

iTP チップ超臨界装置で合成する量子触媒 TX5p に関する 2, 3 の考察

Some Considerations on Quantum Catalyst TX5p synthesized via the
iTP-chip Supercritical Dispersion Equipment

岸 政七[†], 増渕伸一[‡]
Masahichi Kishi[†], Shinichi Masubuchi[‡]

Abstract Ultrasonic supercritical dispersion has been discussed to put the Quantum catalyst on development stage with emphasizing on the iTP ultrasonic tip. It has been successfully synthesized in the supercritical field yield by this iTP chip that the Quantum catalyst TX5Gp is carried with the third group boron of the periodic table to achieve more than fifty thousand times photocatalytic effect that of the most effective existing 7nmφ anatase-titanium dioxide photo catalyst within one hour ultraviolet irradiation of 1mW/cm² strength.

1. はじめに

光エネルギーを吸収、電子とホールを物質外に放出する光触媒効果は、光電素子として古くから身近で活用されている。昨今、藤島昭東京大学特別荣誉教授（現東京理科大学学長）が発見した強い光触媒効果を発現する酸化チタンは、広い応用が期待されている¹。

酸化チタンの粒子表面に酸化シリコンなどの第2物質を担持し光触媒効果を改善する量子触媒が新たに開発されている。紫外光より長波長の可視光や赤外光を吸収し光触媒効果を飛躍的に改善する量子触媒は、第2物質から酸化チタンの導電帯へ自由電子を、価電子帯へホールを供給するように工夫した触媒であり、遮光環境でも量子エネルギーを吸収し強い光触媒効果を発現する^{2,3}。

量子触媒は、酸化チタン光触媒の優れた特性を継承し、光触媒の光触媒効果を数百倍～数億倍改善する優れた特性を有する触媒物質であり、酸化チタン光触媒では成しえなかった環境や領域での実用化を可能する⁴。

可視光も届かない遮光環境でも量子線は照射されており、量子触媒は暗所である地中の有害物質分解除去や人体内の癌治療への適用が可能となる。紫外線が届かない

水中でも光触媒活性を発現するため、水質汚染物質・環境ホルモン、水生植物の分解除去、水質浄化など水資源確保への実用化が可能となろう^{5,6}。

量子線のような低レベルエネルギーを吸収し自由電子とホールに変換する量子触媒の反応速度は、光触媒のそれの数倍を実現する。反応速度に応じて光電変換効率が定まるソーラーセルに適用すれば、反応速度比に対応する高効率なソーラーセルを実現できる⁷。夜間でも量子線は降り注ぎ、量子線を吸収できる量子触媒を用いたソーラーセルは夜間発電を可能とする夢の第5世代ソーラーセルを実現する^{8,9,10}。

光触媒物質の光触媒効果は、比表面積に強く関与し、比表面積が大なるほど、優れた光触媒効果を実現する。

量子触媒は実用性を重視し、結晶系がほぼ球状かつ入手しやすい市販の酸化チタン光触媒でほぼ最小粒径の石原産業製 ST-01 を第1物質に用いることにした。この粒径 7nmφ アナターゼ型の酸化チタン ST-01 の光触媒効果を基準とし、量子触媒の光触媒効果を ST-01 の何倍あるかを評価量に用いるものとする。

なお、同程度以上の光触媒効果を発現する酸化チタンは ST-01 以外にも存在するが、肺細胞に刺さり塵肺障害を生じる恐れのある結晶型が針状の酸化チタンの使用を避け、細胞に刺さることが無い概球状の酸化チタン ST-01 を第1物質に採用することで、医療系への実用化も可能とする。高い光触媒効果を実現することに加え、

† 愛知工業大学 総合技術研究所（愛知県豊田市）

‡ 株式会社ソニックテクノロジー（東京都豊島区）

本報告は、平成25年度から平成27年度まで3年間実施したプロジェクト共同研究成果の一部を纏めたものである

安全性にも優れる量子触媒を合成する。第 2 物質に 5 族のリンを用いた n 型半導体の量子触媒 TX5n を、iTP チップ超臨界合成システムで合成した量子触媒特性に関して先に報告したところであるが¹¹、ここでは第 2 物質に 3 族のホウ素を用いる p 型半導体の量子触媒 TX5Gp について報告する。

2. 光触媒物質の特性

量子触媒の第 1 物質の一例である酸化チタンは、光触媒としてよく知られている。結晶構造がアナターゼ型とブルッカイト型の酸化チタンは、その伝導帯下端と価電子帯上端電位差すなわちバンドギャップ 3.2eV 以上のエネルギーを有する波長が 390 nm より短い可視光の紫～波長 360 nm 以下の紫外線（以下、波長 390 nm 以下の可視光の紫～紫外線を紫外線等と呼ぶ。）が照射されると、伝導帯に自由電子を価電子帯にホールを生じ、結晶内における自由電子とホールの再結合確率が低く、消滅することなく自由電子とホールが結晶外に放出され、放出されたホールと自由電子とがそれぞれ、結晶周辺の NOX, SOX, メタンガスなどの温室効果ガスや大気汚染物質、揮発性有機化合物（VOC）、油脂などの脂肪酸、臭気物質およびダイオキシン等を酸化・還元して分解除去することで、大気清浄化、温暖化防止、防汚、消臭、殺菌等、いわゆる光触媒活性を発現する。

周辺の温室効果ガスや大気汚染物質などを酸化・還元など物理的・化学的に作用するとき、物質自身は物理的・化学的に変化せず、外部から与えられるエネルギーで半永久的に作用が持続する物質を、触媒と言う。特に、外部エネルギーが 3.2eV 以上の紫外線等を必要とする触媒を光触媒と呼び、本報告に関する触媒を量子触媒 TX と呼び区別する。また、第 2 物質が 1～3 族原子あるいはその酸化物である量子触媒を量子触媒 TX5p と呼ぶ。

光量子 1 個が有するエネルギーを、アインシュタインは、プランク定数 h 、波長 ν 、光速 c 、振動数 λ を用いて、 $E = h\nu = hc/\lambda$ なる関係が成立することを明らかにしている。アインシュタインのエネルギー式から、エネルギー E [eV] を有する光量子の波長 ν は式 2.1 で与えられる。

$$\nu = \frac{hc}{E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{E[eV] \times 1.602 \times 10^{-19}} [\text{m}] \quad (2.1)$$

