

1. 光触媒概論

近畿大学理工学部 古南 博

北海道大学触媒化学研究センター 大谷文章

はじめに

「光触媒」という用語には、担持型光触媒、錯体光触媒、半導体光触媒などが含まれ、その範疇はかなり広い。担持型光触媒の例として、担持酸化バナジウム触媒やゼオライトなどに高分散担持された金属イオン触媒などが、また、錯体光触媒の例として、様々な配位子をもつルテニウム錯体などが知られており、特徴ある光触媒作用が確認されている。光触媒機能を付与する製品開発においてはもっぱら半導体光触媒を扱っているため、ここでは、先の2タイプの光触媒を除外し、半導体光触媒に限って解説する。

半導体光触媒の歴史は比較的早く、1960年代、酸化亜鉛 (ZnO) 粉末を用いた光触媒反応による有機化合物の反応がいくつかのグループで研究された¹⁾。しかし、 ZnO はそのものが光溶解するという欠点を有しており、あまり注目されなかった。つぎに、酸化チタン (TiO_2) 光電極系²⁾が登場し、また、粉末状の TiO_2 がミクロ光電池として作用することが明らかになったのが発端となり、光触媒を光エネルギー変換材料として利用する研究が精力的に行われた。同時に半導体光触媒反応を有機合成に応用することも検討され、多くの反応が報告されている。90年代に入って半導体光触媒を環境汚染物質の分解や除去、防汚、抗菌、脱臭などに応用する試みがさかんに行われ、現在に至っている^{3,4)}。活性や性能、持続性、化学的安定性、安全性およびコストの観点から、数多くある半導体光触媒のなかで TiO_2 が光触媒の主流になっている。近年になって、非 TiO_2 系の光触媒による光エネルギー変換が注目されるようになり、水の完全分解 ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$) を目指して研究が進められている⁵⁻⁷⁾。

半導体光触媒の原理

TiO_2 や ZnO などのように半導体と呼ばれる物質は、電子が充満した荷電子帯と空の伝導帯、およびこれらを隔てるバンドギャップ (禁制帯) で表されるエネルギー構造をもつ (図 1)。このバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を半導体に照射すると半導体はその光を吸収し、荷電子帯の電子は伝導帯に励起

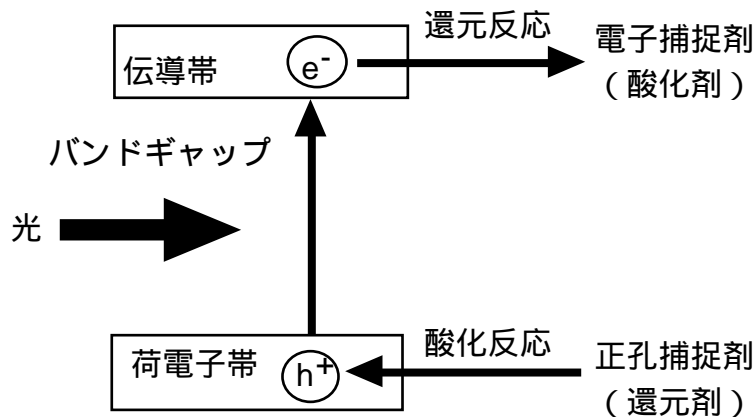


図1 半導体の電子エネルギー構造と光触媒作用
(図中の矢印は電子の流れを示している)

される。酸化チタンの場合、そのバンドギャップは、アナタース型で 3.2、ルチル型で 3.0 eV であり、380 ~ 400 nm 以下の光、つまり紫外光が必要である。この光励起に伴い、荷電子帯には正孔、すなわち電子の空席が残る。半導体表面において励起電子は、ある化学種と反応し、その結果、その化学種を還元することになる。一方、正孔は、別の化学種と反応してその化学種を酸化することになる。電子および正孔と反応する化学種はそれぞれ電子および正孔の捕捉剤 (アクセプター) と呼ばれ、酸化剤および還元剤として作用する。結果的には、正孔捕捉剤 (還元剤) から電子捕捉剤 (酸化剤) へ電子が流れたことになる。電子と正孔がともに消費されると、反応前後で半導体そのものは変化しない。これが光「触媒」を呼ばれる理由である。このように光触媒反応では常に還元反応と酸化反応が同時に進行していることを念頭におくべきであり、複雑な反応結果も二つの反応に分けて考えれば容易に理解できることが多い。

