

P14

222 nm 遠紫外線によるワイド バンドギャップ光触媒活用の可能性

秋吉 優史¹⁾、落合 剛²⁾、濱田 健吾²⁾、奥村 善彦³⁾

1) 大阪公立大学 工学研究科/研究推進機構 大阪国際感染症研究センター

2) 神奈川県立産業技術総合研究所 (KISTEC) 材料解析グループ

3) ウシオ電機

光触媒の活性化には従来は二酸化チタン(アナターゼ型)のバンドギャップエネルギー 3.2 eV 以上のエネルギーを持つ388 nm以下のUV-A領域の紫外線が用いられてきた。近年2.5~2.8 eV程度のバンドギャップエネルギーを持つ三酸化タングステンや助剤を加えた二酸化チタンなどにより、可視光による光触媒の応用が盛んに行われているが、逆に波長が短い紫外線を用いた光触媒の活性について検討を行った。

昨年度は二酸化チタンに対する 222 nm 遠紫外線の照射により UV-A 照射よりも高い反応速度を示すことを示したが、5.0 eV のバンドギャップを持つ二酸化ジルコニウム(ジルコニア)のナノ結晶に 222 nm 遠紫外線(光量子エネルギー 5.6 eV)を照射することにより、二酸化チタン+UV-A の13倍にも及ぶホルムアルデヒド分解反応速度を示した。

短波長高エネルギーのFar-UVを活かした光触媒

222 nm のFar-UV (遠紫外線) の光量子の持つエネルギーは 5.6 eV にも達し、低圧水銀灯からの 254 nm UV-C の 4.9 eV や、365 nm UV-A の 3.4 eV よりもはるかにエネルギーが大きい。

一般に使用されている光触媒のバンドギャップは TiO₂(ルチル) 3.0 eV、TiO₂(アナターゼ) 3.2 eV、WO₃ 2.5 eV 程度であり、この高エネルギーの光量子を生かし切れていない。

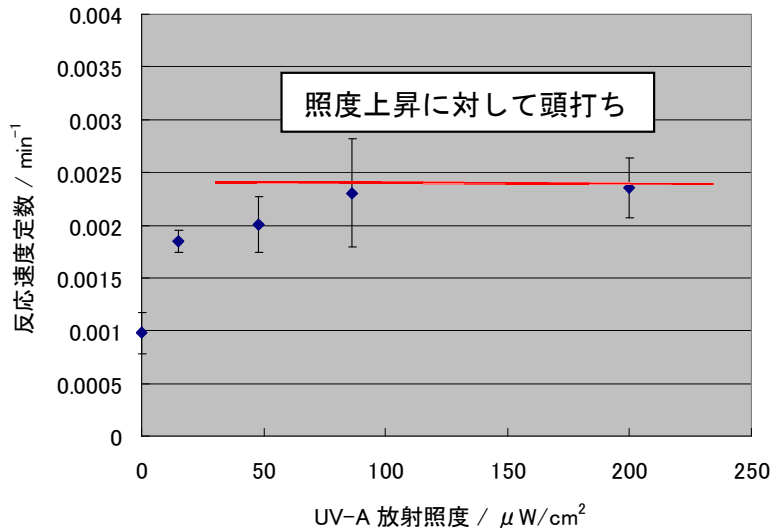
よりバンドギャップの大きな半導体として、GaN 3.39 eV、Ga₂O₃ 4.9 eV、ZrO₂ 5.0 eV、ダイヤモンド 5.5 eV などがあり、これらと Care 222 を組み合わせることで、分解性能が高く、さらには従来分解できなかった化合物を分解できるなどの新しいアプリケーションを創成できる可能性がある。

代表的な光触媒のバンドギャップエネルギーと、相当する光量子エネルギー。

なお、低圧水銀ランプからの254 nm UV-C は 4.9 eV。

ダイヤモンド	5.5 eV	226 nm	Far-UV
ZrO ₂	5.0 eV	247 nm	
TiO ₂ (アナターゼ)	3.2 eV	387 nm	UV-A
TiO ₂ (ルチル)	3.0 eV	413 nm	可視光
WO ₃	2.5 eV	495 nm	