ここに、

h はプランク定数、 $h = 6.626 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}]$

c は光速、 $c = 2.998 \times 10^8 [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$

1 eV は電子 1 個が有するエネルギー、 $1 [eV] = 1.602 \times 10^{-19} [\text{J}]$

例えば、エネルギー 3.2 eV を有する光量子線の波長 ν は、

$$\nu = \frac{hc}{E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{3.2 \times 1.602 \times 10^{-19}} [\text{m}] = \frac{1240}{3.2} [\text{nm}] = 387.5 [\text{nm}] \quad (2.2)$$

と、略 390 nm と与えられる。略 3.4 eV 以上のエネルギーを有する紫外線の最長波長は略 360 nm であることを考慮すれば、3.2 eV エネルギー、波長 390 nm の光量子線は紫外線に近い紫の可視光であることが知れる。

なお、ある物質が「光触媒活性を発現し得る」とは、その物質が紫外線、可視光、赤外線、あるいは量子線などの何らかの光量子エネルギーで励起され、励起された結果生じる自由電子とホールが、周辺の物質に物理的、化学的、または生物学的影響を与え得ることを意味する。励起エネルギーは酸化・還元作用として現れる場合が多い。従来の光触媒は、励起エネルギーを波長 390 nm の紫色の可視光とより短波長の紫外線からエネルギーを吸収し光触媒活性を発現するので、「光触媒」と呼ばれている。一方、後で説明することではあるが、量子触媒は、波長略 50 μm 以下の量子線、可視光、ならびに紫外線等で励起され光触媒活性を発現する物質であるので、「量子触媒」と呼ぶ。

光触媒であるアナターゼ型とブルッカイト型の酸化チタンにおいては、水素発生レベルとほぼ等しい -0.2 eV に伝導帯の下端が存在し、また、3.0 eV に価電子帯の上端が存在し、価電子帯の上端と伝導帯の下端とのエネルギー差（以降、バンドギャップと呼ぶ。）は 3.2 eV となる。このバンドギャップ 3.2 eV を上回るエネルギーを有する紫外線等を照射すると、結晶を形成していた一部の電子の束縛が解かれ結晶内を自由に動き回るようになる。

かかる結晶を形成するために束縛されていた電子を価電子帯に属すると呼ばれ、結晶内を自由に動き回るようになった電子を伝導帯に属すると呼ばれている。価電子帯と伝導帯との間は禁止帯と呼ばれ、電子が存在しない。禁止帯の幅は、バンドギャップと呼ばれる。束縛されていた電子が結晶内を自由に動き回るようになった状態を、励起状態と呼ばれる。

結晶を安定に保つためには価電子帯の電子が飛び出した跡に電子を充足する必要がある、近隣原子から電子を奪い取り充足する作用が働く。奪い取られた原子は、さらに近隣原子から電子を奪いとる。このように電子の抜け殻であるホールが結晶内を動き回る。自由電子の移動性（mobility）に比べ、ホールの移動性は若干劣るが略等しく、電子はマイナスの電荷を有し、ホールは電子と

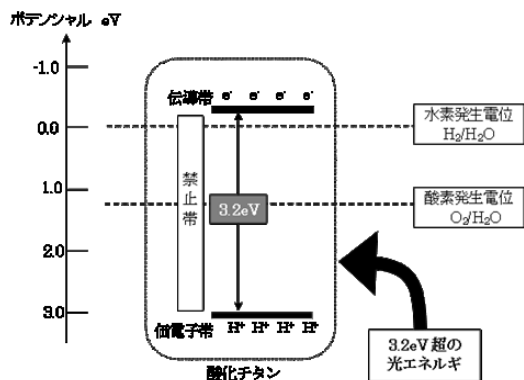


図 1 酸化チタンエネルギーダイアグラム
Fig. 1 Titania energy diagram

は逆のプラスの電荷を有する。

再結合して熱となり消滅せず残っている自由電子とホールは、光触媒結晶外に放出されるまで光触媒結晶内で自由に動き回る。自由電子とホールは、光触媒結晶内で再結合され消滅する確率は低い。自由電子は還元反応センターから光触媒結晶外に放出され、光触媒結晶近傍に存在する他の物質を還元する。また、ホールは酸化反応センターから光触媒結晶外へ放出、すなわち光触媒結晶外の電子を取り込み、光触媒結晶近傍に存在する他の物質を酸化する。

一方、ルチル型酸化チタンは、水素発生レベルに等しい 0 eV に伝導帯の下端を、3.0 eV に価電子帯エネルギーの上端レベルを有し、バンドギャップは 3.0 eV とアナターゼ型酸化チタンより小さい。ルチル型酸化チタンは、3.0 eV の波長 410 nm 以下のエネルギーで励起するが、ルチル型酸化チタンの再結合確率はアナターゼ型酸化チタンより大きく自由電子とホールが光触媒結晶内で再結合し熱として消滅する確率が高く、光触媒結晶外へ自由電子とホールを放出する確率が低く、光触媒活性はアナターゼ型酸化チタンに比べ弱い。

以下、光触媒活性を発現し得る光触媒（この光触媒を第 1 物質として使用する。）として、アナターゼ型酸化チタンについて主に説明するが、ブルッカイト型酸化チタンやルチル型酸化チタンでも、更には、酸化チタン以外の光触媒、たとえば、炭化珪素、ガリウム燐、ガリウム砒素、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、硫化カドニウム、カドミウムセレン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化タングステン、リン酸銀、および酸化ハフニウム等からなるグループから選ばれる物質を用いても、光触媒活性を発現するメカニズムや効果は同様であると考えられる。なお、特に断らない限り、以下、アナターゼ型酸化チタンを、単に酸化チタンと略記する場合がある。

図 1 に、酸化チタンが光触媒活性を発現している状態のエネルギーダイヤグラムを示す。同図の縦軸はエネルギーレベルを意味するポテンシャル電位 (eV) を表す。酸化チタンの結晶を構成する束縛されている電子は価電子帯に位置し、自由電子は伝導帯に位置する。価電子帯の下端と伝導帯の上端の間の禁止帯には、電子が存在しない。禁止帯幅、すなわち価電子帯と伝導帯との電位差、バンドギャップが、価電子帯の電子を励起して自由電子とするに必要なエネルギーレベルを意味し、図 1 に示す酸化チタンを励起するには 3.2 eV 以上のエネルギーが必要である。図 1 に示すように、水の水素発生電位は略 0 eV、水の酸素発生電位は略 1.2 eV である。

