光触媒の性質を調べる

技術のプラザ

編集協力：あいち産業科学技術総合センター技術支援部・シンクロトロン光活用推進室

カーボンニュートラルがますます重要になる中、光のエネルギーを使って化学反応を起こさせる光触媒が再度脚光を浴びている。例えば、光触媒を利用して水の化学反応を起こさせると水素が得られる。この水素は、製造時に二酸化炭素を排出しないためグリーン水素と呼ばれている。これらはカーボンニュートラル時代における夢のエネルギー源となりうるため、多くの研究が行われており、実用化の手前まで来ている。今回は古くから知られている光触媒である酸化チタンについて、構造や化学状態と機能の関係を調べる分析方法としてX線吸収分光を紹介する。

■光触媒と酸化チタン

太陽光やLEDライトなどは、光としてエネルギーを放射している。この光のエネルギーを利用する方法として、現在最も実用化されているのが太陽電池で、太陽からのエネルギーを電気として取り出している。

一方で、太陽電池はその製造に多くのコストがかかり、環境に対する負荷も大きいため、光からエネルギーを取り出す代替物質に関する研究は数多く行われている。そのひとつとして、光を直接電気エネルギーとして取り出すのではなく化学エネルギーとして取り出して利用する、光触媒に関する研究開発も進められている。

それ自体が丈夫で軽い金属であるチタンは、軽金属として航空機やメガネフレームなどに実用化されている。そのチタンを酸化してできる酸化チタンは、その他の物質とは違った特徴的な性質を持つことで知られる。それが、光のエネルギーを受けて化学反応を引き起こす、光触媒反応性である。すなわち、紫外線等の光のエネルギーを受けると酸化チタンと呼ばれ、見た目は白い粉末状であるなどを酸化することができる。その反応を利用して水を分解することで、エネルギー源である水素と酸素を合成することができる。また、光照射による有機物の分解を起こすことも可能で、空気中を漂うVOCや表面に付着する有機系の汚れの分解、細菌やウイルスなどの微生物の死滅など、その応用範囲は多岐にわたる。光触媒反応性を持つ物質は多く存在するが、酸化チタンはその効果が発見された最初の物質である。

酸化チタンはチタン原子と酸素原子が規則正しく並んでできている。このような元素の規則的な並び方を結晶構造と呼び、一般的な温度・圧力の条件では酸化チタンの並び方は図1のように2種類の結晶構造が存在する。それぞれアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタンと呼ばれ、見た目は白い粉末状であるため区別をつけることはできないが、アナターゼ型酸化チタンの方が強い光触媒反応性を示すため、厳密に区別して合成を行う必要がある。

■構造や電気的な状態の分析手法

2種類の酸化チタンを区別する手法はいくつか知られているが、今回はX線吸収分光を紹介する。X線吸収分光は、2種類の酸化チタンを区別するだけでなく、チタン原子の結合状態や電気的な状態をも詳細に調べることができる手法である。すべての物質はX線を吸収するが、X線のエネルギー帯ごとの吸収量はその物質に含まれる元素やその化学状態に依存することが知られている。したがって、どのエネルギーのX線をどれだけ吸収したのかを調べることで、試料に含まれる元素の種類、化学状態などを知ることが可能となる。

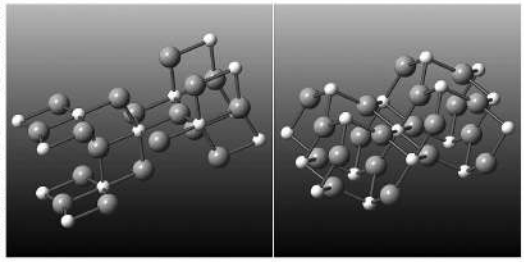


図1　アナターゼ型酸化チタン（左）とルチル型酸化チタン（右）

酸化チタンの場合、アナターゼ型とルチル型で吸収のパターンが異なるため、区別は容易である。

ほか、ピーク形状の詳細な検討を行うことで、チタンの電子状態や結合状態など、X線回折による結晶構造解析では得られない情報を得ることもできる。

図2は試薬として売られているアナターゼ型及びルチル型酸化チタンと、構造が未知の合成酸化チタンナノ粒子のX線吸収分光スペクトルである。

横軸は照射するX線のエネルギー、縦軸はX線の吸収量に比例する物理量である放出電子量を示す。X線の吸収は元素により複数のエネルギー帯で起こる現象であるが、今回はチタン原子が関係するX線吸収のうち、比較的エネルギーの低い吸収帯のデータを示す。試薬のアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタンのX線吸収スペクトルと比較することで、測定した酸化チタンナノ粒子がアナターゼ型に近い構造を持っていることがわかる。さらに詳細にみていくと、ナノ粒子では一部でアナターゼ型と異なる形状の吸収スペクトルになっており、不純物や表面状態、ナノ粒子の形状などの外的な要因によるものと考えられる。

