

# 光触媒の原理



大谷 文章 • 北海道大学触媒化学研究センター

## キーワード

光触媒反応、酸化チタン、超親水化、メチレンブルー、完全酸化、可塑剤、バルク、価電子帯、バンドギャップ、正孔、再結合、本多-藤嶋効果、量子収率、可視光応答性、アナターゼ、アモルファス、ドーピング、気相法

## 光触媒反応とは .....

酸化チタンをコーティングしたガラス板と普通のガラス板に光を照射すると、酸化チタンをコーティングしたほうはかけた水が薄く広がって流れるのに対し、普通のガラスでは筋になって流れます(図1左)。つまり、酸化チタンに光を照射すると、その表面が親水化して接触角がほぼゼロになり、水が薄い膜になって広がるという濡れやすい表面ができます。このことが光

触媒の特徴の一つで、超親水化現象と呼ばれています。

また、酸化チタンをコーティングした板の上に青色の色素であるメチレンブルーをつけて光を照射すると、光があたった部分だけが白くなります(図1右)。これは光酸化反応で、酸化チタンなどの光触媒によって空気中で有機物二酸化炭素にまで完全酸化される現象です。

光触媒では、この2つの現象が重要で、これらを利用してさまざまな実用化が進められてい

**超親水化現象：**酸化チタン光触媒薄膜に光を照射すると表面が親水化して接触角がほぼゼロになる＝水が薄い膜になって広がる



左：酸化チタンコート 右：通常のガラス

**光酸化反応：**酸化チタンなどの光触媒により、有機・無機化合物が完全酸化される(＝デモンストレーション)。メチレンブルーの色が消え、フォトマスクのところだけ残る



図1 光誘起超親水化現象と光酸化反応

ます。われわれの研究室がある北海道大学創成科学研究棟の西面の窓ガラスには酸化チタンがコーティングされており(図2)、それによってガラス表面がきれいに保たれていますし、可視光・赤外線もカットされています。

実用化されたものでもっともわかりやすい例がテントです。普通のテント素材を屋外で使っていると汚れがどんどんついていきます。しかし、テント素材の表面に酸化チタン光触媒を塗布しておく、きれいな状態が保たれます(図3)。テント材料であるポリ塩化ビニールには可塑剤が含まれており、これが染み出して一種の糊のようなはたらきをすることで汚れが加速されます。しかし、酸化チタンの光酸化反応により、染み出した可塑剤が分解されるため、長期間屋外においてもきれいに保たれます。これと同時に、酸化チタンを塗布した表面に光があたると超親水的になるため水が流れやすくなり、汚れを洗い流してくれます。このように、光酸化反応と超親水化現象を利用することによって、



図2 酸化チタンコーティングガラス 北海道大学創成科学研究棟の西面のガラスは酸化チタンコーティングされている。可視光・赤外線カットにも効果がある

セルフクリーニングと呼ばれる効果が得られます。

### 光触媒反応の基本原理

光触媒反応の基本原理をまとめると図4のようになります。この1枚の図だけで何時間も説明できるくらいの内容ですが、ここではかいつ

まんで述べることにします。まず、半導体などの結晶性の固体は、原子・分子の離散的な電子の軌道が帯状(バンド)になった、バンド構造と呼ばれるエネルギー構造をもっています。ここで重要なことは、価電子帯と呼ばれる電子が詰まったバンドと、伝導帯と呼ばれる電子がはいっていないバンド、さらに両者のあいだに禁制帯(バンドギャップ)があることです。この図では価電子帯から伝導帯へと上にいくほど電子のエネルギーが大きくなります。禁制帯幅を超える大きなエネルギーをもつ光が吸収される

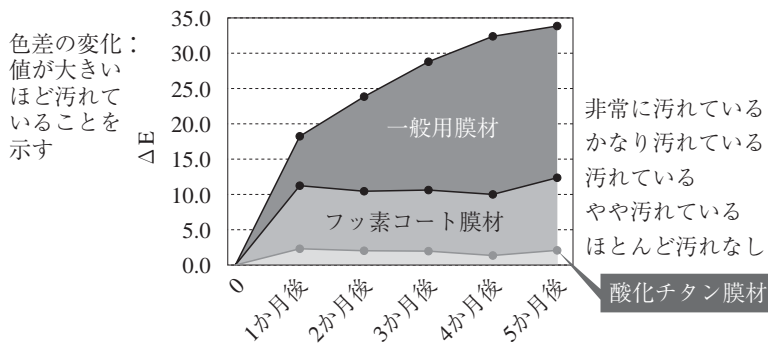
屋外暴露5か月後の状態



一般用膜材

フッ素コート膜材

酸化チタン膜材



膜材料であるポリ塩化ビニール(PVC)には必ず可塑剤が含まれており、これが表面に染み出すことによって汚れが加速される

図3 酸化チタン光触媒を塗布したテント素材(太陽工業株式会社 HP <http://www.taiyokogyo.co.jp/futsal/feature.html> より許可を得て転載)

