

可視光応答型を用いた光触媒反応に対する研究事例

Review of the photocatalyst reaction using the visible light

鈴木 尚子 大瀧雅寛

Hisako Suzuki and Masahiro Otaki

(お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス)

1、はじめに

高度浄水処理の一つとして光触媒を用いた水処理技術が研究されている。その中でも酸化チタン (TiO_2) を用いた光触媒処理は、人体には無害であり、安価であるため、今後の実用化に向けて期待されている。しかし、光触媒については反応機構や水処理への最適な応用法など解明されていないことが多い。

2、光触媒反応機構

酸化チタンに、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長 (約 380 nm 以下の紫外線) の光源を照射すると、自由電子 (e^-) と正孔 (h^+) という2つのキャリアが生成され、大きな酸化還元電位が生じ、 O_2 や $\cdot\text{OH}$ などの活性種が生じる。溶存物質は、これらの活性種により酸化還元反応を受けたり、正孔により直接酸化を受ける場合がある。(Fig 1 参照)

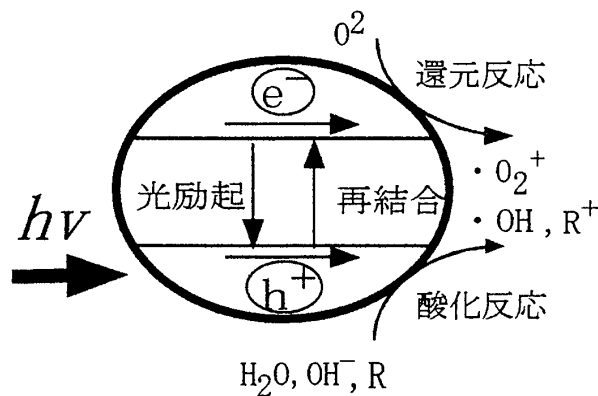


Fig 1 Photocatalytic reaction Mechanism

3、光源 (紫外線と可視光) について

紫外線光源として用いられる代表的なものに、254 nm にピークを持つ短波長である低圧 UV ランプ、300~400 nm の波長を持つブラックライトランプ、200~400 nm の波長を持つ中圧 UV ランプなどがある。ここで紫外線とは、一般的に 400 nm 以下の波長を指し、可視光とは、400~780 nm の波長光を示す。可視光としては、太陽光や蛍光灯が代表的なものである。

4、可視光応答型光触媒

光触媒を用いた水処理は、酸化電位が高く、耐塩素性病原微生物の不活化や消毒副生成物前駆物質の分解などが期待できる。しかし一方で、触媒表面でのみ反応が起こることから、反応効率が低いという問題点がある。また、400 nm 以上の波長の可視光では、ほとんど反応が起こらないため、十分な触媒活性を得るためには、UV ランプやブラックライトなどの特殊光源が必要となる。そこで、太陽光や蛍光灯などの光でも十分な光触媒活性を得られるように、光触媒の活性波長領域を可視光側に拡大させるため、可視光応答型光触媒の研究は広く行われている。しかし、その研究の多くは気相中での反応を対象としている。以下にその例を挙げる。

C.Lettmann ら (2001) によると、光触媒である酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、タングステン (WO_3) に異種遷移金属元素を

ドーピング(添加)する金属ドーピング法により、可視吸収が起こることがわかった。酸化チタンにコバルト(Co)をドーピングして、4-クロロフェノール(4-CP)を分解対象物として、蛍光灯(可視光)を照射すると、酸化チタンでは、ほとんど分解されないのに対して、コバルトドーピング酸化チタンでは、4-CPが約50%分解された。同様に、酸化スズに、セリウム(Ce)をドーピングさせると、4-CPが約55%分解された。そして、タングステンに、イリジウム(Ir)をドーピングさせると、4-CPが約60%分解された。この理由は、金属を光触媒にドーピングすることで、金属から励起電子が光触媒に移動し、エネルギーが十分高い状態となり、光触媒が励起されることによる。このようにして、紫外光よりエネルギーの低い可視光でも分解反応が起こったと考えられる。

R.Asahiら(2001)では、酸化チタンを窒素でドーピングした窒素ドーピング酸化チタンが可視光でも触媒反応を示すことを発表した。光触媒に酸化チタンと窒素ドーピング酸化チタン、分解物にアセトアルデヒド、紫外線にブラックライトと可視光に蛍光灯を用いて対照実験を行ったところ、ブラックライト照射では、2つの光触媒は同程度の触媒活性を示し、蛍光灯照射では、約3倍程窒素ドーピング酸化チタンの触媒活性の方が大きくなったという実験結果が得られた。これは、酸化チタンに窒素といった不純物を添加したことで、酸化チタンのエネルギー状態が不安定になり、電子が励起されやすくなったためエネルギーの小さい可視光でも反応が起こったと考えられる。

S.Sugihara(1999)によると、酸化チタンに酸素欠陥が生じた場合に可視吸収が行われた。この酸素欠陥型の酸化チタンでは、360 nmの紫外線照射時の酸化力よりも450から480 nmの可視光を照射した時の酸化活性の方がはるかに大きく、酸化能力が保持されることが実験か

ら得られた。

窯業指導所(2001)では、酸化チタンにX線照射することで、酸化チタンが可視光吸収を示した。このX線照射酸化チタンを用いて、太陽光と波長の近いキセノンランプ(Xeランプ)で、アセトアルデヒドガスを分解すると、酸化チタンより、約1.4倍の速度で分解が起こることが確認された。

5、まとめ

光触媒に酸化チタンを用いる時は、光源に紫外光を利用した方が効果的であるが、光源に可視光を用いる場合は、可視光応答型光触媒を用いる方が光触媒反応の効率がよい。これらのことから、様々な光触媒と光源の組み合わせにより、目的にあった処理装置の設計が、可能であると考えられる。安全な水を確保するため、塩素やオゾンなどの薬品に頼る水浄化作用ではなく、このような無薬注の水処理技術の研究を目指す必要がある。本研究は、可視光応答型光触媒を用いて、効率のよい光源を模索し、水汚染物の分解に応用しようと試みるものである。

6、参考文献

Christian Lettmann, Heike Hinrichs, and Wilhelm F. Maier "Combinatorial Discovery of New Photocatalysts for Water Purification with Visible Light" *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 3160 - 3164, (2001)

R.Asahi, T.Morikawa, T.Ohwaki, K.Aoki, and Y.Tagu "Visible-light Photocatalysis in Nitrogen-doped Titanium Oxides" Toyota Central R&D Laboratories Inc, Nagakute, Aichi 480-1192, Japan (2001)

Shiniti Sugihara "Abstract of Development of high efficiency purification technology using TiO₂ based visible photocatalyst" Ekodebaisu (1999)

窯業指導所 "高活性光触媒の開発" (2001)