

高度環境浄化のための光触媒材料及び浄化システムの開発

高密度記録媒体用光誘起磁性材料・相転移材料の開発

グループリーダー 橋本 和仁

1. 基本構想

本研究グループでは、光化学反応を利用し、社会に広く利用される新しい機能をもった材料を設計・創製し、その材料を使ったシステムをも創製することを目的とした。光化学反応を利用しようとしたのは、「光」が枯渇することのないクリーンなエネルギーであること、反応に利用する際、制御性に優れていること、量子化されたエネルギーであることなど、光エネルギーがもつ優れた特徴からである。この光エネルギーを利用する材料及びシステムの開発に関して、大きく2つのテーマを設け、実用技術にまで発展させていくことを念頭において研究を推進してきた。

（1） 高度環境浄化のための光触媒材料及び浄化システムの開発

今までの光触媒反応を利用し、実用化された製品群（例えば、抗菌タイル、セルフクリーニング効果をねらった建築材料、防曇効果のある自動車ドアミラーなど）は、すべて2次元表面で光触媒反応が進めば抗菌やセルフクリーニングなどの効果が得られるものである。これに対し、環境汚染物質は、3次元空間に低濃度で拡散して存在しているため、その環境汚染物質を光触媒表面に集めてこなければならぬ。これが、光触媒を利用した水処理システムなどが真に実用化に至らなかった原因であろうと考えた。そこで、本研究では、2次元表面に近い形をとるように光触媒を大面積で用いて、3次元空間にある環境汚染物質をできるだけ2次元表面で処理できないかと考え、農業活動で発生される廃液の浄化を目指した。このとき光エネルギーは、自然エネルギーである太陽光を用いて、たとえば、CO₂ 排出など新たな環境負荷を産み出さないように努めた。この考え方は、環境浄化・環境改善技術に対するひとつの提案となっており、「真の環境対策技術とは何か」をひらく世の中に理解を求めるとも同時にめざした。

（2） 高密度記録媒体用光誘起磁性材料・相転移材料の開発

光通信や光コンピューターといった情報伝達媒体としての光は、21世紀において、ますます重要な役割を担っている。また、磁性材料は、磁気ディスクや磁気テープに代表されるように、現在最も重要な情報記録・制御材料である。よって、「光」と「磁性」の関係は、たいへん関係深いものである。高度情報化社会において、両者を直接変換する材料「光磁性材料」は、21世紀となった現在、ますます必要不可欠で注目される材料であろう。本研究では、新規磁性材料・光相転移材料の創製を目的とした。

2. 研究目的

2.1. 高度環境浄化のための光触媒材料及び浄化システムの開発

環境問題がクローズアップされ、その対策が叫ばれている中、環境分析の分野は進んでいるが、環境浄化の分野は、まだまだ研究課題が山積みの感がある。環境問題は、ここ 50 年間における化石燃料の急激な大量使用によって、本来自然に備わっていた自浄作用が壊れ、自然循環のバランスが崩れたことが原因で発生してきたと考えられる。このため、環境問題への対策は、発生原因から考えると、自然循環を促進させる技術でなければならない。また、環境改善に化石燃料を大量使用することは、CO₂ 排出によって、真の環境改善にはつながらないのではないかと考えた。そこで、環境問題への対策に、その環境問題に適した光触媒材料の開発と太陽光などの自然エネルギーを使って光触媒反応が起こり、さらに自然循環を促進させるようなシステムの開発を目的とした。

環境汚染物質は、環境中に低濃度で広く分散しているのが一般的である。また、太陽光のエネルギーも希薄なエネルギーではあるが、地球上にあまねく降り注いでいる。よって、環境中に分散した汚染物質を、濃縮することなく、低濃度で分散している状態のまま処理することができれば、それに利用する太陽光は、理想的なエネルギー形態であるといえる。すなわち、太陽光が降り注いでいる面積すべてに光触媒を使うことができれば、広く分散している環境汚染物質を光触媒反応によって分解・無害化できるということとなる。太陽光が照射されている面積すべては、もちろん無理であるので、光触媒面積は、なるべく広くすることとなる。

