

「光触媒を利用した分解除去技術」

独立行政法人物質・材料研究機構
エコマテリアル研究センター
環境エネルギー材料グループ主席研究員
森 利之



物質・材料研究機構の森でございます。

本日は「光触媒を利用した有害物質分解除去技術」ということで、ミレニアムプロジェクトの一環で行ってありました成果について御説明いたします。(資料:1)

ここに、プロジェクトの概要をごく簡単に紹介しますと、このプロジェクトの中では、主として大気中にありますような有害物質を蛍光灯に含まれているような非常に微弱な紫外線(UV)ですとか、またはそれすらもカットして、太陽光に代表される可視光といったものを模擬した環境の中で、非常に穏やかな環境の中で有害物質を速やかに分解していく触媒の開発を行いました。

これは実験室規模の簡単な実験装置を模試したのですが、そうした有害物質を気化させまして、非常に微弱な蛍光灯に含まれるようなUV、またはそのUVをフィルターで除いた可視光を光触媒に照射しまして、その分解特性をこのようにしてはかっているということです。(資料:2)

従来はチタニアがずっと検討されておりますが、チタニアにない特性をどのように引き出すかということで、一つの候補といたしまして、このように1次元のトンネル構造を持つホーランドナイト化合物というものを対象に、その特性について検討をいたしました。(資料:3)

このように光のON、OFFにおきまして活性が変化いたします。そのことから、光触媒特有の性能が出ているということがわかりますが、このような化合物は、下の方に小さく書いてございますが、一般的にチタニアで非常によく扱われておりますP25と言われるような触媒にと比べましても、非常に高い活性を示すということが、このプロジェクトの中でわかってまいりました。

今、示しましたような、ホーランドナイトという化合物は、実は4成分からなっております、アルカリの元素もその分子の中に入っております。これを均一につくるのが非常に難しく、合成したことがある方はおわかりになると思いますが、ゾル・ゲル法でアルカリを沈殿させるということは非常に難しい技術です。

そこで、加水分解の割合と加水分解の時間をとっていきますと、室温で加水分解し、カリウムがどれほど沈殿したかということ調べても、100%沈殿しておりません。(資料:4)

そこでその活性分解の温度を5 にしまして、要するに溶媒に溶けている割合というのをなるべく少なくしてしまおうという取り組みをしますと、アルカリがちゃんとほかのものと一緒に沈殿してまいります。そして、完全に均一な沈殿ができるというものができまので、こうしたものを使いまして、今までの特性の向上を図りました。(資料:5)

得られた物質のエクス線の回折パターンを見ると、20 で加水分解したものよりも、今のように凍る寸前でございます5 の温度で加水分解していきますと、低い温度からきちんと結晶化してまいります。(資料:6)

これは、その得られたものについての電子顕微鏡写真を見ると、20 で加水分解しますと、やはり不均一性が残りますが、5 の温度にしますと、球状の大体平均の粒子径が30 nm~50nm程度の球状の粒子になっていることがわかります。(資料:7)

このようなナノの球状の粒子にすることで、どのようなメリットがあるかということを示したものがこれですが、この活性はペンタクロロフェノールを対象に蛍光灯の明かり程度の光を照射して光活性を見たものです。(資料:8)

この図からわかりますように、5 の温度で加水分解したナノ球状粒子にしますと、活性が上がってまいりまして、従来のもよりも更に高い特性があるということがわかりました。

これは、そうしたペンタクロロフェノールではなくて、非常に無理やりな実験ですが、ダイオキシンを使いまして、同じようにナノ球状粒子の下で非常に微弱なUVの中で試験をしたものです。(資料:9)

初期の濃度は、測定が難しかったので非常に高い濃度で行っておりますので、分解に要する時間が長く見えますが、この中のポイントは活性化が72%を超えて見えているわけですが、得られた物質を完全に分析していきますと、全くその無機塩素の収率も72%ということで、光触媒ではよく出やすい有害なダイオキシンを分解しても中間体として有害な有機塩素化合物が残ってしまう可能性があります、そうしたものが全く生まれずにすべて無機の塩素として分解生成物が出ているというところで、ほぼ100%に近い選択率を持っているということがわかったということが、この研究のポイントでございます。