酸化チタンにおいては、自由電子とホールが結晶外部へ放出される確率が高く、結晶外に放出された電子は周辺物質を還元し、結晶外に放出されたホールは周辺物質を酸化する。酸化チタン結晶から外部へ放出される電子の還元作用やホールの酸化作用で、酸化チタン周辺の有機揮発性物質 VOC、臭気物質、大気汚染物質 NOX, SOX、

温室効果ガスや、また環境汚染物質のダイオキシン等、さらに細菌、ウイルスやカビなどが分解除去される。

酸化チタンに強い光触媒活性を発現させるには、酸化チタン結晶表面にできるだけ強く紫外線等を照射する必要がある。しかしながら、紫外線等は直進性が強く、かつ物質表面で吸収されやすく、物質内部に到達できない。さらに、影になっている部分に回折して回りこむことは殆ど無い。強い光触媒活性を発現させるためには、酸化チタン結晶を微粒子化して比表面積を大きくしたり、できるだけ多くの粒子が照射されるように酸化チタンの保持方法を工夫したり、吸着剤と組み合わせたりして光触媒活性を効率よく発現させることが考えられるが、十分な解決には至っていない。

3. 量子触媒 TX5p の特性

量子触媒 TX5p は、恐らく、第 1 物質が第 2 物質を担持し互いに接合面を実現しているものと思われる。ただし、接合面を実現しているかどうかを証明することは必ずしも本論文の要件ではない。第 1 物質と第 2 物質とが互いに接合されていると考えられる結果、第 1 物質単体の場合に比べ光触媒活性が高められていることを示せば十分である。量子触媒 TX5p は、従来の酸化チタンと同じように 3.2 eV 以上の紫外線等から励起エネルギーを獲得し光触媒活性を発現することが可能であるが、加えて、1.49~3.4 eV(波長 830 nm~360 nm)の可視光から励起エネルギーを獲得して光触媒活性を発現することも可能である。さらに、例えば第 1 物質が酸化チタンであり第 2 物質が 3 族原子のホウ素の酸化物である場合、第 1 物質のバンドギャップ中の価電子帯寄りにアクセプタ準位が生じ、アクセプタ準位と価電子帯電位とのエネルギー差の略 0.025 eV 程度の低いエネルギーの量子線から励起エネルギーを獲得して光触媒活性を発現することが可能となる（かかる量子触媒を、量子触媒 TX5p と呼ぶ）。

光触媒である酸化チタンは光触媒活性を発現するためには 3.2 eV 以上の紫外線等の照射を必要としたが、これに対して、量子触媒 TX5p は、量子線、熱線や赤外線から紫外線等までの幅広いスペクトラルの光量子線を吸収し光触媒活性を発現できるものであり、可視光や紫外線を遮蔽したいいわゆる遮光環境においても光触媒活性を発現する物質である。

3.1 第 1 物質酸化チタンの特性

図 2 に、第 1 物質として使用する従来の酸化チタン結晶をラチス結晶モデルで示す。同図において、ハッチ小丸は電子を、白小丸は価電子帯の電子欠乏状態、すなわちホールを示している。ハッチ小丸と白小丸を通る円は支配電子軌道を示している。同図におけるハッチ丸は、支配電子軌道以外の電子軌道や原子核を包括して示すものとし、ハッチ丸内の文字「Ti」は原子の名称「チタン」、「O」は原子の名称「酸素」を表している。支配電子軌

道として、非遷移原子の最外殻電子軌道や遷移原子の電子結合に寄与する電子軌道を示すものとする。

チタン原子は遷移元素であり、最外殻軌道は電子で満たされており内部軌道が電子で満たされていない原子であるが、ここでは、4 族のチタン原子の支配電子軌道に 4 個の電子が存在するものとして説明する。チタン原子の支配電子軌道を想定することで説明の厳密性に欠ける事は否めないが、チタン原子の支配電子軌道等に 4 個の電子が存在するとして説明しても、本論文の主旨を阻害するものではない。

6 族の酸素原子は、最外殻軌道に 6 個の電子を有し、最外殻電子軌道は支配電子軌道となる。

図 2 に戻り酸化チタン結晶を簡単に説明する。原子の支配電子軌道上等に 8 個の電子が存在（あるいは共有）するか、あるいは全く存在しない場合に、安定した結晶が形成されることは、所謂オクテット理論として周知のところであろう。図 2 の結晶端を除き、酸素原子の支配電子軌道には 8 個の電子が存在し、チタン原子の支配電子軌道には電子が存在しないため、安定した結晶を形成する。

一方、結晶端では、支配電子軌道が 8 個の電子で満たされず 1 個欠如する（1 個のホールを有する）酸素原子が 6 個存在している。さらに、チタン原子の支配電子軌道に 1 ないし 2 個の結晶構成に関与していない、いわゆる自由電子を有するチタン原子が 5 個存在している。結晶全体では、6 個のホールと 6 個の自由電子が存在し、結晶全体の電荷はホールのプラス電荷と自由電子のマイナス電荷が相殺しゼロとなっている。これらの結晶内の酸素原子の支配電子軌道に存在するホールが酸化反応センターとして、また、結晶内のチタン原子の支配電子軌道に存在する自由電子が還元反応センターとして機能し、周辺物質を酸化・還元する光触媒活性を発現する。

酸化チタンのラチス結晶モデル端ではホールを伴う酸素原子あるいは自由電子を伴うチタン原子が露出しているので光触媒活性が発現される。

しかし、実存する酸化チタン結晶は、ラチス結晶モデルの結晶端の酸素原子のホールが結晶端のチタン原子の自由電子を補足した構造となっており、ホールと自由電

子の結合状態に従い、アナターゼ型、ルチル型あるいはブルッカイト型などの立体的な結晶構造を成す。これらの立体構造を成す酸化チタン結晶は、紫外線等を照射されない限り、結晶内に酸化反応センターや還元反応センターが存在せず、光触媒活性を発現しない。3.2 eV 超エネルギーの紫外線等を照射され励起された酸化チタン結晶のチタン原子と酸素原子の電子結合の一部が解離し、酸化反応センターのホールと還元反応センターの自由電子が出現し、強い酸化作用と還元作用を伴う光触媒活性を発現するものと考えられる。