この考え方は、農業生産に似ている。すなわち、地面という 2 次元表面を使って、太陽光による光合成を起こさせ、作物を収穫するということと似ている。光触媒反応による水処理は、装置やシステムの開発といった効率を重視した工業的な考えの下、研究が進んできた。この逆転的な考えが発想できたのは、地域結集事業ということで、神奈川県農業総合研究所や神奈川県畜産研究所との共同研究を推進してきたことが大きい。

以上のような考えのもと、以下の 6 つのターゲットに対して研究を推進してきた。

- (1) 光触媒による農業廃液の浄化
- (2) 光触媒を用いた水処理システムの研究
- (3) ダイオキシン対策のための自動無害化材料の研究
- (4) 光触媒を利用した残留農薬軽減の可能性の検討
- (5) 酸化チタンフィルム利用による畜産臭気の軽減
- (6) 微弱光下での酸化チタン光触媒抗菌効果

(1) については、太陽光を使って農業生産をする際、排出される物質が、太陽光を使って分解できないはずはない、という考えのもとに、養液栽培における排出培養液と農薬廃液の 2 つの農業廃液について太陽光と大面積の光触媒を用いた浄化処理を目標とした。これにより、環境保全型農業の推進のためのひとつの農業技術の確立を目指した。この研究は、神奈川県農業総合研究所との共同研究として推進した。

(2) については、水道水をオゾン処理したときに生成してしまう臭素酸をターゲットにして、その臭素酸無害化に適した光触媒材料の創製をめざした。また、海水殺菌に適した光触媒材料とそのシステムの開発も行った。この研究は、(株)明電舎との共同研究によって推進した。

(3) については、ダイオキシンが発生すると予想されるプラスチック製品に酸化チタンをあらかじめ練りこんでおくなどダイオキシン無害化に適した光触媒材料の創製と最終的には太陽光を使って分解することなど、自然循環を無視していない環境改善技術を目指した。

(4) に関しては、神奈川県農業総合研究所、石原産業(株)との共同研究の形をとり、作物における残留農薬低減が光触媒反応を利用して安全でかつ低減できるかどうかの検討を目的とした。

(5) に関しては、神奈川県畜産研究所が主に実験等を行い、本研究グループとの意見交換をおこなった。

(6) に関しては、太陽光は用いていないが、ふだんの生活環境である蛍光灯下においても抗菌性が発揮される材料が開発されたことを受けて、その反応メカニズム等を研究することを目標とした。

以上、太陽光と光触媒材料と自然循環をキーワードとした環境浄化技術の開発を目標とすると同時に、真の環境浄化技術とは何かをひろく世の中に理解を求めることもめざした。

2.2. 高度記録媒体用光誘起磁性材料・相転移材料の開発

分子性磁性材料の研究における目的のひとつに外部刺激応答型の機能性磁性材料の開発がある。本研究では、オクタシアノ錯体 $[M(CN)_8]^{n-}$ ($M=Mo,W$)の構造的多様性と柔軟性に着目して、それに基づく新しい磁性と光機能性を持つ材料の研究をめざした。

また、分子磁性体では、 T_c (キュリー温度)の低さが常に問題となる。本研究では、既に室温で自発磁化を持つ磁性膜を作成しており、この材料を元に多元化することで色相制御を試みた。また、可視光透過性を持つ磁性材料に非線形光学応答を導入することで、新規の磁気光学効果の発現をめざした。

3. 研究体制

【研究場所】

東京大学先端科学技術研究センター 橋本和仁研究室

【人員体制】

グループリーダー 橋本和仁 (東京大学先端科学技術研究センター 教授)

