

# 第23回参照触媒討論会資料

— 参照触媒を利用した光触媒反応：

光触媒の調製・反応・評価の標準化を目指して（その1） —

平成14年9月17日

静岡大学浜松キャンパス佐鳴ホール

主催／触媒学会参照触媒委員会

共催／触媒工業協会

協賛／日本化学会

## 第23回参照触媒討論会

### 目 次

— 参照触媒を利用した光触媒反応：

光触媒の調製・反応・評価の標準化を目指して（その1） —

1. 拡散反射紫外可視分光法によるバンドギャップ測定  
(九大院総合理工) 寺岡靖剛
2. 酸化チタン参照触媒による光触媒反応  
(阪府大院工) ○山下弘巳・安保正一
3. 酸化チタン光触媒を用いた水中の有機化合物の吸着・分解  
(名大院工) 吉田寿雄
4. 二酸化チタン光触媒を用いた環境調和型有機合成反応システムの開発  
(阪大太陽エネルギー化学研究センター) 横野照尚
5. 種々の酸化チタン上での光アンモニア脱硝  
(京大院工) ○田中庸裕・寺村謙太郎・船引卓三
6. 酸化チタン光触媒反応における物性—活性相関の解析  
(近大理工) ○古南 博・村上伸也・計良善也  
(北大触媒研究センター) 池田 茂・大谷文章
7. 酸化チタン光触媒の欠陥量測定および活性相の解明  
(北大触媒研究センター) ○池田 茂・鳥本 司・大谷文章
8. 二酸化チタン参照触媒の時間分解赤外分光測定  
(神奈川科学技術アカデミー) ○山方 啓・石橋孝章・大西 洋
9. パネルディスカッション

# 拡散反射紫外可視分光法によるバンドギャップ測定

寺岡靖剛 (九州大学大学院総合理工学研究院物質科学部門)

## 1. Introduction

Photocatalytic events on a semiconductor initiate with the generation of electron-hole pairs by the absorption of light the energy of which is equal to or greater than the band gap ( $E_g$ ) of the semiconductor. Accordingly, the  $E_g$  value is a fundamental property of semiconductor photocatalysts; also important are the band edge positions to determine the charge transfer between the semiconductor and adsorbed reactants. In this paper,  $E_g$  values of powder  $\text{TiO}_2$  samples, supplied from Catalysis Society of Japan as reference catalysts, were determined from optical absorption spectra measured by diffuse reflectance (DR) technique. The DR method was successfully applied to determine  $E_g$  values of various semiconductors in a powder form [1,2].

## 2. Determination of optical band gap

Near the threshold of the absorption spectrum associated with the band-to-band (fundamental) transition, the adsorption coefficient ( $\alpha$ ) increases with increasing photon energy ( $h\nu$ ) and the following expression, which was originally derived by Tauc et al. [3] and Davis and Mott [4], has been frequently used and has satisfactorily described the absorption behavior in the high absorption region:

$$\alpha = B(h\nu - E_{opt})^m/h\nu, \quad (1)$$

where  $B$  is a constant and  $E_{opt}$  the optical band gap. Exponent  $m$  is a number characteristic to the optical absorption mechanism;  $m=1/2$  for a direct-allowed transition,  $m=3/2$  for a direct-forbidden transition,  $m=2$  for an indirect-allowed transition and  $m=3$  for an indirect-forbidden transition.

In the diffuse reflectance spectroscopy, the Kubelka-Munk function,  $F(R_\infty)$ , is proportional to the adsorption coefficient if the scattering coefficient  $s$  is considered to be constant within the photon energy range discussed:

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty^2)/2R_\infty \propto \alpha/s \propto \alpha, \quad (2)$$

where  $R_\infty$  is the relative diffuse reflectance. Combining equations (1) and (2) gives

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/m} \propto h\nu - E_{opt}. \quad (3)$$

According to this relation, the value of  $E_{opt}$  can be obtained by extrapolating the linear portion of the  $[F(R_\infty)h\nu]^{1/m}$  vs.  $h\nu$  plot to the  $h\nu$  axis.

## 3. Experimental

DR spectra were recorded at room temperature on a Shimadzu UV-190 spectrometer equipped with an integrating sphere attachment. Powder samples were sieved to 42-60 mesh, and pretreated usually by the following manner; evacuation at 500 °C for 30 min, exposure to  $\text{O}_2$  (100 torr) for 30 min at 500 °C, and then cooling down to room temperature in an  $\text{O}_2$  atmosphere. The pretreated samples were transferred into a 4-mm thick quartz cell without the contact with an ambient air, and the relative diffuse reflectance,  $R_\infty$ , of samples were measured by using  $\text{BaSO}_4$  as a reference.

The 4-mm thick powder layer is considered to be sufficient for the infinite thickness criterion required for the DR measurement [2].

## 4. Results and Discussion

### 4.1 Optical absorption spectra

The  $E_g$  value of  $\text{TiO}_2$  most frequently used is 3.0 eV ( $\sim 413$  nm) for rutile or 3.2-3.3 eV ( $\sim 380$  nm) for anatase [5]. As can be seen from Fig. 1, the adsorption edge of the pure rutile sample (TIO-3) was red-shifted from those of pure anatase samples (TIO-1 and 2), being qualitatively consistent with the  $E_g$  values mentioned above. Both the mixture samples (TIO-4 and 5) had adsorption edges close to that of rutile. This shows that even for the anatase-rich TIO-4 the optical absorption at longer wavelength (lower energy) side is dominated by the minor rutile phase.

### 4.2 Optical band gap

Due to the anisotropic crystal structure of  $\text{TiO}_2$ , the electron transition process depends on the polarization of incident light relative to the crystal  $c$  axis [6-9]. For polycrystalline powder samples, however, the anisotropic effect can be ignored.

The knowledge of the type of the excitation process is indispensable to determine the  $E_{opt}$  value from equation (3). It was reported for rutile  $\text{TiO}_2$  that both the direct-forbidden and indirect-allowed transition processes participated in the fundamental adsorption mechanism [6-9] and that the first direct-allowed transition fell around 3.5 eV [8]. Thus, in this study, the optical spectra of powder  $\text{TiO}_2$  samples were attempted to analyze on the basis of the direct-allowed ( $m=1/2$ ), direct-forbidden ( $m=3/2$ ) and indirect-allowed ( $m=2$ ) transitions.

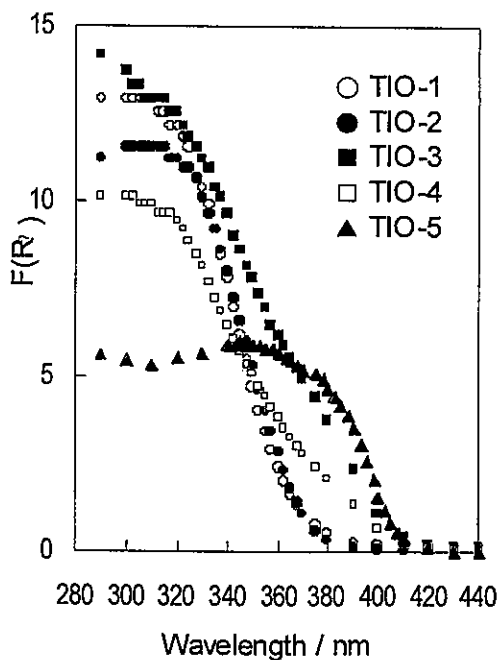


Fig. 1 Diffuse reflectance optical absorption spectra of TIO-n samples.

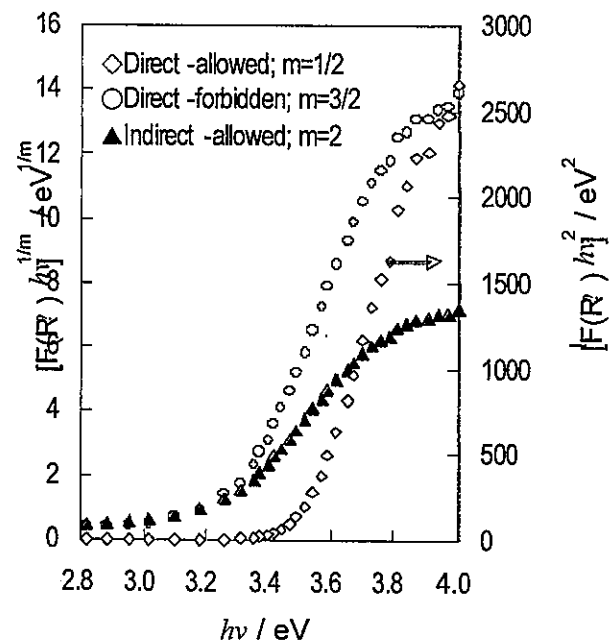


Fig. 2  $[F(R_\infty)hv]^{1/m}$  vs.  $hv$  plots for TIO-1 to estimate the optical band gap.

Figure 2 shows the  $[F(R_\infty)h\nu]^{1/m}$  vs.  $h\nu$  plots of TIO-1 as examples. The linear portion was observed in each  $[F(R_\infty)h\nu]^{1/m}$  vs.  $h\nu$  plot, and the each extrapolating line gave a different intercept on the  $h\nu$  axis, indicating that the evaluation of the  $E_{opt}$  value for each transition mechanism is possible. It should be noted that this does not necessarily guarantee all the transition mechanisms discussed to be really involved in the fundamental absorption.

Table 1 Evaluation of optical band gap of TIO-n samples

Sample	Optical band gap / eV		
	direct-allowed	direct-forbidden	indirect-allowed
TIO-1	3.54	3.27	3.20
TIO-2	3.48	3.25	3.19
TIO-3	3.40	2.96	2.70
TIO-4	3.48	3.02	2.84
TIO-5	3.10	2.98	2.95

Table 1 lists  $E_{opt}$  values of five  $TiO_2$  samples thus evaluated. The  $E_{opt}$  values of pure anatase samples (TIO-1 and -2) estimated on the basis of the direct-forbidden and indirect-allowed transitions agree quite well with the  $E_g$  value usually used for anatase  $TiO_2$  (3.2-3.3 eV). For other three samples (TIO-3, -4 and -5) of which the optical absorption near the edge is dominated by the rutile phase (*cf.* Fig. 1), the direct-forbidden gaps are consistent with and the indirect-allowed gaps are smaller than the common value of the rutile (3.0 eV). It can thus be said that the analysis by the direct-forbidden transition mechanism is the most favorable to evaluate the  $E_{opt}$  value from DR spectra of powder samples. Excepting the TIO-5 sample, the direct-allowed gaps are between 3.40 and 3.54 eV. These values are reasonably close to the first direct-allowed gap evaluated from the band structure calculation, 3.45 eV ( $\perp c$ ) and 3.59 eV ( $\parallel c$ ) [8].

The influence of the pretreatment condition on the  $E_{opt}$  value was studied on TIO-1 sample. The direct-forbidden gap was 3.26 eV after evacuation for 30 min between 100 and 500 °C and 3.27 eV after the evacuation at 500 °C and the subsequent oxidation from 500 °C to RT in  $O_2$  atmosphere (100 torr). Accordingly, the estimated  $E_{opt}$  value is regarded to be constant after the evacuation and the subsequent oxidation at least below 500 °C.

## References

- [1] S.P. Tandon and J.P. Gupta, *Phys. Status Solidi*, **38**, 363 (1970).
- [2] B. Karvaly and I. Hevesi, *Z. Naturforsch.*, **26A**, 245 (1971).
- [3] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Phys. Status Solidi*, **15**, 627 (1996).
- [4] E.A. Davis and N.F. Mott, *Phil. Mag.*, **22**, 903 (1970).
- [5] W.H. Strehlow and E.L. Cook, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 163 (1973).
- [6] F. Arntz and Y. Yacoby, *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 867 (1966).
- [7] K. Vos and H.J. Krusemeyer, *Solid State Commun.*, **15**, 949 (1974).
- [8] N. Daude, C. Gout and G. Jouanin, *Phys. Rev. B*, **15**, 3229 (1977).
- [9] J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu, *Phys. Rev. B*, **18**, 5606 (1978).

# 酸化チタン参照触媒による光触媒反応

(阪府大院工) ○山下弘巳・安保重一

酸化チタン光触媒が発揮する高い酸化力と還元力を積極的に利用して、汚染大気・汚染水の清浄化などのグローバルな環境浄化から消臭・防汚・抗菌などの生活環境浄化に至るまで、様々な分野で実用化に向けての研究開発が盛んである。新しい光触媒や新しい光触媒反応を開発する手がかりの一つとして、構造や表面特性が多くの研究者により評価され既知である酸化チタン参照触媒 (Table 1) を基準として利用し、新しい光触媒反応系を評価することは、簡便でありながら信頼性の高い評価を可能にする。ここでは様々な光触媒反応において、酸化チタン参照触媒を利用した例を紹介する。

## 1) エチレンの分解除去

酸化チタン光触媒による農産物保存庫からのエチレンガスの除去による生鮮農産物の長期保存の実現などが検討され、その有用性が見出されている。Fig. 1 には、各種酸化チタン参照触媒などの微粒子酸化チタン上でのエチレンの酸化分解反応活性を示す。表面水酸基の多い JCR-TIO-4、JRC-TIO-5 が高い反応活性を示している。反応系への適当量の水の添加により完全酸化分解が進行しやすくなることから、本反応において表面水酸基の存在が重要であることがわかる。

TABLE 1  
Physical Properties of TiO<sub>2</sub> Powdered Photocatalysts

Catalysts (JRC-TIO-)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Relative OH conc.	Band gap (eV)
1. Anatase	73	1.3	3.54
2. Anatase	16	1.0	3.47
3. Rutile	51	1.6	3.32
4. Anatase	49	3.0	3.50
5. Rutile	3	3.1	3.09

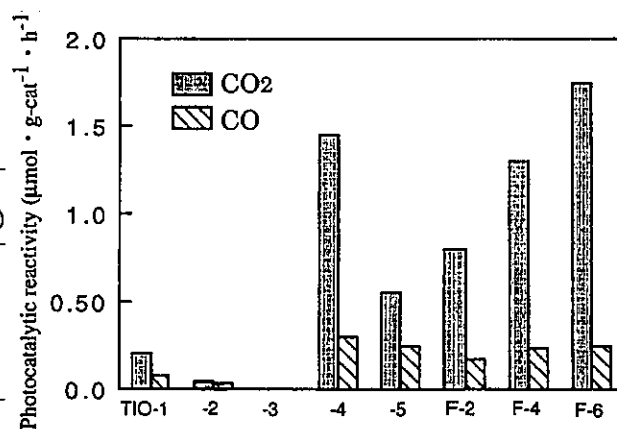


Fig. 1 product distribution of the photocatalytic oxidation of ethylene.

