

光触媒の基礎

歴史

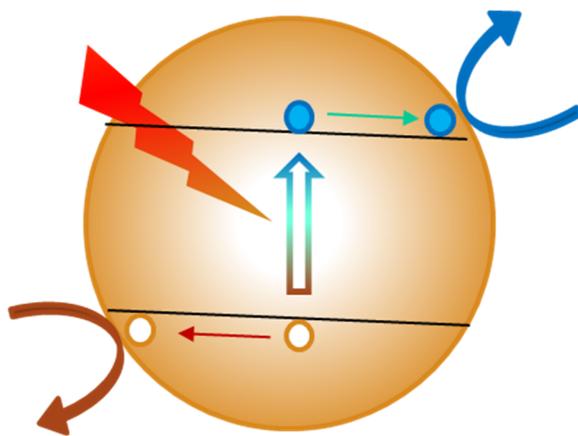
光の性質

半導体の性質

光電気化学

反応速度論

活性評価法



野坂芳雄

野坂篤子

nosaka@nagaokaut.ac.jp

序章

序文

著者らは 2004 年に「入門光触媒」⁽¹⁾を上梓した。この本は、幸い、光触媒に携わる多くの諸氏の利用に預かっている。しかし、出版からすでに、10 年余も経過し、その間、光触媒の研究は急速に進歩した。そのため、変更を要する箇所が生じ、改訂の必要性を感じていた。そこで、「入門光触媒」と類似の構成で、主要な最新情報を取り入れた英語版⁽²⁾を英国王立化学協会 (Royal Society of Chemistry) から出版することができた。この本は、副題を「基盤科学から応用まで」とし、基礎部分の充実を図ったが、紙面の制約などで、細部については省略を余儀なくされた箇所もある。そこで、光触媒の基礎に関して、まだ、あまり紹介されていないトピックスを取り入れ、光機能材料研究会 (会長 藤嶋昭 東京理科大学元学長) が刊行する会報光触媒に連載することにした。光機能材料研究会は光触媒工業会の参画企業を中心とした 100 余の企業と 20 余名の官学の研究者で構成されている。これら会員に会報光触媒は配布され、一般書店では入手困難である。そのため大学等の研究者の目に触れることはほとんど無い。また、「入門光触媒」の改訂版に当たる最近刊行した本は英文であるため、初学習者には利用しにくいきらいがある。そこで、会報光触媒に上梓した原稿をほぼそのまま編集して、1 冊の書籍にまとめたいと考えていたが、より多くの学習者が利用できるようにと考え、本学の電子書籍とした。本稿の採録を快諾いただいた、会報光触媒の著作権者筆頭の、技術教育出版株式会社の真勢正英様に謝意を表します。

光触媒基礎講座の連載は 6 回にわたり、そのまま章立てとした。第 1 章では、「光触媒の歴史」⁽³⁾について、できうる限りの文献や総説を調べ、最も詳しい解説になったと自負している。第 2 章以降は、「光」の科学的基礎と光触媒に関連する光の性質⁽⁴⁾、「半導体」の電子状態の考え方と光吸収における状態間遷移⁽⁵⁾、「電気化学」的な考え方と光照射した半導体表面での電気化学的反応⁽⁶⁾、光触媒の「反応速度」に及ぼす光強度や反応物濃度の影響⁽⁷⁾、JIS を主とする「評価法」の簡単な解説⁽⁸⁾からなる。各章はほぼ独立しており、ページ番号は各章毎につけたので、必要な部分から読み進んでもらえると思う。また、定説とされているものの問題点や著者が気になる箇所を特に詳しく書いてあるので、節によっては読み飛ばすことも可能である。Pdf 版はカラーで見やすくなったほか、索引はないが、葉をつけ、また検索機能もあるので、必要箇所を探すのには便利だと思う。

2018 年 10 月

引用文献

- (1) 「入門光触媒」野坂芳雄、野坂篤子、東京図書 (2004)
- (2) “*Introduction to Photocatalysis: From Basic Science to Applications*” Y. Nosaka and A. Nosaka, Royal Society of Chemistry. London, 272pp (2016)
- (3) 野坂芳雄、野坂篤子：光触媒基礎講座(I) 光触媒の歴史と近未来, 「会報光触媒」**2016**, 50, 56–83.
- (4) 野坂芳雄、野坂篤子：光触媒基礎講座(II) 光の性質と光触媒, 「会報光触媒」**2017**, 52, 44–71.
- (5) 野坂芳雄、野坂篤子：光触媒基礎講座(III) 半導体の特性と光触媒, 「会報光触媒」**2017**, 53, 42–71.
- (6) 野坂芳雄、野坂篤子：光触媒基礎講座(IV) 光電気化学と光触媒, 「会報光触媒」**2017**, 54 巻, 28–57.
- (7) 野坂芳雄、野坂篤子：光触媒基礎講座(V) 光触媒の反応機構, 「会報光触媒」**2018**, 55 巻, 34–59.
- (8) 野坂芳雄、野坂篤子：光触媒基礎講座(VI) 光触媒の活性評価, 「会報光触媒」**2018**, 56 巻, 18–41.

目次

第1章 光触媒の歴史と近未来	
1 はじめに	1-1
2 光触媒の歴史の概要	1-1
3 光触媒の歴史 I (1970 年以前)	1-4
3.1 粒子状光触媒の始まり(1920 年代)	1-4
3.2 化学産業革命とのかかわり(1930 年代)	1-7
3.3 励起子の概念と粉末吸収スペクトルの登場 (1930-1940 年代)	1-8
3.4 ZnO 光触媒の研究 (1950-60 年代)	1-11
4 光電気化学の歴史	1-13
5 増感光電極の歴史	1-16
6 光触媒の歴史 II(1970 年以降)	1-17
7 近未来への光触媒の発展	1-19
7.1 水の太陽光分解	1-19
7.1.1 単独半導体光触媒	1-19
7.1.2 直列半導体光触媒 (Z-スキーム)	1-20
7.1.3 半導体光電極	1-20
7.2 CO ₂ の還元	1-21
7.3 センサーへの応用	1-21
7.4 臨床医学への応用	1-22
7.5 有機合成への応用	1-22
7.6 超親水性の利用	1-22
7.7 産業界での応用	1-22
第2章 光の性質と光触媒	
1 はじめに	2-1
2 光源と色材の色	2-1
2.1 種々の光源と黒体放射	2-1
2.2 光の色と色材	2-4
2.3 色度座標と色温度	2-6
3 光と電磁波	2-8

3.1 電磁波とエネルギー	2-8
3.2 光強度を表す単位	2-11
3.3 Maxwell 式	2-12
3.4 光学定数と誘電率	2-14
4 光の吸収	2-18
5 光の反射と干渉	2-20
6 光の進行の遅延(フォトニック結晶)	2-22
7 粒子による光の消衰	2-24
(i) 吸収がない場合	2-24
(ii) 吸収がある場合	2-25
8 粒子懸濁溶液の光吸収	2-26
(i) 粒子の凝集がない場合	2-26
(ii) 粒子が凝集している場合	2-27
(iii) 実際の場合	2-27
9 拡散反射スペクトルとクベルカ=ムンク関数	2-28
第3章 半導体の特性と光触媒	
1 はじめに	3-1
2 固体中の電子のエネルギー	3-1
2.1 分子の中の電子と固体中の電子	3-1
2.2 結晶固体中の電子エネルギーの表し方	3-3
(a) 一次元の原子配列の場合	3-3
(b) 2次元の原子配列の場合	3-5
2.3 フェルミ準位と導電性	3-7
2.4 有効質量	3-8
3 半導体による光の吸収	3-10
3.1 自由キャリア吸収と赤外吸収	3-10
3.2 バンド間吸収	3-11
(a) 直接許容遷移の吸光度	3-14
(b) 直接禁制遷移の吸光度	3-15
(c) 間接許容遷移の吸光度	3-16
(d) 間接禁制遷移の吸光度	3-17
(e) 吸光スペクトル端の比較	3-18

4 量子サイズ効果	3-19
5 酸化チタン以外の光触媒半導体	3-22
第4章 光電気化学と光触媒	
1 はじめに	4-1
2 固液界面での電子移動反応	4-1
3 酸化還元電位	4-5
4 半導体光電気化学	4-10
4.1 ホンダ・フジシマ効果	4-10
4.1 フラットバンド電位とモット・ショットキー解析	4-14
5 ルチルとアナターゼ酸化チタンのエネルギー構造	4-19
6 半導体粒子のエネルギー構造	4-25
7. 電極反応と粒子状光触媒	4-27
第5章 光触媒の速度論と反応機構	
1 はじめに	5-1
2 光触媒反応の時間スケール	5-1
3 基本的な速度論解析	5-2
3.1 光触媒過程のモデル	5-2
3.2 光励起速度と吸光度	5-4
3.3 量子収率	5-5
3.4 粒子サイズの量子収率への影響	5-7
3.5 酸化生成物の生成速度	5-9
3.6 反応物の光触媒表面吸着	5-10
3.6.1 吸着平衡の仮定(LH 機構)	5-10
3.6.2 LH(Langmuir-Hinshelwood)機構の検証	5-11
3.6.3 LH 機構に関する最近の議論	5-15
3.6.4 二次元梯子モデルによる	
光触媒反応の解析(補足)	5-17
3.7 反応の光量律速と物質移動律速	5-19
3.7.1 光量律速反応	5-19
3.7.2 物質移動律速反応	5-19
3.7.3 気相反応の反応速度	5-20

3.8 光触媒反応の温度依存性	5-21
4 光触媒反応の詳細	5-22
4.1 液相における OH ラジカルの反応への関与	5-22
4.2 初期反応物(活性酸素)	5-25
4.3 一般的な光触媒分解反応機構	5-25
第6章 光触媒の活性評価	
1 はじめに	6-1
2 JIS-ISO による活性評価の概要	6-1
3 セルフクリーニング	6-3
3.1 接触角法	6-3
3.2 メチレンブルー分解法	6-5
3.3 インクによる簡便法	6-7
4 空気浄化	6-8
4.1 NO 除去	6-10
4.2 有機汚染物質の除去	6-11
4.3 小形チャンバー法によるホルムアルデヒド除去	6-13
4.4 アセトアルデヒドの完全分解	6-14
5 DMSO による水の浄化試験	6-15
6 溶存酸素消費	6-16
7 微生物	6-17
7.1 抗菌性能 (Antibacterial activity)	6-18
7.2 抗カビ性能 (Antifungal activity)	6-19
7.3 抗ウイルス活性 (Antiviral activity)	6-19
7.4 防藻活性 (Antialgal activity)	6-20
8 水の太陽光分解反応の評価方法	6-21

第 1 章 光触媒の歴史と近未来

1. はじめに

本章は光触媒の歴史と近未来への応用の可能性について解説したもので、英語本⁽¹⁾ (“Introduction to Photocatalysis”) の第 1 章 (“What is Photocatalysis”) の一部と、第 10 章 (“Future Applications of Photocatalysis”) に対応する。後半の近未来の応用については日々進歩するので、本稿では、図表を含めずに端的にまとめたが、逆に光触媒の歴史については、時間を掛け出来る限りの資料を集めて、後世に残る記録となるように、詳細に記述した。光触媒は、一般に半導体光触媒反応、すなわち「半導体固体を光増感剤として用いる化学反応」のことを言っているが、色素や錯体の均一系溶液を用いる光増感反応を光触媒と呼ぶ場合もある。歴史的に見ても、光触媒と表題がつく「光触媒反応」はそれほど旧くないが、固体による光増感反応と一般には認知されていた現象が光触媒の始まりに相当する。言うまでもないことだが、科学研究の報告は実験検証を基に成り立つ普遍的な事象を扱っている。従って、時代背景を考慮する必要はあるにしても、過去の研究報告といえども現代でも充分参考になる場合が多い。

この章では、光触媒基礎講座の連載第 1 回⁽²⁾の記述に従い、固体（粉末）に光照射時に生じる反応、電極への光照射の効果、色素増感の電極への応用に注目し、第二次世界大戦前の報告、戦後の半導体理論と安定な半導体光電極としての酸化チタンの発見、太陽エネルギー利用と、その近未来への発展等について解説する。

2. 光触媒の歴史の概要

本多（以下敬称略）は半導体電極や色素増感を用いる光電気化学の始まりについて比較的詳しく⁽³⁾解説している。また英語の簡単な解説論文も著している⁽⁴⁾。一方、徳丸は光化学分野での広い見識に基づき、広範な調査をもとに、光触媒の黎明期について、読み応えのある総説を著している⁽⁵⁾。藤嶋も数多くの総説の中で光触媒の歴史について触れているが、中でも、Zhang と Tryk との共著の総説⁽⁶⁾が歴史については最も詳しい。橋本ら⁽⁷⁾も最近に至る光触媒とその応用の歴史を総説で述べている。英国の Mills らも光触媒全般にわたる解説⁽⁸⁾を書いている。近年では、Serpone、Emeline、堀越ら 3 カ国の研究者が共著で詳細な総説⁽⁹⁾を著している。大谷は、光触媒に関連する古い文献から 14 件のトピックスについて、独自の視点で詳しく解説している⁽¹⁰⁾。また、佐藤は自身のホームページ⁽¹¹⁾で、日本の光触媒の黎明期から研究が活発になるまでの歴史を中心に述べている。筆者

も独自で調べた結果を総説⁽¹²⁾の一部に書いたので、その時の調査および既に出版されている総説を踏襲し、問題点等を提起しつつ、光触媒の歴史について以下に詳しく解説する。

図 1 に、SciFinder (米国化学会 Chemical Abstract) に掲載された光触媒に関連する報告の数と、その中で TiO₂ に関する報告数を年次別にプロットした。光触媒に関連する報告は、1908 年に刊行され始め、その数は、2015 年にはゆうに 10000 件を超えるまでになった。その中で、TiO₂ の占める割合は 2005 年に最も多く、第 3 章で述べるが、最近の 2 年間でも 45% を占める。TiO₂ が光触媒の代表的なものとなっている。次に多いのが、ZnO に関するもので 10% を占める⁽²⁾。

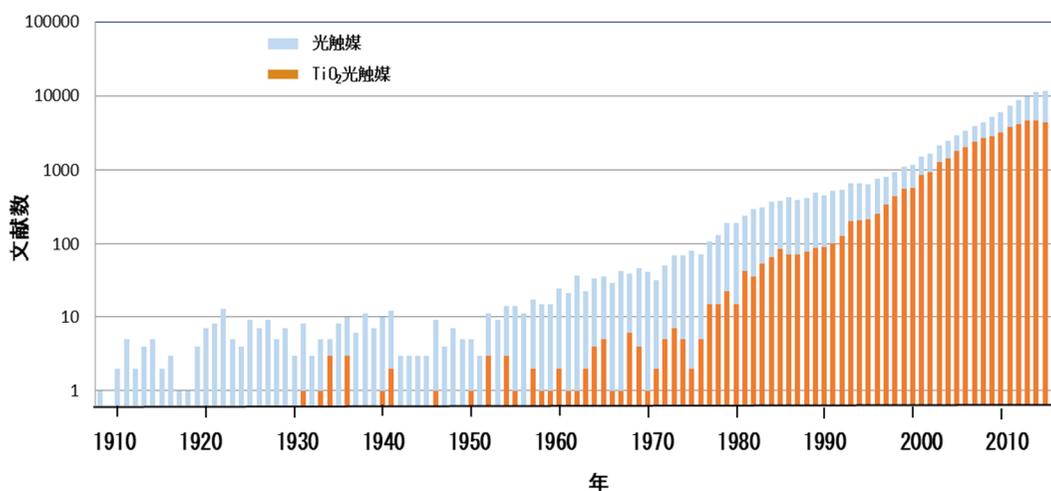


図 1 光触媒の報告数とその中の酸化チタンの報告数の年次推移。
SciFinder (米国化学会) で検索

まず、光触媒 (Photocatalysis) という語句の由来について振り返ってみよう。1910 年にはすでにロシアの研究者が「光触媒」と題する書を著している^(5,9)。また 19 世紀の中頃から研究されていた、シュウ酸のウラニル塩による電子受容型増感作用の現象についての報告⁽¹³⁾ の中でも、Photocatalysis という語句が使われている。しかし、いずれも、現在の半導体光触媒の概念とは異なる「増感型光反応」に対して「光触媒」という語句が使われ始めたようである。ちなみに、日本で「光触媒」という用語 (訳語) が初めて使われたのは、1915 年だと云われている⁽⁵⁾。

しかし、当時は「光触媒」現象とは認識されていないが、色素に ZnO を加え、光照射すると、色素の退色が促進される「不均一系 (heterogeneous) 増感型光反応」、現在で言う、半導体光触媒作用に相当する現象が 1911 年に、Eibner⁽¹⁸⁾により報告されている。この「不均一系増感型光反応」を一般的に「光触媒反応」と称することが問題視され、それについて Mills が議論している⁽⁸⁾。その分野の研究が広まるにつれて、呼称が短いので、往々にして狭義の意味で現在は一般に「光触媒」という語句が、「半導体固体による不均一系増感型光反応」という意味で使用されている。

現在に至る光触媒とその関連分野の研究の歴史は、まず、「粉末系の触媒」への光の作用としての研究、次に「固体の電極」への光の作用としての科学の発展、さらに、銀塩写真の「色素による増感」としての発展の3つの流れに分け、振り返ることができる。これに対応して、粒子状触媒、光電極、色素増感の3つの分野について、重要と思われる項目を図2に記載した⁽²⁾。

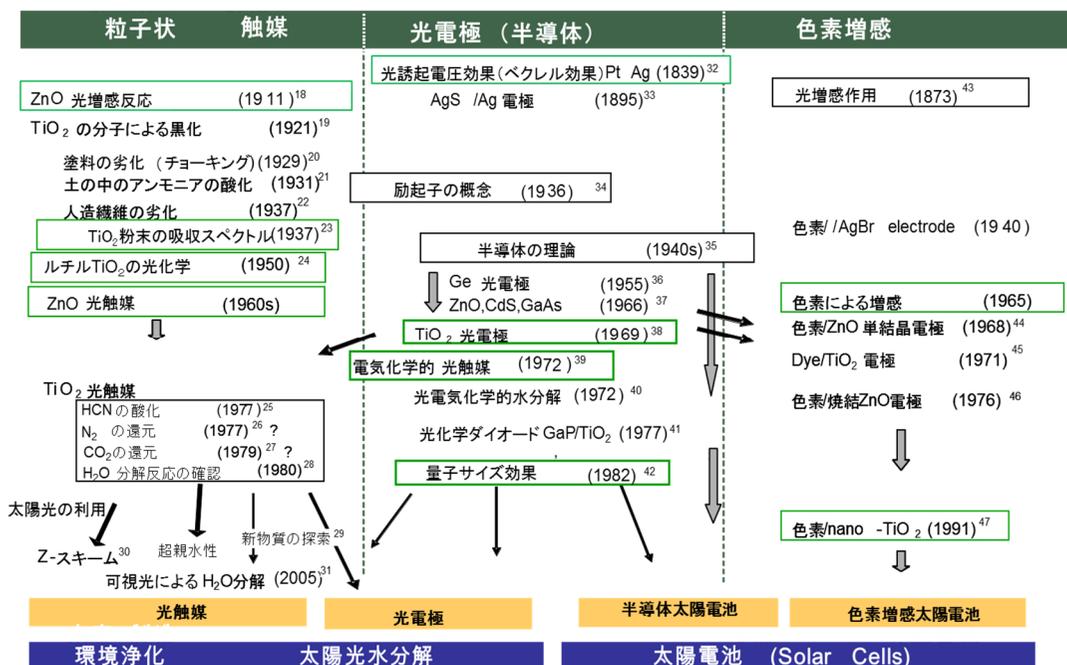


図2 光触媒および関連科学の発達の歴史。

3. 光触媒の歴史 I (1970 年以前)

3.1 粒子状光触媒の始まり(1920 年代)

ZnO による光増感反応についての Eibner⁽¹⁸⁾の 1911 年の報告には、図表による表示がない。というのは、これは、3 回に分けて連載された化学新聞記事だからである。Chemical Abstract によると、内容は色素を単体、あるいは ZnO、BaSO₄、CaCO₃、鉛白(2PbCO₃·Pb(OH)₂)、リトポン(主成分 ZnS) などの顔料と混ぜたものを塗布した板の一部をガラス板で、また一部を、光を通さないもので覆いをし、光退色を調べた結果、ZnO を加えたときのみ、影響がみられたというものである。1, 2 の例外を除いて、色素の退色や黒化はガラスの覆いをしたほうが何も覆いをしない部分よりも大きかった。色素に代えてコールタールを用いると最も変化しにくいことがわかった。HgO, HgI, HgS, PbO₂, PbO, Pb₂O₃, Co, Cd、およびクロムイエロー(主成分 PbCrO₄) などについても実験したが、ZnO を加えた場合に水性色素 (water color) の変化が最も大きかった。ZnO 以外にも、程度は低いが、ZnCO₃, ZnSiO₃, ZnS でも色素の退色が認められた。Fe 色素 (プルシアンブルー) では退色効果は小さいが、それはその色が濃いためだと思われる。以上の記述から、ガラスで覆った箇所での作用が大きいということは、反応に酸素の関与がないと推測されるので、この反応は酸素を電子受容体とする色素増感型光反応ではなく、ZnO の光吸収による色素の酸化や還元が生じた光触媒反応であると考えられる。

1920 年になると Renz⁽⁴⁸⁾が、淡黄色を呈する CeO₂に少量のプラセオジミヤ (PrO_x) やテルビア (TbO_x) を混合し、太陽光を当てると青灰色に変色することを見出した。また、これを暗所で放置すると元の淡黄色に戻る。ただし、CeO₂ 単体では光照射しても色の変化はない。Renz は、これは Ce が混合物を光で酸化しているのではないかと解釈した。翌 1921 年には、TiO₂, CeO₂, Nb₂O₅ などの金属酸化物をグリセリン、酒石酸、クエン酸、マンノースなどに混合して光照射すると、これらを酸化して黒くする現象を観察している。そして、TiO₂ は還元されて青灰色になり、グリセリンはジヒドロキシアセトンに次いで、CO₂ が発生すると報告している⁽¹⁹⁾。

1920 年には、Tammann が焼成した ZnO を AgNO₃ あるいは Ag₂SO₄ の溶液に入れると、弱い光の下では 1 日経っても変化しないが、強い光の下では、即座に灰色になり、1 時間後には黒くなることを見出した⁽⁴⁹⁾。PbO を用いると、弱い光でも変化は起こるが、強い光に比べ変化は遅い。Fe₂O₃, Bi₂O₃, Sb₂O₅ および黄色の HgO を用いても、さらに遅いが変化は生じる。黒化はおそらく Zn²⁺イオン溶出に伴う Ag₂O の生成によるもので、ZnO 表面で Zn と Ag がイオン交換し、その交換速度が大きいため、ZnO が他の金属酸化

物による黒化の速さに優っているからだと解釈している。

このような Tammann の報告を受けて、光分解と電気分解の両方に造詣の深い Baur⁽⁵⁰⁾が、1924年に Perret と共に⁽⁵¹⁾ZnO の AgNO₃ 溶液に対する増感光反応を詳細に調べた。彼らは溶液中の Ag イオンの濃度減少、Ag 堆積量、中間体(Ag₂O₃)と Ag₂O の生成量、放出された O₂ ガス量と、反応後 H₂SO₄処理した

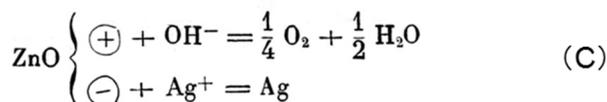
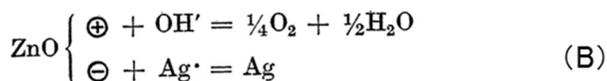
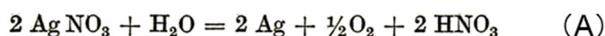


図3 AgNO₃のZnOによる光増感分解の記述 (A), (B) 1924年の論文⁽⁵¹⁾, (C) 1926年の論文⁽⁵⁵⁾

ときの O₂ 発生量、などを測定した。論文のデータにはバラつきが大きい8回の実験結果とその平均が等量の 95%であることから、ZnO の光照射によるアノード過程で1分子の O₂ が生じるのに対応して、4原子の Ag がカソード過程で生じることを示し、反応を図3のように記載している。この時代には、表現は異なっているが、すでに粉末系光触媒反応を電気化学の現象との関連で理解することが試みられていた。図3では ZnO は光増感剤を示しているが、有機色素を光増感剤とする反応にも同様の表現方法を用いて酸化還元を表している⁽⁵²⁾ので、固体中を電子や正孔が移動するという概念は、この時代にはまだなかったと思われる。Perret⁽⁵³⁾ は、その後1926年に ZnO による Hg₂Cl₂ の光分解等も調べている。

同1926年に Baur⁽⁵⁴⁾は ZnO によるメチレンブルー (MB) の光分解を行うと、還元反応としては MB のロイコ体が、また酸化反応として MB の分解が生じることを示した。さらにこの系にグルコースを添加すると、還元反応は変わらないが、添加したグルコースの方が酸化されることも示した。また、翌1927年には反応物が無い ZnO のみの懸濁液では、O₂ が還元されて H₂O₂ が生じ、一方、グリセリンやグルコースが共存するとそれらが酸化され、還元生成物である H₂O₂ の量が 20 倍になることを定量的に示している⁽⁵⁵⁾。

日本での ZnO 光増感反応の最初の報告は、1932年に京都帝国大学工学部の福島と堀尾⁽⁵⁶⁾による、色素、クリスタルスカーレット (CS) の光分解についてのものである (図4)⁽⁵⁶⁾。この色素の骨格であるアゾベンゼンを反応させると、H₂ 気流中ではアゾ基が可逆的に還元されるが、O₂ 気流中では反応しない。この反応は、溶媒を 95%アルコールにすると起こるが、溶媒をベンゼンやヘキサンに代えると生じにくい

ので、アルコールが ZnO による光増感作用で酸化されることを示唆している。この反応は ZnO の光吸収で起こるはずなので、そのことを図 4 B に示す分光感光試験で確認したと 5 年後に報告している⁽²²⁾。

さらに、堀尾⁽²²⁾は TiO₂ も ZnO と同様の増感作用を示すと 1937 年に報告している。この報告は MB の増感光分解に関するものだが、Baur⁽⁵⁵⁾の ZnO の場合と同様に、TiO₂ でもグルコースを添加すると、グルコースの方が酸化されて、MB の分解反応が抑制された。しかし、照射光源に使用した水銀灯に含まれる可視光線(波長 436 nm と 579 nm)で MB が励起されている可能性を排除できないと思われる。

具体的に言えば、MB の還元電位は 0.19V (NHE) で、酸化電位は >1.2V (NHE) なので、空気遮断下での反応は次のように起こると考えられる。すなわち、励起された MB から、TiO₂ の伝導帯に電子が移動し MB が還元されロイコ MB になる。一方、酸化された MB は分解せずにグルコースを分解して元に戻るといふ、色素増感型光触媒であった可能性がある。

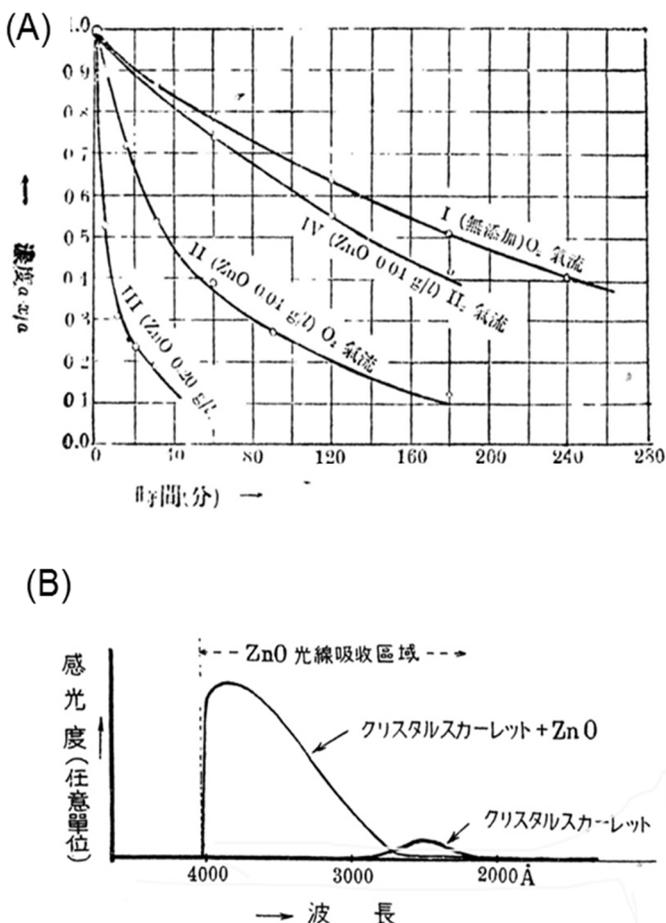


図 4 (A) ZnO添加量と色素退色の水銀灯照射時間依存性および攪拌ガスの影響を示す。CS濃度0.01g/L、ZnO濃度は(I) 0、(II,IV) 0.04g/L、(III) 0.2g/L。IVは水素ガス気流下。福島ら⁽⁵⁶⁾、工業化学雑誌(1932年)より転載 (B) CSおよびCS+ZnOを塗布した紙を分光で感光したときの感光度、堀尾⁽²²⁾日本学術協会報告(1937年)より転載。

3.2 化学産業革命とのかかわり(1930年代)

カラーペイントの発色を良くするために通常白色顔料が加えられるが、顔料として TiO_2 粉末を用いると、太陽光をあてると急激に退色する。このことは、1929年に Keidel⁽⁵⁷⁾が報告しているが、これは上記1921年の Renz の報告⁽¹⁹⁾に続く TiO_2 に関する報告である。同年に Wagner⁽²⁰⁾は Keidel とは異なるペイントを用い、同様の退色結果を得ている。彼は TiO_2 に不純物として残存する H_2SO_4 が退色の原因だと結論づけ、 ZnO を適量加えると色素を退色させない「中性の顔料」ができると報告している。

その当時では異色の研究であったと思われるが、光触媒として TiO_2 を用い、グルコースと硝酸の溶液に6時間太陽光照射するとアミノ酸が生じると Dhar ら⁽⁵⁸⁾が1934年に報告している。

この頃、化学産業が急速に発達し、人造絹糸（レーヨン）の製造が始まったが、繊維を白くするために混入する TiO_2 粉末が原因で繊維の耐光性が著しく損なわれるという現象が生じ、問題視されていた。この現象に関して、これは、 TiO_2 の光増感作用によるものであり、酸素の効果で繊維が光酸化されるためだと、1937年に堀尾⁽²²⁾が海外の報告を交えて論述している。

1920-30年代の光触媒作用に関する報告については徳丸の総説⁽⁵⁾に詳しく紹介されているが、それらの報告以外にも、アンモニウムの分解に関連した特記すべき論文がある。

Haber らが空気中の窒素からアンモニアの工業的製造に1913年に成功して以来、日本でも1920年代には、人工的に作られた硫安などのアンモニウム塩が化学肥料として広く使われ始めた。その化学肥料を強い太陽光にさらされる土地で長期間用いると土中に亜硝酸が生じ酸性土壌になる。その土壌成分を個々に検討すると、 $\text{TiO}_2 > \text{ZnO}, \text{CdO} > \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}, \text{SiO}_2$ の順に酸性度が大きくなることをインドの Rao と Dhar が1931年に見出した⁽²¹⁾。しかし、当時は、アンモニア自体が光分解することが知られていたため、強い太陽光が原因でアンモニアが光分解したのだと解釈する向きがあった。さらに、細菌の作用でアンモニアが変化するという説もあったようである⁽⁵⁹⁾。