背景・実験方法



昨年度の当シンポジウムに於いて、従来から用いられているアナターゼ型 TiO_2 に対して 365 nm UV-A と 222 nm Far-UV (遠紫外線) を照射した際のホルムアルデヒド分解反応速度定数の照度依存性 (左図) と、質量吸収光量の概念について発表を行った。

本発表では 222 nm の Far-UV の持つ **光量子エネルギー 5.6 eV** を活用するため、ワイドバンドギャップの半導体について光触媒活性の検討を行った結果について発表を行う。

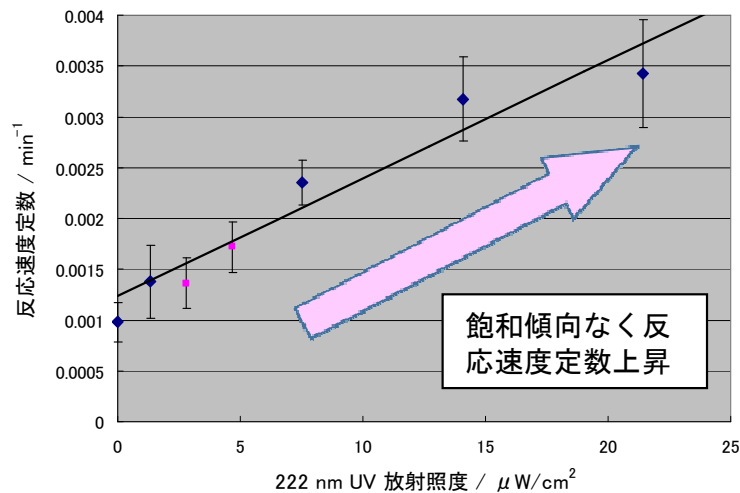
チャンバーとして 45 L の密閉コンテナを使用。天板に設置したテフロン窓 (0.1 mm 厚) 越しに 30 cm の距離で光触媒を塗布したガラス板 (15 × 26 cm) にウシオ電機 Care222 からの 222 nm 遠紫外線を照射した。中央部での放射照度は $21.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。

光触媒スラリーを塗布したガラス板は UV-A ブラックライトもしくは Care222 で予備照射してから実験に供した。試験中はアルミシートでチャンバー外側全体を遮光した。

ホルムアルデヒドガスはパラホルムアルデヒドを湯煎して抽出。シリンジでチャンバーに導入した。

測定はホルムアルデヒドメーター htV-m (PPM technology 社) を使用。

45L チャンバーでのホルムアルデヒド分解速度を 100-300 分の範囲で指数関数でフィッティングし、一次の反応速度定数を評価した。各条件で $n=3$ で繰り返し測定を行い、平均値と標準偏差を求めた。