## 2) 二酸化炭素の水による還元固定化

光触媒による二酸化炭素と水からのメタンやメタノール合成は人工光合成型の固定化反応と見なせるもので、有限の炭素資源の確保という意味からも、また地球温暖化の低減化を目指す意味でも興味深い光触媒反応である。二酸化炭素の水による還元固定化はエネルギー貯蓄型の up hill 反応であり、他の光触媒反応にくらべ反応進行が困難である。二酸化炭素と水の存在下で粉末酸化チタン触媒を光照射すると主生成物としてメタンが生成す

る。メタン生成収率は（水／二酸化炭素）比に大きく依存し、この比が大きくなるとメタン収率が増加する。Table 2 には、触媒学会参照酸化チタン、JRC-TiO-2~5 を光触媒として進行する二酸化炭素と水の反応結果とともにシ

TABLE 2

Photocatalytic Reactivities of the Standard Reference TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Different Types of Reactions

Catalyst (JRC-TiO-)	Reduction of CO <sub>2</sub> (μmol/h·g)	Hydrogenation of methyl acetylene (μmol/h·g)	Isomerization of cis-2-butene (μmol/h·g)
2 (anatase)	0.03	0.20	2.5
3 (rutile)	0.02	0.12	1.0
4 (anatase)	0.17	8.33	9.4
5 (rutile)	0.04	0.45	3.8

ス-2-ブテンの異性化反応および水によるメチルアセチレンの水素化分解反応の収率も同時に示してある。二酸化炭素と水からのメタン生成の収率は他の光触媒反応の収率に比較して著しく低い。注目したい点は、光触媒活性は触媒の種類により著しく異なるが、異なる3種の光触媒反応における4種の酸化チタンの光触媒活性の序列が常に同じで、JRC-TiO-4>5>2>3の順である点である。この結果は、二酸化炭素と水からのメタン生成も他の光触媒反応と同様に酸化チタンを光触媒とする反応であることを裏付けるとともに、この反応に酸化チタンのバンドギャップの大きさと表面OH基の濃度が重要であることを示唆する。

### 3) 窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の分解除去

酸化チタン光触媒によるNO分解除去は、NO<sub>x</sub>濃度の高いトンネル排気口や高速道路のガード壁などに利用し大気中のNO<sub>x</sub>を除去できるシステムの1つとして、大規模な応用が始まっている。ここでは、参照酸化チタンを利用してNOの光触媒分解反応を流通式反応装置を用いて行った結果を示す。最も高活性を示したのはJRC-TiO-4であった。Fig.3に示すように、この酸化チタンを光触媒とするNO分解反応は、初期に高い活性を示すが、

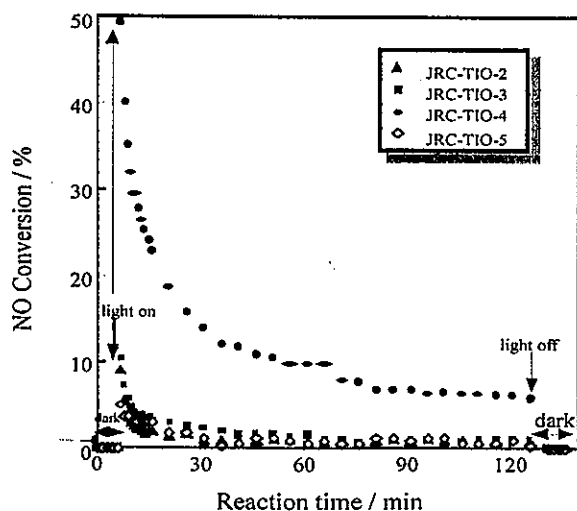


Fig.2 The reaction time profiles of the photocatalytic decomposition of NO on the standard TiO<sub>2</sub> reference photocatalysts at room temperature.

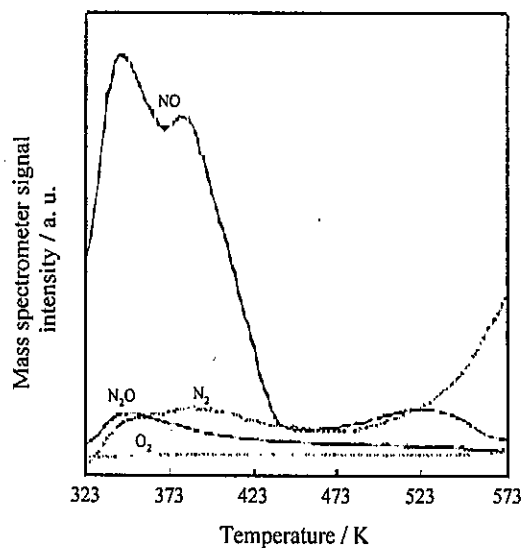


Fig.3 TPD profiles of the adsorbed NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> recorded after the photocatalytic decomposition of NO on JRC-TiO-4 at room temperature. Catalyst: 10 mg, Vacuum pressure: 10<sup>-5</sup>-10<sup>-6</sup> Pa (8×10<sup>-8</sup>-8×10<sup>-9</sup> Torr).

反応の進行と共に徐々に活性が低下し、最終的には一定の活性を示すようになる。この反応後の触媒を 373K、473K、573K の各温度で Ar 流通下で熱処理を行ったところ、573K で熱処理を行った時にのみ、初期の反応活性が回復した。活性低下の原因と考えられる吸着種は 573K までに脱離すると考えられる。この現象に関連して、反応後の TPD 測定を行った。Fig.3 に見られるように、脱離ガスとして NO、N<sub>2</sub>O は見られるが、

O<sub>2</sub> は観測されない。N<sub>2</sub>O 種は 348K にピークを示し、NO 種は 343K と 381K のピークに加え 524K にブロードな脱離ピークを示す。NO 光触媒分解反応において、573K の熱処理により触媒活性が回復することから、この 524K の脱離ピークをもたらす NO 吸着種の生成が光触媒反応活性の低下に大きく関与すると考えられる。Fig.4 には各種参照酸化チタン触媒での吸着 NO の TPD パターンを示す。この NO 吸着後の TPD パターンは CO<sub>2</sub> 吸着後の TPD パターンと吸着物質が異なっているにもかかわらず、非常に類似したパターンを示すことから、NO 吸着は CO<sub>2</sub> 吸着が起こるような酸化チタン上の塩基点と何らかの関係があると思われる。

#### 4) 汚染水の清浄化

酸化チタン光触媒のもつ高い酸化力を利用すれば、水中に微量溶解している有害な有機化合物や汚染物質の分解除去が可能である。ここでは、水中に希薄に存在するアルコールの分解に対する各種参照酸化チタンの光触媒活性を検討した。特に JRC-TIO-4 の高活性と JRC-TIO-3 の低活性が顕著であり、酸化チタンのバンドギャップの大きさがこの反応活性を左右する重要な要素であることがわかった。

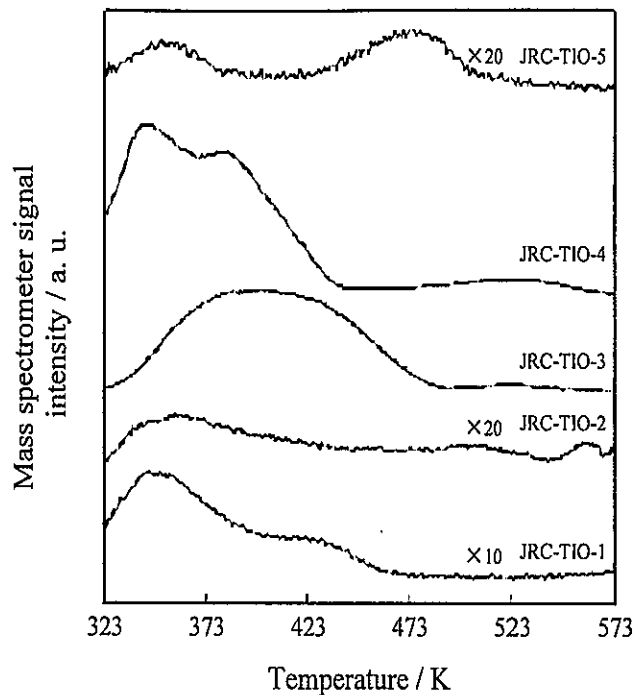


Fig.4 TPD profiles of the adsorbed NO species recorded after the photocatalytic decomposition of NO at room temperature for different TiO<sub>2</sub> photocatalysts.

- [1] H. Yamashita, L. Palmisano, M. A. Fox M. Anpo, Res. Chem. Intermed., **20**, 815 (1994).
- [2] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Harada, M.A. Fox, and M.Anpo, J. Catal., **158**, 97 (1996).
- [3] D. R. Park, J. Zhang, K. Ikeue, H. Yamashita, M. Anpo, J. Catal., **185**, 114 (1999).
- [4] A. Furube, H. Masuhara, H. Yamashita, M. Anpo, J. Phys. Chem. B, **103**, 3120 (1999).
- [5] J. L. Zhang, T. Ayusawa, K. Kinugawa, H. Yamashita, M. Anpo, J. Catal., **198**, 1 (2001).



# 酸化チタン光触媒を用いた水中の有機化合物の吸着・分解

(名大院工) 吉田寿雄

## 1. はじめに

近年、内分泌攪乱物質が、広く環境中に存在することが判明し、生態系のみならず、人類の将来をも脅かす物として認識され始め、その対策が急がれている。水中に存在する内分泌攪乱物質への対策として、光触媒を用いた分解が挙げられ、酸化チタン触媒が最も活性が高い。触媒の反応速度は濃度が低くなると低下するが、環境水中に存在する内分泌攪乱物質は極低濃度であるので、効率的な除去には、触媒表面付近に濃縮しながら分解することが有効である。そこで我々は、吸着・光触媒分解の双方を考慮に入れながら、いくつかの系で研究を行ってきた。

## 2. 実験

チタニア架橋粘土 [1,2] は、 $Ti(i\text{-PrO})_4$  に塩酸を加え透明なチタニアゾルとし、モンモリロナイトにインターカレートさせた。水熱処理を加える場合はここで処理を行い、最終的には空气中  $500^\circ\text{C}$  で焼成した。シリカ担持チタニア触媒 [3] は、シュウ酸チタンアンモニウムを用いた含浸蒸発乾固法で調製した。FSM-16 を担体とする場合にはテンプレートを含んだ前駆体に含浸蒸発乾固を行った [4]。

BAT [5] からチタニア表面積、 $N_2$  吸着から触媒全表面積、XRD, TEM からチタニア粒子径を測定した。架橋粘土の場合の層間距離は XRD,  $N_2$  吸着等温線より求めた。

反応実験は以下の手順で行った。DBP 水溶液 (17 ppm) 30 ml と触媒 15 mg を三角フラスコに入れ、暗室中で攪拌し吸着量を測定した。吸着平衡に達した後、キセノンランプで光照射し DBP の光触媒分解を行った。DBP 濃度の分析は GC-FID で行った。塩素の影響は NaCl (70 ppm) を加えて同様の手順で検討した。また、触媒の等電点測定は酸塩基滴定 [6]、塩素吸着量は銀滴定によってそれぞれ測定した。

## 3. チタニア架橋粘土光触媒 [1,2]

層状化合物である粘土モンモリロナイトの層間に酸化チタンをピラー(支柱)を導入した。内分泌攪乱物質の一種であるフタル酸ジブチル(DBP)の水中での吸着・光触媒分解の様子を図1に示した [1]。架橋粘土は暗下で 17 ppm の DBP のおよそ半分を吸着した。通常の方法でピラー化した架橋粘土もある程度の光触媒活性を示したが、水熱処理を施してチタニアピラーを結晶化させたものは、より高い光触媒活性を示した。

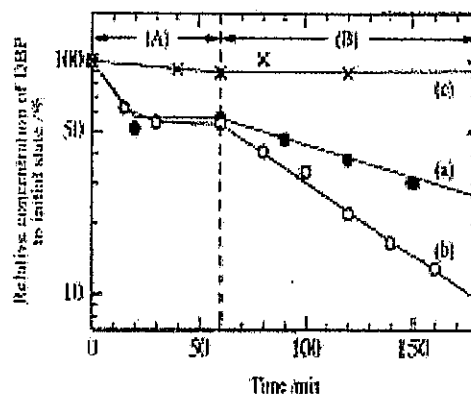


図1 水中の DBP の暗下での吸着(A)と光触媒分解(B). (a) チタニア架橋粘土, (b) 水熱処理によりピラーが結晶化されたチタニア架橋粘土, (c) 架橋していない粘土. 縦軸は DBP の濃度で、初濃度は 17 ppm, 溶液量は 30 ml, 触媒量は  $TiO_2$  で 15 mg. (c) は粘土として 15 mg. [1]