これは昨今はやりでございますが、窒素をドーピングすることで吸収端を変えることができます。(資料:10)その処理をしますと、ホーランドナイトもちょっと黄色くなりますが、このような可視光入り、520nmですので完全に可視に入っておりませんが、太陽光を使う形で活性を上げるということもできるということ、今、取り組みとしてやっております。

今まで、チタニアにない特性を出すために、ホーランドナイトという特殊な結晶構造を使いましたが、この研究の例はチタニアを使って、更にその能力を最大化するということができないだろうかということを示した例でございます。(資料:11)ガラスの基板の上にアルミニウムを乗せまして、これの陽極酸化をすることで、微細な溝を2次元の平面状にきれいにすることができま。この溝にチタニアのゾルを流し込んだ後に、先ほどのアルミを溶かしていきますと、ここの最後に示しましたように、チタニアのチューブがガラス

の上にきれいに並んでまいります。これは一つひとつアナターゼ型のチタニアのチューブです。上から見ますと、ただのガラス板に見えます。非常に透明度が高くて下の字が読めると思いますが、このような非常に薄膜の上に整然と並んだチタニアのナノ・チューブを形成させることができます。(資料:12)

これは可視光の透過率を見ておりますが、非常に高い可視光透過率を示しておりますので、張ってあるかどうか分からないような非常に透明度の高い膜です。この膜を使って、同じように微弱なUVの中で光触媒の活性を見ますと、このグリーンのラインが通常皆さんがお使いになるデガッサーP25と言われる市販で最も高いチタニアでございますけれども、それよりもはるかに高い活性が見えているということが、ここで示されております。(資料:13)

研究としては、こうしたものの活性を高めることはできるということはいろいろできるわけですが、それをどのように使っていくかという取り組みをこのプロジェクトでも宿題としていただきまして、その取り組みを幾つかやっております。

これが空気浄化及びモニタリングシステムということで、民間企業と共同してつくっている一つの例でございまして、これはシックハウスを対象にしておりますが、ホルムアルデヒドが生活空間に出てきたときに、それをいかに検出し、そして簡単に浄化するかということを我々の触媒を使ってできないだろうかというような取り組みをこの中で、今、検討しているところであります。(資料:14)

これは、今のモニタリング装置を使いまして、どの程度の効率がここで現れたかということを中心にまとめております。10倍の濃度を振ってホルムアルデヒド等の分解を見てみますが、どちらも短期間のうちにほぼ100%に近いような分解を得られているという結果がここに現れております。(資料:15)

また別の取り組みでございまして、こうした高効率の性能を持つ光触媒を使って、診断システムへの応用ということで、 ^{13}C で標識した化合物を患者に投与していきまると、その代謝によって、 ^{13}C を持ったアルデヒドができますので、それをあっという間に光触媒で酸化していくことで、病気をお持ちの方はアルデヒドがいっぱい出てくるということで、 CO_2 を速やかに分析することで、消化器、がん等のスクリーニングに応用できるのではないかなというようなことも一部でやっております。(資料:16)

今、ホーランドライトとか酸化チタンのナノ・チューブのお話をいたしましたが、こうした成果が着々と出ているということを少し宣伝させていただきまして、昨年、平成16年1月ごろに新聞発表させていただきまして。(資料:17)

もう一つ別の触媒の例、酸化亜鉛について紹介します。これまで酸化亜鉛という光触媒はUVの照射下の中でだんだん劣化してしまうという、光による劣化が非常に問題になっておりまして、従来使われておりませんでした。

私どもの研究では、この触媒の可視光励起化を行いました。具体的には、窒素をドーピングし更に性能を上げるためにフッ素までドーピングをしておりますが、このような元素をドーピング

していきますと、UVではなく太陽光または可視で光触媒活性が現れるということを私どもの研究で初めて見出しまして、このように吸収帯が大幅に可視光側に移動しております。550 nm以上のところに吸収端がずれておりまして、太陽光でほぼ十分に活性が現れるというような酸化亜鉛をつくることができました。(資料：18)