1934年に土壌肥料学を専門とする麻生が東京帝国大学農学部で駒場土壌を用いて紫外線照射で微量の亜硝酸が生成することに気づいた⁽⁶¹⁾。京都帝国大学農学部で土壌化学を専門としていた大杉と青木はこの土壌の酸性化に着眼し、様々な実験を1932年から行い、その結果を1936年に報告している⁽⁵⁹⁾。その報告によると、インドの他にも英国やイタリアでも同様な研究が報告され⁽⁶⁰⁾ている。

(A) 第 三 表 14 時間照射 (昭和 7 年 5 月 16 日—18 日)

	TiO ₂	Ti(OH) ₄ + Aq	K ₂ TiO ₃	Na ₂ U ₂ O ₇	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO
NO ₂ -N	6.71	10.21	痕跡	痕跡	1.14	痕跡	痕跡
NO ₃ -N	36.86	9.68	0	0	痕跡	0	0
合計	43.57	19.89	痕跡	痕跡	1.14	痕跡	痕跡

(B) 第 九 表
3 時間照射 (昭和 7 年 8 月 11 日) 22 時間照射 (昭和 7 年 8 月 4 日—9 日)

温度 C	800	650	400	250	100	無処理	800	650	400	250	100	無処理
NO ₂ -N	3.32	1.96	0.50	0.39	0.39	0.39	16.96	8.96	2.25	1.50	1.39	0.71
NO ₃ -N	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡	15.11	19.71	16.36	16.36	16.54	12.57
合計	3.32	1.96	0.50	0.39	0.39	0.39	32.07	28.67	18.61	17.86	17.93	13.28

図 5 (A) 太陽光照射による炭酸アンモニウム水からの亜硝酸と硝酸の生成量 (N%) に対する添加粉末の種類依存性。(B) 含水酸化チタンの処理温度と分解活性。日本土壤肥料科学雑誌 (1936)⁽⁵⁹⁾ より転載

大杉らの研究では、2 mL の 0.01 M 炭酸アンモニウム水溶液を入れた丸底フラスコに 0.1 g の試験粉末を入れ、太陽光を照射し、反応液中の亜硝酸と硝酸を比色法で定量し、窒素量を百分率で表している。結果は、図 5 A に示すように、TiO₂ の活性が最も高かった。さらに、多くの実験をした結果、光増感活性は ZnO > TiO₂, TiO₂ ゲル > Ti(OH)₄+Aq > 獣炭、CaO > Na₂U₂O₇, K₂TiO₃, Fe₂O₃, MgO の順であった。含水酸化チタンでは、生成量が熱処理温度で大きく変化することも示した (図 5 B)。少々、意外だが、この大杉らの 1936 年の論文によると、1926 年に報告された熱触媒としての TiO₂ に関する情報⁽⁶²⁾は入手していたようだが、同時期に工学部の堀尾らが引用している Baur らの ZnO の光増感反応に関する文献^(54,55)は引用していない。当時、同じ大学でも、専門分野が異なると、関連した最新情報の交換がなかったということであろうか。

3.3 励起子の概念と粉末吸収スペクトルの登場(1930-1940 年代)

分野は異なるが、1930 年代に固体の性質を研究する物理の分野で、単結晶の電気伝導への光照射効果⁽⁶³⁾の研究から、励起子(exciton)の概念⁽³⁴⁾が知られるようになった。また、この頃に、固体の吸収スペクトルの測定が可能になり、英国の Goodeve⁽²³⁾が、固体粉末の吸収スペクトルを 1937 年に測定し、固体が光子を吸収すると光増感作用が生じるとする考えが確立する。ここでは、翌年刊行された論文から、次の 2 種類

の実験⁽⁶⁴⁾、すなわち、水銀灯の 365 nm 輝線と色温度 3000 K の白色灯 (pointlite) の 2 種類の光源を用いた実験を紹介する。試料は長波長に吸収を有するアゾ色素 (クロラゾールスカイブルーFF) を吸着させた TiO₂ 粉末である。水銀灯を用いた量子効率測定に使用された実験装置を図 6 に示す。A は硫酸銅水溶液の入った丸底フラスコで、可視光を吸収して紫外光のみを透過し集光する。照射光強度はフィルターを交換して変化させる。色素を吸着させた TiO₂ 粉末をセル B の中に設置し、下から光を照射する。この時、C に示す電磁石で 50Hz の交流電源を用いてセルを上下に振動させて、中の粒子を攪拌する。E は上下振動の幅を制限するためのゴム製ストッパーである。照射後の試料粉末から光で分解せずに残った色素を強アルカリ水で溶出させ、比色定量

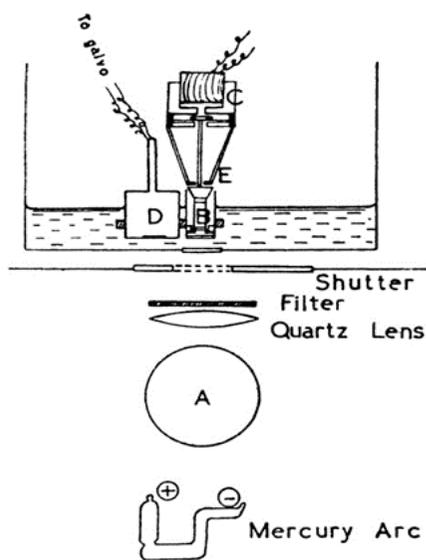


FIG. 2.—The Apparatus for Measurement of Quantum Efficiency.

図 6 TiO₂光触媒反応の量子効率測定のための装置。Transaction of Faraday Society (1938)⁽⁶⁴⁾より転載。

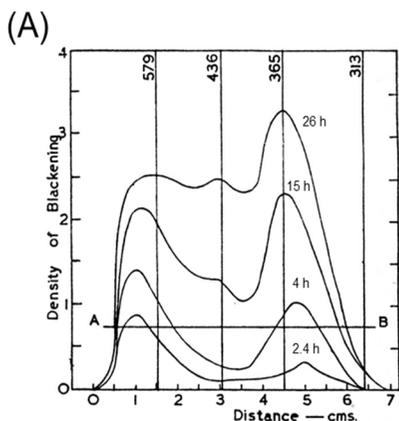


FIG. 4.—Microphotometer tracings of fading spectra for 2.4, 4, 15 and 26 hours' exposure.

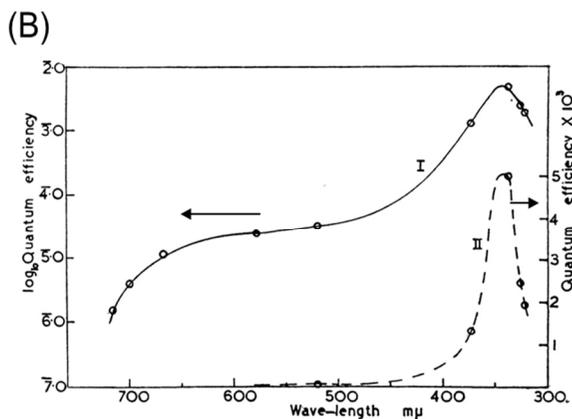


FIG. 5.—The variation in quantum efficiency with wave-length for sample B. Curve I refers to log scale and II to direct scale.

図 7 (A) TiO₂粉末に吸着した色素の退色スペクトル。横軸は感光板の位置 (対応するHg輝線波長/nmは上部に記入) (B) 量子効率の波長依存性、左の縦軸は対数表示。Goodeve, Kitchener, Transaction of Faraday Society (1938年)⁽⁶⁴⁾より転載。

する。照射前後で校正されたサーモパイル（熱電対列）D をセルの位置に移動させ、光強度（光子数）を測定する。吸光率を考慮し分解色素量と光子数との比較から、量子効率が 5×10^{-3} と計算された。

一方、白色光源を用いた実験では、7 cm の幅に広げた粉末に、プリズムで波長分解した光を照射し、一定時間照射後の退色を写真乾板に転写し記録する。写真乾板の黒化度を読み取った結果を図 7 A に示す。一定の黒化度を示す図 7 A の直線 AB と交わる波長と照射時間、および、その波長での粉末の吸光度、さらには前述の水銀灯実験の結果を考慮して、各波長での量子効率を計算すると図 7 B のようになる。この図から明らかなように、370 nm より短波長で TiO_2 の吸収に対応して量子効率が上昇し、 TiO_2 による光増感反応が生じていることがわかる。一方、500-700 nm の可視領域でも紫外光に比べ 2 桁低いが一定の量子効率を示す。この波長領域の励起光は色素のみが吸収するので、長波長では TiO_2 による光増感反応（光触媒作用）ではなく、励起色素から TiO_2 への電子移動に基づく色素増感型触媒分解が生じていると考えられる。短波長端での収率の減少は、光源の紫外線強度が低いことと、色素による吸収が小さいことによる誤差だと考えられる。光の量子説が登場してからさほど年月の経っていない時期に、おそらく当時では最新であったと思われる装置で、このような解析が行われたことは興味深い。この報告には後続の報告がある⁽⁶⁵⁾。それには、Renz⁽¹⁹⁾の報告から、当時までの報告を引用し反応機構について考察するとともに、彼らの「励起子仮説」についての他の研究者との討論も掲載されている。

第二次世界大戦後、1948年にルチルとアナターゼの TiO_2 や ZnO で薄膜をつくり、Ag の光析出および H_2O_2 や O_3 による溶解を記録材料に応用することが試みられている⁽⁶⁶⁾。 TiO_2 による有機物の光分解反応については、産業界も注目した。Jacobsen はチョーキングと光増感反応との関連に着眼し、様々な媒体中での光劣化を 1949 年に報告している。その中で、 TiO_2 がグリセリン中で還元され、 $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 結晶ができることを XRD で観測した⁽⁶⁷⁾と報告している。これはおそらく間違いと思われるが、この記述は、著名な Laidler ら⁽⁶⁸⁾の 1953 年の ZnO の報告にも引用された。そこでは、 ZnO と異なり TiO_2 などでは結晶の光分解



が起り、 H_2O_2 は生じないと記述されている。現在の知見とは異なるこの報告が TiO_2 が光触媒として永らく用いられなかった原因かもしれない。1950 年に『ルチルの光化学』という総説⁽²⁴⁾ が著されているが、その後は、触媒の研究では、専ら ZnO についての報告が多く、 TiO_2 の光触媒反応に関する報告は少ない。

3.4 ZnO 光触媒の研究(1950-60年代)

この年代に、Steinbach⁽⁶⁹⁾は、不均一系光触媒を、気相触媒の観点から調査し、総説に著している。そこで扱われている光触媒のほとんどは ZnO であり、これを用いて H₂O₂ の発生⁽⁶⁸⁾、フェノールの光酸化⁽⁷⁰⁾、グリセリン、ベンジルアルコール、および 7 種の脂肪族アルコールについての光酸化などを研究した結果を報告している。日本では、それまで ZnO 表面の O₂ の光吸着を研究していた管らがイソプロパノールの増感光分解を 1959 年に報告している⁽⁷¹⁾。不均一系光触媒の中では、TiO₂ については NiO と同じく、報告例はごくわずかである。

TiO₂ 光触媒の研究は数少ないが、1950 年に、エタノールやトルエン溶媒中で、TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, Pb₃O₄, Cr₂O₃ 粉末を用いて、アマニ油やリノール酸の分解と O₂ の吸着が調べられている⁽⁷²⁾。TiO₂ については、結晶系がアナターゼ型の方がルチル型より活性が高いと記述されている。また、1961 年には、ZnO あるいは TiO₂ を光増感剤として、MnO₄ 水溶液から酸素が発生するとの報告がでた。⁽⁷³⁾

固体の表面反応については Ruppel らが ZnO 粉末の伝導度測定から図 8A のように直径 100 nm の ZnO 粒子中のバンド間励起による電子正孔対の移動を 1957 年に紹介している⁽⁷⁴⁾。その後、1969 年に Freund と Gomes⁽⁷⁵⁾が、「半導体触媒の電気化学的方

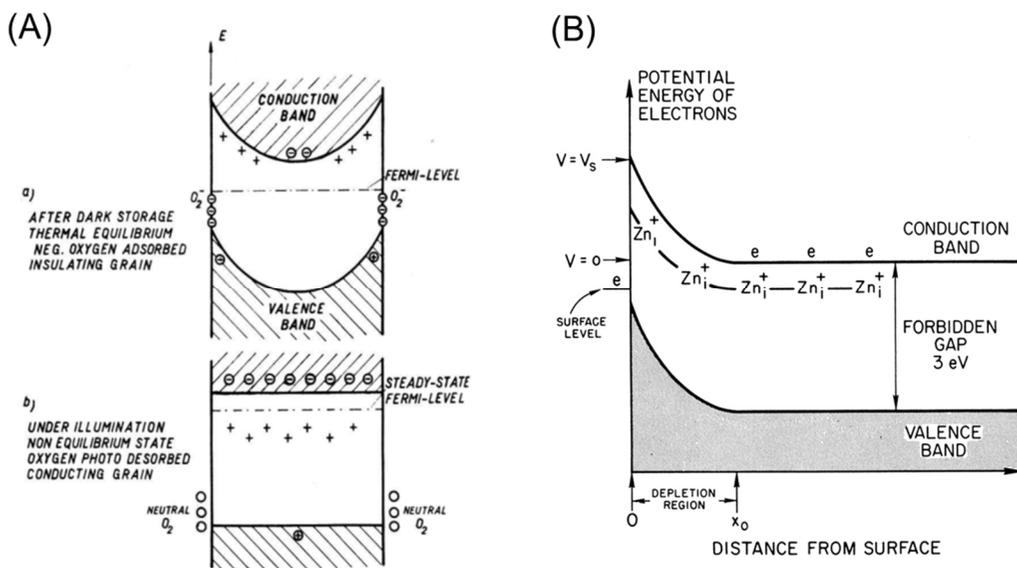


FIG. 1. Energy Band Diagram for Zinc Oxide.

図 8 (A) 100 nm ZnO 粒子の照射前(a)および照射下(b)の電子状態。Ruppel ら⁽⁷⁴⁾、*Helv.Phys.Acta*(1957)から転載。(B) ZnO のエネルギーバンド図。 Freund ら⁽⁷⁵⁾、*Catalysis Review* ©1969, Marcel Dekker, Inc

法による研究」に関する総説を著し、不均一系光触媒を概説している。それによると、「不均一系光触媒作用」とは、光照射した固体の存在によって熱力学的に好ましい反応が加速される現象、とのことである。後に光電気化学の項で述べる Gerischer の理論などを引用し、酸化反応を価電子帯に生じた正孔(p)の反応、還元反応を伝導帯に生じた電子(e)の反応としている。図 8B の surface level には吸着された被酸化物がくると説明している。1927 年の Baur の論文⁽⁵⁵⁾以降の論文を多数引用して、O₂ から H₂O₂ を生成する反応を光触媒の重要な反応として紹介している。それらの研究に用いられた半導体粉末の多くは ZnO である。また、1953 年の Laidler らの報告⁽⁶⁸⁾を引用して TiO₂ 粉末では H₂O₂ が発生しないとしているが、実はその Laidler らの報告は、ただ Weyl らの総説⁽²⁴⁾を引用しているだけで検証をしているわけではない。

不均一系光触媒に関しては Steinbach⁽⁶⁹⁾が 1972 年に総説を著している。その中で、1957 年の Ruppel の図 8A を紹介している。また、反応の活性化エネルギー q の照射光強度 I に対する依存性は $q_I = q_{\text{dark}} - \text{const} \times I^2$ という式に従うとしている。さらに、簡単ではあるが 1969 年の藤嶋らの報告⁽³⁸⁾も引用している。しかし、ここでも、光触媒として紹介されている半導体のほとんどは ZnO であり、TiO₂ を用いた 1938 年の Goodeve の「励起子仮説」⁽⁶⁴⁾は紹介されていない。

1960 年の増尾のアルコールの液相空気酸化に関する報告⁽⁷⁶⁾には、光増感反応が自己酸化反応の開始反応である場合、連鎖開始速度は光量の 1/2 乗に比例し、他の要素に支配されることなく時間に無関係に一定である、と記述されている。さらに、加藤と増尾⁽⁷⁷⁾は 1964 年にテトラリン溶液の TiO₂ による光触媒分解について詳しく調べている。また、酸素圧変化など種々の異なる条件下で多種類の TiO₂ について光触媒酸化の結果と速度論的解析を示している。1965 年には管⁽⁷⁸⁾が光触媒についての総説を著している。Baur の ZnO による H₂O₂ 発生の文献⁽⁵⁴⁾も表には載せてあるが、議論の中心が気相反応であり、酸化物表面の空気酸化触媒活性については、光照射による酸素の吸着増加が活性を向上させる、と考えていたようである。また、光触媒には普通の触媒と同様に寿命があるとしているのは当時の考えと思われるが、『自由エネルギーの増加を伴う反応について研究することは今後興味ある問題であろう。』と将来を予測していることは注目に値する。しかし、先に述べた Goodeve らの「励起子仮説」はここでも、引用されていない。

1970 年までの光触媒に関する文献は、1980 年半ばまでの文献とともに、Serpone らの総説⁽⁹⁾に比較的詳しく解説されている。

4 光電気化学の歴史

Becquerel は固体に光を照射した時生じる電氣的現象に注目し、それに関する論文⁽³²⁾を 1839 年に書いている。図 9 は本多の総説^(3,4)で紹介された Becquerel の実験に関する説明図である。Pt、Au、Ag、Pb などの電極に異なる色の光を照射すると、電極が正に帯電し、生じる電流が短波長の光で強くなると報告している。さらに、それは熱の効果によるものではないとも記述している。これは Becquerel 効果と呼ばれ、長年研究の対象として解明が試みられてきた⁽³³⁾。今日では、この効果

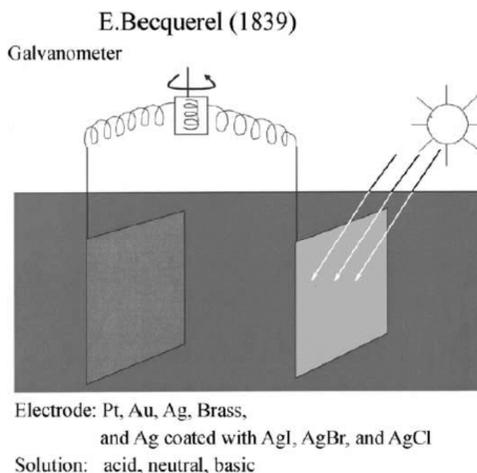


図 9 1839年に出版されたBecquerelの研究を説明する図。K.Honda, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* ⁽⁴⁾より転載。©2004 Elsevier, V.B.

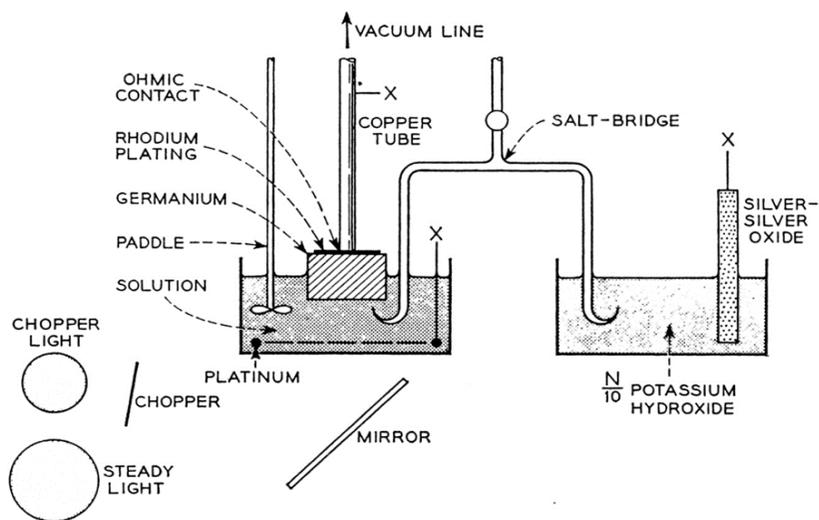


Fig. 1 — Experimental arrangement of apparatus.

図10 ゲルマニウム単結晶を電極とする光電気化学測定セル。Brattainら, *Bell Sytem Technical Journal*, (1955)⁽³⁶⁾より転載。

は表面酸化被膜によるバリア層型光電セルの特殊な場合と解釈されている⁽⁷⁹⁾。Bequerel の後、 Ag_2S ⁽⁸⁰⁾や酸化銅⁽⁸¹⁾電極への光照射効果などが調べられたが、1927年以前の文献については Tucker が⁽⁸²⁾、また 1942年までの文献については Copeland ら⁽⁸³⁾がまとめている。これらの固体電極への光照射効果の研究は、現在の半導体電極を用いる光電気化学と呼ばれている研究分野に展開している。

半導体の基本的な理論の研究は NaCl などの単結晶の光伝導性の理論に関する固体物理分野の研究に始まり⁽⁸⁴⁾、以来、米国のベル研究所で精力的に研究された。表面状態や半導体-金属界面における整流に関する半導体の理論は 1940年代に Bardeen らにより確立された⁽³⁵⁾。当時は、Ge 単結晶が半導体として頻繁に用いられた。Ge 結晶の整流作用は、当時、一般にも、ゲルマニウム（鉱石）ラジオに利用された。Ge 単結晶を電極として用いた電気化学的測定もその頃始まった。1955年には、Brattain らが次のような電気化学的測定を実施した⁽³⁶⁾。図 10 に示すように、Ge 単結晶に Rh を蒸着して Cu 線とオーミック接触させ、作用極とした。白金線を対極に、Ag/Ag₂O を参照電極として、光電流の電位依存性を調べた。電解質には溶解を極力抑えるために 0.1M KOH を使用した。

ノーベル物理学賞(1956年)受賞者によるこの電気化学測定は注目され、1959年に Bockris が編集した電気化学の教科書⁽⁸⁵⁾にも、電気化学的な観点から半導体の理論が掲載されている。Ge に加えて、Gerischer⁽⁸⁶⁾は ZnO や CdS 電極についても実験と理論の観点から総説を著している。1960年代末になると、Gerischer⁽⁸⁷⁾や Pleskov ら⁽⁸⁸⁾によ

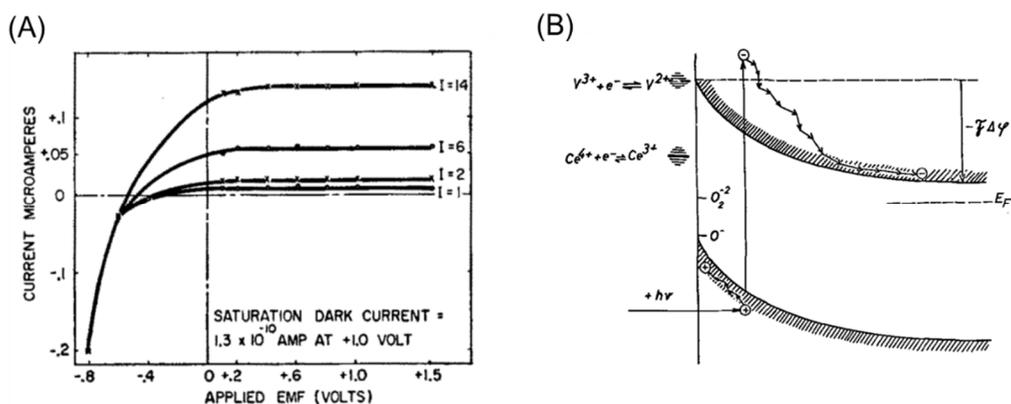


図11 (A) CdS電極の電圧電流曲線に対する光照射の影響。Iは照射光の強度を相対値で表している。R.Williams, *J. Chem. Phys.*⁽⁸⁹⁾より転載。©.1960 American Institute of Physics、(B) アノード分極したZnO電極表面近傍のエネルギー状態、H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*1966⁽⁸⁷⁾から転載。©1966 Electrochemical Society, Inc.

り、ZnO の単結晶を用いて光誘起された電極反応の理論的な考察が精力的に発表された。

1960年に報告されたCdS単結晶電極での光電流の測定結果を図11Aに示す⁽⁸⁹⁾。この論文の表題はBecquerel効果となっているが、実際には、光電流の励起スペクトルや表面での反応について調べている。図11Bにはアノード分極したZnO電極のエネルギー状態を $V^{3+/2+}$ や $Ce^{4+/3+}$ の標準電位との相対位置で示してある。ZnO, CdS, GaAsなど入手可能な単結晶について調べているがいずれも酸化光電流は電極からの金属イオンの溶出によるものだと解釈されている。このように、電極として利用するために解決すべき現実的な問題は光照射により電極材料が溶出することであった。

半導体研究の中心的拠点であったベル研究所のBoddyらは1968年に、容易には入手し難い材料のひとつであったTiO₂単結晶を用いて、300Vまでの電圧を加えると酸素が発生することを見出した⁽⁹⁰⁾。しかし、水溶液中に酸化されやすい物質を加えても電流が増加しないので、結晶表面における電子のトンネル(当時流行の理論)が律速で、その後に電気化学的な過程が生じると解釈した。それとほぼ同時期に、藤嶋ら⁽³⁸⁾も独自で入手したTiO₂単結晶を用いた光電気化学セル(図12A)を作製し、実験を行い、他の半導体電極と異なり、TiO₂電極では暗状態でのアノード電流(正電位を印加したときに流れる電流)がまったく無く、また、光によるTiイオンの溶出も

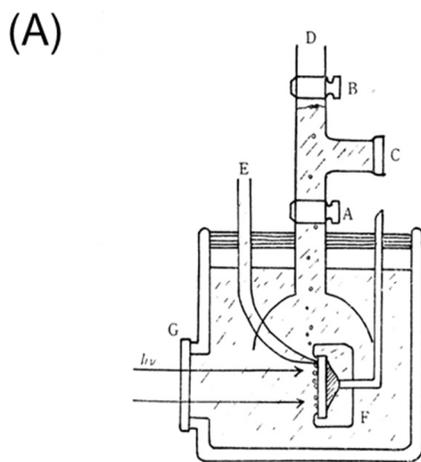


図6 電極発生ガス捕集状態

A, B: コック, C: シリコンゴム, D: 吸上げ口, E: SCE へのキャピラリー, F: TiO₂ 電極断面, G: 石英板

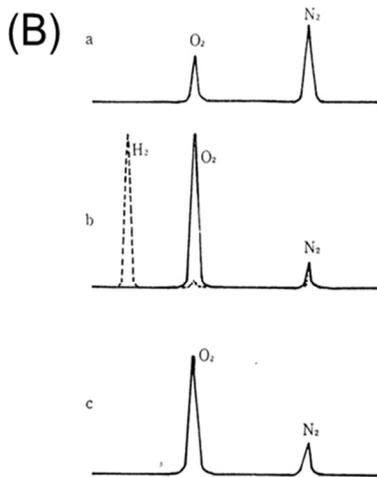


図7 ガスクロマトグラフ

a: 空気, b: 酸素ガス(実線), 水素ガス(点線), c: 電解採集ガス
カラム: モレキュラーシーブ, キャリヤーガス: アルゴン

図12 (A) TiO₂電極と発生ガスの捕集装置 (B) アノード光電流で発生するガスのガスクロマトグラフ。藤嶋ほか 工業化学雑誌(1969)⁽³⁸⁾から転載©日本化学会。

無く、光の強度に比例して光電流が増加すること、また図 12B のガスクロチャートに示すように TiO_2 電極から酸素が発生することを確認した。

これらの結果に基づいて、藤嶋と本多は 1972 年に、 TiO_2 単結晶を用いた水の電気化学的光分解セルを考案した⁽⁴⁰⁾。彼らは、その論文で、n-型 TiO_2 半導体と p-型半導体と組み合わせると水分解の効率を上げることができると示唆している。実際、その後、米山ら⁽⁹¹⁾が n- TiO_2 と p-GaP を組み合わせると、バイアス電圧を架けない条件でも水が水素と酸素に光分解することを示した。1977 年には、Nozik が、金属あるいは p-GaP と n- TiO_2 をオーミック接合した、図 13 に示すような光化学ダイオードと名づけられた素子を作製し、水が水素と酸素へ光分解すると提案している⁽⁴¹⁾。このように新しく始まった光電気化学の研究については 1980 年前後に Wrighton⁽⁹²⁾、Bard⁽⁹³⁾、Heller⁽⁹⁴⁾ が相次いで総説でまとめている。1985 年までの TiO_2 を用いた水の光電気化学分解についての研究は、Rajeshwar の総説にまとめられている⁽⁹⁵⁾。

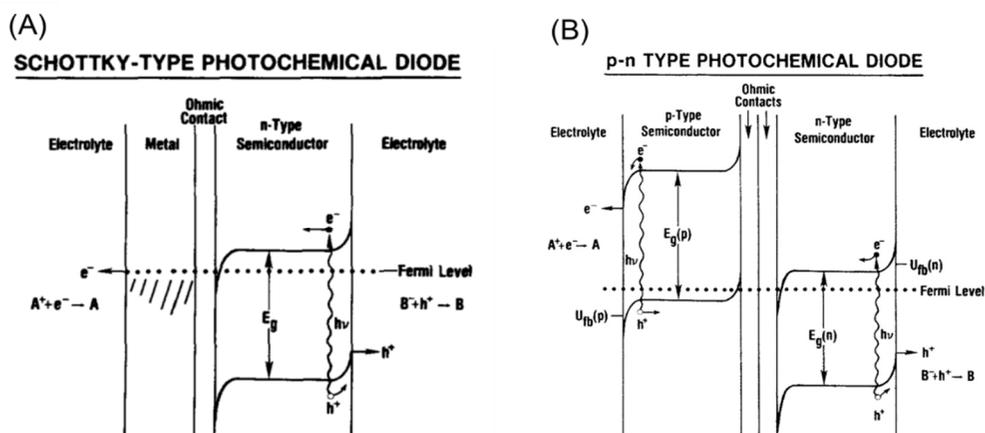


図13 (A)金属—n-型半導体のショットキー型光化学ダイオードと
(B) p-型半導体—n-型半導体からなるp-n型光化学ダイオード。Nozik, *Appl. Phys. Lett.* (1977)⁽⁴¹⁾から転載。©1977 American Institute of Physics.