図2 (反応条件は文献参照 [2]) はチタニア架橋粘土の光触媒反応に対するチタニアピラーの粒子径の影響を示したもので、この範囲内では粒子径が小さな方がチタニア表面積あたりの光触媒活性が高いことを示している。通常のチタニアピラーに比べ、水熱合成を施したチタニアピラーの方が同じ粒子径で比べると活性が高いが、後者でも粒子径の大きなものは前者の粒子径の小さなものと比べると同等かそれ以下の活性になってしまうことがわかる。ちなみにこのグラフをチタニア重量あたりの速度でプロットしてもこの関係は同じであった。

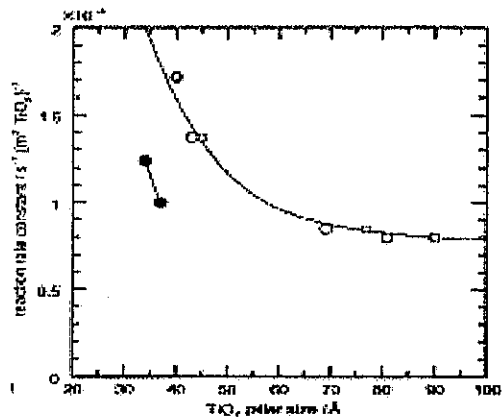


図2 トリクロロエチレンの光触媒分解速度(チタニア表面積当たり)に対するチタニア粒子径の影響。□は水熱処理したチタニア架橋粘土, ●は処理をしていないチタニア架橋粘土。[2]

#### 4. シリカ担持チタニア光触媒 [3]

チタニア光触媒は水中の有機物の分解に有効ではあるが、塩素アニオンが共存すると基質と競争的に吸着するため、チタニア光触媒の活性は低下する。ところが我々のこれまでの研究で、シリカ担体により塩素の影響を軽減できることが示唆された。

そこで、様々なシリカ担体 (Cab-o-sil, ゴルゲル法で調製したシリカ, メソポーラスシリカ FSM-16) にさまざまな量で担持した触媒を調製し、水中のDBPの光触媒分解反応において、塩素による触媒活性の阻害率 [7] を検討した。図3に示したように、各触媒で塩素による反応阻害率が異なることがわかった。FSM-16 を担体に用いると塩素共存下では最も吸着量が多く光触媒活性が高い光触媒を得ることができた。

それぞれの担体でみると、チタニアの粒子径が小さくなるにつれて塩素の影響を受けにくくなる傾向が見られたが、全体の活性の差を説明できるものではなかった。そこで、触媒全体の性質を考えるために、触媒表面のチタニア表面が占める割合をパラメータとしてプロットすると図4に示したように全ての担体を通して一つの曲線で表されることがわかった。

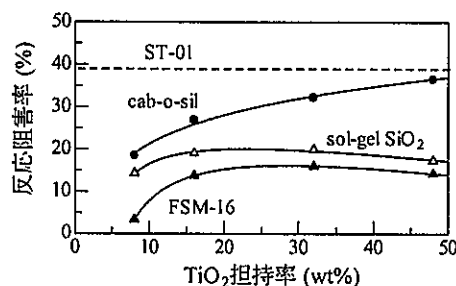


図3 各担体におけるチタニア担持率と反応阻害率の関係

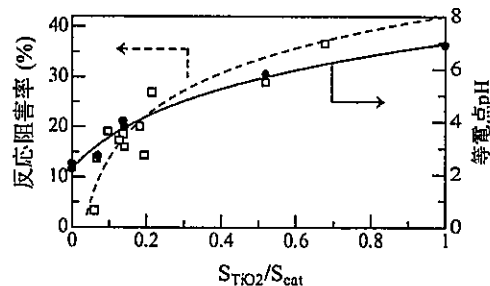


図4 触媒に占めるチタニア表面積比( $S_{TiO_2}/S_{cat}$ )と反応阻害率(左軸)と等電点(右軸)の関係

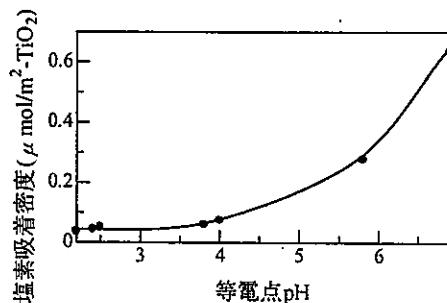


図5 等電点 pH と塩素吸着密度の関係

中性水溶液中ではシリカの表面電荷は負でありチタニアはほぼ中性である。それぞれの担持触媒のうち 8 wt%, 32 wt% のものについて等電点 pH を測定したところ (図 2 (●))、チタニア表面積比が減少すると、等電点 pH が小さくなり、触媒表面全体としての表面電荷はより負に帯電していることが示唆された。このとき塩素による阻害も小さい。各触媒のチタニア上への塩素吸着密度を求めた結果、触媒の等電点が下がるほど、塩素吸着密度は小さくなることが分かった(図 5)。つまりシリカを効率的に露出させることで触媒表面全体としての表面電荷が負となって塩素が吸着しにくくなり、DBP 光触媒分解反応における塩素アニオンの影響を軽減できると考えられた。

[1] H. Yoshida, et al., *Chem. Lett.*, 715 (1999).

[2] C. Ooka, et al., *J. Mater. Chem.*, 9, 2943 (1999).

[3] 西本純一, 吉田寿雄, 服部 忠, 第 90 回触媒討論会, 4C06, 2002.

[4] B. J. Aronson et al., *Chem. Mater.*, 9 2842 (1997).

[5] M. Niwa et al., *J. Phys. Chem.*, 91, 4591 (1987).

[6] H. Tada, et al., *Langmuir*, 14, 2936 (1998).

[7] 反応阻害率(%) =  $(k_{\text{NaCl なし}} - k_{70\text{ppm NaCl}}) / k_{\text{NaCl なし}} \times 100$

## 二酸化チタン光触媒を用いた環境調和型有機合成反応システムの開発

大阪大学太陽エネルギー化学研究センター 横野照尚

電子メール ; tohno@chem. es. osaka-u. ac. jp

### 1. 緒言

二酸化チタン光触媒は紫外光を利用することにより水の分解などの吸熱変化を伴う反応過程を進行させることが可能である。従って、このような特性を利用すれば、新規な有機合成系の開発が可能と考えられる。さらに、可視光の波長領域で触媒活性を発現する安定な光触媒が調製できれば太陽光を利用した有機合成反応システムの構築が可能となる。以上のような観点から、可視光応答型の二酸化チタンを調製し、工業的に有用な合成中間体であるエポキシド、ベンゼンのアルデヒド誘導体、アダマンタンの水酸化物の光触媒的合成反応についての検討を行った。

### 2. 二酸化チタンを用いた有機化合物の部分酸化反応

#### 2-1. 分子状酸素によるオレフィン類のエポキシ化反応

##### 2-1-1. 実験

種々の長さの直鎖状末端オレフィン液体に二酸化チタン粉末を懸濁させ、酸素を一定流量で流しながら (2 ml/min) 500W超高压水銀ランプにより光照射を行った。

##### 2-1-2. 結果と考察

オレフィンのエポキシ化反応では、アルデヒドや、カルボニル化合物の副生成物として得られるものの、主鎖の長さによらず全ての場合でエポキシドが主生成物として得られることがわかった。反応速度は用いる二酸化チタン粉末の性質に依存し、表面積の大

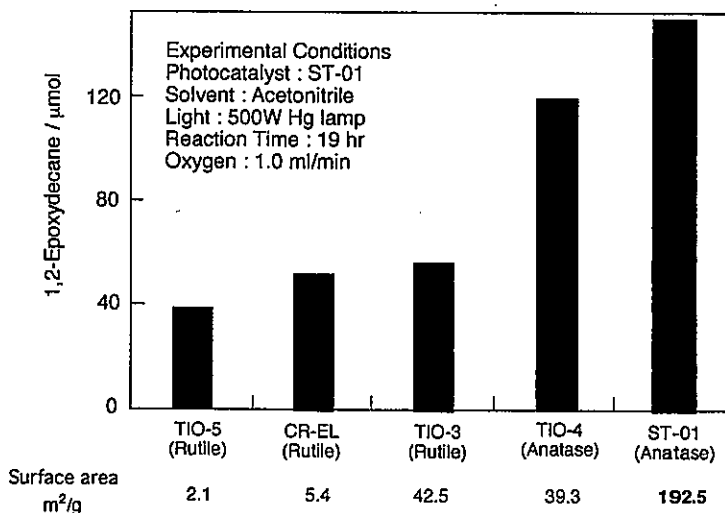


図1. 二酸化チタンによるオレフィンのエポキシ化反応

きなものが高活性を示す傾向が見られた。このような条件下での1-ヘキセンからのエポキシドの生成収率は79%に達し、反応の量子収率は2.2%であった(図1)。

## 2-2. 二酸化チタン光触媒を用いた過酸化水素添加によるオレフィンのエポキシ化

### 2-2-1. 実験

1-Decene (0.5g) を Acetonitrile と Butyronitrile (6:5) の溶液 (3.3g) に溶解し、30%過酸化水素水溶液 (0.2g) と TiO<sub>2</sub> 粉末 (0.2g) を加えて、酸素をバブリングしながら 500W キセノンランプで光を 4 時間照射した。シャープカットフィルターを用いて照射光の波長を調整した。また、生成物の同定、定量はガスクロマトグラフィーを用いて行った。さらに、ATR-FTIR、XPS を用いて二酸化チタン表面上にできる触媒活性種の同定を行った。

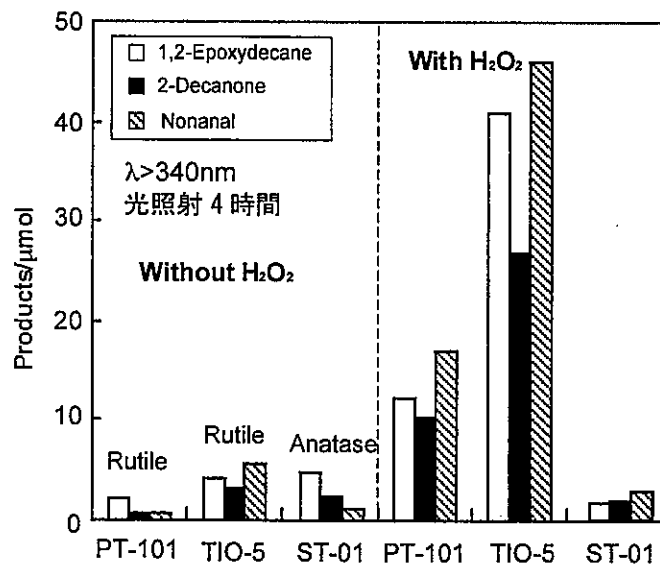
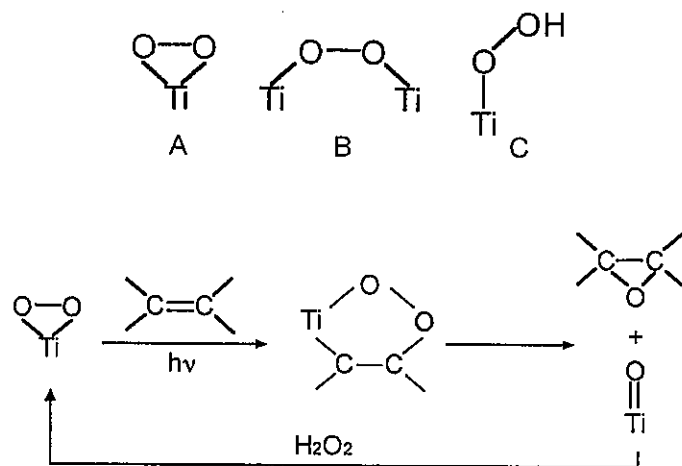


図2. 1-デセンのエポキシ化反応における過酸化水素添加効果

### 2-2-2. 結果および考察

結晶系の違う二酸化チタン粉末を用いた 1-Decene のエポキシ化反応において反応系に過酸化水素を添加すると、ルチル型の結晶構造をもつ二酸化チタン粉末のみに触媒活性の向上が見られた(図3)。逆に、アナターゼ型の粉末では触媒活性の向上は見られなかった。

また、過酸化水素によって二酸化チタン表面上にできる過酸化物種がルチルとアナターゼでは違い、ルチル粉末の表面上に多く存在するチタンの過酸化物は A であり、アナターゼ型二酸化チタン上には B あるいは C が多く存在することがわかった。従って、二酸化チタン光触媒を用いた可視光照射下でのエポキシ化反応では、以下のようなスキームで反応が進行していることが示唆される。



### 2-3. 二酸化チタン光触媒を用いたナフタレンの部分酸化反応

#### 2-3-1. 実験

用いた二酸化チタン粉末は市販のもの及び触媒学会から提供された二酸化チタン参照触媒を用いた。

光照射は 500W 水銀ランプを用いて行った。

**A) ナフタレンの部分酸化反応** ナフタレンのアセトニトリル溶液（適当量の水を添加）に種々の二酸化チタン粉末を添加した。結晶構造の異なる種々の二酸化チタン粉末、あるいは ST-01 と NS-51 を種々の割合で混合した後、溶液中で超音波処理を 30 分行った粉末。この溶液に酸素を一定の流量 (2.0 ml/min) で流しながら、500 W の超高圧水銀ランプを用いて光照射を行った。ナフタレンを直接励起することによる光化学反応を防ぐために、340nm 以下の光をカットするフィルターを光源と反応器との間に設置した。光強度は必要に応じて金属メッシュを用いて調整した。生成物の分析および同定は、高速液体クロマトグラフによる標準物質との保持時間の比較、および単離した生成物の核磁気共鳴スペクトルを用いて行った。また、反応の条件としてアセトニトリルに種々の容量の水を添加して主生成物であるジヒドロキシナフタレン類の生成速度の変化を調べた。

#### **B) アナタース型粉末とルチル型粉末を混合した場合の微細構造の解析**

アナタース型粉末とルチル型粉末を混合あるいは熱処理触媒を調製し、その粉末を用いてナフタレンの水酸化反応の触媒活性を調べた。この粉末の結晶構造や混合状態の粒子像及び粒度分布をフィリップス X'Pert-MRD 粉末 X 線回折計、