かかる観点から、図 2 に示すラチス結晶モデルは、紫外線等の光エネルギーを照射された場合に出現する励起状態にある酸化チタン結晶を模式的に表すものと考えられることができる。

3.2 量子触媒 TX5p

第 2 物質の 3 族原子酸化物を第 1 物質の 4 族原子酸化物が担持する量子触媒 TX5p の模式図を、ラチス結晶モデルを用いて図 3 に示す。第 1 物質の 4 族原子の還元反応センターの電子が第 2 物質の 3 族原子酸化物の酸素原子のホールに補足され、第 1 物質の 4 族原子に第 2 物質が結晶成長し、第 1 物質の結晶構造を保存したまま第 2 物質を不純物として含む量子触媒 TX5p が実現される。これら図 3 はあくまで模式図である。対象となる粒子の 1 次粒子径が数 nm と小さく、かつ光触媒活性を発現している場合は動的に結晶構造が変動するものと考えられ、具体的にどのようなになっているかは定かでない。

量子触媒 TX5p は、恐らく、第 2 物質が、第 1 物質の酸化チタン微粒子表面に担持された結果、第 2 物質を不純物として含む第 1 物質が実現されたものと思われる。第 1 物質と第 2 物質が互いに接合されていると考えられる結果、第 1 物質単独の場合に比べ光触媒活性が 100 倍以上高められていることが確認できれば十分である。この接合、第 1 物質と第 2 物質とが互いに接触した状態にあることを意味し、第 2 物質が第 1 物質表面に結晶成長した状態のものや、第 1 物質が第 2 物質表面に結晶成長した状態のものや、第 2 物質と第 1 物質とのナノレベルの微細結晶が互い接合した状態（以下ナノコンポジット状態と称する）のなど多彩なものを例示できる。これらは、第 1 物質の結晶表面に第 2 物質を析出させるか、第 2 物質の結晶表面に第 1 物質を析出させるか、第 1 物質を析出しうる溶液と第 2 物質を析出しうる溶液の混合溶液から両物質を析出させ実現できる。第 2 物質を第 1 物質にイオンインプラレーションあるいは拡散するか、第 1 物質を第 2 物質にイオンインプラレーションあるいは拡散することでも実現できるが、結晶構造に歪を与え好ましくないのでイオンインプラレーションや拡散を用いる実現法は議論しないことにする。

図 3 中の第 1 物質を 4 族原子酸化物の酸化チタンと、同図中の第 2 物質に酸化ホウ素と見做すことで量子触媒

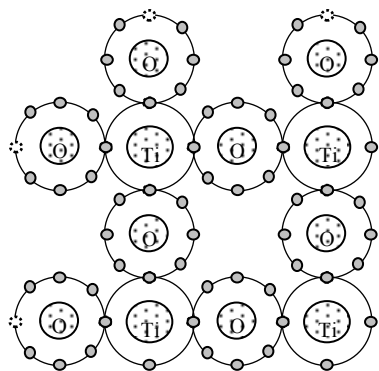


図 2 酸化チタン結晶構造 ラチスモデル
Fig. 2 Titania crystal structure, lattice model

TX5p のラチスモデル模式図となる。図 3 は、第 1 物質のチタン原子のホールに第 2 物質の酸化ホウ素の酸素原子の電子が捕捉され担持される状態を示すことになる。同図に示すように量子触媒 TX5p の実施例は、第 1 物質の酸化チタンと第 2 物質の酸化ホウ素が接合しており、第 2 物質のホウ素原子が第 1 物質の結晶構造を乱す事無く第 1 物質の不純物となることを示している。

図 3 中、左下がり斜線を施した部分は第 1 物質を、右下がり斜線を施した部分は第 2 物質を示し、左下がり斜線部と右下がり斜線部が接する部分が担持面である。同図は、第 2 物質の 3 族原子が第 1 物質の結晶構造を乱す事無く第 1 物質の不純物となっている。

酸化ホウ素を酸化チタン表面に析出すると、酸化チタンを種結晶として析出するため、接合面近傍では酸化チタンの結晶構造を継承して第 2 物質の酸化ホウ素が結晶成長する。酸化ホウ素が結晶成長するとき、酸化チタンの結晶構造が継承されるか、あるいは酸化ホウ素の結晶成長膜厚が単分子層程度と薄膜の場合、量子触媒 TX5p の結晶構造は接合面近傍で連続し、酸化チタンのチタン原子がホウ素原子に置換された結晶構造が実現する。換言すれば、酸化チタン結晶に歪を与えること無く、チタン原子の一部をホウ素原子に置き換えた新しい物質が合成される。第 1 物質の酸化チタンのチタン原子がホウ素原子に置き換えられた構造を成し、第 2 物質の 3 族のホウ素原子が酸化チタン結晶に歪を与えること無く、ホウ素を酸化チタン結晶の不純物と為すことができる。

3 族のホウ素原子の支配電子軌道には電子が 3 個しか存在していない。量子触媒 TX5p の結晶構造が完全な構造を成すには、酸素原子の支配電子軌道に 8 個の電子配置およびホウ素原子の最外殻軌道に 4 個の電子が共有された電子配置が必要であるが、図 3 に示す量子触媒 TX5p の電子配置において、ホウ素原子の支配電子軌道で電子が 1 個欠如している。この電子が欠如している場所に周辺原子から電子を補足して完全な結晶構造となるが、近隣原子から電子を補足することで近隣原子にホールを発生させることになる。かかる意味から、ホウ素原子の支

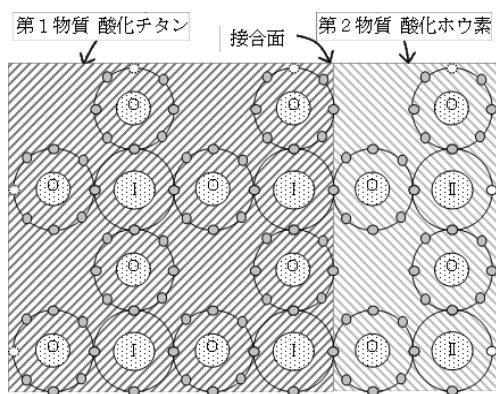


図 3 量子触媒 TX5p 結晶構造 ラチスモデル
Fig.3 Quantum catalyst TX5p crystal structure, lattice model