5 増感光電極の歴史

光を照射した固体粉末の利用は、銀塩写真として、19 世紀に実用的観点から発展した。原理は AgBr や AgCl の微結晶表面での光照射に起因する Ag 粒子の析出であり、先述の光触媒の原理の始まりと無関係ではないと思われる。事実、1908 年には Baur は感光材料を用いて、光による人工光合成の可能性について言及している⁽⁹⁶⁾。それは、図 14 に示すように、 CO_2 からシュウ酸を平衡移動で作成するもので、効率はよ

くないと思われるが、当時としては先見的な発想である。

感光剤であるハロゲン化銀の可視光での感度を上げるために色素を添加する研究を 19 世紀後半に Vogel⁽⁴³⁾ が意欲的に行った。光を吸収した色素が、吸着している固体にそのエネルギーを移動し、光電気効果を与える光増感現象とその解釈については 1965 年に Meier⁽⁹⁷⁾ がまとめている。

紫外光に応答する半導体電極の研究が進むにつれて、光応答を可視光領域まで拡張しようとする試みが目を集めるようになった。1968 年に

Gerischer と Tribusch⁽⁴⁴⁾ が初めて、ZnO 単結晶電極について色素増感の研究を発表した。続いて、坪村ら⁽⁴⁶⁾ が ZnO 焼成電極を用いて効率を飛躍的に向上させた。さらに、松村ら⁽⁹⁸⁾ は TiO₂ などに色素を配位結合させるとさらに効率が向上することを見出した。その 15 年後に、Grätzel ら⁽⁴⁷⁾ が新たな色素を用いた焼成型 TiO₂ 電極を用い、ほぼ実用に耐えるほどの高効率の色素増感太陽電池を開発し注目を浴びた。

6 光触媒の歴史 II(1970 年以降)

藤嶋と本多⁽³⁸⁾ の TiO₂ を用いた光電極による水の光分解に関する報告で、TiO₂ が光に対し安定であることが知られるようになってから、TiO₂ 光触媒が再び脚光を浴びるようになった。TiO₂ 電極を用いて、1972 年に米山ら⁽³⁹⁾ がメチレンブルーの光分解反応を詳しく調べている。Formenti と Teichner は 1978 年の触媒分野の総説⁽⁹⁹⁾ で、光触媒の研究は藤嶋らの報告を契機に 1970 年代に盛んになったと述懐している。また、この年代から触媒分野でも正孔の表記が p⁺ から h⁺ に代わっている。それに続いて、1982 年には、Bickley は総説⁽¹⁰⁰⁾ で、1980 年前後には数多くの光触媒の研究が行われ、なかでも、水の光分解に関する研究が多いと記述している。電気化学分野では光のエネルギーを用いて水を分解するエネルギー蓄積型 ($\Delta G > 0$) の反応を目指す光触媒が普通であるが、触媒分野では触媒の意味に重点を置いて、熱力学的に可能な ($\Delta G < 0$) 反応では「光触媒」と呼ぶが、そうでない $\Delta G > 0$ の反応の場合は触媒作用があ

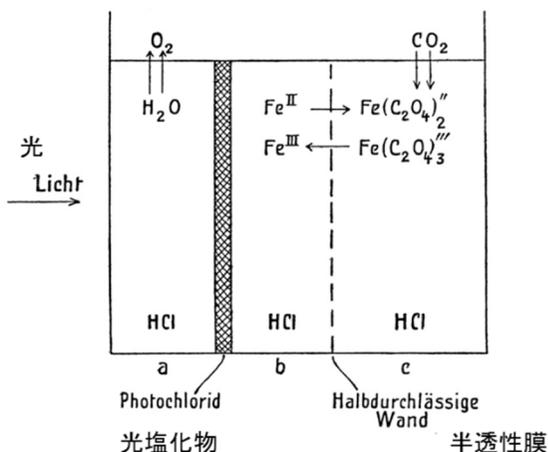


図14 光による炭酸ガス固定化の概念。E. Baur、Z.Phys.Chem.(1908)⁽⁹⁶⁾ から転載。

ったとしても「光合成」と呼ぶべきだという意見が最近でも聴かれる⁽¹⁰¹⁾。

先に述べた、Nozik の光化学ダイオードの概念を粒子に拡張して、異なる種類の複合粒子を用いた場合の触媒反応の可能性について Bard⁽¹⁰²⁾が 1979 年に考察している。藤嶋と本多の論文で用いられた酸化チタンと白金電極を短絡して粒子状にした光触媒が、図 15 のように提示されている。酸化チタンに光が吸収されると、電子は伝導帯を通過して白金に蓄積される。一方、正孔の方は表面で酸化反応を起こせる。この図で O と O' は酸化体を、R と R' は還元体を表している。

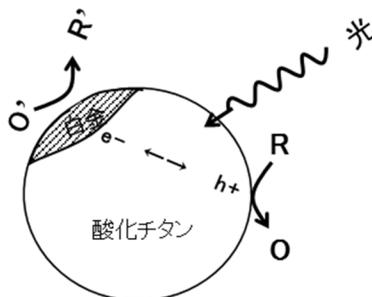


図15 白金担持酸化チタン粒子による光誘起酸化還元反応。Bard⁽¹⁰²⁾、*J. Photochem*(1979) に基づく

さらに、色素で可視光を吸収し、エネルギーが高くなった電子を酸化チタンを通して、金属上に移動させ、そこで還元反応を起こさせ、水などの還元を利用する方法を提案している。

1970 年代末には、TiO₂ 光触媒反応の応用が次々と数多く報告されている。代表的なものには、HCN の光無毒化⁽¹⁰³⁾、N₂ と水からのアンモニア合成⁽²⁶⁾、CO₂ の還元⁽²⁷⁾、炭水化物と水からの H₂ 生成⁽¹⁰⁴⁾などがある。なかでも、Fe イオンをドープした TiO₂ を用いた N₂ の光固定化によるアンモニア合成⁽²⁶⁾が特に注目を惹いた。ところが、光触媒による N₂ 固定化についての報告は数多くあったにもかかわらず、N₂ 固定化が明確に正しいという報告はみられなかった⁽¹⁰⁵⁾。このころ報告されている CO₂ の還元反応も、O₂ 生成が明確に評価されていないので、正しくないと考えられる。その後 30 年を経て、O₂ 発生とともに CO₂ の CO への光触媒還元が起こると報告されている⁽¹⁰⁶⁾。当初の目標であった、水の完全分解が初めて確認されたのは、1980 年の佐藤ら⁽²⁸⁾の Pt 担持 TiO₂ を用いた気相反応の研究である。図 16 に示すように、光

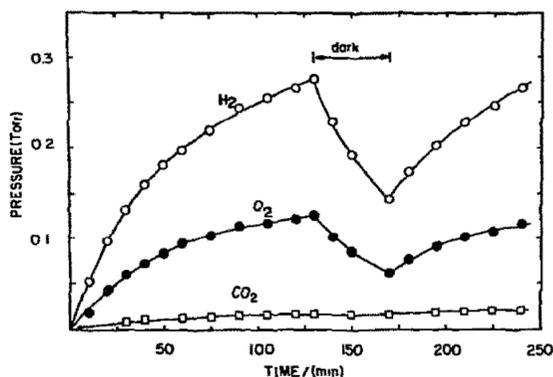


図16 白金担持酸化チタン粒子による水の光触媒分解、佐藤ら⁽²⁸⁾ *Chem. Phys. Lett.* から転載、©1980 Elsevier.

照射を止めると、生成した H_2 と O_2 が減少するので、速い逆反応が起こっていることがわかる。

1990年代に入ると、エネルギー変換や合成を目的としたものではなく、自然光を利用して微量の有害有機物を分解しようとする研究が、企業と大学の連携で進められるようになった^(6,7)。酸化チタンの強い酸化力や還元力による有機化合物の分解機能を環境浄化を始め、多くの分野に適用できる可能性が高いということが認識されるようになったのである⁽¹⁰⁷⁾。さらに、1997年には、酸化チタンには光触媒としての反応性の他にも、光誘起超親水性という優れた特性があることがわかり⁽¹⁰⁸⁾、今日の多様な実用につながっている。

7 近未来への光触媒の発展

光触媒の機能の中でも、空気浄化、防汚、防曇、および抗菌については、今日ある程度実用化されているが、今後、さらに様々な分野への応用が広がることが期待されている。なかでも、地球環境問題を考えると、光触媒を使用して、太陽光エネルギーで水を水素と酸素に分解し、生成した水素ガスをエネルギーとして利用する試みは重要な研究課題である。さらに、光触媒を用いた二酸化炭素の還元も要望の大きい研究課題である。その他にも、さまざまな工業分野で、応用発展するであろうと思われる多くのトピックスがあるので、そのいくつかを紹介しよう。

7.1 水の太陽光分解

光触媒利用の発展当初は、太陽のような自然エネルギーを用いて、水を水素と酸素に分解し、クリーンな燃料である水素を製造するのが目標であった。最近までの研究成果については、例えば、文献⁽¹⁰⁹⁻¹¹³⁾など多くの総説にまとめられている。水を光触媒で分解する場合、粒子系と電極系の二つの系が考えられる。前者は表面積を稼ぐのに適している。また後者は電荷分離効率が高く補助電圧を印加できるという特長を持つ。また、1種類の半導体による励起で酸化還元を行うのか、2種類の半導体（あるいは色素）を用い酸化と還元を異なる光触媒系で行うかで、分類することができる。

7.1.1 単独半導体光触媒

酸化チタンやタンタル系複合酸化物を使用すれば、紫外光で水を水素と酸素に光分解することは可能であるが、現在、可視光を利用できる高効率な半導体および適切な助触媒の探索が続けられている。バンドギャップが狭く、しかも水の酸化電位と還元電位を挟むバンド構造を有する半導体を用いた光触媒の開発を目指して、堂免ら⁽¹¹⁴⁾や前田⁽¹¹⁵⁾は酸窒化物

系光触媒の開発を推進し、最近、その成果をまとめている。原理的には、粉末表面に酸化と還元の助触媒を担持し反応を促進すれば効率が上がるはずである。しかし、水の酸化は 4 電子反応なので、酸化中間体が後続の励起電子から影響を受けないで酸化される必要がある。したがって、バンドギャップが狭く、高い過電圧が取れない単独半導体光触媒では、太陽光による水分解は容易ではない。

7. 1. 2 直列半導体光触媒 (Z-スキーム)

上で述べたように、励起を単一の半導体で行う場合、水の酸化還元で、可視光吸収によるエネルギーで 4 電子反応を効率よく行うのは難しいと思われる。そこで、酸化と還元を別の反応系で行うよう、光合成の Z-スキームと類似の反応系が試みられている^(116,117)。2 ステップ反応とも言われているが、1 光子の吸収ごとが 1 ステップと見ることができるので、タンデム型光触媒、あるいは、日本語では、直列型光触媒とも呼ぶのがよいのではないかと思われる。

メディエータ (媒体) を用いて、酸化と還元を 2 種の異なる粉末光触媒系で行う場合と、2 種類の異なる半導体を直接接合して 1 つの光触媒複合粒子とする場合が考えられる。前者のメディエータ (媒体) としては $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 、あるいは IO_3^-/I^- などの酸化還元系が用いられる。後者の 2 種類の半導体を直接結合したものは、1970 年代に提案されていた光化学ダイオード (図 13B 参照) と原理は同じである。最近では、実際に、貴金属やグラフェンで、2 種類の半導体粒子を組み合わせた試みが数多く報告されている⁽¹¹⁸⁾。Mo ドープ BiVO_4 と La, Rh ドープ SrTiO_3 を Au 薄膜で結合した、太陽エネルギー利用効率 1.1% の複合型光触媒などが開発されている⁽¹¹⁹⁾。この方法の短所は、複合化あるいはメディエータが存在するので、単独半導体に比べ電子と正孔の再結合の可能性が高くなること、酸化系と還元系のそれぞれの光吸収速度の遅い方の系が律速になるので、励起のバランスが取れていないと多く励起された系で別の反応が生じやすいこと、および、一分子の O_2 発生のためには、 H_2 発生とあわせて、8 光子が必要であり、長波長の光子も使えるとはいえ、原理的には太陽光エネルギー利用効率は最高でも単独半導体光触媒の利用効率の半分にしかならないこと、であろう。

7. 1. 3 半導体光電極

半導体電極による水の光分解についても、単独の半導体を用いる様式と、異なる波長の光を別々に吸収する 2 種類の異なる半導体を用いるタンデム様式 (直列型) に分けられる。電極にすると、酸化生成物と還元生成物を分離して回収しやすくなるうえ、小さな補助電圧を印加して反応を促進できるという利点がある。最近では、多種類の半導体電極に

についての総説⁽¹²⁰⁾がある。

例えば、2 nm 厚の Ni と 118 nm 厚の TiO₂ をコートした n-GaP 電極では、広い範囲の可視光で IPCE (入射光子量に対する電流効率) が 60% 以上の光酸化電流が得られている⁽¹²¹⁾。しかし、この場合、原子層堆積で薄膜を作るので、大面積化が難しい。電極に粉末の TaON や Ta₃N₅ 光触媒粉末を電気泳動堆積した後、粒子と電極基板の隙間を TaCl₃ 溶液で満たし NH₃ 気流中で熱処理して、ネッキングすると、500 nm 厚で 31% の IPCE が達成できる⁽¹²²⁾。一方、BiVO₄ を NiFeO_x-Bi に堆積したナノ構造電極では、太陽光エネルギー変換効率が 2.2% の半電池が報告されている⁽¹²³⁾。また、Ir ナノピラーを有する SrTiO₃ 電極だと可視光の吸収光子の 80% 以上を O₂ 発生に利用できる⁽¹²⁴⁾。

粉末光触媒系酸素発生と電極での水素発生をメディアータで繋ぐハイブリッド型可視光水分解システムも考案されている⁽¹²⁵⁾。こうすれば、電極に少しバイアスをかけることができるので、実用に則した水分解システムを組み立てることができるとされている。

7.2 CO₂の還元

太陽光エネルギーを用い CO₂ を還元して燃料や有機化合物を製造できれば環境保全に役立つ。CO₂ 還元についての報告は旧くからあるが、現実には、還元生成物は微量である。そのうえ、水の酸化による酸素発生が実用上必要であるのに、同時に生じるはずの酸化反応についての議論がなされていない場合が多い。CO₂ の還元はその還元電位からすると、水の還元よりはるかに難しいと思われる。水中で、H₂ が発生せず、CO が発生する還元触媒を開発する必要がある。これに応じて TiO₂ の修飾の試みを調査した総説⁽¹²⁶⁾がある。また、現在のところ、p-型 InP に Ru 錯体を担持した電極⁽¹²⁷⁾が報告されている。粉末系では、Ag 担持 BaLa₄Ti₄O₁₅ 系⁽¹⁰⁶⁾ が知られている。

7.3 センサーへの応用

社会の情報化が急速に進むにつれ、多様なカテゴリから正確な情報を得るために、センサーの重要性は日々増している。センサーには感度、応答速度、選択性の3つが重要である⁽¹²⁸⁾。TiO₂ は表面に吸着するガスの種類により暗所では感度が変化するので、COD センサーなどのガスセンサーに用いられる。⁽¹²⁸⁾

溶液中で TiO₂ に UV 光を照射すると有機物の酸化電流が流れるが、その観測を利用した有機物センサーも報告されている⁽¹²⁹⁾。同様に光酸化電流の測定を原理とする、LED 光源と一体化したプローブ型の TOC (全有機炭素) センサーも知られている⁽¹³⁰⁾。COD・TOC センサー以外にも様々なバイオセンサーが知られている⁽¹³¹⁾。また、化学発光を局所的な光電極で観測することによる、DNA のセンサーも考案されている。⁽¹³²⁾

7.4 臨床医学への応用

光触媒の様々な分野への応用が検討されているが、臨床医学への応用はさほど多くない。しかし、様々な生物学分野、および生物医学分野に於いて将来TiO₂が医療革新をもたらすのではないかと期待されている⁽¹³³⁾。例えば、TiO₂に特定の一重鎖DNAを結合させ、相補的な一重鎖DNAと結合して二重螺旋になると、TiO₂から正孔移動が起こることが単分子蛍光観測で調べられている⁽¹³⁴⁾。この現象を利用すると、二重螺旋が途切れた箇所を調べてることで、一重鎖DNAの塩基配列の相補的でない箇所を知ることができる。

7.5 有機合成への応用

化学物質による自然界の空気や水の汚染を少しでも削減するために、化学工業界にはグリーンルートでの薬品製造が望まれている。中でも、光触媒を使えば、常温常圧で可能な新しい合成過程を実現できるのではないかと期待されている。目下、光触媒を利用して生物由来の化合物を有用な化合物に変換する方法が検討されている⁽¹³⁵⁾。また、CdS光触媒を利用すれば、ラジカル生成を経由して立体選択的なC-CやC-N結合が形成されることもわかってきた⁽¹³⁶⁾。半導体電極や光触媒を用いて有機溶媒中で芳香族系アルコールが酸化されることも報告されている⁽¹³⁷⁾。さらには、フロー反応系でイミンなどの光触媒合成も報告されている⁽¹³⁸⁾。

7.6 超親水性の利用

TiO₂の超親水性は既に車のドアミラーに実用化されている。それ以外にも、印刷版⁽¹³⁹⁾や建物の冷却システムにも利用されている⁽¹⁴⁰⁾。セルフクリーニングへの応用例については最近の総説⁽¹⁴¹⁾がある。

7.7 産業界での応用

酸素洩れの検出は、食品工業での鮮度保全用の密閉容器など、様々な状況で必要とされている。このような必要性に応じて開発されたのが、メチレンブルー (MB) とTiO₂光触媒と犠牲剤を入れたPETフィルムである。このフィルムを、紫外線で退色させた後、食品容器に入れておくと、着色の有無で食品容器への酸素 (空気) の流入がチェックできる⁽¹⁴²⁾。原理は、光触媒で犠牲剤が酸化されると、MBが還元され退色して無色のロイコ型MBになるが、このロイコ型MBは流入した酸素で酸化されて、元の青色のMBに戻ることである。

酸化チタン光触媒を利用して太陽光下で農業廃液を処理するシステムの実用化も検討されている。現在、トマトの養液栽培に光触媒システムを導入し、試験栽培が行われている。排水を光触媒処理してトマトを栽培すると、植物体や有機質培地から溶出する有機物が太陽光下で効率良く分解することが確認されている⁽¹⁴³⁾。

また、農作物の病気や害虫の駆除には通常農薬を使用するが、使用後に作物上に残る

農薬については、速やかに分解除去することが望ましい。そこで、光触媒と太陽光を用いた廃液処理が考案されている⁽¹⁴⁴⁾。

魚の洗浄や保存に真水を使うと魚が変色したり、魚の鮮度が低下したりするので、漁港や魚市場などでは真水ではなく、海水を用いる。その場合、安全衛生上、海水中の雑菌などを除く必要があるが、化学薬品による殺菌は残留物の安全性に問題があるため、紫外線で殺菌することが多い。しかし紫外線で殺菌しても、可視光が当たると、再び菌が増殖するという光回復という現象が起こる。大量の海水を短時間で処理し、光回復のない殺菌海水を供給するために、光触媒処理と過酸化水素と紫外線殺菌処理を組み合わせたシステムが考案されている⁽¹⁴⁵⁾。

引用文献

- (1) Y. Nosaka and A. Nosaka, *Introduction to Photocatalysis: From Basic Science to Applications*, Royal Society of Chemistry, London, 272pp (2016).
- (2) 野坂芳雄、野坂篤子：光触媒基礎講座(I) 光触媒の歴史と近未来, 会報光触媒 **2016**, 50, 56–83.
- (3) 本多健一、なぜ光を当てるのか、太陽エネルギーと光電気化学、光触媒、増感と光電気化学、未来材料 **2005**, 5巻、3–6号.
- (4) K. Honda, Dawn of the evolution of photoelectrochemistry. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2004**, 166, 63–68.
- (5) 徳丸克己、光触媒研究前史、光化学 **2005**, 36, 153–162.
- (6) A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, 63, 515–582.
- (7) K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima, TiO₂ Photocatalysis: A Historical overview and future prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 8269–8285.
- (8) A. Mills and S. L. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, 108, 1–35.
- (9) N. Serpone, A.V. Emeline, S. Horikoshi, V.N. Kuznetsov and V.K. Ryabchuk, On the genesis of heterogeneous photocatalysis: A brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, 11, 1121–1150.
- (10) B. Ohtani, Revisiting the original works related to titania photocatalysis: A review of papers in the early stage of photocatalysis studies. *Electrochemistry*, **2014**, 82, 414–425.
- (11) 佐藤真理、光触媒の歴史 <http://satoshin.web.fc2.com/photocat/history.html>
- (12) Y. Nosaka, Solar cells and photocatalysts. in *Comprehensive Nanoscience and Technology*, Volume 1, pp. 571–605, D. L. Andrews, et al, Ed., Elsevier (2011), この総説は、改訂し、最新の第2版は、Y. Nosaka and A. Y. Nosaka, Photo-functional applications of semiconductor nanomaterials. in *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*, 2nd Ed. Academic Press **2019**. (<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812295-2.11236-X>)

- (13) H. Fay, *Am. Chem. J.* The action of light on some organic acids in the presence of uranium salts. **1896**, *18*, 269–290.
- (14)-(17). 欠番
- (18) A. Eibner, Action of light on pigments. *Chem. Ztg.* **1911**, *35*, 753, 774, と 786, (*CAN* **5**: 21155 と 5:22909、古い番号では 5:3628 と 5:3920).
- (19) C. Renz, Photo-reactions of the oxides of titanium, cerium and the earth-acids. *Helv. Chim. Acta* **1921**, *4*, 961–968.
- (20) H. Wagner, Titanium white catalysis. *Farben Zeit* **1929**, *34*, 1243–1245. (*CAN* **23**: 24035)
- (21) G. G. Rao and N. R. Dhar, Photosensitized oxidation of ammonia and ammonium salts and the problem of nitrification in soils, *Soil Sci.* **1931**, *31*, 379–384. (*CAN* **25**: 41052)
- (22) 堀尾正雄, 酸化チタン(TiO₂)増感作用に就て (予報) *日本学術協会報告* **1937**, *12*, 204–206.
- (23) C. F. Goodeve, The absorption spectra and photosensitizing activity of white pigments. *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 340–347.
- (24) W. A. Weyl and T. Foerland, Photochemistry of rutile. *Ind. Engineer. Chem.* **1950**, *42*, 257–263.
- (25) S. N. Frank and A. J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at TiO₂ powder. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 303–304.
- (26) G. N. Schrauzer and T. D. Guth, Photocatalytic reactions. 1. Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7189–7193.
- (27) T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi and K. Honda, Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature* **1979**, *277*, 637–638.
- (28) S. Sato and J. M. White, Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalysts. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *72*, 83–86.
- (29) A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- (30) K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe and H. Arakawa, Stoichiometric water splitting into H₂ and O₂ using a mixture of two different photocatalysts and an IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator under visible light irradiation. *Chem. Commun.* **2001**, 2416–2417.
- (31) K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi and K. Domen, GaN:ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8286–8287.
- (32) E. Becquerel, *Compt. Rend.* **1839**, *9*, 561–567. 太陽光の影響により生じる電気的効果に関する研究論文. *化学の原典 4 「光化学」* **1986**, pp.107–115, 本多健一訳, 解説 (丸善)
- (33) A. W. Copeland, O. D. Black and A. B. Garrett, The photovoltaic effect. *Chem. Rev.* **1942**, *31*, 177–226.
- (34) Y. Frenkel, The absorption of light and the trapping of electrons and positive holes in crystalline dielectrics. *Phys. Zeits. Sowjetunion* **1936**, *9*, 158–186.
- (35) J. Bardeen, Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 717–727.

- (36) W. H. Brattain and C. G. B. Garrett, Experiments on the interface between germanium and an electrolyte. *Bell System Tech. J.* **1955**, *34*, 129–177.
- (37) H. Gerischer, Electrochemical behavior of semiconductors under illumination. *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 1174–1182.
- (38) 藤嶋昭、本多健一、菊池真一、TiO₂ 半導体電極における光増感電解酸化. *工業化学雑誌* **1969**, *72*, 108–113.
- (39) H. Yoneyama, Y. Toyoguchi and H. Tamura, Reduction of methylene blue on illuminated titanium dioxide in methanolic and aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3460–3464.
- (40) A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- (41) A. J. Nozik, Photochemical diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1977**, *30*, 567–569.
- (42) A. L. Efros and A. L. Efros, Interband absorption of light in a semiconductor sphere. *Soviet Phys. Semicond.* **1982**, *16*, 772–775.
- (43) H. Vogel, *Ber. Deuts. Chem. Ges.* **1873**, *6*, 1302–1306. いわゆる化学的に不活性な色に対する塩化銀の感度について、*化学の原典 4 「光化学」* **1986**, pp.69–82, 谷忠昭訳, 解説, (丸善) .
- (44) H. Gerischer and H. Tributsch, Electrochemical studies on the spectral sensitization of zinc oxide single crystals. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 437–445.
- (45) K. Honda, Dawn of the evolution of photoelectrochemistry. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *166*, 63–68.
- (46) H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura and T. Amamiya, Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell. *Nature* **1976**, *261*, 402–403.
- (47) B. O'Regan and M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal titanium dioxide films. *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- (48) C. Renz, Light reactions of cerium dioxide. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1920**, *110*, 104–106, (CAN. 14:18116).
- (49) G. Tammann, The action of light on sparingly soluble oxides in solution of silver salts. *Zeit. Anorg. Allgem. Chem.* **1920**, *114*, 151–152. (CAN 15:14995)
- (50) E. Baur, Photolysis and electrolysis. *Helv. Chim. Acta*, **1918**, *1*, 186–201.
- (51) E. Baur and A. Perret, The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide. *Helv. Chim. Acta* **1924**, *7*, 910–915.
- (52) 堀尾正雄、門田重孟、染料及脂肪酸の光化学的相互作用、*工業化学雑誌* **1934**, *37*, 1117–1121.
- (53) A. Perret, Zinc oxide; a photochemical sensitizer. *J. Chim. Phys.* **1926**, *23*, 97–129.
- (54) E. Baur, Die durch Zinkoxyd sensibilisierte Photolyse von Methylenblau. *Zeit. Phys. Chem.* **1926**, *120*, 228–231.
- (55) E. Baur and C. Neuweiler, Photolytic formation of hydrogen peroxide. *Helv. Chim. Acta*, **1927**, *10*, 901–907.
- (56) 福島郁三、堀尾正雄、大森政敏、アゾ化合物の光反応に於ける酸化亜鉛の増感作用.

- 工業化学雑誌 **1932**, 35, 984–990.
- (57) E. Keidel, The fading of aniline dyes in the presence of titanium white. *Farben Zeit* **1929**, 34,1242. (*CAN.* **23**: 24034)
- (58) N. R. Dhar and S. K. Mukherjee, Photosynthesis of amino acids in vitro. *Nature* **1934**, 134, 499–499.
- (59) 大杉 繁、青木茂一、土壤及溶液中に於けるアムモニア化合物の光化学的酸化作用に就いて. *日本土壤肥料学雑誌*, **1936**, 10, 11–21.
- (60) 引用はされていないが、文献(64)によると、フランスでもアンモニア水溶液の TiO_2 による光酸化が報告されているようである。L. Gion, *Compt. Rend.* **1932**, 195, 421–423.
- (61) 麻生慶次郎、*教育農芸* **1934**、3 卷 8 号.
- (62) W. A. Rudisill and C. J. Engelder, Catalytic activation of titania. *J. Phys. Chem.* **1926**, 30, 106–113.
- (63) F. C. Nix, Photo-conductivity. *Rev. Modern Phys.* **1932**, 4, 723–766.
- (64) C. F. Goodeve and J. A. Kitchener, Photosensitization by titanium dioxide. *Trans. Faraday Soc.* **1938**, 34, 570–579.
- (65) C. F. Goodeve and J. A. Kitchener, The mechanism of photosensitization by solid. *Trans. Faraday. Soc.* **1938**, 34, 902–912.
- (66) A. Goetz and E. C. Y. Inn, Reversible photolysis of Ag sorbed on colloidal metal oxides. *Rev. Modern Phys.* **1948**, 20, 131–145.
- (67) A. E. Jacobsen, Titanium dioxide pigments, correlation between photochemical reactivity and chorking. *Ind. Eng. Chem.* **1949**, 41, 523–526.
- (68) M. Markham and K. Laidler, A kinetic study of photo-oxidations on the surface of zinc oxide in aqueous suspensions. *J. Phys. Chem.* **1953**, 57, 363–369.
- (69) F. Steinbach, Heterogeneous photocatalysis. *Top. Curr. Chem.* **1972**, 25, 117–154.
- (70) M. C. Markham, M. C. Hannan and S. W. Evans, Factors influencing the oxidation of phenols, catalyzed by zinc oxide and light. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 820–823.
- (71) I. Komuro, Y. Fujita and T. Kwan, Photosensitized oxidation of isopropylalcohol in the presence of zinc oxide. *J. Res. Inst. Catal. Hokaido Univ.* **1959**, 7, 73–75.
- (72) A. A. Krasnovskii and T. N. Gurevich, Photocatalytic action of some metal oxides. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1950**, 75, 715–718. (*CAN* 45:15766)
- (73) A. A. Krasnovskii and G. P. Brin, Photocatalytic action of ZnO and TiO_2 in reactions proceeding with the evolution of oxygen. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1961**, 139, 142–145. (*CAN* 56:49990)
- (74) W. Ruppel, H. J. Gerritsen and A. Rose, An approach to intrinsic zinc oxide. *Helv. Phys. Acta* **1957**, 30, 495–503.
- (75) T. Freund and W. P. Gomes, Electrochemical methods for investigating catalysis by semiconductors. *Catal. Rev.* **1969**, 3, 1–36.
- (76) 増尾富士雄、液相空気酸化、*工業化学雑誌* **1960**, 63, 699–703.
- (77) 加藤真市・増尾富士雄、酸化チタンを光触媒とするテトラリンの液相酸化、*工業化学雑誌* **1964**, 67, 1136–1144.

- (78) 管 孝雄、光触媒作用の速度と機構、*化学・増刊* **1965**, *20*, 101–119.
- (79) R. H. Mueller and A. Spector, The bequerel effect as a special case of the barrier-layer photoelectric cell. *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 371–372.
- (80) H. Rigollet, Action of the infra-red rays on silver sulphide. *Compt. Rend.* **1895**, *121*, 164. (CAN. 0:89071)
- (81) A. D. Garrison, The behavior of cuprous oxide photo-voltaic cells. *J. Phys. Chem.* **1923**, *27*, 601–622.
- (82) C. W. Tucker, A study of photovoltaic cells. *J. Phys. Chem.* **1927**, *31*, 1357–1380.
- (83) A. W. Copeland, O. D. Black and A. B. Garrett, The photovoltaic effect. *Chem. Rev.* **1942**, *31*, 177–226.
- (84) A. L. Hughes, Photoconductivity in crystals. *Rev. Mod. Phys.* **1936**, *8*, 294–315.
- (85) M. Green, Electrochemistry of the semiconductor-electrolyte interface. in *Modern Aspects of Electrochemistry*, J. O'M. Bockris, Ed., Vol.2, 343–407 (**1959**).
- (86) H. Gerischer, Semiconductor electrode reactions. *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* **1961**, *1*, 139–232.
- (87) H. Gerischer, Electrochemical behavior of semiconductors under illumination. *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 1174–1182.
- (88) V. A. Myamlin and Y. V. Pleskov, *Electrochemistry of Semiconductors*. Plenum. New York (**1967**)
- (89) R. Williams, Becquerel photovoltaic effect in binary compounds. *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1505–1514.
- (90) P. J. Boddy, Oxygen evolution of semiconducting TiO₂. *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 199–203.
- (91) H. Yoneyama, H. Tamura A Photo-electrochemical cell with production of hydrogen and oxygen by a cell reaction. *Electrochim. Acta* **1975**, *20*, 341–345.
- (92) M. S. Wrighton, Photoelectrochemical conversion of optical energy to electricity and fuels. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 303–310.
- (93) A. J. Bard, Photoelectrochemistry. *Science* **1980**, *207*, 139–144.
- (94) A. Heller, Conversion of sunlight into electrical power and photoassisted electrolysis of water in photoelectrochemical cells. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 154–162.
- (95) K. Rajeshwar, Hydrogen generation at irradiated oxide semiconductor–solution interfaces. *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 765–787.
- (96) E. Baur, Uber ein Modell der Kohlensaureassimilation. *Z. Phys. Chem.* **1908**, *63*, 683–710.
- (97) H. Meier, Sensitization of electrical effects in solids. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 719–729.
- (98) M. Matsumura, Y. Nomura and H. Tsubomura, Chelation effect of alizarin dyes on the semiconductor-aqueous solution system. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1409–1410.
- (99) M. Formenti and S. J. Teichner, Heterogeneous photo-catalysis. *Catalysis* **1978**, *2*, 87–106.
- (100) R. I. Bickley, Heterogeneous photocatalysis. *Catalysis* **1982**, *5*, 308–332.
- (101) S. J. Reicher, The origin of photocatalysis. *J. Porous Mater.* **2008**, *15*, 311–314.
- (102) A. J. Bard, Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors.