日立 S-5000H 走査電子顕微鏡を用いて調べた。

C) 二酸化チタン焼結体電極を用いた電気化学測定

触媒学会の参照触媒の TiO-5 を直径 1cm のペレットにした。このペレットを 1100° C で焼成し、冷却後 550° C で水素還元を行った。このペレットを用いて電極を作製し、0.1M 硫酸溶液中で、1 時間光エッチングを行って活性化した。この電極を用いて、0.1M 硫酸溶液中で酸素の還元電流を測定した。さらに、電極上にアナターゼ微粒子を担持した後、同様の測定を行った。

2-3-2. 結果と考察

A) ナフタレン

の部分酸化反応

光触媒反応の生成物としては、2-ホルミルシナムアルデヒドが主生成物として得られた。

種々の二酸化チタン光触媒のうちアナターゼ型とルチル型(7:3の割合で混合)が混合した結晶構造を持つ P-25 が最も

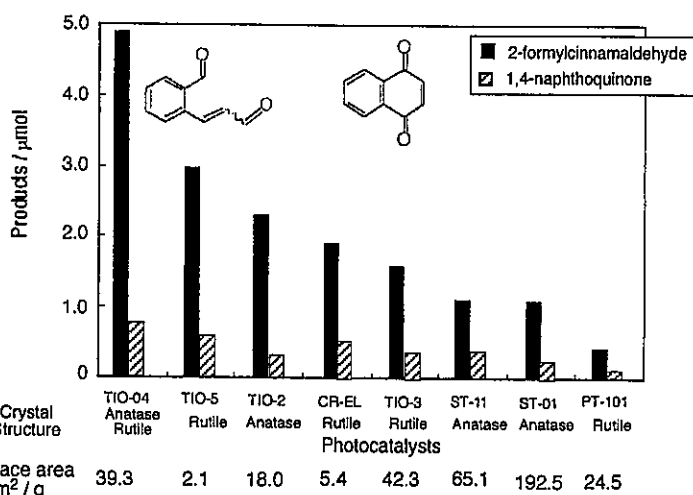


図3. 種々の二酸化チタン粉末を用いたナフタレンの部分酸化反応

高い反応活性を示した(図3)。そこで、粒子径の異なる純粋なアナターゼとルチル型

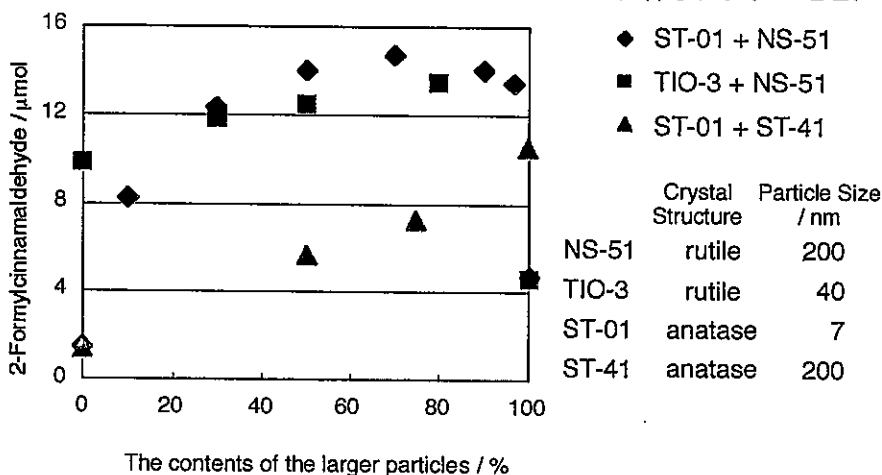


図4. 種々の二酸化チタン粉末の混合効果

の粉末を種々の組み合わせと割合で混合した粉末を用いて触媒活性を調べた(図4)。その結果、アナターゼとルチル型あるいはルチル型とルチル型粉末を混合すると、元の粉末と比較して触媒活性が大きく向上した。これは、酸化力が高いルチル型粉末にアナターゼあるいはルチルの微粒子を担持することによって、酸素への電子移動が効率良く行われるようになるために触媒活性が向上したと考えられる。

#### B) 二酸化チタン電極による酸素の還元電流の観測

上述の反応活性の向上の原因を明らかにするために、二酸化チタン焼結電極を用いて二酸化チタン微粒子を担持した場合の酸素の還元電流の変化を調べた。その結果を図5に示す。ルチル粒子(TiO-3、表面積  $48.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )を電極上に担持することによって電流値が大きく増大した。また、ルチル粒子と同程度の表面積を有するアナターゼ粒子(ST-21、表面積  $56.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )を担持した場合も同程度の電流値の増大が観測された。これは、二酸化チタン微粒子を電極表面に担持したことにより、電極の表面積が増大し、酸素の吸着面積が増えたために酸素の還元電流が増加したためと考

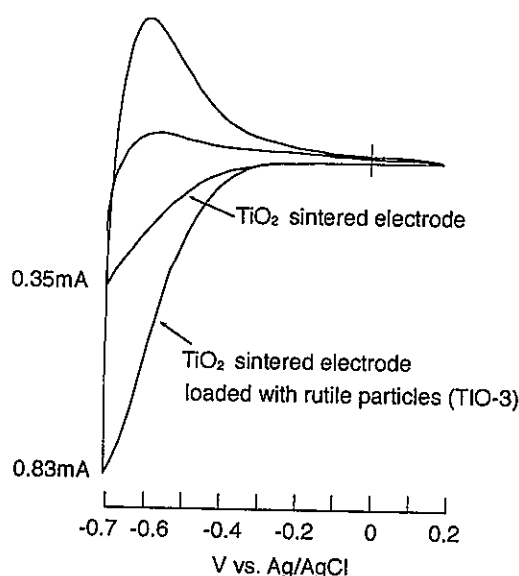


図5. 種々の酸化チタン焼結体電極のI-V特性

えている。ルチル型二酸化チタンはアナターゼ粉末とは異なり水を酸化するだけの高い酸化力を示すため、ナフタレンの酸化等の酸化反応には高い活性を示すと考えられる。しかし、一般に粒子の表面積が小さいために触媒表面への吸着酸素量が少なく、還元側の反応である酸素への電子移動が極端に進行しにくく、結果的に活性が低下している。従って、アナターゼやルチル型の微粒子をより大きな粒径のルチル粒子上に担持することにより、触媒の表面積が見かけ上増大し、酸素の吸着量が増加したために、酸素の還元反応が促進されると考えられる。これにより、反応効率が飛躍的に増大したと考えられる。

#### 2-4. 二酸化チタン光触媒を用いたアダマンタンの酸化反応

本反応系を、他の有機合成反応に拡張するために、工業的に一般の化学酸化剤では合成が困難なアダマンタンジオールの二酸化チタン光触媒を用いた合成を検討した。アダマンタンの水酸化物はフォトレジスト素材として付加価値が高いが、原料であるアダマンタンは極めて酸化されにくい化合物であり、通常の化学酸化剤では極めて厳しい条件



下でしか水酸化物が得られず、多くの副生成物が生成する。そこで、光触媒反応によって生成物の選択性および収率向上を目指した。これらの反応も、ナフタレンの酸化の場合と同様に、高選択的に反応生成物が得られることがわかった。しかも、種々の二酸化チタン光触媒のうち表面積が小さく、粒子径が大きなアナターゼ型二酸化チタン (ST-41) が最も高い反応活性を示した。反応系の最適化を行って、更に活性の高い条件について探索した。

#### 2-4-1. 実験

アダマンタン 40mg をアセトニトリルに溶解させ、必要な場合には適量の水あるいは過酸化水素水 (30~35%) を加えた。この溶液に二酸化チタン粉末を懸濁させ、シリコン栓で密閉した。反応前に酸素ガスを 2ml/min の速度で 15 分間流して反応系内を酸素で飽和させた。また、反応系から酸素を除去する場合は反応器の真空脱気を繰り返した後、反応器を融封して完全に系を密閉した。照射は 500W 超高圧水銀ランプを用い、反応物質の直接励起を防ぐために UV カットフィルターで 340nm 以下の短波長の光を除去した。生成物の同定はキャピラリーガスクロマトグラフ及び GCMS を用いて行った。

#### 2-4-2. 結果と考察

A) 反応生成物 主生成物として 1-アダマンタノールが得られ、他に 2-アダマンタノール、2-アダマンタノンが得られた。さらに過酸化水素添加などの反応条件の最適化により少量の 1, 3-アダマンタンジオール等の生成が確認できた。また、2-アダマンタノールを出発物質として反応させると、2-アダマンタノンを生成することが分かった。2-アダマンタノンは 2-アダマンタノール経由で生成していることが考えられる。

B) 二酸化チタンの結晶構造による触媒活性の比較 表面積、結晶構造の異なる二酸化チタン粉末を用いてアダマンタンの酸化反応を行った。アナターゼ結晶構造を有する二酸化チタン粉末が最も活性が高く、アナターゼとルチルの混合粉末、ルチル粉末の順に低下した。ここで注目すべきことは、アナターゼ型の粉末場合に最

も活性型が高かった粉末が、表面積の小さな ST-41 ということである (図 6)。こ

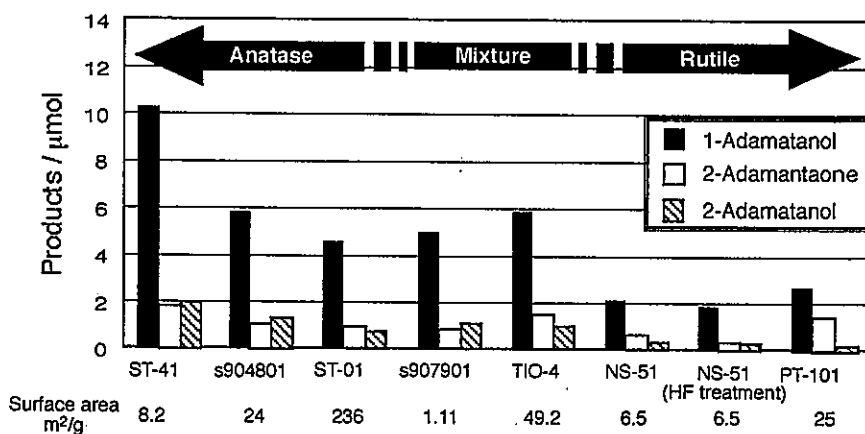


図 6. 種々の二酸化チタン光触媒によるアダマンタンの酸化反応

の結果は、有害物質の分解の場合に表面積の大きな粉末が高い活性を示すのは全く逆の傾向である。このことから、アダマンタンの酸化反応にはバンドの曲がり的重要性であることがわかった。

**C) 過酸化水素の添加 (反応系の最適化)** 触媒活性の向上を目的として、反応系に過酸化水素水を添加した。添加物の効果だけを見るために、真空脱気処理を行った。一般に過酸化水素は電子アクセプターとして酸素分子よりも優れており、さらに反応活性種を生成すると言われている。

反応の結果を図7に示す。ルチル相を含む粉末のみ活性の向上が見られた。

酸素及び過酸化水素の酸化還元電位と二酸化チタンのコンダクションバンドのエネルギーの関係から、アナターゼ粉末では分子状酸素への電子の移動が効率よく進行すると考えられる。一方、ルチル粉末では、電子移動が律速段階となる。そこで、過酸化水素を酸素の代わりに加えることで電子移動が高効率で進行し、ルチル粉末の本来の酸化力が発現したと考えている。

これらの結果から、二酸化チタンを用いた酸化反応は、反応条件を最適化することにより、化学酸化剤では困難な酸化反応を常温常圧で進行させることが可能となるが期待される。

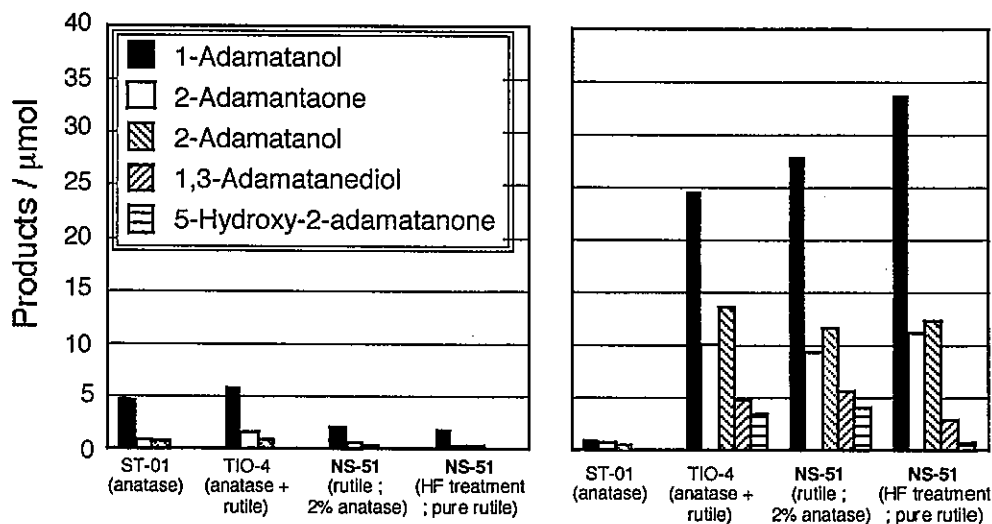


図7. アダマンタンの酸化反応における過酸化水素添加効果

### 3. 参考文献

1. T. Ohno, K. Nakabeya, and M. Matsumura, J. Catalysis, 176, 76-81 (1998)
2. T. Ohno, K. Nakabeya, K. Fujihara, and M. Matsumura, J. Photochem. Photobiol. A, Chem., 117, 143-147 (1998)
3. T. Ohno, T. Kigoshi, K. Nakabeya, and M. Matsumura, Chem. Lett., (9), 877-878

