

論文の内容の要旨

論文題目： Studies of the behavior of active species formed on TiO₂
photocatalyst

(和訳： 酸化チタン光触媒上に生成する活性種の挙動に関する研究)

氏名： 石橋 賢一

1. 緒言

可視部において透明でかつ高活性な酸化チタン薄膜が開発され、生活空間に存在するような微弱な光でも、脱臭、防汚、抗菌等に対して有効であることが明らかにされると、酸化チタン光触媒は、真に実用可能な材料として様々な分野に応用されるようになった。実用化への道が開かれてきているが、固体表面反応である光触媒反応は、その反応機構に関して必ずしも明確になっていないことが多い。本論文では、反応の途中に生じる不安定で高活性な活性種の挙動を直接観測することにより、光触媒反応のメカニズムを明らかにすることを目的とした。また、光第2高調波発生 (SHG) 法によって、光触媒反応を解明する可能性についても検討し、さらに、芳香族系化合物が、光触媒反応によりどのように分解するのかを観測するためのモデル化合物として、 π 共役系分子 (オリゴアセン) のみから構成されるLB膜の作製を試みた。

2. スーパーオキシド (O₂⁻) の検出 (生成過程・失活過程・定量)

SiO₂膜を予めコートしたガラス基板上に、チタンアルコキシド溶液をディップコートし、500°Cで1時間焼成した透明酸化チタン薄膜 (膜厚 0.4 μ m) を試料とした。酸化チタン薄膜への光照射には、超高压水銀灯の365nmの輝線を用いた。酸化チタンの透明薄膜に紫外光照射し、照射光遮断後にルミノール溶液を滴下すると、化学発光が観測され、照射光強度が強い (15 mW/cm²) 場合、発光量を光遮断後からの時間に対してプロットすると図1のようになった。つまり、ルミノールと反応する活性種の減衰は寿命の短い過程 (約3秒) と長い過程 (約50秒) の二つの指数関数的

減少（2種類の活性種）で近似できた。 O_2^- と選択的に反応する化学発光物質（ウミホタル・ルシフェリン誘導体MCLA）を用いると長寿命の過程は、酸化チタン上に生成した O_2^- の減衰過程に対

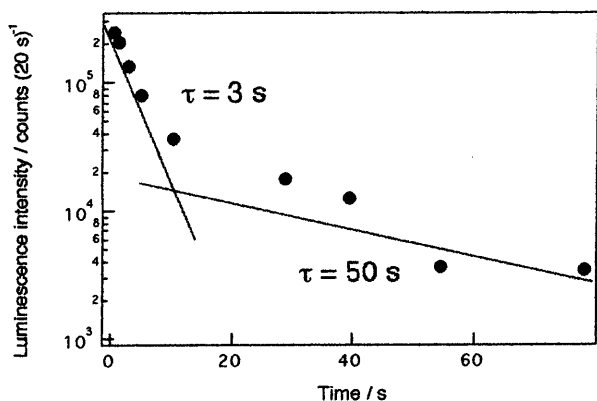


図1 光遮断後からの時間と発光量の関係（15mW）

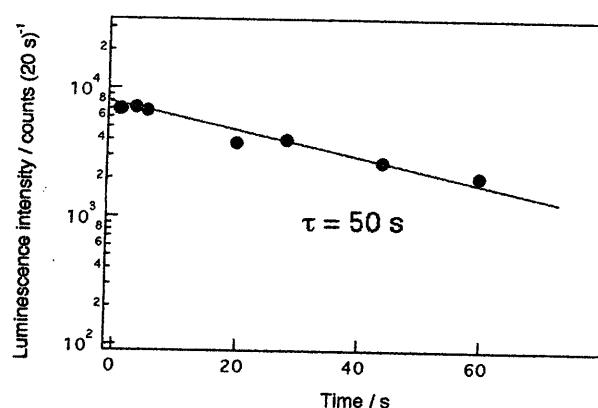


図2 光遮断後からの時間と発光量の関係（1μW）

応していることがわかった。一方、照射光強度が弱い（ $1\mu W/cm^2$ ）場合、短寿命成分（表面にトラップされた正孔 h^+ ）に対応すると考えられる）がほとんど観測されず、発光量は光遮断後からの時間に対して単一の指数関数的減衰（ O_2^- に相当）で近似できた（図2）。さらに減衰過程を詳細に検討すると、生成した O_2^- の失活過程は、不均化反応や他の分子との反応等ではなく、 O_2^- が酸化チタン表面の酸素空孔などにトラップされて、電子を酸化チタンに受け渡すことにより失活していくものと考察された。

