

光 触 媒



光触媒を塗布した室内装飾

光和商事(株) 荒木 巍

H17.7.22

触媒とは

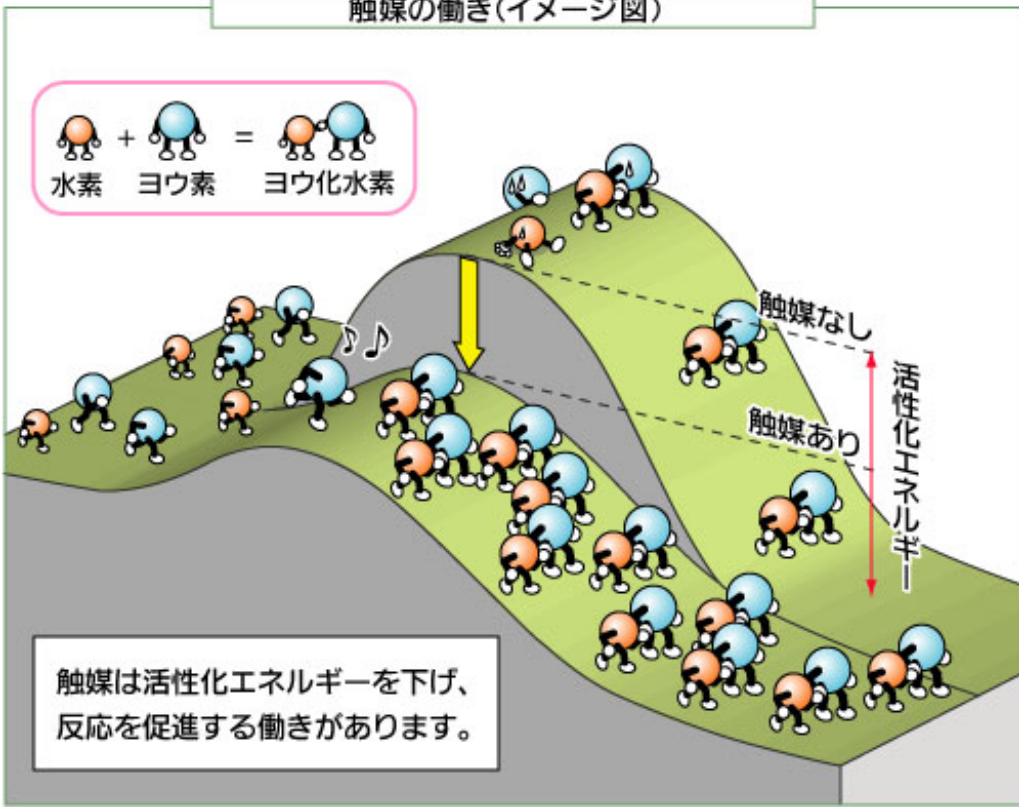
触媒とは「自分自身は変化せずに化学反応を促進するもの」

化学反応を進めるためにはエネルギーが必要—活性化エネルギー—

触媒を使うと活性化エネルギーを下げ、少ないエネルギーで反応が促進する

触媒は自分自身では変化せず、半永久的に使用できる

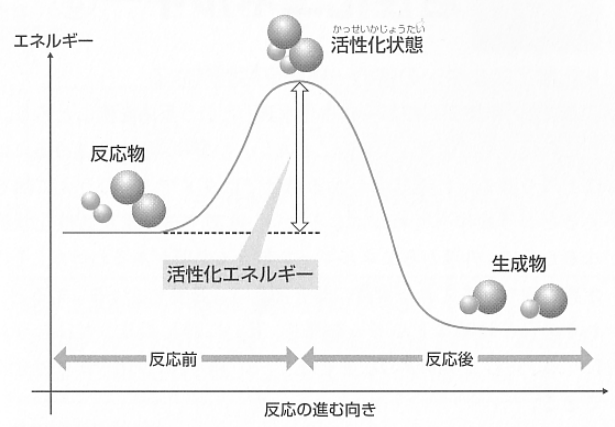
触媒の働き(イメージ図)



触媒は活性化エネルギーを下げ、反応を促進する働きがあります。

図4-1 触媒の働き

反応の進行とエネルギー



化学反応を起こすためには、活性化エネルギーを得る必要があるんだね

- ・ 反応が起こり、反応物から生成物が作られるには、活性化状態の山を越えなければならない
- ・ 活性化状態では衝突した反応物から中間体作られる
- ・ 中間体はエネルギーが大きく、構造的に不安定なので、すぐに壊れる (もとの反応物の状態に戻るものもあれば、新しい生成物になるものもある)

