

光触媒によるクリーン革命

東京大学大学院工学系研究科教授 藤嶋 昭



ただいまご紹介いただきました東京大学の藤嶋です。いまから「光触媒によるクリーン革命」ということでお話しさせていただきます。今日お話しするのは、ポスターにも書きましたが、たとえば自動車のサイドミラーに私たちの技術が実際に使われていて、昨年のトヨタの新車の60%に使っていただいています。あるいは光触媒は医学的な応用で、たとえばがんを治すことにも応用が始まっています。

今日お話しする主な内容は、光触媒です。そのもとは何か。そのもとをたどってみますと、その一つは強い酸化力があることです。なんでも分解することができます。がん細胞を殺すこともできる。2つ目として超親水性効果が見つかりました。これはちょうど7年前に私たちが見つけた現象で、曇らない、汚れないという現象です。この2つの作用で、いまいろいろな応用が始まっています。もちろん太陽エネルギー変換にも応用したい。これは非常に難しい問題ですが、光触媒のもとをたどれば、私たちの太陽エネルギー変換から始まっています。途中から環境問題への応用に転換しましたが、今でも太陽エネルギー変換が重要だと思っています。

お話しするのは酸化チタンをベースにしますが、酸化チタンをなぜ使ったかという点、実はダイヤモンドに近いものだからです。私自身は最近、酸化チタンを使いながら、もう一つのテーマとしてダイヤモンドを使ったセンサーも研究しています。これは時間があればお話しさせていただきます。

皆さんはこの週刊誌（『DIME』）はあまりご存じないかもしれませんが。私も知りませんでした。小学館が発行している若いサラリーマン向けの、月2冊出るバイ・ウィークリーのもので、5月2日号ですが、光触媒を一つのトピックスに選んでいただいております。そのページを開けてみると、図1のようになります。右上の写真は環七道路の一部です。環七と小田急線の接する近くで、酸化チタンを道路上にコーティングしておく、NO_xを自然に分解・除去できるフォトリード工法が始まっています。



図1 雑誌「DIME」(2002.5.2号)の光触媒の解説記事

左上の写真は蛍光灯です。蛍光灯の外側を酸化チタンで透明にコーティングすると汚れないし、臭いが取れるということで、たとえば東芝、日立が出しています。

光触媒は汚れない性質があります。中央左側の写真の家は光触媒コーティングがされていて汚れてなくなっております。私の自宅です。3年前にコーティングしてもらって、少なくとも今朝までの時点では汚れていません。もう3年以上経ちました。あとでまたお話し申し上げます。

先ほどお話ししたサイドミラーは、トヨタ以外にも世界的に応用していただくようになってきました。左下の写真はカテーテルです。おしっこを自分で出すことのできない方が日本でも5,000人ぐらいいらっしゃるそうです。その方々に使っていただくための汚れない尿管を、いま私たちは開発しています。これがサンプルの一例です。

本屋さんに行くと『プレジデント』という、やはり月2冊出る雑誌があります。この月曜日に出したのが第4回になりますが、毎回光触媒が特集です。その『プレジデント』を見てみると、東レさん自身が、光触媒を一生懸命やっていらっしゃる事が特集の第1回に出ています。光が関係して汚れなくなる。繊維も衣服も汚れなくなる。これがいま東レがやっていらっしゃる事です。そのページを見てもみると、東レの斉藤さんがいろいろ説明なさっているのは、光触媒によって繊維が汚れなくなり、臭わなくなるということです。特に私のようにある年になると、おやじ臭が出てきます。おやじ臭がなくなる繊維。これがうたい文句のものを、東レさん自身も出しておられます。

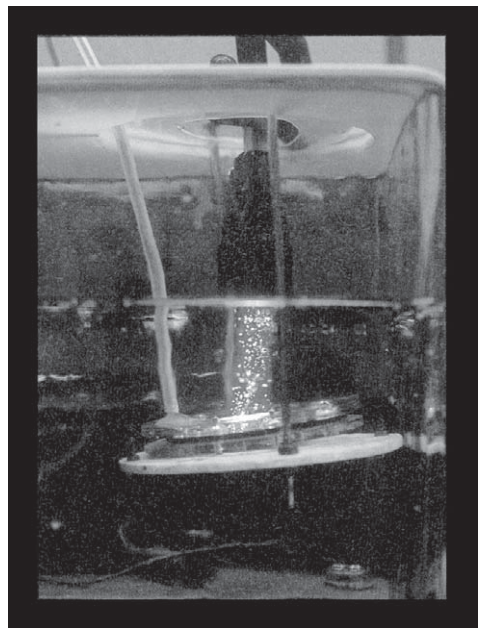
では光触媒のものは何か。『プレジデント』の特集の第2号で私が取り上げられていて、私が実験している写真が大きく出ていました。これは7月の初めごろ撮っていただいた写真で、私の東大本郷キャンパス内の研究室です。私自身はもう白衣を着て実験する機会はありませんでしたが、ほとんど使わない白

衣を着て、写真を撮っていただいたということです。

この号で出していただいている写真の主なところは何かというと、水の光分解の写真です。光が上から酸化チタン電極に当たっています。光が当たると瞬間的にガスが出ます(図2)。溶液は水です。図の説明書きに書いてあるように、これが35年前に私が驚きとともに発見した水の光分解です。

何を使ったかということ、いちばん最初に私が使ったものは酸化チタンのルチルの単結晶です。いまから35年前、大学院の学生でマスター1年生のときに偶然にも使うことができたのが、このルチルの単結晶です。

なんのためにルチルの単結晶が作られていたのでしょうか。この結晶は透明で、硬くて、屈折率が大きくて、化学的に安定ですから、ダイヤモンドに近いものです。それをうまくカットするとダイヤモンドに近い装飾品になります。日本では35年前に二つの会社がこのルチル単結晶をつくっていました。私は偶然にもその1社、中住クリスタルの社長に直接



35年前、藤嶋教授が驚きとともに発見した「水の光分解」。紫外線を受けた酸化チタンの表面から酸素が発生しているのがわかる。

図2 酸化チタンから酸素ガスが発生
(「President」2002.8.12号)

談判して、この結晶を使わせていただくことができました。それが私の最初のラッキーなことでした。

現在82歳になられるその中住社長とは、いまでもコンタクトがあります。本当に偶然ですが、今朝私の研究室に中住社長自身からまた、このルチル単結晶を送ってもらいました。

表面は削ってありませんが、これがルチルの単結晶です。この結晶を入手することができて、私が行った実験はこういうものです。いま申し上げた酸化チタンルチル単結晶をダイヤモンドカッターで切って、図3に示すように、水の中に入れてリード線で、もう一つの白金電極とつなげて光を当てました。するとルチル単結晶から酸素が、白金から水素が出ることを見つけることができました。

私自身がこの実験でいちばんうれしかったことは何かというと、酸素が出たことです。なぜかといいますと、皆様よくご存じの植物が行っている光合成反応では、葉っぱの表面に太陽光が当たると水が分解されて、私たちに必要な酸素が出てきます。光が当たると水から酸素が出る。この酸素が出ることに私は非常に感動したわけです。

