

可視光応答型光触媒の反応メカニズム ルミノール化学発光による活性種の検出

(長岡技術科学大学) 野坂 芳雄

はじめに

酸化チタン光触媒は多岐にわたって既に実用化されているが、紫外光にのみ効果があり、エネルギー効率のよい青色発光ダイオード(LED)を光源に利用する目的で、あるいは室内光で使用するため、高活性な可視光応答型光触媒が求められている。⁽¹⁾我々は、酸化チタン光触媒の反応機構を調べるために、種々の活性酸素種の検出を行い報告してきた。活性酸素には、酸素や水の酸化や還元で生じるOHラジカル、スーパーオキシドラジカル($\cdot O_2^-$)、過酸化水素(H_2O_2)、一重項酸素があり、これらを、レーザー誘起蛍光法⁽²⁾、スピントラップESR(電子スピン共鳴分光)法⁽³⁾、フタル酸蛍光プローブ法⁽⁴⁾、ルミノール化学発光法⁽⁵⁾、近赤外燐光観測⁽⁶⁾により研究してきた。また、相補的な情報として、光触媒上に生じるラジカルを低温ESRを用いて観測してきた。⁽⁷⁾最近、これらの手法を用いて、可視光応答型光触媒の反応メカニズムを調べているが、本稿では、化学発光プローブ剤を用いた、活性酸素種の定量的方法と反応メカニズムの検証結果について述べる。

可視光応答型光触媒の反応機構の分類

光触媒の反応は、光を吸収してエネルギーが高くなった電子による光触媒固体表面における還元反応と、電子の抜け殻(正孔)による酸化反応が基本である。したがって、光触媒反応では、光エネルギーを吸収するエネルギー準位と、反応分子の酸化還元電位との位置関係で、その反応がエネルギー的に可能かどうか決定される。一般に、反応がエネル

ギー的に可能かどうかは必要条件であり、実際に反応が生じるには別の因子も重要である。すなわち、反応途中のエネルギー障壁を低くし、反応を速くする触媒作用があるかどうか、反応を生じさせる重要な因子である。

図1には、可視光応答型光触媒として考えられる半導体のエネルギー準位と表面での反応の主要なものを示した。また、図2には、酸化チタンなどの実際のエネルギー準位と、水と酸素がかかわる物質、すなわち活性酸素の酸化還元電位（還元反応のエネルギーに相当する）を、pH（水素イオン濃度）依存性として表してある。酸化物のエネルギー準位は表面原子のプロトン化があるので、pHに依存する。また、多くの活性酸素種もその標準電極電位がpHに依存して変化する。

酸化チタンのバンドギャップエネルギーが3.0-3.2 eVで、伝導帯は高い位置にあり、光触媒反応では空気中の酸素を還元して $\cdot O_2^-$ に、さらなる還元あるいは2分子反応で H_2O_2 を生成する。可視光を吸収する半導体は2.8 eV以下のバンドギャップエネルギーを持たなければならないが、酸化物の下のバンドである価電子帯は酸素原子の電子が主であるので、可視光を吸収できる酸化物は図1Aに示すように、上のバンドである伝導帯下端が低いエネルギーに位置する。そのため、酸素の一電子還元による $\cdot O_2^-$ の形成はエネルギー的に難しいことが予想される。しかし、図2に示すように、 $\cdot O_2^-$ は H_2O_2 へ容易に還元されるため、触媒作用があれば O_2 が直接 H_2O_2 に還元できる。一方、酸化反応をつかさどる価電子帯のエネルギーは図に示すように酸化チタンと同じく強い酸化力（物質から電子を奪う力）があると考えられる。汚れなど有機物が酸化される電位は+1 V程度であるので、価電子帯準位はそれより充分下にあり、酸化力は強いとされる。吸着した有機化合物（RH）を表面で酸化させ、ラジカル（R \cdot ）