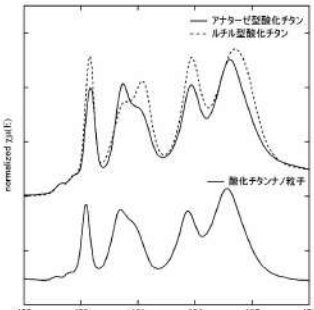


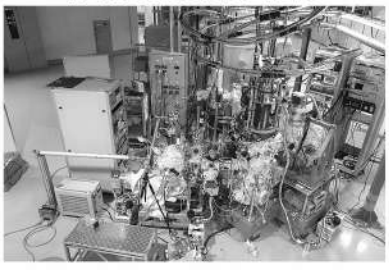
図2　各種酸化チタンのX線吸収分光スペクトル

X線吸収分光は、幅広いエネルギー領域において明るいX線を出す光源が必要で、一般的な実験室の装置では測定が困難である。

あいちシンクロトロン光センターは、この条件を満たす光源のひとつである。

そのうちのひとつ、「あいちシンクロトロン光センターBL7U」はリチウムや炭素などの軽元素のX線吸収分光測定に最適なエネルギーを取り出し、X線吸収分光測定ができる。

例えば、電気自動車や携帯電話に用いられるリチウムイオン電池は、最も軽い金属であるリチウムが使われており、リチウムの酸化還元反応を通じて電気エネルギーを充放電している。そのため、電池の開発にはリチウムの電子状態や結合状態を知ることが必須であり、BL7UのX線吸収分光測定が頻繁に用いられる。大容量で急速充電に耐え、しかも安全な電池の開発に、BL7Uでの実験が大活躍しているのだ。



あいちシンクロトロン光センターBL7U

設備紹介　あいちシンクロトロン光センターBL7

電池や触媒の開発に大活躍

シンクロトロン光とは？

Q　シンクロトロン光とは？

A　光速近くまで加速した電子を電磁石等で走らせる磁場に入れると、電子は磁場からの力を受けて曲がる。このとき失われる電子の運動エネルギーの一部が光となって、曲げられる前の運動方向に向けて照射される。この方法で得られる光のうち、シンクロトロンと呼ばれる加速器から照射される光をシンクロトロン光と呼ぶ。

シンクロトロン光は、電子の加速エネルギーに応じた最大エネルギーを持つ広いエネルギー領域を持つ光であり、可視光線はもちろん、赤外線や紫外線、X線といった光も含まれている。また、輝度が高いことも特徴で、実験室のX線光源の数万倍の輝度を持っている。シンクロトロン光はその特徴から夢の光と呼ばれ、実験室のX線装置では原理的に難しいX線吸収分光測定や、輝度が必要な小角X線散乱測定などに利用されている。また、高い輝度を利用した迅速分析も可能で、多数の分析結果から新規物質の探索を行うマテリアルインフォマティクスなどに利用されている。愛知県ではあいちシンクロトロン光センターでこの高輝度光を使った実験が可能である。

電子の加速装置から放出される明るい光

わが社の技術開発

NanoZone Japan株式会社

岸下淳子代表取締役

バインダーレスで挑む光触媒の可能性

ヒントはヤモリの足裏吸着原理

有害なものを一切含まない安全な「自己結合性酸化チタン」による光触媒の環境浄化技術で、皆さまの生活に穏やかさを届けたいと、2019年より事業をスタートしました。

酸化チタンを素材とした、光触媒という現象・技術は、50年以上前に発見されています。光触媒とは、酸化チタンに紫外線を当てると、UV光子エネルギーが電子エネルギーに変換され、その表面に接触した酸素または水を励起してエネルギーを共有し、その表面に直接接触する有機物を酸化分解するという触媒反応です。

その現象を応用し、有機物の汚れを分解するセルフクリーニング外装建材や、室内空気清浄機など、さまざま分野で製品開発が行われてきました。さらにコロナ禍においては、感染症対策に抗ウイルス効果があると広く知られることになりました。