光合成の反応機構と関連して、たとえば葉っぱの表面でいちばん大事なのは何かというと、葉緑素（クロロフィル）です。クロロフ

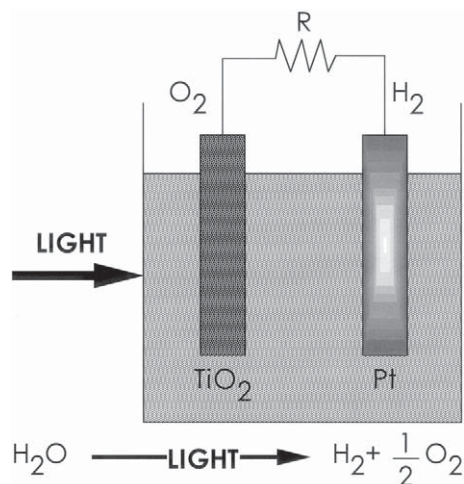


図3 酸化チタン電極に光が当たると水が分解する

イルも半導体の一種です。それに光が当たると水が分解して酸素が出てきます。そしてもう一方は私たちが吐き出した炭酸ガスを還元して、炭水化物ができて、植物が成長します。太陽光のもとで、水が分解されて酸素、炭酸ガスを還元して炭水化物ができます。

炭酸ガスの還元も大事な反応系で、私たち自身も研究していますが、もっと単純な反応としては、炭酸ガスを還元する代わりに水素が出てくるわけです。酸素、そして水素。水があるだけで酸化チタンが光合成の葉緑素の代わりに働いて、水を分解して酸素と水素が出るということを見出すことができたのです。

そして1972年に『ネイチャー』に論文を投稿しました。『ネイチャー』に日本人が発表すると、いまではだいたい新聞記事になります。『ネイチャー』に論文を載せるというのはかなり難しく大変なことです。このときはスッと載ってしまいました。特に私自身は酸素が出ることに感動していたわけです。

1973年の秋に第1次オイルショックが起こって石油の値段が数倍に上がりました。エネルギーがなくなる。石油がなくなったらどうするか。エネルギー問題に世界中の関心が集まりました。

ところがその前の年に、私たちの『ネイチャー』の論文が出ておりました。世界中の人が私たちの研究に注目してくれました。私は酸素が出たことに感動していましたが、もう一つ、ついでで書いておいた水素が出るということが、皆さんの注目を集めました。太陽光を使って、こんな簡単な系で水からクリーンエネルギーの水素が取れると注目していたことになったわけです。

これが図4に示しますようにオイルショックのあった次の年の元旦、つまり1974年1月1日の朝日新聞の一面のトップ記事になりました。これを取材したのは、そのときの科学部の若手女性記者、大熊由紀子さんですが、彼女が暮れに来て、取材していただいて、このような特ダネになったということです。大

☒ 太陽で“夢の燃料” 日本科学者発見の原理に脚光
水中の半導体に光あて水素ガスを採取

図4 昭和49年元旦の朝日新聞の記事

熊由紀子さんは今年からでしょうか、大阪大学の教授になっていらっしゃいますが、女性としては朝日新聞初めての論説委員を務めていらしたという方です。

この記事によって私の恩師の本多先生と私の名前を取って、一般には「本多－藤嶋効果」と呼んでいただいています。このとき私は31歳で、神奈川大学の助教授を務めておりました。

この建物の14階に朝日新聞の談話室があります。かつては鉛版で新聞を作っていました。いまはもっと新しい方法ですが、鉛の活字を1つ1つ拾って新聞を作っていた、かつての新聞のつくり方の見本に、この記事を使っていると思います。私も先ほど14階に行ってみて来ました。もちろん逆のネガになっていますが、この記事のネガの鉛板と対面することができました。もし皆さんもご関心があれば、14階の朝日新聞のクラブにこのページ全部が鉛版になっていますので、見ていただければと思っています。

私は水が分解して酸素が出ることに感動して、その方が大事だと思っていたのですが、世の中の方は水素が出るということに注目し

ていただき、私は水素博士と言われました。だから皆さんに「どのくらい水素が出ますか」「どうですか」と聞かれることになってしまいました。そこで私たちは太陽光を使って水素をつくらざるを得なくなりました。安くて大量に、私たちの方法を使ってクリーンエネルギーの水素をつくることができるかどうかという実験を始めました。

ではどうやってつくるかというと、チタンの金属の板、ゴルフのシャフトによく使う金属のチタンですが、これをバーナーであぶって、表面に酸化被膜を作りました。そうすると酸化チタンができますが、そのようにして安く作った酸化チタンを1m四方の大きな容器に入れて、対極の白金と組み合わせ、太陽光のもとで、いま私がいる本郷キャンパスの工学部5号館の屋上で、この実験を始めました。

そして実際に水を分解して水素を取る実験をしたのですが、夏のある一日、朝の6時から夕方6時までで、図5に示しますように1日に約7リットルの水素を取ることができ

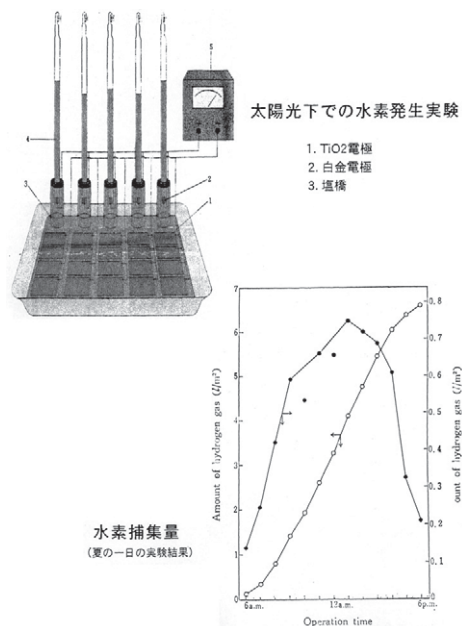


図5 太陽光下での水素発生実験と一日の水素捕集量

ました。小さい泡ですから、ワッと泡が出てくるので非常に感動的です。曇っていても、雨の日でも、光がある限り水素は出てくるので感動的ですが、エネルギー変換というのは非常に難しく、ボリュームが取れないとどうしようもありません。

7リットルの水素を燃やしてしまうと一瞬です。太陽光に対するエネルギー変換効率はたったの0.3%です。エネルギー変換というのは非常に厳しい。なぜかという、酸化チタン自身は太陽光のうちの3%しか吸収できません。七色の虹がありますが、その内側の紫の光しか感じない、吸収できないということが主な理由です。だから透明で使いやすいのですが、そのものを使うことによって0.3%の変換効率しかできないということになりました。

理論的に、いろいろ考えてみるとこれは当然です。1 molは18 gですが、18ccの水を完全に分解して酸素、水素を取るのにどのぐらいの時間、どのぐらいの光の数が要るのか。皆さんはアボガドロ数というのを覚えていらっしゃると思います。いちばんの素単位で、1 molの分子はアボガドロ数だけあり、その数は 6×10^{23} 個です。兆のまた兆の光の数が必要で、これが難しい原因ではないかということで、発想の転換をしました。

エネルギー変換はボリュームをたくさん取らなければ意味がない。しかし酸化チタンは水を分解できるような強い酸化力を持っている。その強い酸化力を使うほかの応用を考えよう。周囲をきれいにする方法に使ってみようと考えたわけです。

いちばん簡単な例としては、殺菌ができるかどうかを考えてみます。酸化チタンの表面に大腸菌があるとします。あるいはMRSA菌があるとします。ではいくつあるか。 10^6 個、つまり100万個ある。100万個の菌というのはすごく多いのですが、放っておくともっと増えてしまいます。 10^6 を強い酸化力で殺すことができるかどうかです。