となり、酸素と結びついて、炭酸ガス (CO₂) を放出することで、分解が進むと考えられる。

酸化チタンを修飾することで可視光応答型光触媒を開発する試みがいくつか報告されている。酸化チタンの酸化力は充分強いため、価電子帯の上にエネルギー準位を作る窒素あるいは硫黄などをドーピングすることが考えられている (図 1 B)。あるいは、可視光の吸収を酸化チタン表面に担持した化合物 (色素、D) に託し、酸化チタンは電子移動媒体として働く色素増感型の機構の可視光応答型光触媒 (図 1 C) も考えられている。この場合は、光を吸収し電子移動により生じた酸化体 D⁺ は安定であり、有機化合物を酸化してそれ自身が元に戻らなければならない。そのような例として、白金錯体担持光触媒⁽⁸⁾ が知られている。

酸素の 2 電子還元を可能にする助触媒を担持することを前提に、伝導帯の下にあるエネルギー位置にドーピング準位あるいはグラフト準位 (図 1 D) を形成することで、可視光を吸収する機構のものも考えられる。この準位に位置する化学種自身に助触媒作用があれば効率的である。そこで、入江、橋本らにより銅イオン担持酸化チタン⁽⁹⁾ あるいは鉄イオン担持酸化チタン⁽¹⁰⁾ が考えられた。

図 2 には、ルチル型 TiO₂ 半導体のエネルギー状態のほかに $\text{Cu(II)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu(I)}$ 、 $\text{Fe(III)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe(II)}$ の電位を書き入れてある。これらは酸性 (pH=0) を基準に表すのが通例であるが、金属イオンも酸化物になれば pH 依存性を示すことから、Cu²⁺ と Fe³⁺ も pH 依存性を予想して書き入れてある。H₂O₂ や OH ラジカルなどの活性酸素は pH によりプロトン解離が生じるのでその酸化還元電位は pH 依存性を示す。光触媒の還元反応の第一段として重要な酸素の還元による・O₂⁻ 生成の電位は中性以上では pH に依存しない。また、O₂ が H₂O₂ に 2 電子還元される電位は、O₂ が・O₂⁻ になる電位と・O₂⁻ が H₂O₂

になる中間であり、 Cu^+ 、 Fe^{2+} とも2電子還元が可能な電位を持っていることが分かる。

これらいずれの可視光化においても高い光触媒能を達成するには、光で励起された電子が元に戻ることなく、速い還元反応を生じさせることが必要と考えられている。したがって、可視光応答型光触媒の反応メカニズムを明確にして効率の良い光触媒を設計するには、酸素の還元で生じる $\cdot\text{O}_2^-$ や H_2O_2 の定量的な解析が重要になる。

化学発光による $\cdot\text{O}_2^-$ と H_2O_2 の定量

ルミノールは H_2O_2 とヘモグロビンがあると強い化学発光を示すことから、血痕試験として知られている。実際の化学発光の機構は図3に示す。ルミノールの1電子酸化体 L^- と $\cdot\text{O}_2^-$ 、あるいはルミノール2電子酸化体(L)と H_2O_2 との反応でアミノフタル酸イオンの励起状態が発生し、それが蛍光を発する。したがって、Lの存在の有無により $\cdot\text{O}_2^-$ と H_2O_2 を区別して検出できる。また、価電子帯正孔による酸化は遅くとも1秒以内に終了し、 $\cdot\text{O}_2^-$ の寿命が数分であることから、 $\cdot\text{O}_2^-$ と H_2O_2 を完全に分離して定量することが可能である。 H_2O_2 溶液は安定であり、電極で2電子酸化体を生成し化学発光計測から H_2O_2 を検出する方法が報告されている。⁽¹¹⁾

