

酸化チタン光触媒における活性種の検出と挙動

Detection and behaviors of active intermediates in TiO₂ photocatalytic reaction

長岡技術科学大学・野坂芳雄

Nagaoka University of Technology
Yoshio NOSAKA

Recent studies on the detection and behavior of the active species which play important roles in TiO₂ photocatalytic reactions are briefly reviewed. This article follows the previous review article published in this journal five year ago and includes following topics. Sterically hindered cyclic amines are oxidized by TiO₂ photocatalysts and form the corresponding nitroxide radicals. Though these amines are used for detecting singlet oxygen (¹O₂), the method cannot be applicable to photocatalysis. The formation of ¹O₂ in photocatalysis was detected by monitoring phosphorescence at 1270 nm band. Although the lifetime of ¹O₂ is as short as 2 μs because of a strong interaction with TiO₂ surface, the reaction with pyrrole and folic acid occurs within about 1 μs. Hydroxyl radicals (•OH) was detected for anatase photocatalysts but not for rutile photocatalysts in aqueous suspension. On the other hand, •OH was detected for both crystalline phases in gaseous reaction systems, where LIF method has been used. The reactivity and the state of surface OH groups were changed by heat treatment of photocatalysts as evidenced by the decomposition rates of amino acids and dipeptides.

1. はじめに

半導体に光を吸収させ、生じた電子と正孔を用いて酸化還元反応を起こさせるという、酸化チタン光触媒は既に一部実用化されている。しかし、その基礎となる学問分野は光化学のみならず電気化学、触媒化学、材料科学に広がっており、奥が深い¹⁾。「酸化チタン表面における光触媒反応化学種の挙動」²⁾と題して、酸化チタンに生じるラジカルのESR測定、O₂^{•-}の化学発光測定による挙動解明、一重項酸素(¹O₂)のESRプローブ剤を用いた検出、OHラジカルのESRや蛍光プローブを用いる検出など本誌に紹介した²⁾。しかし、その後、一重項酸素の検出やOHラジカルのレ

ザー蛍光誘起検出など、5年前の紹介内容に変更を加える必要があるような新たな研究の展開があった。最近、「酸化チタン光触媒では、なにが、どこで反応するか？」³⁾について解説したが、そこで示したように、光触媒反応初期過程の一般的な反応機構は図1のようになる。本稿では、酸化チタン光触媒の初期反応中間体で生じる不安定化学種、特に一重項酸素およびOHラジカルの検出とその挙動について、筆者らのグループの最近の研究結果をまとめた。

2. 環状ニトロキシラジカルは¹O₂で形成する？

一重項酸素は色素を用いた光増感反応で作られることが多く、その検出方法として、環状アミンとの反応で生じるニトロキシラジカルのESR測定が知られている。この手法を用いて酸化チタン光触媒反応において¹O₂が検出できるかについて前の総説で議論した²⁾。しかし、詳細に検討した結果、ニトロキシラジカルは酸化チタンに生じる正孔による直接酸化から生じ、¹O₂検出とは関係がないことがわかった⁴⁾。

酸化チタン光触媒によるニトロキシラジカル形成反応は、水への溶解度を考慮し環状アミン 4-hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine (HTMP) を用いて行った。HTMPは光触媒反応で、安定なTEMPOL (4-hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) という、よく知られたラジカルを生成した。

