

量子触媒の特性とその実用化

Development of the Quantum Catalyst and its Photo-catalysis Characteristics

岸 政七

Masahichi Kishi

Abstract The Quantum catalyst has been discussed to put on development stage with emphasizing such many applications as fiber Quantum catalyst kneaded, water purification, prevention of environmental pollution, removal and decomposing pollutant in dark environment, antibacterial capability, realization the fifth generation solar cell, and synthesis equipment. It has been successfully examined that the Quantum catalyst is successfully synthesized to achieve more than ten thousand times photo-catalytic activity that of the most effective existing 7nm ϕ titanium oxide photo catalyst in the ultraviolet irradiation environment. This key material, Quantum catalyst of ten thousand capability, is only synthesized by newly developed equipment with simultaneously facilitated both with supercritical fluid and such comparatively large size bead mill as mild dispersion.

1. はじめに

炭化ケイ素、ガリウム燐、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、カドニウムセレン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化タングステン、燐酸銀、酸化チタン、酸化ハフニウムなど、多くの光触媒物質が存在している。また、光触媒物質は、光エネルギーを吸収し、電子とホールを、物質外に放出する効果を利用する光電素子として、古くから身近な物質として活用されてきた。

光触媒物質に第2物質を担持させ、光触媒活性を改善できることが知られている。例えば、白金を担持した酸化チタンは、優れた光触媒活性を発現する。これは、金属の白金を酸化チタンに担持させることでショットキーバリアが生じ、酸化チタンのバンドギャップを狭め、3.2eV以下の低いエネルギーの光を吸収できるように改質され、光触媒活性が改善されるためである。

また、酸化チタンに窒素などをイオンインプラレーションなどで打ち込み、酸化チタン結晶中のチタン原子の一部を窒素で置き換えることで、光触媒活性が改善され、可視光応答型の光触媒物質が実現される。

第2物質として酸化物を担持する量子触媒は、第1物質の結晶構造に歪を与えることなく、光触媒活性を改善し、赤外域から紫外域までの全エネルギーレベルの光を吸収し、遮光環境でも光触媒活性を発現する新しい物質

として知られている。この新しい物質である量子触媒の特徴を活かした実用化について議論する。

2. 光触媒物質と光触媒活性

2.1 反応速度比と光触媒活性

定量評価に適合する計測手段として、アセトアルデヒド分解量を計測する光触媒活性が用いられる。ガスパックA法に準拠、すなわち、窒素キャリアガスの重量比100ppm程度のアセトアルデヒドガス試験ガスと、対象物質をガスパックに封入し、照射強度1mW/cm²の紫外線を一定時間照射した後のアセトアルデヒドの残留ガス濃度を計測する。

対象物質の形状にも、固体、粉体、液体など種々あり、対象物質の質量を規定する方法も一通りでは決められない。また、試験ガス濃度もバラバラであり、使用容量も一定ではない。試験環境の温度、気圧など、詳細な試験環境の差異を列挙すると際限が無い。

バラバラな試験条件で残留ガス濃度を比較し、何倍の性能になったと分っても、不確定要素が多く、一意的に判断できるものではない。

統一的に理解できる光触媒活性の評価尺度として、反応速度比を定義する。

周知のように、初発ガス濃度 W_0 のT時間後のガス濃度 $W(t)$ は、式2.1で記述できる。

$$W_i(T) = W_0 \exp(-\alpha k_i T) \quad (2.1)$$

ここに、

α はガス量、気圧、温度、物質質量、紫外線照射エネルギーなど計測環境で変化するシステム定数

k_i は、物質 i の反応速度定数

初発ならびに T 時間経過後のガス濃度を測定することで、物質 i の反応速度定数 k_i は、式 2.1 の両辺の対数を求め、次のように与えられる。

$$k_i = -\frac{1}{\alpha T} \ln \left\{ \frac{W_i(T)}{W_0} \right\} \quad (2.2)$$

しかし、式 2.2 が表すように、反応速度定数 k_i は、ガス濃度 W_0 、 $W_i(T)$ 、システム定数 α 、ならびに、観測時間 T の関数になっている。このため、実験システム定数の気圧、温度を厳密に保ち、物質質量精度を十分高く採り、かつ紫外光照射強度や照射時間を厳密にする必要がある。しかし、紫外光照射の光源に放電管(蛍光管)が用いられることが多く、電源電圧や周波数の影響を受け、照射強度を一定に保つことは不可能であると言っても過言では無い。このため、不確定要素を排除するために、統計手法が必要になり、計測を何度も繰り返す必要が生じ、反って不確定要素が増大するなど厳密な評価を一層困難なものとしていた。

2 種類の物質を同時に測定する手法を導入すれば、式 2.2 から不確定要素が排除され、結果、計測数を減少でき、精度を高めることができることを示す。

今、物質 s を標準物質とすれば、その反応速度定数は、式 2.2 と同様な式 2.3 に与えられる。

$$k_s = -\frac{1}{\alpha T} \ln \left\{ \frac{W_s(T)}{W_0} \right\} \quad (2.3)$$