図6に示しますように、光の数はどのくら

いかというと、太陽光で酸化チタンに吸収できるのは1秒間 1 cm^2 当たり 10^{15} 個です。蛍光灯の光ですが、酸化チタンに感じる部屋の中の蛍光灯の紫の光は 10^{12} 個です。例えば、大腸菌の数が 10^6 、100万個あるとすると、酸化チタンが感じる蛍光灯の光の中の、光の粒は 10^{12} 個ですから、この場合は100万倍も多いわけです。そこで私たちの発想として、わずかでも、ほんの少量でも困ったもの、たとえば大腸菌、タバコの臭い、徐々に来る油污れの三つをターゲットにして、酸化チタンの強い酸化力を使ってみようということに発想の転換をしたわけです。

つまりエネルギー変換はしばらく置いておいて、図7に示しますように、酸化チタンの水を分解できる強い酸化力を使って、困った三つのもの、バクテリアを殺せるか、汚れがなくなるか、タバコの臭いが取れるかという三つをターゲットにして、しかも酸化チタンを透明にいろいろなものの上にコーティングして応用してみよう、光はありふれたもので

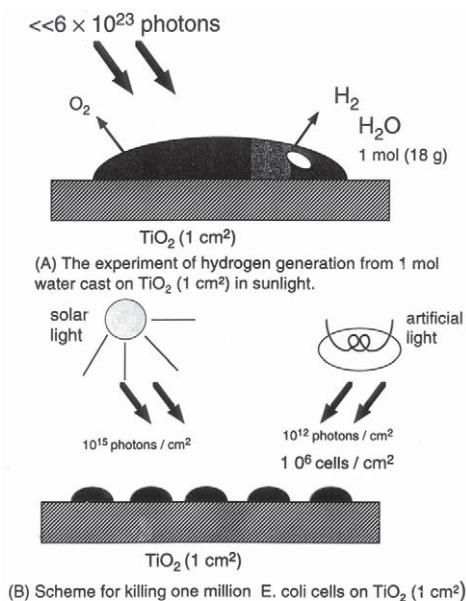


Figure. Thinking about the guidelines for photocatalytic applications with comparing hydrogen generation (A) and killing *E. coli* cells (B) using 1 cm^2 TiO_2 photocatalyst.

図6 水1モルを分解するのは大変だが、100万個の大腸菌を殺すのは簡単

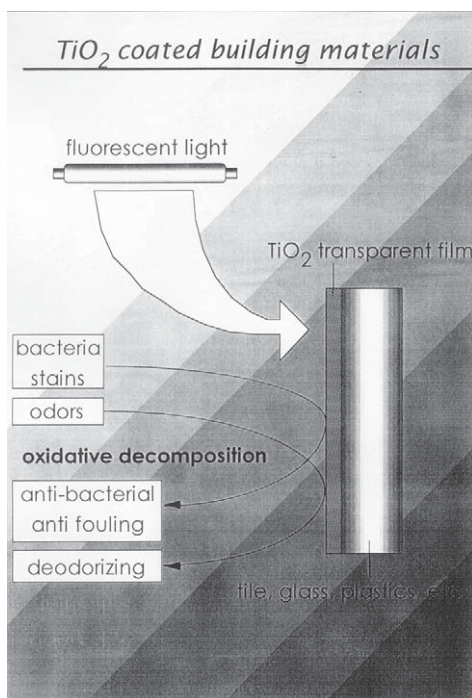


図7 酸化チタン光触媒による殺菌、消臭、防汚効果

いい、蛍光灯の光で十分だ、太陽光では強すぎる、そういう方向転換をしてみました。これがいまだから14～15年前のことです。

それがうまく成功しました。そしていま、先ほど紹介した光触媒を皆さんに使っていただくことができるようになってきました。今週の火曜日つまり9月10日の時点で光触媒はどうなっているかということで、秘書の人にインターネットでどのぐらいの検索件数があるかを調べてもらいました。結果を図8に示しますが、残念ながら貴乃花には負けました。(笑) 超伝導にも負けました。しかしいま話題になっている発光ダイオード、アサヒスーパードライ、フラーレンとカーボンナノチューブには勝って、光触媒が皆さんから注目していただいているのは確かなようです。

私たちがいちばん最初に行った実験は何か。まず殺菌ができるかどうかという実験でした。これは

TOTOのそのときの社長の江副さんと相談して、タイルの上に酸化チタンをコーティングして、実際に蛍光灯の光のもとで殺菌ができるかどうかという実験をしたわけです。

そのときの実際のデータですが、MRSA菌はきれいに殺せます。大腸菌は当然で、緑膿菌も殺せます。しかも工夫をして、酸化チタンプラス、暗いところでも殺菌できるような銀を超微粒子のかたちでコーティングして、暗いところでも徐々に殺菌ができるようなタイルをつくってもらいました。それを全国の10の病院の、手術室の床と壁にセットしてもらいました。

大きな手術のあとには必ず手術室を消毒しなければいけませんが、床と壁に酸化チタンを透明にコーティングしたタイルを使い、しかも蛍光灯の光があると、この手術室は自動的に殺菌ができているという結果を得て、これは本物だ、使えるということになりました。

もう一つ、TOTOの方と一緒にやったことでは、茅ヶ崎のTOTOの独身寮の風呂場の床に、酸化チタンをコーティングしたタイルを市松模様でつけておいてもらって、黙って見ていました。そうすると掃除のおばさんが言うには「この床はおかしい。模様が出てきた」ということになりました。結局、酸化チタンをコーティングしてあるところは殺菌ができる。風呂場が汚れるのは雑菌が増殖して、その死骸が汚れのもとになるそうです。つまり雑菌がなければ常にきれいである。ほかのところはどんどん汚れてくる。これも私

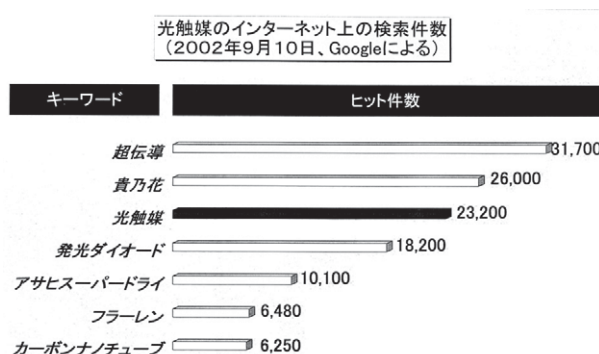


図8 光触媒のインターネット上の検索件数 (2002年9月10日現在)

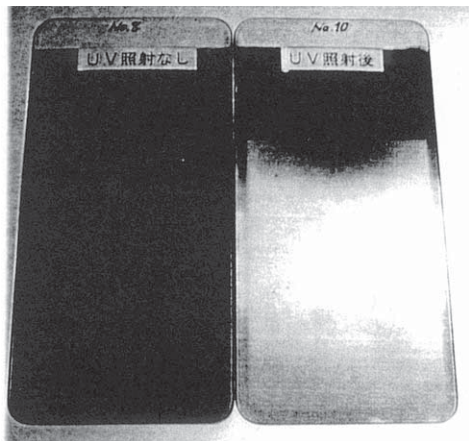


図9 高速道路のトンネル内の照明器具のカバーガラスに対する光触媒膜による防汚効果の実験

たちが自信を持った実際の結果です。

もう一つの例は照明器具のカバーガラスへの応用です。これは日本曹達の方々、東芝ライテックの方々、あるいは日本道路公団の方々と一緒にやった実験です。高速道路のトンネルの中をたくさんトラックなどが通ると、排気ガスによって油汚れがカバーガラスの上を覆ってしまいます。ところが酸化チタンをコーティングしておくと、光源が近くにあるので、来る油汚れが徐々に分解して、常に汚れない表面ができるということになります。