と、価電子帯の電子が励起されて伝導帯に移ります。

もう一つのポイントは、光のエネルギーを吸収して価電子帯の電子が伝導帯に励起されたとき、価電子帯に正孔という電子が抜けた穴が残ることです。正孔は電子とは逆の性質をもっています。電子が何らかの化学物質に移動すると還元が起こりますが、正孔が化学物質に移動すると酸化

が起こります。このように電子と正孔は逆向きのはたらきをします(図5)。光触媒反応では、光によって光触媒中に生じた励起電子と正孔が、それぞれ還元と酸化を起こすことによって反応が開始することが特徴です。

光触媒の実用化を考えるとときに重要なことは、通常条件では酸素が存在するということです。酸素は励起電子と非常に反応しやすい性質をもっています。ほとんどの場合、光触媒は空気中で使いますので、酸素が存在します。光触媒に生じた励起電子は容易に酸素に移動し、その結果、残った正孔による酸化反応が進みます。先ほどの光酸化反応は、このような仕組みで起きているのです。

ただし、励起電子と正孔が発生しても、必ず

光触媒が光を吸収して励起電子と正孔ができる  
励起電子と正孔がそれぞれ還元、酸化反応を起こす  
酸素(O<sub>2</sub>)は励起電子と反応しやすい

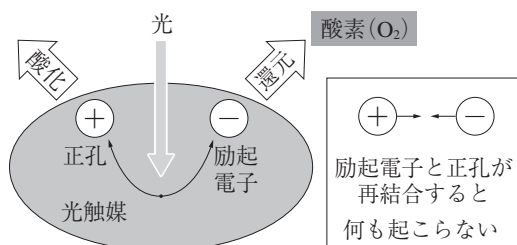


図5 励起電子と正孔のはたらきと再結合

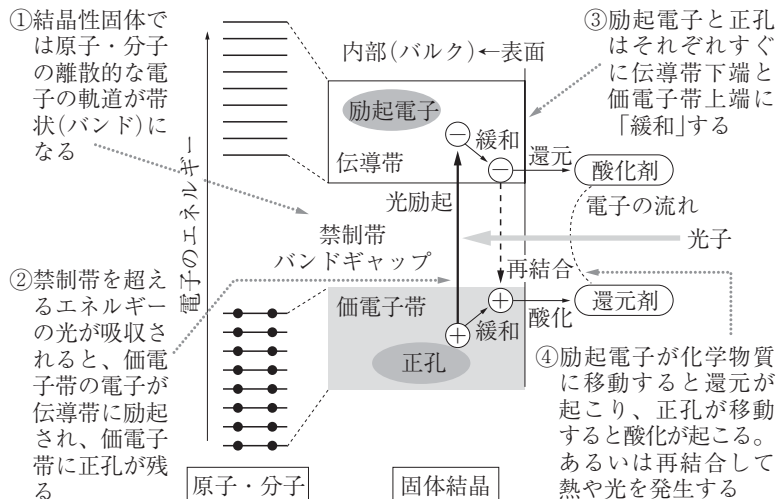


図4 光触媒反応の基本原則

反応するわけではありません。励起電子と正孔が再結合すると何も起こらないことになります。実際には吸収された光エネルギーが熱エネルギーに変換されたことにはなりますが、化学反応としては何も起こりません。したがって、発生した正孔と励起電子を再結合させない工夫が必要です。前述のように、酸素は再結合が起こらないように電子を奪うはたらきをします。このために、空気中で光触媒を使うと非常に効率がよいのです。

### 励起電子と正孔による還元・酸化 ……

1972年に藤嶋昭先生と本多健一先生が、酸化チタン電極と白金電極を用いた電気化学反応系に光を照射すると水が分解されることを報告されました。これが本多-藤嶋効果と呼ばれる光電気化学反応による水の分解です。暗いところでは電解が起こらない程度の低いバイアス電圧を印加するか、酸化チタン側をアルカリ性に、白金電極側を酸性にして(化学バイアス)、光を照射すると、酸化チタン側から酸素が発生します(図6)。これは、正孔によって水が酸化された結果です。白金電極上では水素が生成します。酸化チタンでできた励起電子が外部回路を通して白金まで来て水を還元するという、いずれも水が反応基質になる反応です。一方で酸化が、

