

可視光応答型光触媒のメカニズム

Mechanism of Visible Light Catalyst

馬 華・大瀧雅寛

Hua Ma and Masahiro OTAKI

(お茶の水女子大学 人間文化研究科ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

現在 光触媒反応についての研究では、光源として 380nm 以下波長を持っている紫外線しか使われない。光触媒反応の原理より、380nm 以下の波長光で、 TiO_2 のバンドギャップ以上のエネルギーが得られると半導体内部の電子が価電子体から伝導体に励起し、価電子体には正孔が形成される。それにより光触媒表面に酸化・還元反応が起こる。

一方、太陽光には紫外線はわずか3~4%しか含まれず、400~800nm の可視領域の光が大部分である。また、室内の照明使用としての蛍光灯が、放出する光はその大部分が 400~500nm の可視光である。この可視光を有効利用することができる新型な酸化チタン光触媒があれば、利用可能範囲が広がる。蛍光灯と太陽光はどこでも存在するため、利用しやすく、また安価である。さらに、太陽光と蛍光灯は、人体に悪い影響を与える紫外線をほとんど放出しない。以上の理由で、可視光応答型光触媒を開発するのは、非常に大きな意味がある。

2. 可視光応答型光触媒の開発と歴史

可視光応答型光触媒製法が、いろいろな研究され、活発になってきている。1997年以降大阪府立大学の安保により、イオン注入法やマグネトロンスパッタ法の研究が行われている。また、1998年にエコデバイス(株)により、プラズマ法が発表された。2001年には、(株)豊田中央研究所から、窒素ドーブによる研究が発表された。このように、さまざまな手法で作られた可視光応答型光触媒の実用化が望まれる。以下に上記の可視光応答型光触媒のメカニズムについてそれぞれ紹介する。

3. 可視光応答型光触媒のメカニズム

I.) イオン注入法とは、 TiO_2 光触媒に遷移属イオンを少量注入すると、注入量の増加とともに吸収される

光波長が長波長側にシフトして、太陽光の30%程度までが吸収できるようになる。注入するイオンは、V、Cr、Fe、Mnなどの遷移金属イオンである。例えば、Vイオンを高電場で加速し、酸化チタンの内部に1個1個分散して注入する。注入されたイオンは、 TiO_2 内部の表面から200~300nmの所で、最大分布を取るように分布し、表面にはほとんど分布しない。 TiO_2 の Ti^{4+} が本来ある格子の位置に、注入したVイオンが置き換わる (V^{4+} が ESR で観測された)。こういったように、ドーブ方法で不純物エネルギー準位を作るのではなくて、 TiO_2 の一部になることで、その TiO_2 の価電帯と伝導帯のエネルギー状態が修飾されることになる。

II.) マグネトロンスパッタ法は、 TiO_2 焼結体をターゲットに、アルゴンでこれをスパッタして、基板の上に薄膜の酸化チタンを作る。 10^{-4} 程度の非常に希薄な酸素圧と基板の温度を制御することによって、可視光を吸収する TiO_2 薄膜ができる。これは、純粋な薄膜 TiO_2 であり、450nm より長い波長の可視光によっても、光触媒作用を示す。

III.) TiO_2 光触媒のバンドギャップは、それ自身の構造から決められる。従って、二酸化チタンの構造を変化させることにより、バンドギャップが小さくなり、長波長の可視光を吸収可能にするという観点から、可視光応答型光触媒が試作されている。ドーブ型はその代表的な光触媒である。

a) 窒素ドーブ型光触媒というのは、 TiO_2 に窒素をドーブしたものである。分子構造は TiO_{2-x} (Ti-O-N という書き方もある) の x の酸素の一部が窒素原子に置き換わった状態である。Nドーブした TiO_2 伝導帯のバンドギャップ端に新しい準位を形成し結果としてバンドギャップの減少 (3.2 eV から 2.5eV になる) により可視光による反応が可能とな