実験結果はこの図9に示すようなものでした。実際にトラックから出る排気ガスをカバーガラスにぶつけてやりました。普通のカバーガラスの場合は汚れますが、酸化チタンをコーティングしておくと汚れが非常につきにくい。それによって、長野オリンピックのときにできた高速道路のトンネル内には、全面的に私たちの光触媒のカバーガラスをつけることになり、現在では全国的にも普及しています。

照明器具に酸化チタンをコーティングすると汚れがつきにくいということになりまして、図1の左上の写真は東芝の蛍光灯の例ですが、光触媒つき蛍光灯というものが実際

に売られています。私の東大の教授室の蛍光灯はこれを使っていますし、東芝が出ると当然ながら日立が出します。日立は丸管で出しました。たしか今年の3月12、13日に2回連続でNHKの「おはよう日本」で光触媒が取り上げられました。そのときに報道された一つの実施例が、日立の蛍光灯を地下鉄のトイレの中につけておいたら、そのトイレが臭わなくなったというものでした。

いま殺菌ができる、汚れが取れるということをお話ししましたが、もう一つは臭いを取ることができます。たとえばダイキンの光触媒をつけた空気清浄機が知られています。ダイキン以外にも、ほとんどの電機会社でも、いま空気清浄機には光触媒を使っています。

ついこの間、ダイキンの方に「ダイキンでは光触媒つき空気清浄機は、積算するともう100万台出ました」と聞いたことがあります。先ほどの益田秀樹先生のお話にハニカムという言葉がありましたが、空気清浄機のフィルターにもハニカム構造が活躍しています。

図10に示しますのがフィルターの写真です。ハニカム構造のフィルターの表面に酸化チタンがついています。そして光源と一緒に空気清浄機の中に入れておいて、悪臭物質を分解するということですが、当然ながら酸化チタンだけではなかなか効かないこともありますし、臭いを集めなければいけないということがあります。そこで実際のフィルターに

The photocatalytic sheet "Radit" applied product and its application

Application of corrugated filter

Standard	P6	P5	P4	P3	P2
Shape					
Cell number (cells/inch ²)	56	82	120	180	300
Area ratio	100	116	138	164	225
Cell pitch (mm)	6.4	5.1	4.1	3.3	2.7
Cell height (mm)	3.6	3.1	2.6	2.2	1.6
	Air purifier		Air conditioner		Vacuum cleaner

図10 各種空気清浄用光触媒フィルターの例

は吸着剤として活性炭等が使われています。活性炭プラス酸化チタン、活性炭で集めて、酸化チタンで分解する、あるいは殺菌する、またウイルスを殺す。これが空気清浄機における光触媒の機構です。

いま、そのフィルターとしていろいろなものが実際に売られています。フィルター自身は非常に安いもので、だいたい1,000円ぐらいでしょうか。それをいろいろなところにつけるといことで、空気清浄機についてご紹介していますが、実際は各メーカーはいまやエアコンに入れようとしています。

皆さんよくご存じのとおり、エアコンは温度と湿度をコントロールするものですが、空気もきれいにしていこうというのがいまのエアコンになってきています。私自身もっと驚いたのは、これは東芝製だそうですが、バキュームクリーナー（電気掃除機）にも入っているというので驚きましたが、これは7月7日の朝日新聞の漫画を読んで納得がきました。

この「ののちゃん」の漫画を覚えている方もいらっしゃるかもしれませんが、お父さんが「なんだ、この変な臭いは」と言う「クーラーを久しぶりにつけたからだろう」と。つまり自動車や室内のクーラーでもそうですが、最初につけるときに变な臭いがするわけです。フィルターの中についている雑菌によって増殖したいやな臭いがバツと出てくる。それが最初につけたクーラーの臭いです。

「でもおかしいね。クーラーは先週から使っているよ」「じゃあ、この臭いはなんだ」「お母さんが久しぶりに掃除しているからだよ」といことで、久しぶりに使う掃除機からも変な臭いが出る。それを防ぐことができるものがいまご紹介している掃除機で、ここにも光触媒が使われ始めています。

でも掃除機の中に光源は入っていないじゃないかというので東芝のものをみると、「1週間に1回干しなさい」とあります。光触媒の機能を発揮させて、ついている菌を殺すのに光触媒作用を利用して天日干しなさいと

いうのがこの電機掃除機のフィルターです。

大型の空気清浄機も出てきています。これはどこに使うかという、臭くてどうしようもないところはいっぱいあります。横浜にある盛和工業が出している非常に大型のものは、ゴミ処理機あるいは医学部の場合は法医学関係の死体解剖室で利用されています。どうしようもない臭いというのはいろいろなところにたくさんあるのですが、その取れない臭いを取ることができる光触媒大型空気清浄機も、いまではつくられてきております。

これは簡単なエグザンプルですが、サンヨーの出している光触媒食器乾燥機です。そして農協関係の方にいま非常に注目していただいているのが、光触媒によってエチレンが分解できる光触媒式エチレン除去装置です。エチレンを分解して何になるかという、果物が長持ちするわけです。果物から出てくるエチレンによって果物はどんどん熟してしまう、エチレンを分解していけば果物は長持ちするということです。実際には、たとえばフレッシュロンという商品が農協関係で使われています。

最近は電気冷蔵庫にも使われ始めています。小さな光触媒が中に入っていて、エチレンを分解できます。冷蔵庫の中の臭いを取ることできます。これが最近の話題です。

もっと大きな応用は何かというと、車から出てくるNO_xを取ることができます。たとえばトラックからNO_x、窒素酸化物が出ていますが、それをどうやって取るかです。いちばん最初にフォトリード工法を少しご紹介しましたが、もう一つの例が三菱マテリアが出しているブロックです。舗道用のブロック自身に酸化チタンをコーティングして、これを道路に敷き詰めてしまおうということになります。

たとえば一つの実施例ですが、千葉県の市原市でなされています。車道自身を酸化チタンでコーティングしたものでつくっていいというのが、最近各地方自治体が考えておられる光触媒の応用です。



図11 曇らない鏡の例

つまり光触媒は強い酸化力があります。ほんのわずかのものをうまく分解してくれます。私たちは、酸化チタン光触媒は強い酸化力だけだろうと思っていたのですが、ちょうどいまから7年前に新しい現象を見つけました。鏡の表面に酸化チタンを透明にコーティングしておきました。そして光を当てました。そうしたら曇らなくなってしまったのです。

図11は7年前の写真ですが、この実験もやはりTOTOの基礎研の方と一緒に行いました。そして世界中の主な国に基本特許を出しました。日本の特許は認められていますし、世界中の特許もいま徐々に認められているというのがこの現象です。いまモデルになっているのは勝川さんという方ですが、東大の大学院を出て、TOTOでやった最初の仕事はこのモデルになることでした。(笑)

この写真は全国の新聞でもカラー写真で出たので見たことのある方が多いと思いますが、「いちばん喜んだのはだれですか」と勝川さんに聞いたことがあります。それは九州にいるおばあさんで、「うちの孫娘が有名になった。顔半分だけ有名になった」ということです。(笑)