対象物質 i と標準物質 s との反応速度比 r_i の比、すなわち反応速度比を、次のように定義する。

$$r_i = \frac{k_i}{k_s} \quad (2.4)$$

式 2.2 ならびに式 2.3 を、式 2.4 に代入すれば、反応速度比 r_i で、つぎに与えられる。

$$r_i = \frac{-\frac{1}{\alpha T} \ln \left\{ \frac{W_i(T)}{W_0} \right\}}{-\frac{1}{\alpha T} \ln \left\{ \frac{W_s(T)}{W_0} \right\}} = \frac{\ln \left\{ \frac{W_i(T)}{W_0} \right\}}{\ln \left\{ \frac{W_s(T)}{W_0} \right\}} = \frac{\log \left\{ \frac{W_i(T)}{W_0} \right\}}{\log \left\{ \frac{W_s(T)}{W_0} \right\}} \quad (2.5)$$

式 2.5 に示すように、対象物質 i の反応速度比 r_i は、標準物質 s と対象物質 i のガスパック試験を同時に実施することで、両物質に対するシステム定数 α を等しくでき、反応速度比は、システム定数を排除した厳密な形式で表現できる。

封入ガス量と物質質量を正確に計測することは比較的容易である。両物質を同時に試験することで気圧、温度(室温)、照射エネルギー等を等しく保つことができ、互いのシステム定数 α を一致させられる。大型のボンベに収容した標準試験ガスを用いれば、両物質の初発ガス濃度 W_0 を、ほぼ等しく保つことさえできる。任意な計測時間 T 時間後の標準物質 s のガス濃度 $W_s(T)$ と、物質 i のガス濃度 $W_i(T)$ を知ることで、反応速度比 r_i が、初発ガス濃度と残留ガス濃度の対数の比のみ

で与えられるユニークな値として求まる。なお、式 2.5 に示すように、自然対数であろうが常用対数であろうが、対数の基底値に関する係数は相殺され、反応速度比は対数の基底値に関わらず同一の値となる。また、反応速度比 r_i は、計測時間 T の値に関係せず、任意の計測時間に対してユニークな値を示し、反応速度比は物質の固有値になっているとも言える。

標準物質として、入手しやすい市販酸化チタンの石原産業製 ST-01 を用いる。石原産業製 ST-01 に関しては、同社の Web サイトにアセトアルデヒド残留濃度特性が明示されており、標準物質として利用しやすい長所がある。Web サイト公表値は、光触媒 ST-01 の 1 時間経過時の残留ガス濃度が 1% となっている。以降、標準物質として ST-01 を、その残留ガス濃度として 1% を用いるものとする。

2.2 反応速度比と光触媒活性

「光触媒の何倍の新しい触媒ができた」という新聞記事を、よく目にする。この光触媒活性比 a_i と反応速度比 r_i の関係を議論する。

光触媒活性比 a_i は、式 2.6 に示すように、標準物質 s の残留ガス濃度比と、対象物質 i の残留ガス濃度比の比として定義される。

$$a_i = \frac{\frac{W_s(T)}{W_0}}{\frac{W_i(T)}{W_0}} \quad (2.6)$$

標準物質 s と対象物質 i の残留ガス濃度比の対数の比の間には、式 2.5 に示されるように反応速度比として関係付けられる関係が存在している。従って、標準物質 s の残留ガス濃度比を用いて整理すれば、次のような光触媒活性 a_i が求まる。

$$a_i = \left\{ \frac{W_s(T)}{W_0} \right\}^{1-r_i} \quad (2.7)$$

標準物質 s の残留ガス濃度比 10^{-2} を代入し、整理すれば、反応速度比 r_i は、次に示す光触媒活性比 a_i の簡単な関数で与えられる。

$$r_i = 1 + \frac{1}{2} \log \{ a_i \} \quad (2.8)$$

逆に、光触媒活性比 a_i は、式 2.9 に示す反応速度比 r_i の関数で、一意に与えられる。

$$a_i = 10^{2(r_i-1)} \quad (2.9)$$

2.3 既存光触媒物質の反応速度比

2010 年、東京大学と NEDO が新しい光触媒物質として酸化タングステンの開発に成功した。その光触媒活性比 a_w は 16 倍であると新聞発表されている。この酸化タングステンの反応速度比 r_w は、式 2.8 から、次のように 1.6 と知れる。

$$r_w = 1 + \log_{10} \{ 16 \} = 1.60 \quad (2.10)$$

市販されている白金担酸化チタン MPT-623 の光触媒活性は 145 倍と公表されているので、反応速度比 r_p は、次のように、2.08 であることが知れる。

$$r_p = 1 + \log_{10}\{145\} = 2.08 \quad (2.11)$$

白金担持酸化チタン MPT-623 は、現在までに入手し計測した市販光触媒物質中、最大の反応速度比を示した光触媒物質である。

2.4 量子触媒の反応速度比

図 2.1 に量子触媒の合成例について、ガスパックA法に準拠測定した反応速度比の値を示す。この量子触媒の合成例では、第 1 物質として市販の粒径 7nm のアナターゼ酸化チタン、石原産業製 ST-01 を用い、第 2 物質の相対モル比を $10^{-7} \sim 10^0$ に変化させている。図 2.1 の横軸は第 2 物質と第 1 物質である酸化チタン ST-01 との相対モル比を、縦軸は反応速度比を表す。ここで、相対モル比とは、図 2.1 の横軸の最大モル比を基準とした相対値を示すものとする。