このことによって、今までUVの中では劣化してしまって使えなかった酸化亜鉛が、十分に環境浄化触媒として使える道が開かれてまいりました。その特性がどの程度あるかということ調べてみるとアセトアルデヒドやトリクロロエチレンといった化合物に対して、また同じようにデガッサP25といった光触媒と比較をしておりますが、いずれも10倍近い分解活性を示しているということで、こうした触媒の一連の触媒の有効性が示されているものと考えております。

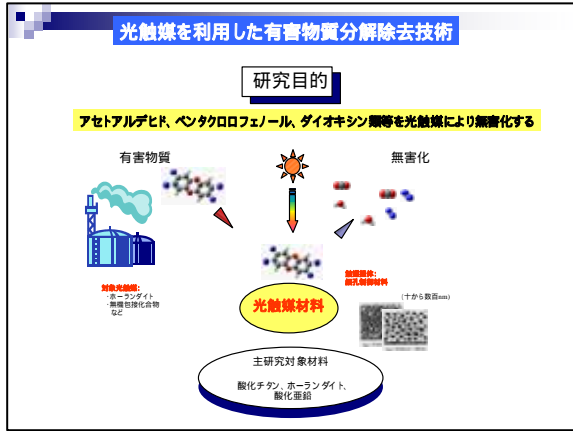
簡単に今まで話したことをまとめますと、従来検討されておりましたような酸化チタンのほかに、その能力をずっと高めていくために酸化チタンのナノ・チューブ型触媒ですとか新たなホーランドイト化合物、または可視光で励起する酸化亜鉛の光触媒の高性能化とその反応のメカニズムを検討していくことを行ってまいりました。(資料：19)

そして、私どものつくっております触媒の一番の特徴と言いますと、高い効率のほかに、中間体として有機塩素化合物を生まずに完全に無機の塩素にまで持っていけること、それも微弱な紫外線と太陽光程度で持っていけるということが、この研究の大きなポイントでございます。

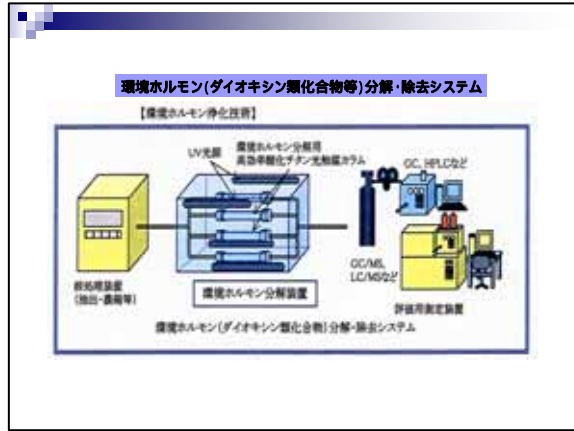
また、先ほどお話いたしましたように、さまざまな吸収端を持つものをつくることができますので、屋内または色々な作業場の安全な環境をつくるのに非常に役立つのではないかとということで、そうした分解技術の応用ということをただいま検討しております。