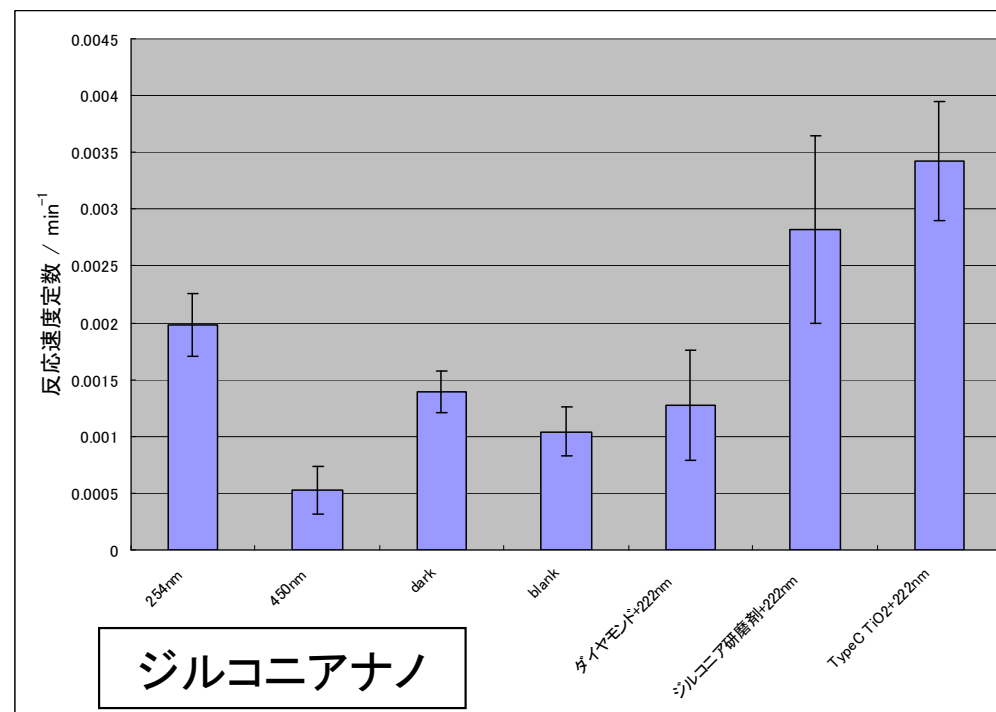
アナターゼ型 TiO_2 に対する 365 nm UV-A および 222 nm Far-UV 照射時のホルムアルデヒド分解反応速度定数の照度依存性の違い

ワイドバンドギャップ半導体の光触媒活性評価

ワイドバンドギャップ半導体として、まず研磨剤としての**ダイヤモンドスラリー**（マルチー 1 μm ダイヤモンドスラリー 水溶性）と、**ジルコニアスラリー**（太陽鋳工 ZS-3000A）をクレンザーで下処理したガラス板（15×26cm）に Care222 で照射しながらそれぞれ塗布した。

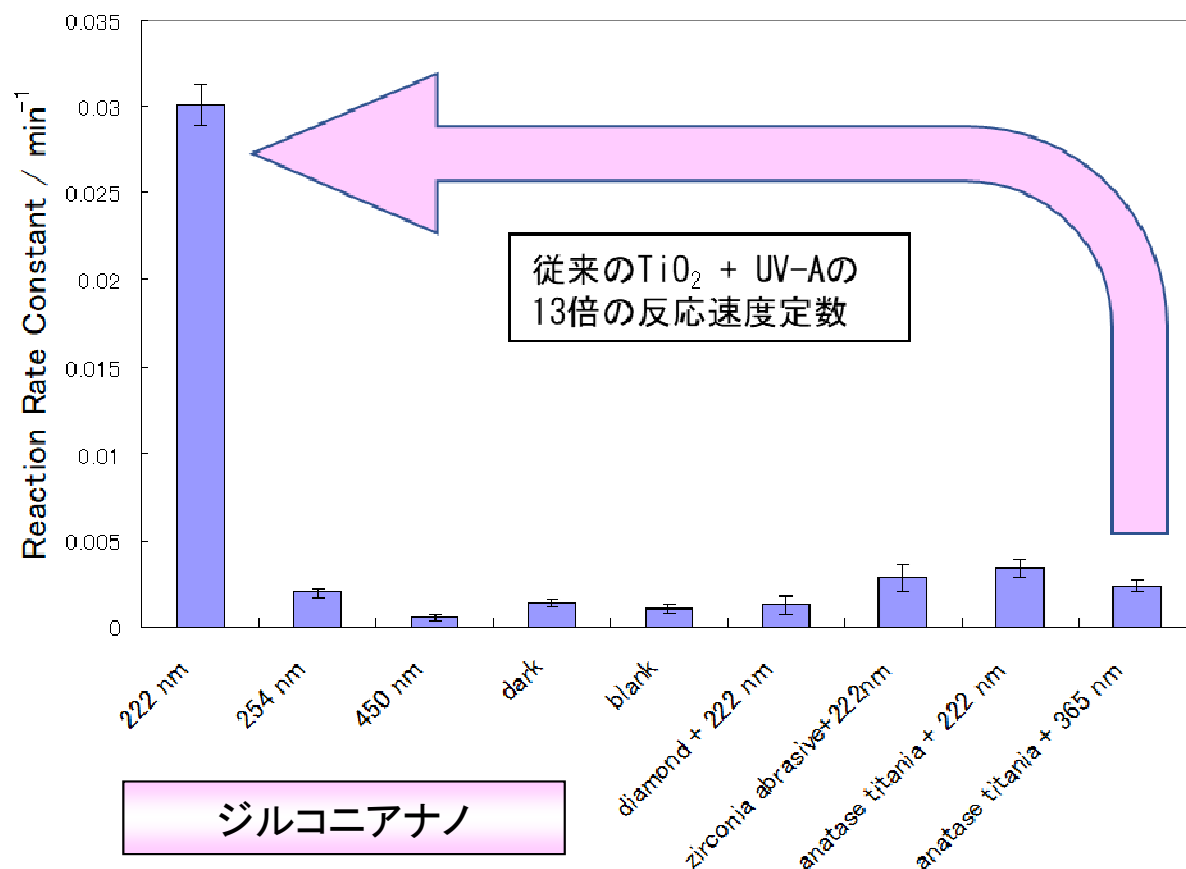
45L 簡易密閉コンテナ中でホルムアルデヒド分解性能を評価したところ、**ダイヤモンドスラリー**はほぼ **blank** での反応速度と同等だったのに対して、**ジルコニアスラリー**は **アナターゼ型 TiO_2** に近い値を示した。