ガスパック試験をほぼ 1 日間隔で、7 回繰り返し計測した値を、観測回をパラメータとして図 2.1 に示す。

図 2.1 に示すように、量子触媒の反応速度比は、相対モル比 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ の領域において、大きくなる傾向がある。

例えば、相対モル比 10^{-3} における反応速度比は、第 1 ならびに第 3 回では 3.06、それ以外の観測回の反応速度比は 4.03~4.67 と計測されている。

反応速度比から求められる光触媒活性比、すなわち光触媒活性が何倍であるかの値は、3.06 の量子触媒の光触媒活性比は $10^{2(3.06-1)} = 10^4$ 、すなわち 1 万 3 千倍、4.03~4.67 の量子触媒の光触媒活性比は $10^{2(4.03-1)} \sim 10^{2(4.67-1)}$ 、すなわち 114 万 8 千倍~218 万 7 千倍であることが知れる。

3. 量子触媒の実用化

3.1 量子触媒種類と特徴

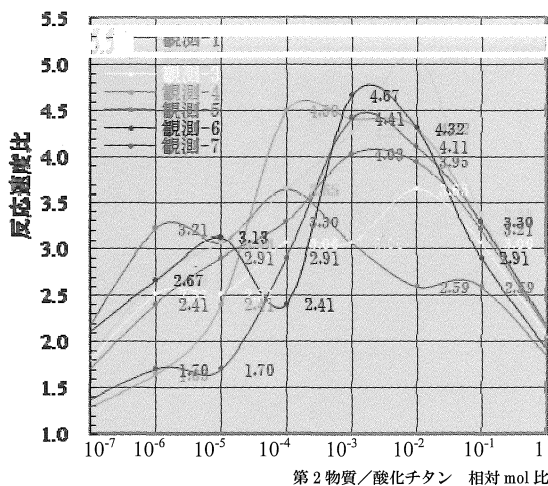


図 2.1 反応速度比 vs. 第 2 物質/酸化チタン相対 mol 比
Fig.2.1 Normalized reaction velocity vs. the secondary material relative molar ratio to titanium oxide

図 2.1 に示されるように、量子触媒は他に類を見ない大きな反応速度比を有している。この特徴を活かすために予備実用化試験を実施した。

図 3.1 に量子触媒と光触媒のエネルギー吸収域を示す。

光触媒の酸化チタンは、図に示すように、紫色の可視光の波長 390nm 以下、3.2eV 以上の光を吸収し、光触媒活性を発現する。エネルギー吸収域は、主として紫外光域に存在する。

一方、量子触媒は、TX-3~TX-6 の 4 種開発されており、緑色可視光の波長 540nm 以下、2.3eV 以上の光を必要とする TX-3 以外は、波長 830nm 以上の長波長の赤外光からもエネルギーを吸収し、光触媒活性を発現する。

波長 540nm 以上の長波長の可視光を吸収する量子触媒 TX-3 は、科学技術振興財団 (現、科学技術振興機構 JST) の研究助成を受け 2003 年に開発した^{(1~2),(5)}。量子触媒 TX-3 の第 2 物質は、酸化第 2 鉄である。

酸化シリコンを第 2 物質とする量子触媒 TX-4 は、窯業技術に基づく TX-4、液相結晶成長技術に基づく TX-4e に大別される。2 を超える反応速度比を獲得した量子触媒 TX-4 は、量子触媒の広範囲な応用分野に及ぶ実用化への道を拓いていると思われる。以下、実用化に向け実施した研究の一部を具体例に従い示す。

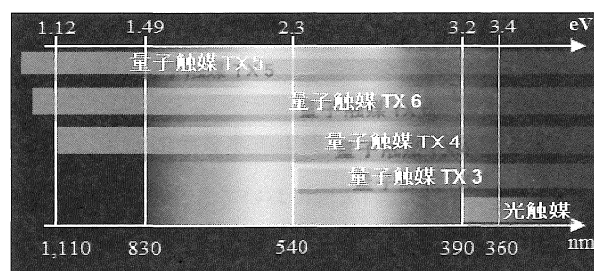


図 3.1 光触媒と量子触媒のエネルギー吸収域
Fig. 3.1 Energy absorption domains of Photo and Quantum Catalyst

3.2 量子触媒の実用化-その 1- 練り込み繊維

図 3.2 および図 3.3 に、量子触媒を練り込んだ繊維を示す^{(3),(4)}。図 3.2 に示す概観は、練り込み繊維が素材の風合いと色調を保つことを示している。