配電子軌道に酸化反応センターが存在すると言える。

ホウ素原子が近隣原子から電子を補足する作用は、図 4 に示すように、量子触媒 TX5p 結晶の不純物であるホウ素原子が酸化チタンの禁止帯中の価電子帯近くの電位にアクセプタ準位を生じると理解できる。ホウ素原子は、ゲルマニウム結晶の不純物として、禁止帯中に価電子帯との電位差 0.025 eV のアクセプタ準位を発生する。ホウ素原子は、酸化チタン結晶の不純物としてゲルマニウム結晶中と同様に、禁止帯中の価電子帯に略 0.025 eV のアクセプタ準位を生じるものと推察できる。ホウ素原子が酸化チタンの不純物として生じるアクセプタ準位の厳密な測定が将来実施され、アクセプタ準位の値が異なっていることが判明しても、本論文の主旨が阻害されるものではなく、ホウ素原子が酸化チタン結晶の不純物としてアクセプタ準位を生じることで量子触媒の光触媒活性が第 1 物質単独の場合に比べ 100 倍以上に高められていることが示されれば十分である。量子触媒 TX5p の光触媒活性が第 1 物質単独の場合に比べ 100 倍以上であることは、反応速度比が 2 以上であることを意味する。

「第 1 物質単独の場合に比べ光触媒活性が高められている」ことは、3 族原子の不純物がアクセプタとして機能するため光触媒活性が向上すると推察される。

この「光触媒活性が高められている」ことは、第 1 物質が光触媒活性を発現し得る紫外線等を照射した場合において、基準となる第 1 物質単独の光触媒活性に対して、量子触媒 TX5p を使用した場合の光触媒活性が 1 倍以上であることと捉えることができる。例えば、光触媒活性が酸化である場合には、その酸化反応で評価し、光触媒活性がある物質の分解である場合には、分解反応で評価することができる。また、反応速度比は、第 1 物質が光触媒活性を発現し得る紫外線等を照射した場合における、量子触媒 TX5p を使用したときの反応速度定数の、基準となる第 1 物質単独の反応速度定数に対する比（以下、 $\frac{\text{量子触媒の反応速度定数}}{\text{第 1 物質単独の反応速度定数}}$ を反応速度比と呼ぶ。）としてとらえることができる。例えば、光触媒活性が酸化である場合には、その酸化反応速度定数の反応速度比で評価し、

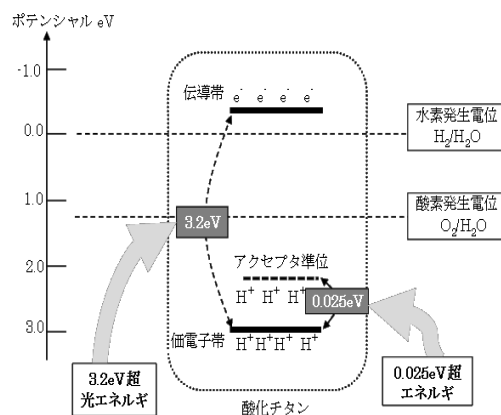


図 4 量子触媒 TX5p エネルギーダイアグラム
Fig. 4 Quantum catalyst TX5p energy diagram

光触媒活性がある物質の分解である場合には、分解反応の反応速度比で評価することができる。なお、反応速度比が α である場合、光触媒活性は β 倍となり、 β は $10^{2(\alpha-1)}$ と α の指数関数で一義的に与えられる。例えば、第 1 物質として光触媒酸化チタン (石原産業製 ST-01) はアセトアルデヒドガスを 1 時間で 99% 分解するものとすれば、当該光触媒を基準触媒とする反応速度比が 2.0 は、光触媒活性は $10^{2(2-1)}=10^2$ 、すなわち 100 倍に対応する。

第 1 物質の光触媒活性と量子触媒 TX5p の光触媒活性とを比較する場合、それらの単位重量あたりの光触媒活性を比較する。すなわち、それらの単位重量あたりの反応速度を観る。この比較に使用する光などのエネルギー源については、第 1 物質が光触媒活性を発現し得る限り特に制限はなく、従来から光触媒の励起に使用し得る紫外線等や可視光の全波長領域について、あるいは赤外線さらには熱源などから発するあらゆる光量子エネルギーについて、量子触媒 TX5p の光触媒活性が第 1 物質単独の場合より大きくなっていることを確認する必要はなく、第 1 物質単独で光触媒活性を発現する紫外線等の波長範囲を選択した結果、量子触媒 TX5p の光触媒活性が第 1 物質単独の場合より高くなっていることが確認されれば十分である。紫外線等を照射する場合の反応速度比を比較することは、紫外線照射は第 1 物質である光触媒が最大の光触媒活性を発現する場合であることを意味し、光触媒の光触媒活性が最大となる場合を選択していることになる。逆に、遮光環境で反応速度を比較する場合は、遮光環境でも量子触媒 TX5p は光触媒活性を発現できるが、第 1 物質の光触媒は光触媒活性を殆ど発現できないため、遮光環境における量子触媒 TX5p の反応速度比は無窮大となる。可視光の場合は、紫外線照射と遮光環境の中間的な状態と言える。量子触媒 TX5p の反応速度定比が最小となる紫外線等を照射する場合における量子触媒 TX5p の光触媒活性を調べれば、量子触媒 TX5p にとっては厳しい評価であり安全サイドの評価となる。かかる観点から、紫外線等を照射した場合における量子触媒 TX5p の光触媒活性を評価する。

ホウ素を不純物とする量子触媒 TX5p の励起に必要な最小エネルギー略 0.025 eV に相当する波長は、アインシュタインのエネルギー式 (式 1) から 49,680 nm (=49.68 μ m) と与えられる。波長 49.68 μ m は、周波数 6.03 GHz のサブミリ波の電磁波を意味する。さらに、輻射のピーク波長 λ が温度 T に反比例することを示すウィーンの変位則を用いて、略 0.025 eV のエネルギーを発する黒体の温度を求める。ウィーンの変位則、

$$\lambda = \frac{0.002898}{T}$$

に、アインシュタインのエネルギー式 $E=h\nu$ 、ならびに光量子の速度 $c=h\nu$ の関係式を代入すれば、エネルギーと温度の関係は次に求まる。

$$T = \frac{0.002898}{hc} E_J$$

続いて、上式に、プランク定数、光速、ならびに電子定数を代入すれば、禁止帯幅 E_{ev} に対応するエネルギーと温度 T [K] の関係は定まる。ここに、 E_J はジュール単位のエネルギーを、 E_{ev} は eV 単位で表現したエネルギー量で、互いに同じエネルギー量を表す。

$$T = \frac{0.002898 \cdot 1.6 \times 10^{-19}}{6.626 \times 10^{-34} \cdot 3 \times 10^8} E_{ev} = 2.333 \times 10^3 E_{ev}$$