酸化チタン電極と白金電極を用いる電気化学反応系

- 1) 暗所では電解が起らない程度のバイアス電圧を印加する
- 2) 酸化チタン側をアルカリ性、白金極側を酸性にする(化学バイアス)

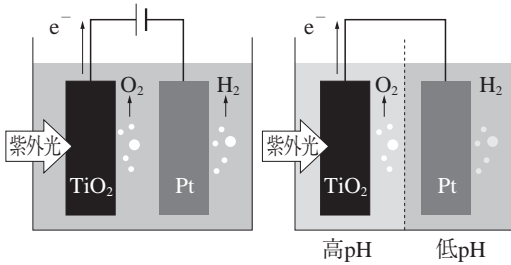


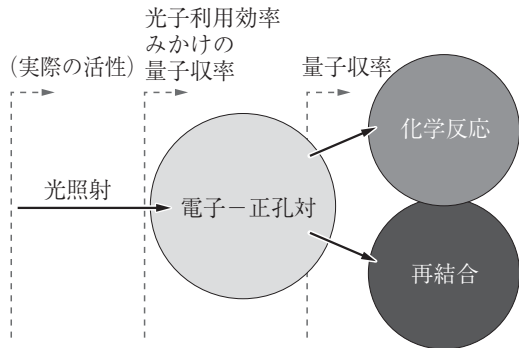
図6 光電気化学による水分解

もう一方では還元が起って水が分解されます。

このように、励起電子と正孔は、有機物の分解だけではなく、さまざまな酸化還元反応に利用することができます。超親水化現象も含めて光触媒反応と呼ばれるものは、基本的にこの励起電子と正孔による反応です。

光触媒反応を、実際に利用することを考えるときには、その効率を制御する必要があります(図7)。第1段階では光照射があり、光が光触媒に吸収されると電子と正孔が発生します。発生した電子と正孔は化学反応を起こしますが、再結合することもあります。光触媒反応の全体の効率は、照射した光をどれだけ効率よく使って化学反応を起こすことができるかによって決まり、光が吸収される段階、化学反応の段階、そして、再結合の段階の少なくとも3つを考える必要があります。第1段階では、できるだけ多くの光を吸収して電子、正孔を発生させることが重要です。可視光応答性光触媒の開発に関する研究はこの部分を増やそうという発想です。また、再結合を少なくすることも重要です。これについてはあまりわかっていない部分もありますが、電子と正孔が再結合する「再結合中心」を減らすことが一つの方策になります。さらに、表面で化学反応を起こしやすくすることも大事です。この3つがうまくいったときに初めて光触媒反応は効率よく進行します。

(超親水化現象も電子-正孔によって起こる)



- (1) 多くの光を吸収して電子-正孔を発生
- (2) 再結合が少ない
- (3) 表面で化学反応を起こしやすい

図7 光触媒反応の効率

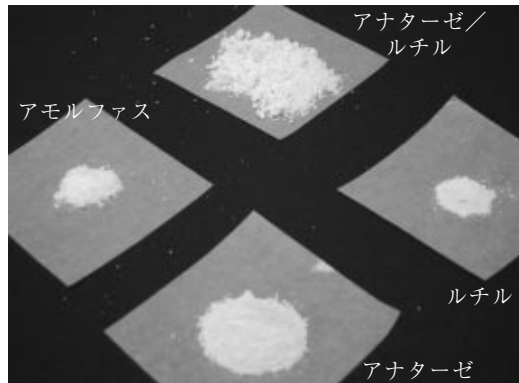


図8 酸化チタン光触媒の例 いずれも白色=可視光を吸収しない

### 光触媒の代表選手「酸化チタン」 ……

典型的な光触媒である酸化チタンには、主な結晶型としてアナターゼとルチルという2種類があり、これらが混じっているもの、さらにアモルファス(無定形)があります。いずれも透明な膜をつくれますが、普通につくると白い粉末になります。色が白いのは、酸化チタンが紫外光のみを吸収して、可視光は吸収せず散乱させるためです。これは欠点でもありますが、無色ですから塗っても材料のものと色が変化しないという利点でもあります。それ以外にも光安定性、酸化還元力、無毒、入手が容易といった利点があります(図8)。