- J. Photochem.* **1979**, *10*, 59–75.
- (103) S. N. Frank and A. J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 303–304.
- (104) T. Kawai and T. Sakata, Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process. *Nature* **1980**, *286*, 474–475.
- (105) J. A. Davies, D. L. Boucher and J. G. Edwards, The question of artificial photosynthesis of ammonia on heterogeneous catalysis, *Adv. Photochem.* **1995**, *19*, 235–310.
- (106) K. Iizuka, T. Wato, Y. Miseki, K. Saito and A. Kudo, Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Ag cocatalyst-loaded $\text{ALa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A = Ca, Sr and Ba) using water as a reducing reagent. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20863–20868.
- (107) A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C* **2000**, *1*, 1–21.
- (108) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature* **1997**, *388*, 431–432.
- (109) X. Li, J. Yu, X. Chen, et al., Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2485–2534.
- (110) T. Hisatomi, J. Kubota and K. Domen, Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7520–7535.
- (111) T. Jafari, E. Moharreri, A. S. Amin, R. Miao, W. Song and S. L. Suib, Photocatalytic water splitting—The untamed dream: A review of recent advances. *Molecules* **2016**, *21*, 900 (29 pp).
- (112) K. Maeda and K. Domen, Development of novel photocatalyst and cocatalyst materials for water splitting under visible light. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 627–648.
- (113) D. M. Fabian, S. Hu, N. Singh, F. A. Houle, T. Hisatomi, K. Domen, F. E. Osterlof and S. Ardo, Particle suspension reactors and materials for solar-driven water splitting. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2825–2850.
- (114) T. Takata, C. Pan and K. Domen, Recent progress in oxynitride photocatalysts for visible-light-driven water splitting. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*, 033506 (18pp).
- (115) K. Maeda, (Oxy)nitrides with d^0 -electronic configuration as photocatalysts and photoanodes that operate under a wide range of visible light for overall water splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10537–10548.
- (116) R. Abe, Development of efficient solar light energy conversion systems for sustainable society. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 1000–1030.
- (117) K. Maeda, Z-Scheme, water splitting using two different semiconductor photocatalysts. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1486–1503.
- (118) D. Sudha and P. Sivakumar, Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. *Chem. Engineer. Process* **2015**, *97*, 112–133.
- (119) Q. Wang, K. Domen, et al., Stable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%. *Nature Mater.* **2016**, *15*, 611–615.
- (120) D. Kang, T. W. Kim, S. R. Kubota, A. C. Cardiel, H. G. Cha and K.-S. Choi, Electrochemical

- synthesis of photoelectrodes and catalysts for use in solar water splitting. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12839–12887.
- (121) S. Hu, N.S. Lewis, et al, Amorphous TiO₂ coatings stabilize Si, GaAs and GaP photoanodes for efficient water oxidation. *Science* **2014**, *344*, 1005–1009.
- (122) M. Higashi, K. Domen and R. Abe, Fabrication of efficient TaON and Ta₃N₅ photoanodes for water splitting under visible light irradiation. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4138–4147.
- (123) Y. Kuang, Q. Jia, H. Nishiyama, T. Yamada, A. Kudo and K. Domen, A front-illuminated nanostructured transparent BiVO₄ photoanode for >2% efficient water splitting. *Adv. Energ. Mater.* **2016**, *6*, 1501645(7pp).
- (124) S. Kawasaki, A. Kudo, et al., Photoelectrochemical water splitting enhanced by self-assembled metal nanopillars embedded in an oxide semiconductor photoelectrode. *Nature Commun.* **2016**, *7*, 11818 (6pp).
- (125) K. Sayama and Y. Miseki, Research and development of solar hydrogen production-Toward the realization of ingenious photocatalysis-electrolysis hybrid system. *Synthesiology Eng. Ed.*, **2014**, *7*, 79–91. *会報光触媒* **2014**, *44*, 42–47.
- (126) O. Ola and M. M. Maroto-Valer, Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *J. Photochem. Photobiol. C* **2015**, *24*, 16–42.
- (127) S. Sato, T. Arai and T. Morikawa, Toward solar-driven photocatalytic CO₂ reduction using water as an electron donor. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5105–5113.
- (128) J. Bai and B. Zhou, Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10131–10176.
- (129) Q. Zheng, B. Zhou, et al., Self-organized TiO₂ nanotube array sensor for the determination of chemical oxygen demand. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1044–1049.
- (130) S. Zhang, L. Li and H. Zhao, A Portable photoelectrochemical probe for rapid determination of chemical oxygen demand in wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 7810–7815.
- (131) A. Devadoss, P. Sudhagar, C. Terashima, K. Nakata and A. Fujishima. Photoelectrochemical biosensors: New insights into promising photoelectrodes and signal amplification strategies. *J. Photochem. Photobiol. C* **2015**, *24*, 43–63.
- (132) E. Golub, A. Niazov, R. Freeman, M. Zatsepin and I. Willner, Photoelectrochemical biosensors without external irradiation: Probing enzyme activities and DNA sensing using hemin/G quadruplex-stimulated chemiluminescence resonance energy transfer (CRET) generation of photocurrents. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13827–13834.
- (133) T. Rajh, N. M. Dimitrijevic, M. Bissonnette, T. Koritarov and V. Konda, Titanium dioxide in the service of the biomedical revolution. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10177–10216.
- (134) T. Tachikawa, Y. Asanoi, K. Kawai, S. Tojo, A. Sugimoto, M. Fujitsuka and T. Majima, Photocatalytic Cleavage of Single TiO₂/DNA. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1492–1498.
- (135) J. C. Colmenares and R. Luque, Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: Prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 765–778.
- (136) H. Kisch, Semiconductor photocatalysis—Mechanistic and synthetic aspects. *Angew. Chem.*

- Int. Ed.* **2013**, 52, 812–847.
- (137) V. Augugliaro, G. Palmisano, et al., Heterogeneous photocatalysis and photoelectrocatalysis: From unselective abatement of noxious species to selective production of high-value chemicals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 1968–1981.
- (138) A. Nakamura, K. Yoshida, S. Kuwahara and K. Katayama, Photocatalytic organic syntheses using a glass-milled microchip. *J. Photochem. Photobiol. A* **2016**, 322, 35–40.
- (139) S. Nishimoto, et al. TiO₂-based superhydrophobic–superhydrophilic patterns: Fabrication via an ink-jet technique and application in offset printing. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 6221–6225.
- (140) 砂田香矢乃、弥永 都、大西伸夫、橋本和仁、光誘起超親水性を利用した冷却システム、*図解光触媒のすべて*、オーム社、173–175, **2012**.
- (141) S. Banerjee, D. Dionysiou and S. Pillai, Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Appl. Catal. B* **2015**, 176, 396–428.
- (142) A. Mills, K. Lawrie, J. Bardin, A. Apedaile, G. A. Skinner and C.O'Rourke, An O₂ smart plastic film for packaging. *Analyst* **2012**, 137, 106–112.
- (143) 深山陽子、光触媒を利用したトマト養液栽培、*図解光触媒のすべて*、オーム社、238–240, **2012**.
- (144) 深山陽子、光触媒による農薬廃液処理技術、*図解光触媒のすべて*、オーム社 235–237, **2012**.
- (145) 野口 寛、光触媒による食品加工海水の製造、*図解光触媒のすべて*、オーム社 226–227, **2012**.

第2章 光の性質と光触媒

1 はじめに

光触媒反応は光照射で始まる。光の波長の違いは色の違いとして身近に感じる現象であるが、生命の誕生も太陽の光から始まる重要な自然現象である。本章では太陽や蛍光灯など身近な光源の強度の波長分布から、黒体放射とその絶対強度、身近な色を各波長範囲の吸収と散乱で表せること、色の3原色、色を少し科学的に表現する色度座標と色温度についてまず解説する。その後の節では、電磁波としての光に注目して光の性質の説明を深めた。まず、光のエネルギーと種々の光の単位との関連を説明し、Maxwell の電磁波方程式に含まれる誘電率の項が、光の屈折と吸収にどのように関連するかを数式を用い説明する。そして、光触媒で重要な、光が吸収される密度と光強度および吸光度の関係を明確にする。光触媒は固体なので、光は吸収する以外に反射や干渉をうける。そこで、固体に光が入射する時の特徴と反射や干渉について簡単に説明するとともに、干渉から生じる逆オパール効果、粒子による光散乱の粒径依存性について説明する。実際に光触媒固体の光吸収量を測定するための、拡散反射法やその際、吸光度の見積もりに用いられるクベルカ＝ムンク法の特徴について説明する。

本章は光触媒基礎講座の連載第2回⁽¹⁾の原稿に基づいているが、第3節は分かりやすく分類し、また新たに式(4)を加え、いくつかの箇所で記述を詳しくした。

2 光源と色材の色

2.1 種々の光源と黒体放射

我々の身の回りにある光源の光強度の波長依存性、すなわち放射照度 (irradiance) スペクトルを図 1 に示す。照度の単位は、個々の波長の波長範囲 1 nm にある単位面積当たりに照射されるワット数、 $\text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$ で表される。太陽光 (solar light) は図に示すように、500 nm 付近に最大強度を示す幅広の 5800 度の黒体放射スペクトルに対応する。

黒体放射スペクトルは振動子のエネルギーが Boltzmann 分布することで決定され、放射輝度 I_B (単位 $\text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}\text{sr}^{-1}$) は、波長 λ と絶対温度 T の関数として、(1) 式で表される。

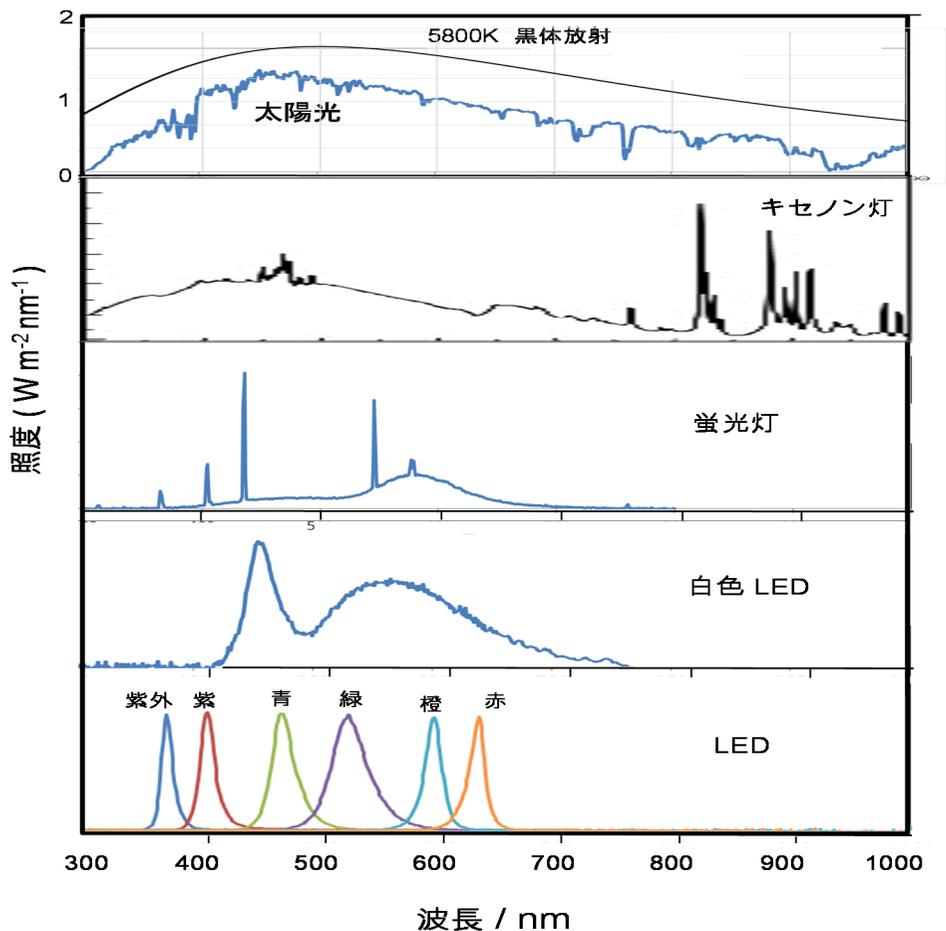


図1 様々な光源の放射照度スペクトル (キセノン灯は Wikipedia から転載)。

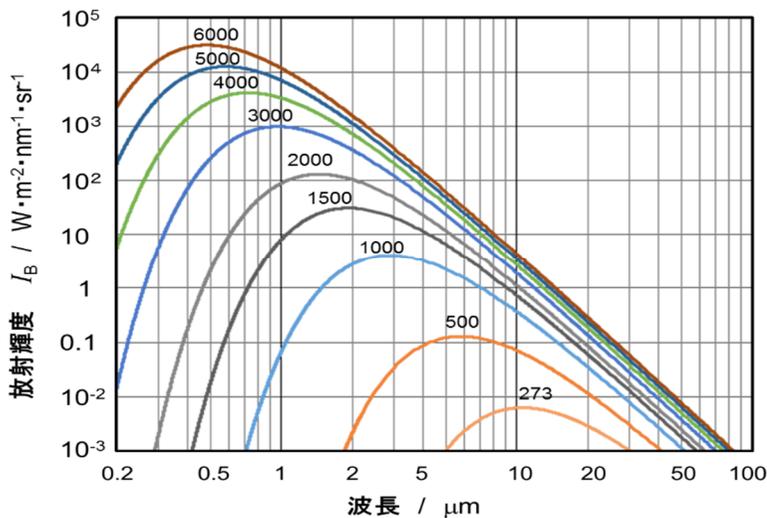


図2 黒体放射の輝度スペクトル。異なる絶対温度 T について (1) 式で計算。

$$I_B(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} \times 10^{-9} \quad (1)$$

ここで、 c は光の速度 ($3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$)、 h はプランク定数 ($6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$)、 k_B はボルツマン定数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)である。異なる温度での計算結果を図2に示す。ピーク波長 λ_{max} (nm)はウィーンの変位則に従って温度に逆比例し、 $\lambda_{\text{max}} = 2.897796 \times 10^6 / T$ で表される。

図2から、全ての物体は温度が 0°C ($T=273 \text{ K}$)でも、微弱ではあるが赤外領域にピークを示す光を放っていることがわかる。

地球から見た太陽光の立体角 (= 太陽の断面積/太陽までの距離)は $6.8 \times 10^{-5} \text{ sr}$ なので、これを、 5800 K の黒体の最大放射輝度 (500 nm では $26882 \text{ Wm}^{-2}\text{nm}^{-1} \text{ sr}^{-1}$)に乗じると、太陽から地球に到達する光の最大放射照度は $1.8 \text{ Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$ となる。地球大気圏外での実測値はほぼこれに等しい。しかし、地表では、大気中の酸素、水蒸気、二酸化炭素などに吸収されるため、図1に示すような複雑なスペクトル構造を示す。また散乱のため各波長の光は減衰し、ピーク照度 (照射強度)は実測で $1.4 \text{ Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$ になる。

キセノン灯は、図1に示すように可視光領域に広い分布があるので、太陽光の擬似光源として用いられるが、実用的には赤外領域の強い発光と可視域の輝線を取り除かなければならない。蛍光灯の光は、水銀の輝線と、輝線で励起された蛍光物質の広い波長範囲にわたる発光からなっている。3種類の蛍光物質で3つの波長を発光させる場合もある。

ブラックライトは蛍光灯の一種で、紫外域の 351 nm あるいは 368 nm で発光する蛍光物質を用い、可視光を吸収するようにした光源で、図3に発光スペクトルを示す⁽²⁾。これまで光触媒製品や研究で

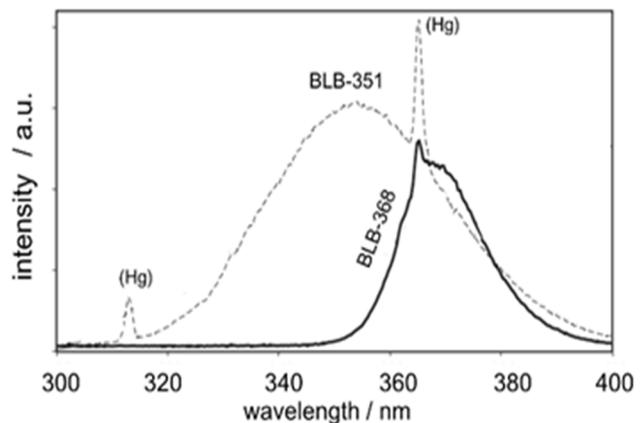


図3 光触媒用光源の放射照度スペクトル (J.Photochem.Photobiol.A(2012,Elsevier)⁽²⁾)

よく用いられ、光触媒の JIS や ISO で規格が表されている。

LED の利点は、図 1 に示すように、特定の波長のものが作製できることである。可視光域のものは交差点の交通信号機などに使用されているが、UV-LED も効率が向上し、水銀灯に代わって光硬化などの光源として利用されている。光触媒反応の光源には、以前は水銀灯やキセノン灯を分光して用いられていたが、今では、発熱が少なく波長幅が狭い LED が採用されつつある。

白色 LED は図 1 に示すように、青色 LED と広い幅を持つ黄色の蛍光物質の発光からなる。図 4 は異なる可視光源の発光効率向上の経過および予測を示している⁽³⁾。市販されている白色 LED の発光効率は蛍光ランプ(直管)の効率に近いが、急速に効率が向上しており、現在開発中のものでは 250 lm/W に達している。ルーメン lm の定義については後ほど述べる。

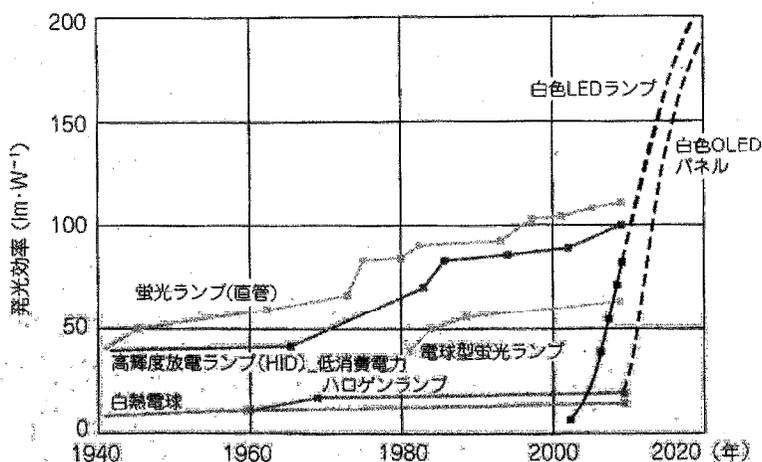


図4 各種可視光光源の発光効率の変遷⁽³⁾

2.2 光の色と色材

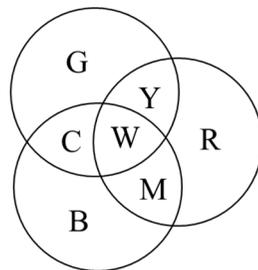
人間の視覚は、400-700 nm の広範囲の光を感じることができる。この波長範囲の光は可視光といわれている。可視光が波長 500 nm 前後にあるのは、われわれ生物が太陽エネルギーを基に進化したことによる。したがって、太陽の表面温度が約 6000 K でなければ、別の波長の光エネルギーを利用する生物が発生したと思われる。

可視光は概略して、約 100 nm の幅で 3 つ領域に分類できる。すなわち、450, 550, 650nm 前後のそれぞれの領域の光を青(Blue), 緑(Green), 赤(Red)と感ずる。これは光の 3 原色と呼ばれるもので、プロジェクター や ディスプレーの RGB 端子として知られている色に対応する。白色 (W) はこれらの光の 3 原色を足し合わせたもので、式で表すと、

$$B + G + R = W$$

A 加法混色(ディスプレイ)

となる。右図の、丸の重なりで表した混色図は、後に述べる色度座標の位置と方向を合わせてある。2 つの原色を足し合わせると、黄色、(Yellow, Y), マゼンタ (Magenta, M), シアン (Cyan, C) の 3 色になる。これは、白色からそれぞれ、B, G, R の光を取り除いたものなので、次のように表すことができる。



$$G + R = Y = W - B$$

$$B + R = M = W - G$$

$$G + B = C = W - R$$

先に述べた、白色 LED で黄色の発光体がいられることがここで理解できるであろう。

ここで示された三色 Y, M, C はカラープリンターの色材の 3 原色と呼ばれる。印刷物に見られる色は、白い紙から反射された光を色材で吸収して現れる。全ての色が吸収されれば、光は目に感じられなくなり、黒 K になる。そして、例えば青色 B を印刷するためには、M と C の色材を W に乗せればよい。すなわち、

B 減法混色(プリンター)

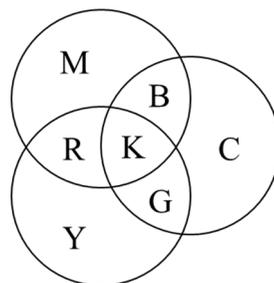
$$B = M + C - W$$

同様にして

$$G = Y + C - W$$

$$R = Y + M - W$$

となり、減法混色と呼ばれる。



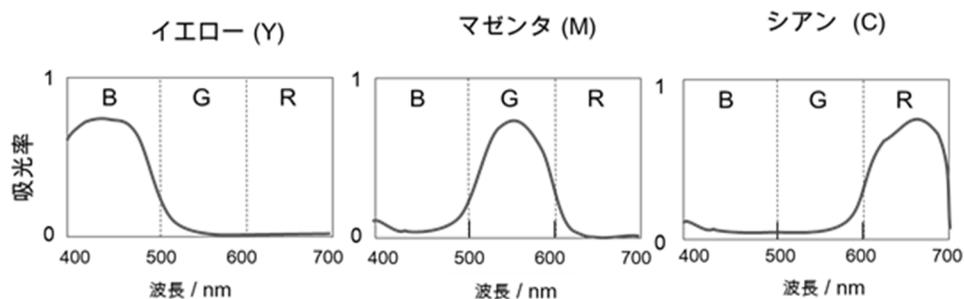


図 5 3 種類のプリンターインク (Y,M,C) に使われる色素の模式的な吸光スペクトル。

Y, M, C の色材の吸収スペクトルを図 5 に模式的に示す。

光触媒に用いる半導体では、バンド間遷移エネルギーが小さくなり波長が可視光領域に及ぶと呈色する。その吸収端波長が長くなるにつれて、B、B+G、B+G+R の領域の光を順次吸収すると、色は黄、赤、黒に変化する。したがって、半導体は基本的にはその色相以外の色を呈しない。

2.3 色度座標と色温度

上述の色の 3 原色だけでは、桃色や水色のような色を表せない。それには、実際に目に入る光強度の波長分布すなわちスペクトル $I(\lambda)$ で表すのが望ましいが、もう少し簡便に色を正確に表すのに、色度座標というものがある。RGB の色は人の目の網膜にある 3 つの長さの錐体細胞 (L,M,S) で認識される。それぞれの感度曲線として、三刺激関数、 $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ が 1931 年に図 6 のように定義されている。⁽⁴⁾

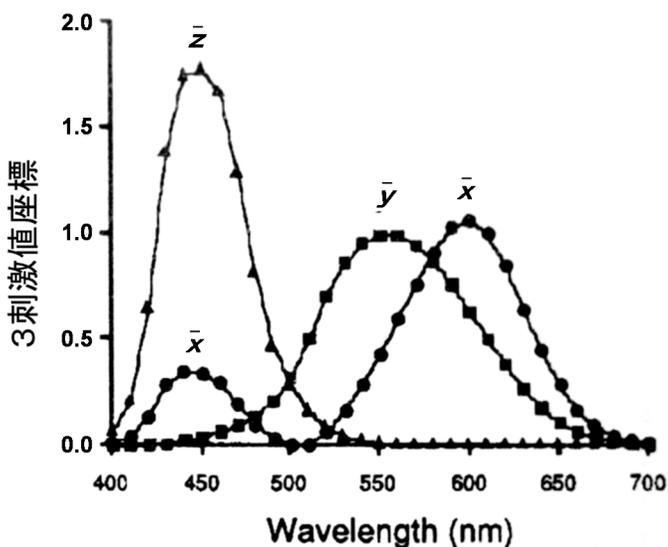


図 6 色の三刺激の波長依存性⁽⁴⁾

光は物質で反射して目に入るので、それぞれの刺激強度は、照度スペクトル $I(\lambda)$ 、反射スペクトル $R(\lambda)$ と刺激関数を乗じて得られる。すなわち、L 細胞の刺激値 X については刺激関数として $\bar{x}(\lambda)$ を用い、(2) 式で計算される。

$$X = \int_{400}^{700} R(\lambda) I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

また、M および S 細胞についても同様に刺激値 Y および Z がそれぞれ得られるが、相対強度だけが色に関係するので、 $x = X/(X+Y+Z)$ 、 $y = Y/(X+Y+Z)$ の 2 つの数値で、図 7 に示すように、二次元の座標上に色を表現できる。これは色度座標と呼ばれる。単一波長の色は、 x 軸上の波長 400 nm の紫から y 軸上の緑を通り、 $y = 1 - x$ (あるいは $z = 0$) の斜線軸上の 700 nm に至る馬蹄形の曲線上にある。そして図 7 の中央 $(x, y) = (1/3, 1/3)$ では 3 刺激が同等に混合し白色となる。

先述の黒体放射スペクトルの (x, y) 値を各温度で計算して、色度座標上にプロットすると図 7 に示すように、斜線軸から太陽温度の中央を経る緑の曲線が描ける。この曲線を拡大すると図 8 のようになる。この図で平行四辺形で囲まれた領域に入る色は、それぞれの色温度で表される。

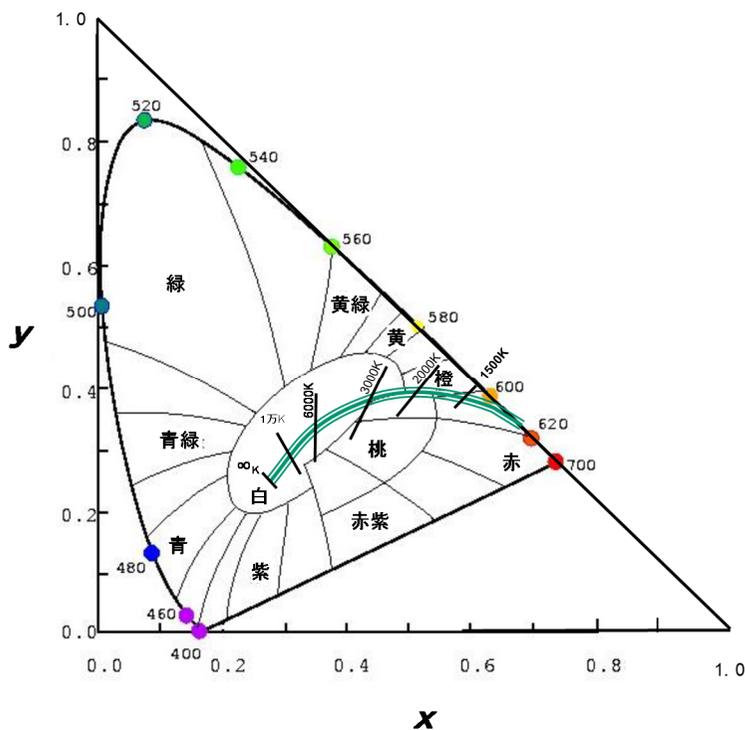


図 7 色度座標

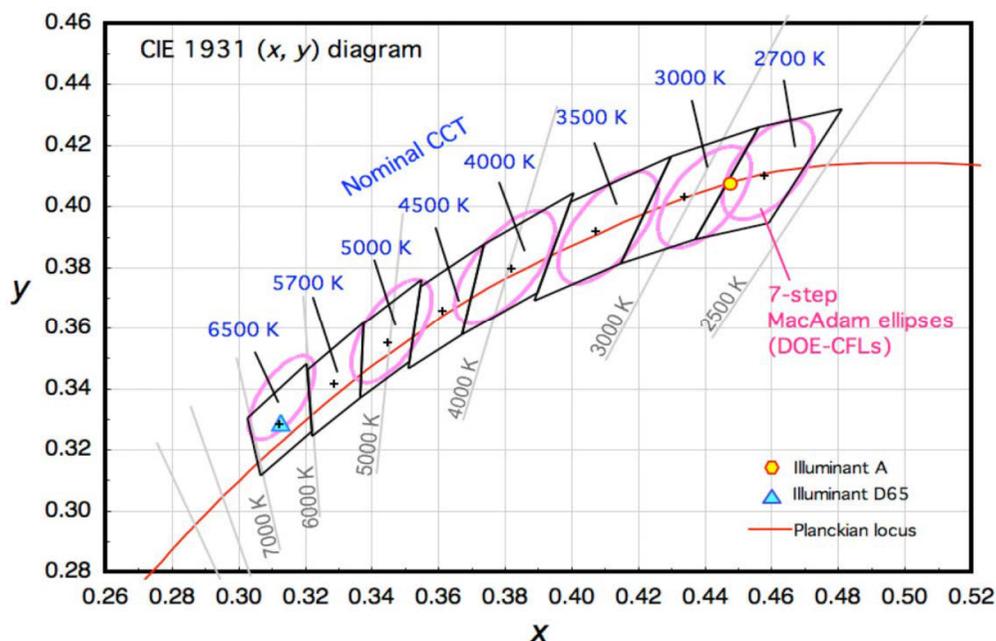


図8 色度座標の拡大図と色温度⁽⁵⁾

3 光と電磁波

3.1 電磁波とエネルギー

可視光(400～700 nm)より短い波長の光は紫外(Ultra Violet)線である。さらに、X線やガンマ線などの電離放射線も光と同じく電磁波で波長の短い光であることが、その性質を調べて、後に確認された。また可視光線より長い波長の光は赤外線(IR)で、さらに波長が長くなると、遠赤外線、さらに最近注目されているテラヘルツ波となる。電波の波長(法律の電波法の定義では波長 100 μm まで)を短くして、マイクロ波で測定した物質の複素誘電率 ϵ^* のような電気的性質と、光の波長を長くして、赤外線、遠赤外線で測定した屈折率 n や吸光度 α などの光学的性質を比べると、広い波長領域で電気と光学の物性値を同一視できる。また、波動としての電磁波の速度が光速と一致することから、光は特定の波長範囲の電磁波であるとみなすことができる。図9に、広い波長範囲の電磁波について対応する波長(λ)、振動数(ν)、エネルギー(E)そして温度(T)をまとめてある。これらは、 $\nu=c/\lambda$ 、 $E=ch/\lambda$ 、 $T=E/k_B$ で計算される。物質と種々の電磁波との相互作用の概略も表に書き入れてある。