準電位差の略 0.025 eV を上式に代入すれば、ホウ素原子が励起するのに必要な温度は 58.3° K であることが知れる。58.3° K は -215.9°C であり、ほとんどの自然界全域で、ホウ素原子を不純物とする量子触媒 TX5p のホウ素原子は励起される。量子触媒 TX5p は、自然界の略全域において、周辺の熱から十分なエネルギーを受け取り励起され、光触媒活性を発現することが明らかになる。

遮光環境でも室温程度ならば略 0.025 eV のエネルギーレベルを有する量子線は照射されており、量子触媒 TX5p の不純物である酸化ホウ素のホウ素原子のホールは、酸化チタンの価電子帯の電子を補足し、酸化チタンの価電子帯へホールを供給する。一方、不純物のホウ素原子のアクセプタは、酸化チタンの価電子帯から補足した電子を、酸化チタンの伝導帯へ供給する。略 0.025 eV の低いエネルギーを照射される量子触媒 TX5p は、不純物のホウ素原子のアクセプタ作用で、酸化チタンの伝導帯に自由電子が価電子帯にホールが充足し、量子触媒が遮光環境でも強い光触媒活性を発現する。

このホウ素原子のアクセプタは、略 0.025 eV 以上のエネルギーが照射される限り繰り返し遂行される。アクセプタ準位と酸化チタンの価電子順位とのエネルギー差略 0.025 eV の量子線照射で、酸化チタンが励起され光触媒活性を発現することになる。

この様子を更に詳細に説明すると次のようになる。

1. 第 1 物質の酸化チタン単体のバンドギャップ 3.2 eV 超のエネルギーを有する波長 390 nm 以下の紫外線等を照射する場合

紫外線等は、アクセプタ励起エネルギー略 0.025 eV を超え、第 1 物質の酸化チタン単体のバンドギャップ値 3.2 eV も超えるエネルギーを有している。したがって、第 1 物質の酸化チタン単体と、不純物のホウ素原子は、共に励起される。

第 1 物質において励起された自由電子とホールとは、第 1 物質の結晶から外部に放出され、第 1 物質近傍に存在する外部の物質を酸化・還元する光触媒作用を発現する。

第 2 物質も励起され、アクセプタは第 1 物質の価電子帯から電子を補足し、補足した電子を第 1 物質の伝導帯へ注入することで、第 1 物質の光触媒活性を増強する。

2. 第 1 物質の酸化チタン単体のバンドギャップ値 3.2 eV

以下で、第 2 物質のホウ素原子のアクセプタ励起エネルギー略 0.025 eV を超える (波長 $49.6 \mu\text{m} \sim 390 \text{ nm}$) の量子線、熱線あるいは可視光を照射する場合

照射エネルギーは酸化チタン単体のバンドギャップ値以下のため、酸化チタン単独では励起されず光触媒活性を発現しない。しかし、照射エネルギーは、ホウ素原子のアクセプタ励起エネルギー略 0.025 eV を超えているので、ホウ素原子は励起され、ホウ素原子のアクセプタは酸化チタンの価電子帯の電子を捕捉し、補足した電子を酸化チタンの伝導帯に注入する。ホウ素原子のアクセプタ経由で自由電子を伝導帯にホールを価電子帯に供給され、酸化チタン単体の励起状態が等価的に実現され、 3.2 eV 超のエネルギーが照射された場合と等価な光触媒活性を発現する。

3.3 量子触媒 TX5p の合成

量子触媒 TX5p の製造プロセスを説明する。光触媒活性を発現し得る第 1 物質を水などの溶媒に加え第 1 物質スラリーを作製し、当該第 1 物質スラリーに酸または塩基による処理により第 2 物質を析出し得る化合物を含んでなる溶液を加えて混合スラリーを作成し、必要に応じ当該混合スラリーに酸および/または塩基を添加して、当該第 1 物質の結晶表面に第 2 物質を析出させる。この操作により、第 1 物質と第 2 物質とが接合されてなる量子触媒 TX5p を製造する。

第 1 物質スラリーを作成すること無く、第 2 物質を析出し得る溶液を含む溶媒に第 1 物質を加え、混合スラリーを作成しても構わない。

第 1 物質として酸化チタン微粒子を用いた水スラリーにおける第 1 物質の凝集力は強力である。量子触媒の性能を高くするためには、水スラリー中の凝集力に打ち勝ち高次凝集を分散し 1 次粒径に近い酸化チタンスラリーを獲得するに足る強い分散力が不可避となる。

デソルバー、ミル、ピーズミルなどの機械的破砕力は大きな粒径物質を破砕粉砕するために有効な手段となるが、微粒子の分散には不向きである。一方、超臨界場中で細胞膜を破砕できるホモジナイザなどは、微粒子の凝集力に打ち勝つ分散力を発揮し、超微粒子などの凝集を抑え有効に分散する手段を与える^{12, 13}。以前、共同研究を実施した井上製作所では、超臨界場中で機械的破砕力

を作用させる分散装置を開発している^{14, 15}。

微粒子の 7 nm ϕ 酸化チタン粒子表面に、第 2 物質を担持して効率良く量子触媒合成するためには、超臨界場が有効に機能する。

図 5 に示すように、iTP チップは、大きな領域で超臨界場を発生することができる^{16, 17, 18}。

従来の超音波チップは、チップ端面の超音波放射面中央から端面垂直方向に超臨界場を発生するが、超臨界場は紐状の狭い空間に留まっている。一方、iTP チップは図 5 に示すように立体的な超臨界場を形成し、超臨界場中での酸化チタン微粒子の強い凝集力を打消し、効果的に 1 次粒子まで分散できる。このため、 7 nm ϕ 酸化チタンの微粒子表面に効率よく第 2 物質を担持できることになる。

超臨界 iTP チップを用いて、第 3 族の第 2 物質を、 7 nm ϕ 酸化チタン微粒子表面に担持して、量子触媒 TX5p を合成した量子触媒の反応速度比を図 6 に示す。