氏名	所属	在職期間
池田勝佳	KAST・常勤研究員	H11.4.1～H15.3.31
石橋賢一	KAST・常勤研究員	H11.4.1～H12.10.31
孫仁徳	KAST・常勤研究員	H11.4.1～H13.3.15
荘金鐘	KAST・常勤研究員	H11.4.1～H13.3.31
中島章	KAST・非常勤研究員	H11.4.1～H13.3.31
斎木千恵子	KAST・研究補助	H11.4.1～H13.3.31
砂田香矢乃	KAST・研究補助	H11.4.1～H14.3.31
桐谷久恵	KAST・事務補助	H11.4.1～H15.2.28
野口寛	(株)明電舎・派遣研究員	H11.6.2～H14.3.31
磯和俊男	KAST・非常勤研究員	H12.4.1～H15.3.31
逸見直樹	(株)フコク・派遣研究員	H12.10.1～H14.9.30
入江寛	KAST・常勤研究員	H12.12.1～H13.3.31
斎木千恵子	KAST・常勤研究員	H13.4.1～H15.3.31
大崎壽	KAST・常勤研究員	H13.5.21～H14.3.31
中島章	KAST・非常勤研究員	H13.6.1～H13.11.30
砂田香矢乃	KAST・常勤研究員	H14.4.1～H15.9.15

大崎 壽	KAST・非常勤研究員	H14.4.1～H15.9.15
桐谷久恵	KAST・研究補助	H15.3.1～H15.9.15
吉野僚子	KAST・事務補助	H15.3.1～H15.9.15
牧野ゆき枝	KAST・事務補助	H15.3.1～H15.9.15

【共同研究】

石原産業(株) H11.4.1～H15.9.15

「ダイオキシン対策のための自動無害化材料の研究」

「酸化チタンを用いた残留しない農薬の研究開発」

(株)明電舎 H11.4.1～H14.3.31 共同研究員 野口寛(派遣研究員)

「臭素酸イオン分解等を目的とした光触媒材料に関する研究開発」

神奈川県農業総合研究所 H11.6.1～H15.9.15 共同研究員 草野一敬

「光触媒を利用した残留農薬の軽減法の検討」

神奈川県農業総合研究所 H11.6.1～H14.3.31 共同研究員 深山陽子

「酸化チタン光触媒・オゾン併用処理による培養液浄化・殺菌技術の検討」

(株)フコク H12.10.1～H14.9.30 共同研究員 逸見直樹(派遣研究員)

「磁性体による電磁波遮蔽の検討」

神奈川県農業総合研究所 H14.4.1～H15.9.15 共同研究員 深山陽子

「酸化チタン光触媒による農業廃液処理技術の検討」

神奈川県畜産研究所 H11.6.1～H15.9.15

「酸化チタンフィルム利用による畜産臭気の軽減」

4. 研究成果

4.1 高度環境浄化のための光触媒材料及び浄化システムの開発

現在、実用化されている光触媒製品は、抗菌剤や洗剤などの化学薬品を使わずに抗菌効果やセルフクリーニング効果が得られる点で、環境に優しい材料と言えるが、もう一歩進んで、水中や大気中の環境汚染物質を無害化するための光触媒材料とそのシステムに関して、光触媒を大面積で用いることと太陽光を光エネルギーとして利用することで、農業廃液の浄化システムやダイオキシンに対する自動無害化材料など、光触媒反応の効果を確認することができ、一定の成果を得ることができた。

以下に得られた成果について概説する。

4.1.1 光触媒による農業廃液の浄化

環境保全型農業が推進されている現在、環境に配慮した農業技術の確立が求められている。たとえば、養液栽培（土壌を用いることなく、作物の生育に必要な養水分を培養液として与えながら栽培する方法）において、培地は鉱物を原料としたロックウールから自然還元が容易なヤシガラ等の有機質培地へ替え、培養液は植物が吸収しなかった排水を循環再利用することが望まれている。しかし、有機質培地を用いて培養液を循環利用すると、循環培養液中に有機物が多量に溶出し、植物の成長阻害が引き起こされるため、作物の収穫量が影響を受ける。また、植物病原菌に対しても感染の可能性が高くなる。よって、この養液栽培における排出培養液の浄化を光触媒材料と太陽光を用いて行うことを目的として、研究を行った。トマトの温室での養液栽培において、培地は、有機質のヤシガラを用いて、光触媒処理水槽は屋外に置き、排出培養液の浄化を行いながら、培養液を循環させて栽培を行った。循環方式・光触媒処理区と従来のかけ流し方式（培養液を循環させずに、植物が吸わなかった分は、そのまま流出させ排水として捨てる養液栽培方式）でのトマトの収量は同等であった。つまり、光触媒反応によって、トマト生育に不要な有機物が十分に分解できることが示された。