簡単でございますが、以上で発表を終わります。

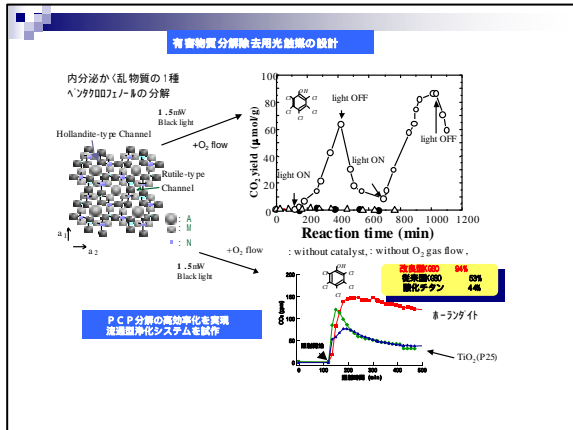
資料：1



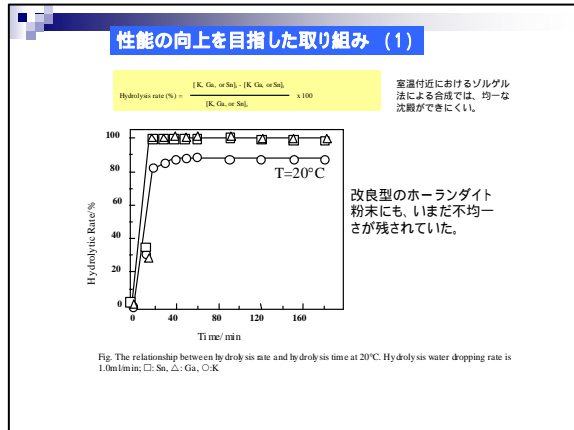
資料：2



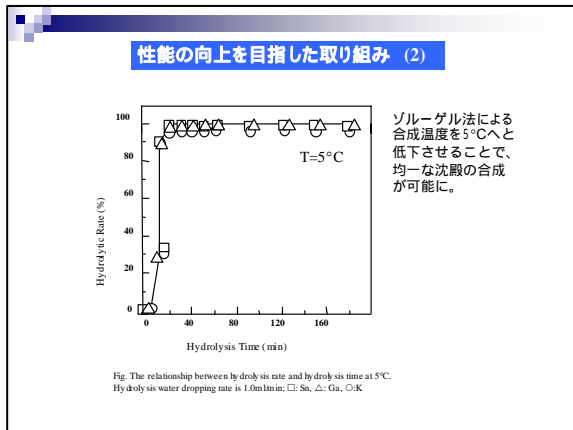
資料：3



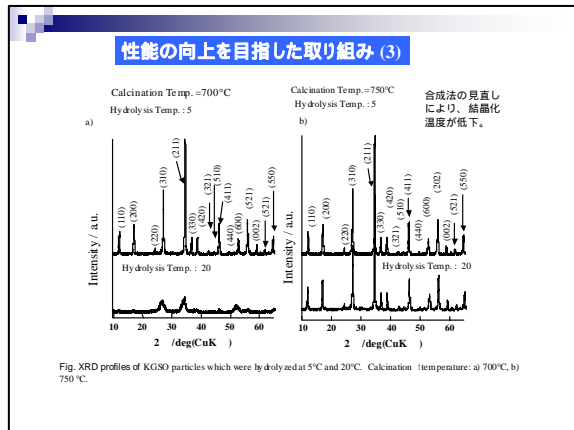
資料：4



資料：5



資料：6



資料 : 7

性能の向上を目指した取り組み (4)

Mixture of round shape and elongated particles **25 m²/g** Round shape particles **21 m²/g**

(a) 300nm (b) 300nm

これまでの粉末(左)の不均一さがなくなり、球状ナノ触媒粉末(右)の合成が可能になった。

資料 : 8

性能の向上を目指した取り組み (5)

CO₂ concentration (ppm)

Reaction time (min)

Light off Light off Light off

Light on Light on Light on

Hydrolysis Temp.: 5°C

Hydrolysis Temp.: 20°C

資料 : 9

性能の向上を目指した取り組み (6)

微弱紫外線照射下において、ホーランドイト光触媒は、**ダイオキシン (Cl₂が1.0μg, 50,000ppm) に対して72%分解活性を示す。無機塩素 (HCl + Cl₂) の収率も72%**。よって有害な副生成有害有機塩素化合物をまったく出さずに、ダイオキシンを分解可能。

Conversion of Cl₂, ClO₂, H

Reaction time (h)

Fig. The relationship between conversion of Cl₂, ClO₂, H and reaction time on round shape KGSO photocatalyst. Light source: black light (incident intensity: 1.3 μW/cm²).