名称	ラジオ波		マイクロ波 ミリ波	赤外線 テラヘルツ	可視光 紫外線	X線	γ線
波長 λ	1km	1m	1mm	1 μ m	1nm	1nm	1pm
周波数 ν	300 kHz	300 MHz	300 GHz	300 THz	300 PHz	300 PHz	300 EHz
エネルギー E	1.24 neV	1.24 μ eV	1.24 meV	1.24 eV	1.24 keV	1.24 MeV	1.24 MeV
	120 μ J/mol	120mJ/mol	120 J/mol	120 kJ/mol	120 MJ/mol	120 GJ/mol	120 GJ/mol
温度 T	14.4 μ K	14.4 mK	14.4 K	14.4 kK	14.4 MK	14.4 MK	14.4 GK
関連する現象	反射と消衰		結晶格子振動		非結合電子励起 結合電子励起 光電子放出	原子核から放出	

図9 電磁波の種類と物質への影響

光触媒の半導体では可視域から紫外域の光を吸収して反応が生じるが、波長の長いテラヘルツ波⁽⁶⁾からマイクロ波⁽⁷⁾の電磁波も少なからず反応に影響すると考えられる。

電気は身近なエネルギーなので、電圧でエネルギーを表現すると分かりやすくなる。すなわち、ジュール (J) 単位のエネルギーを電子の電荷 (電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$) で割ると、ボルト (V) 単位の電圧に変換できるので、エネルギーを電圧で表した単位 (eV, エレクトロンボルト) を用いると何かと便利になる。そうすると、波長 λ (nm) の光は

$$E = 1240 / \lambda \quad (\text{eV}) \quad (3)$$

のエネルギーを有することになる。ここで、1240 という係数は $ch/(10^{-9}e)$ で計算される。

光の強度(厳密には放射照度)は、光パワーメーターで容易に測定できるが、パワーメーターと光源の両方の波長分布(スペクトル、分光特性)に注意する必要がある。すなわち、測定される光のパワー $I(\lambda)$ は、(2)式で示される光刺激に対応するもので、ある波長範囲の放射強度スペクトルを積分した値に相当する。この場合、測定のために $R(\lambda)$ として、全波長を散乱する物質(完全白色)を用いる。後述する照度は、(2)式類似の Y の計算法が用いられる。

光パワーは通常、ワット(W)で記すことが多いが、これは、一秒間あたりのエネルギー($W = J s^{-1}$)に相当し、エネルギーそのものを表すものではないことに注意しなければならない。したがって、ある一瞬のパワーを示すピークパワーや、短い時間内に発せられるエネルギーを表すパルスエネルギーはあっても、ピークエネルギーやパルスパワーという科学的概念はない。パルスレーザーの強度はパワーメーターで測定するが、測定値は平均のパワーであり、光パルスのエネルギーは平均パワーを一秒間のパルスの数で割ったものとなる。ピークパワーは1個のパルスエネルギーをパルスの時間幅で割ると近似的に計算できる。一般の光触媒反応には、定常光(Continuous Wave)のランプやLEDを用いるので、パワー(W)の値がそのまま1秒あたりのエネルギー(J/s)になる。

測定した光のエネルギーを光子1個のエネルギーで割ると、光子数を計算できる。光子数は光触媒で反応する分子の量を考えるとき、重要となる。波長 λ (nm)の光の強度を I ($W cm^{-2}$)とすると、 $1 cm^2$ の断面積に入射する光子数は、一秒あたり $10^{-9} \lambda I / ch$ 個となり、これに定数(c, h)を代入すると、 $5.0 \times 10^{15} \lambda I$ (個 $cm^{-2} s^{-1}$)、となる。また、1 molは 6.02×10^{23} 個だから、モル数にして $8.36 \times 10^{-9} \lambda I$ (mol $cm^{-2} s^{-1}$)の光子の流れが、波長 λ (nm)、強度 I ($W cm^{-2}$)の光の1つの側面である。

(3)式の計算に用いる電気素量 e にアボガドロ数を乗じたものが化学で使うファラデー定数 $F(=96485 C mol^{-1})$ なので、これを用いると、1秒あたりに通過する光子のモル数は、 I/FE で計算できる。これは、電子の流れ、すなわち(電流)=(パワー)÷(電圧)の関係に対応している。すなわち、上の関係式の係数は $1/(1240 \times F) = 8.36 \times 10^{-9}$ でも計算できる。1モルの光子数を表すのに、アインシュタイン(Einstein)という単位を用いる場合もある。

3.2 光強度を表す単位

光の強度をワットで表すのは、光を純物理量として取り扱うものだが、一般に感じる光の強さは、心理物理量とよばれるもので、これは 555 nm を中心とする比視感度スペクトル（図 6 に示す三刺激関数の $\bar{y}(\lambda)$ に類似）で、波長毎の光の強さを補正する必要がある。光度、輝度、照度など紛らわしい語句が出てくるので、語句と単位を表 1 にまとめた。心理物理量では、ワット W に代わりルーメン lm という

表 1 光に関する純物理量と心理物理量

放射量 (純物理量)	測光量 (心理物理量)
放射束 W	光束 lm(= cd·sr)
放射強度 W/sr	光度 cd
放射輝度 W/sr·m ²	輝度 cd/m ²
放射照度 W/m ²	照度 lx (= lm/m ²)
放射エネルギー J	光量 lms

(出典: Wikipedia『比視感度』による)

単位が使われる。1 lm の光束は 1 カンデラ (cd) の光度を持つ光源が単位立体角 (1 sr) に放出する光束と定義される。ここで、カンデラは SI 基本単位である。1 cd は、かつては蠟燭 1 本の光度とされていたが、現在の定義では、 540×10^{12} Hz (≈ 555 nm) の単色を放射し、その放射強度が $(1/683) \text{ W sr}^{-1}$ の光度である。したがって、波長 555 nm の単色光では 1 W の光は 683 lm に相当する。

単位面積当たりの光のパワー(放射照度)は W m^{-2} で表されるが、心理物理量で照度にはルクス(lx)という単位が与えられている。照度は単位面積当たりの光束(単位は lm/m^2)に対応し、cd(カンデラ)の定義によると、照度 ϕ (単位 lx)は放射照度 I (単位 Wm^{-2})から、例えば次式で計算される。

$$\phi = 683 \times \frac{\int_{400}^{700} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda}{\bar{y}(555\text{nm})} \quad (4)$$

照度計では直接照度が測定できるが、それは $\bar{y}(\lambda)$ 関数に対応する波長依存性を有する光電変換器が内在されているためである。

放射照度スペクトル $I(\lambda)$ から照度 ϕ を計算することは(4)式で示されるので、 Wm^{-2} と lx の単位換算(あるいは W/lm の値)は単純ではなく、光源のスペクトル分布、および、放射照度をどの波長範囲で測定するかで変化する。換算係数は、 $\bar{y}(\lambda)$ 関数に近い放射照度スペクトルを持つほど高くなり、文献⁽⁸⁾の

例では、400-700 nm の光パワー測定で蛍光灯光源の W/lm の値は 3 mW/lm 程度、太陽光では、4.0-4.5 mW/lm となる。これから計算すると、6000 lx の蛍光灯の放射照度は約 18 W m^{-2} になり、放射照度が 400 W m^{-2} ある真夏の直射日光の照度は 11 万ルクス (lx) になる。

蛍光灯の電力に対する 400-700 nm の光の放射照度、すなわち電気エネルギーの光エネルギーへの変換効率 (光変換効率) は約 0.20 である⁽⁸⁾。図 4 に示しているのは、この電力に対する照度の割合で、蛍光灯では $0.20/(3 \text{ mW/lm})=67 \text{ lm/W}$ 程度になっている。電力が 100% 光に変換された緑色の最大発光効率は、lm の定義から、683 lm/W である。このことから、200 lm/W を超える白色 LED の出現が如何に画期的かが分かる。

3.3 Maxwell 式

光は電磁波なので、電場 E と磁場 H で表す Maxwell 式に従って進行する。Maxwell 式は電気変位 D 、磁束密度 B 、電荷密度 ρ 、電流密度 j を用いて、図 10 から推測される次の(5)~(8)式で表される。(5)式は静電気力を表すクーロンの法則、(6)式は磁場は必ず出口と入口があることを、(7)式は変動する磁束が電圧を作る電磁誘導を表し、(8)式は電流が磁場を作るアンペアの法則を示している。

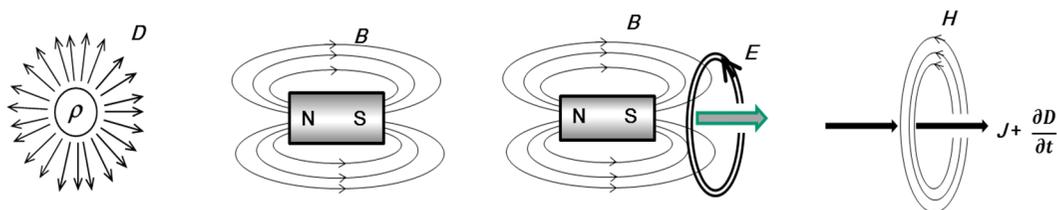


図 10 . Maxwell 式の(5)~(8)を説明する模式図

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (6)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (7)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (8)$$

ここで、電気変位は、

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_1 \mathbf{E} \quad (9)$$

同様に、磁束密度についても

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = \mu_0 \mu_1 \mathbf{H} \quad (10)$$

となる。 ε と ε_0 はそれぞれ、物質と真空の誘電率（dielectric constant、permittivity）、 μ と μ_0 はそれぞれ、物質と真空の透磁率（permeability）である。ここで、 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ であり、SIで定義されている真空中の光の速度は $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$ に対応するので、 $\varepsilon_0 = \mu_0^{-1} c^{-2} (=8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1})$ である。また、一般の物質は反磁性なので、 $\mu_1 = 1$ である。

さらに、電流密度 \mathbf{j} は導電率 σ を用いて、 $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ で表される。

参考までに、電場により物質内の電子の偏りで生じる分極 \mathbf{P} は電気感受率(electric susceptibility) χ_e を用いると、

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (11)$$

となるので、電気変位 \mathbf{D} と比誘電率 ε_1 は次のように表される。

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} \quad (12)$$

$$\varepsilon_1 = 1 + \chi_e \quad (13)$$

Maxwellの電磁方程式の1つである(7)式に $\nabla \times$ を演算すると、左辺はベクトルの公式から、また、通常物質は電氣的に中性で電荷がないので、 $\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho/\varepsilon = 0$ となり、

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} \equiv \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\nabla^2 \mathbf{E}$$

となる。一方、(7)式の右辺に $\nabla \times$ を演算したのち、(9),(10)式および(8)式から、次の微分方程式が得られる。

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \sigma \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - \varepsilon_0 \varepsilon_1 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (14)$$

3.4 光学定数と誘電率

Maxwell 式から導かれた電磁波の微分方程式 (14) の代表的な解は次式で表される。

$$E_x = E_0 e^{-i\omega(t - \frac{z}{v})} \quad (15)$$

$$\frac{1}{v} = \sqrt{\mu_0(\epsilon_0\epsilon_1 + i\frac{\sigma}{\omega})} \quad (16)$$

すなわち、微分方程式 (14) の解として、 x 方向の電場 E_x が z 方向に速度 v で進む角振動数 ω の正弦波が得られる。ここで、

$$\epsilon_2 = \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (17)$$

とにおいて、複素比誘電率 ϵ^* を $\epsilon^* = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ と定義すると、(16) 式は

$$\frac{1}{v} = \sqrt{\mu_0\epsilon_0\epsilon^*} \quad (18)$$

となる。さらに、複素屈折率 $n^* (= n + ik)$ を

$$n^* = \sqrt{\epsilon^*} \quad (19)$$

と定義すると、

$$\frac{1}{v} = \frac{n^*}{c} = \frac{n+ik}{c} \quad (20)$$

で表される。そして、(20)式を(15)式に代入すると、Maxwell 式の代表的な解は(21)式となる。

$$E_x = E_0 e^{-i\omega(t - \frac{nz}{c})} e^{-\left(\frac{\omega k}{c}\right)z} \quad (21)$$

この(21)式では、最初の指数関数は振動する電場 $E_0 e^{-i\omega t}$ が z 方向に $\left(\frac{c}{n}\right)$ の速度で進行することを、2番目の指数関数は電場強度が z 方向に進むにつれて $\left(\frac{\omega k}{c}\right)$ の割合で減衰することを表している。

電場 \mathbf{E} と同様の解析で、磁場 \mathbf{H} に対し、(8)式から、 E_x の対として H_y を計算でき、電磁波は図 11 のように表される。

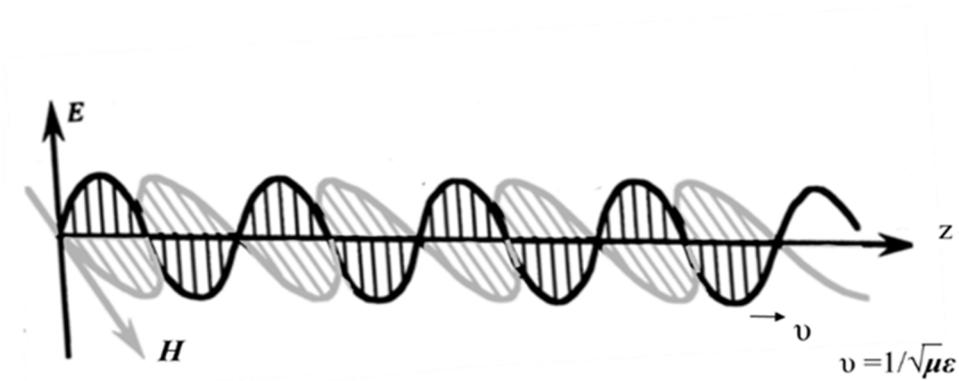


図 11 Maxwell 式に従い電場ベクトル E と磁場ベクトル H で表される電磁波が速度 v で z 方向に進行する様子。

光の強度 I は電場強度の 2 乗に比例するから、その減衰は、吸光係数 (absorption coefficient) α を用い(22)式のように表される。

$$I \propto |E_x|^2 \propto e^{-\alpha z} \quad (22)$$

この (22)式を(21)式と比較すると、 α は複素屈折率 n^* の虚数部分 k と(23)式の関係で表される。

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} \quad (23)$$

この関係式から k を吸光指数 (absorption index) と呼ぶ⁽⁹⁾が、消衰係数 (extinction coefficient)とも呼ばれている。角振動数 ω ($\omega = 2\pi\nu$) は真空中の波長 λ_{vac} , を用いて $\omega = 2\pi c/\lambda_{\text{vac}}$ で表される。空気の屈折率(refractive index) n は約 1.0003 なので、空気中の光の波長 λ ($=\lambda_{\text{vac}}/n$) はほぼ λ_{vac} に等しい。したがって、(23)式は $\alpha = 4\pi k/\lambda$ となり、たとえば、 k が 0.080 ($=1/4\pi$) のとき、 α は $1/\lambda$ となる。すなわち、光の進入深さ (penetration depth) ($=1/\alpha$) は波長と等しくなる。

(19)式の ϵ^* と n^* の複素数の関係 $n^* = \sqrt{\epsilon^*}$ を実部と虚部で表すと、数学的には次の 4 つの式(24)~(27)が成り立つ。

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (24)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \left(= \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \right) \quad (25)$$

$$n = \left(\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1 \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

$$k = \left(\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

ここで、式(25)を先述の関係式 (23) と比較すると、吸光係数 α と電気伝導度 σ あるいは比誘電率の虚部 ε_2 との関係は (28)式のようになる。

$$\alpha = \frac{\sigma}{c\varepsilon_0 n} = \frac{\omega\varepsilon_2}{cn} \quad (28)$$

この式は σ が大きい、すなわち、電気をよく通す物質は光を多く吸収し、透明でないことを示している。

屈折率は光の進行速度が物質で遅くなる割合を表すものである。すなわち電気感受率がゼロ（比誘電率が1）でないことに起因して、物質中の電子の動きが光の電磁場の影響を受けるのであって、光を屈折させる性質を物質が有しているわけではない。光の速度が遅くなることで生じる身近な現象が、ある角度で物質に進入したときの光の屈折である。実際、屈折率がいくら高くても、垂直に物質に入射した場合には光は屈折しないで、光の進む速度が $1/n$ に減少し、その物質から光が出る時間が少し遅れるだけである。また、よく誤解されることだが、プリズムで光を波長で分けられるのは、屈折率が光の波長により異なるからで、三角柱のガラスを通ることが主因ではない。後に述べるように、屈折率は光の反射や散乱に大きく関与する。

光触媒としてよく用いられる TiO_2 はダイヤモンドより大きい屈折率を示す。その光学定数 n と k の波長依存性を図12に示す。短波長側で k は大きくは変化しないが、(23)式から分かるように、吸光係数 α は $\alpha \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$ で一定となり、他の多くの半導体でも同じ値となる。図13Aには、 TiO_2 の2つの結晶系、アナターゼとルチルについて、反射率 R と透過率 T から計算した吸光度の対数を光子エネルギーに対してプロットしている⁽¹¹⁾。極低温になるとルチル結晶では吸光度はほぼ垂直に立ち上がるが、アナターゼでは極低温でも一定の傾きを持つことことが、電子状態の差異からくる特徴である。図13Bには無

定形 TiO_2 の複素屈折率の成分 n と k を光子エネルギーに対しプロットしてある⁽¹²⁾。これらの図で、横軸はエネルギーの単位で表してあるが、(3)式を用いて簡単に波長に変換することが出来る。

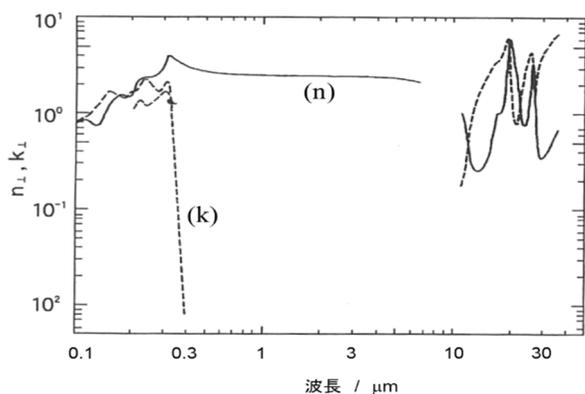


図 12 酸化チタン（ルチル結晶）の複素屈折率(c軸と電場が直交)の波長依存性；実線；実部(n)、破線；虚部(k)。(Ribarsky, Handbook of Optical Constants of Solids, 1983)
(10)

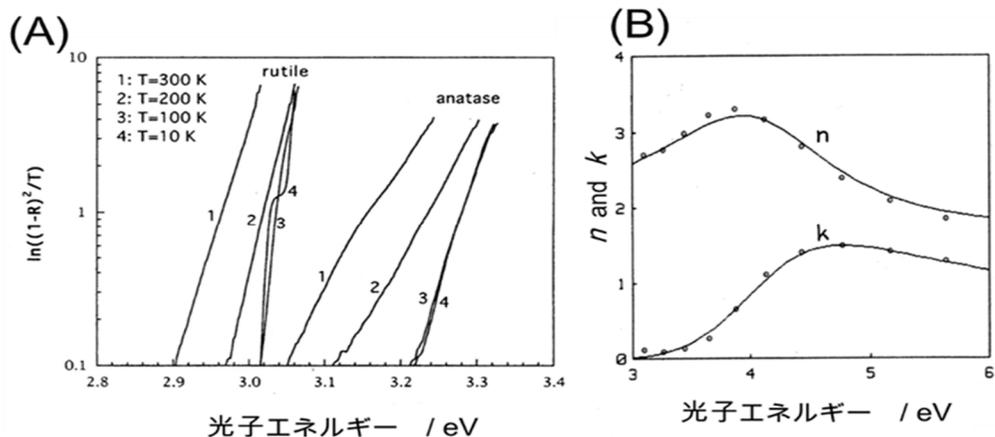


図 13 (A) アナターゼ型とルチル型の酸化チタン結晶の吸光係数スペクトルの温度依存性(Tang, *Solid State Commun*, 1994)⁽¹¹⁾。(B) アモルファス酸化チタンの屈折率 n と吸光指数 k のスペクトル(Forouhi, *Phys. Rev. B*, 1986)⁽¹²⁾。

図 12 や 13B からわかるように、光学定数の、複素屈折率 n^* の実部 n と虚部 k (あるいは、電気定数の ϵ_1 と ϵ_2) に相関が見られる。これは、Kramers-Kronig の関係と呼ばれ、周波数応答関数の実部と虚部が互いに積分で結び付けられることで説明できる。これにより、誘電率や光学定数の実部のエネルギー依存性から虚部のエネルギー依存性、あるいはその逆を計算することが

できる。たとえば、固体の吸光スペクトル $\alpha(\omega)$ の測定から屈折率の波長依存性 $n(\omega)$ 、あるいは反射率スペクトルの測定から複素誘電率の実部と虚部を求めることができる。

4 光の吸収

光が物質あるいは溶液に吸収される様子を図 14 に示す。強度(厳密に言えば放射照度) I (W cm^{-2}) の光が物質中を微小距離 dz 進むとき、強度 dI の光が吸収されると、次の関係が成り立つ。

$$-\frac{dI}{dz} = \alpha I \quad (29)$$

ここで、 α は先述の吸光係数(単位は多くの場合 cm^{-1}) である。入射位置 ($z=0$) での強度を I_0 として、この微分方程式を解くと、

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (30)$$

となる。分光光度計で表示される吸光度 Abs (Absorbance) は常用対数で表されるから、厚さ d の物質の吸光度は、

$$\text{Abs} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = 0.4343 \alpha d \quad (31)$$

となる。

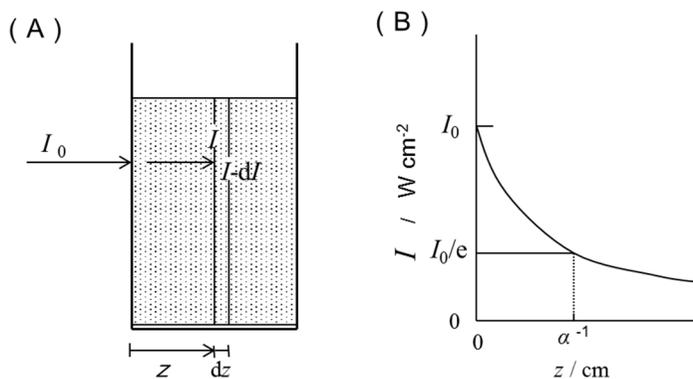


図 14 光強度 I の減少の光の進入距離 z 依存性

式(31) の関係は、Lambert-Beer の法則として知られている。ちなみに、モル吸光係数が ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) の分子を濃度 C (M) 含有する溶液の吸光度は $\epsilon C d$ である。ここで M はモル濃度単位 ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$) である。また、 ϵC を光学密度 OD (Optical Density) と呼ぶこともある。光学密度と吸光係数との関係は、 $\text{OD} = \epsilon C = 0.4343\alpha$ となり、(31)式の常用対数を用いた減衰係数に相当する。この減衰係数も吸光係数と呼ばれる場合があるので注意が必要である。

先に述べた光子数で光強度の減衰を考えてみよう。(29)式に(30)式を代入すると、光が吸収される密度を表す(32)式が導かれる。

$$\frac{dI}{dz} = \alpha I_0 e^{-\alpha z} \quad (32)$$

光による化学変化を考える場合、反応は光子が物質によって吸収されることにより生じるので、光の吸収密度 (励起密度) を表す (32)式は反応を開始する活性種の濃度を定めるので重要である。

先に示した、光強度と粒子数の関係から、波長 λ (nm) で強度 I_0 (mW cm^{-2}) の光が吸光係数 α (cm^{-1}) の物質に入射した場合、入射直後の物質の位置 ($z \approx 0$) で吸収される光子の密度は $8.36 \times 10^{-9} \times \alpha \lambda I_0$ (Ms^{-1}) である。そして、その物質中を z cm 進行した位置では、吸収される光子の密度は $\exp(-\alpha z)$ の割合で低

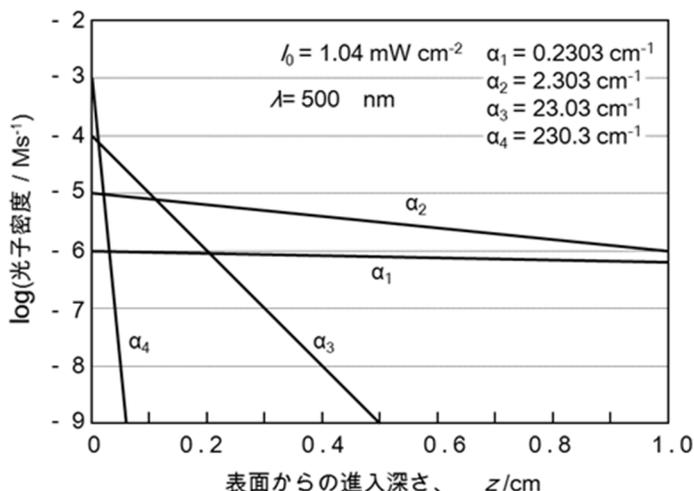


図 15 波長 500 nm、照度 1.04 mWcm^{-2} の光が異なる吸光係数 α_1 - α_4 の物質に吸収されたときの、物質中で吸収された光子密度の進入距離 (z) 依存性

下する。

太陽光は 500 nm の波長を中心に約 1 mW cm^{-2} の光強度があるので、その光吸収を試算してみよう。図 15 に吸光係数 α が $\alpha_1=0.2303$ から $\alpha_4=230.3 \text{ cm}^{-1}$ まで変化したときに吸収された光の密度分布を示す。光の波長 500 nm で $\alpha = 2.303 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{OD}=1.0 \text{ cm}^{-1}$) という吸光係数(α_2)を有する物質では、その波長の光の強度が $1/e (=0.368)$ になる距離 (進入深さ) は 0.4343 cm であり、光強度が $1/10$ になる距離は 1 cm である。その場合、入射直後の 1 秒あたりの吸収光濃度は $1.0 \times 10^{-5} \text{ Ms}^{-1}$ であるが、 1 cm 進入した位置では、その 10 分の 1 の $1.0 \times 10^{-6} \text{ Ms}^{-1}$ になる。しかし、たとえば、吸収が 100 倍大きい、 $\alpha = 230.3 \text{ cm}^{-1} (= \alpha_4)$ の物質では、光の進入深さは $43 \mu\text{m}$ となり、大部分の光は表面近くで吸収されてしまう。すなわち、入射直後の光吸収密度は α に比例して 100 倍の $1.0 \times 10^{-3} \text{ Ms}^{-1}$ になるが、 1 cm 先では、ほぼゼロ (計算上は $1.0 \times 10^{-103} \text{ Ms}^{-1}$) になってしまう。

ここで、注意しなければならないのは、光の強度 I も吸光係数 α も、両方とも波長の関数であることである。図 1 から分かるように、照射強度 $I(\lambda)$ は波長ごとに異なった値であり、(32)式の励起密度も各波長ごとに計算した $\alpha(\lambda) \times I_0(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)z}$ を波長で積分しなければならない。

5 光の反射と干渉

複素屈折率 n^* の物質が屈折率 n_m の媒体中にあり、光がその物質に入射することを考えてみよう。図 16 で示すように、物質の中では光の進行は $n/n_m (=$

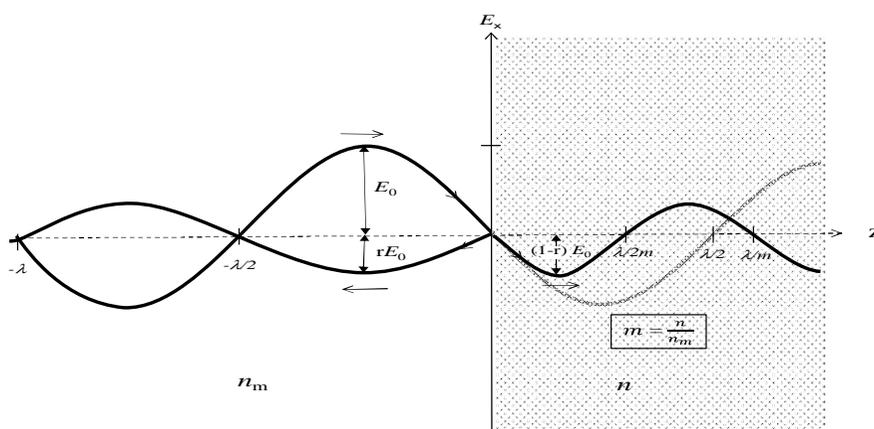


図 16 波長 λ の光が屈折率 n_m の媒体から屈折率 n の物質に進入するときの減衰と反射を表す模式図。

m) 倍遅くなるので、波長は $1/m$ 倍と短くなる。そこで、正弦波が滑らかにつながりためには、強度 E_0 の入射光電場は rE_0 が反射され、物質中では $(1-r)E_0$ になる。したがって、図 16 から、 r と n^* および n_m の間に次の関係式(33)が成り立つことを容易に想像できる。

$$E_0 = \frac{n^*}{n_m} (1-r)E_0 - rE_0 \quad (33)$$

この式を書き換えると、式(34)が得られる。

$$r = \frac{n^* - n_m}{n^* + n_m} \quad (34)$$

光の強度 I は電場強度の 2 乗に比例し、また、 $n^* = n + ik$ なので、光の反射率 R は(35)式で表される。

$$R = |r|^2 = \frac{(n - n_m)^2 + k^2}{(n + n_m)^2 + k^2} \quad (35)$$

この式は、 n と n_m を入れ替えても同じ値なので、物質に入るときと物質から出るときに同じ反射率で光が反射されるということを示している。

ガラスは光を吸収しない ($k = 0$) が、その屈折率 n は約 1.5 であり、空気では 1.0 なので、式(35)から光がガラスに入射するときとガラスから出るときにそれぞれ約 4% の光が反射される。したがって、あわせて、約 8% の光が反射され、透過する光は 92% になる。すなわち、透明の物質でも、屈折率が異なるとその界面で光は反射され全部は透過されない。このことは、夜に透明な水面で月の光が明るく反射されることを思い起こすと実感できる。また、メガネのレンズで、異なる屈折率の薄膜を表面にコートして、光の減衰を防ぎレンズを明るくしていることは身近な事例である。金属のような導電率 σ の大きい物質では、(25)式からわかるように、 k が大きくなり、(35)式から、 R が 1 に近づくことがわかる。これは、金属が光を反射する性質を有していることを示している。

光が透過するガラスの厚さが光の波長に近くなると、入射光と反射光が出口で重なり影響しあい干渉が生じる。波長 λ の光では、屈折率 n の膜厚が $\lambda/2n$ の倍数のとき干渉が生じる。油膜やシャボン玉の水の膜などが虹色に見えるのはこのためである。TiO₂ 薄膜の吸収スペクトルは図 17 に示すように、膜厚によって異なる波を打ち、見た目の色も異なる。光の干渉により膜で生じ

