

可視光応答型光触媒 プラチナ・ナノエースWO

光触媒は、設立当初より（独）産総研と酸化チタンの用途開発で参画してきたが、産総研では、数年前から紫外線を必要としない可視光応答型光触媒である酸化チタンや酸化タンゲステンに銅、白金、パラジウムなどを修飾させることで、太陽光、蛍光灯、白色LEDなどの可視光域で十分な光触媒反応を得ることを発見し、以下のようなそれぞれの用途に適した可視光応答性のTiO₂およびWO₃光触媒を製品化した。

① 消臭効果

② 防汚効果

③ 鮮度保持効果

④ 抗インフルエンザ効果(抗ウイルス)・抗菌効果

⑤ 防カビ効果

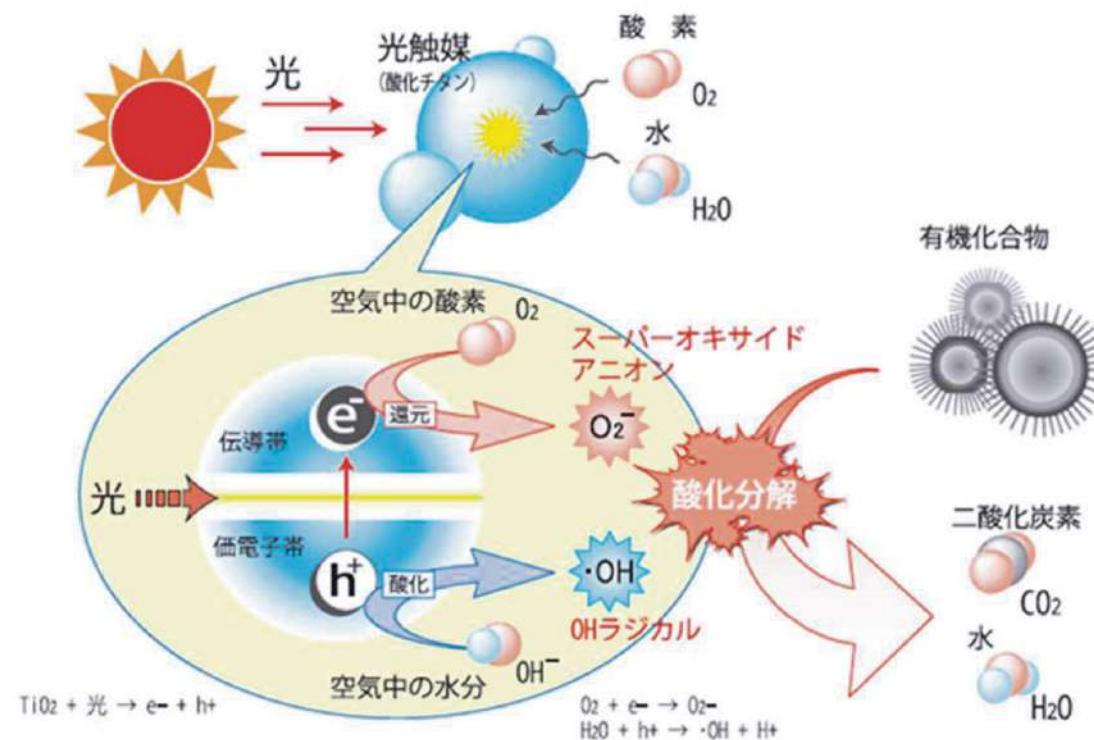
⑥ 親水効果

光触媒とは？

酸化チタンの表面に光エネルギー(紫外線)が当たると、空気中の水分と酸素と反応し、OHラジカルなどの活性酸素を発生させます。

このOHジカルは強力な酸化分解力を持ち、シックハウスの原因物質であるVOCなどの有機物や雑菌、インフルエンザウイルスなどを炭酸ガスと水に分解し、無害化します。

このような現象が**光触媒反応**であり、反応を引き起こす物質を**光触媒**と呼びます。



可視光応答性光触媒 TiO₂ & WO₃

酸化チタン光触媒とは、紫外線(波長400nm以下)が当たると、その表面で強力な酸化力が生まれ、接触してくる有機化合物を酸化分解できる材料です。酸化チタンその物が光触媒反応を起こすには紫外線が必要でした。紫外線の入らないUVカットガラスの室内や窓の無い居室での可視光領域(人間の目に見える光の波長)で光触媒反応がおこる数々の改良が加えられてきた。

また、酸化タングステンは、可視光中の青い光(400~460nm付近)を吸収する特性が知られていたが、光触媒反応に必要なエネルギーには変換できなかった。(独)産業技術総合研究所では、酸化タングステンの表面に銅系化合物を薄く修飾することで、可視光領域での触媒反応を大きく励起させることを発見し、同様にパラジウムやプラチナなどのナノ粒子でも大きな光触媒エネルギーを起こすことが確認され、酸化チタンではできなかった可視光域での高感度光触媒材料が酸化タングステンを使うことで製品化の目処が立ち、産総研で、これらの製造特許を出願・取得した。

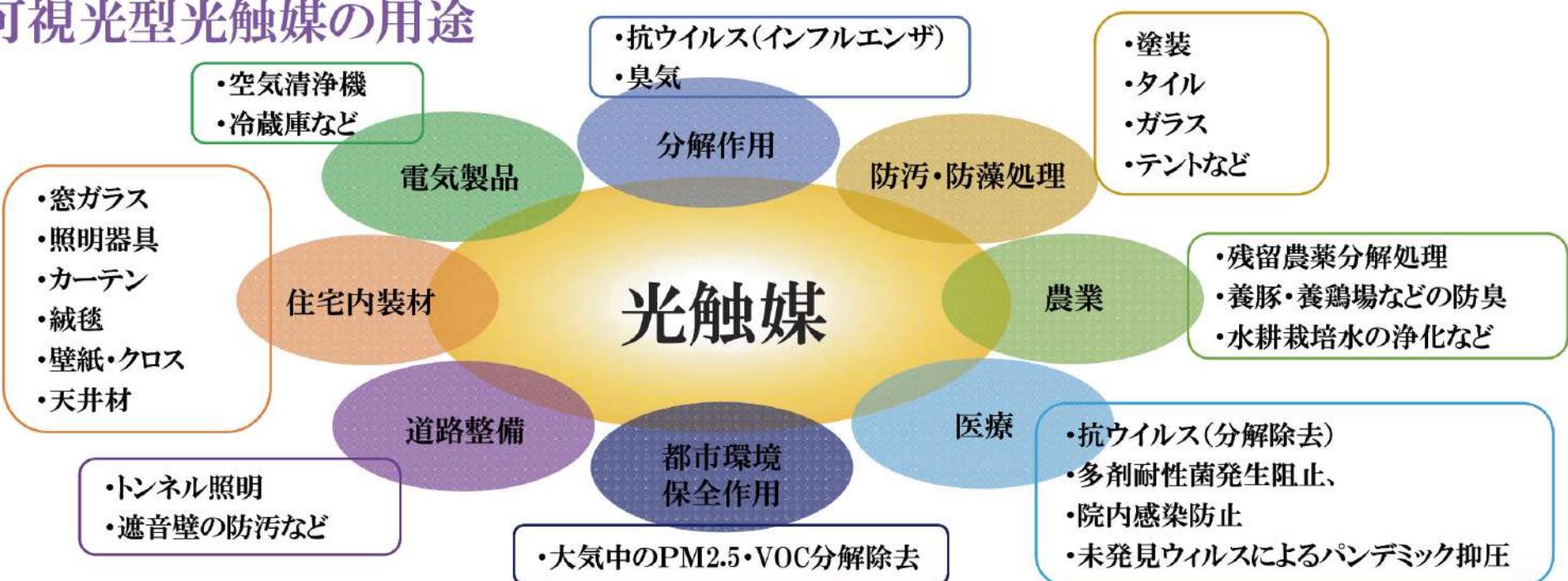
(株)セラフトでは産総研の技術指導のもとに、酸化銅、ナノプラチナ粒子、ナノパラジウム粒子などを加飾した酸化タングステンの製造特許実施権のもと、太陽光や蛍光灯の光でも十分な光触媒反応が起ころる酸化タングステン光触媒の製造、販売を始めた。令和1年3月には国内、9月には、中国にも国際特許を(株)セラフトより酸化タングステン光触媒の製造特許を出願している(特願2019-053555)。