半導体光触媒反応

前節で述べたように、光触媒反応は電子および正孔が関わる還元・酸化複合反応であり、反応系には必ず酸化されるものと還元されるものが存在する。ここで、TiO₂ への光照射により生成する電子および正孔の反応性について考える。TiO₂ の荷電子帯の上端は標準水素電極基準で約 3 ボルトときわめて貴 (正側) であり、その酸化力は代表的な酸化剤である過マンガン酸カリウム、過酸化水素、オゾンなどよりも強い。正孔は触媒の表面水酸基や OH⁻ と反応して OH ラジ

カルを生成し、これが光触媒近傍の物質を酸化する。正孔とその物質の直接反応も起こる。一方、伝導帯下端は水素電極電位（水の還元電位）と同程度であるため励起電子の還元力は低いと考えられている。反応系内に適当な電子捕捉剤が存在しない場合は、水あるいはプロトンが電子を受け取って水素になる($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)ことが可能である(図2)。この場合、水素発生の活性化エネルギーを下げる働きをする貴金属微粒子などを担持させると反応速度が増大する。環境汚染物質の酸化分解などを目的とする

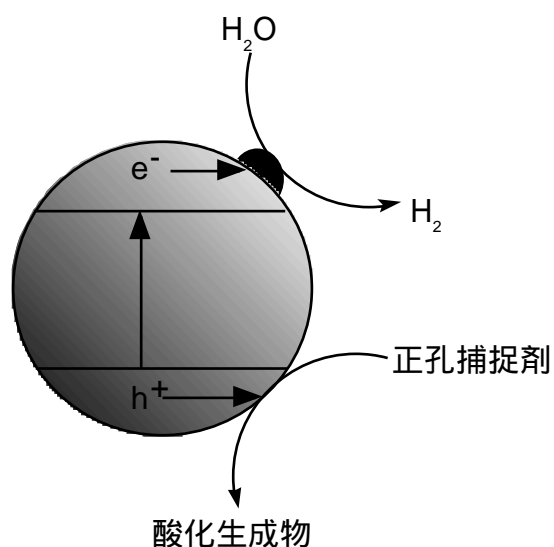


図2 無酸素下での光触媒反応による水素生成

光触媒反応は特殊な例を除き、酸素存在（大気雰囲気）下で利用される(図3)。この場合では、電子親和力の強い酸素が専ら電子捕捉剤として作用するのでプロトンによる電子の捕捉（水素の生成）は起こらない。これは、酸素の還元によるスーパーオキシドアニオン ($\cdot\text{O}_2^-$) の生成がプロトンの還