練り込み繊維の詳細構造を図 3.3 に示す。繊維は、オーミケンシ株式会社にてレーヨン練り込みを実施した。

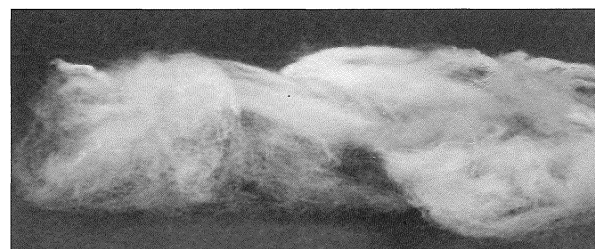
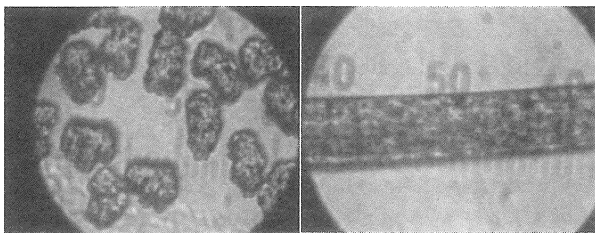


図 3.2 量子触媒 TX-4 練込繊維の概観
Fig.3.2 Overview of the fiber Quantum-catalyst kneaded

図 3.3 の繊維断面が短径 $4\mu\text{m}$ × 長径 $7\mu\text{m}$ 程度の歪な楕円形を呈していることは、レーヨンの特徴を示している。

量子触媒の 1 次粒径は 7nm であるが、ビスコース中で若干凝集し、レーヨン繊維中でサブミクロンサイズの黒い斑点のような量子触媒を確認できる。繊維中の白い斑点は、ビスコースが硫酸液中で凝集するとき溶媒の苛性ソーダ溶液が流れ出た痕跡の空隙を示す。

若干の凝集は発生するが、量子触媒が効果的に分散された状態で繊維に練り込まれ、かつ苛性ソーダが流れ出した空隙を有数するレーヨンは、ポーラスな物質で量子触媒を保持した状態を実現し、量子触媒の光触媒作用を阻害しないことを意味している。



a. 繊維断面
Fiber cross-section b. 繊維側面, $\mu\text{m}/\text{div}$
Fiber aspect

図 3.3 量子触媒練り込み繊維の詳細構造
Fig.3.3 Detailed structure of the fiber Quantum-catalyst kneaded

(写真提供: オーミケンシ株式会社)

3.3 量子触媒の実用化-その 2- 水質浄化

紫外光が到達しない環境においても、量子触媒が十分な光触媒活性を発現することを明らかにした。図 3.4 は、弱い可視光が差し込む北向きの窓辺での光触媒活性の実験風景を示す。2 個の瓶には、アオコが繁殖する皇居のお堀の水を同量入れ、左の瓶には量子触媒 1 重量% 溶液を 2mL 、右の瓶には光触媒(ST-01) 1 重量% 溶液を 2mL 入れ、おのおのスターラーで攪拌しながら観察した。



図 3.4 アオコ分解除去実験風景
Fig.3.4 Experiment comparison of decompose and remove blue-green algae by Quantum catalyst and Photo-catalyst

(写真提供: 株式会社パイオット)

図 3.4 の左右の瓶の緑色の濃さからも知れるように、光触媒ではほとんどアオコを除去できないが、量子触媒は紫外光の届かない水中においてもアオコのような水性植物を除去できるほどの光触媒活性を発現することが確認できた。

余談であるが、左の量子触媒の瓶には皇居のお堀の水を汲んだとき、ボーフラが一緒には入ってしまったが、そのまま実験を継続し、アオコが分解除去され水が澄んだとき、居なくなっていることに気づいた。当初は、ボーフラも分解除去されたかと考えていたが、成虫の蚊になり飛び去ったものならば大丈夫と思われた。この出来事が、量子触媒環境負荷実験の必要性を喚起させる基となるなど、お堀の水の汚れも捨てたものでは無い。

3.4 量子触媒の実用化-その 3- 環境負荷

アオコ除去実験中のボーフラが消滅した事実が、ボーフラの分解除去であるか、あるいは蚊になって飛散したのか確認する必要がある。ボーフラのような微小であっても、分解除去されたのでは、生態系へ影響を与える恐れがある。量子触媒を自然界で使用するためには、環境負荷を調べる必要がある。

図 3.5 は、量子触媒を入れた水槽で、メダカを飼育して、環境負荷の実験を実施している状態を示す。水槽の水が、白っぽく濁っているのは、量子触媒濃度が十分濃いことを表す。水槽が大きいことと、自然界に近い状態に保つため、スターラー攪拌の代わりにエアーでの攪拌を図った。

数ヶ月飼育実験を継続したが、メダカが無事生育することを確認した。さらに、メダカに変え金魚を飼育したが、大きく成長したので、環境負荷は発生しないと判断した。飼育実験中、水槽のガラス壁には、水性植物の繁殖は無く、写真同様に清浄な状態に保たれる事が確認できた。

量子触媒が生物環境負荷を発生しない事を確認し、環境浄化技術の実用化を開拓するため、愛知工業大学プロジェクト共同研究を実施した⁽⁷⁾。



図 3.5 量子触媒の環境負荷試験
Fig.3.5 Prevention test of environmental pollution by Quantum catalyst

(写真提供: タイレックス工業株式会社)