図4-2 触媒作用と活性化エネルギー

光触媒とは

光触媒の2大作用――

- A. 有害化学物質の分解
- B. 超親水性

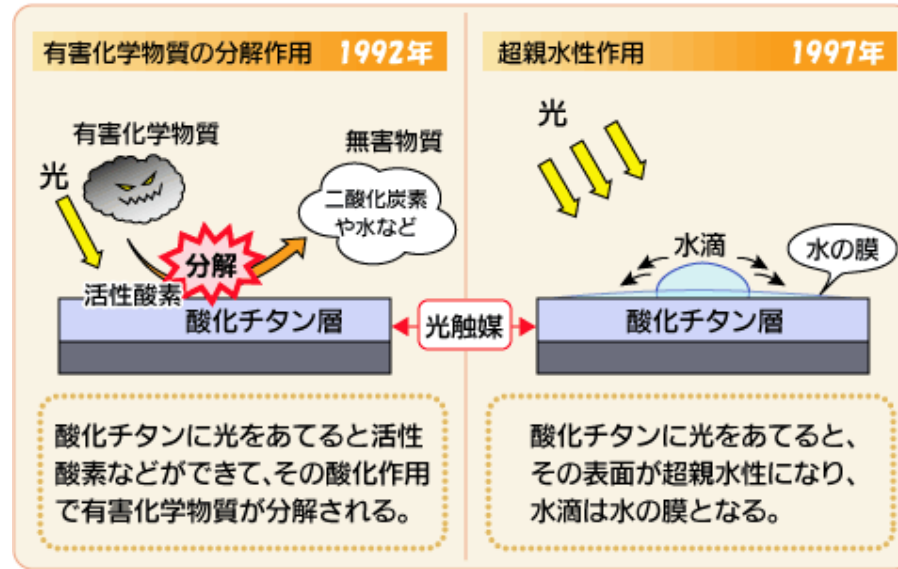


図4-3 酸化チタンの働き

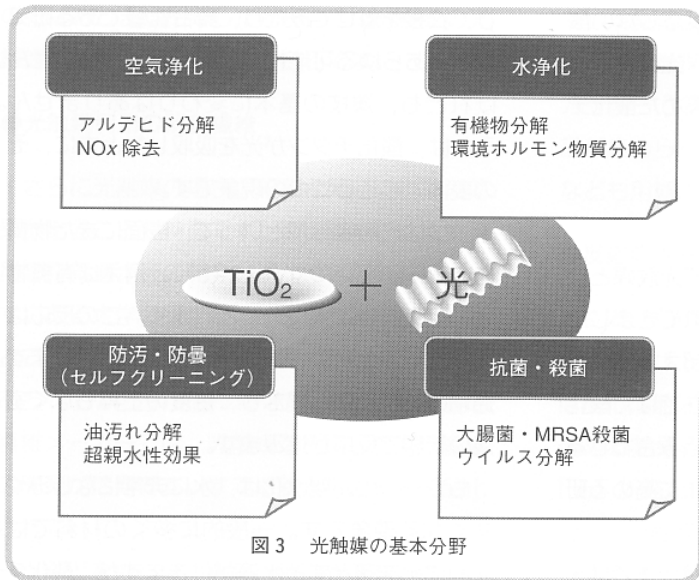
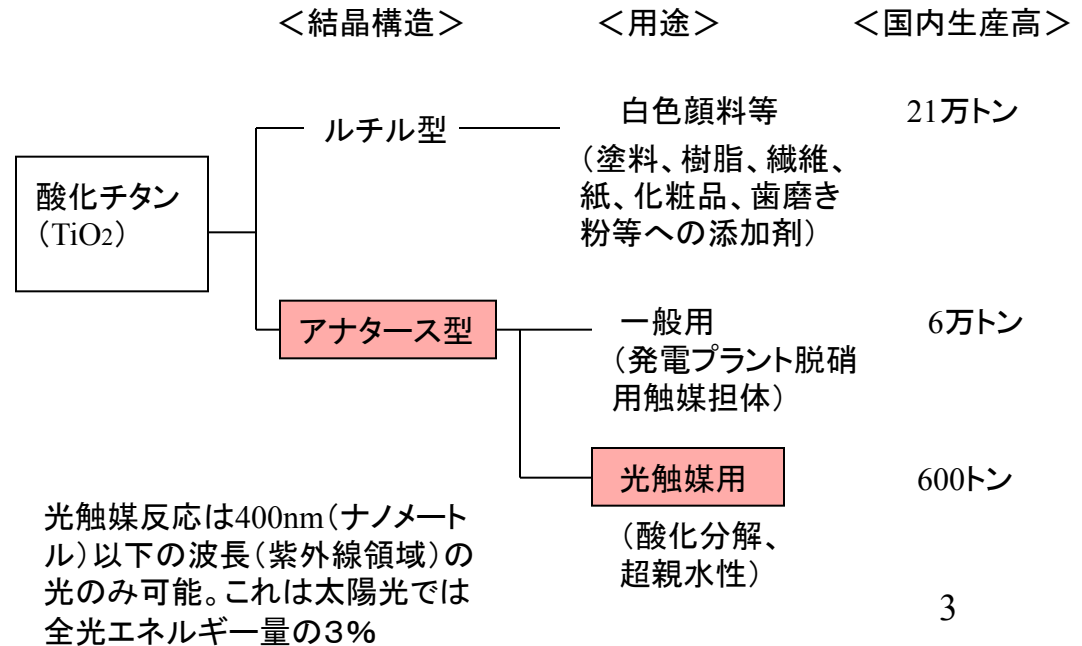


図3 光触媒の基本分野

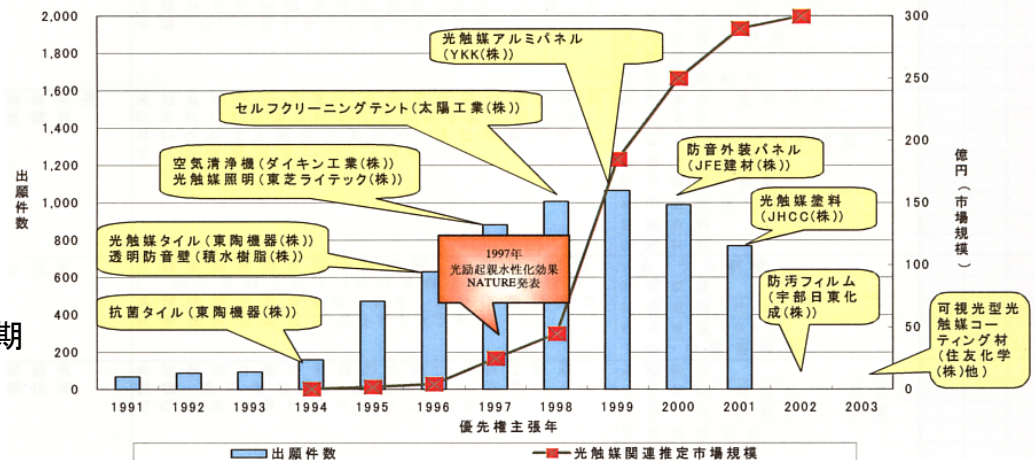
図4-4 光触媒の基本分野



光触媒の歴史

- 1916 ノルウェーで酸化チタンの世界初の工業化
- 1971 ZnO触媒によるN₂Oの光分解を発表(J Cunningham等、K Tanaka等)
- 1972 藤嶋・本多の酸化チタン光電極による水分解の報告(Nature誌)
- 1980 水と有機物から光触媒による水素発生の発表(Nature誌)
- 1984 酸化チタンによるNO₂の光分解発表
- 1986 TiO₂光触媒を用いた空気浄化効果を発表(資源環境技術総合研究所、指宿、竹内)
- 1992 酸化チタン光触媒国際会議第1回、カナダ 一橋本・藤嶋・東陶機器(TOTO)による酸化チタンの抗菌・セルフクリーニング機能の発表
- 1994 高速道路トンネル照明に光触媒を採用
- 1997 TOTO、橋本・藤嶋等が光誘起親水化機能の発表
- 1997 光触媒作用による超親水、超撥水性技術を開発、防汚効果
- 2000 光触媒製品フォーラム、光触媒製品技術協議会の設立
- 2002 堂免等がオキシナイトライド、オキシサルファイド型光触媒の発表
- 2004 光触媒活性評価法JIS規格化