また、農薬の使用は安定生産のために必須であるが、使用後の農薬をふくむ廃液は適正に処理されなくてはならない。そこで、水稻の播種前に実施される種子消毒において生じる農薬をふくむ液（農薬廃液）についても光触媒材料と太陽光を用いた浄化処理を行ったところ、1週間程度で、農薬は分解されて、メダカも棲むことができる、すなわち魚毒性のない安全な水に変えることができた。

以上の2つの成果は、神奈川県農業総合研究所との共同研究の成果であり、地域結集事業の意義が顕著に現れた成果であるといえる。また、現場実験で効果が確認されていることから、実用化レベルの研究成果であり、今後の普及活動につなげたい。

4.1.2 光触媒を用いた水処理システムの研究

浄水処理にオゾンを用いると生成する臭素酸イオンは、発ガンに対する安全性から欧米で規制対象となっている。そこで、光触媒の還元反応を用いて無害化することを目的に、研究を行った。水中のpHが酸性のときは、光触媒処理が速くて用いることができるが、浄水処理を実際に行う中性付近では、利用することはできない。そこで、酸化チタン光触媒表面処理を行い、等電点や固体酸度を従来の酸化チタンから変化させることによって、処理スピードを大きくすることに成功した。

また、魚市場などで用いられる海水を殺菌するシステムの開発においては、紫外線殺菌・過酸化水素処理と光触媒処理を組み合わせることにより、実際の魚市場での現場実験でその殺菌効果が確認できた。

これらの研究は、(株)明電舎との共同研究の成果である。海水殺菌システムについては、展示会、学会発表、新聞発表等によりPR活動を行い、多数の問い合わせがあった。

4.1.3 ダイオキシン対策のための自動無害化材料の研究

燃焼時のダイオキシンの生成抑制と、生成したダイオキシンの完全分解をめざして、助燃作用を持ち、加熱によって光触媒機能を発現する光触媒前駆体を添加したプラスチック材料を開発した。酸化チタン表面処理と助燃作用についての関係なども明らかとし、この材料を用いたゴミ袋も試作した。また、マーケティングを行い、スーパーのレジ袋やゴミ袋にこの材料を用いることが適当であることがわかった。

4.1.4 光触媒を利用した残留農薬軽減の可能性の検討

この研究は、神奈川県農業総合研究所と酸化チタンメーカーであり、農薬メーカーでもある石原産業(株)との共同研究のもとで行われた。作物の病気・害虫の防除に農薬を用いると、不必要となった農薬が作物上に残る。この残留農薬を酸化チタン光触媒反応を利用して、人為的に残留量を軽減することをめざした。光触媒を利用すると、残留農薬がはやく分解できることがわかった。また、農薬が不必要になったときに光触媒反応が働くようなスイッチング材料の開発も行った。

4.1.5 酸化チタンフィルム利用による畜産臭気の軽減

神奈川県畜産研究所にある豚舎の壁に酸化チタンをコーティングし、畜産臭気の脱臭効果を確認した。この研究に関しては、神奈川県畜産研究所が主に実験等を行い、本研究グループは、意見交換に参加した。このような研究体制も地域結集事業のひとつの特徴が現れていたと考えられる。

4.1.6 微弱光下での酸化チタン光触媒抗菌効果

酸化チタン光触媒の抗菌効果が現れるためには、微弱でも紫外光が必要である。暗所下でも抗菌効果が発揮されるように抗菌金属である銅や銀と酸化チタンを組み合わせた材料が開発されてきた。この抗菌効果のメカニズムについて、蛍光灯の微弱な紫外光下における光触媒反応の効果を明らかにした。

4.2 高度記録媒体用光誘起磁性材料・相転移材料の開発

これまでプルシアブルー型であるヘキサシアノ錯体の光磁性が報告されてきたが、本研究では、新しく8配位型のオクタシアノ錯体を基にした光応答性分子磁性材料を見出した。また、透明カラー磁性薄膜を合成することにも成功し、その2次非線形光学活性やファラデー効果についても確認できた。

