

## 可視光型光触媒における反応活性種の検出

(副題) ドープした酸化チタン光触媒に生じるラジカルと活性酸素種の観測

### ●はじめに

酸化チタン光触媒は建築物の外壁やガラス窓、ミラー等に実用化されている<sup>1)</sup>が、光触媒反応の詳細については正確に理解されていない点も多い。我々の研究室では光触媒反応で生じる不安定な反応活性種を検出しその挙動を調べることから、光触媒反応の詳細について研究してきた。

<sup>2)</sup> 酸化チタン光触媒の反応活性種には酸化チタン固体に生じるラジカルや、表面に生じるスーパーオキシドラジカル ( $O_2^-$ ) や過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) があり、これらの活性種の挙動について報告してきた。<sup>3)</sup> 本稿では、最近注目されている、室内光で活性のある可視光型酸化チタン光触媒において、これらの活性種の検出について述べる。なお、OH ラジカル<sup>4)</sup> や一重項酸素<sup>5)</sup> も活性種とされる場合もあり、われわれは特殊な分光法で観測しているが、多くの場合反応に寄与しないと考えている。

### ●従来の酸化チタン光触媒で生じる活性種。

光触媒反応は、ひとことで言えば、光のエネルギーを吸収した半導体固体の表面において生じる酸化還元反応である。従来の酸化チタンでは、図1に示すように、紫外線吸収で生じたエネルギーを持った電子は、空気中の酸素を還元することができ、酸化では、多くの場合吸着した汚れ(有機物, RH)を酸化させ、ラジカル ( $R\cdot$ ) となり、酸素と結びついて、炭酸ガス ( $CO_2$ ) を放出することで、分解が進むと考えられる。反応する有機物が無い

場合、水が酸化されて OH ラジカルが生じる可能性もあるが、表面に捕捉された正孔(酸化チタンの表面の原子が酸化されたもの)の状態とどまり、水は2電子、あるいは4電子で酸化され、 $H_2O_2$  あるいは、 $O_2$ が生じる。

### ●可視光応答型光触媒の分類

純粋な酸化チタンは無色であり、そのことは紫外線のみを吸収し、可視光を吸収しないことを意味している。ところが、酸化チタンの荷電子帯上端より高い位置、あるいは、伝導帯下端より低い位置、すなわち、バンドギャップ内のエネルギー位置に電子が存在できる準位があれば、もっとエネルギーの低い光、すなわち可視光を吸収することができる。図2の(A)に示すように、元の酸化チタンの価電子帯のエネルギーが十分に低い位置にあるので、価電子帯の上にエネルギー準位を作るために原子や金属イオンをいれる酸化準位添加(ホールドープ)型と、(B)に示すように、伝導帯の下に新たに電子が存在できる準位を作る還元準位添加(電子ドープ)型が考えられる。

酸化チタンに吸着した色素が可視光で分解することが知られており、そのとき、酸素が還元される。このように酸化チタンの内部に電子エネルギーを作るのではなく、表面に光を吸収する色素や金属錯体などが吸着することによる、増感型光触媒も可視光応答がある。色素として、電子を放出した酸化体が安定な金属錯体などを利用すれば、図3に示すような機構の汚れを酸化分解して色素自体は分解

しない光増感型光触媒が設計できる。

吸着分子と酸化チタン半導体の伝導帯あるいは価電子帯の間で電子励起が生じる場合がある。これは、光の吸収効率が低い、図2 (A) で示した酸化チタンの伝導帯を使う酸化準位添加型の類似のものと、(B) で示した、酸化チタンの価電子帯を酸化に使う還元準位添加型が考えられる。

可視応答型として初期に注目された、窒素ドープ型、あるいは硫黄ドープ型酸化チタンは酸化準位添加型 (A) であり酸化触媒活性が重要である。一方、酸化チタンの価電子帯を利用する還元準位添加型 (B) では光吸収で生じた電子を2個使って、酸素を過酸化水素まで還元する必要がある。この場合は、純粋の酸化チタンのような、スーパーオキシドの発生は期待できない。したがって、活性種の検出は反応の機構を知るための重要な手段となる。

#### ●酸化チタン内部に発生する活性種

固体の中に発生するラジカルを調べる方法として電子スピン共鳴分光法 (ESR) がある。図2 (A) のドープ原子 M として窒素を入れた場合には、可視吸収で、酸化チタン内部に入っている窒素原子にラジカルが生じ、硫黄をドープした場合には、硫黄のラジカルが観測されている。

光照射で生じるホールのエネルギー準位の位置を知るためには、光触媒を電極とする方法が採られている。照射する光の波長を変化させ、電流を測定すれば、電極表面との光誘起電子移動の効率が定量的に測定できる。また、酸化還元電位の分かっている種々の化合物を溶液に添加することで、ドープで生じたエネルギー準位の位置がわかる。硫黄をドープし

