

酸化チタン光触媒では、なにが、どこで反応するか？

長岡技術科学大学 野坂芳雄

1 はじめに

太陽光などの光エネルギーを吸収して半導体中に生じた電子と正孔を用いて、酸化還元反応を起こさせる、酸化チタン光触媒は既に一部実用化されているが、高機能性を持たせるために更なる改良が期待されている。¹⁻³⁾ 企業では光触媒の実用化の技術は進んでいるが、「なにが、どこで反応するのか?」、反応機構の詳細についての研究はあまりなされていないと思われる。酸化チタン光触媒の反応活性種には、捕捉正孔の他に、スーパーオキサイドイオン ($O_2^{\cdot -}$)、OHラジカル、一重項酸素 (1O_2) などの種々の活性酸素がある。それら活性酸素を光触媒反応中に検出し、その挙動を観測することは光触媒反応を理解するうえで重要である。そこで我々は、反応活性種の光触媒上での発生部位とその寿命を明らかにすることを目的に研究を行ってきた。それらの知見をもとにすれば、高機能性光触媒の設計が可能であると考えている。また、反応活性種に関する知見は、光触媒の高活性化、高機能化のためだけでなく、その安全性を確認する上でも重要である。本稿では、OHラジカルと一重項酸素の直接検出、および酸化チタン表面の熱処理の効果を中心に、酸化チタン光触媒系では、“なに”が、“どこ”で反応するのかについて概説する。

2. 水分子が酸化チタン表面に付着している

固体表面の反応はその測定上の制約から、真空中で研究されることが多いが、実際に光触媒反応が用いられるのは大気中であり、その場合、通常、表面に空中の水分子が吸着している。酸化チタンに吸着している水の脱離(蒸発)過程の 1H -NMR(核磁気共鳴)信号を測定したところ、観測される水分子は図1に

示すような構造をとっていることが分かった。すなわち、固体表面近く of 運動性の低い強固な構造をした水 (I)、比較的運動性の高い中間層の水分子 (II)、最上層の蒸発しやすい運動性の高い水 (III) で構成される3種類の水の層からなっている。^{4,5)} 3種類の水の量は表面積あたりに換算すると、種々の酸化チタンで大きな差はないことが分かった。しかし、図2に示すように、85℃で2時間乾燥後に残存している固体表面近くの水 (I) のNMR信号の化学シフトは酸化チタンの種類に依存して異なり、主に固体表面の酸性度を反映していることがわかった。酸化チタンの作成方法には、硫酸法と塩素法の2種類ある。前者は比較的低温の溶液での、後者は比較的高温の気相での作成法である。硫酸法で作成した酸化チタン (ST-01 (石原産業), UV100 (Sachtleben Chemie), AMT100 (TAYCA)) は内層の水ほど化学シフトの値は大きくなる。一方、塩素法で作製された (P25 (日本アエロジル) およびF4(昭和タイタニウム)) および硫酸法で作成後、熱処理されたAMT600 (TAYCA) については、化学シフトの値が小さくなる。これは明らかに、酸化チタン表面の性質が加熱処理により異なることを示している。表面水酸基には、塩基的なターミナル型と酸として働くブリッジ型の2種類あり、熱処理によりターミナル型が少なくなるといわれている。すなわち、熱処理により表面が酸性になり、等電点が低下するとともに、表面電荷が負にシフトし、その結果、表面に近い層の水のNMR信号の化学シフトの値が小さくなることが分かった。

さらに高温で熱処理すると、親水性の表面水酸基のほとんどが脱離し、表面は疎水的になる。すなわち酸化チタンを700℃で約1時間焼成すると、水分子の信号は完全に消失する。この焼成した試料を室温で空中に放置すると、一度熱処理して作製されたP25 酸化チタンなどは空中の水分子が固体表面に再吸着し吸着水層を形成するが、熱処理なしで作製されたST-01 などでは、700℃で加熱処理すると、1ヶ月経過してもほとんど水が再吸着しない、疎

水性の高い表面を有する酸化チタンになる。酸化チタン表面の疎水性が反応に及ぼす影響は、例えば、親水性のカルボキシル基を有する酢酸とそのメチル基が疎水的な官能基で置換された安息香酸について光触媒分解活性を比較すると明確になる。⁶⁾