TiO₂とWO₃ 光触媒との比較

光の種類と光触媒反応の有無

触媒の種類	紫外光	可視光	赤外光
酸化タンゲステン可視光型光触媒	◎	◎	△
酸化チタン可視光型光触媒	◎	○	×

可視光型光触媒の用途

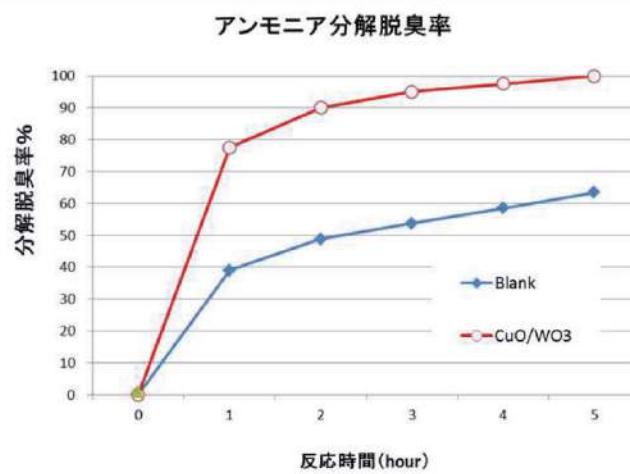


—可視光で様々な揮発性有機化合物を完全に酸化分解—

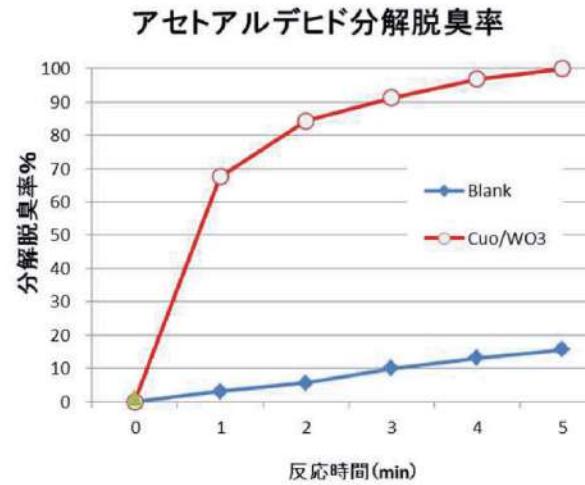
- ・ 有機物を完全に酸化して二酸化炭素(CO₂)と水とに分解して無害化する。VOC としてはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ギ酸、酢酸などのほか、難分解性の物質として知られるトルエンなどの芳香族化合物の完全酸化分解にも成功した。
- ・ 銅化合物微粒子、パラジウムやプラチナのナノ粒子を助触媒として加飾すると、酸化タンクス滕の酸化活性が飛躍的に向上。
- ・ 酸化タンクス滕は、室内の蛍光灯照明で酸化チタン系光触媒の10倍以上の強力な酸化分解活性を発現。

nanoPt・WO₃の脱臭効果

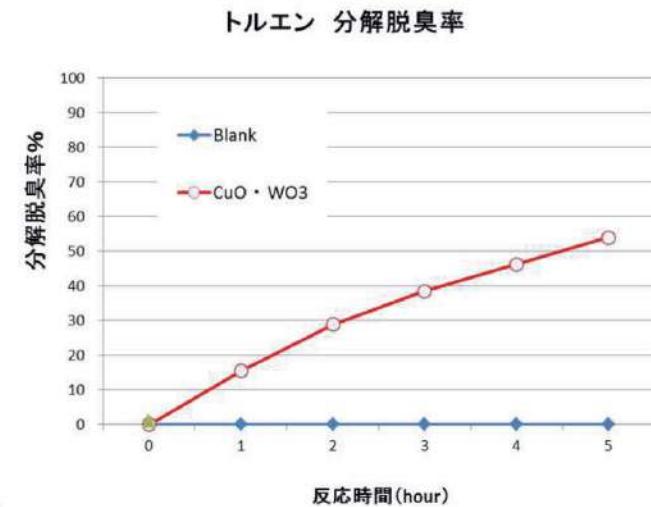
- 25°C, 55%に設定した1m³ボックス(1000×1000×1000mm)
- 天井に1000Luxの白色蛍光灯
- 1時間毎の各臭気成分の残留濃度を計測(セラフトにて実測)



初期濃度 40ppm



15ppm



50ppm

nanoPt-WO₃の除菌効果

試験内容

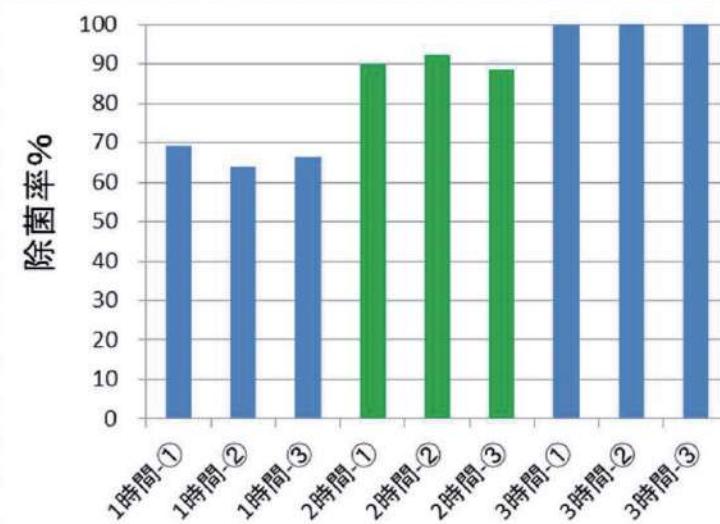
25°C 80%恒温恒湿槽内で大腸菌が時間と共にどの程度、増殖または減少されているのか評価試験を行なった。本試験には、標準寒天培地表面塗抹法による評価を実施した。大腸菌を植えた寒天培地を恒温恒湿槽の床に設置し、蛍光灯を1時間、2時間、3時間照射した後、寒天培地に付着した大腸菌を培養した。