- (1998)
4. T. Ohno, F. Tanigawa, K. Fujihara, S. Izumi, and M. Matsumura, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* 118, 41-44 (1998).
  5. K. Fujihara, T. Ohno, and M. Matsumura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 3705-3709 (1998)
  6. T. Ohno, K. Fujihara, K. Sarukawa, F. Tanigawa, and M. Matsumura, *Z. Phys. Chem.*, 213, 165-174 (1999).
  7. T. Ohno, F. Tanigawa, K. Fujihara, S. Izumi, and M. Matsumura, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 127, 107-110 (1999).
  8. T. Ohno, S. Izumi, K. Fujihara, and M. Matsumura, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 129, 143-146 (1999).
  9. T. Ohno, S. Izumi, K. Fujihara, and M. Matsumura, *J. Phys. Chem., B*, 104, 6801-6803 (2000).
  10. K. Fujihara, S. Izumi, T. Ohno, and M. Matsumura, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 132, 99-104 (2000).
  11. J. Jia, T. Ohno and M. Matsumura, *Chem. Lett.*, 2000, 908-909.
  12. Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, and Michio Matsumura, *J. Phys. Chem., B*, **105**, 2417-2420 (2001).
  13. Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, Koujiro Tokieda, and Michio Matsumura, *J. Catalysis*, 203, 82-86 (2001).
  14. Teruhisa Ohno, Yuji Masaki, Seiko Hirayama and Michio Matsumura, *J. Catalysis*, 204, 163-168 (2001).
  15. Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, and Michio Matsumura, *New J. Chem.*, in press
  16. Yoji Yamada, Koujiro Tokieda, Chunhe Yang, Teruhisa Ohno, and Michio Matsumura, *J. Phys. Chem. B*, Submitted for publication

# 種々の酸化チタン上での光アンモニア脱硝

(京大院工) ○田中庸裕・寺村謙太郎・船引卓三

## <緒言>

光触媒を用いた NO の還元あるいは分解反応について多くの研究が行われているが、いずれも酸素共存下においては反応活性が非常に低く、いまだテスト反応の領域を出ていない。一方、我々は、光照射下酸化チタン上でのアンモニア脱硝を閉鎖循環系で行い、酸素非存在下と酸素共存下では異なった機構で反応が進むこと、また、酸素共存下では窒素生成初速度が非常に大きくなることを見出した ( $12 \mu\text{mol min}^{-1} \text{g-cat}^{-1}$ )。この反応速度が達成されれば流通系反応装置においても十分な活性を示すことになる。現在駆動しているアンモニア脱硝のプラントにおいては主に  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  に少量の  $\text{WO}_3$  もしくは  $\text{MoO}_3$  を添加した触媒が用いられている<sup>1,2</sup>。この触媒は多量の硫化物やハロゲン化物の存在下では失活を引き起こす。そのため、ダーティーな燃料を用いる工業用ボイラーや船舶のエンジン、さらに多量のハロゲン化物及び硫酸化物を燃焼させるゴミ焼却炉においては、脱硝装置が脱ハロゲン装置や脱硫装置の後方に設置される場合が多い。汚染ガスからの脱ハロゲン及び脱硫は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及び  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  水溶液の拭き付けによる湿式法で行うためにガスの温度が著しく低下する。その結果として、一度下がったガスの温度を  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  系触媒の駆動温度 (553-673 K) まで上昇させる必要がある。このため、低温でも駆動する触媒開発の研究が多く行われている<sup>3-5</sup>。光触媒がこの反応に適応できれば常温常圧の条件下で反応を進行させることが可能であり、プラント設置場所の条件は限りなく軽減されることは明らかである。本研究においては酸化チタン上での酸素存在下におけるアンモニアを還元剤として用いた  $\text{NO}_x$  選択接触還元反応 (アンモニア光 SCR) について検討を行った。

## <実験>

反応は常圧固定床流通装置を用いて行った。酸化チタン触媒には参照触媒 JRC-TIO-1 から 5 を用いた。光路長 1mm の板状石英性 UV セル 2 本を触媒床に用いた。酸化チタン触媒を 26-50 mesh に整粒し、触媒床 (容積 1.5 ml) に詰め、10% の Ar 希釈の  $\text{O}_2$  ガスを  $50 \text{ ml min}^{-1}$  で流通させ、673 K にて 1 h の前処理を行った。反応ガス流量は  $100 \text{ ml min}^{-1}$  (GHSV =  $4,000 \text{ h}^{-1}$ ) であり、標準的なガス組成は NO 1000 ppm,  $\text{NH}_3$  1000 ppm,  $\text{O}_2$  2-5%, Ar バランスとした。

光源には 300W Xe ランプを用いた。生成物である  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  はオンラインガスクロマトグラフにより分析を行った。 $\text{NO}_2$  の生成の有無は  $\text{NO}_x$  メータにより調べたが、本反応系においては生成が確認されなかった。触媒床温度は 323 K であった。

## <結果と考察>

Figure 1 は各参照触媒 JRC-TIO-1 から 5 を用いたときの NO の選択接触還元反応を行った時の活性比較である。JRC-TIO-2 以外は活性に大きな変化はなく、転化率 75% 以上、選択率 95% 以上を達成した。GHSV を  $16000 \text{ h}^{-1}$  で実験を行った結果を Figure 2 に示す。JRC-TIO-1 及び JRC-TIO-3 は  $\text{GHSV} = 4000 \text{ h}^{-1}$  の

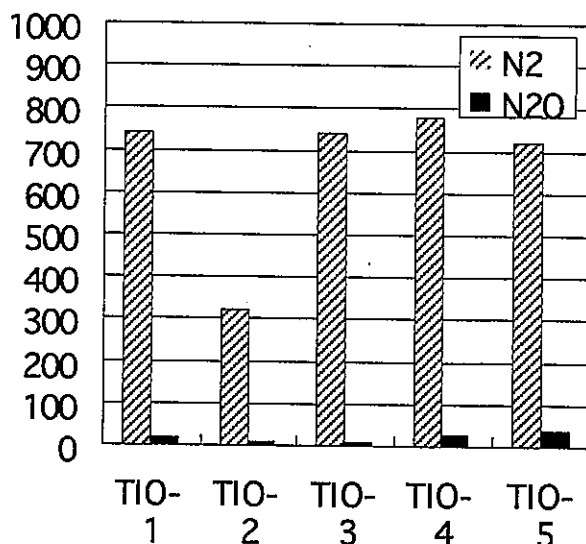


Figure 1 各参照触媒上でのアンモニアを還元剤として用いた NO の光選択接触還元反応の結果:  $\text{GHSV} = 4000 \text{ h}^{-1}$

活性を維持した。一方、他の触媒は活性を下げた。この活性順位は酸化チタンの結晶相や比表面積に依存しないことから、アンモニアを還元剤とした NO の光選択接触還元反応においては、結晶相及び比表面積は活性に対して無関係であることが明らかとなった。Figure 3 に反応の経時変化を示す。触媒としてよく使用される JRC-TiO-4 を用いた。光照射下ガス流通すると、窒素生成量が徐々に増大し 120 分後に恒量（転化率 80 %）に達する。このように、本反応には誘導期が存在する。反応分子の濃度が低いため触媒への吸着量が平衡量に達するまで時間がかかるものと予想した。

そこで、まず、暗かにて反応ガスを流通し、90

分後に光照射を開始する実験を行った。光照射を行うと同時に窒素の生成量は増大しすぐに恒量に達した。つまり、吸着平衡に達した分子が光反応に関与しているものと考えられる。次に、どの分子の吸着が重要であるかを調べるため、予め、NO あるいは NH<sub>3</sub> のどちらか一方を流通させておき、その後、他方と酸素を流通させ窒素生成について調べた。まず、NO あるいは NO と O<sub>2</sub> の混合ガスを暗かならびに光照射下で流通させておき、NH<sub>3</sub> を導入し光照射を行った。この時、出口には NH<sub>3</sub> 以外の窒素化合物は現われなかった。今度は逆に暗かにて NH<sub>3</sub> を流通させ、その後、光照射とともに NO と O<sub>2</sub> の混合ガスを流通させる実験を行った。流通ガスを変え、光照射を行った途端約 800ppm の窒素の生成が見

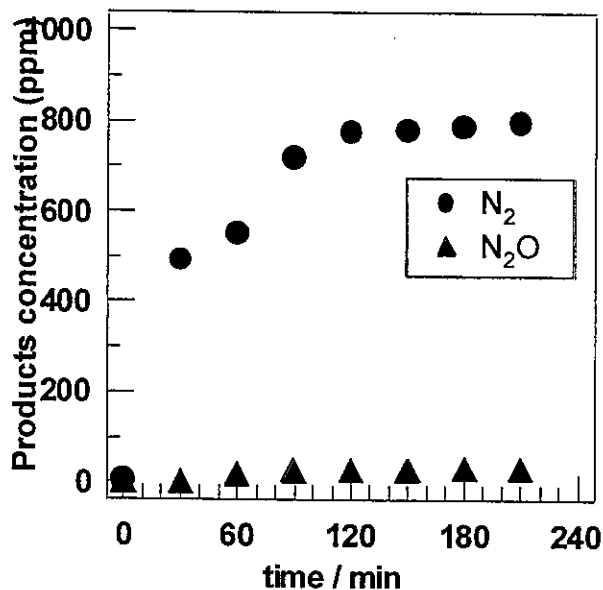


Figure 3 JRC-TiO-4 上での光アンモニア脱硝反応の経時変化

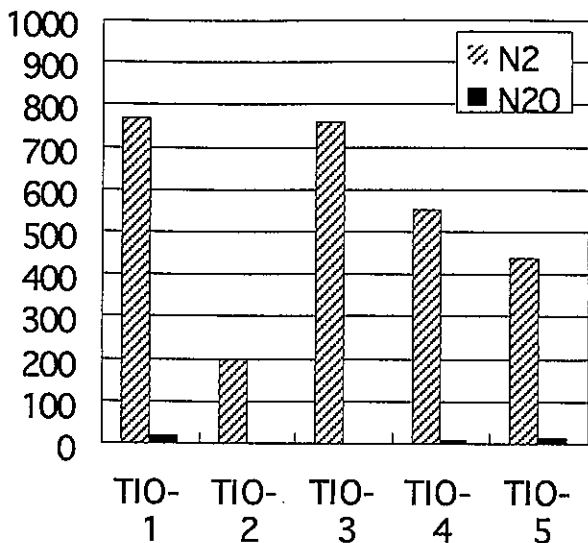


Figure 2 各参照触媒上でのアンモニアを還元剤として用いた NO の光選択接触還元反応の結果：GHSV = 16000 h<sup>-1</sup>

られた。窒素生成量はその後減少してゆき、3 時間程で生成が見られなくなった。生成した窒素量の積分値は、323 K におけるアンモニアの飽和吸着量に一致していた。これは、光照射下吸着アンモニアと NO が反応を起こし、全ての吸着アンモニアが反応に関わることを示している。以上から、本反応は、酸化チタンの酸点に吸着したアンモニアが光照射により励起され NO 分子と 1 : 1 で反応し窒素を生成するものであると考えられる。実際、閉鎖循環系において生成した窒素分子の窒素原子は各々アンモニアおよび NO に由来することが確認されている。また、この反応は本実験条件下では高効率で進むことが確認された。

- (1) Bosch, H.; Janssen, F. *Catal. Today* 1988, 2, 369.
- (2) Busca, G.; Lietti, L.; Ramis, G.; Berti, F. *Appl. Catal. B: Environ.* 1998, 18, 1.
- (3) Zhu, Z. P.; Liu, Z. Y.; Liu, S. J.; Niu, H. X. *Appl. Catal. B-Environ.* 2001, 30, 267.
- (4) Smirniotis, P. G.; Pena, D. A.; Uphade, B. S. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2001, 40, 2479.
- (5) Long, R. Q.; Yang, R. T.; Chang, R. *Chem. Commun.* 2002, 452.