た酸化チタンの場合には、図4に示すようなエネルギー準位を持つと考えられる。<sup>6)</sup>

#### ●スーパーオキシドラジカルの検出

スーパーオキシドラジカル ( $O_2^{\cdot-}$ ) の検出は、ルミノールを用いた化学発光で可能で、濃度を決定することができる。光触媒の懸濁液に一定時間、可視光を照射し、その後にルミノールを添加することから化学発光が見られる。その発光強度の積分値から  $O_2^{\cdot-}$  濃度を計算することができる。

窒素および硫黄ドープの酸化チタンについて  $O_2^{\cdot-}$  濃度を測定した。測定された  $O_2^{\cdot-}$  濃度の照射時間依存性を図5に示す。<sup>7)</sup> 図からわかるように、硫黄ドープ酸化チタンでは、 $O_2^{\cdot-}$  濃度が照射直後にほぼ定常状態量なるが、窒素ドープ酸化チタンでは徐々に増加している。このことは、窒素ドープ酸化チタンでは伝導帯電子による酸素の還元反応が硫黄ドープ酸化チタンに比べ遅いことを示す。

光照射を止めた後、ルミノールの添加時期を種々の時間遅らせて化学発光を測定することで、 $O_2^{\cdot-}$  の減衰過程を調べることができる。濃度の逆数は時間に対しほぼ直線的に変化することから、2分子反応で減衰していることが分かる。この実験結果を非ドープ酸化チタンと比較するとドープ型酸化チタンの表面には酸化種が生じにくいことがわかる。

#### ●過酸化水素の検出

$O_2^{\cdot-}$  の減衰は2分子反応であることが分かったので、2分子不均化反応による過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) の生成が予想される。 $H_2O_2$  は  $O_2^{\cdot-}$  による化学発光が出ない条件で、ルミノール添加後ヘモグロビンを添

加することで観測される化学発光強度から定量できる。

先に述べた、窒素および硫黄ドーパ型の酸化チタン懸濁系において一定時間の可視光の照射により生成した  $\text{H}_2\text{O}_2$ （アルカリ性溶液では  $\text{HO}_2^-$ ）の濃度を照射時間に対しプロットしたものを図 6 に示す。短い照射時間で多くの  $\text{O}_2^{\cdot-}$  を生成する硫黄ドーパ酸化チタンで  $\text{H}_2\text{O}_2$  が多く生成することが予想されるが、測定結果は逆に、硫黄ドーパ酸化チタンでは  $\text{H}_2\text{O}_2$  が生成せず、 $\text{O}_2^{\cdot-}$  の生成が遅い窒素ドーパ酸化チタンで高い濃度の  $\text{H}_2\text{O}_2$  が生成した。このことは、硫黄ドーパ酸化チタンでは生成した  $\text{H}_2\text{O}_2$  が反応で消失することを示している。<sup>7)</sup>

非ドーパ型酸化チタンの場合、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加により  $\text{O}_2^{\cdot-}$  濃度は増加するが、硫黄ドーパ型では微量の  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加で  $\text{O}_2^{\cdot-}$  濃度は激減する。すなわち、 $\text{H}_2\text{O}_2$  は酸化されず、逆に還元され水に戻ると考えられる。

これらのことから、酸化準位添加型可視光応答酸化チタンの特徴が図 7 に示すように明らかとなった。<sup>7)</sup> ここで用いた窒素ドーパ型酸化チタンでは、励起電子がドーパ準位と素早く再結合するため、効率のよい酸化反応が期待できない。ドーパ型光触媒では、ドーパされる原子の電荷を補償する原子を合わせてドーパすることにより、再結合を生じる欠陥を減少させることが知られている。また、硫黄ドーパ型では、特に、酸素還元の助触媒の添加が必要と思われ、既にそのような改良はなされている。

謝辞：本研究の一部は NEDO「循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト」の支援で行われた。

## 参考文献

- 1) 「入門 光触媒」 野坂芳雄、野坂篤子 著、東京図書 (2004).
- 2) 野坂芳雄、化学工業、539 (2007).
- 3) 野坂芳雄、光化学、38,196 (2007)
- 4) Y. Murakami, ほか. *J. Phys. Chem. C* 111, 11339 (2007).
- 5) T. Daimon and Y. Nosaka; *J. Phys. Chem. C* 111, 4420 (2007).
- 6) Y. Murakami, B. Kasahara, Y. Nosaka, *Chem. Let.* 36,330(2007).
- 7) T. Hirakawa, and Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. C* 112, 112, 15818 (2008).