図4-5 日本の光触媒製品の上市時期と特許出願件数推移との関係



・2010年の市場規模は1000億円に達すると言われている。

適用例

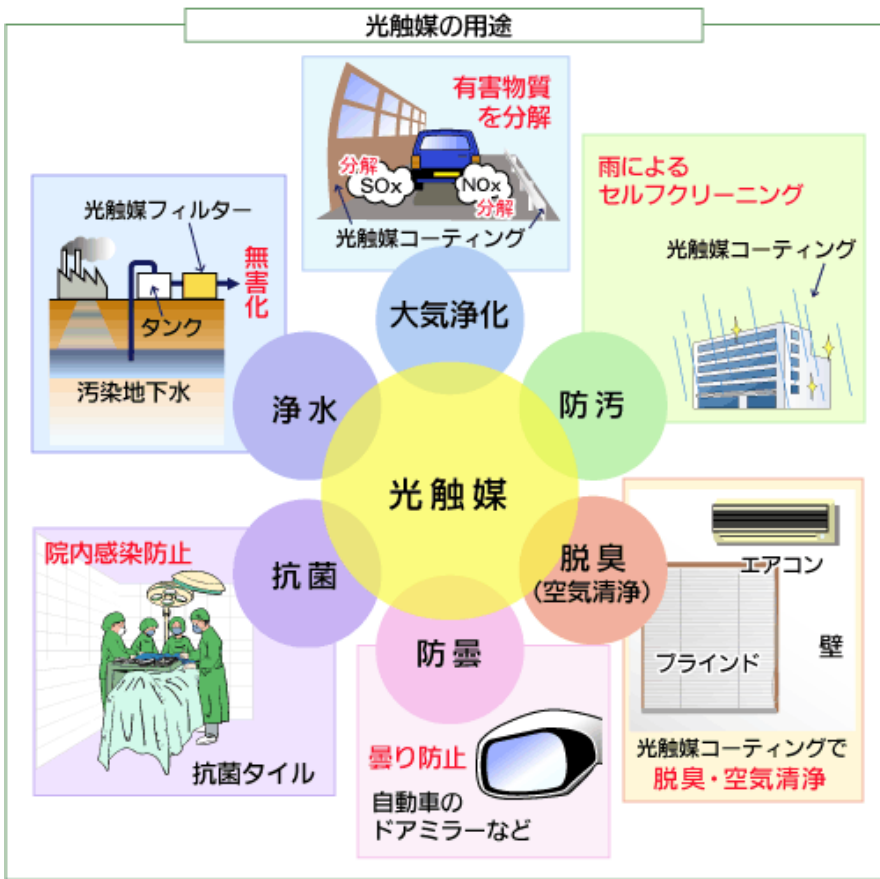


図4-7 適用分野と応用例

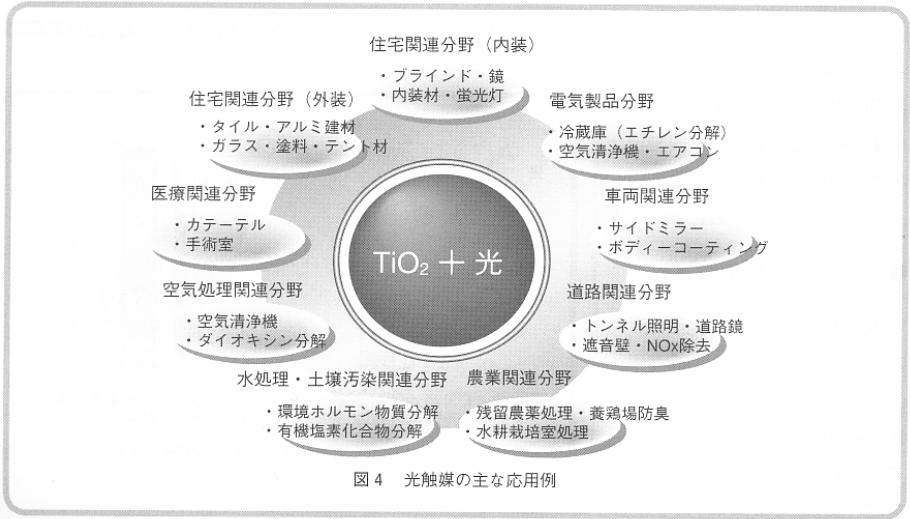


図4 光触媒の主な応用例

図4-6 関連分野

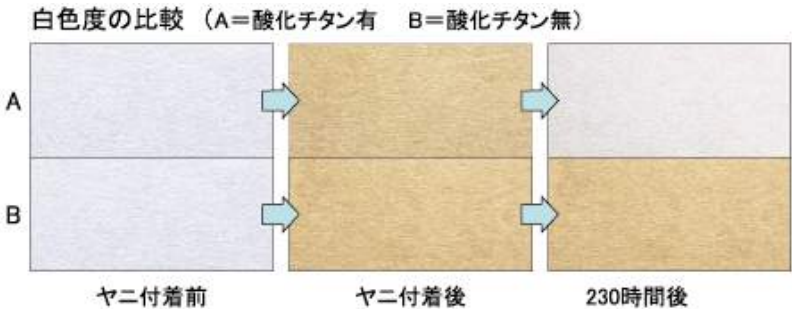


図4-8 セルフクリーニング効果 (MOLZA株式会社)

「水をはじかず、物質の表面に水がなじむ状態(親水状態)」を形成する新技術。TOTOが世界ではじめて開発に成功。この技術と光触媒の有機物分解技術と総称して「ハイドロテクト技術」といいます。

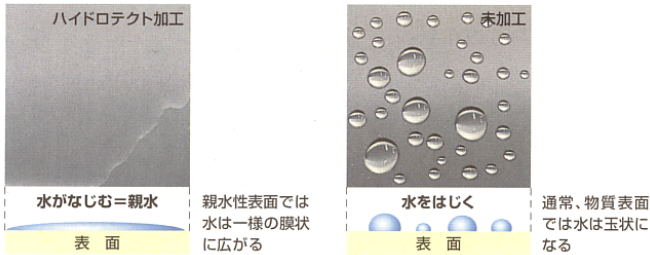


図4-9 超親水性 (ジャパンハイドロテクトコーティングス社)

特長

持続性	触媒反応でTiO ₂ は変化・消耗しないので、時間とともに劣化はしない。また、反応が酸化分解であるため耐性菌の発生のような問題がない
環境性	分解しにくい有害物質に有効。水や洗剤を節約できる。とくに低濃度の汚染物質を分解するのに好適。大気、水、土壌の浄化が可能
エネルギー効率	菌類等の分解に触媒として作用するが、太陽光、蛍光灯などわずかのエネルギーで十分
健康医療技術	あらゆるバクテリアおよび以下の化学物質を分解—アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、キシレン、トルエン、スチレン、メチルメルカプタン、硫化メチル、トリメチルアミン、アンモニア、窒素酸化物、硫黄酸化物
日本優位	特許出願においては、米・欧に比べて優位が顕著