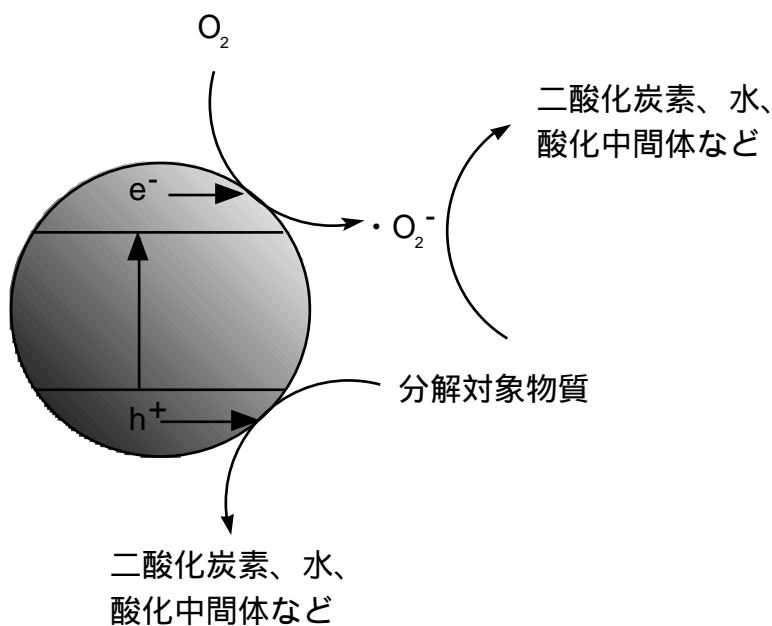


図3 酸素共存下での光触媒反応による有機化合物の分解

元よりも、より正側の電位で進行するからである。スーパーオキシドアニオンは系内に共存する有機化合物を酸化する能力を持っていることから、酸素共

存下での光触媒反応では、正孔による酸化反応に加えて励起電子が関わる酸化反応も進行する。

TiO₂ 以外の光触媒、たとえば酸化タングステン (WO₃) のバンドギャップは約 2.5 eV であり、可視光による光励起が可能である。これは、WO₃ の荷電子帯の上端は TiO₂ とほとんど同じであるのに対し、伝導帯下端が水の還元電位より正側にあることによるものである。したがって、WO₃ には水素生成能はなく、また、酸素の還元による・O₂⁻の生成も起こりにくくなると考えられている。このように、光触媒は固有のバンド構造や光吸収特性をもち、電子の還元特性や正孔の酸化特性も異なる。バンド構造を変化させた TiO₂ や TiO₂ 以外の光触媒を検討するときにはこれらの変化があることを留意しておく必要がある。

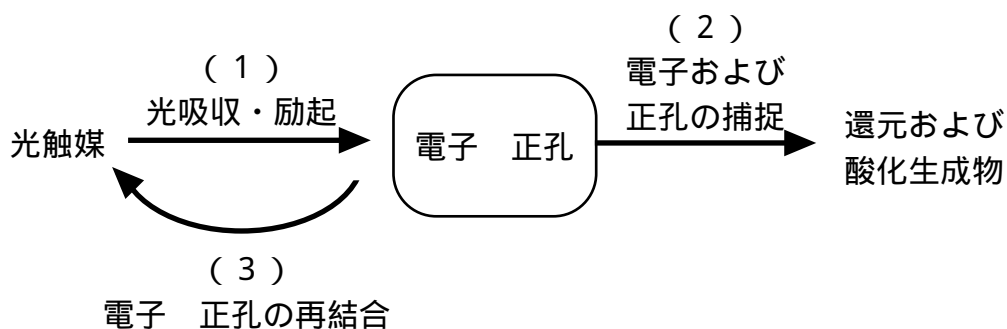


図4 光触媒活性を支配する3つのパラメータ

光触媒活性

光触媒に照射あるいは吸収された光エネルギー利用効率（後者を、量子収量あるいは量子収率という）は一般に1より小さく、実際に求められる量子収率は0から1までのさまざまな値をとるので光触媒反応の見かけの速度はその光触媒に依存することは明らかである。したがって、光触媒反応の速度の違いは光触媒の活性、つまり光触媒活性の違いに起因する。光触媒活性は光触媒反応の絶対あるいは相対速度で定義される。光触媒反応の基本的な反応機構が、光吸収により生じた電子 - 正孔による反応であることを考えると、光触媒活性は以下の3つのパラメータで決まると予想される。(1) 光吸収特性、たとえば、吸収スペクトルや効率、(2) 電子と正孔による反応基質の還元および酸化反応の速度、(3) 電子 - 正孔の再結合速度（あるいは確率）(図4)

最初のパラメータは半導体のバルクの構造により決まり、もし材料が決まっ

ているならそれを制御するのは難しい。ただし、拡散や反射特性に限れば粒子径や表面特性を変化させることで制御は可能である。粒子を懸濁させて用いる場合、入射した光子はたとえ拡散反射しても最終的には吸収されるので反応速度に与える影響はさほど大きくない。