3. 光触媒反応速度を支配するスーパーオキサイドラジカル ($O_2^{\cdot-}$)

酸化チタン光触媒反応により有機物質を分解する場合、図3に示すように、その反応の初期には種々の活性酸素種が発生することが知られている。その中でも、光励起で生成した電子が表面吸着酸素を還元して生成する、スーパーオキサイドラジカル($O_2^{\cdot-}$)は光触媒反応の還元反応の始めのステップの大部分を占める。 O_2 の還元電位が酸化チタンの伝導帯と近いので、 $O_2^{\cdot-}$ の生成反応が数十 μs と遅く、光触媒反応全体の速度を支配していると考えられる。光触媒の重要な機能である防汚、すなわち有機物の分解は、水の酸化で生じたOHラジカルが寄与するとの報告は多いが、最近の研究では、図3に示す正孔による直接的な酸化によることが、多くの実験結果から示されている。^{3,7,8)}

$O_2^{\cdot-}$ の反応性は低く、水からプロトンを引き抜いて、超酸化水素($HO_2^{\cdot}$)になってもそれほど高い反応性は示さない。²⁾ ルミノールを用いた化学発光法による観測結果から、 $O_2^{\cdot-}$ の寿命は数百秒であることが分かった。⁹⁾ 各種酸化チタンで $O_2^{\cdot-}$ の生成量を測定したところ、生成量は比表面積(粒径)やアナターゼ・ルチルの結晶型によらず、酸点密度が高いほど生成する $O_2^{\cdot-}$ の量が減少することがわかった。これは、ターミナル型水酸基に代わって O_2 や $O_2^{\cdot-}$ が吸着することと関連していると考えられる。酸化チタン表面では、光エネルギーを吸収することで水が酸化され酸素が発生することが古くから知られている¹⁰⁾ことから、 $HO_2^{\cdot}$ は、生成後さらに光触媒還元されるか不均化されることにより、水の酸化の中間体として H_2O_2 の存在が予想される。実際、空気中では表面から H_2O_2 が飛散するといわれている。¹¹⁾

H_2O_2 はさらに還元されるとOHラジカルになると考えられるが、それについては後に述べる。

4. 一重項酸素 (1O_2) の光触媒反応への寄与

前節で述べたように、光触媒反応ではじめの還元反応では $O_2^{\cdot-}$ の生成が支配的であるが、第二の光子が吸収され、酸化チタンに生成する正孔でその $O_2^{\cdot-}$ が酸化されて、一重項酸素(1O_2)が生じることを、直接的な近赤外発光の検出から最近見出した。¹²⁾ 一重項酸素は、今日まで、色素増感反応により主に生成されてきこともあり、その発生機構については別の機構が提案された。¹³⁾ しかし、種々の酸化チタンで比較した結果、 1O_2 と $O_2^{\cdot-}$ の生成量が大体、対応しているので、 $O_2^{\cdot-}$ の酸化で 1O_2 が生成することは間違いないと思われる。

1O_2 は反応性が高いので、有機分解反応のみならず合成への利用も期待できる。しかし、種々の酸化チタン粉末を溶液中、あるいは大気下でレーザーパルス光を照射した後発生する燐光の寿命を測定したところ、 1O_2 の寿命はいずれの媒質においても2 μs 程度と短いことが分かった。¹⁴⁾ これは、図4に示すように、 1O_2 は酸化チタン表面に吸着しており、多くは酸化チタンとの相互作用で失活するためである。¹⁴⁾ 1O_2 が形成されても失活して、元の三重項酸素に戻るため、見掛け上反応は何も起こらない。すなわち、今まで再結合過程として、電子—正孔の消失を考えていたが、その中には、一重項酸素の発生とその失活という速い過程が含まれていたと考えられる。しかし、ごく僅かではあるが、酸化チタン表面から一重項酸素が拡散することが、特殊なプローブ剤を用いた単分子検出で見出されている。¹⁵⁾ 失活しないで表面から拡散する割合は、およそ 10^5 分の1のオーダーと見積もられる。