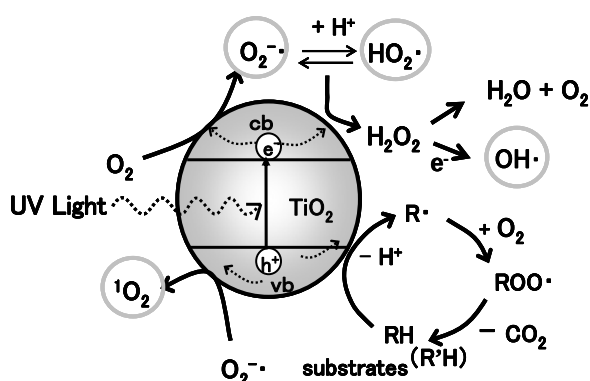


Fig. 1 Main process of typical photocatalytic reaction

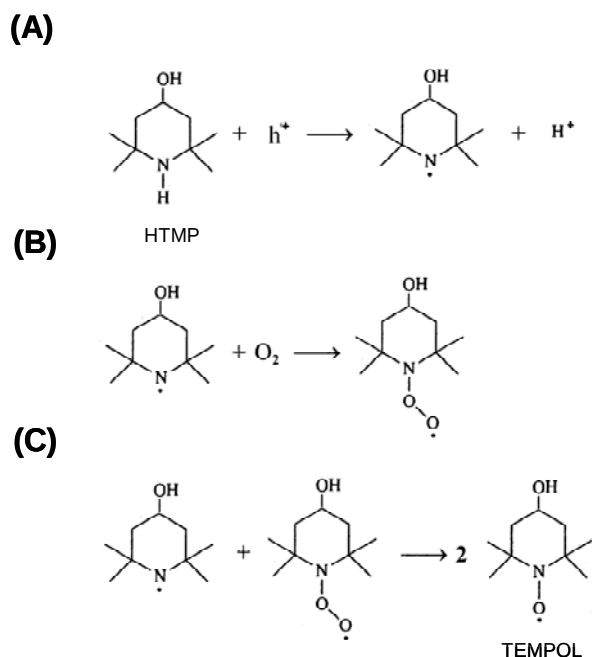


Fig. 2 Photocatalytic formation of TEMPOL from HTMP takes place via photo-induced holes (A) followed by the reaction with molecular oxygens (B),(C), instead of a reaction with $^1\text{O}_2$.⁴⁾

このラジカルの生成速度を種々の条件で測定した結果、HTMP濃度を増加させたとき0.5 Mにおいてもラジカル生成速度が頭打ちにならないこと、 SCN^- や I^- イオンを加えてもラジカル生成速度が増加することがわかった。これらの実験事実は、酸化チタンに生じる反応活性種として考えられる不安定化学種、OHラジカル、 O_2^- ラジカル、 $^1\text{O}_2$ の何れもがTEMPOL形成の主要な反応活性種でないことを示している。電気化学測定からHTMPは簡単に酸化されることがわかり、正孔 (h^+) による直接酸化で反応が進むと考えられた。さらに、低温での酸化過程のESR観測から、環状アミンからのニトロキシラジカル形成に窒素ラジカルの存在が証明された。したがって、この系では、図2に示すように、正孔による酸化でニトロキシラジカルの形成反応が進むことがわかり、この方法は、光触媒系では $^1\text{O}_2$ 検出に用いることができないことが明確になった。

3. 近赤外発光検出による $^1\text{O}_2$ の挙動説明

一重項酸素 ($^1\text{O}_2$) の最も信頼される検出方法は、1270 nmにピークをもつ発光を観測することとされ

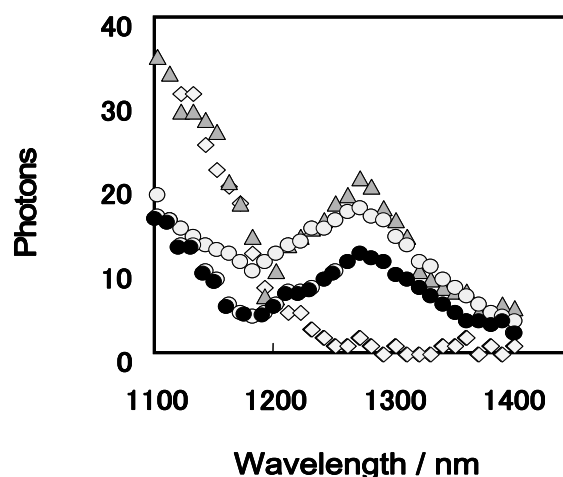


Fig. 3 Emission spectra observed between 1.5 to 6.5 μs after the laser pulse irradiation on P25 TiO_2 ($\circ$), and MT-500B(Rutile) TiO_2 ($\bullet$), suspension, water ($\diamond$) and rose bengal (Δ). The wavelength of laser beam was 355 nm except for rose bengal for which 532 nm was used.

ている。我々は、励起光の散乱を避けるため、希薄な懸濁系において光触媒系における実験を始めた。近赤外用の光電子増倍管を用いフォトンカウンティング法により微弱な発光の検出に成功し⁵⁾、その後、図3に示すように、粉末や濃い懸濁系においても観測することに成功した⁶⁾。

均一系で $^1\text{O}_2$ の寿命に媒質の振動緩和が大きく影響し、水の中で3.1 μs と短く、重水の中で約68 μs であることが知られている。しかし、酸化チタン光触媒で

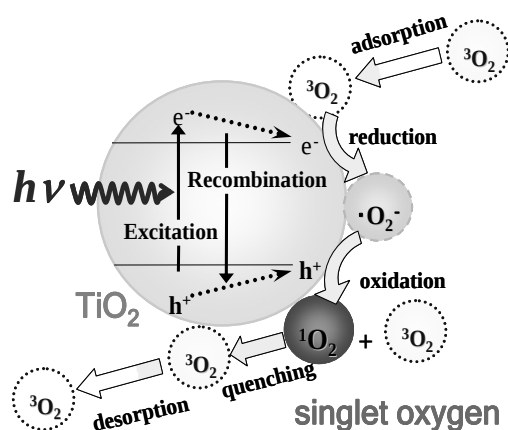


Fig. 4 Process of the formation and decay of $^1\text{O}_2$ at the TiO_2 surface, which cannot distinguished from direct recombination of electron-hole pair in the photocatalyst.⁶⁾