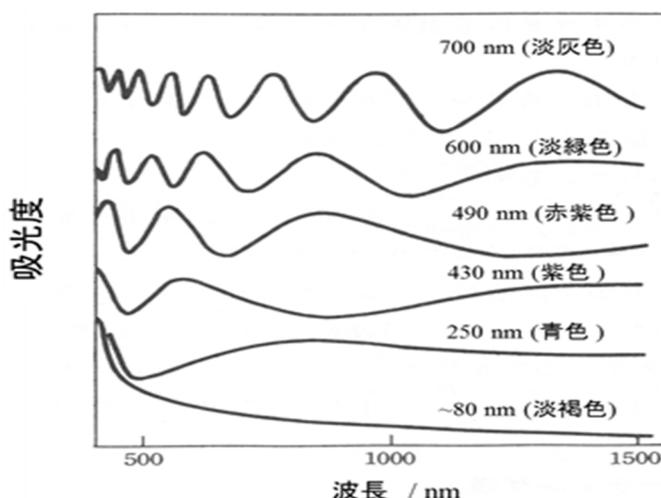


図 17 ゼル-ゲル法で作成した TiO_2 薄膜の吸収スペクトル。
膜厚と見かけの色は図中に示されている。(作花、「ゼル-ゲル法の科学」アグネ承風社 1988)⁽¹³⁾

る見掛けの吸光度 Abs の波長 λ 依存性は (36)式で表される。ここで、 d は膜厚であり、 c_1 と c_2 は膜の前後の物質の屈折率から計算される定数である。

$$\text{Abs}(\lambda) = \log \left\{ 1 + c_1 \cos \left(\frac{4\pi n d}{\lambda} \right) \right\} + c_2 \quad (36)$$

膜物質の屈折率 n が既知であれば、極大、極小の波長をそれぞれ λ_1 、 λ_2 とし、次式でその膜厚 d をおよそ見積もることができる。⁽¹⁴⁾

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4n|\lambda_1 - \lambda_2|} \quad (37)$$

6 光の進行の遅延(フォトニック結晶)

上述のように光が非常に薄い物質を通過するとき、光の干渉が生じ吸光度が図 17 に示すように変化する。この現象は、(21)式において、薄膜の入口と出口の界面における反射のため位相速度が遅れる (retardation) ことによる。半波長の厚さで、周期的に屈折率が異なる多層薄膜の場合には、その効果は

増強される。そのような多層薄膜は一次元のフォトニック結晶に対応する。虹色に輝くオパールは天然のフォトニック結晶であり、吸収ではなく反射する波長により色が変わるので、構造色と呼ばれることもある。小さな空孔を並べた逆オパール構造を作ると、光触媒の中に光を留めることができる。光効果の増強は、光触媒以外でも光導波路、太陽電池、センサーなどに応用が期待されている。

逆オパール構造の3次元フォトニック結晶を作製するには、通常は、まずポリスチレン微粒子を全体に埋め込んで TiO_2 を合成し、その後ポリスチレンを取り除くという方法がとられる。空孔を取り込んだ光触媒は、光の位相速度の遅延のため高い活性を示すとする報告もあるが、まだまだ問題点が多いことが指摘されている。⁽¹⁵⁾

もうひとつの例として、特殊な方法で作製した多孔質構造を有する WO_3 がある⁽¹⁶⁾。[$\text{WO}_2(\text{O}_2)\text{H}_2\text{O}$]結晶から作製した酸化タングステン(a) $\text{WO}_3(\text{PA})$ は図18に示すように長波長側に大きな吸収を示す。この吸光度の増加に応じて、入射光量に対する光触媒活性も増加する⁽¹⁶⁾。その試料を粉砕すると、(f)のような、他の方法で作製した、あるいは市販の WO_3 と類似のスペクトルを示すことから、多孔質構造による光の閉じ込めが確認できる。

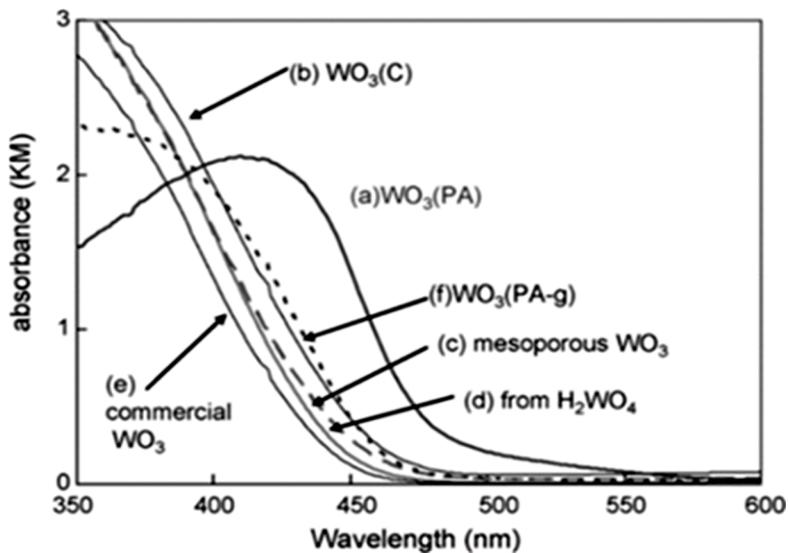


図 18 種々の WO_3 試料の紫外可視吸光スペクトル (Sayama, Appl. Cat. B, 2010, Elsevier)⁽¹⁶⁾

7 粒子による光の消衰

粒子による光の消衰 (extinction) は散乱(scattering)および吸収 (absorption) で生じる。散乱は屈折率の異なる不均一形状をした物質に光が入るときに起こる。単位体積 (1 cm^3) 中に半径 a の球状粒子が N 個ある場合の見かけの消衰係数 γ は

$$\gamma = N\pi a^2 Q_{\text{ext}} \quad (38)$$

で表される。光の消衰因子 Q_{ext} には、散乱による消衰 Q_{sca} と吸収による消衰 Q_{abs} があるので、 Q_{ext} は Q_{sca} と Q_{abs} の和となる。⁽¹⁷⁾

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{sca}} + Q_{\text{abs}} \quad (39)$$

任意の粒径と複素屈折率を有する粒子の Q を計算するには、Mie の理論を用いる必要があるが、この計算はかなり複雑である^(17,18)。Mie の理論で計算した結果の一部を図 19 と図 20 に示す。ここで便宜上、粒子の大きさを(40)式のように、半径と波長との比で表された無次元パラメーター x で表す。

$$x = \frac{2\pi a}{\lambda} = \frac{2\pi a}{\lambda_{\text{vac}}/n_m} \quad (40)$$

(i) 吸収がない場合

図 19 に、吸収がない ($k = 0$)、すなわち $Q_{\text{abs}} = 0$ 、の場合の異なる比屈折率 m での消衰因子 Q_{ext} (この場合、 Q_{sca} に等しい) を示す。粒子直径 ($2a$) が波長 λ の $1/\pi$ のとき $x=1$ であるが、これより粒子が大きい ($x > 1$) と $Q_{\text{sca}} (= Q_{\text{ext}})$ が大きくなり、光の干渉に基づく強い散乱が生じることがわかる。

この図で、水中の酸化チタン粒子の光散乱を考えてみよう。水の屈折率 n_m は 1.33 なので、波長 500 nm の光の波長は、水中では $\lambda = 500/1.33 = 376 \text{ nm}$ となる。酸化チタンの屈折率 n は約 2.7 なので、水中の酸化チタンの比屈折率 m は 2 ($= 2.7/1.33$) に近い。図 19 の $m=2.0$ の曲線は $x=2.1$ でピークを示す。したがって、(40)式から、ピークでは $2a = x\lambda/\pi = 2.1 \times 376 \text{ nm}/\pi = 250 \text{ nm}$ となる。すなわち、波長 500 nm の光は水中に存在する直径 ($2a$) が 250 nm の酸化チタン粒子で最も強く散乱されることがわかる。

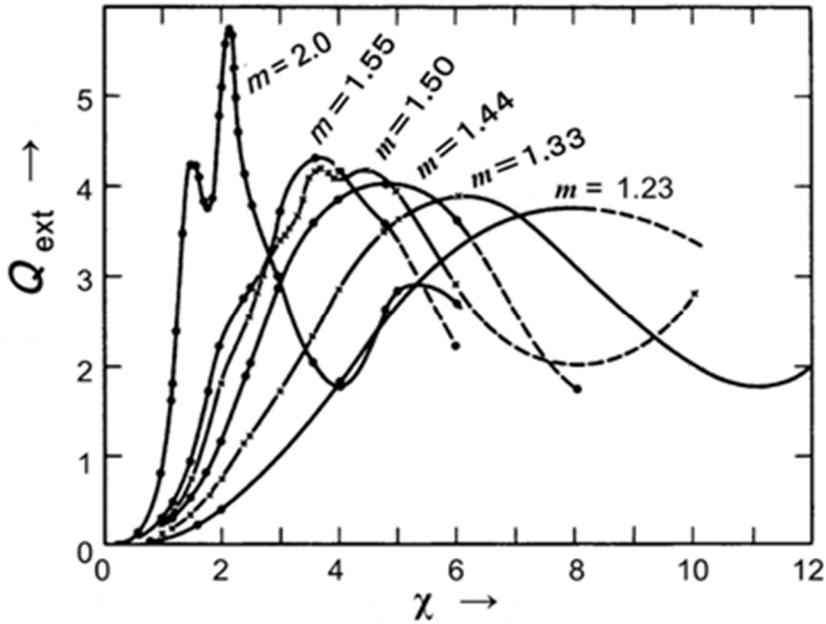


図 19 Mie 理論によって異なる比屈折率で計算される Q_{ext} の x (相対粒径) 依存性、物質による吸収がない ($Q_{\text{abs}}=0$ 、または $k=0$) 場合の計算結果 (Light Scattering by Small Particles, Dover,1981) ⁽¹⁷⁾

(ii) 吸収がある場合

吸光指数 k がゼロでない場合、すなわち物質に吸収がある場合には、比屈折率 m は複素数になり、この図は大きく変わる。粒子物質の屈折率と媒体の屈折率の比が $n/n_m = 1.29$ の場合について、 k を変化させたときの、 Q_{ext} の計算結果が図 20 である。この図から粒径と光波長と消衰の大体の関係がわかる。粒径が波長よりはるかに小さい、 $x < 1$ のときは、次式を近似的に使える。⁽¹⁷⁾

$$Q_{\text{sca}} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (41)$$

$$Q_{\text{abs}} = -4x \operatorname{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (42)$$

ここで、 Im は虚数部分のみを取ることを表している。

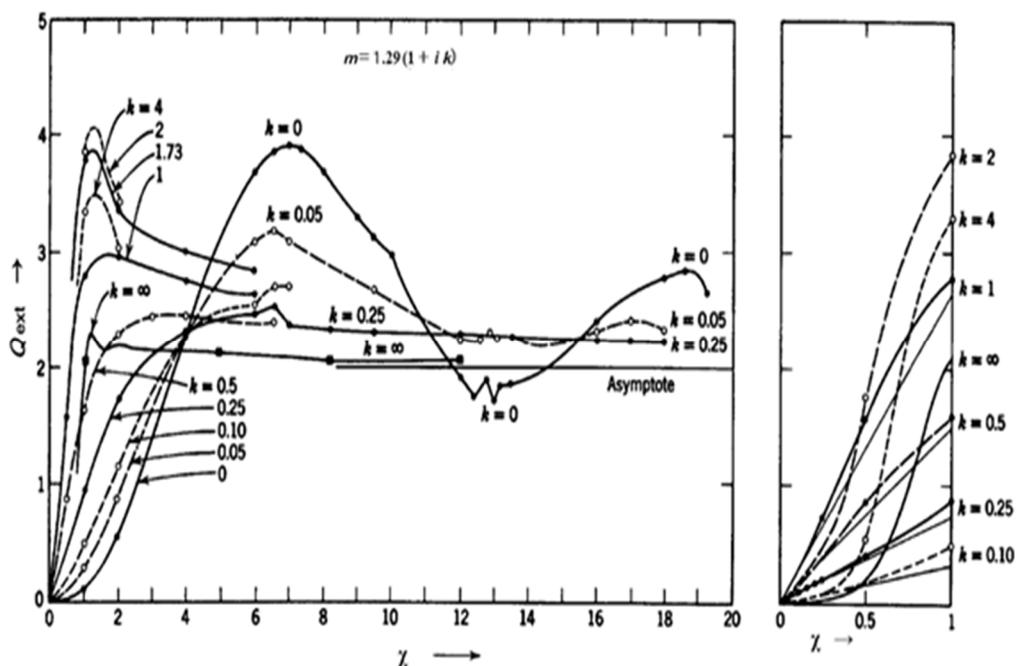


図 20 Mie 理論に基づく各消衰係数 k で計算される Q_{ext} の x (相対粒径) 依存性。比屈折率の実部 $n/n_m = 1.29$ の場合に対し計算された結果 (Light Scattering by Small Particles, Dover, 1981) ⁽¹⁷⁾

8 粒子懸濁溶液の光吸収

(i) 粒子の凝集がない場合

半径 a (nm) のアナターゼ TiO_2 粒子が 1 mg cm^{-3} の濃度で懸濁しているときの消衰係数 γ を計算してみよう。アナターゼ結晶の密度は 3.894 g cm^{-3} で、粒子 1 個の体積は $4\pi a^3 \times 10^{-21} / 3 \text{ (cm}^3\text{)}$ なので、 1 cm^3 懸濁液中にある 1 mg の粒子数 N は $1.93 \times 10^{17} / \pi a^3 \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ となる。これを用いると、(38) 式の $N\pi a^2$ は $1.93 \times 10^3 / a \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ となる。粒径が 24 nm のときは、半径 a は 12 nm だから、 $N\pi a^2$ は 161 cm^{-1} となる。

光の波長を 400 nm とすると、半径 12 nm の相対粒径は (40) 式から $x=0.25$

となり、粒子の凝集がなければ式(39), (41), (42)を使って近似的に Q_{ext} を計算できる。400 nm でのアナターゼ結晶の吸光指数 k は文献⁽¹⁹⁾ から、 $E//c$ で 8×10^{-6} である。粉末での k にはその 1/3 を取り、これを用いて比屈折率 m を計算すると、 $m = 2 + 2 \times 10^{-6} i$ となる。式(41)から散乱による消衰因子 Q_{sca} は 0.0026、式(42)から吸収による消衰因子 Q_{abs} は 1×10^{-6} と見積もることができる。この和をとると、消衰因子 Q_{ext} は 0.0026 となり、見かけの消衰係数 γ ($= N\pi a^2 Q_{\text{ext}}$) は 0.42 cm^{-1} となる。したがって計算上は、直径 24 nm のアナターゼ粒子を 1 mg cm^{-3} の濃度で水に懸濁した場合には、波長 400 nm の光は、吸収ではなく主として散乱で、約 2.4 cm 進むと $1/e$ ($=0.37$) に減衰することになる。

(ii) 粒子が凝集している場合

実際には酸化チタンの懸濁液中では粒子が凝集し、 $1 \mu\text{m}$ 程度の二次粒子を形成していることが、液が白濁することから推測される。粒径が $1 \mu\text{m}$ のアナターゼ粒子が 1 mg cm^{-3} の濃度で分散しているとして、見かけの消衰係数を計算してみよう。波長に対する粒径の比、 x は 8.4 となり、 $x > 1$ なので、図 19 の $m = 2.0$ から、 Q_{ext} は約 2 と見積もることができる。 $a = 500 \text{ nm}$ として、 $N\pi a^2$ は 3.86 cm^{-1} で、(38)式から見かけの消衰係数 γ は 7.7 cm^{-1} となる。したがって、 $1 \mu\text{m}$ に凝集した懸濁液への光の進入深さは 1.3 mm と予想される。凝集のない直径 24 nm の酸化チタン懸濁系では光の進入深さが 2.4 cm であったので、凝集することにより、波長の 1/20 の大きさのナノ粒子で、光の散乱が増加することが示される。

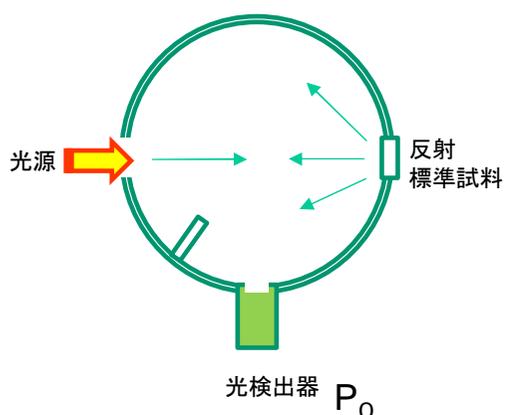
(iii) 実際の場合

上述した Mie 理論の適用は球形の単一粒子に限られているが、それでも解を求めるのは容易ではない。最近では、数値計算の方法が広く用いられ、Maxwell の電磁方程式を有限要素法で直接解くことができる⁽²⁰⁾。この計算方法では、粒子の形状が球に限定されないのと、1 個の粒子ではなく、複数個が任意の間隔で配置した場合なども計算でき、応用範囲が広い。

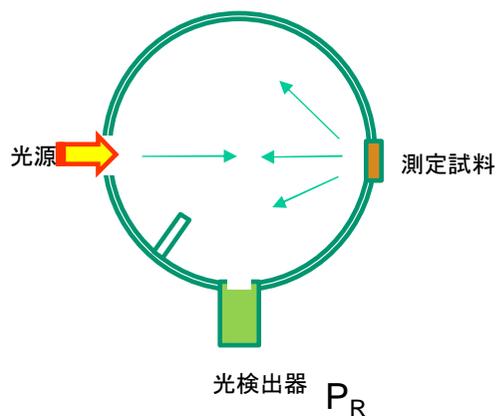
9 拡散反射スペクトルとケベルカ=ムンク関数

実際の光触媒系では、光触媒に照射する光のうち吸収された光のみが反応に関与し散乱光は関与しない。そこで、光の散乱がある場合にどれだけの光が実際に粒子に吸収されたかを測定する必要がある。そのような、光を散乱する形状をした物質の光吸収は拡散反射法と呼ばれる方法で測定される。

(A) 基準測定



(B) 反射測定



(C) 透過測定

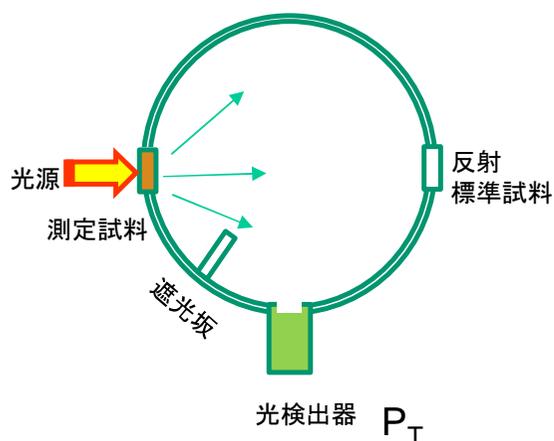


図 21 積分球による光散乱試料の反射率および透過率測定

光が試料に入射したとき、光が吸収される割合を吸光率⁽⁹⁾ (absorbance, A)、透過される割合を透過率 (transmittance, T)、反射される割合を反射率 (reflectance, R) と呼ぶ。散乱がある場合も、光の進行方向への散乱を透過、反対方向への散乱を反射とすると、それ以外に光の進む方向は無いので、 A, T, R の間には式 (43) の関係が成り立つ。

$$A + T + R = 1 \quad (43)$$

拡散反射スペクトルの測定には、図 21 に示すような積分球がよく用いられる。積分球では球の内部表面で光を多重反射させて光を均一にし、その光の一部を検出する。検出器の入光サイズが同一の場合、積分球が大きくなると検出光の強度は低下するが均一度は増す。図 21A のように、試料場所に吸収のない標準試料を置くと、光源の照射スペクトル $I(\lambda)$ を測定できる。そのスペクトル強度を P_0 とする。散乱のある薄膜等では、図 21C のように、積分球の入射口に試料を置き透過光強度 P_T を測定すると、光の進行方向への散乱を含む透過光の割合 $T = P_T/P_0$ を測定できる。また、同じ薄膜試料を図 21B のように、積分球の出射口に設置して試料で前方に散乱した反射光 P_R を計測すると、反射率 $R = P_R/P_0$ を測定できる。

粉末や薄膜状の光触媒試料の場合、透過光が無い ($T = 0$) 条件で反射率 R を測定すると、照射された光のなかで吸収される光の割合すなわち吸光率 A を $A=1-R$ で表すことができ、実用的である。

吸収が全くない標準試料として、 MgO や $BaSO_4$ の粉末が用いられるが、試料粉末の粒径や屈折率が測定試料粉末と大きく異なると、散乱の波長依存性が異なり、正しい拡散反射スペクトルの測定が難しくなる。十分大きな積分球を用いると、そうした問題は生じないが、検出感度は低下する。

拡散反射の理論はクベルカ・ムンク (Kubelka-Munk) 理論とも呼ばれる。この理論では入射光が透過できないような十分厚い散乱物体を想定する。たとえば、紙の上の汚れ成分の定量などに用いられる。粉末の吸光係数 α は試料の反射率 R を用いて(44)式で表される。

$$\frac{\alpha}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (44)$$

ここで、 s は 1 cm 当たりの散乱係数である。この式の導出法は Web 上で見られる⁽²¹⁾ので、数学の得意な人はこれを参考にされたい。散乱係数 s の測定は

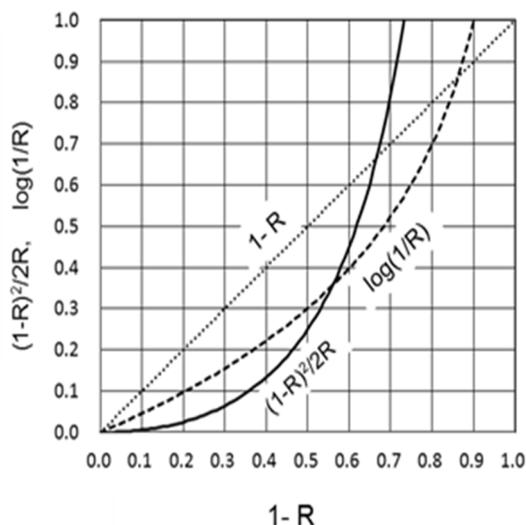


図 22 光吸収率(1-R)と Kubelka-Munk 関数との関係

容易ではないので、大抵は α の絶対値をこの方法では求めないで、(44)式の右辺、 $(1-R)^2/2R$ 、を Kubelka-Munk 関数 (K-M 値) として吸光係数 α に比例するものとして用いることが多い。

図 22 に $(1-R)^2/2R$ (K-M 値) と $\log(1/R)$ を $1-R$ に対してプロットした。 $\log(1/R)$ は散乱がなく反射光が全部検出されたときの吸光度、すなわち、式(31)の $Abs (= 0.4343 \alpha d)$ に対応する。これと比較すると、吸光度の低いところで K-M 値は小さく出ている。これは、吸光度が低いと光が試料内を吸収されずに散乱されるため、試料から光が出てくるまでに通過する実質的な光路長が長くなるので、その割合を補正している、とみなすことができる。

引用文献

- (1) 野坂芳雄、野坂篤子：光触媒基礎講座(II) 光の性質と光触媒、「会報光触媒」**2017**, 52, 44–71.
- (2) A. Mills, C. Hill, and P. K. J. Robertson, Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials, *J. Photochem. Photobiol. A* **2012**, 237, 7–23.
- (3) 「発光・照明材料」日本セラミックス協会編、日刊工業新聞社(**2010**)、原典：U.S. Department of Energy, *Solid-State Lighting Research and Development, Multi-Year Program Plan (2010)*.

- (4) D. H. Brainard, Colorimetry. *Handbook of Optics*, Chapt.26. McGraw-Hill (1995).
- (5) <http://akizukidenshi.com/download/ds/akizuki/cx-cy-color.pdf>.
- (6) 野坂芳雄、野坂篤子、光触媒とテラヘルツ技術、「テラヘルツテクノロジー」大森豊明 監修、430–442、エヌ・ティー・エス (2005) .
- (7) S. Horikoshi and N. Serpone, Coupled microwave/photoassisted methods for environmental remediation. *Molecules* **2014**, *19*, 18102–18128.
- (8) R. W. Thimijan and R. D. Heins, Photometric, radiometric, and quantum light units of measure: A review of procedure for interconversion. *Hort Science* **1983**, 818–822.
- (9) 「物理化学で用いられる量・単位・記号」朽津耕三 他、講談社(1991).
- (10) M. W. Ribarsky, Titanium dioxide. *Handbook of Optical Constants of Solids*, E. D. Palik, Ed. p798 (1985).
- (11) H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid and F. Lévy, Optical properties of anatase (TiO₂). *Solid State Commun.* **1994**, *92*, 267–271.
- (12) A. R. Forouhi and I. Bloomer, Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. *Phys. Rev. B.* **1986**, *34*, 7018–7026.
- (13) 「ゾル-ゲル法の科学」作花済夫、アグネ承風社 (1988).
- (14) 「薄膜・光デバイス」吉田貞史、矢嶋弘義、東京大学出版会 (1994).
- (15) M. Curti, J. Schneider, D. W. Bahnemann and C. B. Mendive, Inverse opal photonic crystals as a strategy to improve photocatalysis: Underexplored questions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3903–3910.
- (16) K. Sayama, H. Hayashi, T. Arai, M. Yanagida, T. Gunji and H. Sugihara, Highly active WO₃ semiconductor photocatalyst prepared from amorphous peroxotungstic acid for the degradation of various organic compounds. *Appl. Catal. B* **2010**, *94*, 150–157.
- (17) “*Light Scattering by Small Particles*” H. C. van de Hulst, Dover Publ. Inc. (1981).
- (18) “*Principle of Optics*”, M. Born and E. Wolf, Pergamon Press (1959).
- (19) T. Sekiya, K. Ichimura, M. Igarashi and S. Kurita, Absorption spectra of anatase TiO₂ single crystals heat-treated under oxygen atmosphere. *J. Phys. Chem. Solids*, **2000**, *61*, 1237–1242.
- (20) L. E. McNeil, A. R. Hanuska and R. H. French, Orientation dependence in near-field scattering from TiO₂ particles. *Appl. Optics* **2001**, *40*, 3726–3736.
- (21) http://life.ess.sci.osaka-u.ac.jp/private/Nakashimalab_manual/spectrocolorimetry/KK.html

その他に Web で入手できるのは、例えば Vesna Džimbeg-Malčić, *et al.* の論文 Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (I) .*Technical Gazette* **2011**, *18(1)*, 117–124、Harry G. Hecht の論文 The Interpretation of

Diffuse Reflectance Spectra. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry* Vol. 80A, No. 4, 567-583, July- August **1976**、また Fritz-Haber-Institut の Friederike C. Jentoft による講義ファイル pdf、Diffuse Reflectance. Diffuse ReflectanceIR and UV-vis Spectroscopies などがある。

第3章 半導体の特性と光触媒

1 はじめに

筆者らが十余年前に上梓した「入門光触媒」⁽¹⁾では、光触媒の基礎的な科学を一つの章にまとめたが、最近、英語で出版した光触媒の入門書⁽²⁾では、やや詳しく対応する章を 2, 3, 4 の 3つの章に分けて記述した。先の第2章では光の性質の一般的な話を光触媒との関連で説明したが、この第3章では、半導体の特性について、エネルギーバンドの表し方、フェルミ準位と導電性、電子・正孔の有効質量、光吸収の特徴、量子サイズ効果、種々の半導体のエネルギーバンド位置、などについて概説した。これは、英語版⁽²⁾の第3章(“Principles of Semiconductors”)に当たる。英語版では紙数の制限から簡単に記述した項目、すなわち、半導体の光吸収端とバンドギャップエネルギーとの関係、および、種々の半導体物質のエネルギーバンド準位とバンドギャップエネルギーの関連を特に詳しく解説する。

本章は光触媒基礎講座の連載第3回⁽³⁾の原稿に基づいているが、細部において、訂正加筆を行った。

2 固体中の電子のエネルギー

2.1 分子の中の電子と固体中の電子

物質は全て原子から構成されている。そして、原子は正電荷を有する1個の原子核とその正電荷と同数の電子からなっているという事を思い起こそう。結晶性固体は、原子が規則正しく三次元的に整列した結晶構造をとる。その電子構造を考えるにあたって、まず、原子が結合してできる分子から順次考えていこう。

原子を形成する電子のほとんどは、正電荷を帯びた原子核の周りの軌道に広がっている。原子核から最も遠い軌道にある電子(原子価電子)は、図1のs軌道で示すように、原子Aと原子Bが接近すると、電子間に相互作用が生じ、結合性と反結合性の2つのエネルギー状態が生じる。これは、個々の原子に属する電子の2つの波動が同位相になるか逆位相になるかということで表せる。エネルギーの低い結合性軌道では原子間に電子の分布があるが、エネルギーの高い反結合性軌道では、原子間で電子の分布がゼロになる場所、すなわち軌道関数の節が存在する。図1に、A原子とB原子の電子軌道の位相を黒丸と白丸で区別し、原子間で結合が生じる様子を表した。

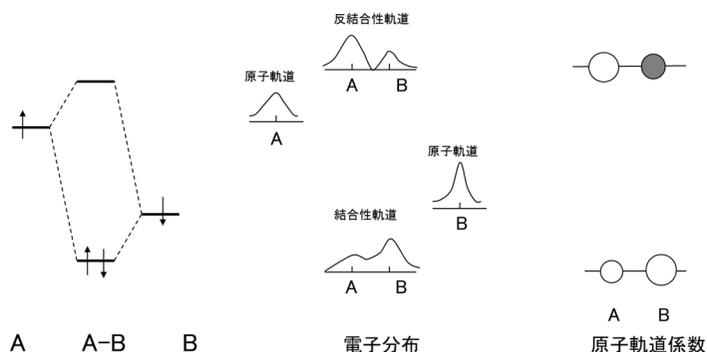


図1 s-軌道を持つ原子Aと原子Bが接近し、2つの原子軌道の重なり合いから2つの電子準位が生じることを電子の分布と原子軌道係数の大きさで表している。

光触媒としてよく知られている、酸化チタン (TiO_2) について考えてみよう。酸化チタンのチタン原子 Ti の原子番号は 22 なので、電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^2$ となる。一方、酸素原子 O の原子番号は 8 なので、電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ となる。イオン状態の Ti^{4+} の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$ となる。一方、 O^{2-} の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ となる。原子状態での、おおよそのエネルギーを図 2 に示すが、イオンになると O の $2p_z$ は、 $2p_x, 2p_y$ の位置に下がり、Ti の $4s, 3d_{xy}$ 軌道のエネルギーは $3d$ の位置に上がる。

チタン原子に 2 つの酸素原子が結合した仮想分子 TiO_2 のエネルギー準位を分子軌道法の計算プログラムで計算すると図 2 のようになる⁽⁴⁾。チタン原子に 2 つの酸素が結合する相対位置を変えて計算すると、O の $2s$ や Ti の $3p$ 軌道のエネルギーがかなり低いので、酸素原子の相対的な位置は結合にあまり影響しないことが分かる。また、エネルギーがゼロ以下の結合性軌道では、酸素の $2p$ 軌道の寄与が大きいが、反結合性軌道ではチタンの $4s$ あるいは $3d$ 軌道の寄与が大きくなる。固体中ではこのような結合が無限につながるので、準位の数が多くなり過ぎて、エネルギー準位を分子で用いた横線では表せない。そのため、微小エネルギー幅の中にある準位の数、すなわち、単位体積、単位エネルギー幅の中の準位密度、でしかエネルギー準位を表現できない。其々の原子軌道から形成されるエネルギー準位の束をバンドと呼ぶ。図 2 の右端に、アナターゼ TiO_2 のエネルギー状態密度 (DOS : density of states)⁽⁵⁾ を示した。DOS の値の単位は $\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ となるが、個々の半導体を扱う場合は通常、単位を記入しない。