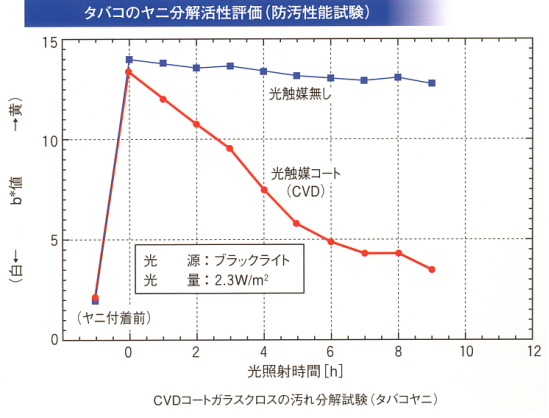


図4-10 タバコのヤニ分解活性化評価 (住友チタニウム株)

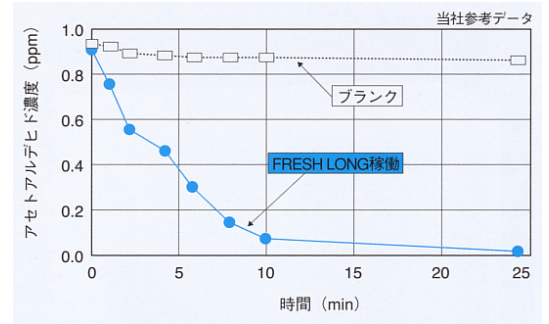


図4-11 脱臭効果—アセトアルデヒドの分解 (日本無機株)

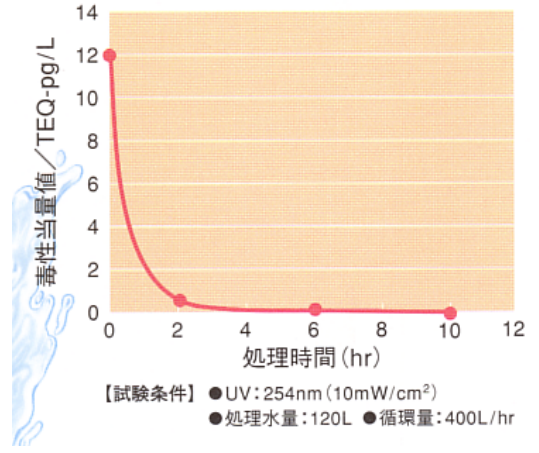
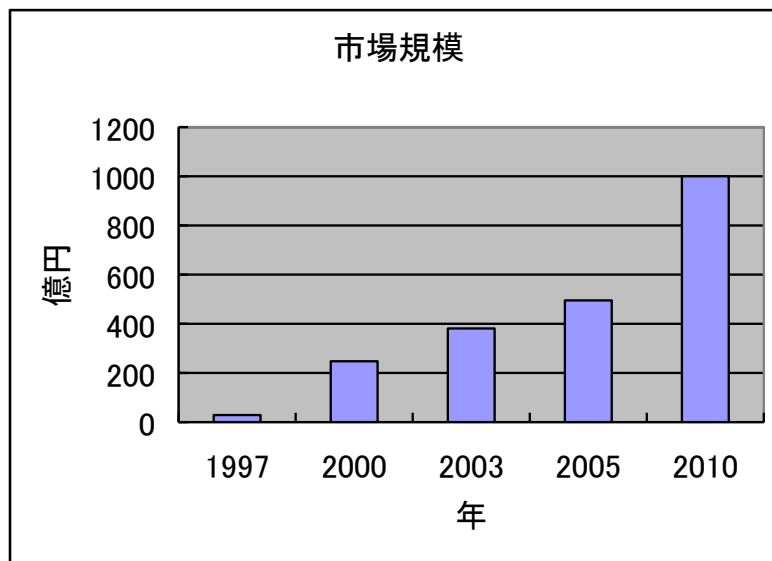


図4-12 水中のダイオキシンの分解 (宇部興産株)

市場の大きさ



年	市場規模 (億円)
1997	25
2000	250
2003	380
2005	500
2010	1000

図4-13 国内市場の伸び

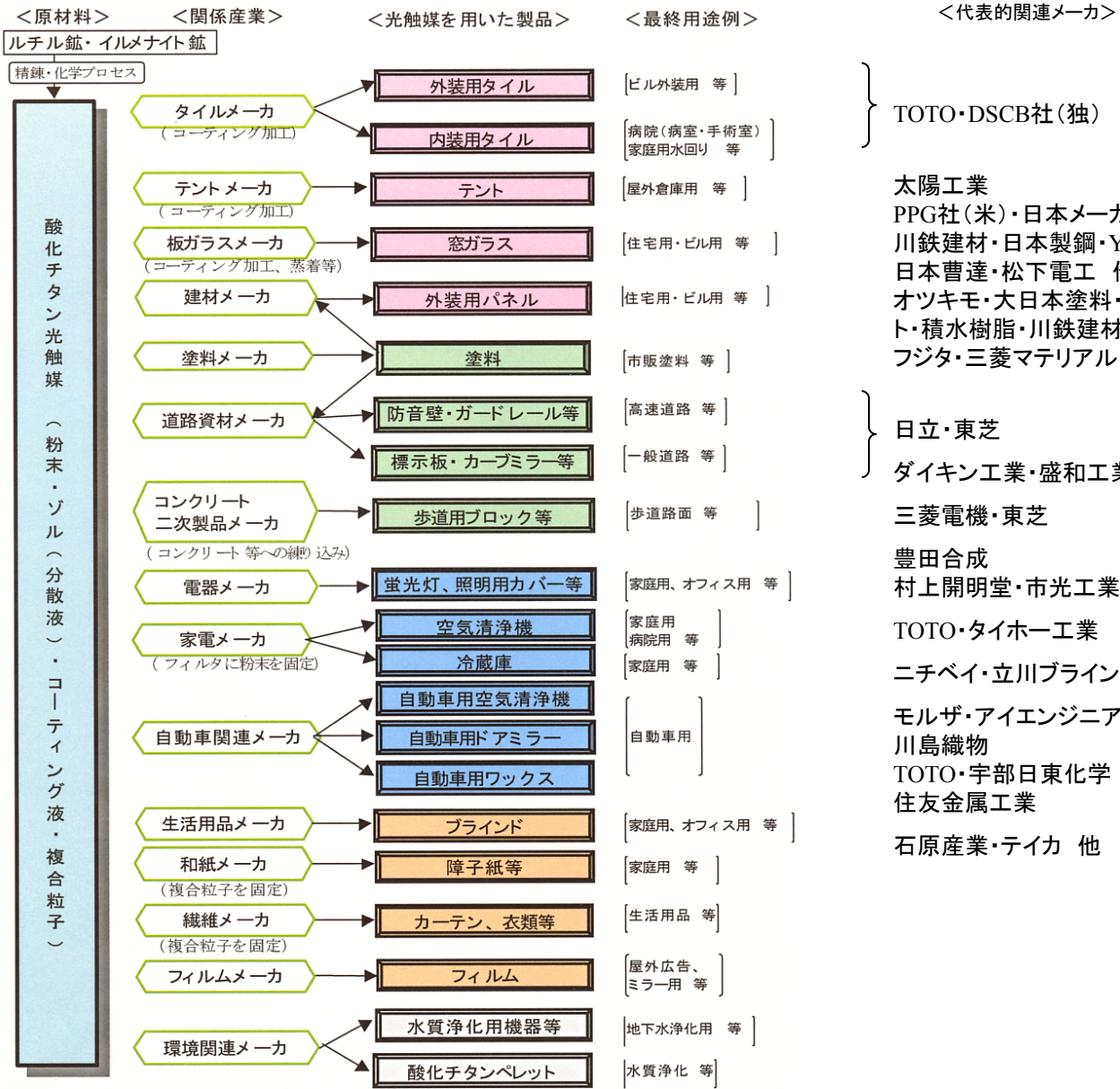
表4-1 事業分野別の酸化チタン光触媒の市場(2000年度)