量子触媒 TX5p における当該第 1 物質と当該第 2 物質の割合を変えることにより、量子触媒 TX5p の光触媒活性を当該第 1 物質における光触媒活性より高くすることができるが見出された。量子触媒 TX5p における第 1 物質に対する第 2 物質の割合をだんだん多くしていくと、量子触媒 TX5p の光触媒活性 (ならびに反応速度比) が上昇後下降して、ピークを示すことが見出された。

光触媒活性 (反応速度比) が上昇するのは、第 2 物質の不純物が与えるエネルギー準位によるアクセプタ作用の効果と推定される。一旦上昇その後下降するのは、恐らく、第 1 物質と第 2 物質との接合面積、厚さ、接合していない自由表面の面積等が変化し、これにより量子触媒 TX5p の光触媒活性向上能力が変化するためであろう。

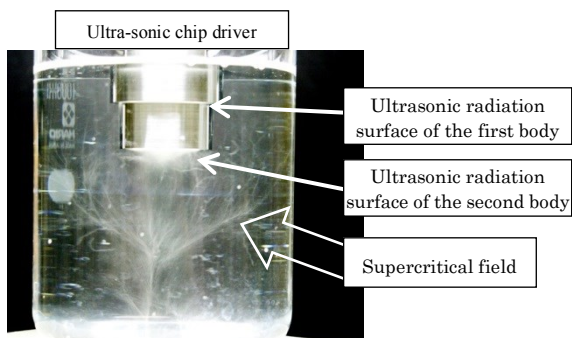


図 5 iTP チップが発生する超臨界場
Fig.5 Supercritical field yielded with the iTP-chip

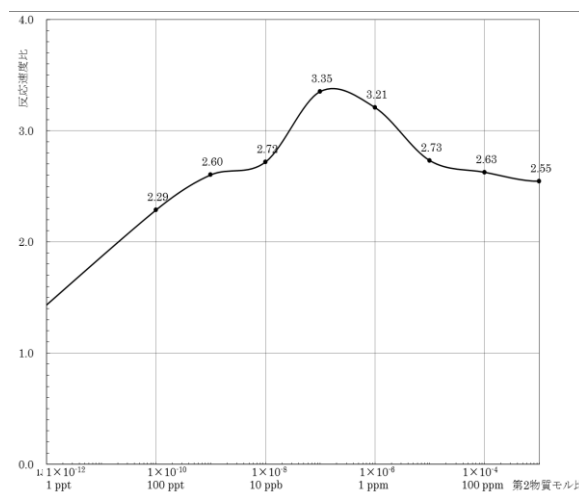


図 6 量子触媒 TX5p 反応速度比 vs 第 2 物質モル比特性
(100ppm アセトアルデヒド標準ガス 3L, 量子触媒 10mg, 紫外線照射強度 1 mW/cm^2)

Fig. 6 Quantum catalyst TX5p reaction speed ratio vs second material molar ratio
(100ppm acetaldehyde standard gas 3L, Quantum catalyst 10mg, ultraviolet irradiation intensity 1 mW/cm^2)

3.4 量子触媒 TX5p の光触媒効果

光触媒効果の測定にガスバック法を用いる。

周知のように、ガスバック法では、初発ガス濃度に対する残留ガス濃度の比を求める。窒素キャリアガスとする濃度 W_0 のアセトアルデヒド標準試験ガス 3L を、紫外線を透過する 5L 容量のバッグに測定対象物質と共に封入し、強度 1mW/cm^2 の紫外線を T 時間照射したのち、アセトアルデヒド残留濃度を測定する。

初発アセトアルデヒド濃度は、80~120 重量 ppm(以降、ppm と略称する)とする場合が多い。

初発ガス濃度 W_0 の T 時間後のガス濃度 $W_i(T)$ は、式 3.1 で記述できる。

$$W_i(T) = W_0 \exp(-\alpha k_i T) \quad (3.1)$$

ここに、

α はガス量、気圧、温度、触媒量、照射エネルギーなどで定まる実験システムに固有な定数

k_i は、光触媒物質 i の反応速度定数

光触媒効果 r_i は、初発ガス濃度と残留ガス濃度の測定値から次に定義される。

$$r_i(T) = \frac{W_i(T)}{W_0} \quad (3.2)$$

触媒物質固有な値である反応速度定数 k_i は、式 3.1 から次に求まる。

$$k_i(T) = -\frac{1}{\alpha T} \ln \left\{ \frac{W_i(T)}{W_0} \right\} \quad (3.3)$$

光触媒効果 $r_i(T)$ の対数を、システム定数 α と照射時間 T とで除した値として反応速度定数 k_i は与えられることになるが、実験を複数回繰り返し統計処理しても、擾乱要因が多く正確な値を求めることは難しい。

反応速度比 $\hat{k}_i(T)$ を、対象の触媒物質、例えば量子触媒 i と、基準光触媒物質 s の反応速度定数の比で定義する。

$$\hat{k}_i(T) = \frac{k_i(T)}{k_s(T)} \quad (3.4)$$

式 3.3 を代入すれば、反応速度比 $\hat{k}_i(T)$ は次に求まる。

$$\hat{k}_i(T) = \frac{-\frac{1}{\alpha T} \ln \left\{ \frac{W_i(T)}{W_0} \right\}}{-\frac{1}{\alpha T} \ln \left\{ \frac{W_s(T)}{W_0} \right\}} = \frac{\ln \left\{ \frac{W_i(T)}{W_0} \right\}}{\ln \left\{ \frac{W_s(T)}{W_0} \right\}} \quad (3.5)$$

反応速度比 \hat{k}_i 式 3.5 は、システム定数 α と照射時間 T を含まない形に整理される。すなわち、光触媒物質 i と基準光触媒物質 s に関して、同一量の物質を用いて、ガスバック試験を同時に実施して残留ガス濃度を計測することで一意に定まることが知れる。残留ガス濃度と初発ガス濃度の比、すなわち残留ガス濃度の対数値を、対象触媒と基準触媒について算出する反応速度比は、それぞれの対数の比で与えられるため、自然対数でも常用対数でも構わない。さらに、対数の比で与えられるため、自然対数でも常用対数でも反応速度比 \hat{k}_i は、一意に与えられる。