5. OHラジカルが表面から飛び出してくる？

酸化チタン表面近傍で、空間的に表面から離れた位置でも酸化反応が起こる、非接触型光触媒作用、が知られている。¹⁶⁾ そこで、酸化チタン表面から気相中に遊離したOHラジカルをレーザー誘起蛍光(LIF)法により直接

検出することで、非接触型光触媒作用において重要であると考えられているOHラジカル生成の時間変化の測定を行うとともに、その発生機構を検討した。¹⁷⁾

OHラジカル検出に用いたLIF実験システムは、真空排気できる試料容器と2種類のパルスレーザー、および光検出装置からなり、図5に示すような配置で測定する。サンプルのTiO₂粉末は多くの場合 0.5 Torrの水蒸気下で測定した。粉末上方から波長 355 nmのレーザーパルス光を照射し酸化チタンを励起する、その後(30–600 μs後)に粉末表面と平行に波長 282–284 nmの色素レーザーパルス光を照射しOHラジカルを励起する。この、2発目のレーザーの波長を変化させ、OHラジカルを励起に伴い発する蛍光を 310 nmの波長に合わせた分光器を通過させ観測すると、OHラジカルは吸収スペクトルが蛍光の励起スペクトル(LIFスペクトル)として観測される。H₂Oの代わりにD₂OをもちいるとODラジカルはLIFスペクトルが得られたことから、光触媒から放出されるOHラジカルは水の光触媒反応により発生することが確かめられた。

酸化チタン表面の性質がどのようにOHラジカル生成に影響するかを知るために、汎用性の高い酸化チタン、P25とST-01を熱処理して、OHラジカル発生量を調べた。その結果を図6に示す。熱処理により、アナターゼ結晶がルチル結晶になることが知られているので、図6には、各熱処理温度でのアナターゼの割合¹⁸⁾も示した。ST-01は熱処理でOHラジカル発生が増加したのに対し、P25では熱処理により低下する傾向を示した。いずれの場合も、アナターゼの割合が変化する熱処理温度とOHラジカル発生量に変化が見られる温度とは異なる。すなわち、吸着水のNMR測定で見られた、表面構造の変化とOHラジカル発生に相関があると思われる。このような表面構造の違いは、光触媒反応の初めに生じる捕捉正孔の構造にも現れる。図7に、77 Kで、光照射下で測定した種々の酸化チタンのESRスペクトルを示す。¹⁹⁾ UV100のような加熱処理していない酸化チタンも熱処理することにより、P25に類似のESRスペク

トルを示す捕捉正孔を生じるようになる。²⁰⁾ この捕捉正孔は、表面に存在し、おそらく図8に示す構造をもち、低温でのみ安定である。これは、構造的にO[•]がTi原子に配位しているともいえるが、OHラジカルが強アルカリ中ではO[•]となることを考えると、この構造の捕捉正孔は、吸着OHラジカルともいえる。水の酸化においては、H₂O₂の配位した状態に対応するペルオキシが中間に生じることが、FT-IR測定で示されている。²¹⁾

水の蒸気圧を増加させると、信号強度が増加することから、水がOHラジカル発生に関与していることが分かった。また、酸素を加えると、OHラジカルは信号が増えるので、還元反応が増加すると考えられる。光触媒的に酸化されるH₂O₂を加えると、OHラジカル発生は減少すると考えられるが、実際には、H₂O₂を導入することによりOHラジカルはむしろ増加した。このことは、水の単純な酸化反応でOHラジカルができるのではなく、H₂O₂の還元によってOHラジカルが発生し、表面から拡散することを示している。O₂の還元反応でOHラジカルが生じることは電極反応で確かめられている。²²⁾ この場合、H₂O₂は前述の、酸素の二電子還元のほか、図8に示すように、水の二電子酸化により生成すると考えられる。

表面にH₂O₂が拡散して紫外光でOHラジカルが発生する可能性を調べるため、酸化チタンを励起するレーザーの波長を355 nmから266 nmに変えた実験を行った。H₂O₂の吸光係数が3桁異なるにもかかわらず、検出されたOHラジカルは信号強度は差がなかった。このことは、本実験で検出されたOHラジカルは、空気中に拡散したH₂O₂の光分解¹⁶⁾でなく、図9に示すように、表面に吸着したH₂O₂の還元でOHラジカルが生じることを示唆している。