試験条件

- 照射光源として、可視光の蛍光灯(1,000ルクス)を使用

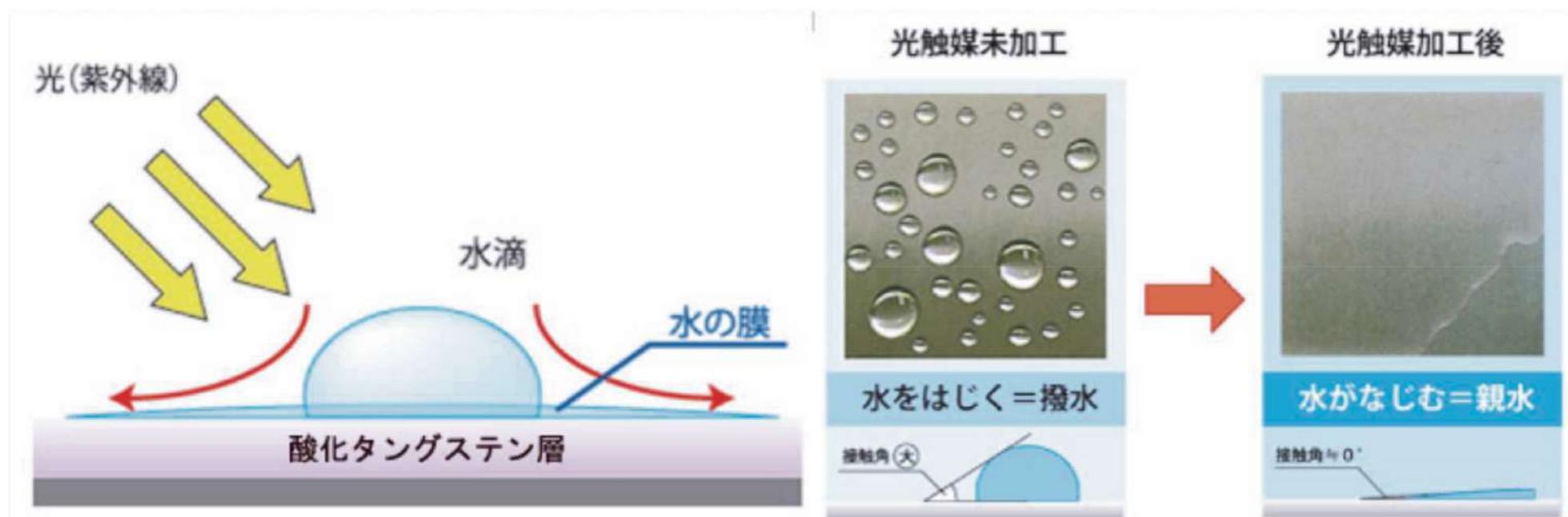
試験結果(セラフトにて評価)

	コロニー数	除菌率%
初期	974	
1時間後	299	69.30
	351	63.96
	326	66.53
2時間後	98	89.94
	74	92.40
	112	88.50
3時間後	3	99.69
	1	99.90
	1	99.90



光触媒による親水効果

光触媒を建物の外壁やガラスにコーティングした場合、水との親水性が良いため、壁面と汚れの間に水を入れ込ませ、汚れを浮き上がらせます。雨天時に、汚れを洗い流す効果があります。(セルフクリーニング効果)



可視光応答型光触媒の製品

- (1) nanoPt/TiO₂仕様は、乳白色
(2) nanoPt/WO₃仕様は、クリア
- 形状：標準は水分散スラリー、特注で粉末対応可
- 規格(1) TiO₂ 固形分 10~20%
(2) WO₃ 固形分 *3~20%
* 下地材料によりプライマー、バインダー有り。
- 梱包単位：1kg、20kg

一特集一

これからの光触媒市場の動向

酸化タンゲステン系高性能可視光応答型光触媒

阿部 竜

新規な可視光応答型光触媒として、白金と酸化タンゲステンの複合型光触媒を紹介する。酸化タンゲステンは、その伝導帯レベルが低く、単体では励起電子による酸素分子の還元が起こりにくいが、白金を高分散に担持させることにより、白金上において酸素の多電子還元が促進され、結果として正孔による有機物の酸化分解が高効率で進行する。この光触媒は蛍光灯の下において従来の酸化チタン系光触媒に比べて極めて高い活性を示し、室内空間での脱臭や抗菌作用への応用展開が期待される。

1. はじめに

もっとも良く知られた光触媒である酸化チタン (TiO_2) は、その高い有機物酸化分解能を利用したセルフクリーニング・脱臭・抗菌等への応用が進められている。特に脱臭については、 TiO_2 光触媒を内蔵した室内用空気清浄機が各社からすでに市販されている状況にある。しかし、 TiO_2 は 400 nm 以下の紫外光しか吸収できず、屋内のように紫外光強度の低い環境では、十分な効果は期待できない。一般的な TiO_2 の光吸收特性と、最もありふれた屋内光源である蛍光灯のスペクトルを比較すると一目瞭然である(図-1)。そもそも蛍光灯から発せられる光の中には、 TiO_2 が吸収できる紫外線はわずかにしか含まれない。そのため、先に紹介した室内用空気清浄機には、必ずブラックライト等の紫外線光源が内蔵されている。一般的のユーザーがこのような事実を知らずに“光触媒は光が当たれば効果がある”と考え、脱臭機能などをうたった TiO_2 光触媒製品を蛍光灯の下で使用すれば、“期待したほどの効果が得られない”という結果に陥ることは至極当然である。これについては、販売側の説明責任も大きいであろう。

当然ながら“室内での TiO_2 光触媒の効果が低くても、無いよりマシなのではないか”という考えもありうるが、こと“脱臭”という観点においては、そうとも言えない場合もある。たとえば、医療現場において多用されるアルコール類は、光触媒上でアルデヒド、カルボン酸へと逐次的に酸化され、最終的に二酸化炭素と水まで完全分解される。光触媒反応の効率が高く、完全分解がすんなり進行すれば何も問題は起きないが、その効率が低い場合には、中間体のアセトアルデヒドや酢酸などが空气中に再放出され、これらが逆に悪臭成分と化すことも

ある。つまり、光触媒における有機物の分解効率は高いに越したことはない。

このような事情から、光触媒の研究分野では、室内的蛍光灯下でも高効率に機能する光触媒、すなわち“可視光応答型光触媒”も開発が急務となっている。これまでに、 TiO_2 に窒素や硫黄をドープした光触媒^{1),2)}などが盛んに研究されてきたが、それらの可視光下における活性は十分とは言い難い。

2. 酸化タンゲステン (WO_3) 光触媒

これに対して、酸化タンゲステン (WO_3) は図-1に見られるように、470 nm までの光吸収を有しており、蛍光灯から発せられる可視光領域の強い輝線も有効に利用できる。 WO_3 自体はありふれた材料であるし、これが可視光照射下において光触媒活性を示すことも古くから知られている^{3)~5)}。それにもかかわらず、 WO_3 光触媒を“有機物の酸化分解”へ適用した例はこれまで極めて少なかった^{6),7)}。これは “ WO_3 では酸素還元が起こらない”という一種の思い込みが原因であったと考えられる。半導体において励起電子の還元力を決定する伝導体下端レベルは、 WO_3 の場合およそ +0.5 V (vs. NHE) であり、 TiO_2 のそれ(約 -0.2 V vs. NHE) に比べるとかなり正であるため、 WO_3 の還元力が TiO_2 に比べて弱いことは事実である(図-2)。特に、 TiO_2 光触媒の研究分野において想定されている^{8)~10)}、酸素分子の单電子還元によるラジカル種生成(式1および2)のポテンシャルと比べると、 WO_3 の伝導帯は 0.5~0.8 V ほど低い(正である)ため、 WO_3 上に生成した励起電子が酸素分子と反応して消費されることはない。“熱力学的に不可能”という結論に至る。