このため、より粒度が小さいジルコニアナノ結晶のスラリー（株式会社アイテック Zirconeo-Cw, 一次粒径 10 nm 以下）を用いて同様にガラス板に塗布してホルムアルデヒド分解試験を行った。



なお、ダイヤモンドに関してはRay Techniques LTD. の RT-W-10 sp³ carbon, water-based Nanofluid を用いたが同様に光触媒活性は見られなかった。

ワイドバンドギャップ半導体 + Far UVでの光触媒活性評価



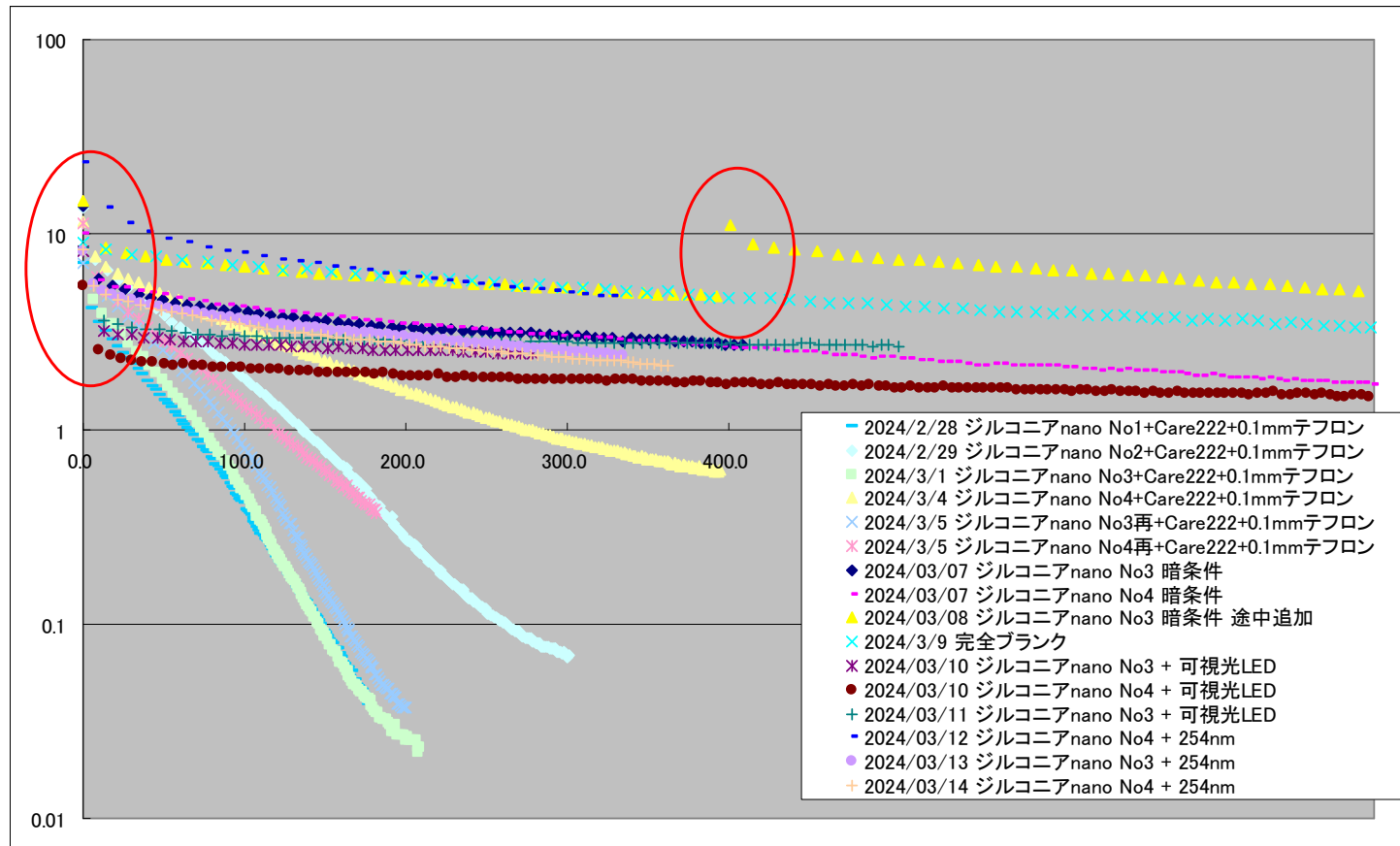
ナノジルコニアを塗布したガラス板 (15×26 cm) と 45L 簡易密閉コンテナ中を用いてホルムアルデヒド分解反応の反応速度定数を求めた (n=3)。

- 222 nm Far-UV 21 μ W/cm²
- 254 nm UV-C 41 μ W/cm²
- 444 nm ピークの可視光LED 2370 lux
- 試料板は入れるが照射せず遮光した場合 (dark)