光触媒系における $\cdot\text{O}_2^-$ の定量はアルカリ中で空気酸化されたルミノール1電子酸化体との反応を利用する。具体的な手順は、暗箱の中に置いた光学セル(1 cm x 1 cm x 4 cm)に3.5 mLの0.01M NaOH水溶液(pH11.5)をいれ、15mgの光触媒試料粉末を懸濁し、光を照射する。照射光源としHe-Cdレーザー(KIMMON、IK5652R-G, 442 nm, 31 mW)あるいは7個の砲弾型高輝度LED(470nm, 525 nm)の光をレンズで集光して用いた。50 μL の7mMルミノール溶液を光照射直後に、マイクロシリンジで加え、その発光強度の積分値から $\cdot\text{O}_2^-$ 濃度を計算した。光触

媒反応で生じる H_2O_2 の測定は、上記の測定と類似の方法で行った。⁽¹²⁾ 可視光照射のあと、懸濁液を暗所で 30 分放置し、 $\cdot\text{O}_2^-$ が消滅した後にルミノール溶液を添加し、10 分後に、ヘモグロビン水溶液を添加し、ヘモグロビンの添加時に強い化学発光が見られ、化学発光強度を減衰するまで測定する。ヘモグロビン添加を繰り返し、観測された全ての発光強度（光子数）を計測する。

発光強度の検出は冷却型フォトンカウンターヘッド（浜松ホトニクス，H7421）を用い、検出器の前と、照射光に電磁シャッターを設け、そのタイミングは汎用電子カウンターを 3 個連結し、パソコンでコントロールした。化学発光の装置定数（測定される光量と反応物質の関係）を知るために、投入した既知量のルミノールが全て化学発光を起こすように条件を設定して発光強度を測定した。ルミノール濃度と発光強度のプロットを基に、測定された発光強度と反応活性種の反応量を見積もることができる。

種々の可視光応答型光触媒における $\cdot\text{O}_2^-$ と H_2O_2 の検出⁽¹²⁻¹⁴⁾

次に種々の光触媒での可視光照射による $\cdot\text{O}_2^-$ と H_2O_2 発生についての測定結果について示す。用いたサンプルは、昭和タイタニウム株から NEDO プロジェクトの一環として提供された可視光応答型の、 $\text{Cu(II)}/\text{WO}_3$ 、 $\text{Cu(II)}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe(III)}/\text{TiO}_2$ 、石原産業（株）の白金化合物担持 TiO_2 (MPT-623)、積水樹脂化学株の初期の硫黄ドーパ TiO_2 およびテイカ株から提供された MT-150A TiO_2 である。硫黄ドーパ TiO_2 は図 1 B に示すエネルギー準位を持ち、白金錯体担持 TiO_2 では、図 1 C で示す準位を持つ可視光応答型光触媒である。これらは可視光励起で TiO_2 の伝導帯準位に電子が注入され、酸素の一電子還元が可能になる

と考えられるが、実際、図4に示すように、光照射直後に高濃度の $\cdot O_2^-$ が検出されている。一方、図1Cに示すエネルギー準位を持つと考えられる、Cu(II)担持TiO₂やFe(III)担持TiO₂では、図5に示すように $\cdot O_2^-$ 生成量は少ない、しかし、金属イオンを担持しないTiO₂あるいは、Cu(II)を担持したWO₃は極端に $\cdot O_2^-$ の生成が少ない。Cu(II)担持WO₃は図1Aに示すように、伝導帯下端が低いので、酸素の位置電子還元が出来ないことに対応しており、無担持のTiO₂は442 nmの光をほとんど吸収しないため $\cdot O_2^-$ が生成しない。ここでCu(II)担持TiO₂やFe(III)担持TiO₂で $\cdot O_2^-$ の生成が見られたのは、測定をpH11.5のアルカリで行っているためと考えられる。図2に示すように、高いpHでは、Cu(II)やFe(III)の電子準位が高エネルギーになり、可視光でも酸素の一電子還元が可能になると考えられる。実際、ルミノール以外の化学発光試薬を用い、酸性で測定すると $\cdot O_2^-$ （あるいは $\cdot HO_2$ ）はCu(II)/TiO₂系で観測されなかった。WO₃表面にグラフトしたCu(II)のエネルギー準位はTiO₂にグラフトしたものより低くなるため、酸素の1電子還元が起こらないと考えられる。