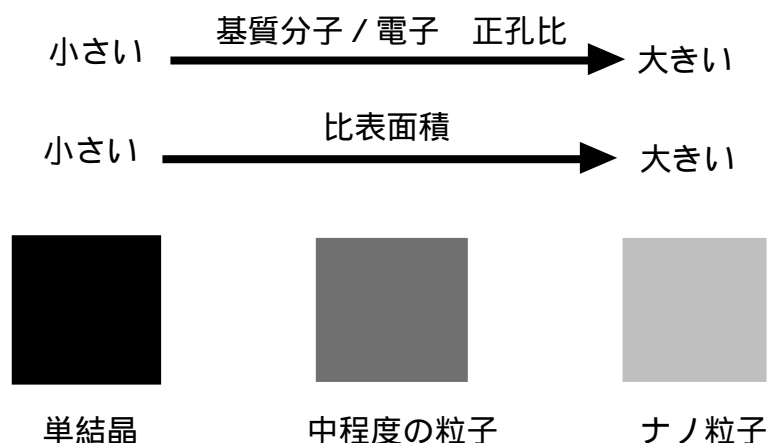


図5 光触媒活性に対する表面積の影響

二つ目のパラメータ、つまり電子 - 正孔対の半導体 - 溶液（気体）界面における移動速度は古くから電気化学や界面化学の分野の研究者から注目されてきた。光触媒の比表面積がその特性を変えることなく増加すれば、すなわち粒子サイズが小さくなれば、光触媒反応はどのように変化するだろうか（図5）。十分な量の光触媒が系内に存在して、入射された光子のすべてを吸収するなら、吸収光子の数は入射光子数と等しく、このため、電子 - 正孔対の合計数は粒径や比表面積に依存せず一定であると考えられる。基質の表面密度が一定であると仮定すると、大表面積であるほうが、電子 - 正孔対と反応しうる反応基質の量が多くなるため、電子および正孔と基質との反応の速度が大きくなる。この意味で比表面積が大きいほど光触媒活性も高くなることが説明できる。実際、多くの反応系において、基質の光触媒上への吸着量と光触媒反応の速度の間に比例関係が認められている^{8~11)}。

3番目のパラメータである再結合速度は、その見積もりが他のパラメータにくらべてかなり難しいことからほとんど議論されてきていない。光励起された電子 - 正孔対は、表面に吸着した基質と反応しなければ再結合してしまい正味の化学反応を起こさないので、再結合速度が光触媒活性を決定する因子である

ことは間違いがないが、再結合速度を直接評価することは難しい。このため、光触媒活性と再結合速度を関連づけて議論した例はほとんどない。再結合速度と もっとも関連した構造的特徴の一つとして結晶性が挙げられる¹²⁾。これは、再結合が結晶の欠陥部位で起こると考えられているからである。事実、結晶欠陥に相当する部位を多く含むと考えられる無定形（アモルファス）の TiO_2 は、結晶とほとんど同じ光吸収特性を示すにもかかわらずほとんど光触媒活性を示さない¹³⁾。ところで、結晶の表面では結晶の連続性が中断するため、ある意味では欠陥サイトであり、表面積が大きくなれば再結合も速くなると考えられる。一方、表面積は再結合の場合とは逆に電子および正孔と基質の反応に関してプラスの影響も与えるので、オーバーオール的光触媒活性の評価には注意が必要である。いくつかの光触媒^{13,14)}や特定の反応条件下¹⁴⁾では再結合速度が光触媒活性に支配的であることがわかってきている。このことは、通常の半導体光触媒反応の量子効率が1よりずっと小さいという事実から理解できる。もし、その効率が30%¹⁵⁾であるなら、電子 - 正孔対の70%が化学反応を起こさず再結合により消滅することになる。したがって、半導体光触媒を設計するにあたり再結合速度を無視することはできない。

近年、超高速レーザ分光法を用いることにより、数十ピコ秒の領域における光反応を追跡できるようになった。フェムト秒レーザにより TiO_2 粉末内に生じる捕捉励起電子の光吸収が正孔との二次反応により減衰する挙動を解析することにより、電子 - 正孔対の再結合速度の測定が可能である^{16, 17)}。また、無酸素下、正孔捕捉剤存在下で TiO_2 懸濁液に光を照射することにより生成する還元種 (Ti^{3+}) の量がフェムト秒レーザにより得られた再結合速度とよく相関することが明らかになった (図6)¹⁸⁾。これは光触媒粉末の欠陥の数を定量的に評価する方法として有力であると考えられる。