6. ルチル型酸化チタンの光触媒活性

一般には、光触媒活性はアナターゼ型酸化チタンのほうが、ルチル型酸化チタンより大きいとされている。その説明として、アナターゼでは高バンドギャップゆえに伝導帯下端のエネルギー準位が高いため、あるいは、正孔の有効

質量が1桁以上小さく、動きやすいので表面に早く到達するなど²⁾が原因とされているが、結晶系の差以外に作製温度の違いから表面水酸基の構造の違いなどが影響するのではないかと思われる。図2のAMT100とAMT600や図6の処理温度依存性で示すように、同じアナターゼ結晶でも熱処理により表面構造が異なり結果として活性が異なる。したがって、結晶系の違いが光触媒反応へどのように影響するかを明確にすることは難しい。水の酸化反応ではルチルはアナターゼより活性が高いといわれている。ルチルとアナターゼの活性の違いが明確に現れているのは、 H_2O_2 を添加したときである。図10には、テレフタル酸とOHラジカルで生じるヒドロキシテレフタル酸の生成速度を各種酸化チタン光触媒の水懸濁系において調べたものである。²²⁾100%アナターゼのST-21(石原産業)および、AMT600は H_2O_2 を加えると、OHラジカルの生成量が減少した、一方、ルチルを20%程度含むアナターゼ主体のP25やF4はOHラジカルが増加した。いくつかの100%ルチル酸化チタンは、いずれも、 H_2O_2 が無い場合はOHラジカルがまったく生成しないが、 H_2O_2 を加えるとP25と同じようにOHラジカルは増加する。^{2, 3)}このことは、水懸濁系ではルチルとアナターゼに明らかな反応性の違いがあることを示している。一方、上記の気相でのLIF観測では、ルチルとアナターゼでOHラジカルの発生に大差はない。水懸濁系で純ルチルでは水からOHラジカルが発生しないことは、OHラジカル発生の機構が水懸濁系と気相系とで異なることを示唆している。

7. おわりに

光触媒反応を支配する反応活性種は数種あり、実験的に活性種が検出されても、その生成量と寿命を知った上で反応への寄与を考察しなければならない。 $^1\text{O}_2$ のように寿命が短い活性種は多くの場合反応に寄与しないと思われる。また、OHラジカルのように検出されても、その割合が微量であるため、主要な光触媒反応には寄与しないと思われる活性種もある。 $^1\text{O}_2$ やOHラジカルは気相に拡散するが、濃度的に

は無視できるほど少ない。従って、実際の光触媒反応を支配するのは、有機化合物の光触媒への吸着による直接酸化と酸素による自動酸化であると考えられる。このような、個々の活性種の反応特性に基づいて、今後、表面特性を制御することで選択的な光触媒の開発が期待される。

6. 謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費 特定領域研究(417)「光機能界面の学理と技術」の補助金のもとになされたことに謝意を表します。

参考文献

- 1) 「図解 光触媒のすべて」 橋本和仁, 藤嶋昭 編, 工業調査会(2003).
- 2) 「入門光触媒」 野坂芳雄、野坂篤子 著、東京図書(2004).
- 3) 「光触媒」 日本化学会編実力養成化学スクール 5、丸善(2005).
- 4) A. Y. Nosaka, T. Fujiwara, H. Yagi, H. Akutsu, Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 9121(2004).
- 5) A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 1595 (2005).
- 6) A. Y. Nosaka, J. Nishino, T. Fujiwara, T. Ikegami, H. Yagi, H. Akutsu, Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8380 (2006).
- 7) Y. Nosaka, S. Komori, K. Yawata, T. Hirakawa, A. Y. Nosaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 4731(2003).
- 8) Y. Nosaka, H. Natsui, M. Sasagawa, A. Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. B* **110**, 12993 (2006).
- 9) T. Hirakawa, Y. Nosaka, *Langmuir*, **18**, 3247 (2002).
- 10) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 11) W. Kubo, T. Tatsuma, *Anal. Sci.* **20**, 591 (2004).
- 12) Y. Nosaka, T. Daimon, A.Y. Nosaka, Y. Murakami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2917 (2004).
- 13) A. Janczyk, E. Krakowska, G. Stochel, W.

