

第1回 8月19日(火)

## 光による環境浄化とエネルギー変換ー光触媒反応の応用

講師：触媒化学研究センター・教授・大谷文章

### 1. 光化学反応とは

「光化学反応が起こらなかったら、どうなりますか。こたえを、1) たいへん困る、2) 少し困る、3) まったく困らない、の3つのうちから選んでください。」これが、この講義のさいしょのクイズです。こたえは講義のときに... 光化学反応は、光が化学物質に吸収されることによって開始する化学反応です。光は電磁波の一種であり、放射線のうちのガンマ( $\gamma$ )線や、赤外線、電子レンジで加熱するのにつかわれるマイクロ波、あるいは放送の電波と基本的におなじ性質のもので、電磁波は波としての性質と粒としての性質をあわせもって(二重人格のようなもの)いて、「エネルギーをもった粒」としてあつかうことができます。これを『光子』とよびます。人間の目にみえる光を可視光、それよりすこし波長がみじかくエネルギーの大きい光を紫外光とよびます。この可視光・紫外光の光子のエネルギーは、さまざまな化学物質のなかに必ず存在する電子のエネルギーと同程度で、化学物質に可視光や紫外光があたると、光のエネルギーが電子のエネルギーとして吸収されて、高いエネルギー状態になります。この『励起』状態の化学物質の起こす反応が光化学反応です。

### 2. 光触媒反応とは

励起状態は化学物質によってさまざまです。そのうちで、半導体とよばれる固体物質の励起状態は、かんたんに言えば、励起電子と正孔が存在するものです。励起電子とは、ふだんより高いエネルギー状態にある電子のことで、これは、ただ単に半導体を加熱しても生じません。励起電子が、化学物質に移動すると、その化学物質は還元されたことになります。いっぽう、正孔は、電子とは逆に正に帯電した仮想的な粒子です。これが化学物質に移動すると、その化学物質は酸化されたことになります。このように、半導体が光を吸収することによって生じる正孔と励起電子が起こす酸化還元反応を『光触媒反応』、光触媒反応を起こす半導体のことを『光触媒』とよびます。励起電子と正孔がどちらも反応につかわれると、何も残らないでもとの状態にもどるため、「触媒」ということばが入っています。

### 3. クリーンで安全な光触媒反応

ふつうの化学実験では、重クロム酸カリウムのような酸化剤や水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤をつかいます。この場合、かならず、これらの酸化剤、還元剤が反応した「のこりもの」が生じますが、光触媒反応では、光で生じた励起電子と正孔が化学物質に移動するだけなので、なにものこりません。また、おなじように電子が移動して酸化還元がおこる電気分解反応では、電気をながすために、電解質とよばれるものが必須ですが、光触媒反応ではそれも不要です。したがって、光触媒反応は、環境をよごさないクリーンな反応です。また、熱をかけて起こる化学

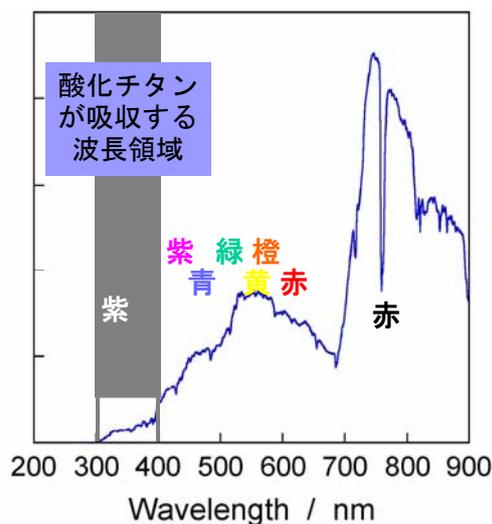
反応とはちがいで、光を遮断すればすぐに反応はとまりますから、反応が暴走する危険がない安全な反応といえます。