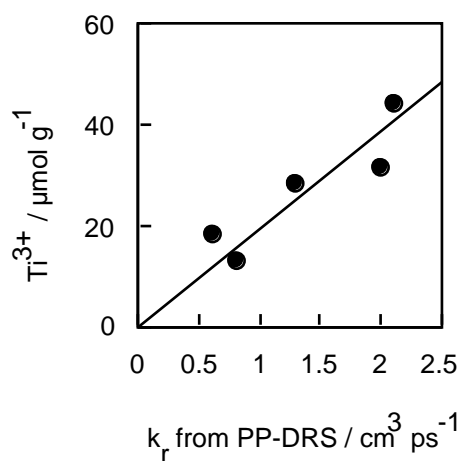


図6 HyCOM 法酸化チタン²¹⁾上で生成する Ti^{3+} 量と再結合速度定数の相関

高活性光触媒の設計

多くの研究者が光触媒の構造的特徴（例えば、結晶系、粒子径、表面積など）がその光触媒活性を決めると主張してきた。しかし、上述の考察からも理解できるように物性と光触媒活性の相関はそれほど単純ではない。光触媒反応の原理にも基づいて考えれば、高い活性を有する半導体光触媒を得るためには、表面反応と電子 - 正孔対の再結合に関連する少なくとも二つのパラメータを最適化する必要があると考えられる。高活性半導体光触媒を調製するための作業仮説として、大表面積と高結晶化度が最小限の条件であると提案されている^{14,19)}。表面積が大きくなると電子と正孔の表面反応速度が大きくなり、結晶性が高い、つまり欠陥が少ないと再結合速度が小さくなると考えられる。もちろん、他の因子も明らかに光触媒活性に影響を与えるが、上記の二つの因子が基本的な条件であると考えられる。

通常、金属酸化物の合成過程では、第一段階として、金属水酸化物あるいは水和金属酸化物の沈殿が生成し、ついで焼成により脱水し金属酸化物とすることが多い。ほとんどの場合、得られる沈殿は大表面積であるが結晶性は低く、これを焼成することにより、結晶性は向上するものの同時に表面積は減少する。つまり、焼成は表面積に対して負の、結晶化度に対しては正の効果があるため、大表面積・高結晶化度の金属酸化物を得るためには精密な条件の制御が必要となる。上記の設計指針に基づいて、有機溶媒中における結晶化法により大表面積と高結晶化度を両立する TiO_2 が合成された^{20~23)}。紙面の都合上、詳細についてはここでは述べないが、これら TiO_2 は無酸素下、酸素下いずれの光触媒反応においても市販高活性触媒である Degussa P-25 を越える高い活性を示す^{15,22~26)}。また、 TiO_2 の最適な物性が反応の種類により異なり、焼成処理などの効果が全く逆に作用することも確認されている²⁷⁾。各メーカーから光触媒用の TiO_2 粉末やゾル、コーティング剤などが開発、市販されており、使用用途に合わせて適切なものを選ぶことができる。これらを用いて二次的な処理、例えば焼成や焼き付けなどを行うと、本来の性質や特性が変化してしまい期待通りの性能が得られないことがあるので注意が必要である。

光触媒の固定化

光触媒を固定化することでその用途は著しく広がる。むしろ、光触媒の応用を進める際に、光触媒の固定化が前提になっている場合が多い。しかし、固定化によって様々な制限が生じることも理解しておかなければならない。光触媒をガラスなどの透明基板上に薄膜状に固定化する場合、入射光