- Macyk, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15574 (2006).
- 1 4) T. Daimon, Y. Nosaka; *J. Phys. Chem. C.* **111**, 4420 (2007)
- 1 5) K. Naito, T. Tachikawa, S.-C. Cui, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16430 (2006).
- 1 6) W. Kubo, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16034 (2006).
- 1 7) Y. Murakami, K. Endo, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, *J. Phys. Chem.* **B**, **110**, 16808 (2006) .
- 1 8) Y. Nosaka, M. Nakamura, T. Hirakawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1088 (2002).
- 1 9) T. Hirakawa, Y. Nakaoka, J. Nishino, Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4399 (1999).
- 2 0) Y. Nakaoka, Y. Nosaka, *J. Photochem. Photobiol., A, Chem.*, **110**, 299 (1997).
- 2 1) R. Nakamura, Y. Nakato. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1290 (2004).
- 2 2) X. Yu, H. Wang, D. Sun, L. Song, L. Wu, *J. Environ. Sci.* **18**, 33 (2006).
- 2 3) T. Hirakawa, K. Yawata, Y. Nosaka, *Appl. Cat. A, General* in press

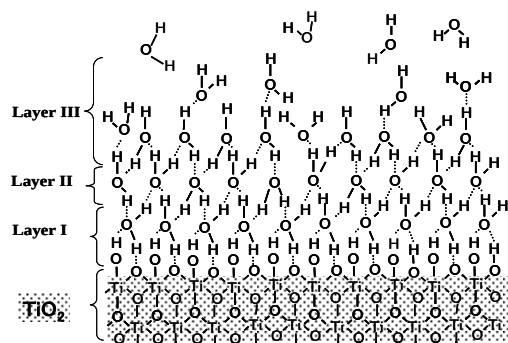


図 1. 空気中における酸化チタン表面にある3種類の水の層

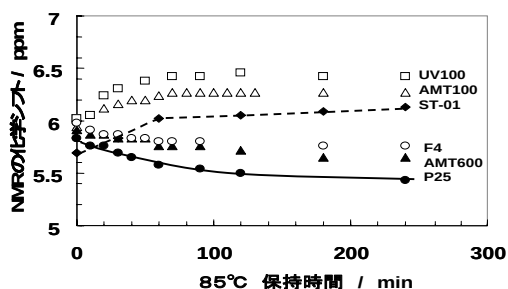


図 2. 種々の光触媒用酸化チタン表面からの

吸着水脱離によるNMR信号位置の変化

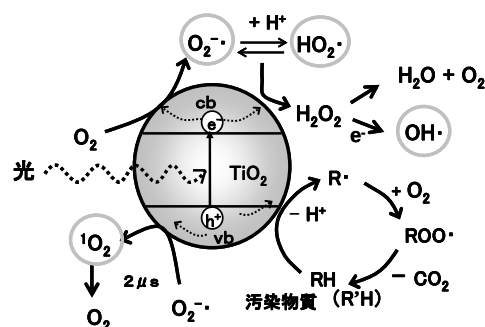


図 3. 有機物の光触媒分解の主要な反応経路

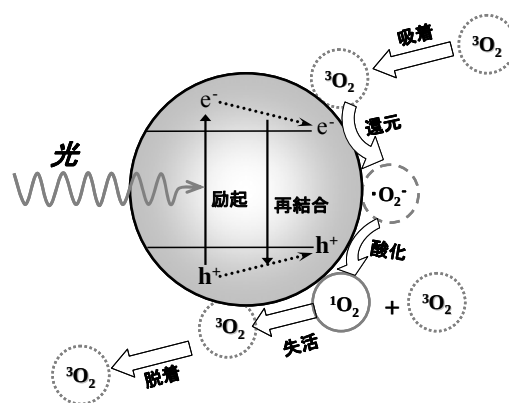


図 4. 光触媒表面で生成する一重項酸素とその消失過程

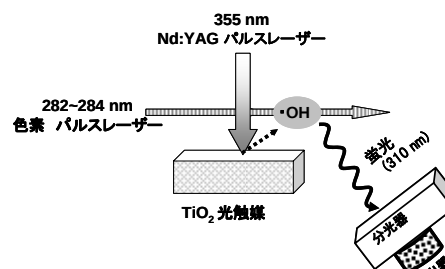


図 5. 酸化チタン光触媒表面から放出されるOH ラジカル検出のためのレーザー誘起蛍光法の概念図

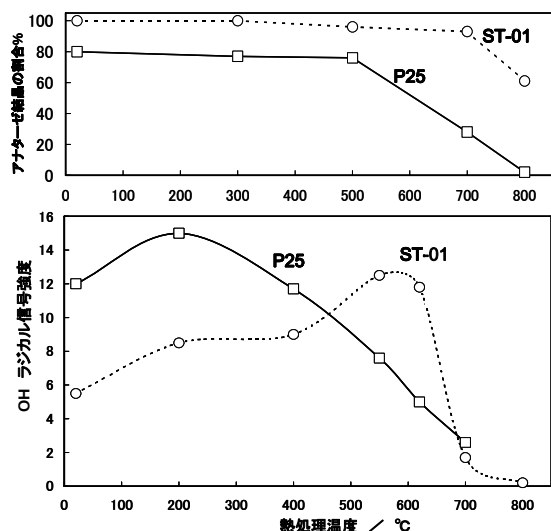


図 6. 代表的酸化チタン光触媒 (P25,ST-01) の熱処理による発生OHラジカル量の変化とアナターゼ結晶の割合。

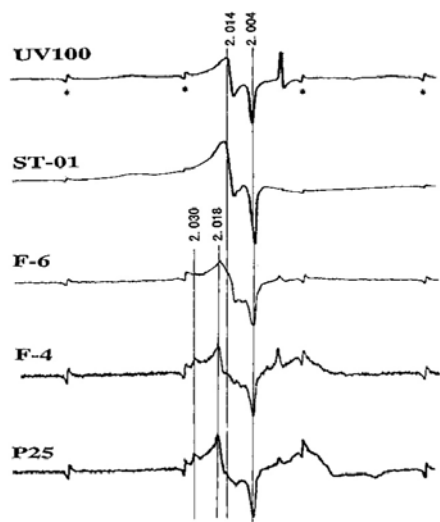


図 7. 種々の光触媒酸化チタンに低温光照射により観測される捕捉正孔のE S Rスペクトル

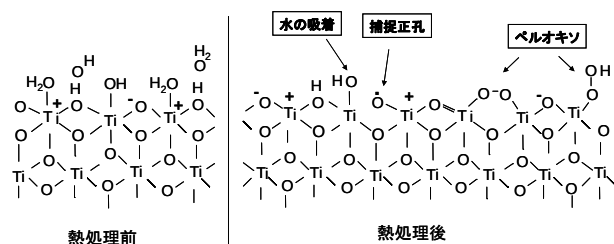


図 8. 熱処理による表面の変化と予想される活性点の化学構造

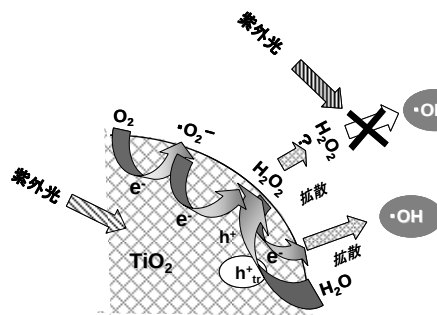


図 9. 気相光触媒反応による OH ラジカル生成の機構

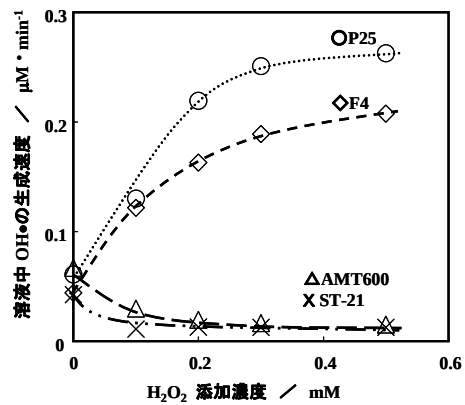


図 10. 純アナターゼ酸化チタン (ST-21, AMT-600) およびルチル含有アナターゼ酸化チタン(P25, F4)による, 溶液中のOHラジカル生成速度とH₂O₂添加効果。