えることで知られている。結果を第 14 図に示し

た。ここでは TSS と市販の紫外光型の酸化チタンゾルを塗布したものの他に、酸化チタンを塗布していないガラス板にコウジカビを付着させ、可視光照射を行った場合 (光 - Control) と光照射を行わなかった場合 (Control) についても比較の為にを行った。ここから、TSS を塗布したガラス板だけが、可視光照射下でコウジカビを死滅させることができたことがわかる。

尚、抗菌テスト及び防黴テストは、当社農業化学製品研究所研究グループ生活科学チームにて行われたものである。

第 14 図 塗膜を用いた可視光照射下での防黴テスト

(a) TSS (b) 市販TiO₂ゾル (c) Control
 (d) 光-Control



おわりに

従来の酸化チタン光触媒はその機能を発現するのに紫外線照射が必要であったが、当社で可視光線の照射下でも活性を有する酸化チタン光触媒 (粉末 : TPS、コーティング剤 : TSS) を開発した。紫外線の極めて少ない空間、特に屋内で使用される用途に向けてサンプルワークを実施しており、既に一部ユーザーから高い評価をいただき、当社の光触媒が採用された製品が市販され始めたところである。屋内で使用される光触媒機能を付与した製品に、今後当社の可視光型光触媒がより多く採用されるものと期待している。

可視光照射時の活性発現機構についてはまだ不明な部分も多いが、メカニズム解明とともに現在更なる活性の向上を目指して鋭意検討中である。また現在パイロット設備を立ち上げたところであるが、本格生産を目指して量産化検討に取り組んでいる。

引用文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, 1148 (1971)
- 2) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Nature*, 388, 431 (1997)
- 3) M. A. Fox and M. T. Dulay, *Chem. Rev.* 93, 341 (1993) and the references there in.
- 4) 後藤 文郷, 石田 雅也, 佐々木 俊夫, 山下 弘巳, 竹内 雅人, 安保 正一, 第81回触媒討論会A 予稿集, 94 (1998)
- 5) M. Anpo, Y. Ichihashi, Y. Tamada, H. Yamashita, T. Yoshinari, Y. Suzuki, *Proc. - Electrochem. Soc.*, 97-20, 331 (1997)

PROFILE



酒谷 能彰

Yoshiaki SAKATANI

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所 無機材料G
主任研究員



沖 泰行

Yasuyuki OKI

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所 無機材料G
主任研究員



奥迫 顕仙

Kensen OKUSAKO

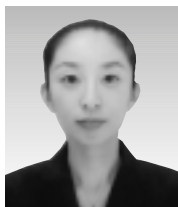
住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所 無機材料G
主任研究員



安東 博幸

Hiroyuki ANDO

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所 分析物性G
主任研究員



吉田 祐子

Yuko YOSHIDA

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所 無機材料G
研究員



小池 宏信

Hironobu KOIKE

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所 無機材料G
主席研究員