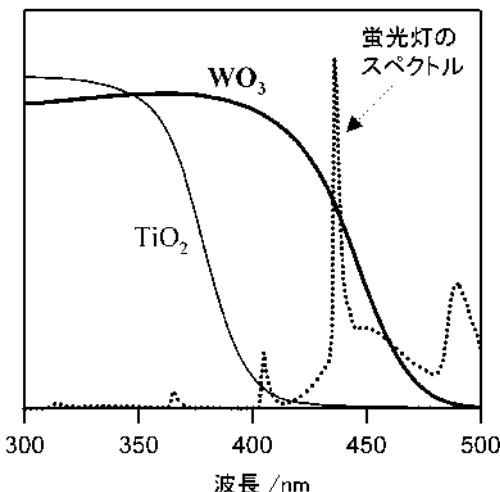


図-1 酸化チタン (TiO_2) および酸化タンゲステン (WO_3) の光吸収と蛍光灯のスペクトル

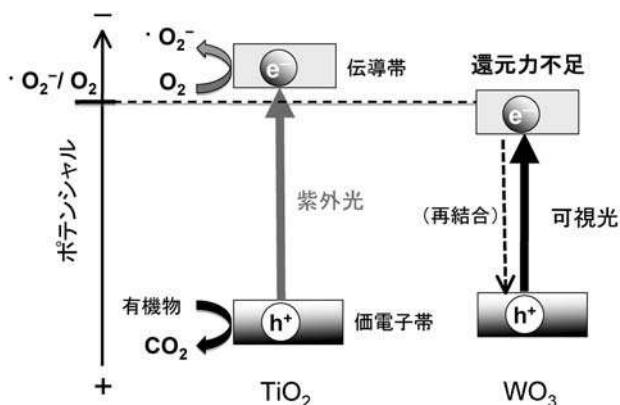
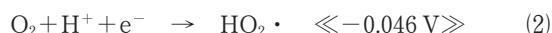
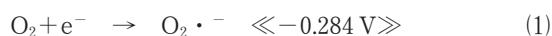


図-2 酸化チタン (TiO_2) および酸化タンゲステン (WO_3) のバンドエネルギーと酸素の1電子還元ポテンシャル



半導体光触媒上において、有機物の酸化分解が効率良く進行するためには、光吸収によって生成した励起電子 (e^-) と正孔 (h^+) がそれぞれ酸素分子および有機物と反応して消費されることが必要であるが、励起電子が消費されない場合には正孔と再結合して共に消失し、結果として有機物の酸化分解もほとんど進行しない(図-2)。このような背景から、“ WO_3 は空気中における有機物の酸化分解には不向きである”，という認識が半ば常識化し、有機物分解用光触媒の候補から除外されてきたようである。しかし我々は、結晶性の良い WO_3 微粒子を用いた場合には、ある程度の速度で励起電子と酸素分子が反応しうること、またその速度が白金 (Pt) 等の助触媒と複合化させることによって著しく向上し、その結果として有機物の酸化分解が高効率で進行することを見出した¹¹⁾。

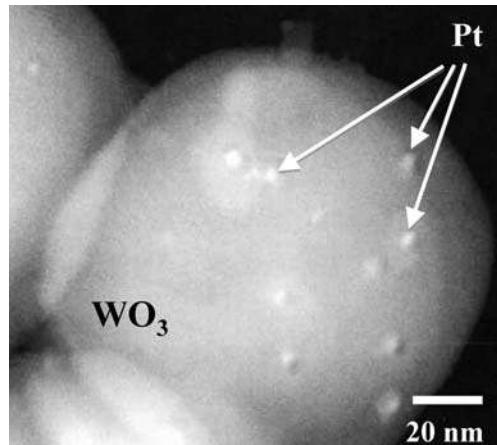


図-3 白金を1wt%担持させた酸化タンゲステンの走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 像

3. 白金を高分散に担持させた酸化タンゲステン光触媒

我々は、 WO_3 の伝導帯レベルの低さを補うために、Pt等の還元助触媒を組み合わせ、励起電子と酸素の反応を促進させることを試みた。 TiO_2 等の半導体光触媒上への貴金属担持には、半導体の有する光還元力を利用した“光析出法”がよく用いられる。すなわち、光触媒粉末を貴金属の前駆体（たとえば塩化白金酸： H_2PtCl_6 ）を含む水溶液中に懸濁させ、ここに光触媒を励起する光を照射する。光触媒上に生成した励起電子によって前駆体が還元され、金属微粒子として光触媒上に析出する。この光析出法は WO_3 上へのPt担持にも有効であったが、通常の手法ではPtの凝集体が不均一に析出することが分かった。しかし、光析出を2段階に分けて行うことにより、粒径のそろったPt微粒子が高分散に担持できることを見出した。図-3には、得られた酸化タンゲステン/白金の複合型光触媒 (Pt-WO₃) のSTEM (Scanning Transmission Electron Microscope: 走査型透過電子顕微鏡) 像を示す。粒径5ナノメートル前後のPt微粒子が分散して担持されていることが分かる。詳細は割愛するが、Pt-WO₃光触媒の活性はPt微粒子の担持状態（粒径、個数、分散度）によって大きな影響を受けることが分かっている。

得られたPt-WO₃を用いて、各種の有機物酸化分解反応を検討したところ、液相系および気相系いずれにおいても高い光触媒活性を示した。その可視光照射下における分解速度は、 TiO_2 の紫外光照射時のそれに匹敵し、またよく知られた可視光応答型光触媒である窒素ドープ型酸化チタン (N-TiO₂) の可視光活性に比べると圧倒的に高かった。

その一例として、図-4にはPt-WO₃を用い、気相アセ

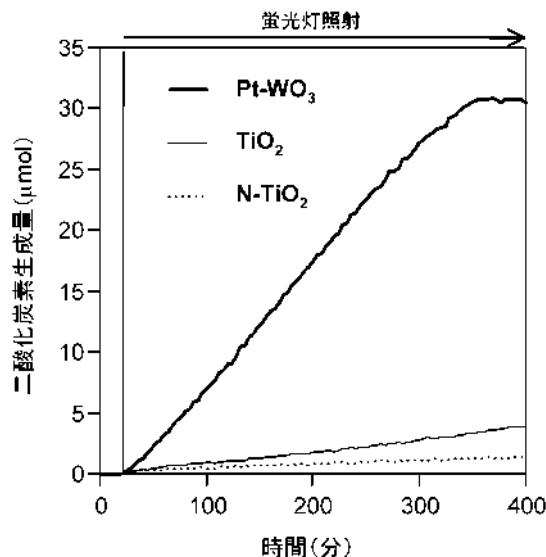


図-4 蛍光灯 (20 W) 照射下における気相アセトアルデヒド分解にともなう二酸化炭素生成

トアルデヒド (AcH) 分解を 20 W の蛍光灯照射下にて行った際の二酸化炭素 (CO₂) 生成経時変化を示す。Pt-WO₃においては、光照射に伴って CO₂ が定常的に生成し、その最終生成量は投入した AcH (1000 ppm, 約 15 μmol) の 2 倍に達したことから、中間体の蓄積が起こることなく AcH の完全分解 (CH₃CHO + 5/2O₂ → 2CO₂ + 2H₂O) が進行したことがわかる。この際の二酸化炭素生成速度を、高活性 TiO₂ (日本エロジル P 25) や N-TiO₂ のそれと比較すると 10 倍以上と圧倒的に高かった。この他にも、気相のイソプロピルアルコールやトルエンなども、Pt-WO₃ を用いると可視光下において CO₂ まで完全分解されることを確認している。また脱臭への応用を意図し、「タバコ臭」や「糞尿臭」にも高い効果があることを確認している。

次に、WO₃ に各種の貴金属を担持させて、気相酢酸の分解を行った際の、CO₂ 生成の経時変化を図-5 に示す。無担持 (bare) と比べて、Pt および Pd の担持によって CO₂ 生成速度の増加がみられ、特に Pt の場合にその効果が著しいことがわかる。その他の貴金属では明確な活性向上は確認されなかった。