酸化チタンは、そのまま素材表面に付着させることができないため、必ずそれぞれの素材に適したバインダーと混合して使用されてきました。しかし、バインダーと混合すると、素材に付着できても酸化チタンの表面がバインダーで覆われてしまい、その表面でのみ機能する触媒反応が十分に起こりません。そこで弊社は、「バインダーなしで酸化チタンのみを素材の表面に付着させる」という課題に取り組みました。

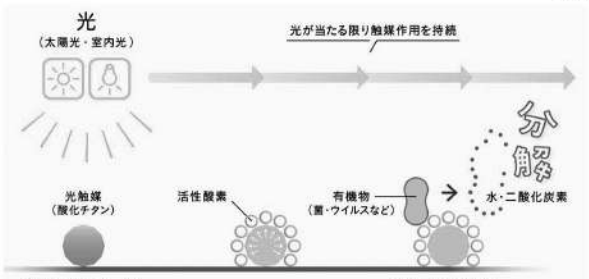


写真1　酸化チタンの光触媒作用

科学の分野で注目されている「バイオミメティクス（生物模倣技術）」は、自然の現象を観察・分析して、それをヒントに新しい科学技術やものづくりに生かすというやり方です。

弊社もこれに倣い、ヤモリが重力に逆らって壁や天井に張り付いていられる現象を応用しようと考えました。この現象は、ファンデルワールス力（分子間力）という力で、ヤモリの指先にあるシーティーという超微細な繊毛が、あらゆる表面に緻密に沿い密着し、その無数の先端に発生している微弱な原子間力を集合して張り付いているのです。

そこで、酸化チタン粒子を極小化（ヤモリの毛先と同じサイズ）することで、期待通り、酸化チタン粒子はバインダーを使わずに、様々な素材表面に付着することができるようになりました。これにより、一気に応用分野を実用的に拡げることができました。

極微小粒子（均一な2～3μm）でも、基本的には酸化チタンの物理的・化学的特性はほぼ変わりません。光触媒機能はそのままで、従来に比べ遙かに強い触媒作用があり、微弱な光でも反応できることが分かりました。これまで十分ではなかった、室内の殺菌、消臭、防汚効果を実用的レベルで発揮するだけでなく、その持続性においても、バインダー無しで施工表面に存在し、極めて長期に光触媒効果を維持します。また、目に見えない上に、触れても感じることができないサイズなので、素材表面の色調やテクスチャーが変化することはありません。

しかし、極微小粒子であることで、光触媒機能発現の要因に関して、未だ十分な研究や量子学的な分析が行われてはいません。今後も引き続き、高度な試験研究機関のご協力をいただき、弊社が開発した「自己結合性酸化チタン」の物性の解明を行うとともに、従来製品ではできなかった分野への応用や海外市場にも展開していきます。

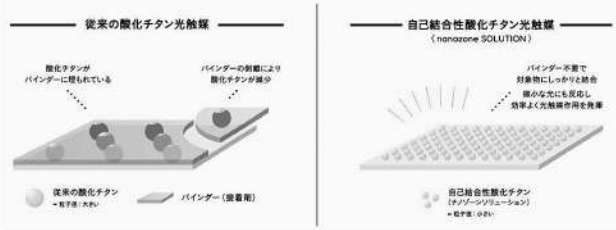


写真2　酸化チタンの表面への付着方法

写真3　自己結合性酸化チタンの施工イメージ

＜会社概要＞

会社名	NanoZone Japan 株式会社
所在地	愛知県名古屋市中村区名駅1－1－1
代表者	代表取締役　岸下淳子
電話	052・718・3833
FAX	052・718・0353
URL	https://nanozone.jp/
設立	2019年
資本金	300万円
社員数	13人
事業内容	自己結合性酸化チタンの光触媒作用による環境浄化やエネルギー開発

Q&A

豆辞典

X線回折

結晶構造を見分けるもっとも一般的な手段

一般的な調査方法がX線回折である。X線を試料に照射すると、試料の結晶構造に応じて複数の決まった角度にX線が反射される、回折という現象が起こる。

その回折角度や回折強度のパターンは文献やデータベースで調べることができるため、測定して得られた回折パターンと比較することで、含まれる物質名や結晶構造を特定することができる。

結晶構造の違いを議論する場合に、最も

測定試料は粉末が一般的であるが、平滑な表面上の薄膜や固体など、さまざまな状態の試料に対応可能である。また、シンクロトロン光を光源とすることで、迅速分析や微量分析にも対応できる。