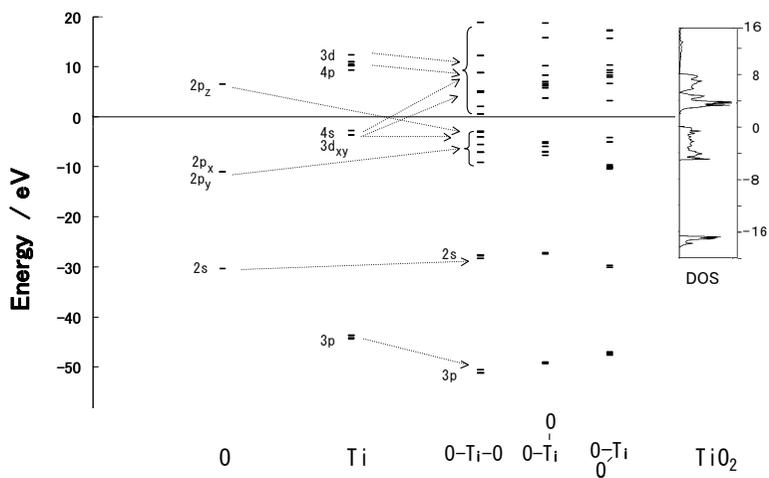


図 2 酸素原子とチタン原子の中の電子のエネルギーと 3 種の構造を示す仮想分子 TiO_2 のエネルギー準位の相関およびアナターゼ型酸化チタン⁽⁵⁾のエネルギー準位密度

2.2 結晶固体中の電子エネルギーの表し方

固体の電子状態は非常に多くの原子軌道の組み合わせで成り立っているので、DOS だけではその実体を把握できない。そこで、固体中の異なる空間方向での原子軌道の周期構造で原子軌道の組み合わせ方を決める。組み合わせ方は、波数 k で区別する。波数 k は、原子軌道の一次結合でエネルギー準位を表したときの係数の周期に対応する。言い換えれば、固体中の電子は、原子間の電子的な相互作用で、固体中に広がる。一方、原子核は大きな正電荷を有するので、一部の原子価電子は個々の原子核に束縛される。そこで、固体中に広がる因子と、原子に束縛される部分との両方を表す波動関数（ブロッホ関数）が用いられる。状態 k についての具体的なブロッホ関数は、位置を \mathbf{r} とすると、 $\Psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot u_k(\mathbf{r})$ で表される。ここで $u_k(\mathbf{r})$ は原子軌道関数である。

(a) 一次元の原子配列の場合

バンドエネルギーと k との関係を理解するには、まず、原子が直線状に並んだ、一次元配列を考えると分かり易い⁽⁶⁾。図 3 では、間隔 b で原子が直線に並んでいるときのそれぞれの原子の s 軌道の寄与（原子軌道の係数）を○

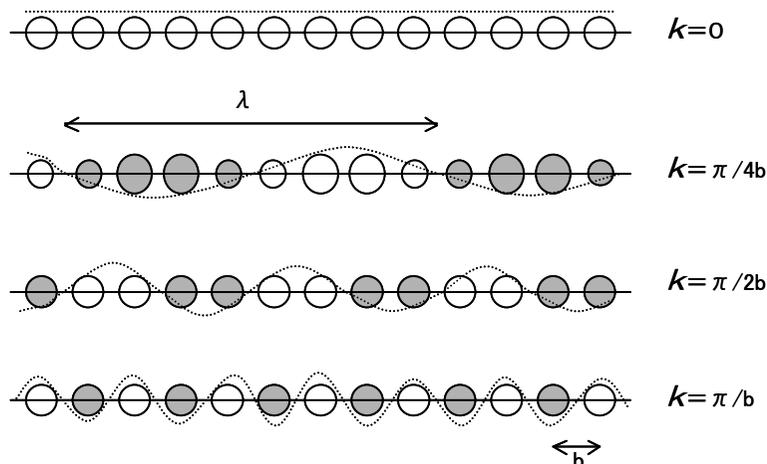


図3 s軌道の一次元並びからできる種々の軌道の表し方。

の大きさで表している。破線は同位相の原子軌道の広がりを示し、ブロッホ関数の包絡線に対応する。一般に自由電子は正弦波で記述され、その正弦波の波長 λ が短いほど運動量大きい。波数 $k (=2\pi/\lambda)$ は正弦波が符号を変える点、あるいは結合の節（包絡線が結合軸を横切る点）の数、と相関がある。無限の波長を持つ自由電子では、 $k=0$ となり、すべてのs軌道間に重なりがあり、すべての原子間同士の結合で均一な広い電子分布を示す。 k の最大は $k=\pi/b$ で、原子の繰り返し毎に節ができる。その場合、隣り合う原子はすべて反結合性である。すなわち、s軌道の準位からできるsバンドでは、 $k=0$ でエネルギーが最も低く、 $k=\pi/b$ で最も高くなる。

原子のp軌道が一次元に並ぶ場合には、図4のようになる。原子の結合軸に対し垂直の方向を持つp軌道、 p_{\perp} 、では、(c)と(d)に示すように、 $k=0$ で隣り合うすべてのp軌道に π 結合ができる。また、 $k=\pi/b$ では、反結合性 π 軌道ができ、s軌道が直線に並んだ時と同様なエネルギーの k 依存性を示す。しかし、原子列の方向に分布が伸びるp軌道、 $p_{//}$ 、が並ぶと、図4(a)と(b)のように様子が異なる。(a)では $k=0$ で隣同士の原子がすべて反結合性になるので、エネルギーが最も高い。逆に、 $k=\pi/b$ の場合には(b)に示すように、すべての原子間で σ 結合ができるのでエネルギーが最も低くなる。 k は図3からわかるように、0と π/b の間の値をとるので、エネルギー準位は図4Cの左側の図のように連続的に分布する。このような図を、エネルギーバンド図($E-k$ 図)と呼ぶ。一次元では k の値は均一に分布しているので、エネルギー準位を密度で表すと、概略的に図4Cの右に示すようになる。

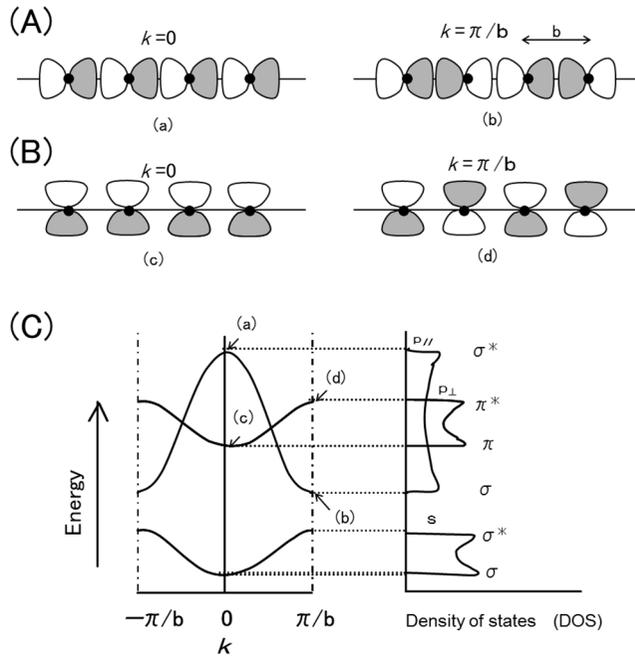
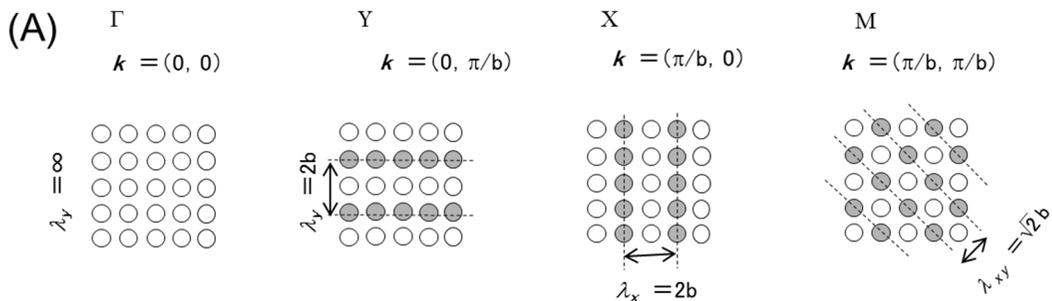


図 4 一次元の原子配列で(A)配列方向の p 軌道 p_{\parallel} と (B) 垂直方向の p 軌道 p_{\perp} について、原子軌道係数が (a)(c)同符号($k=0$)と (b)(d)交互符号($k=\pi/b$) の場合の原子軌道の位相を表す。(C) 図 3 の s 軌道および上図の p 軌道から推定される、一次元原子配列についての $E-k$ 図と対応する状態密度 (DOS)。(a)-(d)の点は図 (A), (B) に示す状態に対応する。

(b)2次元の原子配列の場合

バンド理論をもう少し深く理解するために、原子配列を一次元から二次元に拡張して考えてみよう。二次元の場合 k ベクトルの成分は、 x と y の 2 方向に区別され、 k_x と k_y で表される。図 5A に s 軌道の二次元配列について (k_x, k_y) が各々、 0 と π/b の値をとる 4 つの組み合わせを示してある。また、図 5B には、 s 軌道と三方向の p 軌道 p_x, p_y, p_z について、隣同士のつくる結合様式の一覧を示してある。これを基に、二次元の原子配列で予想されるエネルギーの k 依存性 ($E-k$ 図)を模式的に表し、これから推定される DOS を図 6 に示してある。



(B)

		Γ		Y		X		M	
k_x, k_y		0, 0		0, π/b		$\pi/b, 0$		$\pi/b, \pi/b$	
結合の方向		x方向	y方向	x方向	y方向	x方向	y方向	x方向	y方向
軌道の形	s	σ	σ	σ	σ^*	σ^*	σ	σ^*	σ^*
	p_x	σ^*	π	σ^*	π^*	σ	π	σ	π^*
	p_y	π	σ^*	π	σ	π^*	σ^*	π^*	σ
	p_z	π	π	π	π^*	π^*	π	π^*	π^*

図5 (A) 1s軌道からなる二次元配列の4つの (k_x, k_y) の組み合わせ。(B) 4種の原子軌道 (s, p_x, p_y, p_z) が x, y 平面に配列した時の隣同士の結合様式。

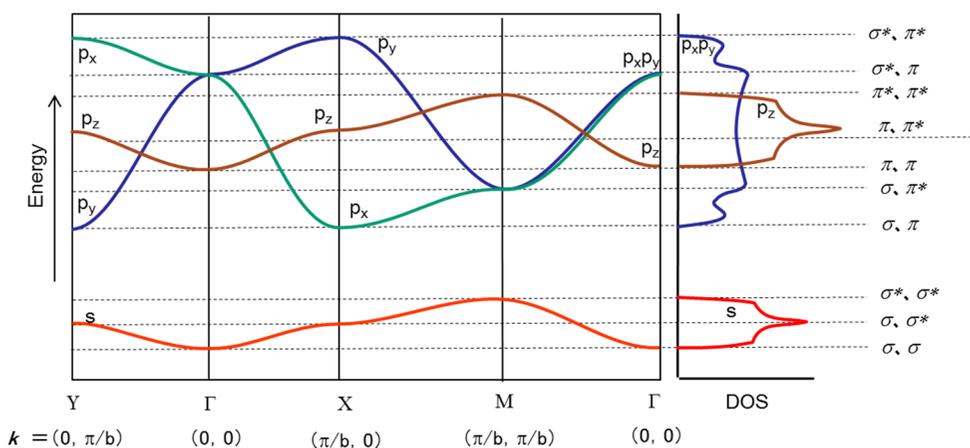


図6. 図5Bに基づく、二次元の原子配列における s および p 軌道の相互作用から推定される $E-k$ 図と対応する状態密度 (DOS)。

2.3 フェルミ準位と導電性

このように、半導体中の電子エネルギーは、どのような原子軌道からつくられるどの方向の原子列か、で区別できることが分かった。固体中では、電子はエネルギーの低い準位から詰まっていく。それぞれの電子エネルギーは、あるエネルギー幅を有しているので、エネルギー帯（バンド）と呼ばれる。固体の場合、電子が占有しているバンドを価電子帯（valence band, VB）、一方、エネルギーが高く、電子がほとんど占有していないバンドを伝導帯（conduction band, CB）と呼ぶ。これらの、2つのバンドの間隔をバンドギャップエネルギー E_g と呼ぶ。固体材料の電気的性質はバンドのどの位置まで電子が詰まっているかで決まる。

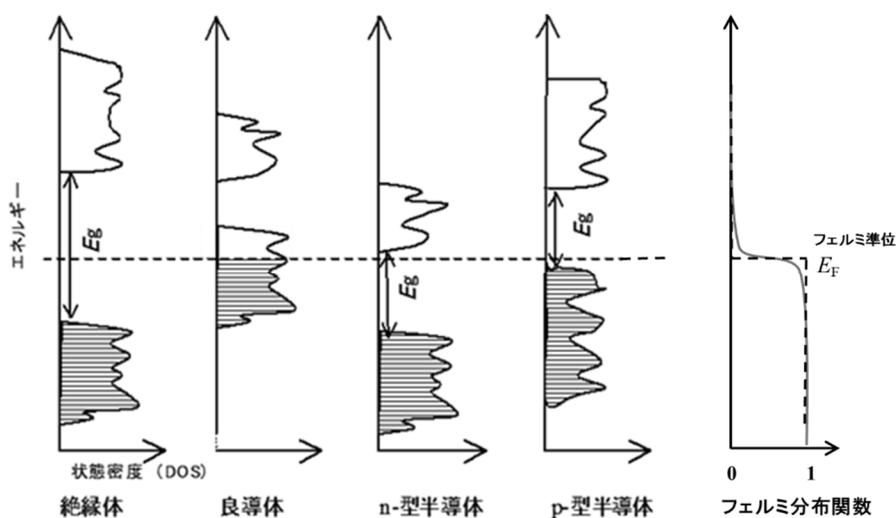


図7 物質の電気的性質とエネルギーバンドおよびフェルミ準位との関係

エネルギー準位のうち、電子が50%占有している準位をフェルミ準位 E_F と呼ぶ。図7に絶縁体、良導体、n-型およびp-型半導体のバンド配置および、フェルミ分布関数を示す。フェルミ準位がバンド中にあると、すなわち、電子がバンドの中ほどまで詰まっているときは、電子は容易に移動できる。そのような物質は良導体である。一方、バンド間の間隔(E_g)が広く、バンドギャップ内にフェルミ準位がある場合は、エネルギーが低い価電子帯には電子が完全に詰まっているが、エネルギーの高い伝導帯には全く電子が入っていない状態になり、電子は容易に移動できないので、絶縁体となる。前の第2章で、物質中の電流 J は、電界 E と導電率 σ の積 $J=\sigma E$ で表せることを示し

た。導電率の逆数は抵抗率 $\rho (=1/\sigma)$ と呼ばれる。抵抗率が $\rho < 10^{-6} \Omega\text{m}$ のものは導体、 $\rho > 10^7 \Omega\text{m}$ のものは絶縁体と呼ばれ、その中間の電気抵抗率を持つ場合には半導体と呼ばれる。フェルミ準位の位置がバンドギャップ内ではあるが、バンドに近い位置にあり、フェルミ準位の上の伝導帯を電子が流れる場合と、フェルミ準位の下にある価電子帯の中を電子の空隙（正孔、Positive hole）として、正電荷が流れる場合の2通りの電気の流れ方がある。前者を n-型半導体、後者を p-型半導体と呼ぶ。TiO₂ では、酸素の量が量論比よりわずかに欠乏すると、金属イオンの正電荷が過剰になり、それに対応して伝導帯電子が増加し、 E_F が上がるので、n-型半導体となる。

各エネルギーにおける電子分布はフェルミ分布関数と DOS の積で決まる。フェルミ分布関数 $f(E)$ は図 7 の右端に示すように、フェルミ準位 E_F 、温度 T 、Boltzmann 定数 k_B を用いて(1) 式で表される。

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/k_B T}} \quad (1)$$

フェルミ分布関数は熱エネルギーによりフェルミ準位を中心に $k_B T$ 程度（25°Cで 0.026eV）広がっている。従って、温度が絶対零度になると、図 7 の破線で示すように、 E_F を境にして、分布関数の値は 0 か 1 かのどちらかになる。温度が上昇するにつれて、フェルミ準位近傍の電子エネルギーの幅は広がるので、キャリアが増加し、伝導度は増加する。この傾向は一般の抵抗器とは逆であり、半導体特有の挙動である。

2.4 有効質量

波数 k は物理的にはその電子の運動量 p に対応する。すなわち、 $k=2\pi/\lambda$ に置き換えると、 $\hbar = h/2\pi$ なので、de Broglie の式 $\lambda=h/p$ から、運動量 p は $p = \hbar k$ で表せる。エネルギーと運動量と質量の関係 ($E=p^2/2m$) から、その粒子の見かけの質量、有効質量 m^* 、を用いて(2)式で波数とエネルギーの関係が表せる。

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2)$$

すなわち、図 4C や図 6 に示した $E-k$ 図で、 $k=0$ 近傍では放物線で近似できる。有効質量 m^* は一般に電子の静止質量 ($m_0 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$) に対する相対値で表すため、 m_0 との積が実際の有効質量である。簡単のため、省略する場合が多いが、数値を計算するときには、 m_0 との積の値を用いる必要がある。

図 8 は、伝導帯(CB)下端のエネルギー E_C と価電子帯 (VB) 上端のエネルギー E_V を波数ベクトル k の関数として表した E - k 図 (エネルギーバンド図) の一部である。(2)式は、 E - k 図で、曲率が大い、有効質量 m^* が小さいことを示している。図 4 の一次元原子配列で見ると、結合方向と垂直な p_{\perp} 軌道並びよりも、結合方向の p_{\parallel} 軌道並びの方が原子間の相互作用が大きく、バンド幅が大きくなり、大きな極率を持つ。そのバンド中の電子や正孔の有効質量は p_{\perp} 並びに比べ小さくなる。

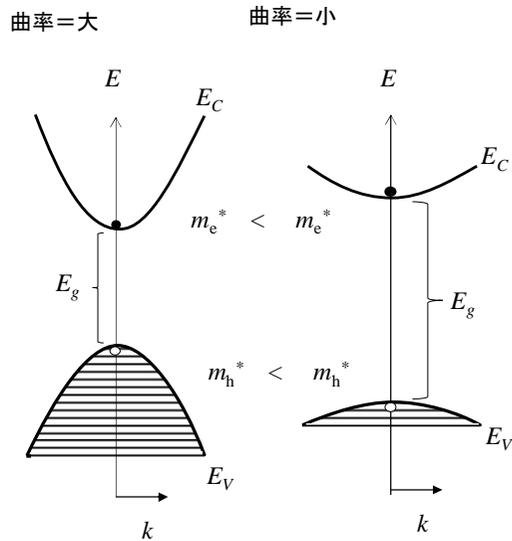


図 8 曲率が大い左のバンド端のほうが有効質量が小さい。一般に、曲率はバンド幅が広いほど大きくなる。

固体中では原子は三次元的に並ぶので、波数 k は 3 つの方向性を持つベクトルで表される。有効質量は厳密には、エネルギーの二次導関数の逆数で定義され、(3)式のようにテンソル量で表される。ここで、 i, j は三次元結晶の中の k ベクトルの主軸方向を示し、一般には結晶軸の方向になる。

$$m_{ij}^* = \frac{\hbar^2}{2(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j})} \quad (3)$$

有効質量の値は、実験的には Hole 効果 (磁場による伝導度の変化) の測定などで求められる。

表 1 にルチルとアナターゼの TiO_2 とウルツ鉱型の ZnO の有効質量を、バンドギャップ、移動度と併せて示した。有効質量が小さくなると、運動量 k の微小な変化でもエネルギーが大きく変化することを(2)式は示している。移動度 μ は、電子や正孔の寿命 τ と有効質量 m^* を用いて、(4)式のように表される。

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (4)$$

表からわかるように、有効質量と移動度には逆の相関が見られる。光触媒では半導体の微結晶粉末を取り扱う場合が多いので、移動度が議論されること

はあまりないが、半導体材料としては重要な性質である。

表1 酸化チタンと酸化亜鉛結晶の物性値⁽¹⁾

298 Kにおける物性	ルチル (TiO ₂)	アナターゼ (TiO ₂)	ウルツ鉱 (ZnO)
バンドギャップ エネルギー (eV)	3.06(直接遷移) 3.01(間接遷移)	3.2(間接遷移) 3.8(直接遷移)	3.4
正孔の有効質量 (m_0)	20	0.8	0.24
移動度 (cm ² /Vs)	0.1	4-20	130-205

3 半導体による光の吸収

3.1 自由キャリア吸収と赤外吸収

一般に、物質に光（エネルギーを有する電磁波）が吸収されるということは、何らかの形で物質へエネルギー移動が生じるということである。図9は広範囲の波長での半導体による電磁波の吸収を模式的に表している。

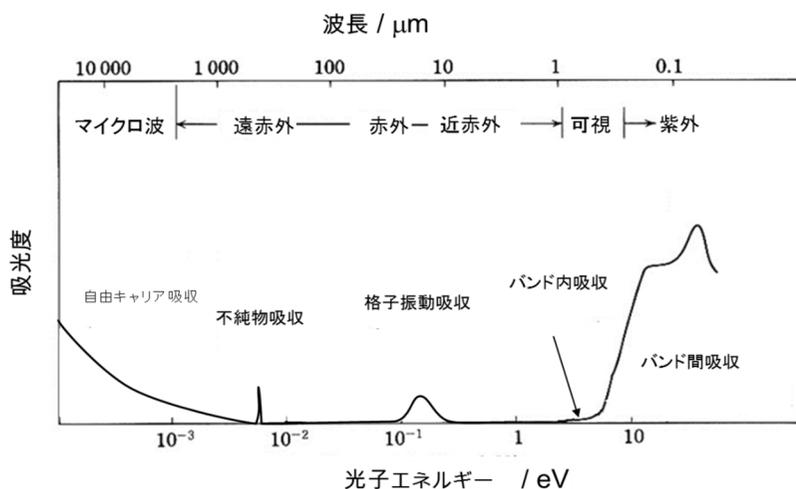


図9 半導体の典型的な吸光スペクトル（御子柴、「半導体の物理」培風館,1982）⁽¹²⁾

最も低いエネルギー領域に自由キャリア吸収が見える。これは電気力学の古典的な理論で説明できる。電磁波の電場が Drude モデルに従って自由キャリアの運動を引き起こすのが吸収の原理である⁽⁷⁾。この場合、複素比誘電率 $\epsilon^*(\omega)$ は (5) 式で表される。なお、 ω は角振動数 ($=2\pi\nu$) である。

$$\varepsilon^*(\omega) = 1 + \chi_e(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})} \quad (5)$$

ここで、 $\chi_e(\omega)$ は電気感受率 (electric susceptibility), τ は自由電子の寿命である。また、 ω_p はプラズマ振動数で、(6)式で定義される。

$$\omega_p^2 = \frac{e^2 N_0}{\varepsilon_0 m^*} \quad (6)$$

ここで、 N_0 はキャリア密度、 m^* は有効質量、 e は電気素量、そして ε_0 は真空の誘電率である。屈折率と真空中の光速をそれぞれ、 n と c として、誘電率と吸光度の関係 (第2章第3.4節の(28)式)

$$\alpha = \frac{\omega \varepsilon_2}{cn} \quad (7)$$

を用いると、自由キャリア吸収の吸光係数 α は (5)式の虚部 ε_2 から (8)式のように計算される。

$$\alpha(\lambda) = \frac{e^3 \lambda^2 N_0}{4\pi^2 c^3 \varepsilon_0 m^{*2} n \mu} \quad (8)$$

ここでは、キャリアの移動度 μ を(4)式で表し、また、 $\tau \gg 1/\omega$ を仮定し、 $\lambda = 2\pi c/\omega$ の関係を用いている。(8)式からわかるように、自由キャリア吸収の吸光度は波長の2乗に比例して増加する。図9では遠赤外より長波長に自由キャリア吸収が現れているが、光照射したTiO₂半導体では伝導帯電子により近赤外光領域までその吸収が広がることが知られている。

遠赤外領域で、ドナーやアクセプターなどの不純物による吸収が見られるが、不純物の種類によっては、可視光領域にも見られる。種々の格子振動が赤外領域の吸収に見られるが、それらは、光学フォノン(音量子)と呼ばれる。赤外領域の吸収に関連して観測されるラマン散乱は固体の結晶構造の解析に用いられる。

3.2 バンド間吸収

半導体に見られる主要な吸収は価電子帯から伝導帯への電子の励起に対応するバンド間吸収であり、光触媒にとって最も重要な吸収である。光を吸収して、電子が伝導帯に移動すると、同時に価電子帯に正孔が生じる。光吸収で生じた電子と正孔はともに光誘起キャリア(あるいは単にキャリア)と呼ばれる。色素などの有機分子では電子エネルギー準位の幅が狭いので、特定の準

位間での電子遷移は比較的シャープな吸収スペクトルを示す。ところが、半導体では、電子の準位は図 7 に示すように、広いバンドを形成するので、バンドギャップ以上のエネルギーを有する光がかなり広範囲で吸収される。酸化チタンではそのバンドギャップエネルギーの光の波長が紫外域になるので、通常は無色である。白く見えるのは、可視光のすべての波長の光が散乱される、すなわち、表面形状が不均一なため全ての方向に光が反射されるためである。バンドギャップエネルギー(E_g)が 2.5 eV から 1.7 eV まで小さくなるに従い、半導体粉末は短波長側からの光を吸収し、第 2 章の第 2.2 節で説明したように、黄色、橙色、赤色、茶色に変化する。そして、 E_g が 1.7 eV より小さくなると、半導体は、可視光の全ての波長の光を吸収し、黒く見える。

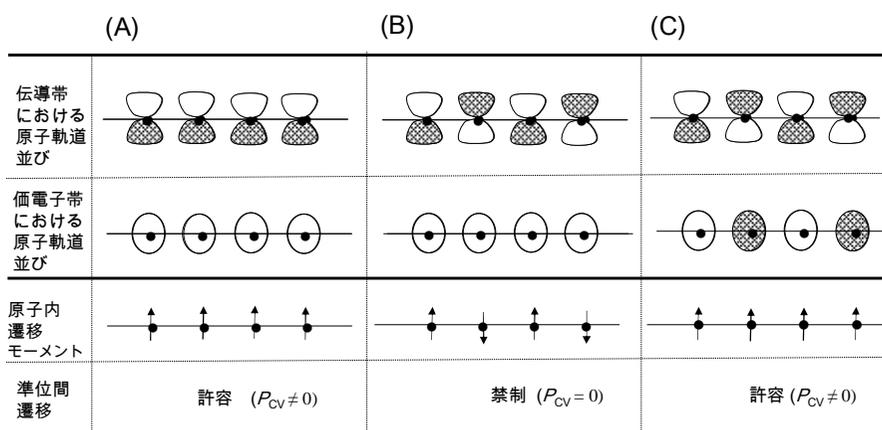


図 10 バンドのエネルギー準位間の遷移を表す模式図

光誘起電子遷移の大きさは、単位結晶格子における遷移によって引き起こされる遷移双極子モーメントの大きさで決まる。図 10 A に模式的に示すように、s バンドの $k=0$ 状態から p_{\perp} バンドの $k=0$ への準位間遷移のモーメント P_{CV} は大きい。一方、同じ p_{\perp} バンドの $k=\pi/b$ への個々の原子内での遷移(図 10B)のモーメントは交互に逆の方向を向くので、正味の遷移モーメントはゼロである。しかし、(C)に示す、低いエネルギーバンドが s バンドの $k=\pi/b$ の電子であれば、 p_{\perp} バンドの $k=\pi/b$ 準位に遷移するとき、遷移は許容される。このように、半導体固体の光吸収は単位格子の遷移モーメントの総和として表されるので、物質の重量あたりの吸光度は変わらない。言い換えれば、粒子サイズが大きくなるとその中の単位格子の数に比例して吸光度が増加する。これに対し一般の色素(有機化合物)では、分子サイズに比例するのではな

く分子中に存在する発色団(chromophore)の種類と数によって吸光度が決まるのが特徴である。

バンド間遷移はその $E-k$ 図の違いで2種類に分けられる。図 11A に示すように、 $E-k$ 図で、遷移する価電子帯の最も高いエネルギーをとる波数ベクトル k で、伝導帯の下端エネルギーが最低になると、同じ k の値で最小エネルギーの遷移が可能である。このような場合、バンド間の直接遷移と呼ばれる。一方、図 11B に示すように、価電子帯の最高位置を示す k が伝導帯の最低位置を示す k と異なる場合、光吸収による最低エネルギー遷移(吸収端)は、結晶格子の振動励起、つまりフォノン(音量子)の吸収などの熱過程の助けを借りて k の変化を伴うことで電子遷移が生じる。これをバンド間の間接遷移という。

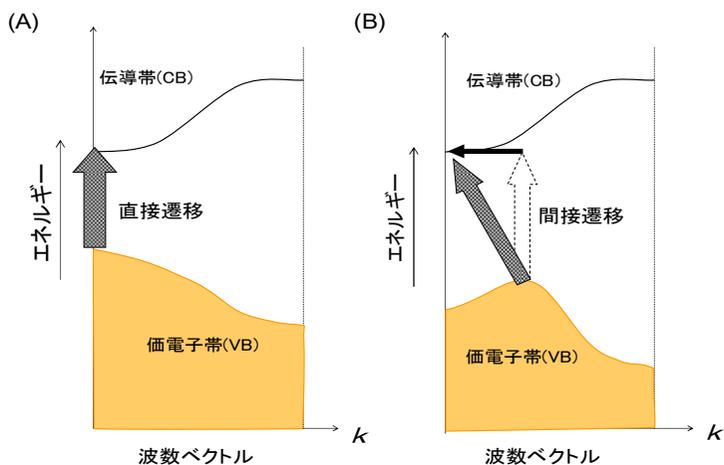


図 11 半導体における2種類の電子遷移 (A) 直接遷移と (B) 間接遷移によるバンド間の光吸収過程

酸化チタンの吸収スペクトルに関しては、第2章 3.4 節で述べたように、アナターゼ結晶の吸収端は比較的緩やかに立ち上がる。従って、アナターゼは間接遷移型半導体と考えられる。ルチルとアナターゼの酸化チタンについて計算したエネルギーバンド図 ($E-k$ 図) をそれぞれ、図 12 の(A)と(B)に示す⁽⁸⁾。この図では、横軸の波数ベクトル k の記号は結晶中の原子並びを示す方向(逆格子空間座標)を区別している。ルチルでは、 $k = \Gamma$ における直接遷移が、一方、アナターゼでは $k = X$ から Γ への間接遷移が予想され、第2章の図 13A で示した吸収スペクトルの傾向と一致する。