3.5 量子触媒の実用化-その 4- 遮光環境における防汚

紫外線や可視光が届かない遮光環境における量子触媒の光触媒活性を調べた。

図 3.6 に、遮光環境における量子触媒の防汚機能を調べた実験システムを示す。100 倍に薄めた醤油を汚染源と見做し、図 2.2 に示した量子触媒練り込み繊維を詰めた「繊維カラム」を通過させ、脱色されることを確認した。繊維の吸着による脱色で無いことを確認するため、「繊維カラム」に量子触媒を含まない同量の繊維を詰め、100 倍希釈醤油で対比実験を実施した。量子触媒繊維のみが脱色することを確認したことで、量子触媒が遮光環境でも光触媒活性を発現し、その結果、醤油を分解脱色したものと考えられる。

遮光環境における防汚機能を利用して、遮光環境における自己浄化構造物の実用化を目指し、愛知工業大学プロジェクト共同研究を実施した⁹⁾。



図 3.6 遮光環境における醤油分解除去実験
Fig.3.6 Removal and decompose experiment of soy sauce by Quantum catalyst in dark environment
(写真提供：株式会社バイオット)

3.5 量子触媒の実用化-その 5- 抗菌機能

紫外光照射時には反応速度比 3 を超える光触媒活性を発現する量子触媒が、紫外光が届かない水中でも、遮光環境でも、実用レベルの防汚機能を発現することを確認した。ここでは、触れなかったが、防汚機能は MB 試験(メチレンブルー試験)結果からも調べることが可能である。同様に、抗菌機能や消臭機能は、アセトアルデヒドなどを用いたガスパック A 法などでも、調べることが可能であるが、因果関係を示す複雑な手続きが必要であるので、ここでの議論には相応しくないとの判断から、説明を省略する。

残される抗菌機能について、照明するに足る簡単な実験結果を報告する。

抗菌機能を、苺の腐敗遅延効果と、量子触媒練り込み繊維から試作した繊維製品の抗菌試験の 2 手法で調べた。

図 3.7 は、苺の腐敗遅延効果を調べた簡易試験の状況を示す。写真左は、実験開始時点、右は室内に継続静置して実験終了に至った時点における、量子触媒をスプレー処理した苺と、無処理の苺の状態を示す。各写真の左側苺は、量子触媒 0.4 重量%溶液をスプレー処理した苺を、右側苺は無

処理苺を示す。

実験開始時点における苺は、両者ともみずみずしい状態に見える。実験終了時点における量子触媒処理苺は、時間経過に伴う脱水が若干目立ち全体に干からびた様は観えるが、腐敗は部分的に留まっている。一方、無処理苺の脱水は激しく、かつ黴が綿毛のように発生している。

図 3.7 は、量子触媒の腐敗遅延効果を明らかに示している結論付けられる。

苺の腐敗遅延に関する簡易試験結果を受け、医療用繊維製品の実用化可能性を調べた。抗菌試験を正確に実施するため、化学繊維検査協会(JSTIIF)に、量子触媒練り込み繊維の抗菌機能試験を依頼した。その結果を図 3.8 に示す。

図 3.2 に示した量子触媒練り込み繊維は、2005 年春に試作した反応速度比 1.8 の TX-4e を 10 重量%練りこんだレーヨンと、綿の混紡糸であり、レーヨンと混紡比率は 10%である。この混紡糸をニットングして、試作当時高校野球で一世を風靡したハンカチ王子が愛用していた青色をもじった空色の T シャツを試作した。試験証明書の下部に貼付されている青色のサンプルは、この経緯を物語っている。

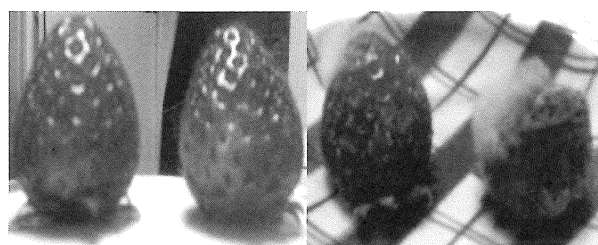
JSTIIF の抗菌試験は、黄色ぶどう球菌 *Staphylococcus aureus* ATCC6538P を用いて、JISR1702、ガラス密着法で実施された。量子触媒練り込み繊維製品 TX-4e と、綿標準白布との対比結果を調べることで、結果の ΔS が 2 以上ならば、SIAA 抗菌基準を満たすものと判断される。

試験結果に記載されているように、反応速度比 1.8 の量子触媒 TX-4e を 1 重量%含む T シャツの ΔS は 2.5 であり、量子触媒繊維製品は SIAA 抗菌基準を満たしている事が知られる。

抗菌試験のデータについて、若干の考察を加える。

紫外光照射時の量子触媒生地と標準白布の生菌数の比の常用対数を R_L 、暗所保存時の量子触媒生地と標準白布の生菌数の比の常用対数を R_D 、とすれば、それぞれ、次に与えられる。

$$R_L = \log_{10} \left(\frac{4.2 \times 10^5}{2.7 \times 10^1} \right) = 4.19 \quad (3.1)$$