# 酸化チタン光触媒反応における物性—活性相関の解析

古南 博\*・村上伸也\*・計良善也\*・池田 茂\*\*・大谷文章\*\*

\*近畿大学理工学部、\*\*北海道大学触媒化学研究センター

## 1. 緒言

酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) に光触媒作用を利用したプロセスのなかすでに実用段階に入っているものもあるが、光触媒として求められる高活性な  $\text{TiO}_2$  の探索については経験にたよる面が多い。今後、 $\text{TiO}_2$  光触媒が多様な反応系に対して応用されることを考慮すると、その光触媒活性を決める本質的な要素を解明することが重要である。我々は、これまでに  $\text{TiO}_2$  光触媒の高活性化の最低の条件が、大表面積・高結晶化度の両立であることを提案してきた<sup>1,2)</sup>。表面積は基質の吸着量を、結晶化度は電子—正孔 ( $e^-h^+$ ) の再結合速度 (確率) をそれぞれ決めると考えられるからである。常法では上記の物性を満足させることは困難であるが、有機溶媒を用いる新規な水熱結晶化法 (HyCOM 法) により上記の両物性をもつアナターズ型  $\text{TiO}_2$  の微結晶を合成することができた<sup>3,4)</sup>。HyCOM  $\text{TiO}_2$  は期待通り、種々の光触媒反応系において市販高活性  $\text{TiO}_2$  (P-25) に比べて 2~3 倍の高い活性を示した<sup>5,6)</sup>。しかし、上記物性を定量的に評価するには至っていない。とくに、 $e^-h^+$ 再結合速度の評価や定量は困難である。これまでに、我々はフェムト秒レーザーを用いるポンププローブ法過渡吸収測定 (PP-DRS 法) により再結合速度定数 ( $k_r$ ) を直接評価できることを報告しているが<sup>7)</sup>、より簡便な評価法の開発が望まれている。

ここでは、熱安定性に優れた HyCOM  $\text{TiO}_2$  の特徴を利用し、後焼成により物性を連続的に変化させた  $\text{TiO}_2$  試料を調製した。これら  $\text{TiO}_2$  試料を様々な光触媒反応に用いた。また、PP-DRS 法に比べ、簡便でかつ迅速に再結合特性を評価できる 2 種類の方法を検討した。最後に、これら物性と光触媒活性の相関を解析することで、光触媒の活性支配因子を定量的に評価することを試みた。

## 2. 実験

### 2.1 HyCOM $\text{TiO}_2$ の調製

HyCOM  $\text{TiO}_2$  を既報<sup>4)</sup>により合成し、空气中、所定の温度 (<1273 K) で 1 時間焼成した。たとえば、973 K で焼成した HyCOM  $\text{TiO}_2$  試料を、以下、HyCOM(973) と表記する。白金を担持させる場合には、光析出法を用いた。

### 2.2 HyCOM $\text{TiO}_2$ の物性評価

結晶構造および結晶子径は粉末 X 線回折 (XRD) により、表面積は BET 法による窒素吸着測定により求めた。また、10% トリエタノールアミン水溶液に懸濁された  $\text{TiO}_2$  (白金なし、無酸素下) に照射した後、メチルピオロゲン ( $\text{MV}^{2+}$ ) を添加して生じたカチオンラジカル ( $\text{MV}^{+}$ ) 量を吸光光度 (600 nm) 法により求め、表面に蓄積した還元種 ( $\text{Tl}^{3+}$ ) 量を見積もった。

### 2.3 光触媒活性の評価

反応基質を含む水溶液に  $\text{TiO}_2$  粉末を懸濁させ、試験管中、磁気攪拌しながらアルゴンあるいは空気雰囲気下、室温で高圧水銀灯の紫外光 (>300 nm) を照射した。生成物は GC および ICP で定量した。

### 2.4 吸着量測定

光触媒反応の 20 倍のスケールで、暗反応下で行い、基質 (酢酸あるいは銀イオン) 濃度の減少量から  $\text{TiO}_2$  上への吸着量を求めた。

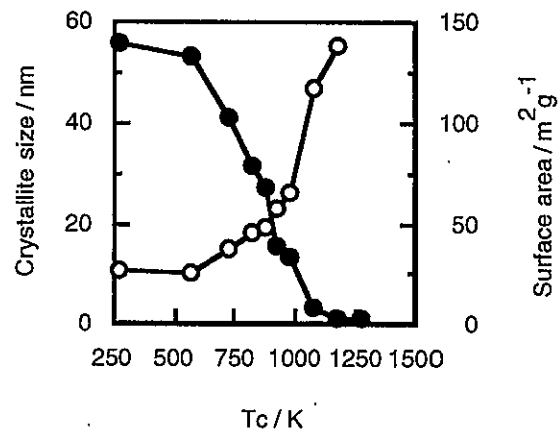


Fig. 1 Crystallite size (○) and surface area (●) of HyCOM  $\text{TiO}_2$  samples calcined at various temperatures ( $T_c$ ).

## 3. 結果と考察

### 3.1 HyCOM $\text{TiO}_2$ の物性

HyCOM  $\text{TiO}_2$  の結晶子径と表面積の焼成温度 ( $T_c$ ) 依存性を図 1 に示す。未焼成 HyCOM は 11 nm の結晶子径をもつアナ

ターズ微結晶の集合体で、大きな表面積 ( $140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) を有した。Tc が高くなるにつれて結晶子径は増加し、これによく対応して表面積は逆に減少した。焼成によりアナターズ結晶の成長とシンタリングが起こっていると思われる。しかし、従来の沈殿法とは異なり、HyCOM  $\text{TiO}_2$  は 973 K で焼成してもアナターズ相で、比較的大きな表面積 ( $34 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) を示した。この結果は焼成処理により物性を系統的に制御できる HyCOM  $\text{TiO}_2$  の特徴を示す。

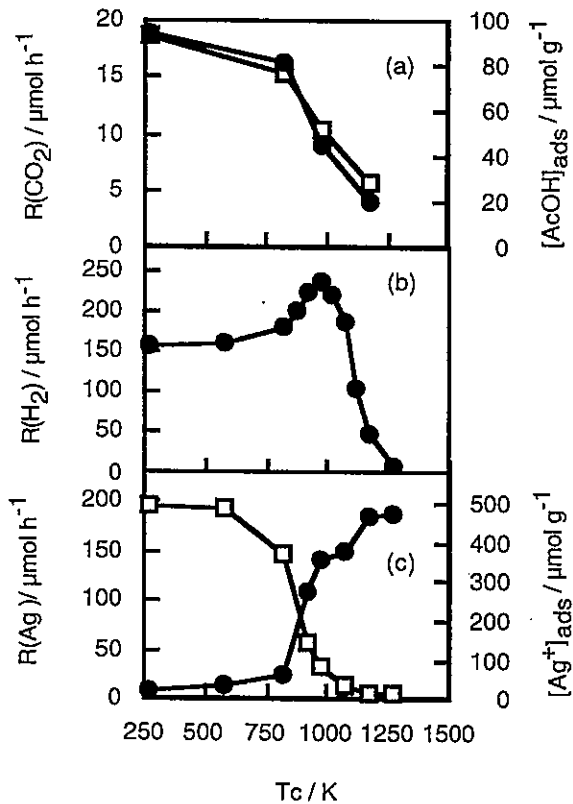


Fig. 2 Dependence of the rate of photocatalytic reactions (●) and the amount of adsorption (□) on the calcination temperature (Tc). (a) mineralization of acetic acid (AcOH) ( $175 \mu\text{mol}$ ) by bare HyCOM  $\text{TiO}_2$  (50 mg) under aerated condition. (b) dehydrogenation of 2-propanol ( $500 \mu\text{mol}$ ) by HyCOM  $\text{TiO}_2$ -Pt (50 mg) under deaerated condition. (c) Ag deposition by bare HyCOM  $\text{TiO}_2$  (50 mg) under deaerated condition.

### 3.2 HyCOM $\text{TiO}_2$ の光触媒活性<sup>8)</sup>

様々な温度で焼成した HyCOM  $\text{TiO}_2$  の物性と種々の反応系における光触媒活性との相関を検討した。空気存在下における酢酸の酸化分解反応 ( $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) の場合、Tc を上げると、酢酸の吸着量が減少するに伴って活性も単調に減少した (図 2a)。無酸素下における 2-プロパノールの

脱水素反応 ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 = \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) では、973 K 焼成まで活性は増加したが、さらに高温では逆に減少した (図 2b)。一方、無酸素下における銀析出-酸素発生反応 ( $4\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ) では、Tc が高いほど  $\text{Ag}^+$  の吸着量が減少するにも関わらず、活性が増加する傾向が認められた (図 2c)。

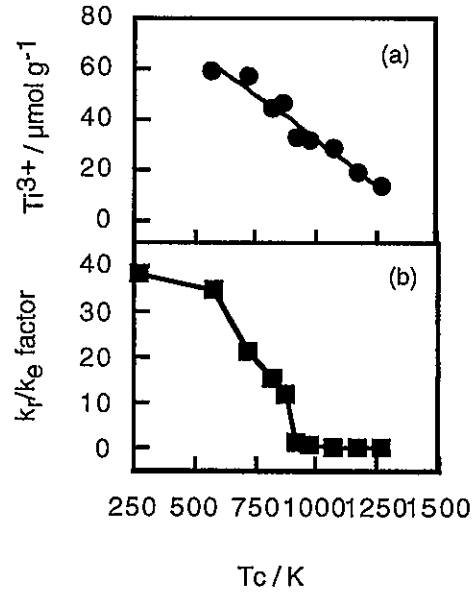


Fig. 3 Dependence of the molar amount of  $\text{Ti}^{3+}$  (a) and  $k_r/k_e$  factor (b) of HyCOM  $\text{TiO}_2$  on the calcination (Tc).

### 3.3 電子-正孔の再結合特性の簡便な評価法

無酸素下、正孔捕捉剤存在下の光照射により生成する  $\text{Ti}^{3+}$  の量を定量する方法を試みた。 $\text{Ti}^{3+}$  は表面欠陥サイトで形成されると考えられ、その量は焼成温度を上げる、つまり、 $\text{TiO}_2$  の結晶化度を高くするほど単調に減少した (図 3a)。この  $\text{Ti}^{3+}$  量は PP-DRS 法により算出した  $k_r$  との間にほぼ比例したことから (図 4)、 $\text{TiO}_2$  の再結合特性を表す指標として利用できることがわかった。

無酸素下での銀析出-酸素発生反応における銀イオン吸着量 ( $[\text{Ag}^+]_{\text{ads}}$ ) と銀析出速度 ( $R_{\text{Ag}}$ ) の間に直線関係が得られることはすでに報告した<sup>9)</sup>。この反応の速度論的考察によると、 $[\text{Ag}^+]_{\text{ads}}-R_{\text{Ag}}$  プロットの傾きの逆数が近似的に  $e^-h^+$  の再結合および電子捕捉の速度定数比 ( $k_r/k_e$ ) に比例すると考えられ、HyCOM(973)および P-25 の  $k_r/k_e$  は、それぞれ 0.79, 2.2 と求められた。所定の硫酸銀 ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) 濃度 ( $25 \text{ nmol dm}^{-3}$ ) 条件下で、HyCOM(973)および P-25 の  $[\text{Ag}^+]_{\text{ads}}-R_{\text{Ag}}$  プロットから求めた  $k_r/k_e$  (一点法) は、それぞれ 0.80, 2.4 であり、先の複数のデータ (多点法) より求めた  $k_r/k_e$  とほとんど同じで

あった。したがって、ひとつの  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  水溶液から、一組の吸着量と反応速度を求める一点法により、各種  $\text{TiO}_2$  の  $k_r/k_c$  を簡便に求められることが明らかになった。そこで、物性の異なる HyCOM  $\text{TiO}_2$  の  $k_r/k_c$  を評価すると、Tc を上げるほど  $k_r/k_c$  は減少した (図 3b)。  $k_r/k_c$  の Tc 依存性は  $\text{Ti}^{3+}$  量の Tc 依存性とは異なるが、  $k_r/k_c$  の対数と  $\text{Ti}^{3+}$  量との間に正の相関が見られることから、  $k_r/k_c$  は、  $\text{Ti}^{3+}$  量と同様に再結合特性を表す指標として利用できることがわかった。以上のことから、  $\text{Ti}^{3+}$  量や速度定数比  $k_r/k_c$  を求めることで活性を支配する因子である再結合特性を簡便に定量的に評価できること、また、再結合特性は焼成温度を上げるにしたがい改善されることが明らかになった。

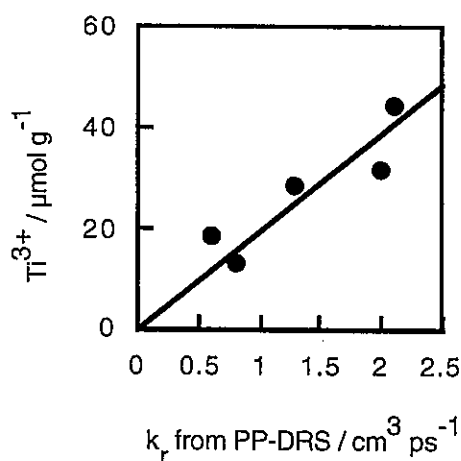


Fig. 4 Correlation between  $k_r$  values from PP-DRS with the molar amount of  $\text{Ti}^{3+}$  of HyCOM samples.

### 3.4 光触媒の物性と光触媒活性の相関

これらの結果は二つの因子、すなわち、基質吸着量 (表面積) と再結合特性 (結晶化度) の活性に与える影響の大きさが反応系によって大きく異なることを示している。そこで、各反応系において反応が完結するために必要な電子・正孔の数 (反応電子数) を考える。酢酸の酸化分解系では、1 電子反応、つまり一つの正孔が酢酸と反応すれば、後は暗 (熱) 反応で進行すると考えられる<sup>10)</sup>。このため、再結合特性よりも基質吸着量が強く影響したと考えられる。2-プロパノールの脱水素系では、半導体電極で観察される電流二倍効果がないと仮定すると、二電子プロセスである。銀析出-酸素発生系では、4 個の正孔によって酸素が生成すると考えられるので、4 電子プロセスであり、粉末粒子上の反応サイトに 4 個の正孔が再結合を逃れて到達する必要がある。このため、基質吸着量よりも再結合特性が強く影響したと考えられる。したがって、この反応電子数と活性の

Tc 依存性を比較すると、「反応電子数が多い反応系ほど  $\text{TiO}_2$  の再結合特性 (結晶化度) の影響が大きくなる」と解釈することができる。また、銀イオンと 2-プロパノールを共存させて照射すると、酸素の代わりにアセトンが生成する系では、Tc 依存性は中高温度 (1073 K) 部分で活性が相対的に向上する傾向を示した。これは、反応電子数が 4 から 2 に減少したので、基質吸着量の影響が比較的大きくなったと考えれば矛盾なく説明できる<sup>9)</sup>。さらに、酸素発生が伴う水の完全分解反応系 (4 電子反応) では、再結合特性の影響が大きいと予測されたが、期待通り、Tc を上げるに連れ活性は増加した<sup>11)</sup>。これら以外の数種の反応系で検証したところ、いずれの場合の活性の Tc 依存性も反応電子数で合理的に説明できた。また、酸素発生反応における結晶化度の重要性は酸化タングステンの場合にも確認された<sup>12)</sup>。以上の結果より、目的とする光触媒反応系の反応電子数を考慮すれば、その系に適した光触媒の物性を予測することができると考えられる。

### 4. 文献

- 1) 大谷文章, 表面, 33, 435 (1995).
- 2) 古南 博, 村上伸也, 計良善也, 大谷文章, 「環境触媒ハンドブック」エヌ・ティー・エス, 2001, p. 843.
- 3) H. Kominami, Y. Takada, H. Yamagiwa, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 197 (1996).
- 4) H. Kominami, M. Kohno, Y. Takada, M. Inoue, T. Inui, Y. Kera, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3925 (1999).
- 5) H. Kominami, T. Matsuura, K. Iwai, B. Ohtani, S.-i. Nishimoto, Y. Kera, *Chem. Lett.*, 693 (1995).
- 6) H. Kominami, J.-i. Kato, M. Kohno, Y. Kera, B. Ohtani, *Chem. Lett.*, 1051 (1996).
- 7) B. Ohtani, R. M. Bowman, D. P. Colombo, Jr., H. Kominami, H. Noguchi, K. Uosaki, *Chem. Lett.*, 1998, 579.
- 8) H. Kominami, S.-y. Murakami, J.-i. Kato, Y. Kera, B. Ohtani, *J. Phys. Chem. B*, in press.
- 9) H. Kominami, S.-y. Murakami, Y. Kera, B. Ohtani, *Catal. Lett.*, **56**, 125 (1998).
- 10) K. Kato, A. Tsuzuki, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, Y. Butsugan, *J. Mater. Sci.*, **30**, 5773 (1995).
- 11) H. Kominami, S.-y. Murakami, M. Kohno, Y. Kera, K. Okada, B. Ohtani, *PCCP*, **3**, 4102 (2001).
- 12) H. Kominami, K.-i. Yabutani, T. Yamamoto, Y. Kera, B. Ohtani, *J. Mater. Chem.*, **11**, 3222 (2001).