る。NはO2pとの混成軌道の形成による可視光応答化が可能である。窒素は無害な物質なので、窒素ドープ型の光触媒は廃棄しても二次公害を起こさないという利点がある。

- b) 金属ドープ型は、TiO₂に金属をドープして、可視光に反応させるようにしたものである。この型では、不純物準位を作ることによってバンドギャップが小さくなり、可視光でも反応するようになる。ドープの位置及びドープする金属の種類などに注意しなければならない。ドープしたことによって、電子とホールが再結合しやすくなり、量子収率低下となる場合もある。
- c) 酸素欠陥型は、TiO₂から酸素を少し取ったものでTiO_{2-x}になる。電位は約0.5eVになり、バンドギャップが小さくなる。こういう可視光応答型光触媒は、低温プラズマ処理及び湿式法により製造できる。低温プラズマ処理とは、水素を使って、電子レンジで使うようなマイクロ波で作るプラズマ(13.56MHzの高周波)で、ST-01という光触媒を素材に使い、水素雰囲気の中で熱をかけながら酸素を引き抜いていくと、約400°Cで、グレーの色が着いているの物ができ、その可視活性が発現した。プラズマの特長としては、結晶形に対しても表面積に対してもほとんど影響を与えずに酸素を引き抜くことができる。湿式法は、プラズマ処理をしなくても、アンモニアで加水分解して焼くだけで非常に高い活性を出すことができるシンプルな方法である。

IV.) 金属超微粒子担持ルチル型酸化チタン光触媒(青色可視光応答型)も開発された。TiO₂の結晶構造には、主としてアナターゼ型とルチル型が存在する。ルチルの吸収端はアナターゼより長波長から始まるため、可視域から応答するアナターゼより優れた光触媒材料になる可能性がある。ナノ粒径制御による金属超微粒子担持技術と表面改質技術による総合的な高機能化により、ルチル型酸化チタン光触媒の青色可視光化が実現された。金属微粒子をTiO₂表面に担持させると、電子が金属側に移行するようになるので、TiO₂中でのホールの寿命が長くなり、酸化還元反応に有効となる。担持する金属をPtにし、

その粒径を制御してナノ粒子にまで小さくすると、ルチルでは電子・ホールの再結合消滅過程を小さくする効果以外に、量子効果の発見により電子が有効に酸素分子に移行し、還元過程が強力に起こり、結果として光触媒機能が向上することが得られる。表面処理法としては(1)水素還元、(2)高圧・高温水蒸気加熱、(3)アルカリ処理、(4)酸処理、(5)熱処理などが考えられる。TiO₂の表面処理による吸着OH基の増加、特に金属担持では焼成過程における吸着H₂Oを減少させた状態の回復が必要となる。

V.) 可視光応答光触媒を開発するには、層状化合物を利用した層間包接が、有効な一つの方法となる。層間包接法とは層状化合物のインターカレーション反応を利用して層状化合物(ホスト半導体)の層間にもう一つの半導体(ゲスト半導体)を合成して包接することである。可視光域が使える光触媒の候補としては、2.4eVのCdS、2.3eVのFe₂O₃、2.8eVのWO₃などであるが、化学的に不安定、非常に短い電子とホールの寿命などの問題がある。光触媒の活性を上げるために、電子とホールの寿命、即ち電子とホール再結合の抑制することが必要になる。層間包接より、光励起された電子がゲスト半導体からホスト半導体側に流れやすいため、ホールの再結合が抑制できる。さらに、層間に入る半導体はnmオーダーの微粒子になるため、量子サイズ効果による普通の半導体では起きないような光触媒反応を起こすことがいわれている。

4. まとめ

可視光応答型光触媒の成形法は、従来型の触媒をベースにした製法が主である。可視光応答型光触媒には市販されているものもあり、これから実用化に向けて研究開発が進むと考えられる。しかし いずれはしても、触媒の高効率化を実現するのは、いぜんとして大きな課題となっている。

参考文献

- 1) 可視光応答型光触媒開発の最前線、 エヌ・ティー・エス(株)、2002.
- 2) 埜田博史: 光触媒の本、 日刊工業新聞社、2002.