実験開始時, At the start of experiment
(左)量子触媒 0.4w%スプレーイチゴ (左)量子触媒 0.4w%スプレーイチゴ
(left)0.4w%Quantum catalyst sol sprayed (left)0.4w%Quantum catalyst sol
strawberry sprayed strawberry
(右)比較対象イチゴ (右)比較対象イチゴ
(Right) For comparison strawberry (Right) For comparison strawberry

図 3.7 量子触媒の簡易抗菌テスト
Fig.3.7 Preliminary experiment of antibacterial capability by Quantum catalyst

(写真提供：平仲成敏氏)

$$R_D = \log_{10} \left(\frac{5.9 \times 10^5}{1.4 \times 10^4} \right) = 1.62 \quad (3.2)$$

ΔS は、次のように、 R_L と R_D の差として与えられる。

$$\Delta S = R_L - R_D = 2.57 \quad (3.3)$$

標準白布の紫外光照射時の生菌数は 4.2×10^5 、暗所保存時の生菌数は 5.9×10^5 と、弱い紫外光照射の影響を受け、若干生菌の増殖は抑えられているが略等しい値となっている。しかるに、量子触媒生地を暗所保存時の生菌数は 1.4×10^4 と、標準白布に比べ生菌数の繁殖は著しく抑圧されている。これは、暗所においても量子触媒の光触媒活性が発現したためと考えるのが妥当であろう。

暗所保存時の光触媒活性が紫外光照射時に等しい生菌数になる量子触媒の光触媒活性は、次式のように、反応速度比 1.8 の量子触媒の 728 倍であることが必要と判る。

$$\text{必要な光触媒倍数} = \frac{1.4 \cdot 10^4}{\frac{2.7 \cdot 10^1}{\frac{4.2 \cdot 10^5}{5.9 \cdot 10^5}}} = 728.4 \quad (3.4)$$

$$\Delta r = 1 + \frac{1}{2} \log_{10}(369) = 2.43 \quad (3.5)$$

式 3.5 で与えられる Δr だけ反応速度比を改善できるならば、遮光環境における光触媒活性が、紫外光照射時の光触媒の光触媒活性に等しい能力を発現することになる。したがって、遮光環境の光触媒が、紫外光照射時の光触媒に等しい光触媒活性を発現する臨界反応速度比は、 $1.8+2.43$ 、すなわち 4.4 となる。

(図 3.8 結果結果の試験データを拡大再掲)

資料	生菌数		抗菌活性値	ΔS
	8時間照射後	8時間暗所保存後		
TX-4e 原品	2.7×10^1	1.4×10^4	4.2	2.5
綿標準白布	4.2×10^5	5.9×10^5	-	-

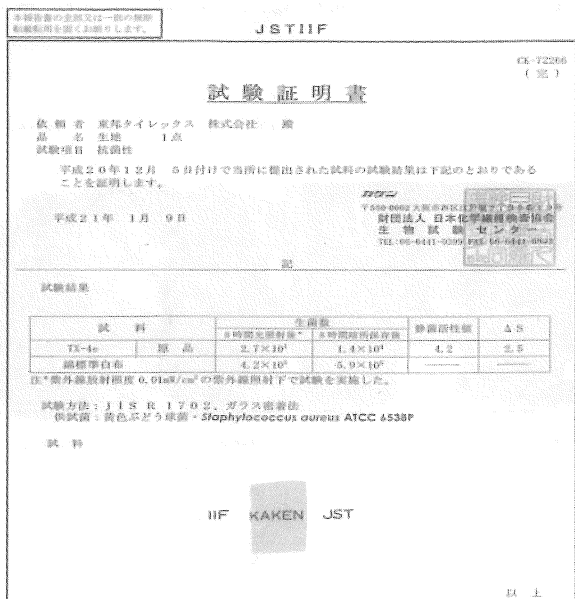


図 3.8 量子触媒 TX-4e 練込生地の抗菌能力
Fig.3.8 Antibacterial capability of the fabric Quantum catalyst, TX-4e, kneaded

(資料提供：東邦タイレックス株式会社)

夜間でも発電可能な夢の太陽電池を実現する太陽電池を実現するキーテクノロジーは、反応速度比 4.4 以上の量子触媒電極剤の実現であり、高性能な量子触媒の実用化が強く求められる理由の 1 つとなっている。

3.5 量子触媒の実用化-その 6- 太陽電池

反応速度比 4.4 超の量子触媒電極剤を開発できれば、夜間でも発電可能な夢の第 5 世代太陽電池を実現可能となる。従来、第 1 世代結晶シリコン、第 2 世代多結晶シリコン、第 3 世代化合物太陽電池、第 4 世代太陽電池と研究開発・実用化されている。さらに、第 4 世代太陽電池として、量子ドット、SPR 表面プラズモン共鳴、有機薄膜、色素増感型など積極的に研究開発されている。