資料 : 10

太陽光を利用した有害物質分解への取り組み

Absorbance (a)

Wave length (nm)

Hollandite compound

N - doped Hollandite compound

ナノ球状粉末に窒素ドープを行い、吸収端を可視光側へシフトさせた。

現在、再現性を含めて活性を検討中。太陽光励起有害物質分解光触媒の開発を目指す。

資料 : 11

透光性担体の作製手順

陽極酸化アルミナの構造モデル

(10-110) face Through-pore

Porous layer Barrier layer

ネプロセスで得られる陽極酸化膜アルミナの特徴

貫通孔にすることが出来る

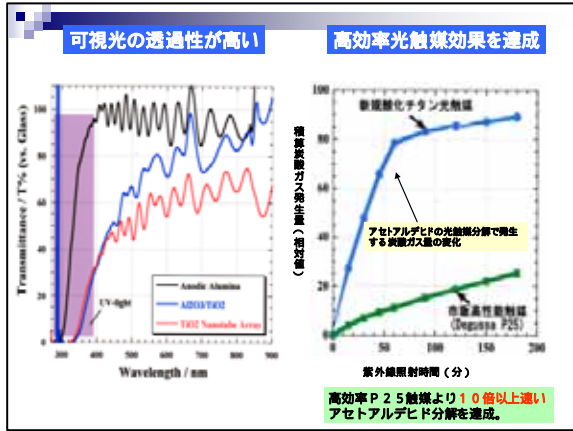
資料 : 12

酸化チタンナノチューブの触媒の作製

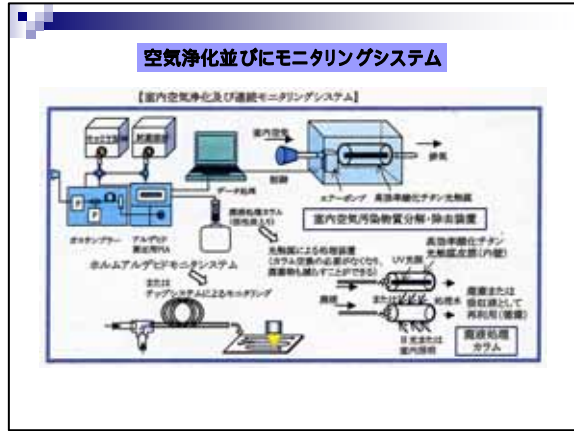
Figure: The synthesis of TiO₂ nanotube array.

- 孔径が十から数百ナノメートルの多孔体基板の作製
- 多孔体の細孔にチタン水酸化物のコロイドを導入し、細孔壁にコーティングする。
- 加熱して二酸化チタンのアナタゼ型結晶とする。
- アルミナスケルトンを酸で溶解し二酸化チタンナノチューブアレイを作製する。

資料 : 13



資料 : 14



資料 : 15

Quick and perfect decomposition rate were achieved

Initial concentration (µg/m ³)	Concentration after treatment (µg/m ³)	Decomposition rate (%)
670	<50	>95
5800	<50	>99

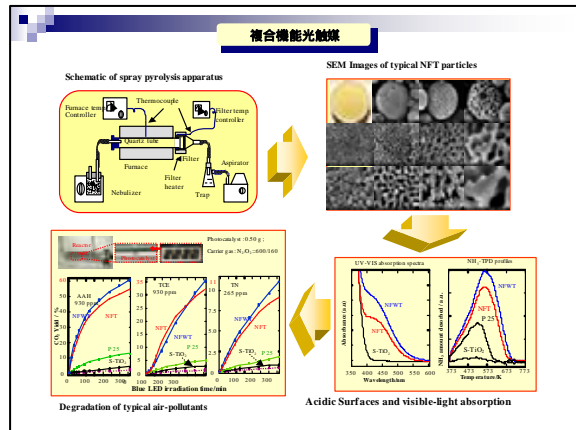
資料 : 16



資料 : 17



資料 : 18



まとめ

1. 酸化チタンナノチューブ型光触媒、ホーランド型光触媒及び酸化亜鉛型光触媒の高性能化を検討。
有害物質を高選択率・高効率に分解除去可能。
2. 微弱な紫外線励起(吸収端:300-400nm前後)、太陽光励起(吸収端:500nm)及びより長波長(吸収端:600nm)で励起する可視光励起型光触媒を開発。
さまざまな面での応用の可能性について検討中(空気浄化モニタリングシステム、疾病診断システムなど)。
3. 家庭内や中小事業体の安心・安全な環境保全に有効。
4. 多様な有害物質の分解除去技術開発へと発展させる。