図6にはH₂O₂の発生量と照射時間の関係を示した。WO₃でもH₂O₂の発生が見られるが、Cu(II)/WO₃では発生が大きくなっており、担持されたCu(II)が触媒的に働き、O₂の2電子還元を促進していることを示している。Cu(II)/TiO₂やFe(III)/TiO₂ではH₂O₂の発生が少ないが、これは、TiO₂がWO₃と異なりH₂O₂を強く吸着することから測定され難いためである。吸着されたH₂O₂はさらに還元されてH₂OになるかあるいはH₂OとO₂に分解すると考えられる。

おわりに

紫外光を利用するため、建物外装などに限られていた光触媒は、可視光応答型光触媒として室内利用などもっと身近なものへの応用が進みつつあり、あ

らたな市場の開拓が期待されている。ここでは、可視光応答型光触媒の反応初期生成物を化学発光により検出し、反応メカニズムを検証する方法について述べた。しかし、光触媒表面で生じている詳細な個々の化学反応についてはまだ不明な点が残っており、研究が進むことで高活性化のポイントが明確になり、更なる高活性化、高機能化が期待できる。

謝辞

本研究は 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) 野坂芳雄, 野坂篤子, “入門光触媒” 東京図書 (2004).
- (2) Y. Nosaka, S. Komori, K. Yawata, T. Hirakawa and A. Y. Nosaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4731-4735(2003).
- (3) Y. Murakami, K. Endo, I. Ohta, A. Nosaka and Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11339-11346 (2007).
- (4) T. Hirakawa and Y. Nosaka, *Langmuir*, **18**,3247-3254 (2002).
- (5) Y. Nosaka, Y. Yamashita and H. Fukuyama, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5822-5827(1997).
- (6) T. Daimon and Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4420-4424 (2007).
- (7) Y. Nakaoka and Y. Nosaka, *J. Photochem. Photobiol.*, **A.110**,299-307(1997).
- (8) Y. Ishibai, J. Sato, S. Akita, T. Nishikawa, S. Miyagishi, *J. Photochem. Photobiol. A*: **188**,106–111 (2007).
- (9) H. Irie, S. Miura, K. Kamiya and K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.* **457**,202–205 (2008).
- (10) H. Yu, H. Irie, Y. Shimodaira, Y. Hosogi, Y. Kuroda, M. Miyauchi, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 16481–16487(2010)

- (11) 金継業, 糸田宏明, 高橋史樹, 鈴木保任, 分析化学, 59 卷, 51-56 (2010)
- (12) T. Hirakawa, Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. C*, 112, 15818—15823 (2008).
- (13) 坂本穂高, 野坂芳雄, 会報光触媒, **30**, 84-85 (2009).
- (14) 三谷泰史, 野坂篤子, 野坂芳雄, 第 17 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」要旨、(2010)