事業分野	売上金額 (億円/年)	構成比 %	売上金額の対前年度比%	実 用 例
外 装 材	81.1	63.9	36	ビル・住宅外壁、窓ガラス
内 装 材	28.5	22.4	58	病院、福祉施設、空気清浄機脱臭
道路資材	7.8	6.1	54	道路標識、看板、高速道路側壁
浄化機器用フィルタ	7.1	5.6	19	環境ホルモン処理、染色排水処理
生活用品	2.8	2.2	-34	食品包装材、カテーテル表面処理
合 計	172.0	100.0	37	

分野	視点	項目
光触媒活性	原理の発見、超親水性現象発見で日本は優位であるが、光触媒の製造、利用等全領域で世界をリードすること	防汚・抗菌活性、大気浄化活性、防曇活性、水質浄化活性、可視光化
利用用途開発	利用分野での製品開発	大気浄化、水質浄化、防曇、看板、医療材料、繊維材料
触媒調製	高活性、長寿命維持、基材とのマッチングのよい触媒調製、成膜技術	ゾル・ゲル製造、湿式成膜、乾式成膜(PVD、CVD)、下地・中間層材料
基礎研究・評価技術	今後の発展のために必要な課題、評価・標準化技術の開発	基礎研究、活性評価(気相、液相、表面)、評価装置開発、光触媒ランプ、JIS・ISO化
特許戦略	特許面で今までの日本優位性を維持・発展	特許戦略(米、欧、中、韓)、海外事業(生産、販売)
水分解	可視光による水分解で燃料電池用の水素を得る(化石燃料依存からの脱却)	エネルギー効率の優れた水素製造

主な企業

光触媒関連産業



(出典: 技術調査室にて作成)

金属基盤への低温セラミック溶射の技術を活用して、繊維(布)
その他への酸化チタンの溶射

特長

- ① 複雑な形状への皮膜形成が可能
- ② 厚膜・ノンバインダー皮膜形成が可能
(高性能光触媒皮膜、耐摩耗性皮膜)
- ③ 汎用素材提供が可能
(PETフィルム、不織布、金属など)
- ④ 筒等の内面への加工が不可能
- ⑤ 着色、クリア皮膜形成が不可能

溶射手法による
デメリット

適用例

- 布への加工 未来布、カーテン、タオル、靴下、手袋、手拭
- 水監理 クーリングタワー、レジオネラ菌対策ユニット、
飲料水の保管
- 建材・家具 タイル(トイレ、介護施設風呂)、壁板、床材、天井
板、水道蛇口用フィルタ、診察台ヘッドレスト

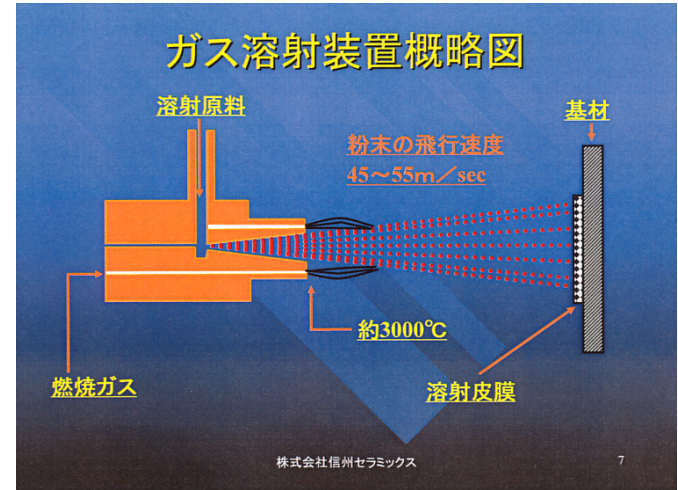


図4-13a 溶射図

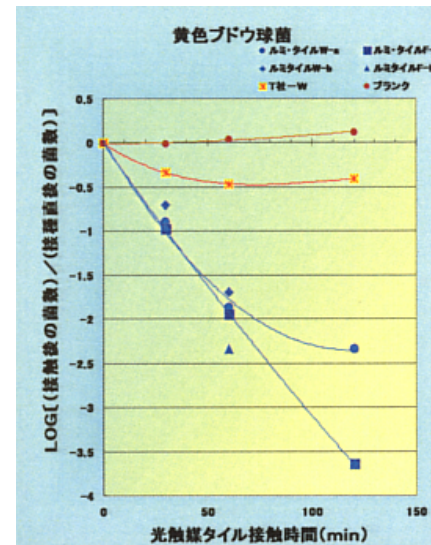


図4-13b 溶射法により形成された光触媒の抗菌性能

経済産業省－技術環境局技術調査室では将来性のある技術分野について技術調査レポートを公表（技術動向編、海外編、統計研究システム編）。技術動向編では第2号として「酸化チタン光触媒に関する産業の現状と課題」について発行－H14.5.31

－光触媒の空気浄化性能試験方法に関するJISを制定－H16.1.20

特許庁－総務部は標準技術集(H16年度)のひとつとして「光触媒(基本原理)」を発表

(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)－光触媒利用高機能住宅用部材プロジェクト(H15年度より)

(独)産業技術総合研究所－環境管理技術研究部門では高機能光触媒材料の創製および実用化のための要素技術の確立を目指した研究を実施

光触媒製品フォーラム、光触媒製品技術協議会－光触媒製品の品質企画の策定など。(両団体は2005年9月までに統合の予定)