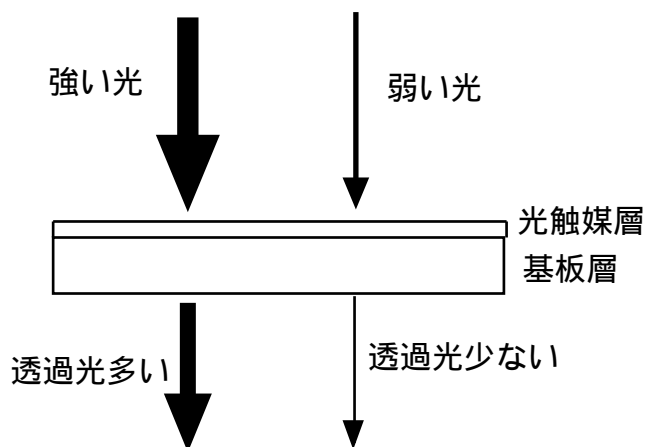


図7 光触媒薄膜における入射光量の影響

子の一部が吸収されずに透過することがある。膜厚が小さい（光触媒量が少ない）ときにこの状態になりやすく、大部分の光が透過していることもある。このように光吸収に飽和値が存在する場合、光量を増やしても反応速度が大きくなり、また、入射光エネルギー効率はかなり悪くなる。つまり、電子や正孔の生成量（速度）には触媒量の依存する上限値が存在し、その利用効率が全体の反応速度を決めることになる。薄膜系での活性を向上させる方法として膜厚を大きくし、光吸収量を大きくすればよいと思われるが、議論は簡単ではない。つまり、膜厚が大きくなると膜深部への基質の吸着が起こりにくくなり膜厚の増加ほど速度は大きくなる²⁸⁾。さらに、膜厚の増加に伴い光透過特性が低下するなどの別の課題も生じる。一方、光量を減らしていくと反応速度は光量に依存するようになる。オーバーオール反応速度は小さくなるが入射光エネルギー効率や量子収率は向上する。電子や正孔の生成速度が小さくなると吸着基質によるこれらの捕捉が効率よく起こるためである。

光触媒の課題

「はじめに」の項で述べたように、半導体光触媒を環境汚染物質の分解や除去、防汚、抗菌、脱臭などに応用する試みがさかんに行われているが、実用化をしていく上でいくつかの課題が指摘されている。ここでは、これらの解決事例を簡単に紹介する。一つ目は、光触媒の主流である TiO_2 は紫外光しか利用できないことである。太陽光や蛍光灯の可視光が利用できるようになればその性

能は向上すると考えられる。TiO₂に金属イオン²⁹⁾や窒素^{30,31)}、イオウ³²⁾をドーピングするとその光吸収特性が変化し、可視光を吸収するようになる。これらの光触媒は期待通り可視光照射下の条件で光触媒作用を示すことが確認されている。二つ目はTiO₂を固定あるいは膜状にして使用するとき下地の素材が光触媒作用を受け、分解・劣化することである。下地とTiO₂が接することがないようにする中間層あるいは保護層が開発されている。また、TiO₂粒子表面を部分的に無機系物質で覆った材料も開発されている。三番目は、低濃度や高流速などの過酷な条件下における性能（吸着能力）が十分でないことである。活性炭などの優れた吸着剤との複合化が効果的であることが示されている^{33,34)}。

おわりに

半導体光触媒を環境浄化触媒に利用する試みはまだ発展途上であり、TiO₂光触媒の研究過程で見いだされた親水化作用と組み合わせると無限の可能性がある。したがって、今後、多種多様な効果が期待できるが、それをすべての人が納得できるような方法で評価し、示すことが必要である。そのためにも、光触媒の原理を知り、その基礎を理解しておくことが重要であると考えている。紙面の都合上、説明不足の部分もある。章末に光触媒に関する総説を挙げているのでそれらも大いに参照されたい。

引用文献

- 1) M. C. Markham et al., *J. Phys Chem.*, **66**, 932 (1962).
- 2) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 3) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
- 4) A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis-Fundamentals and Applications*, BKC, Tokyo (1999).
- 5) A. Kudo, H. Kato, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 373 (2000).
- 6) Z. Zou, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature*, **414**, 625 (2001).
- 7) 高田, 一木, 笠原, 魯, 野村, 原, 堂免, 小林, *触媒*, **43**, 499 (2001).
- 8) P. Pichat, J.-M. Herrmann, J. Disdier, H. Courbon and M.-N. Mozzanega, *Nouv. J. Chim.*, **5**, 627 (1981).
- 9) S.-i. Nishimoto, B. Ohtani and T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 2467 (1985).