私はよく勝川さんに会いますが、彼女に会うと「勝川でーす」と顔を半分隠してあいさつしてくれるのは、この写真によります。こ

の現象を見つけた7年前の時点で私たちはどう思ったかということ、そのときに考えたのは当然ながら強い酸化力だ、酸化チタンがあって光が当たる、徐々に来る油污れが分解されて、もとの酸化チタンがきれいならば、たぶん水はべっとりついてしまう、曇らないだろうということです。水滴は汚れがあるから丸くなっていて、きれいな酸化チタン表面はたぶん水が全部ついてしまう親水性ではないか。しかし念のためにということで、次のような実験をしました。

どういう実験かといいますと、先ほどお見せしたいいちばん最初の理想的なルチルの単結晶、酸化チタンの単結晶をきれいに磨いて、先ほど益田先生が言われたナノスケールできれいに、真っすぐ、平らにして、しかも光を均一に当てて、この表面がどうなっているかを実際に調べてみました。

そうすると予想と全然違う結果でした。どういう結果かといいますと、この図12に示すものです。均一に光を当てています。全表面が親水性になると思いましたが、左側が光を当てる前、右側が当てたあとで、たてよこ5 μm 、5 μm の大きさのものです。光は均一に当てました。一面親水性になると思ったのですが、白黒になっていて、白いところが親水性、黒いところは親油性というか親水性でない部分です。光は均一に当てたのですが、まだら構造ができています。

これはなぜか。図12を拡大してみました。光は均一に当てていて、単結晶の均一な面で

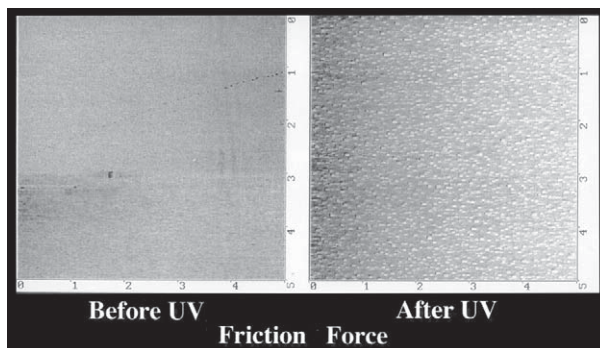
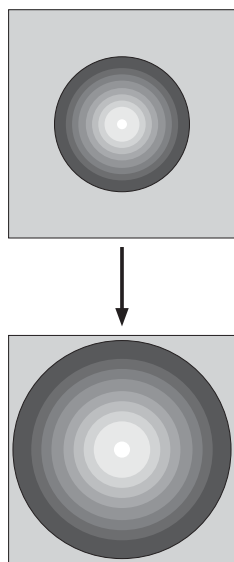


図12 酸化チタン単結晶の光照射前後の表面変化の様子



Spreading of liquid droplet on a surface with alternatively distributed hydrophilic and oleophilic domains

図13 親水性と親油性が交互に形成されている表面での液体の広がり

すが、親水性の部分300オングストローム×500オングストロームで、それがポチポチと出てくるということが分かりました。

結局、図13のような表面になっています。つまり一部が親水性になり、一部が疎水性のままである。このようにまだら構造ができて、そこに水滴がつく。水滴というのはもっと大きいから、水滴は親水性の白い部分を通して、2次元の毛細管現象で一面に広がっていきだろう。これで納得できた。しかしよく考えてみたら、水の代わりに油だったらどうだろう。図の疎水性を示す黒いところを通して広がっていかなければいけない。水にもなじみやすく油にもなじみやすいという、二つの性質を同時に兼ね備えた表面らしい。

それを実験で調べてみようということで、実際に実験してみたわけです。これは単結晶ではなくて普通の多結晶で実験してみました。この図14でははっきり見えませんが、ガラスの上につけた酸化チタンを用いてその表面に水滴を落としました。下のところは反射光

によるものです。横から顕微鏡で見えています。そして水滴が酸化チタンにつくと水は一面に広がります。全面を覆ってしまい曇らなくなります。

同じ表面に今度はヘキサデカンという油を落としてみました。そうしたら不思議なことに、油も一面覆ってしまいます。いままでこういう表面があったのだろうか。水にも油にもなじみやすいものがあったのだろうか。これは初めての表面らしい。酸化チタンはそういうおもしろい性質を持っている。

いまからちょうど5年前ですが、そこで私たちはまた『ネイチャー』に論文を出しました。英語で書いたタイトルですが、光を当てると、“light induced amphiphilic (両親媒性)”ということで、水にも油にも同時になじみやすい新しい表面ができたらしいということで、発表することができたのです。

この現象はなぜか。実際は強い酸化力ではなくて、結晶中の酸素が、光が当たったことによって抜け出て、そこが親水性になり、酸

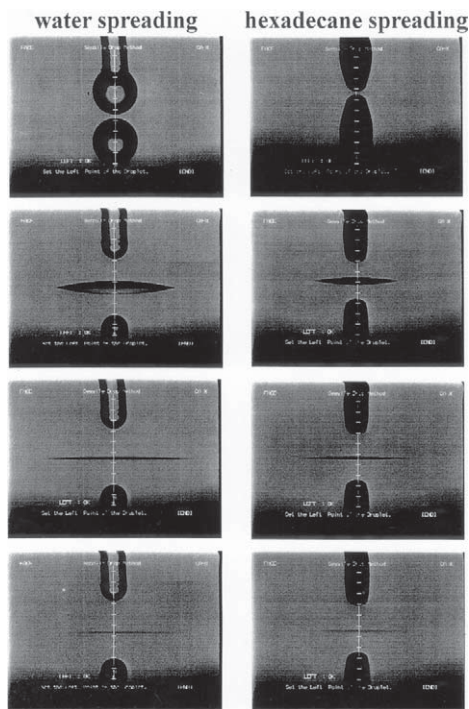


図14 水と油が光触媒上を広がる様子

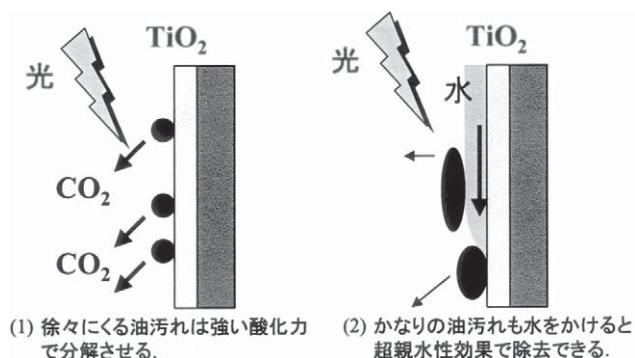


図15 酸化チタン光触媒の2大特徴を利用するセルフクリーニング効果

素原子が抜けなかったところはまだ疎水性のままである。交互のまだら構造はこの反応が理由だということになりました。

そんな二つの性質を持っているものをどうやって使うか。もちろん応用範囲の広いのは親水性のほうです。油になじみやすいというのは印刷材料に使ったりできますが、水になじみやすい、曇らないというのは重要です。そこで私たちは酸化チタンにプラスしてシリカを使いました。なぜシリカ SiO_2 かかというと、水を蓄えておいてくれるものだからです。両親媒性で水にも油にもなじみやすいもの、プラス、横に水を蓄えておいてくれるものを置いて、常に親水性だけを強調する表面をつくっていかうとしたわけです。たとえば最初にご紹介したサイドミラーへの応用が行われています。