東京大学－大学院工学研究科藤嶋研究室 光触媒に関する光機能性材料の研究

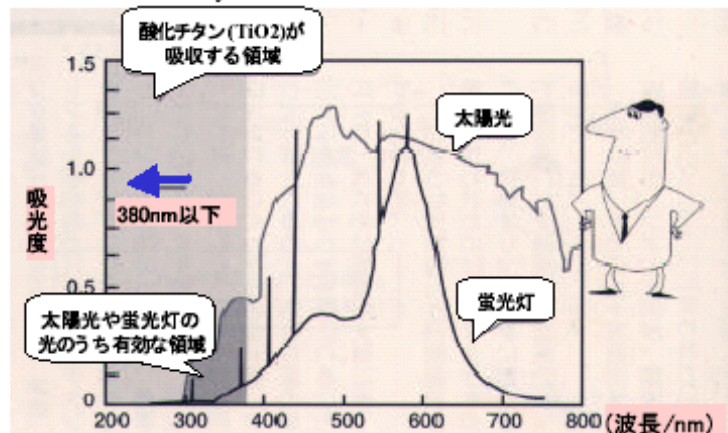
－先端科学技術センター橋本研究室 光エネルギーを利用した環境保全・新規光触媒材料の設計・研究

神奈川県科学技術アカデミー 光触媒ミュージアム－参加企業の製品展示、図書その他の資料収集展示

反応速度	浄化、抗菌、脱臭などの光触媒反応は薬剤反応のような迅速な効果はない。数10時間をかけて反応させる装置と仕組みが必要
表面反応	光を受け、酸化剤を生成し汚染物質を処理するのはすべて酸化チタンを付加した物質表面で行われ、反応が遅い。表面積の拡大、流動層による処理、吸着剤の併用、熱の併用などが必要
光源	可視光には反応せず、紫外線のみが有効。太陽光では約3%しか利用できない。可視光で反応するTiO ₂ 代替材の研究が続けられている。吸収波長域を拡大する材料を追求する
選択的汚染物質処理が不可	環境浄化の場合、OHラジカルなどの活性酸素種が関与しているため、反応に選択性がない。特定の物質の吸着に適した表面構造の付与などが必要
性能劣化	長時間使用で反応生成物の表面での残留、光触媒の脱落・流失などで性能が劣化する。洗浄、機械的清掃、光触媒の再塗布で再生を図る

(参考) 光触媒が機能するために必要な光(波長)と可視光活性型酸化チタン光触媒について

- ・ 現在広く活用されている酸化チタン光触媒は、波長380ナノメートル以下の紫外光を吸収することにより反応性を持つ。
したがって、紫外線ランプ等の付加的な装置を使わない場合は、触媒作用を発生するために、太陽光、蛍光灯中の僅かな紫外光を利用している。
- ・ 太陽光、屋内照明に多く含まれる可視光を利用することができれば、紫外光の少ない屋内での用途で、光触媒の作用が顕著になり、この分野の市場の拡大が期待される。



(日本実業出版社、「光触媒のしくみ」,藤嶋,橋本,渡部著,2000年10月)

図4-13c 太陽光・蛍光灯のスペクトル分布

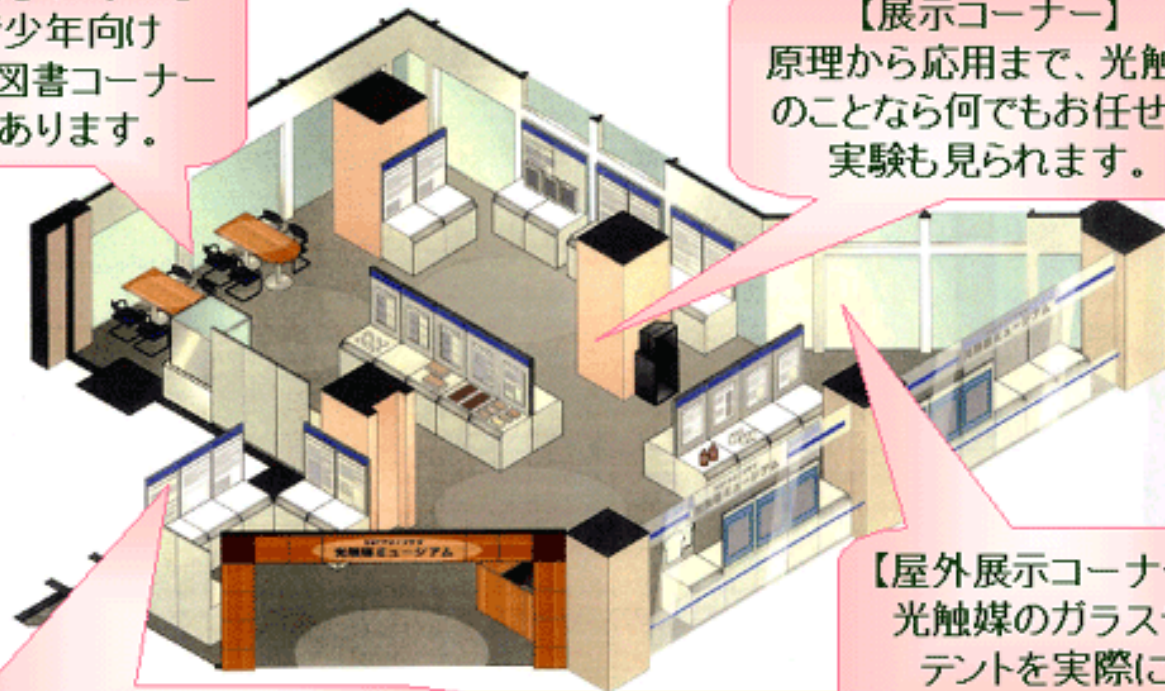
キーワード

<p>酸化チタン</p>	<p>TiO₂で表記される金属酸化物。FeTiO₃(イルメナイト鉱)を加熱、加水分解、熱処理して精製。結晶は白色粉末状で、塗料、印刷インキ、化粧品などの白色顔料として利用されてきた。結晶構造によりルチル型、アナターズ型、ブルッカイト型があり、粒径が小さく、光触媒反応を起こし易いのはアナターズ型</p>
<p>活性酸素</p>	<p>通常の酸素分子O₂と比べて構造的に不安定な化学反応を起こし易い酸素。O⁻など。生体内では核酸を酸化して細胞を破壊する。光触媒上では活性酸素は触媒の表面に吸着されており、強い酸化力をもったままでここからは離れない</p>
<p>イオン</p>	<p>原子の最外殻の電子数は放出したり、取込んだりして、安定な数になろうとする。電子を放出した原子は陽イオン、取込んだものは陰イオンと呼び、電子のやり取りが光触媒の仕組みに大いに関係する</p>
<p>紫外線</p>	<p>電磁波である光は波長により赤外線(770nm~1mm)、可視光線(380~770nm)、紫外線(100~380nm)に分けられる。この紫外線の波長が酸化チタンの電子を励起される波長と合致する。太陽光に含まれる紫外線エネルギーは約3%、蛍光灯はその1/9程度の照度 1 nm(ナノメートル)=10億分の1メートル</p>
<p>コーティング</p>	<p>粉末状の酸化チタンを基板表面に固定する必要がある。(1)無機物の接着剤(バインダー)に混ぜて塗布して乾かす方法。(2)溶剤に分散させ液状(ゾル)にしたものをコーティングし、高温乾燥させて薄膜とする。(3)低温溶射(信州セラミックス社)などの方法がある</p>
<p>本多・藤嶋効果</p>	<p>1972年東大の研究室で発見された光触媒の基本的反応。酸化チタン電極と白金電極をつなぎ水につけて酸化チタン電極に光を当てると、酸化チタン電極に酸素、白金電極に水素が発生することを確認</p>