# 酸化チタン光触媒の欠陥量測定および活性相の解明

池田茂・鳥本司・大谷文章

(北海道大学触媒化学研究センター)

## 1. はじめに

光触媒反応における反応効率や速度、あるいは生成物の選択性はさまざまな反応条件により決まるが、光触媒そのものの性能に因るところが大きい。有機分子を触媒とする均一系の反応では、どのように調製したものをを用いてもその反応特性が同じであると期待できるのに対し、固体触媒を用いる反応系では、同じ組成のものを使ってもその調製条件により触媒の物性が大きく変化する可能性があり、結果として(光)触媒特性が大きく異なる。たとえば、同じTiO<sub>2</sub>という組成をもつ酸化チタンでも、供給元により三桁以上の反応速度の違いがあっても驚くにはあたらない。したがって、どのような物性・特性をもつ光触媒が高活性なのか、という相関関係を明らかにし、これにもとづいて光触媒を設計、調製することがもっとも基本的かつ有効な戦略といえる。

## 2. 再結合の重要性と評価

酸化チタンや硫化カドミウムなどふるくから多用されている光触媒の物性-活性相関については多くの報告がある。とくに、結晶系(アナタースとルチル)と表面積を決定因子として使うことが多い。詳細については省略して結論だけを言えば、あるひとつの光触媒反応について「ルチルよりアナタースがよい」とか「表面積が大きい(小さい)ほどよい」などのようにひとつの因子だけで活性が説明できても、他の反応系では相反する結果が得られることが多く、活性の支配因子が単純でないことは明らかである。光触媒反応では、光吸収により生じた励起電子と正孔は、反応で消費されるか、再結合するかのいずれかである。反応基質の吸着や生成物の脱着速度が全体の速度に影響をあたえないと仮定すると、電子や正孔が反応しやすく、再結合が少ない光触媒ほど活性が高いと期待できる。われわれは、前者が比表面積に強く依存すると考え、比表面積と再結合速度の二つの特性が定量的に評価できれば、ある酸化チタンのもつ光触媒活性を予測できると考えた。周知のように、表面積は一般的な窒素吸着(BET法)等の方法で定量できるのに対して、再結合速度は測定が困難であったため、直接的に評価することができなかった。われわれは、フェムト秒レーザーをもちいるポンプ-プローブ拡散反射分光法により、酸化チタンにおける再結合速度を見積もることに成功した〔1〕。詳細については省略するが、比較的結晶性がよいと思われる酸化チタンは、期待どおり小さな再結合速度を示した。また、さまざまな遷移金属を不純物として添加した酸化チタンについて再結合

速度を測定した結果、遷移金属の添加が再結合中心を増加させて再結合を促進するという、これまで考えられてきた予想を初めて実験的に明らかにした [2]。

### 3. 欠陥量の評価

フェムトポンププローブ拡散反射分光法は、電子-正孔の再結合過程を直接観測できる有効な手法であるが、一試料の測定と解析を行って再結合速度定数を決定するのにかなりの時間と手間がかかることや、可視光域に強い吸収をもつ試料、例えば遷移金属や担持触媒を添加した酸化チタンなどでは、解析に十分な精度をもつデータを得ることが容易でないことなどの問題があった。そこでわれわれは、この方法に替わる簡単な再結合速度の尺度を求める方法として、酸化チタン粉末がもつ結晶欠陥量を測定する方法について検討を行った。

電子供与体であるトリエタノールアミンを含む水溶液に、白金などの助触媒を添加しない酸化チタンを懸濁させ、無酸素下で紫外光を照射すると、白色の酸化チタン粉末が青色に変化する。光生成した活性種のうち、正孔は電子供与体によって消費されるが、電子は助触媒がないために消費されずに酸化チタンに蓄積する、すなわち酸化チタン自身が還元されて  $Ti^{3+}$  が生成するためである。この懸濁液に無酸素下でメチルビオロゲン ( $MV^{2+}$ ) を加えると、下式に示す  $Ti^{3+}$  からの電子移動によって  $MV^{2+}$  が還元され、カチオンラジカル種 ( $MV^{+ \cdot}$ ) が生成する。



実際の反応では、この過程で青色を帯びた酸化チタン粉末が白色に変化し、無色透明の溶液が濃青色に変化したことから、この反応が定量的に進行していると考え、 $MV^{+ \cdot}$  の吸光度からもとめた  $MV^{+ \cdot}$  量が  $Ti^{3+}$  の量と等しいと考えた。さまざまな酸化チタンについて見積もった  $Ti^{3+}$  量について再結合速度定数に対してプロットすると比例関係がみられたことから、この  $Ti^{3+}$  量も酸化チタンの再結合特性の評価法として有用であると考えられた。

現在のところこの  $Ti^{3+}$  の構造についての詳細は明らかではないが、(a) 表面積の増加につれ多くなる傾向をもつことから、表面近傍に蓄積した電子であること、(b) 式 (1) に示した電子移動反応の pH 依存性を測定した結果、蓄積した電子 ( $Ti^{3+}$ ) の電位が酸化チタンの伝導体下端近傍にあったことから、これらがきわめて浅い準位にトラップされた電子であることを確認している。これより、 $Ti^{3+}$  は表面近傍の再結合中心となる電子のトラップ、すなわち表面欠陥サイトであり、得られる  $Ti^{3+}$  量はおもに表面欠陥量を示すと考えられる。

### 4. 作用スペクトル解析による活性な結晶系の評価

上述のように、酸化チタン光触媒では、アナタースとルチルの両結晶相が異なる

活性の挙動を示す。また、高活性な光触媒のなかには両者が混合したものも多い。単独の結晶相からなる場合には、活性-物性の相関を検討するのに問題はないが、混合物の場合には活性がどちらの結晶相に由来するのかを分離することができない。われわれは、両結晶のバンドギャップの違いのためにスペクトルの吸収端が約 20 nm 異なることに着目し、作用スペクトル測定により、両結晶相の活性への寄与の割合を推定することに成功した。たとえば、さまざまな酸化チタンを用いて酸素存在下の酢酸の酸化分解反応に対する作用スペクトルを測定し、350 nm における活性の半分の活性になる波長を、光触媒中のアナタース分率（XRD の最大ピーク強度比より算出）に対してプロットすると、少しでもアナタース結晶を含むものは、アナタース単独のものと同値を示した。これは、アナタース結晶だけが活性を担っていることを意味する。一方、銀塩水溶液からの酸素発生反応では、酢酸分解系とは逆に、少しでもルチル結晶を含む場合にはルチル単独の場合に近い作用スペクトルを示し、この場合にはほとんどルチル結晶だけが活性をもつことが示唆された。

## 5. おわりに

光触媒の活性がどのような物性・特性に支配されているかについては、まだ明確でない部分も多いが、少なくともブラックボックスではなく、ある程度合理的な説明が可能であることが明らかになってきた。また、作業仮説にもとづいて高活性な光触媒を実際に合成することも可能である。今後は、参照触媒酸化チタンを含むさまざまな光触媒についてその活性、物性・特性を集めたデータベースを構築して、さらに詳細な相関関係の吟味を行いたいと考えている。

## 6. 文献

- 1) B. Ohtani, H. Kominami, R. M. Bowman, P. Colombo Jr., H. Noguchi, K. Uosaki, *Chem. Lett.*, 579 (1998).
- 2) S. Ikeda, N. Sugiyama, B. Pal, G. Marci, L. Palmisano, H. Noguchi, K. Uosaki, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 267 (2001).

## 二酸化チタン参照触媒の時間分解赤外分光測定

山方 啓・石橋孝章・大西 洋

(財) 神奈川科学技術アカデミー、極限表面反応プロジェクト  
〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP 東棟 404

### 1. はじめに

二酸化チタン光触媒は、水の分解反応 [1]、環境汚染物質の除去 [2]、超親水性・疎水性の発現 [3]、色素増感太陽電池 [4]などの応用が期待されている。これらの反応はすべて光励起された電子や正孔が関与しているので、その反応機構を調べるためには、これらの光励起キャリアーの挙動を調べるのが重要である。このような目的のために、光励起キャリアーの挙動を調べる研究が、時間分解紫外可視分光法 [5,6]、時間分解赤外分光法 [7-9]を用いて行われているが、それらの研究の大部分は、サブピコ秒からナノ秒の比較的速い時間領域のものである。しかし、実際の化学反応では、反応物質の触媒表面への吸着や拡散、そして、脱離が関与しているため、マイクロ秒からミリ秒といった比較的遅い時間領域での挙動が重要な役割を果たしている可能性がある。

我々は光触媒反応の機構を調べるために、時間分解赤外分光装置を製作した。本装置は赤外検出器からの電気信号を AC 結合で増幅することにより、50 ナノ秒から 10 秒までの広い時間領域で、 $10^{-6}$  程度の小さな過渡吸収の変化を検出することができる。本研究では、この装置を用いて、二酸化チタンに紫外パルス照射した際に生成する光励起電子を観測し、これらの光励起キャリアーと気相に導入した分子との反応過程について調べた。

### 2. 実験

実験は自作の時間分解赤外分光装置を用いて行った[9]。この装置では赤外光源 ( $\text{MoSi}_2$ ) からの光をサンプル上で集光し、透過光を分光器で分光した後に、赤外検出器 (MCT または InSb) で検出する。固定した波数における赤外透過率の時間変化をデジタルオシロスコープで観測し、波数を掃引することで時間分解スペクトルを得ることができる。赤外検出器からの電気信号を AC 結合を用いて変化分だけを大きく増幅することで、微弱な変化を検出することができる。製作したシステムは、焦点距離が長く F 値の小さな明るい分光器 (JASCO、CT50TF; 焦点距離 50 cm、F 値 4.3) を使用することで検出器に入射する赤外光量が従来型 (JASCO、TRIR1000) の 3~4 倍となっており、 $10^{-6}$  以下の吸光度変化を検出することができる。

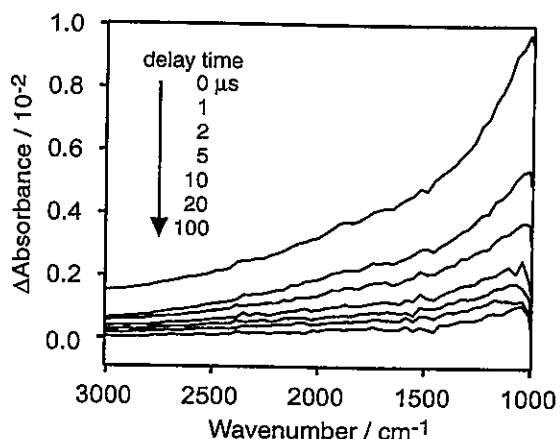


図1 二酸化チタンに 355 nm の紫外光 (パルス幅 10 ナノ秒、繰り返し 1 Hz) を真空中で照射した際の過渡赤外吸収スペクトル。

て、紫外パルス照射による過渡吸収スペクトルは二酸化チタンのバンドギャップ (~3.2 eV) 励起に伴うものであると推測される。

このような単調な赤外吸収スペクトルは n-ドープした半導体においてしばしば観測され、電子のバンド内遷移等の光学遷移に帰属されている[10]。したがって、本研究で観測されたスペクトルも光照射により生成した光励起電子による赤外吸収に帰属することができる[9]。この過渡赤外吸収強度は光励起電子の数に依存するので、これを光照射により生成した光励起電子の定量に用いることができる。したがって、正孔との再結合過程や吸着種による電子の消費過程を過渡赤外吸収強度の経時変化から観察することが可能である。

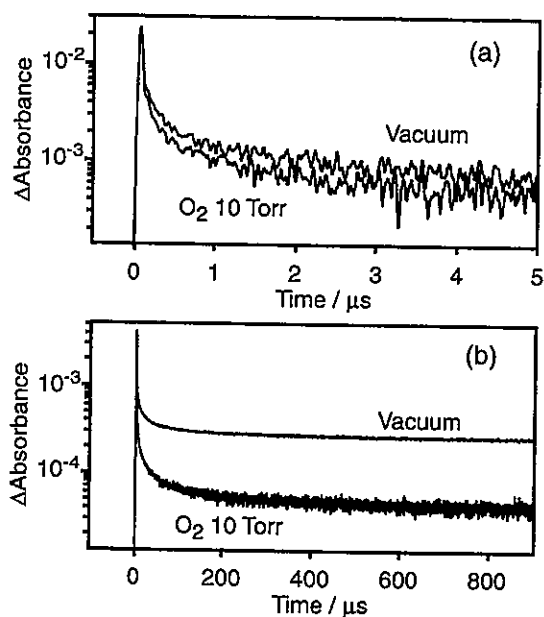


図2 気相に酸素を 10 Torr 導入して測定した二酸化チタン上の光励起電子の減衰過程。プローブに用いた赤外光の波数は  $2000\text{ cm}^{-1}$ 、分解能は  $32\text{ cm}^{-1}$ 。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 光励起電子の過渡赤外吸収スペクトル