4. 二重励起光音響分光法を用いた反応機構の解明

このように、Pt-WO₃ 光触媒は可視照射下において極めて高い有機物酸化分解活性を示し、新規な可視光応答型光触媒系として有望であることが明らかとなった。いずれの反応系においても、酸素が無い条件では CO₂ は生成しないことから、励起電子が酸素分子と反応して消費されていることは間違いない。しかし、熱力学的に困難と考えられる酸素還元がなぜ WO₃ 上で起こりうるのか。また、少量の Pt 搅持という単純な修飾がなぜ活性

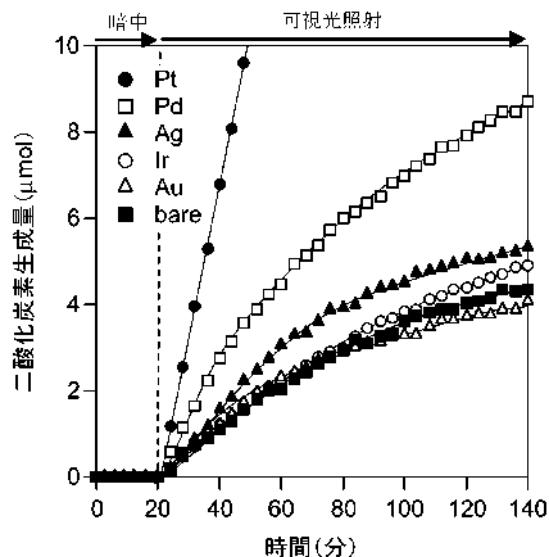


図-5 各種貴金属を 0.5 wt% 搅持させた酸化タンゲステン用いた気相酢酸分解における二酸化炭素生成

を著しく向上させるのであろうか。これらを解明するために、我々は「二重励起光音響分光法」を用い、WO₃ 上における励起電子と酸素との反応を追跡することを試みた。光音響分光法とは、光励起状態から脱励起する際に放出される熱エネルギーを音波として検出し、物質の光吸収を測定する分光法である。我々が開発した「二重励起光音響分光法」は、変調した“プローブ光”と光触媒反応を引き起こす“励起光”的 2 つを同時に試料に照射し、変調成分のみを検出することによって、通常の光触媒反応が進行しているのと同じ条件下において、光触媒自体の光吸収変化を測定できる手法である¹²⁾。図-6A には無担持 WO₃ の光照射前および紫外光 (365 nm) 照射 30 分後の光音響 (PA : Photo Acoustic) スペクトルを示す。この際、正孔捕捉剤としてセル内に微量のメタノール蒸気を共存させた。光照射前は紫外可視吸収スペクトルとよく一致した形状の PA スペクトルが観察されるが、紫外光照射によって可視光全領域において吸収の増加が見られる。過去の報告における五価のタンゲステン (W⁵⁺) 種の吸収によく似ていることから¹³⁾、ここでも励起電子によって生成した還元種 (W⁵⁺) 由来の吸収を観察していると考えられる。すなわち、図-6B に示したように正孔がメタノールと反応して消費され (式(3))、伝導帯に残った電子が、格子欠陥などにトラップされ、そこで W⁵⁺ 種を生成する (式(4))。



この格子欠陥にトラップされた電子が、光を吸収して伝導帯へと再励起されるため、図-6A のように可視光全

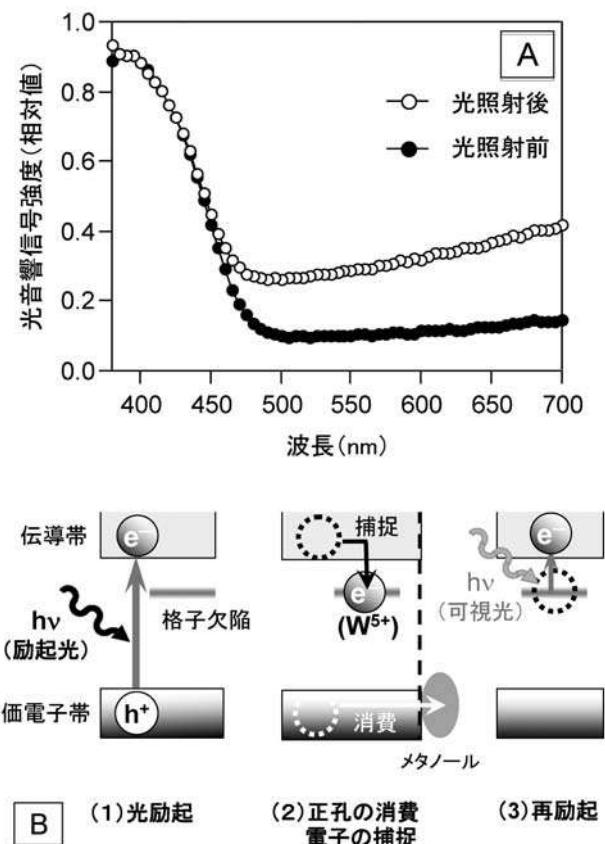


図-6 [A] 励起光 (at 365 nm) 照射による WO_3 粉末の光音響 (PA) スペクトルの変化 [B] 推定されるスペクトル変化のメカニズム

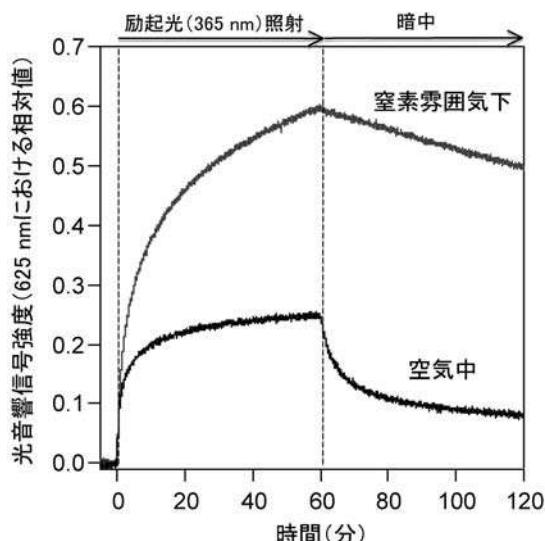


図-7 窒素雰囲気下および「空气中における光音響強度 (at 625 nm)」の経時変化

域に吸収が観察されると考えられる。次に、この還元種 (W^{5+}) の紫外光照射時および暗中における挙動を、625 nm の PA 信号強度をモニターすることにより追跡した(図-7)。無担持の WO_3 に N_2 雰囲気下において紫外光

照射すると、 W^{5+} 種の蓄積によって 625 nm の吸収強度が著しく増加する。1 時間の光照射の後、暗中で放置しても吸収強度はほとんど変化しない。これに対して酸素存在下(空气中)では、照射停止後の暗中において吸収強度が急激に減衰する様子が見られる。 W^{5+} が酸素分子と反応して W^{6+} へと再酸化されたことを明確に示している(式(5))。



また、酸素存在下における光照射時の吸収強度増大が N_2 雰囲気下に比べて少ないのは、励起電子による W^{5+} の生成と、酸素との反応による W^{5+} の消失が同時に起こっているためと考えられる。