光触媒ミュージアムはこんなところです。 一度いらしてみませんか？

【閲覧コーナー】
青少年向け
科学図書コーナー
があります。

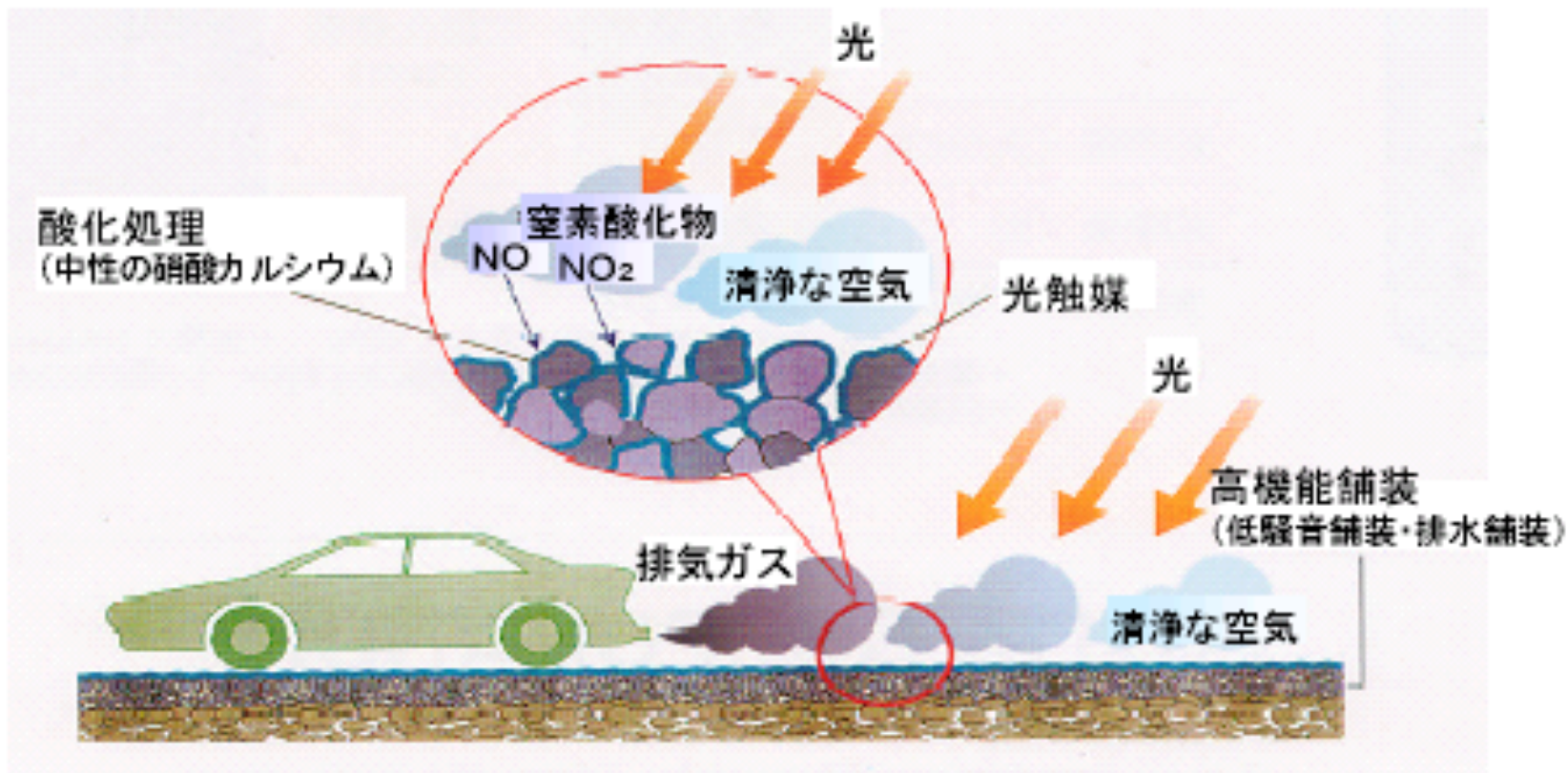
【展示コーナー】
原理から応用まで、光触媒
のことなら何でもお任せ！
実験も見られます。