- 試料板も入れず照射も行わない場合 (blank)

5.0 eV のバンドギャップを持つワイドバンドギャップ半導体である ZrO₂ は 5.6 eV の光量子エネルギーを持つ 222 nm の Far-UV によって従来の光触媒と比べて大幅に高い性能を発揮した

5.0 eV のバンドギャップの ZrO₂ に対して 4.9 eV の光量子エネルギーを持つ 254 nm の水銀輝線では光触媒活性はほとんど確認できなかった。また、5.5 eV のバンドギャップのダイヤモンドは 5.6 eV の 222 nm Far-UV でも活性化できなかった。

ジルコニアナノ結晶表面での吸着挙動



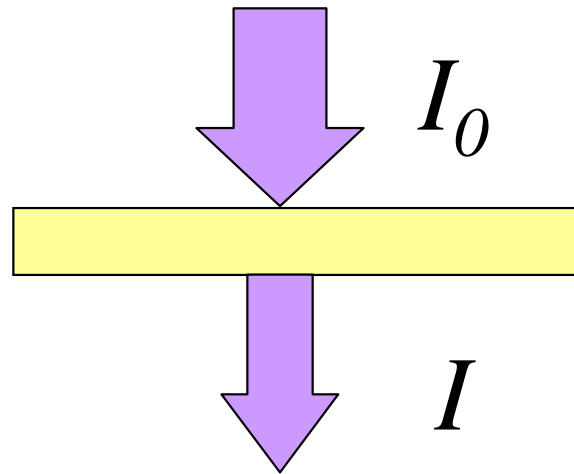
ジルコニアナノ結晶を塗布した試料板を入れた状態では、いずれの条件でもホルムアルデヒド投入直後に大きな濃度減少が見られた。2024/3/8 の試験では、照射無しのdark 条件で途中でホルムアルデヒド再投入を行ったが、やはり若干量の減少が見られた。