超親水性効果は暗いところに置いておいても、たとえば車庫に1週間ぐらい置いておいてもこの性質を保ちます。1カ月だと、表面から出てきた酸素がまた戻ってしまいますのでとの曇る状態になってしまいますが、少なくとも車庫に1週間ぐらい置いておいても、このサイドミラーは曇らないものになります。

図15に示しますように、酸化チタンには二つの作用があります。

強い酸化力がある。もう一つは強い超親水性効果がある。水になじみやすい効果がある。こういうおもしろい効果を同時に備えたものを、この効果を同時に使って、もっと応用を広げていこうというのが私たちが考えたことです。

そこで何を実行したかという、外装建材に使ってみようということです。外装建材としてたとえば大阪に本社がある太陽工業の方々と一緒にテント材料に応用してみることにしました。この写真は通常のテント材料ですが(図16)、酸化チタンをコーティングすると全然汚れなくなるテント材料ができました。いまいろいろなところに応用がなされていますが、つい最近の話題は、サッカーのワールドカップのときの札幌ドームと大阪ドームの屋根への応用でした。汚れないテント材

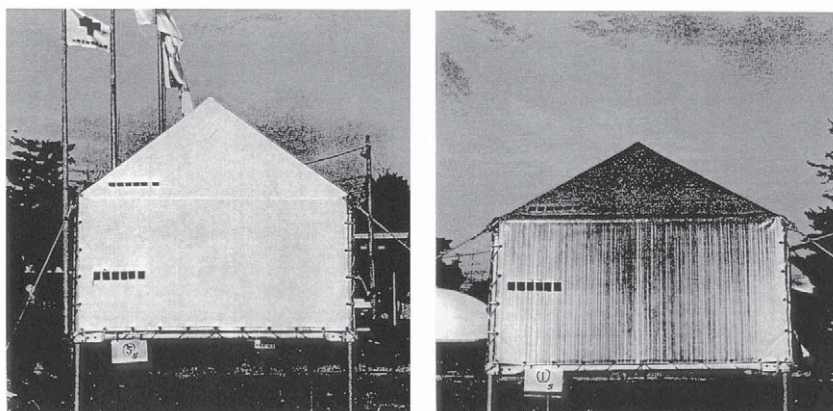


図16 光触媒コーティングされたテントは汚れない(左側)

6. Transparent highway sound-barrier walls : Self cleaning function

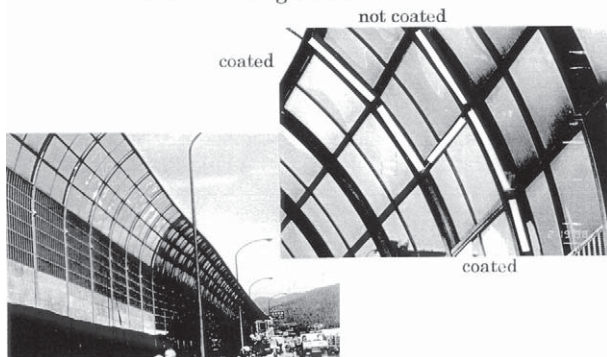


図17 高速道路の防音壁も光触媒コーティングで汚れなくなった

料はいろいろなところに使われ始めています。

図17の写真は東名に使われています高速道路の防音壁です。本来はきれいでなければいけない防音壁ですが、油污れてしまいます。酸化チタンをコーティングすると光触媒効果によって、太陽光があり、雨が降ると常にきれいになります。

このように、いまいろいろなところに応用していただけていますが、たとえばタイルの上に酸化チタンを透明にコーティングすると、汚れないタイルができます。つい先日オープンした丸の内丸ビルの外装建材、タイルも全部酸化チタンコーティングつきと聞いています。

先ほど益田先生のアルミ建材というのがありました、たとえばYKKの方々は、アルマイト加工したアルミ建材の外側にさらに酸化チタンをコーティングして、実際に汚れないアルミ建材をつくっています。この建物(図18)は全部が酸化チタンコーティングになっている例です。

建材自身を工場で光触媒コーティング処理すると、クオリティーのいいものができますが、いまある建物を酸化チタンコーティングできるかどうかがいちばん大事なことにってきています。各ペンキメーカーをはじめ、たくさんの企業で、いまある建物の塗装に光触媒塗装ができるかどうか大きなターゲットになってきています。いまから3年前の時

点では、まだ完成したものがありませんでした。一般民家としてまだやったことはないということだったので、図1で説明したように、私が日本曹達の方々に「私の家を実験台にしてください」とお願いしたのが3年前の7月の時点です。

最初は私も不安でしたが実施してもらいました。まずは、通常のコーティングをします。たとえばクリーム色に塗って、それが乾くの待ちます。その上に酸化チタンを直接コーティングすると、酸化チタンの強い

酸化力で塗ったペンキ自身をボロボロにしてしまうので、下地コーティングが必要です。たとえばシリカの透明なコーティングをします。保護層をつくるわけです。そして酸化チタンを透明に塗るという手法です。先ほど申し上げたように私の自宅は塗って3年2カ月になりますが、現時点では全然汚れていません。

ただし1カ所だけ汚れています。どこかと



YKK(株)光触媒防汚アルミパネル採用物件
(名鉄金山ビル)

図18 光触媒防汚アルミパネルの例

いうと、塗らなかつたところですよ。日本曹達の方は「あれは残しておいた」と言いますが、実際は塗り忘れだと思ひます。そこは汚れてゐる。そういう点では本当に効果があるといふことになっております。

いまお話ししてゐる光触媒の特許はどうなつてゐるかを調べてみました。日本の公開特許の場合を図19に示します。1980年の時点ではほとんどありませんでした。それが急に増えてきてゐます。たとえば先ほど申し上げた光触媒タイルが発売されたのが1994年です。まだ8年前です。そして私たちが超親水性効果を見出したのが、1995～1996年です。『ネイチャー』に私たちが論文を出したのは1997年です。いま特許はこの図のようになってゐて、去年、一昨年の時点で1,000件を超えてほしい飽和状態になってゐます。

つゝこの間の時点で今年では667件の公開特許が出ております。今年もたぶん同じようになるのではないかと思ひます。どのぐらいの企業が実際に酸化チタンの光触媒に関心をもつてゐるのか石原産業の方に聞いたことがありますが、光触媒用の酸化チタンを買つてゐた会社は2,000社を超したといふことです。日本ではいま、だいたい2,000社の企業が光触媒をやつておられることになるのではないかと思ひます。

特許のことで一つだけご紹介しておきます。

特許庁が出している「研究開発を生かせる社会に」といふ200ページくらの解説書があります。私は特許庁の方からこれをいただきましたが、大学とか研究所はどんどん特許を出して社会に役立つようにしなさい、特許はどうやって出すのか、そしてそれがどう役立つのかといふことを示した無料の本です。その最初のページに私が実験してゐる写真があります。

しばらく前に特許庁の方が写真を撮りたいと来られたので、なんのためか伺ひなかつたのですが、この本の最初の見開きの部分で私は水を光分解させる実験をやつてゐます。次の写真として『ネイチャー』の超親水性の結果が紹介されてゐます。それが実用化されて、最終的には先ほどご紹介したような豊かな生活につながつてくるといふことが書かれてゐます。特に日本はいま光触媒がオリジナルの技術として、外国をリードする技術として注目されてゐるといふことから、このように選ばれたのだと思ひます。