夢の量子触媒太陽電池の実現を目指し、既に実用化されている第 4 世代太陽電池色素増感型の電極剤リプレースを検討した⁽⁸⁾。

色素増感太陽電池は、図 3.10 に示すように、酸化チタンに色素含浸させた電極剤を塗布した ITO ガラス板をアノード電極とし、対極カソード電極板とのあいだにヨード系溶液を含浸させた簡単な構造を有している。酸化チタンをアノード極に固着させるため 400℃程度で高温焼成する場合には、ITO(酸化インジウムスズ)に変え FTO(フッ素ドーパ酸化スズ)を用いることがある。

酸化チタンは、効果的に電子とホールを 3.2eV 超の紫外線を吸収し結晶外へ放出する。しかし、太陽光エネルギーの 42%が赤外光、52%が可視光であり、残り 6%が紫外光である。さらに困ったことに、ガラスや水で反射吸収されアノード極内側の酸化チタン電極剤へ到達する紫外光エネルギーは僅少であり、電気への変換量は殆んど無い。この問題を、Graetzel 教授は、酸化チタンへ色素を含浸させ、色素の助けをかり、酸化チタンの太陽光エネルギー変換効率を 10%まで改善した色素増感太陽電池を開発した。構造の簡単さから、第 4 世代として最初の実用化に成功している。

色素増感太陽電池のエネルギー変換機能は、酸化チタンが司っている。ガス濃度を与えられる式 2.1 中の反応速度は、仕事関数になっている。従って、酸化チタンの反応速度比は、色素増感太陽電池の電極剤を、量子触媒に置き換える

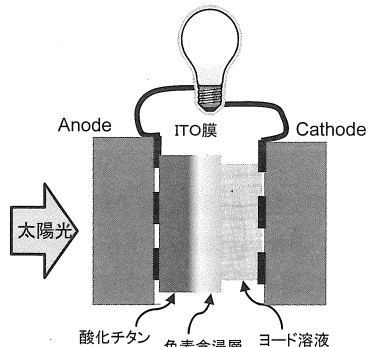


図 3.10 色素増感 Graetzel 型第 4 世代太陽電池セル
Fig.3.10 The forth Generation Graetzel's dye-sensitized solar cell

ことで、反応速度比だけ改善される。

さらに、抗菌試験結果から得られた事実から、反応速度比 4.4 の電極剤が開発できれば、夜間発でも色素増感太陽電池の太陽光照射時と同等の電力を発電する第 5 世代太陽電池が実現できる。

3.5 量子触媒の実用化-その 6- 合成装置

反応速度比 4.4 超の量子触媒電極剤の開発は、重要な課題である。量子触媒電極剤は、量子触媒とバインダーを配合して調合される。バインダーを配合した電極剤の反応速度比が 4.4 超であるためには、量子触媒の反応速度比のさらに 0.5 だけの改善が求められる。

反応速度比 5 の量子触媒を、合成するには種々な方法が考えられるが、経済性の観点から、ここでは、液相法を採用することとする。

直径数ナノの酸化チタン微粒子の水スラリーを原料として量子触媒を合成する時、酸化チタンの凝集力が問題になる。

系の小さいビーズを用いるビーズミルの機械力だけでは、酸化チタン結晶を破壊粉碎してしまう恐れがあり、好ましく無い。

(独) 物質・材料研究機構と井上製作所が開発したナノソニックミルは、超音波場中にビーズせん断応力を注入することで、微粒子の結晶表面を損傷することなく、分散する独自の高性能ミルをベースとして、水スラリー中の酸化チタンを 1 次粒子まで分散する分散装置を開発し、反応速度比 5 超の量子触媒の合成を目指す⁽¹⁰⁾。

図 3.11 は、ナノソニックミルを用いた量子触媒合成実験風景を示す。図中央部で銀色に輝いている棒状の装置がナノソニックミル本体であり、棒下部の白色の部分は超音波発信部である。手前のバケット状の装置は、リゾルパーであり、酸化チタンのプレ攪拌と、ナノソニックミル処理ゾルの攪拌の役割を果たしている。

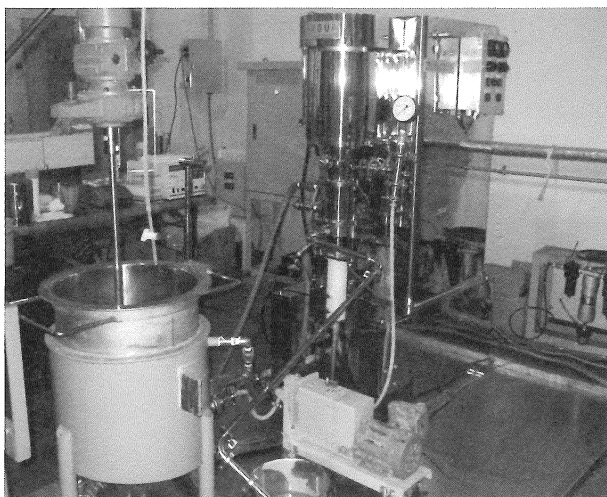


図 3.11 量子触媒タイレックスの試作風景
Fig.3.11 Landscape of synthesizing Quantum catalyst, TX-4e
(写真提供：株式会社井上製作所)

ナノソニックミル単体の合成試作として、反応速度比 1 の酸化チタン ST-01 を原料とする場合、反応速度比 3 の量子触媒が安定的に合成できることを確認した。反応速度比 3 の光触媒活性は、原料 ST-01 の 1 万倍の光触媒活性を有している。