TiO₂ 等他の光触媒試料ではこの初期減少は見られておらず、ジルコニアナノ結晶特有の物である。この機構が高い反応速度に関係している可能性があるが、共同研究者のアセドアルデヒド分解測定系ではこの初期吸着は見られなかった。ジルコニア+可視光で二酸化炭素が還元されるという報告があり、吸着エネルギーのためと説明されている。

<https://prtimes.jp/main/html/rd/p/000000686.000015177.html>

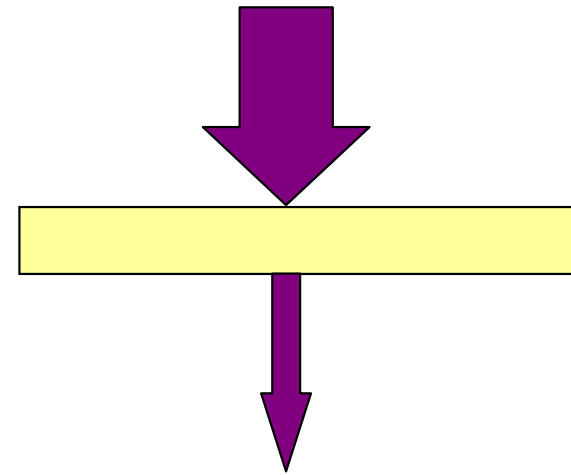
短波長の Far-UV の優位性

波長が長く吸光度小



$$I_0 - I <$$

波長が短く吸光度大



対象とする光触媒の吸収スペクトルにもよるが、UV-C 波長域では一般に240 nm より短波長側で急激に吸光度が大きくなる。

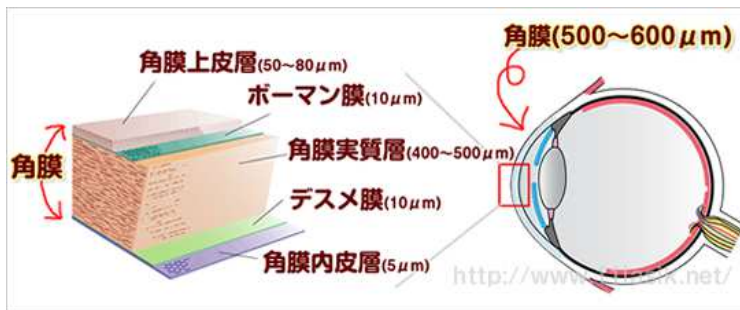
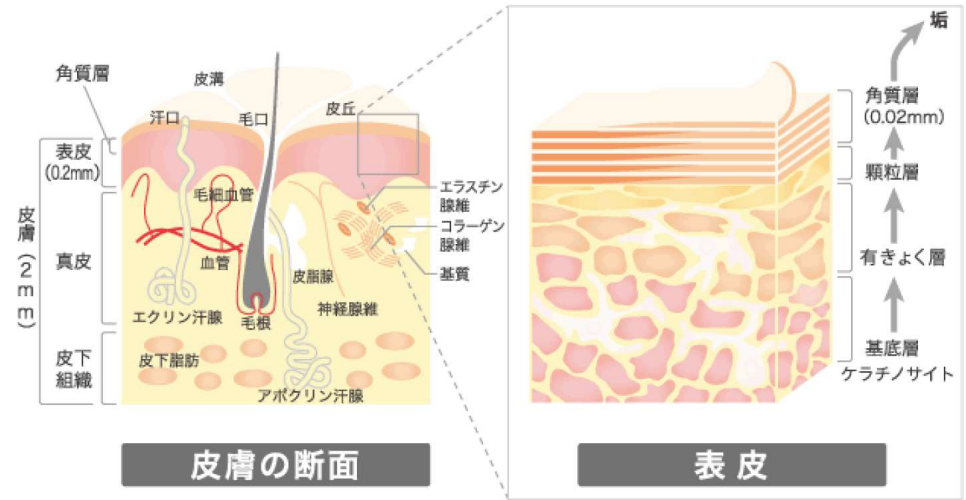
吸光度が大きくなると、有限の厚さの薄膜中で吸収されるエネルギーが大きくなる。特に、光触媒は界面反応であり、表面ごく近傍のみが反応に関与するために、その範囲にどれだけのエネルギー付与を行うかが重要。

