

ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	2. 光化学の応用展開
中項目	2-1. 光触媒
小項目	

概要（200字以内）

光触媒研究は酸化チタンを中心に、水の光分解、光誘起分解・親水化反応について進められてきたが、これらの反応が進行するためには、屋外の太陽光程度の紫外光が必要である。すでに約30種類の光触媒製品が市販されているが、そのほとんどが屋外用途のものである。よって、生活空間にある蛍光灯などの光源で、効率よく機能を発揮する可視光応答光触媒材料が切望され、実現可能な材料が作製され始めている。実現すれば屋内用途だけでなくエネルギー製造や環境浄化など多方面への展開が期待される。

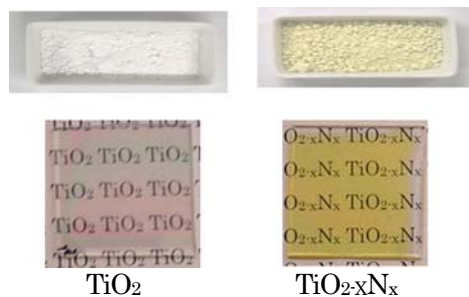


図 従来の酸化チタン(左)と可視光応答型酸化チタン(右)

現状と最前線

酸化チタンを励起して光触媒反応を起こさせるには、380nm以下の紫外光が必要であるため、屋外の太陽光にふくまれる紫外線であれば、光誘起親水化反応や光誘起分解反応から発揮されるセルフクリーニング効果や防曇効果、抗菌効果を得ることができる。実用化された製品も外装建材や自動車ドアミラーなど屋外用途のものが多い。空気清浄機など室内で使われるものは、装置に紫外線ランプを組み込むなどして、機能を発揮させている。太陽光や蛍光灯にふくまれる可視光に応答する光触媒材料が作製できれば、室内でのセルフクリーニング効果・空気浄化・抗菌効果などが得られる内装建材に応用可能になるだけでなく、水の光分解でのエネルギー獲得効率の向上や環境汚染物質の効率的な無害化にも展開できる。

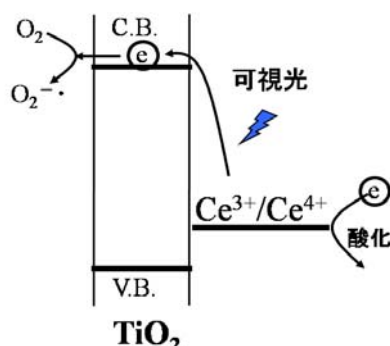
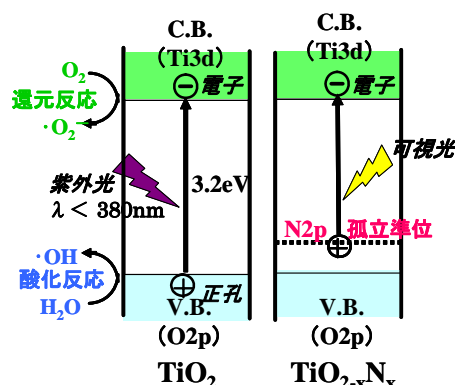
水分解を目的とした材料ではなく、大気中や水中で光誘起分解反応や光誘起親水化反応を行う可視光応答光触媒材料としては、現在のところ、アニオンドープ型の酸化チタンと白金塩化物担持酸化チタンの大きく2種類があり、一部市販もされている。前者のアニオンドープ型酸化チタンは、窒素を酸化チタンにドープした材料が2001年に *Science* に報告されてから、窒素の他にも硫黄や炭素などをドープした材料が次々と報告され、研究されてきた。これらの材料の可視光応答起源は、アニオンのp軌道からなる準位が酸化チタンの価電子帯の少し上方に形成されることによる(上図)。この軌道が孤立したミニバンドをバンド間に形成するのか、あるいは、主として酸素のp軌道から形成されている酸化チタンの価電子帯と縮退してバンド

の狭窄が起きるのは、アニオンのドーピング量に依存する。ドーピング量が多いほど可視光吸収は強くなるが、一方で光励起により発生する酸化力が弱まることになり、有機物分解に十分な酸化力を持たせるためには、孤立したミニバンドが形成している程度のかかなり低いレベルのドーピング量でなければならない。しかし、ミニバンドではバンド分散が小さいため正孔の移動度が低く、その結果、光触媒活性は紫外光励起の場合に比べ、量子効率で一桁程度小さくなってしまふ。そのため、可視光活性は十分ではなく、室内光のみで機能させるためには更なる高活性化が必要となる。

後者の白金塩化物担持酸化チタンは、可視光により白金塩化物が励起され、その後、酸化チタンに電子が移動するという初期過程を経るので、色素増感型に類似する。しかし、単なる色素増感型の反応ではなく、下記のような光誘起不均化反応が起き、強い酸化力を持つ白金錯体 ($\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}^0\text{Cl}_3^-$) が中間体として生成し、酸化反応を起こしているものと推測される。この材料は、現在報告されている中で最も高い可視光活性を示す。



さらに、新しい材料として、上記の白金塩化物が 高コストであるため、他の金属イオン、たとえば $\text{Ce}(\text{III})$ を酸化チタン表面に担持させた触媒を作製したところ高い可視光活性が得られた。これは、 $\text{Ce}(\text{III})$ から酸化チタン伝導帯への直接電荷移動(MMCT)という新しい増感機構によるものと考えられる(下図)。この光触媒は表面に吸着している金属イオンが酸化反応の活性中心となるため安定性も高く、正孔移動度も考慮することのないなど、設計自由度が極めて高いとの特徴を持っており、今後さらに高活性の可視光応答光触媒を得ることができると期待される。



上図 酸化チタンと窒素ドーピング酸化チタンのバンド構造

下図 金属イオン担持光触媒の反応機構

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
- 生活空間にある蛍光灯などの光源で、光誘起分解反応・光誘起親水化反応が進行し、十分な機能が得られる低コストな光触媒材料の創製
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
- 上記の光触媒材料の室内内装建材などへの実用化
- 自然界からエネルギーを取り出せる光触媒材料とそのシステムの創製

キーワード

酸化チタン、可視光応答光触媒、アニオンドーピング型酸化チタン、白金塩化物担持型酸化チタン

(執筆者： 橋本和仁)