次に、Pt 担持量を変化させた WO_3 、および Pt 以外の金属を担持させた WO_3 を用いて、この暗時における W^{5+} の減衰速度を比較検討した。図-8A に見られるように、Pt 担持量の増加とともに、明らかに W^{5+} の減衰が速くなっていることが分かる。また各種の金属の中では、Pt 以外では Pd を担持させた場合にのみ、減衰速度の向上が見られた(図-8B)。これらの減衰曲線(図-8C)から W^{5+} 種の減衰速度定数をそれぞれ求め、これを実際の気相酢酸分解速度に対してプロットした(図-9)。反応速度定数と CO_2 生成速度の間には良い正の相関が見られる。すなわち、 WO_3 における有機物酸化分解反応は、励起電子による酸素還元が律速であり、これを Pt 助触媒で促進することにより高活性が得られることを明確に示している。読者の誤解を招かないよう補足するが、励起電子による酸素還元が進行するためには、 W^{5+} 種の生成は必須という訳ではない。PA スペクトルで観察される W^{5+} 種は伝導帯の励起電子が格子欠陥に捕捉された結果観察されるものであり、実際には、これらが熱等によって伝導帯に再励起されてから、酸素分子と反応していると考えられる。本来、励起電子は、伝導帯において直接酸素分子と反応することが望ましく、格子欠陥に捕捉され再励起というプロセスを経ることは反応速度・効率の低下を招いていると推測される。実際に、Pt を 0.1 から 0.5 wt% 程度担持させた WO_3 試料、すなわち高い光触媒活性を示す試料を用いて同様の検討を行うと、そもそも W^{5+} 種の蓄積が見られなかった。

5. 想定される反応メカニズム

一般的に TiO_2 を用いた光触媒反応では、励起電子と酸素分子の反応経路として、単電子反応が想定されていることは先にも述べたとおりである。 TiO_2 の伝導帯レベルは、これらと同等であるため、 TiO_2 や N-TiO₂ 光触媒では、Pt 等の助触媒を担持しなくても励起電子が酸素と反

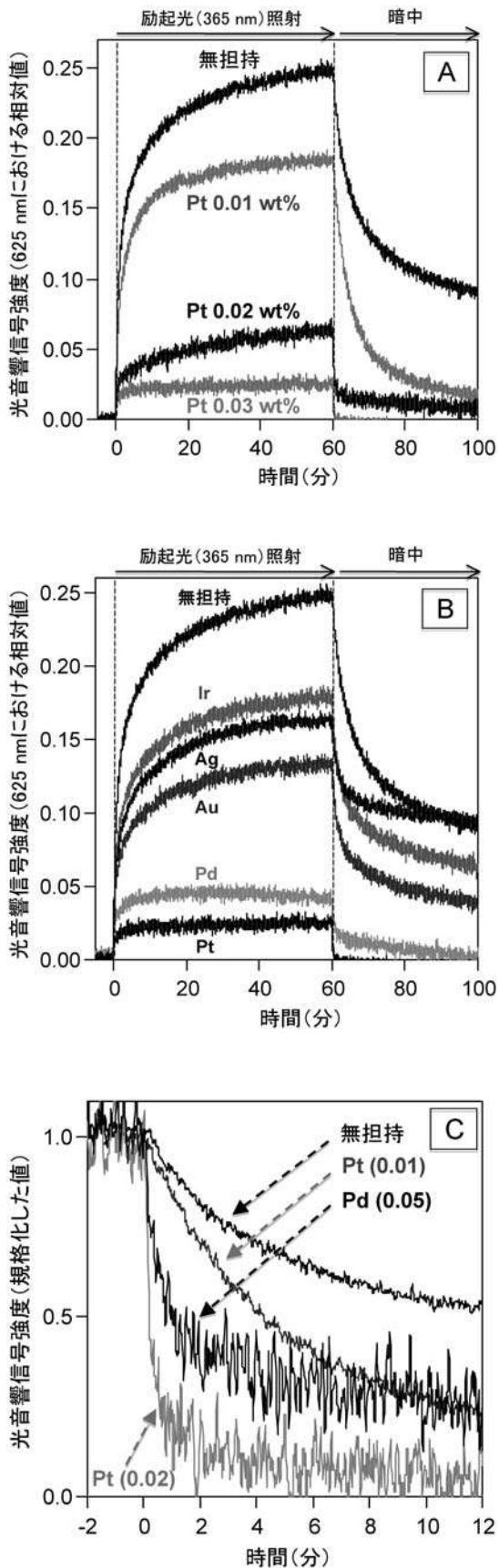


図-8 空気中における光音響強度 (at 625 nm) の経時変化 [A] Pt 担持量の異なる WO_3 , [B] 各種金属を担持させた WO_3 , [C] 各減衰過程を規格化したもの

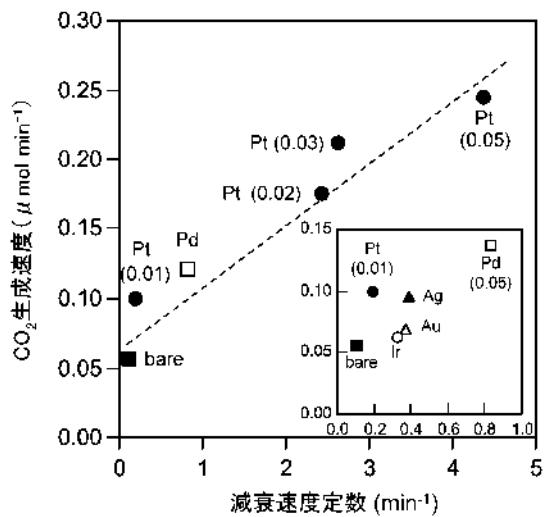
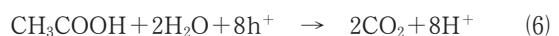
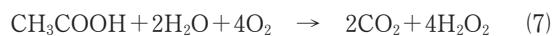


図-9 W^{5+} の減衰速度定数と気相酢酸分解における CO_2 生成速度の関係

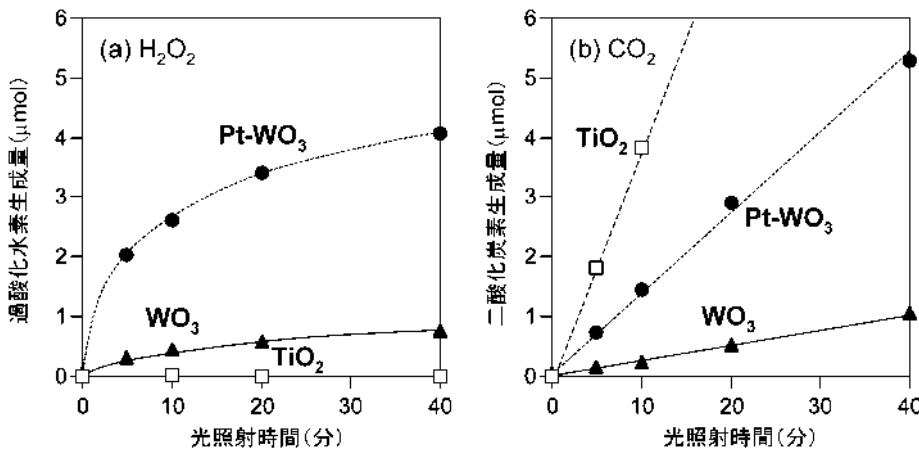
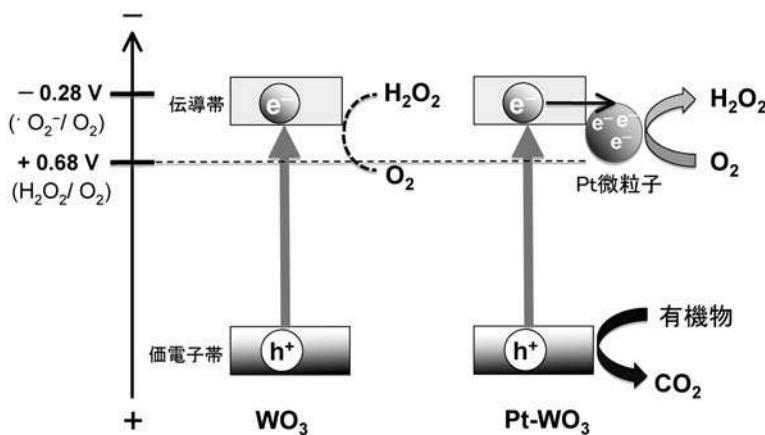
応していると考えられる。これに対して、 WO_3 の伝導帯レベル (ca.+0.5 V vs. NHE) は、単電子反応を起こすには明らかに不十分である。しかし、無担持の WO_3 上で遅いながらも有機物の酸化分解が進行するのは、別の経路での酸素還元が起こっていると考えるのが妥当である。良く知られているように、酸素分子の多電子還元のポテンシャルは、単電子還元のそれよりも低い。たとえば、2電子還元で過酸化水素が生成する反応 ($\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$) の酸化還元ポテンシャルは、+0.682 V (vs. NHE) であり、 WO_3 の伝導帯レベルよりも正であるため、この2電子還元を仮定するならば、励起電子による酸素還元は熱力学的に可能となる。実際に、 WO_3 を用いて液相酢酸分解を行った際の CO_2 生成量と、酢酸水溶液中の H_2O_2 濃度の変化を追跡した結果を図-10 に示す。無担持 WO_3 および Pt-WO₃ のいずれにおいても、 CO_2 生成とともに水溶液中に H_2O_2 の生成が確認された。酢酸が WO_3 働電子帯に生成した正孔によってのみ酸化されると仮定すると、8つの正孔から2分子の CO_2 が生成する (式(6))。