これは少し古いデータになりますが、日本の光触媒は外国と比べてどうかといふことです。光触媒の国際特許もどんどん増えてゐますが、日本がだいたい8割を持っています。ほかに韓国も、あるいは中国本土も追ひ上げてきてゐますし、ドイツ、アメリカも盛んになりつつあります。特に今年からアメリカが

盛んになってきました。そのエグザンプルをちょっとご紹介しますと、窓ガラスへの応用です。

油污れを強い酸化力で分解し、超親水性で水をかけると汚れが取れてしまうといふ光触媒効果の応用が、今年からアメリカで大々的に始まりました。アメリカの奥さんにアンケートを出して「家事でいちばん嫌なことはなんですか」と聞くと、それは窓ガラスの掃除です。つまり窓ガラスをきれいにするほど嫌な仕事はないといふことです。それに対して光触媒を応用します。

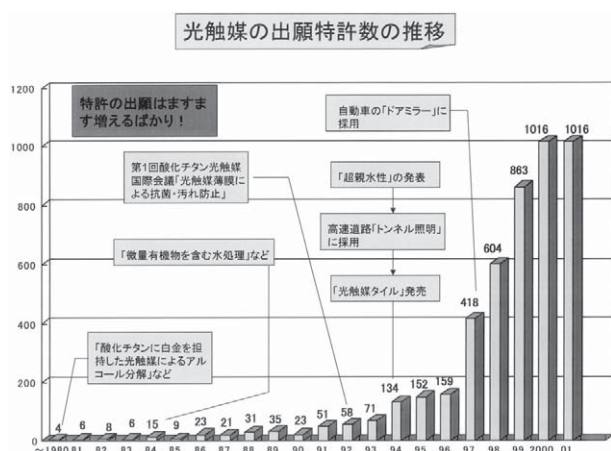


図19 光触媒に関連する日本特許の公開特許数の変化

これがアメリカの大手のガラスメーカー PPG が今年発表したサンクリーンと名づけられた光触媒付ガラスで、太陽光できれいにできます。セルフクリーニングです。PPG が大々的に窓ガラスへの応用を始めていて、酸化チタンをコーティングすると、太陽光のもとでガラスに水をかけるだけでいちいち洗わなくていいということになってきています。そういう点でアメリカの奥さんもハッピーというか、いちばん嫌な仕事から解放されるのではないかということです。

これはちょうど今朝私のところに来た、イギリスの『インターナショナル・グラス・レビュー』というガラス関係の雑誌です。これに是非光触媒のことを書くように言われて、書かせていただいた記事が出ておりました。

さて、光触媒には強い酸化力、プラス、超親水性があるということをお話し申し上げましたが、汚れをつかなくするもう一つの応用としては超撥水性があります。いま自動車のサイドミラーへの応用についてお話ししましたが、フロントガラスにも応用できないかということで、私たちが超親水性の効果を見つけたときは、ワイパーの要らない自動車ができるだろうと思ったわけです。雨が降っても水滴がパッと一面に広がってしまう、水滴が丸くならないのでこれはいいだろうと思ったのですが、最終的にはうまくいきませんでした。

なぜか。雨が降ってきたとしても、大雨のときにどうするか。フロントガラス全体が大きなレンズになってしまう。これは危険だ。やはり水滴は真ん丸にして落とさなければいけないところがある。では、どうしたらそのようなことができるか。何をヒントにするか。

そこで私たちが考えたもう一つのヒントは、ハスの葉っぱの表面の水滴は真ん丸だということです。あの原理を使って、超親水性ではなくて逆に超撥水性の表面をつくれないうことで検討をしました。

実際にハスの葉っぱがどうなっているかを調べると、ハスの葉っぱの表面は凹凸です。

じゃあ凹凸にしてやればいい。超親水性の場合はフラットです。ツルツルです。その表面をガタガタにして酸化チタンの持っている両親媒性、親水性、親油性のもう一つのほうをうまく使ってやると真ん丸になるではないか。予想どおり真ん丸にすることができました。今度は透明で、水滴を真ん丸にすることができます。表面はガタガタで、それをずっとキープしなければいけないものですからなかなか難しい面がありますが、一応透明で、しかも水滴を真ん丸にすることができたという実験結果です。

先ほど申し上げた『プレジデント』のこの月曜日から出ている号に光触媒の第4回目が報告されていますが、この結果を応用したものが今度は中国の光触媒についてどうなっているかという記事になっています。中国での光触媒の代表選手は江雷君です。彼は私の学生で、3年前に中国に帰りました。すぐに中国科学院の化学研究所の教授になって、いま一生懸命に研究しているのが光触媒です。

何を主にやっているかといいますと、彼がいま一生懸命研究しているのはいま申し上げたハスの葉っぱの効果のある繊維をつくることです。何のためかということ、中華料理を食べても汚れないネクタイをつくるのが彼の目標です。水にも油にもなじまない、つまり水も油もはじいてしまう繊維をつくることができました。

彼が指導してつくったのは、先ほどのガタガタの表面、益田先生が話されたナノテクノロジーに関連する表面をネクタイに応用したものです。光触媒のナノ表面をつくって、水も油も真ん丸になるようなネクタイをつくる。手品みたいですが、私のポケットにそのネクタイがいま入っています。(笑)

もし関心があればあとで見いただければいいのですが、水をかけると真ん丸です。油をかけても、油もつかない。こういうネクタイが実際にできています。真ん丸で、水がパッと落ちてしまうネクタイ。これが光触媒の応用としていま中国で実際に製品化されて



江雷教授の開発した超撥水性のネクタイを締めるブッシュ大統領と江沢民主席

図20 江沢民主席とブッシュ大統領も光触媒付ネクタイを使っている
(「President」2002. 9.30号)

いるということになりますが、この写真（図20）にはそのネクタイを締めている二人の人がいます。江沢民さんが中国科学院の江雷君がつくったネクタイを国賓のブッシュさんに贈りました。二人が締めているネクタイが、中華料理を食べても汚れない光触媒のネクタイということになっております。

江雷君がこのネクタイをつくっている実際の工場の写真もあります。このように中国もいま一生懸命に光触媒をやっています。

私自身は光触媒をさらにいろいろなところに応用したい、特に医用材料に応用したいと考えています。いろいろな医用材料がありますが、特に私たち自身に直接使うような点滴の管を常にきれいにしておきたいと考えて、医学部の先生方と一緒に共同研究をしています。いま共同研究をしているのは泌尿器科の先生ですから、その一つはたとえば尿管です。

常に殺菌ができてきれいな尿管。アメリカのパーデックス社が売っていますが、1本5,000円ぐらいするそうです。これは銀を表面につけていて殺菌ができるという尿管です。私たちはそれに対して酸化チタンをコーティングして、常に殺菌ができて、きれいで、しかも超親水性効果を使って体内に入りやすい管をつくって、暗いところでも殺菌ができるようなものをつくって、ということを行っています。

最初に申し上げたように、たとえばその尿管を持ち歩かなければいけない方々のために、酸化チタンをコーティングしたチューブとともに小さな光源を電池で動くようにしたものをケースに入れ持ち歩けば、常にきれいな管として使っていただけるだろうということです。