同じ照度のUV-A領域の紫外線などと比較すると222 nm の Far-UV は圧倒的に表面近傍に付与するエネルギーが大きいため、反応速度が大きくなると考えられ、実際にアナターゼ型 TiO_2 に対して $21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の 222 nm での照射時のホルムアルデヒド分解反応速度定数は、 $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の 365 nm UV-A 照射時の反応速度定数の1.5倍程度大きい。

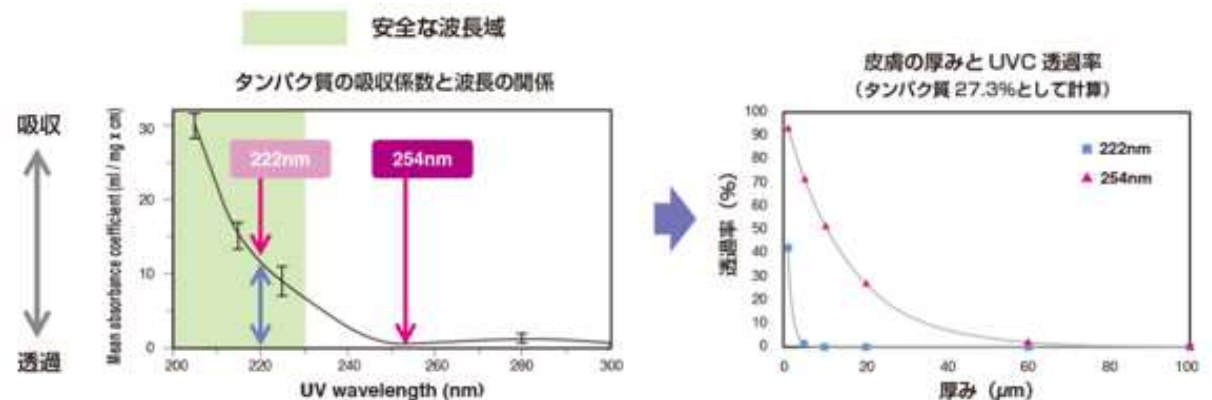
222 nm Far-UV の安全性

紫外線は一般的に波長が短くなるほど吸収されやすくなり、透過率が下がる。低圧水銀灯から波長254 nmのUV-Cでは皮膚の内側60 μm 程度まで到達し、顆粒層や有きよく層、眼では角膜上皮の内側の細胞に強い炎症を発生させる。

一方で222 nmの Far-UVでは、厚さが20 μm 程度の角質層(死んだ細胞の層)や角膜上皮でほぼ完全に止められるため、炎症が発生しないと言われている。これまで222 nmでの一日の許容限界値(TLV)は22 mJ/cm^2 に制限されていたが、2022年に米国産業衛生専門家会議(ACGIH)において160 mJ/cm^2 に引き上げられている。



角膜の構造。角膜全体で0.5mm程度の厚みがあり、最上層の角膜上皮は極めて新陳代謝が活発なのに対し、角膜実質細胞は数が大変少なく傷の治りが遅いと言われている。



1. 222nmは254nmと比較すると、タンパク質の吸収係数で10倍以上高い。
2. 厚み20 μm での生体透過率は、222nmで0.01%以下、254nmでは30%程度。