これと上記の過酸化水素生成反応を合わせると、式(7)のように、 CO_2 と H_2O_2 は 1 : 2 の量論で生成することになる。



無担持 WO_3 では、 CO_2 と H_2O_2 がほぼ 1 : 2 の速度比で生成しており、上記の仮定と良く一致する。Pt-WO₃ では、生成した H_2O_2 が Pt 上で触媒的に分解されるために、 H_2O_2 生成速度は徐々に低下するが、その初期生成速度は CO_2 生成速度のおおよそ 2 倍となっている。以上より、 WO_3 光触媒上において、励起電子は酸素分子の 2 電

図-10 液相酢酸分解における H₂O₂および CO₂生成の経時変化図-11 想定される Pt-WO₃上の有機物分解機構

子還元による過酸化水素生成によって主に消費されていることが明らかである。しかし、無担持の WO₃上には電子が集まる活性点が特に存在しないため、多電子反応が起こる確率が低く、結果として低活性しか得られないと考えられる。しかし、Ptを担持させた場合には WO₃から電子がPtへ移動し蓄積されることによって、酸素の多電子還元が効率良く進行して電子が消費され、その結果として残った正孔によって高効率な有機物の酸化分解が進行したと考えられる（図-11）。

6. 実用化への課題

以上に示したように、酸化タンゲステン（WO₃）は従来、有機物の分解反応には不向きと考えられてきたが、その酸素還元反応を促進することによって、高活性な可視光応答型光触媒として機能することを見いだした。その有機物分解の活性は、蛍光灯下においても高く、従来の酸化チタン系に比較して10倍以上であることから、室内空間での応用展開、たとえば脱臭、抗菌作用を生かした利用が期待される。特に、抗菌作用については、医療機関等の内装剤へ適用することによって、通常の作業

環境を変えることなく蛍光灯の光のみでウィルス等を殺菌できる可能性があり、利用価値が非常に高いと考えられる。

ただし、WO₃光触媒を実用化すなわち商品化するためには、検討・解決すべき問題点も残されている。まずは、安全性の問題であり、WO₃光触媒が人体に無害かどうかは実証試験が必要である。また白金を使用するという点からコストの問題が挙げられる、これに関しては使用する白金量がWO₃に対して0.1 wt%程度であり、実のところそれほど問題ではない（むしろWO₃そのもののコストが現状では問題）。しかし、昨今の稀少元素代替の流れからも、白金を他の酸素還元用助触媒と置き換えることは重要な課題である。さらには、WO₃自体がこれまで光触媒材料としてほとんど研究されていないために、高比表面積を有する微粒子が市販されておらず、これを開発する必要がある。最後になるが、WO₃はアルカリに弱く、溶け出してしまうという本質的な欠点を有する。これらの問題点をふまえ、現在、大手企業と共同で実用化への研究を鋭意進めているところである。

7.まとめ

酸化タンゲステン (WO_3) に微量の Pt を高分散担持させることにより、可視光照射下において高効率で有機物を酸化分解できる新規光触媒系を開発した。従来の認識とは異なり、 WO_3 に生成した励起電子が空気中の酸素と反応しうること、またその速度が Pt の担持により顕著に増大することを見いだした。これは、 TiO_2 系光触媒において想定されていた酸素の単電子還元ではなく、多電子による酸素還元が WO_3 上において進行し、特に電子が蓄積する Pt 上ではその進行が容易なためと考えられる。これらの結果は、従来のドーピングや価電子帯制御などとは異なる、新たな可視光応答型光触媒の設計指針を示したものであり、単純酸化物を用いた可視光応答性光触媒の実用化の可能性を切り開くものと期待される。

謝辞

本研究は、科研費特定領域研究（協奏機能触媒）および NEDO 産業技術助成事業の助成を受けて実施した。ここに感謝の意を表する。

キーワード：光触媒、可視光、酸化タンゲステン、白金助触媒

参考文献

- 1) Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y. : Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science*, **293**, 269–271 (2001).
- 2) Ohno, T., Mitsui, T. and Matsumura, M. : Photocatalytic Activity of S-doped TiO_2 Photocatalyst under Visible Light, *Chem. Lett.*, **32**, 364–365 (2003).
- 3) Darwent, J. R. and Mills, A. : Photo-oxidation of Water Sensitized by WO_3 Powder, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **78**, 359–367 (1982).
- 4) Erbs, W., Desilvestro, J., Borgarello, E. and Grätzel, M. : Visible-Light-Induced O_2 Generation from Aqueous Dispersions of WO_3 , *J. Phys. Chem.*, **88**, 4001–4006 (1984).
- 5) Abe, R., Sayama, K. and Sugihara, H. : Development of new photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 using two different semiconductor photocatalysts and a shuttle redox mediator IO_3^-/I^- , *J. Phys. Chem. B*, **109**, 16052–16061 (2005).
- 6) Sclafani, A., Palmisano, L., Marci, G. and Venezia, A. M. : Influence of platinum on catalytic activity of polycrystalline WO_3 employed for phenol photodegradation in aqueous suspension, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **51**, 203–219 (1998).
- 7) Arai, T., Yanagida, M., Konishi, Y., Iwasaki, Y., Sugihara, H. and Sayama, K. : Efficient Complete Decomposition of Acetaldehyde into CO_2 over $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ Composite Photocatalyst under Visible Light Irradiation, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7574–7577 (2007).
- 8) Ishibashi, K., Fujishima, A., Watanabe, T. and Hashimoto, K. : Generation and Deactivation Processes of Superoxide Formed on TiO_2 Film Illuminated by Very Weak UV Light in Air or Water, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4933–4938 (2000).
- 9) Hirakawa, T. and Nosaka, Y. : Properties of O_2^\cdot and OH^\cdot Formed in TiO_2 Aqueous Suspensions by Photocatalytic Reaction and the Influence of H_2O_2 and Some Ions, *Langmuir*, **18**, 3247–3254 (2002).
- 10) Mrowetz, M., Balcerzki, W., Colussi, A. J. and Hoffmann, M. R. : Oxidation Power of Nitrogen-Doped TiO_2 Photocatalysts under Visible Light, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17269–17273 (2004).
- 11) Abe, R., Takami, H., Murakami, N., Ohtani, B. : Pristine Simple Oxide as Visible Light Driven Photocatalysts : Highly Efficient Decomposition of Organic Compounds over Platinum-loaded Tungsten Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7780–7781 (2008).
- 12) Murakami, N., Prieto-Mahaney, O.O., Abe, R., Torimoto, T. and Ohtani, B. : Double-Beam Photoacoustic Spectroscopic Studies on Transient Absorption of Titanium(IV) Oxide Photocatalyst Powders, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11927–11935 (2007).
- 13) He, Y., Wu, Z., Fu, L., Li, C., Miao, Y., Gao, L., Fan, H. and Zou, B. : Photochromism and Size Effect of WO_3 and $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ Aqueous Sol, *Chem. Mater.*, **15**, 4039–4045 (2003).