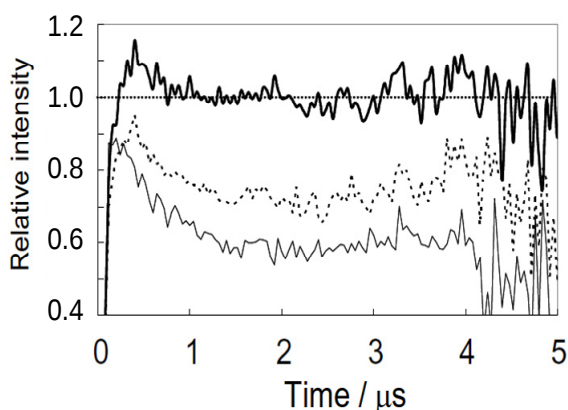


Fig. 5 Ratio of the $^1\text{O}_2$ emission intensity with methionine (dashed line) and folic acid (fine line). to the first order decay of TiO_2 (P25) powder suspension.⁷⁾

発生する $^1\text{O}_2$ の寿命は周りの環境によらず約2 μs で、溶媒の影響よりも酸化チタン表面への熱的なエネルギー移動により失活することがわかった⁶⁾。このことは、今まで光誘起電子-正孔対の再結合と考えられていた中にも、酸素への電子移動とその正孔による酸化での $^1\text{O}_2$ 生成と速い失活という、事実上の再結合反応プロセスが含まれていたと考えられる(図4)。この再結合反応は、酸化部位と還元部位を離さない限り、酸素存在下では減らすことが難しく、光触媒の高効率化をめざすには考慮しなければならない因子と考えられる。

光触媒反応に、 $^1\text{O}_2$ が関与する場合は、その寿命が短いことから、反応物質は吸着した状態になければならないと考えられる。 $^1\text{O}_2$ との反応が知られている、ピロール、メチオニン、葉酸などを微量添加すると、図5に示すように、1 μs より速い反応で、 $^1\text{O}_2$ の約半分が減衰することを見出した⁷⁾。

4. OHラジカルの検出とその発生機構

OHラジカルは光触媒反応で最も重要な反応活性種とされてきたが、多くの場合、反応する有機物は水より酸化されやすく、OHラジカルを経由しないで反応が進む。反応物がない場合にOHラジカルが形成されるかについては議論が分かれる。

溶液系でOHラジカルを検出する方法として、スピントラップESR法が多くの場合用いられるが、光触媒反応系では先に述べた $^1\text{O}_2$ 検出の場合と同様、トラッ

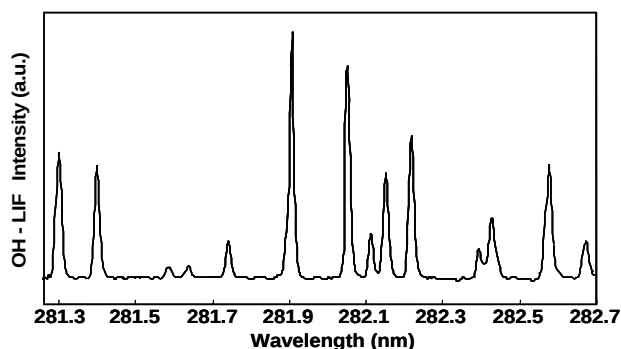


Fig. 6 Laser induced fluorescence excitation spectrum of OH radicals produce by 355-nm laser irradiation of TiO_2 (ST-01) powder.

ブ剤自身の光触媒反応を考慮する必要がある。そこで、テレフタル酸を用い、蛍光検出からOHラジカルの形成を調べる方法を我々は採ってきた²⁾。OHラジカルの量子収率は小さく、その反応は、ルチルとアナターゼの結晶系の差異も影響していると考えられ、ルチルの結晶表面ではOHラジカルが発生しにくいと考えられる⁸⁾。

気相系でOHラジカルを検出する最も信頼される高感度な方法は、波長可変レーザーで蛍光励起スペクトルを観測する、励起レーザー誘起蛍光(LIF)法である。そこで、酸化チタン光触媒系でOHラジカルをLIFで検出することを試みた。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し、その直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とで発せられるOHラジカルの蛍光を310 nmの波