#### 4. 光触媒の代表選手：酸化チタン

これまでにたくさんの半導体材料が光触媒としてはたらくことがわかっていますが、そのなかでも酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) がもっとも有望なものです。その理由は、1) 光によって酸化チタンじしんは分解せず、半永久的に触媒としてつかうことができる。2) 励起電子と正孔がもつ還元力と酸化力が十分大きく、さまざまな化学反応を起こすことができる。3) 光があたらないかぎり反応が起こらないし、酸化チタンは食品添加物として認められているほど安全である。4) チタンは、地球上にたくさん存在する元素なので、安価、安定に供給される。5) 粉の状態では白色だが、うすい膜状にすると無色透明になるので、下地の外観を変化させない、などがあげられます。ただし、さいごの理由は、酸化チタンが紫外光しか吸収しないことを意味しており、太陽光や室内の人工光の大部分をしめる可視光を利用できない、という欠点でもあります。現在、多くの化学者が、酸化チタンを加工して、可視光を吸収するように変える研究を行っています。

#### 5. もうすでに多くの実用例

光触媒はすでに実用化されています。2003 年度における日本の光触媒関連製品の売り上げは、約 250 億円にのぼります。実用化されているもののなかで、もっとも多いのが、建物の外装材です。酸化チタンの薄膜をコーティングしておくことで、よごれがつかっても光触媒反応によって分解されるとともに、光触媒反応によって酸化チタン表面が水に濡れやすくなるため（『親水化する』といいます）に、雨水でかんたんによごれが流れるため、表面がきれいにたもたれます。テントやガラスにコーティングしたものも市販されています。室内では、雨や水をかけて流すわけにはいきませんが、光触媒反応によるよごれの防止は有効で、病院の内装タイルにつかっ



札幌の曇りに日の太陽光のスペクトルと酸化チタン光触媒が吸収する波長領域

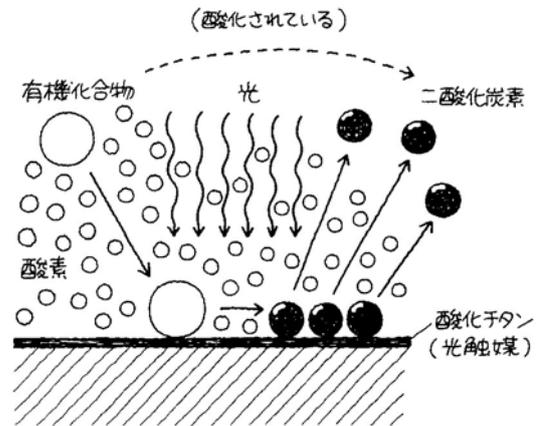


触媒化学研究センターのある創成科学研究棟のガラスは酸化チタンがコーティングされている

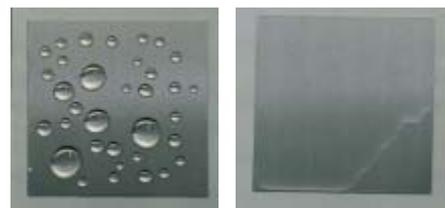
例もあります。また、シックハウス症候群の原因物質と考えられている化学物質を分解することも可能です。また、エアコンディショナや空気清浄機、あるいは冷蔵庫に光触媒の装置と光源をくみこんだものもあり、空気中の有機化合物を分解除去します。

## 6. 光触媒反応で起こる化学反応

光触媒を建材や内装材にコーティングしたり、空気清浄機などでつかう場合には、反応させるときにかならず空気中の酸素が存在します。酸素は、光触媒に生じる励起電子を受けとりやすいので、光触媒反応によっておこる酸化と還元のうち、還元は酸素に対して起こることになります。酸素が励起電子によって還元されると、さまざまな酸素活性種が生じることがわかっていますが、ほとんどすべてが酸化剤とはたります。このため、酸素が存在する条件で光触媒反応では、正孔による酸化と、酸素活性種による酸化が起こって、みかけ上酸化だけが進行することになります。また、これらの酸化反応ではラジカルとよばれる中間体が生じると考えられていますが、酸素があると、ラジカルとも反応して連鎖反応を起こすため、酸化反応が加速されます。じゅうぶん量の光があたる条件では、ほとんどすべての有機化合物が酸化分解して、最終的には水と二酸化炭素だけになります。これを、「光触媒反応による有機化合物の無機化」とよびます。光触媒表面では、微生物の細胞壁の分解も起こるため、殺菌効果もあることが知られています。また、酸化チタン光触媒では、照射によって、表面が水に濡れやすくなる「親水化」反応が起こります。この反応の機構は完全には解明されていませんが、光