次に、励起光遮断後に残存する O_2^- の絶対量を2種類の手法（化学発光光子数、テトラニトロメタンの還元）で求めた。ルミノールの化学発光光子数から判断すると、紫外光励起した酸化チタン上に残存する O_2^- の量は、 $1\mu W$ の光を10分間照射した後では、およそ 10^{14} （個/ cm^2 ）のオーダーにあり、水中では気相中の約2倍存在すると見積もられた。テトラニトロメタン $C(NO_2)_4$ は、 O_2^- とすばやく反応し、350nmに吸収を持つ〔吸光係数 $\epsilon(350\text{ nm}) = 14800$ 〕安定な還元

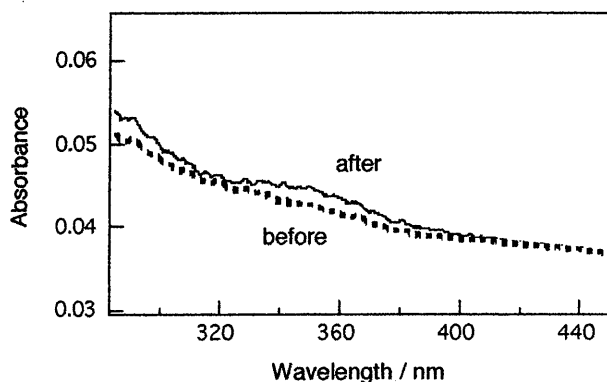


図3 テトラニトロメタン水溶液の吸光度変化

体を生成するため O_2^- の定量に用いられてきた。そこで、紫外光励起した酸化チタン上にテトラニトロメタン水溶液を滴下すると350nmの吸光度の増加が観測された（図3）。この吸光度から、水中で酸化チタン上に生成した O_2^- の濃度を求めると、 10^{14} （個/ cm^2 ）のオーダーにあり、化学発光光子数から求めた値とほぼ一致する結果が得られた。

3. OHラジカル（ $\cdot OH$ ）、正孔（ h^+ ）の検出（生成量子効率）

$\cdot OH$ は光触媒反応の主要な活性種と考えられることが多い。クマリンやテレフタル酸は、 $\cdot OH$ とのみ選択的に反応して、蛍光性の物質を生成することから、 γ 線や超音波の照射強度測定用のプローブとして用いられてきた。そこで、この蛍光プローブを、光触媒系における $\cdot OH$ の選択的検出に適用した。テレフタル酸のNaOH水溶液中に酸化チタン薄膜を入れ、紫外光を照射すると、図4のように、ヒドロキシ体の波長に相当する426nmにピークを持つ蛍光強度が次第に増加した。また、

蛍光強度の増加量 ($\cdot\text{OH}$ の生成量) は照射時間に対して比例して増加し、テレフタル酸のかわりにクマリンの水溶液を用いても同様の結果が得られた。そこで、このテレフタル酸をプローブ分子として、 $\cdot\text{OH}$ の生成量子効率を求めると、 7×10^{-5} となり、一般の光触媒反応の量子効率よりもかなり低いことが分かった。一方、ヨウ素イオンをプローブ分子として正孔自体の生成量子効率を算出すると 5.7×10^{-2} と大きな値となり、 $\cdot\text{OH}$ ではなく正孔自体が光触媒酸化反応の主要な活性種となっていることが分かった。

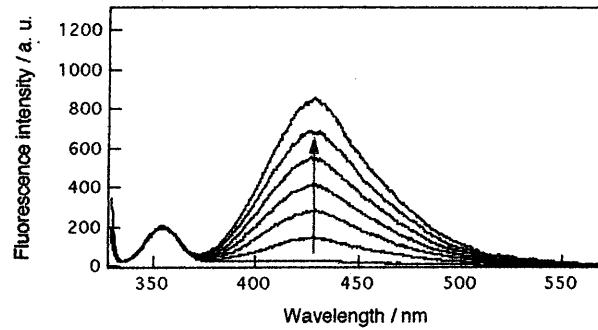


図4 テレフタル酸水溶液の蛍光強度変化

4. 光第2高調波 (SHG) 干渉法による Langmuir-Blodgett (LB) 膜 (有機超薄膜) の配向評価---光触媒上に生成する活性種の検出に向けた基礎的検討

非線形光学効果のうち光第2高調波発生 (SHG) を応用した分光法は、表面選択性や高感度分析が *in-situ* で行えることなどの特徴を持つことから、様々な界面の分析に用いられている。そこで、本研究では、この手法が酸化チタン光触媒反応の解析に応用できるのかどうかを検討した。特に SH 光の位相が分子配向に依存することに注目し、基板の表裏に作成した LB 膜からの SH 光の干渉パターンから分子配向を明らかにした。モデル化合物として、分子内にオクタデシル基を一本有するローダミン B 誘導体 LB 膜を選び、その配向状態を推定した。測定試料には、溶融石英基板の両面に、LB 法により累積した試料を用いた。励起光に対して試料を傾けると、試料の表と裏から発生した第2高調波が干渉し、入射角に依存して SHG 強度の増減 (干渉フリンジパターン) が観測された。