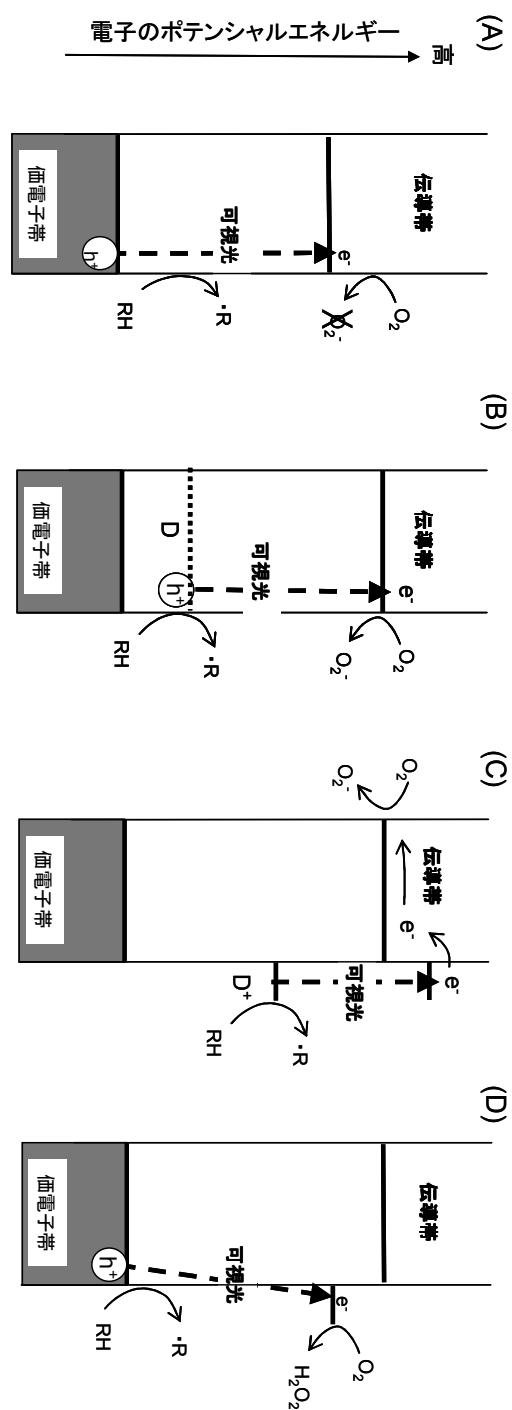


図1 可視光型光触媒のエネルギーの反応機構による分類 (A) WO_3 など可視光を吸収する金属酸化物、(B) 硫黄ドーパ酸チタン (C) 白金化合物担持酸チタンなど色素増感型機構 (D) Cu(II) 担持 TiO_2 など電荷移動吸収型機構

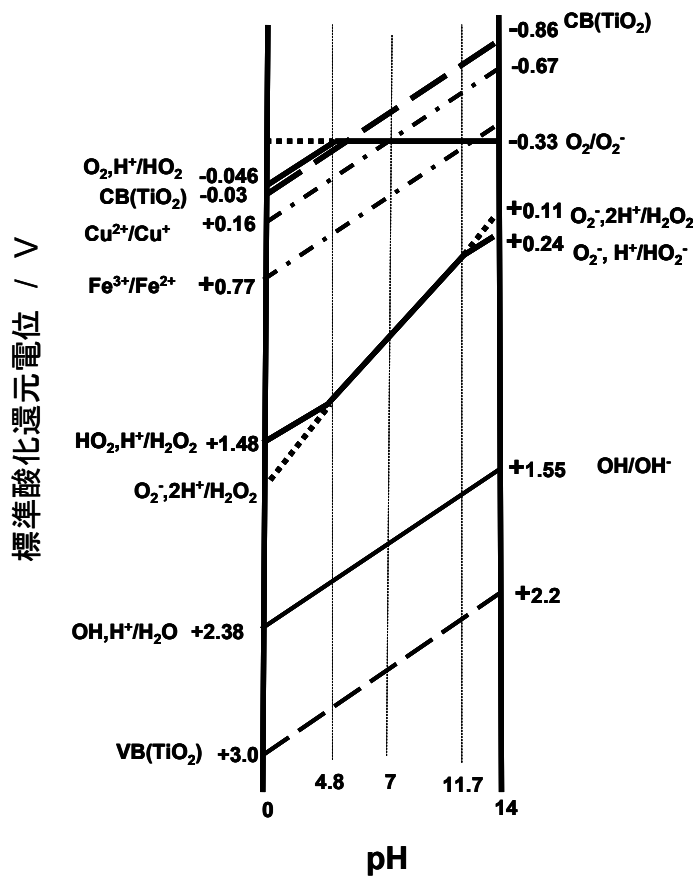


図2 光触媒反応初期過程に関連する反応および担持金属イオンの標準酸化還元電位とそのpH依存性。破線はTiO₂の伝導帯下端 (CB) および価電子帯上端 (VB)。