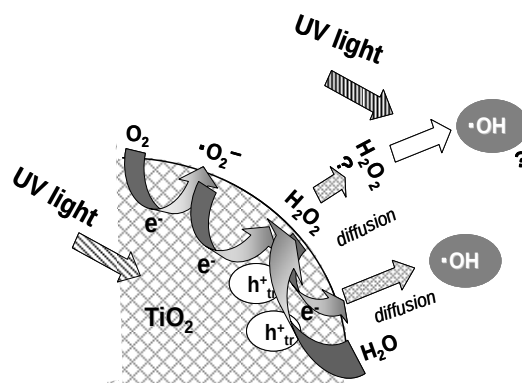


Fig. 7 Plausible reaction scheme for the OH radical formation on the irradiated TiO_2 surface.¹⁰⁾

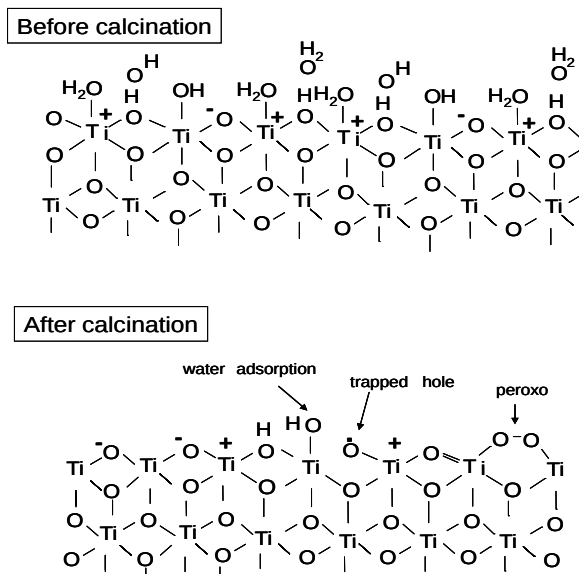


Fig. 8 Plausible surface structure on irradiation for TiO_2 hydrated before calcination and dehydrated after calcination.

長で観測した。その結果、図6のような励起スペクトルが観測されOHラジカルの検出に成功した⁹⁾。OHラジカル発生のためには水蒸気が必要であり、また酸素の存在でOHラジカル量が増加することを見出した。これらのことから、OHラジカル形成の過程は、図7に示すように、 O_2 の還元と H_2O の酸化の2つの過程があることが分かった¹⁰⁾。

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。アナターゼ100%のST-01は熱処理でOHラジカルの発生が増加したのに対し、比較的高温で作成されるルチルを含有するP25では、熱処理によりOH生成量が低下する傾向を示した。我々は、酸化チタンの熱処理による吸着水の状態変化¹¹⁾、および反応への効果¹²⁾をNMR観測で調べた。測定で見られた、表面構造の変化と H_2O_2 からのOHラジカル発生には図8に示すような構造変化で説明できると思われる。このような表面構造の違いは、低温ESR測定で観測される捕捉正孔の構造にも現れることを、我々は以前に報告している²⁾。

熱処理の影響は、吸着水のNMR観測だけでなくアラニン¹³⁾その他のアミノ酸¹⁴⁾あるいはダイペプチド¹⁵⁾の光触媒分解においても現れている。

5. おわりに

酸化チタン光触媒の実用化をさらに拡大するには、高活性で室内でも使用できる可視光応答型光触媒の開発が期待されている。その場合、光誘起正孔と電子のエネルギー準位が、酸化チタン光触媒と同じではないので、本稿で述べた酸化チタン光触媒の反応機構がどのように適用できるかが問題となる。そのような観点から、現在、種々の可視光応答型光触媒について、活性酸素種の挙動を調べている。

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、光化学、**34**, 14 (2003).
- 3) 野坂芳雄、化学工業、539 (2007).
- 4) Y. Nosaka, H. Natsui, M. Sasagawa and A. Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12993 (2006).
- 5) Y. Nosaka, T. Daimon, A.Y. Nosaka and Y. Murakami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2917 (2004).
- 6) T. Daimon and Y. Nosaka; *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4420 (2007).
- 7) T. Daimon, T. Hirakawa and Y. Nosaka, *Electrochemistry*, **76**(2), in press (2008).
- 8) T. Hirakawa, K. Yawata and Y. Nosaka, *Appl. Cat. A, General*, **325**, 105 (2007).
- 9) Y. Murakami, K. Endo, A. Y. Nosaka and Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16808 (2006).
- 10) Y. Murakami, K. Endo, I. Ohta, A.Y. Nosaka and Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11339 (2007).
- 11) A. Y. Nosaka and Y. Nosaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 1595 (2005).
- 12) A. Y. Nosaka, J. Nishino, T. Fujiwara, T. Ikegami, H. Yagi, H. Akutsu and Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8380 (2006).
- 13) M. Matsushita, T. H. Tran, A. Y. Nosaka and Y. Nosaka, *Catal. Today* **120**, 240 (2007).
- 14) T. H. Tran, A. Y. Nosaka and Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. B* **110**, 25525 (2006).
- 15) T. H. Tran, A. Y. Nosaka and Y. Nosaka; *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **192**, 105 (2007).