Development of highly efficient visible light responsive photocatalysts based on tungsten oxide

Ryu ABE

Catalysis Research Center, Hokkaido University,
North 21, West 10, Kita-ku, Sapporo, Japan 001-0021
E-mail : ryu-abe@cat.hokudai.ac.jp

Abstract Tungsten oxide loaded with nanoparticulate platinum (Pt-WO₃) is demonstrated to exhibit high activity for the decomposition of organic compounds both in liquid and gas phases ; the activity was almost comparable to that of titanium oxides (TiO₂) under UV light irradiation, and much higher than that of nitrogen-doped TiO₂ under visible irradiation. The high activity of Pt-WO₃ was found to be due to the promotion of multielectron reduction of O₂ to hydrogen peroxide (H₂O₂) on the Pt cocatalyst

Key words : Photocatalyst, Visible light, Tungsten oxides, Pt cocatalyst

このプレスリリースは、奈良県政・経済記者クラブ、奈良県文化教育記者クラブ、
樋原記者クラブ、大阪科学・大学記者クラブへ配布しております。

令和2年9月25日

報道関係各位

公立大学法人奈良県立医科大学
研究推進課 担当：阪田、澤井
TEL:0744-22-3051 (内線:2552)

(世界初)可視光応答形光触媒による新型コロナウイルス不活化を確認
(世界初)可視光応答形光触媒による新型コロナウイルス不活化の条件を明らかにした。

概要

奈良県立医科大学(微生物感染症学講座 中野竜一准教授)、東京工業大学(物質理工学院
材料系 宮内雅浩教授)、神奈川県立産業技術総合研究所(研究開発部 抗菌・抗ウイルス研究
グループ)の研究グループは世界で初めて可視光応答形光触媒材料(Cu_xO/TiO_2)による新型
コロナウイルスの不活化を確認しました。その不活化条件を実験的に明示することにより、
光触媒による抗ウイルス効果を学問的に示しました。

実験内容

可視光応答形光触媒による抗ウイルス性能評価試験として、JIS R 1756が制定されています。
今回はその試験方法を参考にした試験を行いました。

新型コロナウイルス株を培養し、安全キャビネット内に設置した試験片(Cu_xO/TiO_2 粉体
をガラスに担持)に対して、実験対象の新型コロナウイルスを接種します。その後、1000 lux
の可視光照射(400nm 以下の紫外光をカットした白色蛍光灯を照射)を行いました。また、
光触媒としての効果を確認するため、光の当たらない暗所条件での試験も行いました。一定
時間経過後にウイルスを回収し、宿主細胞に接種、ウイルスが細胞に感染しているかを判定
して、ウイルス量を算出しました。

研究成果

本光触媒材料に光照射することで、1時間で2.5桁のウイルス量の減少(99.7%の減少)、
2時間で検出限界以下である99.99%以上のウイルス量が減少しました。また、暗所において
ても4時間で検出限界以下に減少させることを明らかにしました。このことから、本光触
媒材料を利用することで、新型コロナウイルスを不活化できることがわかりました。本研究
成果をもとに、学校、病院やその他多くの人が利用する公共施設等における飛沫の付着や人
が触れる場所に対して、持続的な抗ウイルス効果を付与させることが可能になると考えら
れます。

用語説明

- [用語1] 可視光応答形光触媒：可視光を吸収して表面に強い酸化力が生じ、接触するニオイ成分や有害物質などを酸化分解する物質。
- [用語2] $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ ：酸化銅と二酸化チタンの複合体で、 Cu_xO のナノ粒子が TiO_2 の表面に担持されている。 Cu_xO の x は、 $1 < x < 2$ の範囲をとり、銅の 1 値と 2 値の混合状態で存在する。

光触媒材料に関する参考文献

1. Masahiro Miyauchi, Kayano Sunada, Kazuhito Hashimoto, "Antiviral Effect of Visible Light-Sensitive $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ Photocatalyst", *Catalysts* 10 (9), 1093, 2020. (DOI: <https://doi.org/10.3390/catal10091093>)
2. Masahiro Miyauchi, Hiroshi Irie, Min Liu, Xiaoqing Qiu, Huogen Yu, Kayano Sunada, Kazuhito Hashimoto, "Visible-light-sensitive Photocatalysts: Nanocluster-grafted Titanium Dioxide for Indoor Environmental Remediation. *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 75–84, 2016 (DOI: 10.1021/acs.jpclett.5b02041).

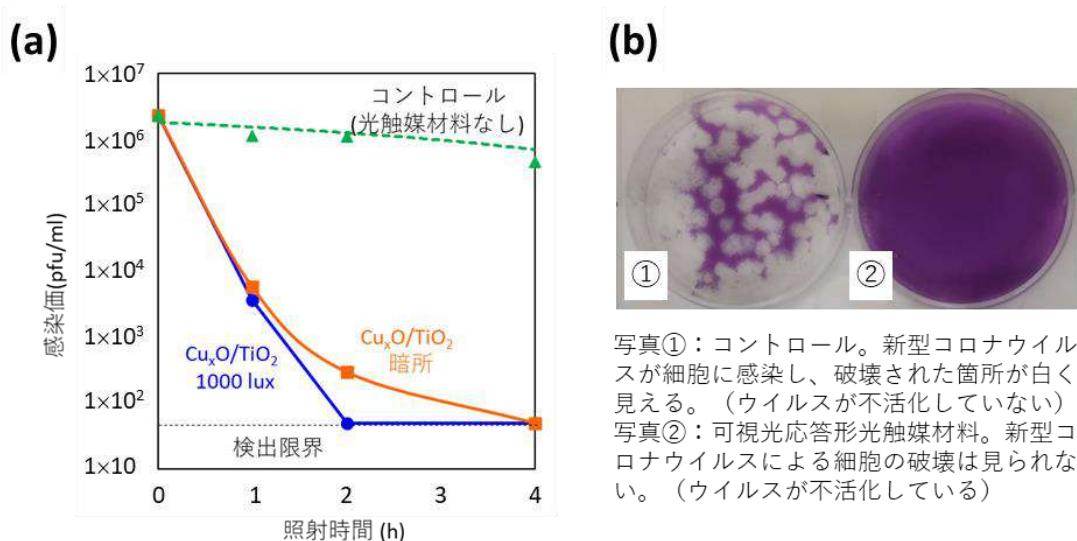


図 ウイルス量の変化 (a) とウイルス感染評価結果の一例 (b)。