もっと大事なものは何かといいますと、当然ながらがん細胞を殺すことができるかどうか、がん治療に使えるかどうかということです。これもかなり前に研究を始めたことで、酸化チタンをコーティングした表面に典型的ながん細胞、ヒラセルを置きます。そして光を当てると光触媒の酸化チタンの強い酸化力でこのがん細胞は死んでしましますが、光を当てないところはどんどん増殖してしまいます。それを実際にヌードマウスのような動物実験でやりますと、光触媒によりたしかにがんの成長が止まるということまで確かめることができました。

もう一つ大事なことは何かというと、環境ホルモンを分解できるかどうかです。水の中、川の中の環境ホルモンを分解することができるかどうか。あるいは皆さんよくご存じのダイオキシンを分解できるかどうか。これも非常に重要な問題です。酸化チタンの持っている強い酸化力によって川の水をいかにきれいにできるか。私自身は多摩川の水を使って、その中にある環境ホルモンをいかに光触媒で分解できるかという実験をしています。

その一つの例題として、エストラジオールという女性ホルモン活性のあるものが川に入ってしまうと、その川にいるフナが全部雌になってしまうということが知られています。そこで私たちはたとえばエストラジオールを光触媒によって分解できるかどうかという実験もしています。実際には多摩川の水を使って、どのくらいエストラジオールなどの環境ホルモン活性のものが下水処理場のところから出てくるかを調べています。きれいだと言われる水の中に入っているこれら環境ホルモンを光触媒の強い酸化力によってさらにきれ

いにしていこうという実験を行っているわけです。

光触媒の水処理は非常に難しく、酸化チタンの表面にエストラジオールのような環境ホルモン活性のものが吸着しないと反応しないので、いかに光触媒表面に持ってくるかが非常に難しいのです。いろいろ工夫しまして、たとえば私たちは電気洗濯機の中の槽を使って、その中に酸化チタンシートをうまく入れて、光を誘導しながら環境ホルモン活性のものを分解していこうという実験なども行っています。

お話ししようと用意していたのはいろいろなありますが、時間の制限もありますので、いま光触媒に対して日本政府はどうしているかということについて少し触れます。たとえば新聞を見ていると書かれていることですが、光触媒を使うエコ材料はメンテナンスが非常に楽でし、汚れないので非常にいい。エネルギー消費が少ないという点でもいいことですので、経産省とか国交省はいま光触媒に対して非常に関心を持っています。

これも先週の新聞ですが、光触媒技術でいろいろな住宅部分をきれいにしていこうということです。いま問題になっているシックハウス病の原因物質のホルムアルデヒドのようなものも分解できますし、このほか光触媒が使われるところがたくさんあります。ようやく政府も関心を持ってくれるようになってきています。

いま実際に2,000社が光触媒に関心を持っているということをお話ししましたが、残念ながらどの製品もいいわけではなくて、まがい物もあります。本当に効かないもので「光触媒」と言っているものもある。それをどうするか。これがいま非常に重要な問題になってきております。つまり光触媒の性能評価の基準をつくらなければいけない。JIS規格をつくらなければいけないということです。今月の9月30日、私が委員長になって経産省がJISをつくっていこうという会議が始まります。

私自身はなんのために研究するのかという

ことを常に考えています。研究の目的は何か。いままでお話ししてきたことでおわりのように、たとえば光触媒というのはすばらしいなど実際に思います。なぜか。空気をきれいにできる。表面を全部菌がつかないような状態にできる。水もきれいにできる。タバコの臭いを取ることができる。つまり快適空間をつくることができます。

光触媒の研究をすることによって、どの人もいばん望んでおられる「天寿をまっとうすること」に寄与できる技術の一つではないか。そういう点で光触媒を続けることができてよかったなと思います。しかし最初にお話ししたエネルギー問題については、まだ私たちのほうでは解決できていないわけです。そこでいま私自身が関心を持っているものの一つが太陽エネルギー変換です。

最初の方に戻って、太陽エネルギー変換に対してもう1回考えてみようと思っております。それではどのような方法があるか。実際に酸化チタンを使って、太陽光のもとでクリーンエネルギーの水素を取ろうとして実験しました。たったの0.3%の変換効率しか達成できなくて、それは挫折しました。なぜか。酸化チタンは太陽光の3%しか感じないからです。もっと広い太陽光を感じることができればいい。でも酸化チタンを使っているだけでは限りがあります。

そこで私の友だちの一人であるスイスのマイケル・グレッツェルという方が、やはり酸化チタンを使うのですが、ちょうど10年前に酸化チタンのポーラスのものを使って、その表面に赤い色素、青い色素をつけて、太陽光をたくさん吸収することができるようにして太陽電池をつくっていこう、簡単な電池をつくっていこうと言い出したわけです。いま日本でもたくさんの方がこの方面の研究をしています。世界中の人がマイケル・グレッツェルの追試をし、改良研究をしています。

私はそれに対して最初は反対していました。当時の通産省の委員会に呼ばれても、私は「これはだめだ」と言っておりました。酸化

チタンが持っている強い酸化力がある。光が当たると色素自身が分解してしまうのではない。長持ちしない。エネルギー変換というのは長持ちしなければだめだ。安い材料を使い、しかも長持ちしなければいけない。少なくとも10年とか20年メンテナンス・フリーでなければいけないということになるから、酸化チタンを水などの溶液の中で使っている限りはだめではないか。これが私が反対した理由です。

ところがいまから数年前に、スリランカのテナコニーネ先生が言いました。同じような方法を使うけれども、水を使わないでできる。酸化チタンと色素を使うけれど水は使わない、その代わりに粉末のヨウ化銅を使えば水を使わなくても色素増感太陽電池ができる可能性がある」と提案しました。

そこで私は、「これならできる」と、テナコニーネ先生のところの研究員を招いて、そのテクニックを習って実際につくってみようということにしました。これだったら酸化チタンを使うことができ、しかも太陽光をたくさん吸収することができて、簡単につくることができる。いまから1年半前ですが、私のところの大学院の学生と一緒に、テナコニーネ先生たちに教えてもらって、簡単な装置を用い、短時間でこの系をつくってみようと考えました。実際にスタートから2時間でつくってみました。そして1年半前につくったものがいまでもこのように働くわけです。

1年半前に2時間でつくったものですが、簡単につくることができました。酸化チタンをベースにしています。特別な高価な装置は何も使いません。450度の電気炉が必要なだけでした。見ていただくように非常に簡単です。ただし効率はまだそんなに高くなくて、太陽光に対してだいたい4%です。

このようなものをつくることできる。これをどこで使ってもらうのか。後進国で、まだ電気が行っていないようなところで使ってもらって、たとえばかんがい用水を引くための電源としてそこでつくってもらえばいいの



図21 中国からもらった掛軸

ではないか。効率はまだ悪いかもしれない。しかし簡単で、長持ちして、だれでもつくることができる太陽電池。私自身は、このような太陽エネルギー変換のシステムも大事ではないかと思っています。

私の自宅に中国の方からいただいた「物華天宝」と書かれた掛け軸があります（図21）。私自身はいい掛け軸だなと思っております。「物」というのは何か。中国の方に聞くとサイエンスだということです。サイエンスの華、サイエンスの成果は天が用意してくれている宝である。私たちの研究成果はもう用意されている。天の宝として隠されている。

私たちはそれを探して、快適空間とかエネルギーをたくさん取ることができるよう工夫して、最終的にはどの人も天寿をまっとうしていただくことができるように寄与したい。これがサイエンスのいちばんの目的ではないかと思って、光触媒を中心にしてこれからもまた研究を続けていきたいと思っています。ご清聴ありがとうございました。