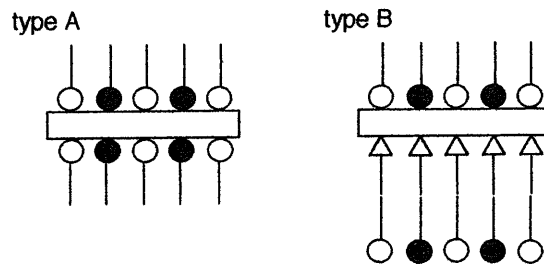


図5 ローダミン B 誘導体 LB 膜の試料

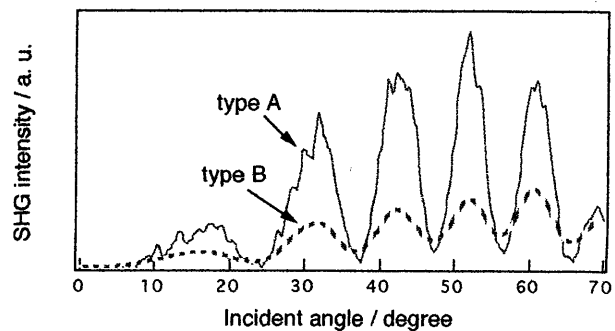


図6 ローダミン B 誘導体 LB 膜の干渉パターン

図5に示すように、基板の両面に親水基を基板方向に向けるように累積した試料 (typeA) と、片面にステアリン酸カドミウム単分子膜を1層コートして疎水性にした基板を用いて、ローダミン B 誘導体の基板に対する分子の向きが表裏で異なるように累積した試料 (typeB) を作成した。この場合、typeB のように分子が基板に対して逆の配向をとっても干渉パターンの位相に変化は観測されなかった (図6)。このことは、ローダミン B 誘導体分子が累積中あるいは累積後に基板に対する向きを反転した (overtuming) こと

を示している。以上のように、SHG 干渉法を用いることによって、基板上の分子を単分子層レベルで解析できることがわかった。このことから、SHG 干渉法が、酸化チタン光触媒上に生成する活性種の検出に用いることができる可能性が明らかになった。

5. オリゴアセン系 π 共役 LB 膜の作成 (芳香族系分子の光触媒的分解反応の解析)

炭素と炭素の飽和結合のように、結合に電子が局在した σ 電子系とは異なり、 π 共役電子系では、分子面に垂直に広がった π 電子雲が互いに相互作用して分子全体に広がっている。このような π 共役電子系においては、脂肪族のような非共役分子とは異なる性質を持つことが考えられる。そこで、分子の配列・配向制御を LB 法により行い、 π 共役分子 (芳香族系分子) を疎水部に持つ累積膜の作成にテトラセン-2,3-ジアルデヒド (図7) を用いることによって成功した。吸収スペクトルから、この累積膜は分子間に強い π - π 相互作用と van der Waals 力が働き、結晶に近い電子構造を持つことが明らかになった。この LB 膜を用いれば、酸化チタン光触媒反応により、基板上に規則正しく配列した芳香族系分子がどのような過程で分解されていくのかを詳細に明らかにすることができると考えられる。

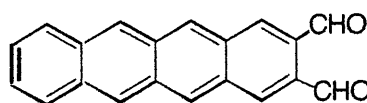


図7 テトラセン-2,3-ジアルデヒドの構造

5. 結論

本研究では、化学発光法や蛍光プローブ法を用いることにより、これまでに、あまり解明されてこなかった、光触媒反応進行時の活性種の挙動 (生成過程、失活過程、寿命、定量) を解明することに成功した。さらに、SHG 干渉法を用いることによって、単分子レベルでの表面分子の吸着状態を明らかにすることができ、光触媒反応を解析する手段となりうる可能性を示した。また、オリゴアセン系分子により π 共役系の LB 膜を作成することに成功し、表面に規則的に配列した芳香族系分子の光触媒的分解過程を詳細に検討する可能性を開いた。これらのことは、光触媒材料を実用化する上での安全性の検証のみならず、固体表面での光励起プロセスの解明という基礎的なレベルにおいても意義があると考えられる。

[発表状況]

- (1) K. Ishibashi, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, Y. Shirai, J. Abe, *Chem. Phys. Lett.*, 279, 107-111 (1997)
- (2) K. Ishibashi, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Thin Solid Films*, 325, 218-222 (1998)
- (3) K. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B*, 102, 2117-2120 (1998)
- (4) K. Ishibashi, O. Sato, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.*, 465, 195-199 (1999)
- (5) R. Baba, K. Ishibashi, O. Sato, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Denki Kagaku*, 61, 1030-1 (1993)
- (6) K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Electrochemistry Communications*, 2, 207-210 (2000)
- (7) K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 134, 139-142 (2000)
- (8) K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 104, 4934-4938 (2000)
- (9) K. Ishibashi, O. Sato, R. Baba, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, submitted to *J. Colloid and Interface Sci.*
- (10) K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, submitted to *Electrochemistry*.