今後、超臨界分散装置を新たに開発し、ナノソニックミルを含む量子触媒合成システムを構築し、反応速度比 5 への達成を目指す。

4. むすび

光触媒物質は、その有用性から多方面にわたり積極的に研究開発されている。既存光触媒物質として、白金と酸化チタンのショットキーバリアを利用する白金担持酸化チタン(石原産業製 MPT-623)は、最大の反応速度比 2.08 を実現している。また、平成 20 年 10 月には、反応速度比 1.60 の酸化タングステン光触媒が開発されている。

量子触媒は、地球構成物質として 9 番目に多く存在する酸化チタンを主原料の第 1 物質としており、貴金属や希土類を使用しないため経済的であり、環境負荷を与えない安心安全な物質と位置づけられる。

さらに、白金やタングステンなどの貴金属や希土類を必要としないので資源枯渇問題はなく、原料供給や高価格問題の心配も無い。

紫外光照射時は、既存の光触媒に対して r 倍だけ大きな反応速度を示し、その光触媒活性は $10^{2(r-1)}$ 倍と強力な光触媒機能を実現する。例えば安定的に合成できるようになっている量子触媒の反応速度比 r は、少なくとも 3 以上あり、光触媒活性は、第 1 物質の光触媒のその 1 万倍であることが確かめられている。

将来、パンデミックが心配される新型インフルエンザの防止に有効な経済的な抗菌・除菌マスクの提供や、紫外線が到来しない体内深部癌細胞を破壊する新しい癌治療法を提供しうる能力を有している。

さらに、遮光環境において、紫外光を照射する光触媒に肩を並べる光触媒活性を発現する量子触媒は、夜間でも十分な電力を発生する夢の第 5 世代太陽電池の実現に大きく寄与することを示唆する。太陽光照射時には、発電効率が反応速度比 r 倍に改善でき、かつ刷毛塗で第 5 世代太陽電池を設置できる経済性は、再生可能エネルギーの提供、低炭素社会構築に大きく寄与するものであり、将来の社会構築の重要な基盤物質を成すものと確信して止まない。

謝辞

量子触媒に関する研究遂行中 2003 年～2011 年に渡り、継続して愛知工業大学プロジェクト共同研究を実施していただき多大なご援助頂いたことに感謝の意を表します。本学総合技術研究所・大根義男元所長、架谷昌信前所長、澤木信彦現所長はじめ歴代所長から終始ご指導頂いたことにお礼も申し上げます。さらに、本学プロジェクト共同研究を実施するに当たりご共同研究体制を構築頂き、ご支援頂いた企業ならびに企業関係各位に謝意を表します。特に、大有コン

クリーン工業株式会社・川中洋和社長、高槻電気工業株式会社・山崎浩社長、同奥田孝雄本部長、元東レ ACE 株式会社・西正昭グラサルグループリーダー、(株)井上製作所・井上芳隆前社長、同井上政憲社長、オーミケンシ(株)、(株)バイオット、東邦タイレックス(株)、タイレックス工業(株)、ならびに、関係諸兄に御礼申し上げます。

文献

- (1) 大根義男、岸政七、非晶質の複合酸化物微粒子とその製造方法及び製造装置、特願 2003-334685, 26 Sep. 2003, 特許登録 4515736, 21 May 2010
- (2) 岸政七、高密度高機能通信空間の構築技術、愛知工業大学総合技術研究所研究報告, No.6, pp. 9-209, June 2004
- (3) 大根義男、岸政七、多孔製品、特願 2005-197242, 6 July 2005
- (4) 大根義男、岸政七、光触媒物資およびその製造方法、特願 2006-310651, 16 Nov. 2006
- (5) 岸政七、量子触媒タイレックスとその特性、愛知工業大学総合技術研究所研究報告, No.11, pp.113-126, Sep. 2009
- (6) 長嶋順一、市来克己、岸政七、強凝集微粒子の分散技術と量子触媒合成装置の開発、愛工大総研・研究報告, No.12, pp.101-109, Sep. 2010
- (7) 津田博洋、岸政七、環境触媒「タイレックス」の溶液化と環境浄化製品への適用研究 -キラ粘土を利用した触媒担体と製造技術-, 愛工大総研・研究報告, No.12, pp.111-117, Sep. 2010
- (8) 伊名田剛司、松村直巳、奥田孝雄、岸政七、第 3 世代太陽電池の改良に関する研究開発、愛工大総研・研究報告, No.12, pp.119-124, Sep. 2010
- (9) 西正昭、岸政七、遮光環境における自己浄化機能を有する構造物の開発、愛工大総研・研究報告, No.12, pp.125-128, Sep. 2010
- (10) 岸政七、長嶋順一、市来克己、強凝集微粒子ゾルの分散技術と量子触媒合成装置の開発に関する研究、愛工大総研・研究報告, No.13, pp.63-69, Sep. 2011
- (11) 岸政七、量子触媒物資およびその製造方法、特願 2011-177434, 15 Aug. 2011