- 10) S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, H. Shirai and T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 661 (1986).
- 11) B. Ohtani, Y. Okugawa, S.-i. Nishimoto and T. Kagiya, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3550 (1987).
- 12) P. T. Landsberg, *Recombination in Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge (1991).
- 13) B. Ohtani, Y. Ogawa and S.-i. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 3746 (1997).
- 14) B. Ohtani, S.-W. Zhang, S.-i. Nishimoto and T. Kagiya, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **64**, 223 (1992).
- 15) H. Kominami, T. Matsuura, K. Iwai, B. Ohtani, S.-i. Nishimoto and Y. Kera, *Chem. Lett.*, 693 (1995).
- 16) B. Ohtani, H. Kominami, R. M. Bowman, P. Colombo Jr., H. Noguchi and K. Uosaki, *Chem. Lett.*, 579 (1998).
- 17) D. P. Colombo, Jr. and R. M. Bowman, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11752 (1995).
- 18) 村上, 古南, 計良, 池田, 大谷, 触媒, **44**, 125 (2002).
- 19) B. Ohtani and S.-i. Nishimoto, *J. Phys. Chem.*, **97**, 920 (1993).
- 20) H. Kominami, Y. Takada, H. Yamagiwa, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 197 (1996).
- 21) H. Kominami, M. Kohno, Y. Takada, M. Inoue, T. Inui, Y. Kera, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 3925 (1999).
- 22) H. Kominami, J.-i. Kato, Y. Takada, Y. Doushi, B. Ohtani, S.-i. Nishimoto, M. Inoue, T. Inui, Y. Kera, *Catal. Lett.*, **46**, 235 (1997).
- 23) H. Kominami, J.-i. Kato, S. Murakami, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui, B. Ohtani, *J. Mol. Catal., A*, **144**, 165 (1999).
- 24) H. Kominami, J.-i. Kato, M. Kohno, Y. Kera, B. Ohtani, *Chem. Lett.*, 1051 (1996).
- 25) H. Kominami, S.-y. Murakami, Y. Kera, B. Ohtani, *Catal. Lett.*, **56**, 125 (1998).
- 26) B. Ohtani, K. Iwai, H. Kominami, T. Matsuura, Y. Kera, S.-i. Nishimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 315 (1995)
- 27) H. Kominami, S.-i. Murakami, J.-i. Kato, Y. Kera, B. Ohtani, *J. Phys. Chem. B*, in press.
- 28) H. Kominami, H. Kumamoto, Y. Kera, B. Ohtani, *Appl. Catal. B, Environ.*, **30**, 329 (2001).
- 29) M. Anpo, *Catal. Survey Jpn.*, **1**, 169 (1997).

- 30) S. Sato, *Chem. Phys. Lett.*, **123**, 126 (1986).
- 31) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, 293, 269 (2001).
- 32) 横野, 満居, 松村, 第 90 回触媒討論会, 3C15.
- 33) N. Takeda, T. Torimoto, S. Sampath, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9986 (1995).
- 34) T. Ibusuki, K. Takeuchi, *J. Mol. Catal.*, **88**, 93 (1994).

参考文献

- ・窪川 裕, 本多健一, 斉藤泰和, 光触媒, 朝倉書店, 東京, 1992.
- ・季刊化学総説 No. 23, 光が関わる触媒化学 光合成から環境化学まで, 学会出版センター, 東京, 1994.
- ・大谷文章, 半導体粉末表面で起こる光触媒反応の速度論的考察 酸化チタン光触媒の高活性化をめざして, *表面*, **33**, 436 (1995).
- ・藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, 光クリーン革命 酸化チタン光触媒が活躍する, シーエムシー, 東京, 1997.
- ・酸化チタン光触媒の開発と環境・エネルギー分野への応用展開 ~ 固定化・可視光化・薄膜化・活性制御・評価手法~, 技術情報協会, 東京, 1997.
- ・古南 博, 大谷文章, 光触媒の調製法, *電化*, **66**, 996 (1998).
- ・大谷文章, 古南 博, 光触反応と評価, *電化*, **66**, 1099 (1998).
- ・藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, 光触媒のしくみ, 日本実業出版社, 東京, 2000.
- ・環境触媒ハンドブック 第 11 章 光触媒, エヌ・ティー・エス, 東京, 2001.

[戻る](#)