4.2.1 光応答性分子磁性材料の研究

オクタシアノ錯体 $[M(CN)_8]^{n-}$ ($M=Mo, W$) を構築素子として用いて、強磁性体ポリマー $[Mn_6(H_2O)_9\{W(CN)_8\}_4 \cdot 13.05H_2O]$ を単結晶としてはじめて単離することに成功した。また、反磁性の $[Mo(CN)_8]^{4-}$ を構築素子とするポリマー $Cu_2[Mo(CN)_8]7.6H_2O$ を合成し、新たな光誘起磁気効果を見出した。この研究は、分子磁性体の新たな構築素子を見出した点や新規な光誘起磁気効果を報告した点で、学会での評価は高い。

4.2.2 透明・カラー磁性薄膜の非線形磁気光学効果

強磁性と2次の非線形光学活性の共存する物質はほとんど知られていないが、本研究において、3元金属化したプルシアブルー類似体の電解合成膜において両者が共存することを見出した。このような物質においては、両者の共存効果としてのMSHGが期待され、実際にMSHGを確認した。直線偏光励起では大きな偏光面の回転が観察され、円偏光励起ではSH光強度の変化が観察された。

このような効果は、分子磁性体においてはじめて報告されたものであり、学会からの注目度は、たいへん大きい。

4.2.3 磁性体による電磁波遮蔽の検討

電磁波障害対策の観点から透明な電磁波遮蔽材について、可視光透過性のある分子磁性膜を電磁波遮蔽材として用いることができないかを検討した。この研究は、(株)フコクと共同研究を行った。

5. 課題及び今後の展望

環境問題は、重大な人体への影響や国や自治体からの規制があって、はじめて問題視される。よって、規制がかからない限りは、環境ビジネスとして成り立ちにくい面がある。「高度環境浄化のための光触媒材料及び浄化システムの開発」の研究テーマのなかで、たとえば、「光触媒による農業廃液の浄化」については、実際の現場実験で確かな効果が得られて、実用化できるレベルであるが、農家が自分自身でコストを負担し、土壌の富栄養化を防ぐために養液栽培を光触媒処理を使った循環型にしたりはしない。また、「ダイオキシン対策のための自動無害化材料」についての研究成果についても、マーケティングの結果、ゴミ袋やレジ袋に対しての導入が望まれるが、企業や我々市民サイドのコストを負担してまでの必要性の認識はない。このように、環境浄化システムの実用化には、環境ビジネスとして成立させるまでのタイムラグが大きい。そのタイムラグを少しでも短縮するために、国や自治体への働きかけや環境問題に対する市民の理解を得るための地道な普及活動がこれからの課題のひとつである。

「光触媒による農業廃液の浄化」については、用いる光触媒材料のコストダウンのための材料開発や、用いる光触媒の必要面積の最適化、また農薬廃液の処理については、他の農薬廃液での効果や安全性の確認、農家の人に対して処理期間の指標となるものの開発などが今後の課題である。

「光触媒を利用した残留農薬軽減の可能性の検討」については、作物が収穫される時点で、すなわち農薬が必要になくなった時点で光触媒が活性をもってはたらくように設計された材料の開発がさらに必要と考えられる。また、光触媒分解を受けたときの農薬分解生成物の安全性の確認が、課題である。

「ダイオキシン対策のための自動無害化材料の研究」や「光触媒を用いた水処理システムの研究」に関しては、上記の環境ビジネス成立の難しさがこれらのシステムの市場性をせばめている。これらの材料やシステムの必要性をPRすることが、今後も重要と考えられる。

「光触媒による農業廃液の浄化」についてのテーマは、文部科学省の「都市エリア」に関する研究課題に採択されたので、今後も真の実用化にむけてさらに研究を推進していきたい。他のテーマについても、光触媒材料・磁性材料ともに、実用化に向けての地道な材料設計研究を行うと同時に、新たな機能発現をめざして新規な材料の探索の研究を続けていきたいと考えている。