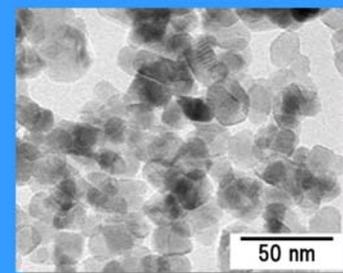
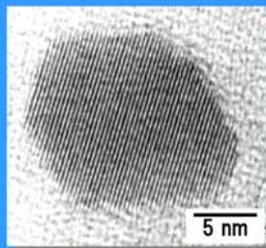
光触媒によっておこる化学反応  
(空气中)



ステンレス板にコーティングした酸化チタン薄膜の超親水化  
(左：照射前・右：照射後)

### HyCOM法によって調製した酸化チタン微粒子

縞模様がアナターズ型結晶の面間隔に一致・ひとつひとつが単結晶



### ThyCA法によって調製した酸化チタン微粒子

ひとつひとつの結晶が角ばった単結晶・12-13 nmの単分散状態

あたらしい手法 (HyCOM および ThyCA 法) によって合成した高性能酸化チタン光触媒粒子の透過型電子顕微鏡写真

触媒反応による有機化合物の分解とはちがって、光を遮断しても、しばらくの間はその性質がたもたれることがわかっています。

## 7. 高性能の光触媒をつくる

酸化チタンなどの光触媒はすべて固体です。固体状の化学物質は、液体や気体分子の場合とちがって、その構造によって性質や特性がおおきく変化します。おなじ酸化チタンであっても、そのつくりかたや処理条件によって、光触媒反応の速度が何桁もちがうことが知られています。光触媒反応は、光触媒が光を吸収して生じる励起電子と正孔の化学反応ですから、より多くの光を吸収するとともに、励起電子と正孔が反応しやすいような構造が必要です。さらに、励起電子-正孔が再結合しにくい特性もだいじです。再結合とは、励起電子と正孔が反応して、なにも化学反応がおこらないまま（実際には熱が生じる）もとの状態にもどってしまうことです。これらの条件を同時に満足する高性能光触媒の開発がすすんでいます。前のページの写真は、従来法とはまったくことなる新しい手法によって調製した高性能酸化チタン光触媒微粒子の透過型電子顕微鏡写真です。

## 8. 光触媒反応による化学物質の合成： グリーンケミストリー

光触媒反応は、クリーンな化学反応です。通常の化学薬品の合成方法とはちがって、水を溶媒として利用できますし、加熱する必要もなく、また、むだなあまりものが生じません。もうひとつだいじな特長は、励起電子と正孔による還元と酸化が、わずか数マイクロメートル以下の小さな光触媒粉末のひとつひとつの粒子の上で同時に進行することです。ふつうの化学反応で、酸化剤による酸化と還元剤による還元を同時に行おうとすると、酸化剤と還元剤が反応してしまいます。電気分解反応で、2つの電極をちかづけすぎるとショートしてしまいます。これに対して、光触媒反応では、光をあてることによって、酸化と還元の両反応を同時に進行させることができます。これを応用した例として、必須アミノ酸



日刊工業新聞（2003年8月13日）で紹介された光触媒による有機合成反応

の一種であるL-リシンを原料とするピペコリン酸合成があります。ピペコリン酸は、医薬品などの中間原料として重要な化学物質ですが、1段階の触媒反応で合成する方法がありませんでした。光触媒反応を利用すると、原料の酸化と還元が順序よく進行して、ピペコリン酸を高い効率で合成することができます。この光触媒反応による有機合成のように、有機溶媒や有機化合物の試薬をつかわず、無駄な副生物なしに、温和な条件でおこなう化学反応を、『グリーンケミストリー』とよびます。環境をまもるためには、すでに存在する有害な化学物質を除去する技術にくわえて、環境にやさしい生産技術の開発も重要です。