光触媒効果と反応速度比

「光触媒効果が 4 倍の新しい光触媒の開発に成功・・・

16 倍の開発に成功・・・」などとの報道に接することがある。実は、この何倍という値から、触媒の本質を表す反応速度比を正確に推定可能となる。

基準光触媒として、入手しやすい優れた光触媒効果を有する石原産業製 ST-01 を用いる。照射強度 1mW/cm^2 の紫外光を 1 時間照射すれば、基準光触媒 ST-01 は、100 ppm アセトアルデヒドガス 3L を 99% 分解除去し、残留濃度は 1% となる。

反応速度比 \hat{k}_i は、光触媒効果 $\hat{r}_i(1)$ で次に記述できる。

$$\begin{aligned} \hat{k}_i &= \frac{\log \left\{ \frac{W_s(1)}{\hat{r}_i(1)W_0} \right\}}{\log \left\{ \frac{W_s(1)}{W_0} \right\}} = \frac{\log \left\{ \frac{W_s(1)}{W_0} \right\} - \log \left\{ \hat{r}_i(1) \right\}}{\log \left\{ \frac{W_s(1)}{W_0} \right\}} \\ &= 1 + \frac{1}{2} \log \left\{ \hat{r}_i(1) \right\} \end{aligned} \quad (3.6)$$

逆に、光触媒効果 $\hat{r}_i(1)$ は、反応速度比 \hat{k}_i で次式 3.7 に与えられる。

$$\hat{r}_i(1) = \left\{ \frac{W_s(1)}{W_0} \right\}^{(1-\hat{k}_i)} = 10^{2(\hat{k}_i-1)} \quad (3.7)$$

第 1 物質として粒径 7nm の石原産業製 ST-01 アナターゼ酸化チタンを使用、図 5 に示す iTP チップで生成される超臨界合成場中で、第 2 物質の酸化ホウ素を担持して量子触媒 TX5p を合成した。合成した量子触媒 TX5p の平均反応速度比 \hat{k}_1 特性を、図 6 に示す。

図 6 の横軸は、第 2 物質の第 1 物質に対するモル比を、縦軸は反応速度比 \hat{k}_i を、ラベル値は反応速度比 \hat{k}_1 値を示す。

モル比 3.1ppm で、平均反応速度比 \hat{k}_1 は、最大値 3.35 を示す。この時、光触媒効果は、光触媒 ST-01 の 5 万倍であることが一意に知れる。

4. むすび

光触媒 ST-01 に強度 1mW/cm^2 の紫外光を照射すると、1 時間でアセトアルデヒドガスの 99% を、炭酸ガスと炭酸ガスに分解、1% がアセトアルデヒドとして残留する。

一方、図 6 に示すモル比 3.1ppm の量子触媒 TX5p は、同じ強度の紫外光を照射すると、1 時間でアセトアルデヒドガスの 99.99998% が炭酸ガスと水に分解され、 2×10^{-7} がアセトアルデヒドガスのまま残留する。

量子触媒 TX5p は、資源枯渇や供給危機の恐れのない地殻構成の第 8 番目に多いチタンを第 1 物質とし、さらに第 2 物質にはホウ素などの通常物質を用いて合成される触媒物質であり、5 万倍の光触媒効果を発現する。

TX5p が有する強力な光触媒効果は、細菌やインフルエンザウィルスなどを分解除去し、耐性菌を発生する恐れがない抗菌抗ウィルス物質を提供する。

謝辞

量子触媒に関する研究遂行中、2003 年～2015 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本学総合技術研究所の歴代

の所長・故大根義男教授、架谷昌信教授、澤木信彦教授に謝意を表します。

さらに、本学プロジェクト共同研究を実施するに当たり、ご指導頂いた経産省中部産業局、中小企業基盤整備機構、あいち産業科学技術総合センター瀬戸窯業技術センターはじめ公的研究機関、ならびに共同研究体制を構築支援頂いた おぼろタオル(株)、オーミケンシ(株)、品野セラミックタイル工業(株)、日本パーミル(株)、高槻電器(株)、東レ ACE (株)、大有コンクリート工業(株)、井上製作所(株)、タイレックス工業(株)はじめ多くの企業関係各位にお礼申し上げます。

文献

- (1) 例えば、神奈川技術アカデミー光触媒オープンラボ (責任者：藤島昭)、光触媒技術情報 No.80, 平成 25 年 2 月 20 日
- (2) 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
- (3) 大根義男、岸政七、光触媒物質およびその製造方法、特願 2006-310651, 16 Nov. 2006
- (4) 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
- (5) 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
- (6) 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、愛工大総研・研究報告、No.12、pp.111-117、Sep. 2010
- (7) 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
- (8) 岸政七、量子触媒の特性とその実用化、神奈川科学技術アカデミー 光触媒オープンラボ (責任者：藤島昭) 光触媒技術情報 No.80, PP. 667-674, Feb. 2013
- (9) 岸政七、量子触媒の特性とその実用化、愛工大総研・研究報告 Vol.14, PP.105-112, Sep. 2012
- (10) 岸政七、量子触媒物質およびその製造方法、特許出願 特願 2011-177434, 出願 15 Aug. 2011、特許公開 公開 2013-039522, 公開平成 25 年 2 月 28 日
- (11) iTP チップ超臨界合成システムを用いた量子触媒 TX5G の合成、愛知工業大学総合技術研究所研究報告、第 17 号、Vol.16, PP.111-116, Sep. 2015
- (12) 三留秀人、音響キャビテーションの生成とその利用について、日本機械学会誌 Vol.111, No.1074, PP.32-35, May 2005
- (13) 佐藤仁俊、超音波照射による酸化チタンナノ粒子の液中分散・凝集挙動制御、(独) 物資・材料研究機構 ナノセラミックセンタープラズマプロセスグループ
- (14) 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
- (15) 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
- (16) 岸政七、増淵伸一、超音波振動子ユニット、超音波振動子ユニットを有する分散装置及びこの分散装置を用いた分散方法、特許出願 特願 2012-266631, 平成 24 年 12 月 5 日
- (17) 岸政七、増淵伸一、超音波振動子ユニット、超音波振動子ユニットを有する分散装置及びこの分散装置を用いた分散方法、特許出願 特願 2013-126593、平成 25 年 6 月 17 日
- (18) 岸政七、増淵伸一、超音波振動子ユニット、超音波振動子ユニットを有する分散装置及びこの分散装置を用いた分散方法、特許出願 PCT/JP2013/082615、平成 25 年 12 月 24 日