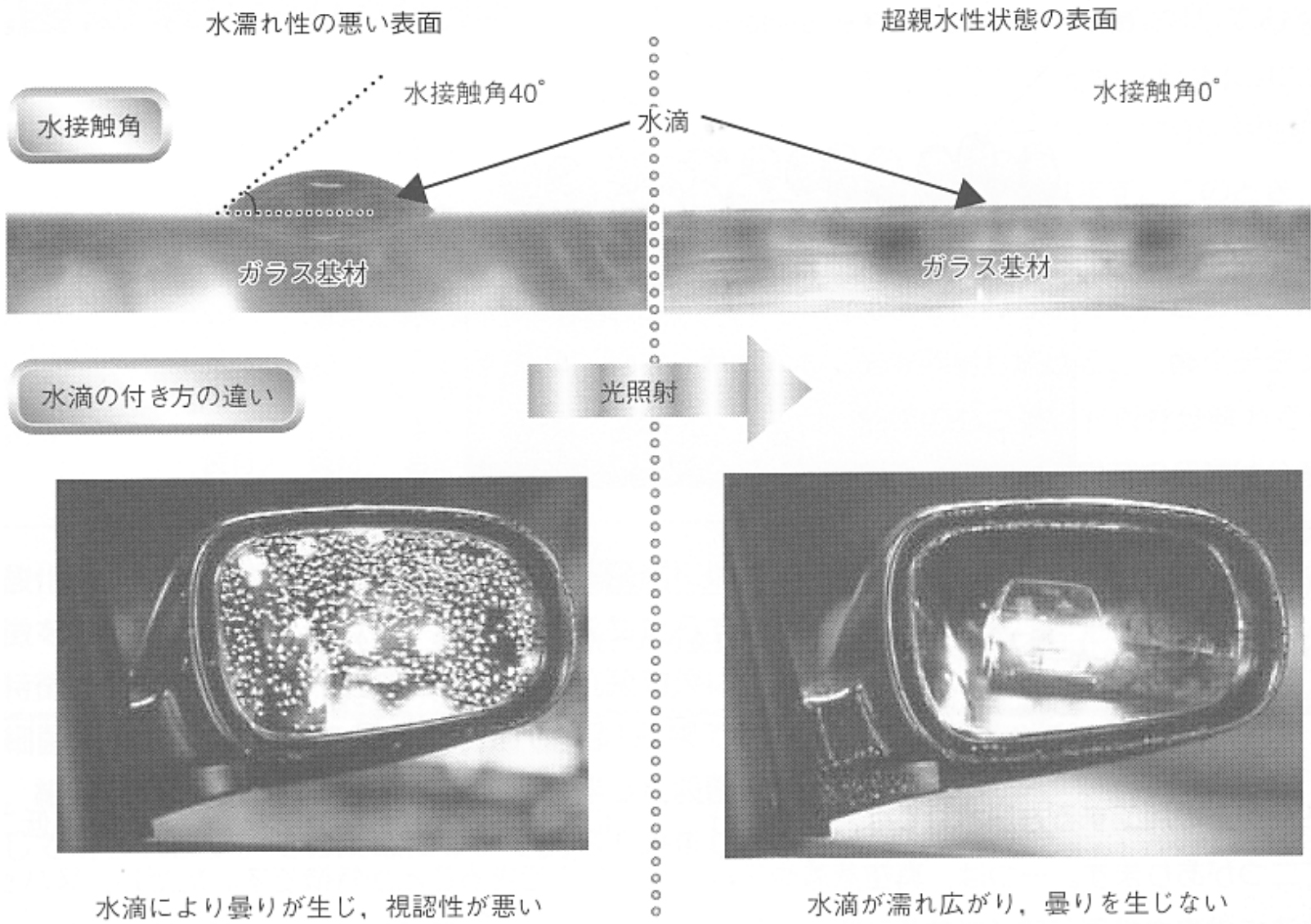
【KSPコーナー】
KSPの概要を紹介しています。

【屋外展示コーナー】
光触媒のガラスや
テントを実際に
使っています。

参考図4-1 光触媒ミュージアム(神奈川県溝の口)



参考図4-2 NO_x浄化の模式図(例) (株フジタ)



参考図4-3 水濡れ性の差による視認性の違い



イルメナイト鉱
(鉄FeとチタンTiの酸化物。
チタンは多くこの状態で存在する)

加熱



りゅうさん
硫酸



硫酸チタニル



硫酸鉄

鉄分を分離

加水分解



水



がんすいさんか
含水酸化チタン (チタンの水酸化物)

熱処理



酸化チタンの
結晶が完成

アナターズ型 (銳錐石)

高温で加熱するとルチル型結晶になる。ドイツ語読みでアナターゼともいう

ルチル型 (金紅石)

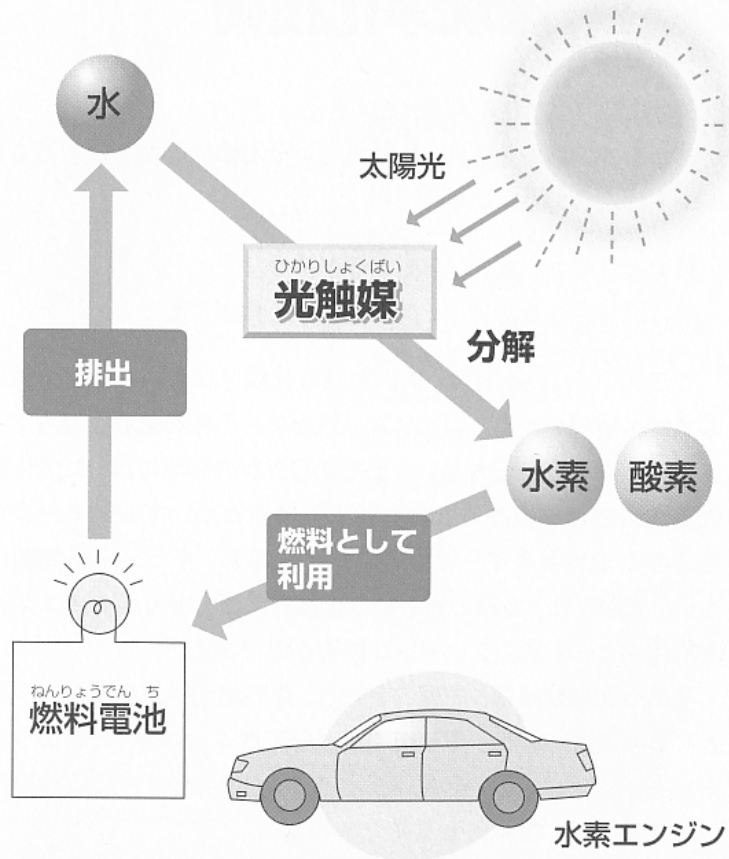
市販されているものはアナターズ型よりも粒径が大きく、光触媒としての活性が低いため、主に顔料として利用される

ブルッカイト型 (板チタン石)

製造が難しいため、工業的にも光触媒としてもほとんど使用されていない

参考図4-4 酸化チタンの製造法(硫酸法)

水素をリサイクルする



- ・ 太陽光で効率的に水を分解できる光触媒が実用化され、この水素の循環が現実に成り立てば、エネルギー資源問題解決の大きな突破口となる
- ・ ただし水素は常温常圧では気体なので、液体や固体の化石燃料と比べて、運搬、貯蔵が容易ではない

参考図4-5 光触媒による水素リサイクル

参考資料

1. 図解 光触媒のすべて 橋本和仁ほか監修 工業調査会 2003.10.30
2. 図解雑学 光触媒 佐藤しんり ナツメ社 2004.8.3
3. 光触媒の世界 竹内浩士ほか 工業調査会ーカップブックス 1998.4.1
4. 技術調査レポート「酸化チタン光触媒に関する産業の現状と課題」 経済産業省 2002.5.31
5. 平成15年度特許出願技術動向調査報告の公表について「光触媒」ほか 経済産業省／特許庁 2004.5.31
6. 調査対象技術の技術概要「光触媒(基本原理)」 特許庁 H14年度標準技術集
7. かながわサイエンスパーク光触媒ミュージアム資料
8. 技術解説 わかる！ 光触媒 NEDO-HP
9. (株)信州セラミックス社 資料