二酸化チタン (参照触媒:  $\text{TiO}_2$ ) に 355 nm (3.5 eV) の紫外パルスを照射すると、図1に示すような構造のないブロードな吸収が観測された。この吸収は、波数が  $3000\text{ cm}^{-1}$  から  $900\text{ cm}^{-1}$  に減少するに伴って、吸光度が大きくなるという特徴を有していた。このような吸収は、同じエネルギーの 532 nm (2.3 eV) や 1064 nm (1.2 eV) のパルス光を照射しても観測されなかった。したがっ

#### 3.2 光励起電子と酸素との反応

次に、この光励起電子の反応活性について調べた。気相に反応分子を導入し、電子の減衰過程を比較した。図2は二酸化チタンに紫外光を照射した際に生成する光励起電子の減衰過程を、真空中と酸素ガス 10 Torr 存在下とで比較したものである。1~5 マイクロ秒の時間領域では、気相に酸素を導入しても、電子数の減衰過程は真空中で測定したものと変化がないが、10~200 マイクロ秒の領域では、酸素の導入により電子の減衰速度が速くなった。200 マイクロ秒で比較すると、光励起電子の数は 1/6 になっていることが分かる。酸素導入による電子の減衰の促進は、以下の反

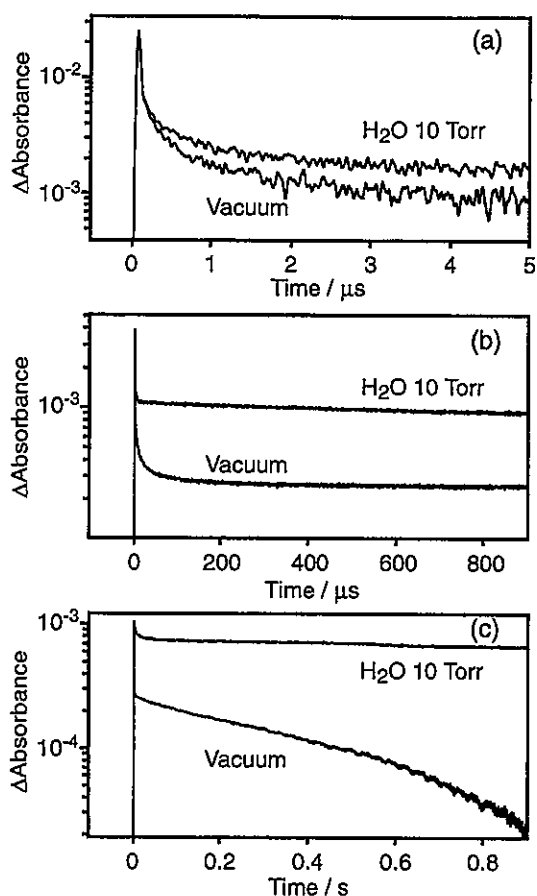


図3 気相に水を10 Torr 導入して測定した二酸化チタン上の光励起電子の減衰過程。プローブに用いた赤外光の波数は  $2000\text{ cm}^{-1}$ 、分解能は  $32\text{ cm}^{-1}$ 。

が分かる。水を導入した場合としない場合との光励起電子の減衰曲線のずれは、時間の経過と共に大きくなり、光励起電子の数は1秒経過後でさえも、かなりの量が残存していることが分かる。真空中での電子の減衰速度は電子・正孔再結合速度を反映しており、水の導入による電子の減衰速度の低下は正孔の失活を示唆している。つまり、正孔が消費されることで、再結合が阻害されていることを示している。価電子帯に生成した正孔は水を酸素まで酸化する能力があり、その初期過程は以下のような水酸基との反応であることが提案されている [2]。

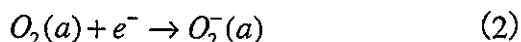


光励起電子は2マイクロ秒以降ではほとんど減少しないことから、正孔は2マイクロ秒以内に反応(3)によって消費されており、反応(4)のような水による電子の消費反応は起こっていないことが示唆された。



白金を担持しない二酸化チタン上では水の光触媒分解反応は、量論的に進行しないことが分かっている[11]。反応しない電子は触媒上に蓄積され、 $\text{Ti}^{4+}$  を  $\text{Ti}^{3+}$  に還元すると考えられる。水蒸気中で紫外光を数時間照射し続けると、触媒の色は白から

応(1)による電子の消費反応に帰属される。



この酸素分子による電子の消費反応は図2の二つの曲線を比べることで、数十マイクロ秒という時間領域で起こっていることがわかる。この酸素分子への電子の移動反応の時間は既報のものと一致している[2]。したがって、以上の結果は、赤外分光法で観測される光励起電子は反応活性であることを示している。二酸化チタンのバルクの内部で生成した電子も拡散することで触媒の表面に吸着した分子と反応することが可能であると考えられる。

### 3.3 水の酸化反応と還元反応

#### 3.3.1 二酸化チタン上での水の酸化反応

正孔の消費反応も電子の減衰過程に影響を与えると考えられる。図3は水蒸気存在下で二酸化チタン上の電子の減衰過程を調べたものである。10 Torrの水蒸気を導入すると、0~2マイクロ秒の電子の減衰速度が遅くなること

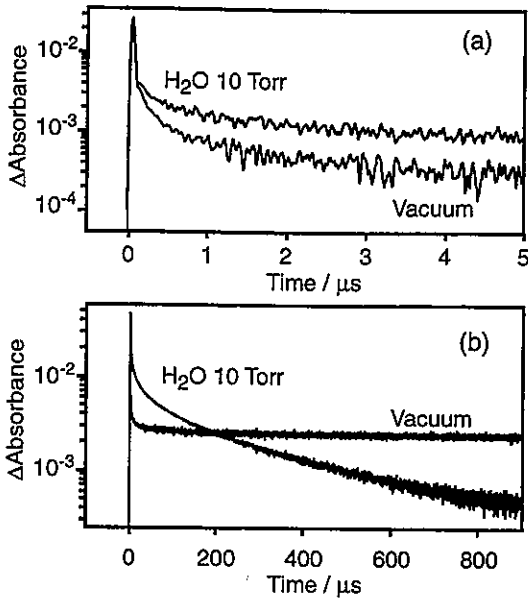


図4 気相に水を10 Torr 導入して測定した白金を1wt%担持した二酸化チタン上の光励起電子の減衰過程。プローブに用いた赤外光の波数は $2000\text{ cm}^{-1}$ 、分解能は $32\text{ cm}^{-1}$ 。

低下は反応(3)の正孔の消費反応が起因していると考えられる。また、担持した白金は正孔の反応には影響しないことを示している。一方、10~900 マイクロ秒の領域では水を導入することで、電子の減衰が速くなることが分かる。その結果、水を導入したものとしめないものの減衰曲線は200 マイクロ秒後のところで交差する。これ

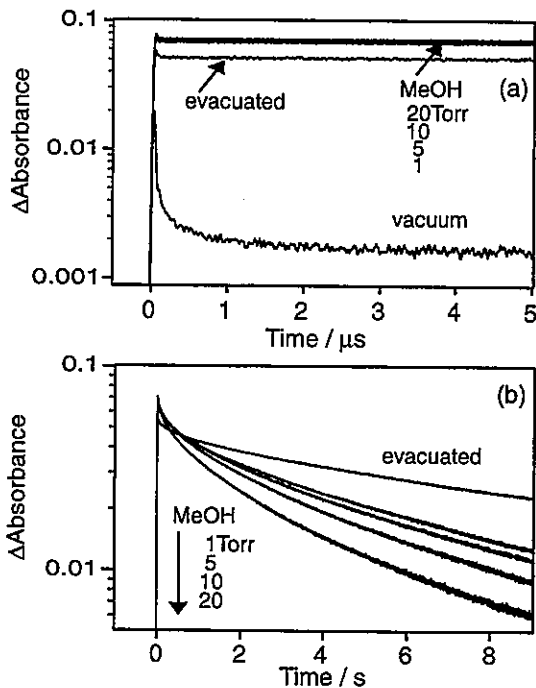


図5 気相にメタノールを導入して測定した白金を担持した二酸化チタン上の光励起電子の減衰過程。プローブに用いた赤外光の波数は $2000\text{ cm}^{-1}$ 、分解能は $32\text{ cm}^{-1}$ 。

青に変色し、触媒自身が還元されたことが示唆された。

### 3.3.2 白金を担持した二酸化チタン上での水の酸化反応と還元反応

白金を担持した二酸化チタンは、光触媒作用により水を量論的に分解することができる。したがって、この触媒中では電子も正孔も消費されることが期待される。図4はPt/TiO<sub>2</sub> (Pt = 1wt%) に水蒸気を導入した際の光励起電子の減衰過程を調べたものである。水を10 Torr 導入すると、0~2 マイクロ秒の電子の減衰速度が遅くなった。この結果は、図3(a)で示した白金を担持しない触媒の場合と一致することから、電子の減衰速度の

低下は、白金を担持しない触媒と対照的である。この触媒が水を完全分解することを考慮すると、この電子の減衰速度の増加は、白金を担持することで反応(4)による電子の消費反応が活性化されたためであると考えられる。以上の結果は、水の分解反応において、正孔は電子よりも速い時間領域で反応していることを示している[12]。

### 3.4 メタノールの分解反応

図5に白金を担持した二酸化チタンにメタノールを導入して測定した電子の減衰過程を示す。水にメタノールを添加すると水の還元反応の量子効率が飛躍的に向上することが分かっている。本研究で

はメタノール存在下での光励起電子の挙動を調べた。真空中では、光励起電子は 1 マイクロ秒以内にその大部分が再結合する。しかし、メタノールを導入したものは、図 5 (a) に示すように、時間分解能 (50 ナノ秒) 以内の初期の吸収強度が真空中のものに比べて、4 倍以上に大きくなり、しかもこの電子はマイクロ秒の時間領域では全く減衰しなかった。その結果、1 マイクロ秒経過時の電子の量は、メタノールを導入することで、真空中に比べて 40 倍以上に大きくなった。この電子の減衰の抑制は吸着メタノールによって正孔が効率的に消費されたためであると考えられる。すなわち、正孔は時間分解能の 50 ナノ秒よりも速い時間でほぼ完全に消費されていることが示唆された。この電子の減衰曲線は、メタノールの圧力を 1~20 Torr まで変化させても全く変わらなかった。この結果は、正孔の消費反応は気相と平衡にある吸着種ではなく、不可逆的に吸着した分子種が反応に寄与していることを示唆している。

図 5 (b) は 0~9 秒の領域で電子の減衰挙動を調べたものである。この光励起電子は非常に長い寿命を持っており、1 秒経過後でも、時間=0 のときのほぼ半分以上の電子が残っていた。真空中での電子の数は、吸光度の変化に対して、 $10^5$  程度であり、このグラフの範囲外にある。メタノール雰囲気下では、電子は 1 秒以降にゆっくりと減衰したが、このような時間領域では、再結合できるような正孔はすでに消費されていると考えられ、電子の減衰は導入した分子との反応によるものだと考えられる。電子の減衰速度は、メタノールの圧力を増加させると加速された。

メタノールガス存在下での触媒上の表面吸着種を FT-IR で調べると、不可逆吸着したメトキシ種と可逆吸着したメタノール分子が共吸着していることが分かっている[13-15]。メタノール分子の吸着量はメタノール圧に依存するのに対して、メトキシ種の吸着量は圧力に依存しない。したがって、正孔の消費反応はメトキシ種によって引き起こされていると考えられる。一方、気相と平衡にあるメタノール分子の吸着量は圧力に依存する。したがって、電子の消費反応には、このメタノール分子が何らかの形で寄与しているものと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では二酸化チタンに紫外パルスを照射することで生成した光励起電子を時間分解赤外分光法を用いて観測し、その減衰過程を様々な条件下で調べた。二酸化チタン上に生成した光励起電子は、ナノ秒から秒といった時間領域でいくつかの異なる寿命を持つ成分から構成されることが分かった。また、気相に分子を導入すると分子種によって固有の時間領域で電子や正孔の電荷移動反応が起こっていることを明らかにした。光触媒反応のメカニズムを調べるためには、まず、光励起キャリアーの動的挙動について調べる必要があるが、この目的のためには時間分解赤外分



光法本手法が非常に有力な手法になることを示した。本手法は、反応中間体を捕捉し、その反応過程を調べることに応用できる。光励起キャリアーの電荷移動過程と吸着分子の構造変化を併せて調べることで、反応機構をより詳細に調べることが可能になる。

#### 参考文献

1. A. Fujishima, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1148 (1971).
2. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
3. R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2188 (1999).
4. A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **95**, 49 (1995).
5. G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone, D. K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8054 (1985).
6. D. E. Skinner, J. D. P. Colombo, J. J. Cavaleri, R. M. Bowman, *J. Phys. Chem.*, **99**, 7853 (1995).
7. T. A. Heimer, E. J. Heilweil, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10990 (1997).
8. H. N. Ghosh, J. B. Asbury, T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6482 (1998).
9. A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *Chem. Phys. Lett.*, **333**, 271 (2001).
10. J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1975.
11. S. Sato, J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **85**, 592 (1981).
12. A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7258 (2001).
13. G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.*, **83**, 1591 (1987).
14. K. I. Hadjivanov, D. G. Klissurski, *Chem. Soc. Rev.*, 61 (1996).
15. A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9122 (2002).