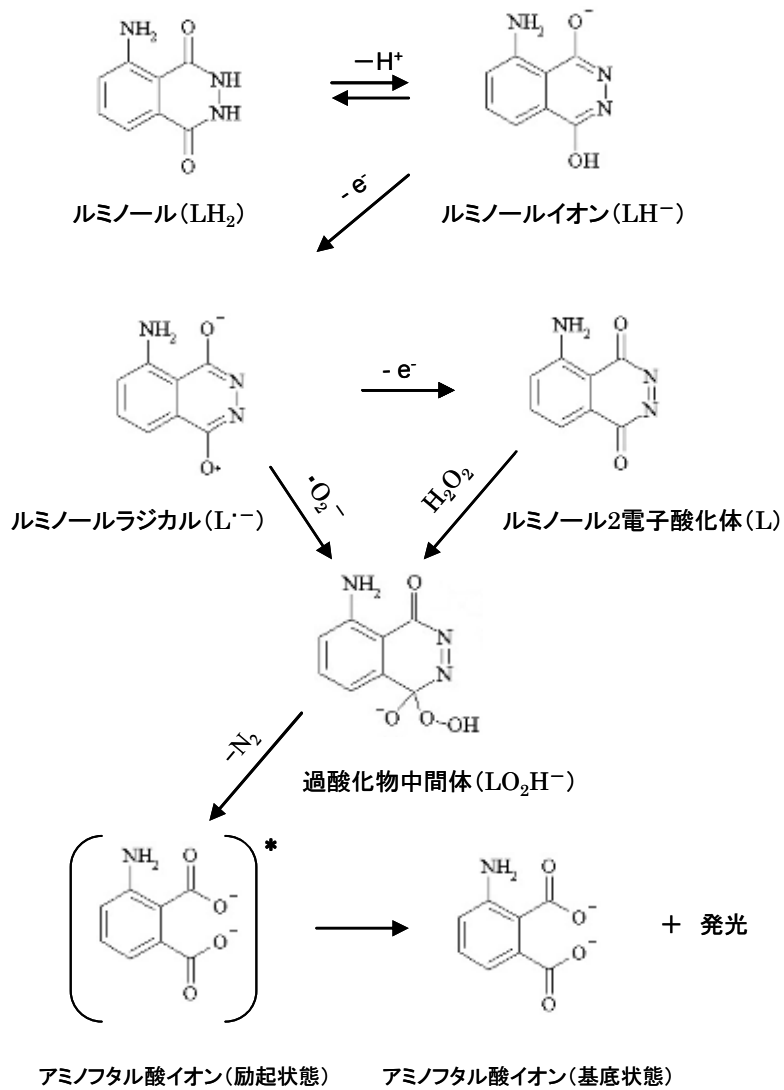


図3. $\cdot O_2^-$ および H_2O_2 によるルミノールの化学発光機構。(複雑になるので H^+ の出入りを一部省略)