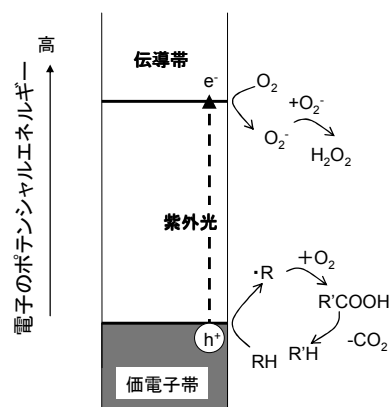
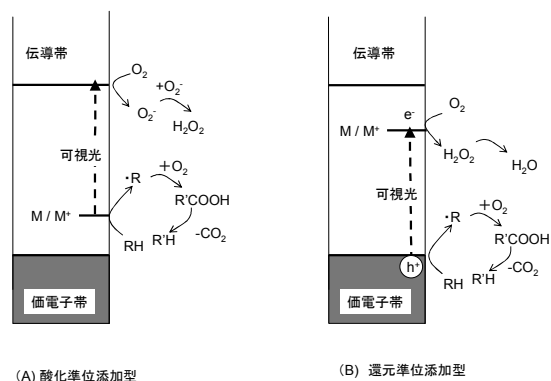


図1 従来の紫外光型酸化チタン光触媒の反応機構



(A) 酸化準位添加型

(B) 還元準位添加型

図2. 2種類のドーパ型可視光応答酸化チタン光触媒の反応機構

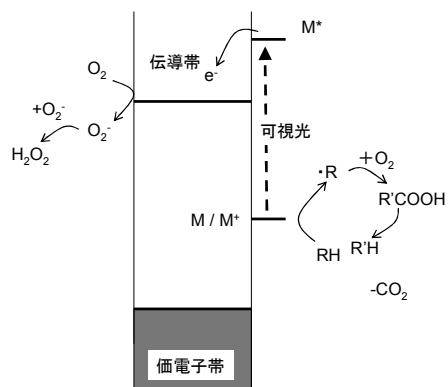


図3 光増感型可視光応答酸化チタ光触媒の反応機構

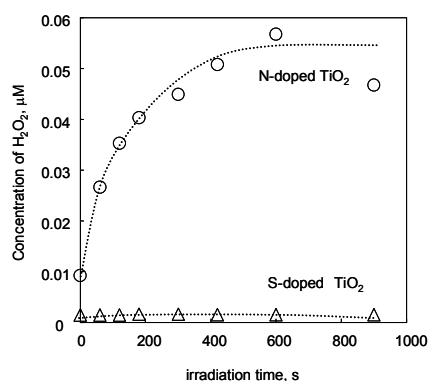


図6 窒素(N)ドーブ型酸化チタン(◇)および硫黄(S)ドーブ型酸化チタン(○)で生じる酸化水素H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量の照射時間依存性。照射波長=442nm

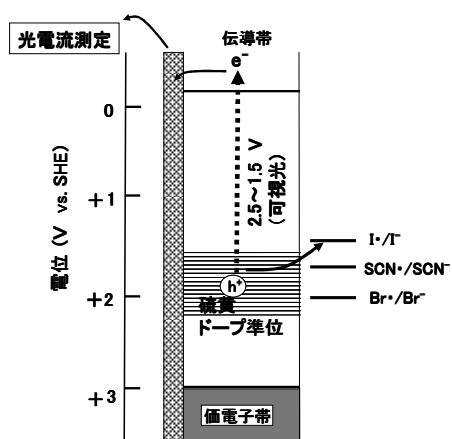


図4 種々の電子供与体を用いた光電流測定によるドーブ単位の検出機構

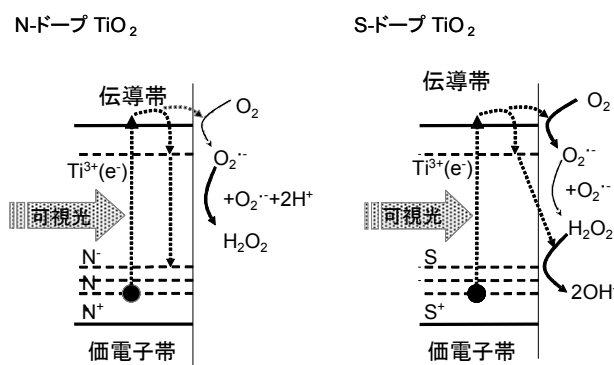


図7 窒素(N)および硫黄(S)ドーブ型酸化チタン表面で生じる反応活性種の発生と減衰

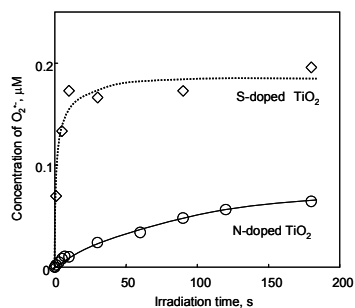


図5 窒素(N)ドーブ型酸化チタン(◇)および硫黄(S)ドーブ型酸化チタン(○)で生じるスーパーオキシド量の照射時間依存性。照射波長=442nm