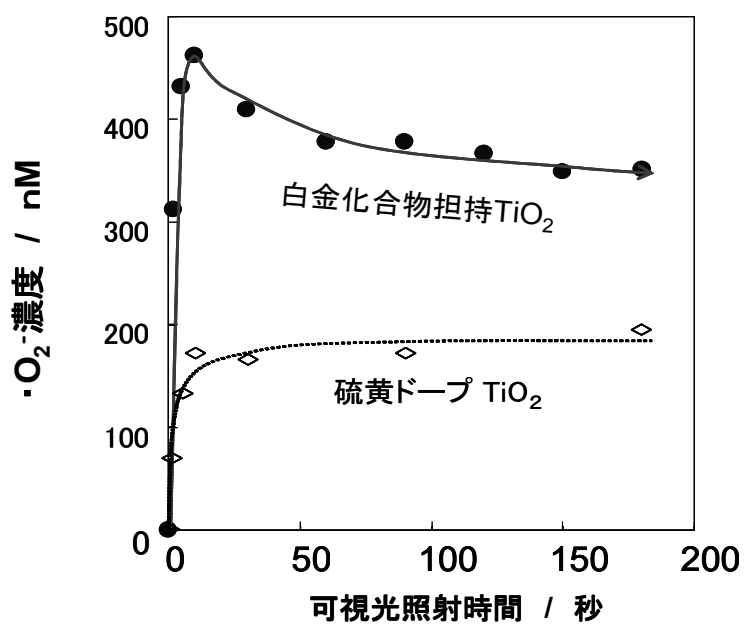


図4 硫黄ドーブ酸化チタン (図1B型) および白金化合物担持酸化チタン (図1C型) における $\cdot\text{O}_2^-$ 発生の可視光照射時間依存性。

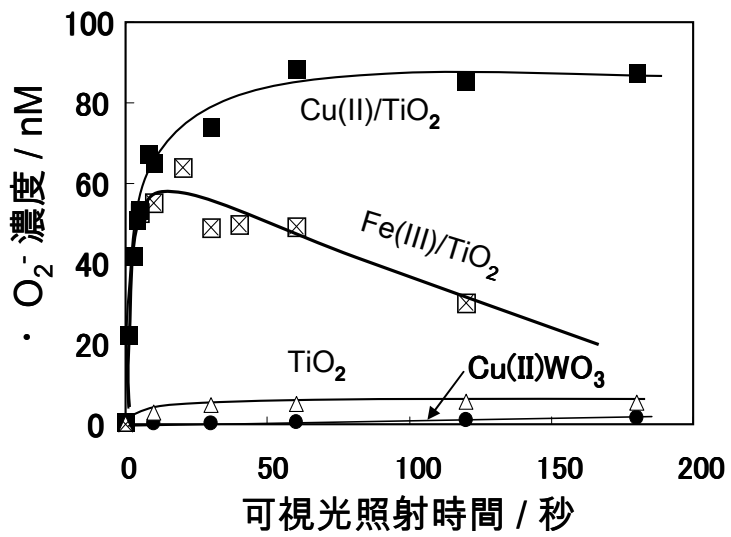


図5 金属イオン担持TiO₂(図1D型)およびCu(II)担持WO₃(図1A型)光触媒による $\cdot\text{O}_2^-$ 発生の可視光照射時間依存性。

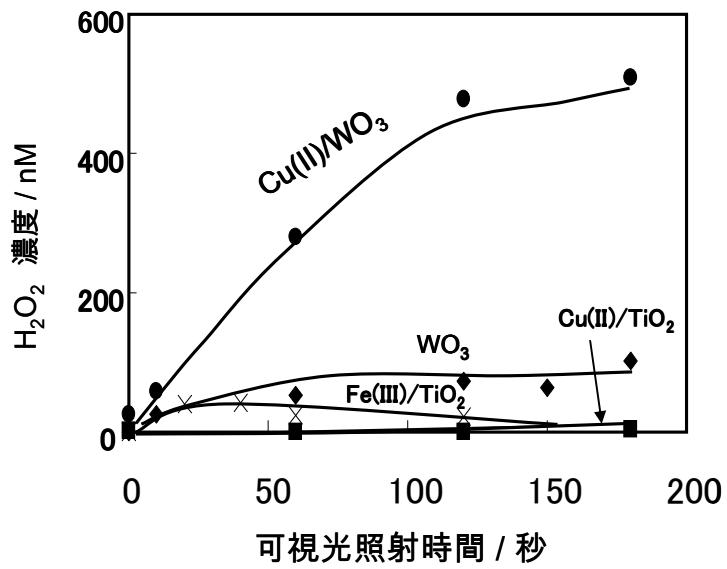


図6 種々の光触媒における H₂O₂ 発生の可視光照射時間依存性