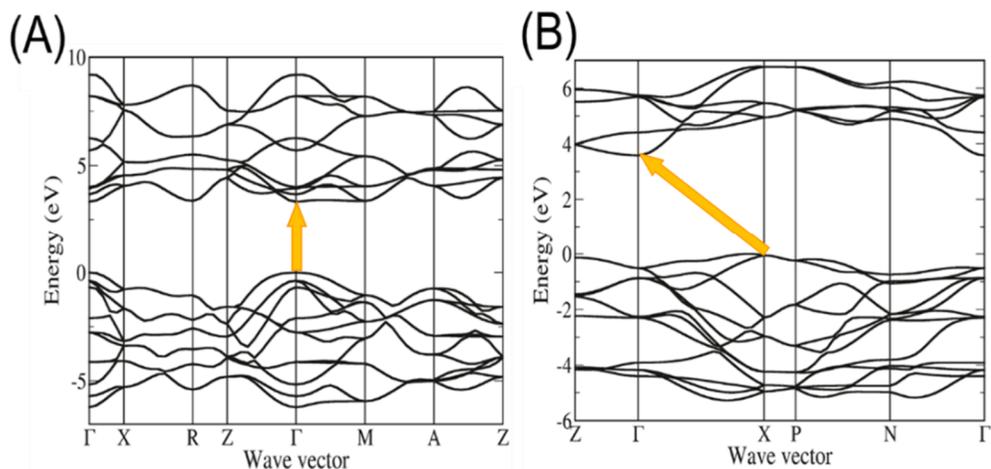


図 12 (A) ルチル型結晶と (B) アナターゼ型結晶の TiO_2 のエネルギーバンド($E-k$)図。(Deak, *et al.* J. Phys. Chem. C, 2011) ⁽⁸⁾

このように、バンド間の光吸収は遷移モーメント P_{CV} がゼロかどうかで、禁制遷移と許容遷移に分類され、また、同じ波数 k の間かどうかで直接遷移と間接遷移に分類される。次に、それぞれの場合について吸収端の予想される吸光度を見てみよう。

(a) 直接許容遷移の吸光度

量子力学でよく知られている、状態間の遷移確率を表す Fermi の黄金則に基づくと、直接許容遷移の場合、吸光度 α は、次式のように、遷移モーメント P_{CV} と遷移に関わる結合状態密度 J_{cv} との積で表される。^(9,10)

$$\alpha = \frac{e^2}{\epsilon m_0^2 c^2 h \nu} |p_{CV}|^2 \times J_{cv} \quad (9)$$

J_{cv} は CB と VB のエネルギー差 $E_{CV} (\equiv E_C - E_V)$ とデルタ関数を用いて(10)式

$$J_{cv} = \sum_{\mathbf{k}} \delta[E_{CV}(k) - h\nu] = \int \delta[E_{CV}(k) - h\nu] d^3 \mathbf{k} \quad (10)$$

で表せる。図 8 や図 11A に示すような直接遷移型半導体の場合には、 E_V の最大をゼロとして、(2)式に従えば、価電子帯上端のエネルギー準位 E_V と伝導帯下端のエネルギー準位 E_C は $k = 0$ 近傍で、波数 k の関数としてそれぞれ(11)、(12)式で表わせる。

$$E_v(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (11)$$

$$E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (12)$$

ここで、 m_h^* と m_e^* はそれぞれ、価電子帯正孔と伝導帯電子の有効質量、 E_g はバンドギャップエネルギーである。換算有効質量 $\mu^* = (1/m_h^* + 1/m_e^*)^{-1}$ を用いると

$$E_{cv}(k) \equiv E_c(k) - E_v(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu^*} \quad (13)$$

となる。この式を用い、(10)式から

$$J_{cv}(h\nu) = \frac{1}{2\pi^2} \sqrt{\frac{8\mu^{*3}}{\hbar^6} (h\nu - E_g)} \quad (14)$$

が導かれる⁽¹¹⁾。(14)式を代入すると、(9)式は

$$\alpha \propto \frac{1}{h\nu} \times |p_{cv}|^2 \times (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

となる。実際の計算では、 $\mu^*=0.5$ で、 $h\nu - E_g = 0.01$ eV のとき、 $\alpha \approx 10^4$ cm⁻¹ となる⁽¹⁰⁾。 $|p_{cv}|^2$ は波長に依存しないので、(15)式は(16)、(17)式のように書き換えられる。この(17)式に基づき、 $(\alpha h\nu)^2$ を $h\nu$ に対しプロットすると直線になり、横軸の切片から E_g が得られる。

$$\alpha \propto \frac{1}{h\nu} \times (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

$$(\alpha h\nu)^2 \propto h\nu - E_g \quad (17)$$

文献によっては、左辺の $h\nu$ を省略して、 α^2 を $h\nu$ に対しプロットしているものもある。^(9,11)

(b)直接禁制遷移の吸光度

禁制遷移の場合、(9)式の $|p_{cv}|^2$ はゼロに近づくので、無視していた微小な項、すなわち、吸収による光子のモーメント変化が結晶の電子状態の \mathbf{k} の変化を誘起する項が無視できなくなる⁽¹⁰⁾。その大きさは k^2 に比例するが、 k^2 は(13)

式から分かるように、 $(h\nu - E_g)$ に比例する。従って、直接禁制遷移の吸光度は(16)式ではなく、(18)式になる。

$$\alpha \propto \frac{1}{h\nu} \times (h\nu - E_g)^{\frac{3}{2}} \quad (18)$$

$\mu^* = 0.5$ で $E_g = 1 \text{ eV}$ のとき、 $h\nu - E_g = 0.01 \text{ eV}$ での吸光度は $\alpha = 4.5 \text{ cm}^{-1}$ になるという見積もりが報告されており、直接禁制遷移の α は前の許容遷移に比べ、およそ4桁小さくなる。直接禁制遷移の場合には、(17)式に代えて(19)式のように、 $(\alpha h\nu)^{\frac{2}{3}}$ をプロットする。

$$(\alpha h\nu)^{\frac{2}{3}} \propto h\nu - E_g \quad (19)$$

上記の式はバンドを放物曲面で、かつ1個の価電子帯だけを扱ったものなので、価電子帯が非対称あるいは縮退する場合、それらに対する補正が必要になる⁽¹⁰⁾。

(c) 間接許容遷移の吸光度

図 11B のような、VB 上端の k が CB 下端の k と一致しない間接バンド間遷移のバンド構造を持つ物質では、図 13 に示す $A \rightarrow i \rightarrow B$ の直接遷移に大きな光エネルギーを要する。しかし、それより小さいエネルギーでも、結晶の格子振動と光子の相互作用で、 k の異なるバンド間を電子が遷移できる。それは、光吸収の立ち上がり、すなわちバンドギャップとして観測される。光子（フォトン）のエネルギーを $h\nu$ 、音量子（フォノン）のエネルギーを $h\nu_s$ とすると、その過程は図 13 のように、フォノンの吸収(a)、あるいは放出(e)により、 $k = 0$ 近傍の価電子帯から $k = k_c$ 近傍の伝導帯へ電子が遷移する。その遷移確率 W_{ind} を

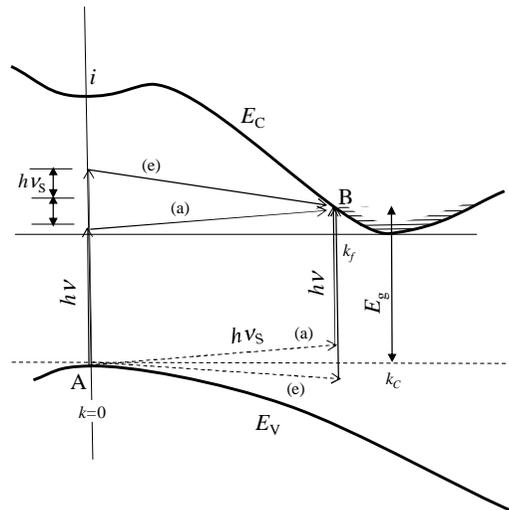


図 13 間接遷移のエネルギーバンド図とエネルギー保存則。フォノンエネルギー $h\nu_s$ の大きさは拡大されている。工藤「光物性基礎」オーム社 1996。⁽¹⁰⁾

二次の摂動を用いて計算すると、閾値付近の遷移は VB と CB の準位の状態密度 ρ_v と ρ_c の積に比例する。⁽¹⁰⁾

$$W_{\text{ind}} \propto \int_0^{hv \pm hv_S - E_g} \rho_v(E - hv \mp hv_S) \times \rho_c(E) dE \quad (20)$$

エネルギー E の k 依存性に(11)、(12) 式のような放物面を仮定すると、 $\rho(E) = \partial E / \partial k$ の関係から、(20)式は(21)式となり、

$$W_{\text{ind}} \propto \int_0^{hv \pm hv_S - E_g} (hv \pm hv_S - E_g)^{\frac{1}{2}} (E)^{\frac{1}{2}} dE \quad (21)$$

これを計算すると、(22)式になる。

$$W_{\text{ind}} \propto (hv \pm hv_S - E_g)^2 \quad (22)$$

したがって、間接許容遷移に基づく吸収の波長依存性は、立ち上がり付近で(23) 式のようになる。

$$\alpha \propto (hv \pm hv_S - E_g)^2 \quad (23)$$

右辺に(16)式のように、 $1/hv$ の項が入るとしている報告⁽¹²⁾もあるが、多くの場合その項は無い。励起子の効果を考慮すると 2 乗は 3/2 乗になる。^(10,11)

フォノンのエネルギー hv_S は hv に比べ非常に小さいので、(23)式は、(24)式になり、 $\alpha^{1/2}$ を hv に対しプロットすると直線になる。

$$\alpha^{\frac{1}{2}} \propto hv - E_g \quad (24)$$

しかし、GaP のように、多数のフォノンモードが寄与する場合、直線ではなく、折れ曲がりが生じる。また、前述のように、 $\alpha^{1/2}$ の代わりに $(\alpha hv)^{1/2}$ をプロットする例もある⁽¹²⁾。間接遷移型は直接遷移型に比べ吸光度が 3 桁小さい。⁽¹¹⁾

(d)間接禁制遷移の吸光度

間接遷移でも、遷移モーメント P_{cv} がゼロになる禁制の場合、直接遷移の項で述べたように、波長依存性が無い遷移モーメントに代わり、 k^2 に比例する項が効いてくる。これは $(hv \pm hv_S - E_g)$ に比例するので、(23)式とは異なり、(25)式のように、3 乗になる。

$$\alpha \propto (h\nu \pm h\nu_s - E_g)^3 \quad (25)$$

また、励起子の効果を考慮すると、この3乗は5/2乗になる⁽¹⁰⁾。直接遷移型でも、禁制遷移は許容遷移に比べ吸光度が4桁ほど小さいので、間接遷移においては、禁制遷移が寄与する場合はほとんど無いと思われる。

(e)吸光スペクトル端の比較

上述のバンド間遷移のうち、間接禁制遷移は遷移確率が非常に小さいので、観測されることはないと考えられるので、(a)-(c)の3種の遷移に対応する(16)、(18)、(23)式で吸収端での吸光度が決定されると仮定して、 α を含む種々の関数を計算し、プロットしたものを図14A,B,Cにそれぞれ示す。ただし、(c)の間接許容遷移では $h\nu_s$ をゼロとした。図の縦軸 $f(\alpha)$ の値として、(a)の(17)式、(b)の(19)式、(c)の(24)式に対応する $(\alpha h\nu)^2$ 、 $(\alpha h\nu)^{2/3}$ 、 $\alpha^{1/2}$ と併せて、 α と α^2 もプロットしてある。また比較し易いように、 $h\nu - E_g = 0.3 \text{ eV}$ の値で縦軸を規格化してある。ここでは、 $E_g = 2.5 \text{ eV}$ を仮定しているので、プロット

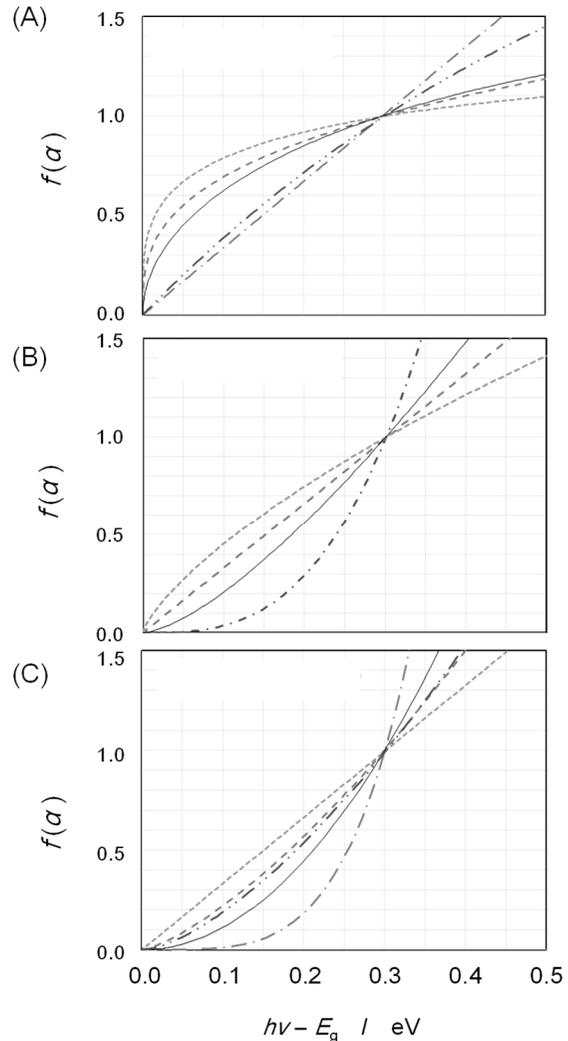


図14 半導体の吸光度 α が(A) $(h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu$ に比例する直接許容遷移の場合、(B) $(h\nu - E_g)^{3/2}/h\nu$ に比例する直接禁制遷移の場合、(C) $(h\nu - E_g)^2$ に比例する間接許容遷移の場合について、スペクトルの光吸収端を種々の関数でプロットした。実線； α 、一点鎖線； $(\alpha h\nu)^2$ 、破線； $(\alpha h\nu)^{2/3}$ 、点線； $\alpha^{1/2}$ 、二点鎖線(A)； α^2 、二点鎖線(C)； $(\alpha h\nu)^{1/2}$

の範囲は 500 nm 付近から 410nm 付近の吸収に対応するが、 E_g の変化は全体的な傾向に大して影響しない。

図 14A に示したのは、直接許容遷移(a) の場合を仮定し、(16)式、 $\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu$ で計算した α を用い、種々の関数 $f(\alpha)$ を $h\nu - E_g$ に対しプロットした結果である。図からわかるように、直接許容遷移の場合は吸光度 α (実線) が急激に立ち上がる。しかし、熱エネルギーは、室温では 0.026 eV なので、一般的な測定では、横軸に広がりがあり、このような急峻な立ち上がりのスペクトルは観測されない。また、 α^2 でプロットしても、 $(\alpha h\nu)^2$ のプロットと大差は無い。

図 14B に、直接禁制遷移(b) で吸光度 α が決まっている場合の種々のプロットを示す。 $(\alpha h\nu)^2$ をプロットすると上に凸となるが、 $\alpha^{1/2}$ をプロットすると下に凸となる。また、吸収スペクトル自体は α (実線) で示すように、緩やかな立ち上がりになる。

図 14C に、間接許容遷移(c) の (23)式で吸光度を仮定した場合に推定されるプロットを示す。参考までに、 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ のプロットを 2 点鎖線で書き入れている。このプロットは $\alpha^{1/2}$ の直線に比べ、大きくずれ、 $(\alpha h\nu)^{2/3}$ のプロット (破線) に近くなっている。一方、 $(\alpha h\nu)^2$ のプロットでは立ち上がりが大きくずれている。

これらの計算では、バンドギャップ近傍に単純なバンド構造を仮定しているので、全ての半導体結晶に当てはまるわけではない。また、室温の測定では、すでに述べたように、熱エネルギーによるスペクトルの広がりを無視できないので、厳密な解析は、極低温で吸収スペクトルを測定し、フォノン構造の解析を併せて用いる必要がある。

4 量子サイズ効果

量子力学の教えるところでは、電子などの微小粒子は波動としての性質があるので、点ではなく、広がりを持つ波動としてその位置が表される。伝導帯電子と価電子帯正孔の半導体中の広がり (有効質量 m^*) は $(\epsilon^*/m^*) \times 52.9 \text{ pm}$ で計算でき、これを有効ボーア半径と呼ぶ。ここで、 m^* は電子の静止質量 m_0 を単位とする有効質量、 ϵ^* は有効比誘電率だが、共有結合性の強い物質では静的比誘電率 ϵ_s を用いる。粒子固体中に電子がある場合、その電子の広がり (有効質量 m^*) に影響を及ぼすほど粒子が小さい場合、電子の閉じ込み効果のためにそのエネルギーが上昇する。この現象は、箱の中の粒子として量子力学の基礎的な現象としてよく知られており、量子サイズ効果と呼ばれている。

半導体では粒子径が極端に小さくなると、バンドを形成するエネルギー準

位が離散的になり、キャリア（励起子）の粒子内への閉じ込めによりエネルギー準位がシフトする⁽¹³⁾。すなわち、運動が閉じ込められることにより、キャリアが余分な運動エネルギーを持つ。その大きさ V は、無限大の壁に閉じ込められる場合、(26)式で表される。

$$V = \frac{h^2}{8m^*a^2} \quad (26)$$

ここで、 h はプランク定数、 a は粒子半径である。この余分なエネルギーのために、量子サイズ効果を受ける半導体微粒子の最低励起エネルギーはバルク結晶のバンドギャップエネルギー E_g から次式で示される ΔE だけ増加する。

$$\Delta E = V_e + V_h - E_{\text{Coul}} \quad (27)$$

ここで、 V_e は伝導帯電子のエネルギーシフト、 V_h は価電子帯正孔のエネルギーシフト、 E_{Coul} は電子-正孔対のクーロンエネルギーである。(26)式を用いる場合には、エネルギーシフト ΔE (eV 単位)と粒子半径 a (nm 単位)との関係は (28)式のようになる。⁽¹³⁾

$$\Delta E = \frac{0.376}{\mu^* a^2} - \frac{2.59}{\epsilon_\epsilon a} \quad (28)$$

ここで、 μ^* は前述の正孔と電子の換算有効質量(m_0 単位)である。

アナターゼ TiO_2 ($\epsilon_s = 12 \pm 2$, $m^* = 0.8 \pm 0.2$)⁽¹⁴⁾ の励起子サイズは 0.8 nm であるが、ルチル TiO_2 ($\epsilon_s = 113$, $m^* = 20$) の励起子サイズは、0.3 nm ときわめて小さい。図 15A に、 TiO_2 と ZnO について計算した量子サイズ効果によるエネルギーシフトと実測値を示す。前述したように、酸化チタンの価電子帯は O の p 軌道で構成されているが、伝導帯の方は Ti の d 軌道で構成されている。d 軌道は p 軌道より方向性が少ないので、バンド幅（エネルギー分散）は伝導帯の方が狭い。従って、伝導帯電子の有効質量 m_e^* は価電子帯正孔の有効質量 m_h^* より大きいと推測できる。実際、アナターゼでは、 $m_h^* = 0.8$ だが、 m_e^* は 10 を超える⁽¹⁴⁾。 $\mu^* = 0.8$ として (28)式で計算すると、粒径依存性は図 15A のようになり、実験値とよく一致する。このように、アナターゼ TiO_2 では量子サイズ効果が小さく、また、粒子として結晶が得られる実際の最小サイズが 6 nm 程度と小さくないので、図に示すように、生じる量子サイズ効果は、室温の熱エネルギー(0.026 eV)程度で、小さい。一方、ルチル TiO_2 の場

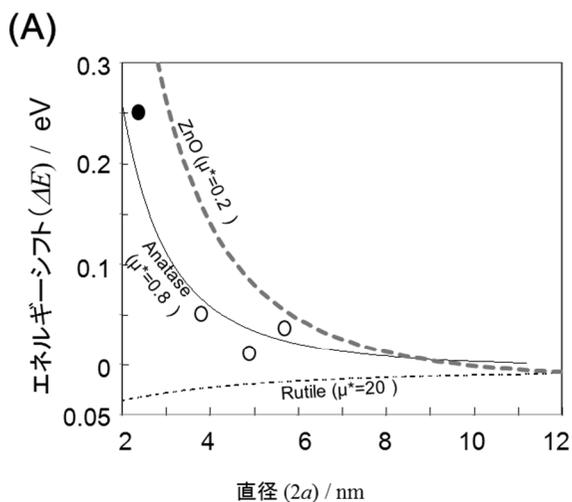
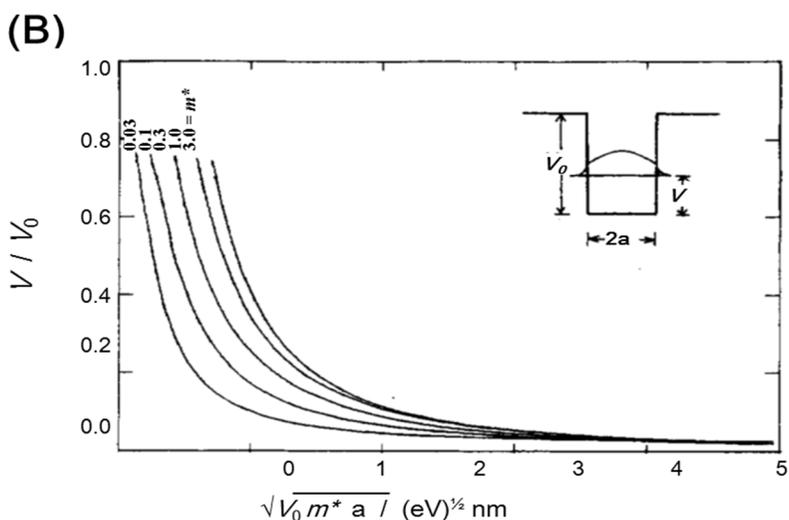


図 15 (A) 計算で求めた、アナターゼ、ルチル酸化チタンで予想される量子サイズ効果のエネルギーシフトの粒子半径依存性。●と○は実測値^(15,16) (B)有限深さ量子井戸モデルによる量子サイズ効果の粒径および有効質量依存性。*J. Phys. Chem*,1991.⁽¹³⁾



合は、 m_h^* が大きいので、量子サイズ効果は全く見られないと予想される。従って、 TiO_2 では、実質的に量子サイズ効果を考慮する必要はない。

酸化チタンに比べキャリアの有効質量が小さい、他の半導体の場合には、エネルギーシフトは大きくなると予想できる。しかし、 V を計算する (26)式は粒子外のポテンシャルエネルギーを無限大として導かれたものなので、シフトを大きく見積もり過ぎている。実際の有限の高さのポテンシャルエネルギー V_0 を考慮すると、(26)式に代えて、(29)式を用いることができる⁽¹³⁾。

$$V = V_0 \left(c_1 + \frac{c_2}{(\sqrt{V_0 m^*} a + c_3)^2} \right) \quad (29)$$

ここで、 C_1, C_2, C_3 は m^* に依存する係数で、 V_0 と m^* がわかれば、 V の粒子半径

a 依存性をこの式で計算でき、図 15B のようになる。CdS の場合、 $m^*=0.19$ 、 $V_0=3.6\text{ eV}$ として、 V を (29)式で計算すると、(26)式で計算した値の半分程度になる。⁽¹³⁾

図 15A に、 $m_h^* \approx 0.2$ の ZnO の場合のエネルギーシフトを (28)式で計算したものを破線で示してある。ZnO の V_h の計算値は TiO_2 に比べ大きい。しかし、誘電率 ϵ_s が小さいので、電子-正孔のクーロンエネルギーが大きくなり、(26)式で計算した吸収スペクトルのエネルギーシフト ΔE はそれほど大きくない。しかし次の実験から、 V_0 における量子サイズ効果が示されている。すなわち、ESR を用いた実験では、小さい粒子から大きい粒子への電子移動は観測されるが、大きい粒子から小さい粒子への電子移動は観測されない⁽¹⁷⁾。このことは、量子サイズ効果で、小さい粒子の伝導帯下端が大きな粒子に比べ高くなっていることを示している。

5 酸化チタン以外の光触媒半導体

現在、数多くの半導体物質を光触媒として利用することが検討されている。図 16によく知られている n-型および p-型半導体について、伝導帯下端、価電子帯上端及びその差、すなわちバンドギャップエネルギー E_g を示した⁽¹⁸⁾。後に述べるように、水の光分解が甚だしい注目を集めていることを鑑み、図中に水の酸化と還元の数値を破線で示してある。

n-型半導体の伝導帯下端および p-型半導体の価電子帯上端の位置は、電気化学の手法でフラットバンド電位 (U_{FB}) として測定できるが、これについては次の第 4 章で説明する。

図 17 に、種々の金属酸化物半導体について、光吸収スペクトルの立ち上がりから求めた E_g と、光電流の始まりから求めた U_{FB} をプロットした⁽¹⁹⁾。この図は頻繁に引用される図である。部分占有された d 準位を持たない金属酸化物については、直線で示されるように U_{FB} と E_g の間に、 $U_{FB}=2.94-E_g$ の関係があるとされる⁽¹⁹⁾。ドーパされた電子密度の高い金属酸化物 n-型半導体では U_{FB} は伝導帯下端のポテンシャル U_{CB} の近傍にくるので、 U_{FB} と U_{CB} を同じとみなす場合が多い⁽²⁰⁾。図 17 の引用は今日でもあるが、その後、集積された測定値データを基に、金属酸化物および金属硫化物について数多くの報告が出版された⁽²⁰⁾。それらを表 2 にまとめた。

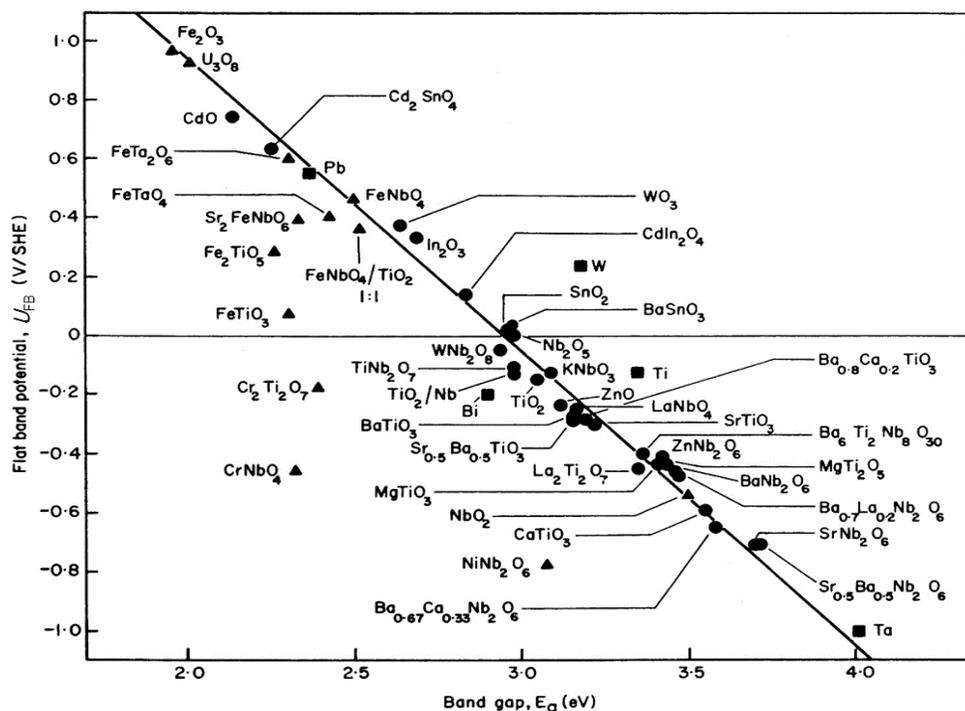


図17 半導体酸化物のバンドギャップ E_g と測定されたフラットバンドポテンシャル U_{FB} の相関。●；d 準位が部分占有されていない酸化物、▲；d 準位が部分占有された酸化物、■；金属表面に酸化で生じる酸化物。Scaife, Sol Energy, 1980,⁽¹⁹⁾ ©Elsevier.

表2に示す伝導帯下端の電位 U_{CB} は、各原子の電気陰性度から計算している⁽²⁰⁾。その計算では、実測の U_{FB} と標準水素電極 (SHE あるいは NHE) の電位を真空から -4.50 V に位置するとしている。この報告には、計算の基になる電気陰性度、 U_{FB} のデータ等も併せて記載されている。電気陰性度は E_g とは相関はないが、当然のことながら、電気陰性度と U_{CB} には相関が見られる。具体的には、金属酸化物では、電気陰性度と E_g との相関 R^2 は 0.069 で、電気陰性度と U_{CB} との相関は 0.44 である。図18に U_{CB} と E_g との関係プロットした。 U_{CB} と E_g の相関は 0.76 であり、電気陰性度と U_{CB} との相関より高い (金属硫化物ではそれぞれ 0.064, 0.49、および 0.75 である)。

図17に倣い、45° の線 (破線) を図18に書き入れると、伝導帯下端電位とバンドギャップエネルギーとの関係は、金属酸化物では $U_{CB} = 2.70 \text{ V} - E_g$ となる。図17と比較して、金属酸化物の平均として $U_{FB} - U_{CB} = 0.24 \text{ V}$ となる。この電位の差については次章で説明するが、得られた値は少し大き過ぎると

表 2 種々の金属酸化物、金属硫化物のバンドギャップエネルギー (E_g) と伝導帯下端のポテンシャル(U_{CB})⁽²⁰⁾

金属酸化物	E_g	U_{CB}	金属硫化物	E_g	U_{CB}
Ag ₂ O	1.2	0.19	Ag ₂ S	0.92	0.00
AlTiO ₃	3.6	-0.86	AgAsS ₂	1.95	0.01
BaTiO ₃	3.3	0.08	AgSbS ₂	1.72	0.01
Bi ₂ O ₃	2.8	0.33	As ₂ S ₃	2.5	0.08
CdO	2.2	0.11	CdS	2.4	-0.52
CdFe ₂ O ₄	2.3	0.18	Ce ₂ S ₃	2.1	-0.91
Ce ₂ O ₃	2.4	-0.50	CoS	0.0	0.67
CoO	2.6	-0.11	CoS ₂	0.0	0.99
CoTiO ₃	2.25	0.14	CoAsS	0.5	0.46
Cr ₂ O ₃	3.5	-0.57	CuS	0.0	0.77
CuO	1.7	0.46	Cu ₂ S	1.1	-0.06
Cu ₂ O	2.2	-0.28	CuS ₂	0.0	1.07
CuTiO ₃	2.99	-0.18	Cu ₃ AsS ₄	1.28	0.25
FeO	2.4	-0.17	CuFeS ₂	0.35	0.47
Fe ₂ O ₃	2.2	0.28	Cu ₅ FeS ₄	1.0	0.05
Fe ₃ O ₄	0.1	1.23	CuInS ₂	1.5	-0.44
FeOOH	2.6	0.58	CuIn ₅ S ₈	1.26	-0.41
FeTiO ₃	2.8	-0.21	Dy ₂ S ₃	2.85	-1.14
Ga ₂ O ₃	4.8	-1.55	FeS	0.1	0.47
HgO	1.9	0.63	FeS ₂	0.95	0.42
Hg ₂ Nb ₂ O ₇	1.8	0.81	Fe ₃ S ₄	0.0	0.68
Hg ₂ Ta ₂ O ₇	1.8	0.84	FeAsS	0.2	0.51
In ₂ O ₃	2.8	-0.62	Gd ₂ S ₃	2.55	-0.93
KNbO ₃	3.3	-0.86	HfS ₂	1.13	0.21
KTaO ₃	3.5	-0.93	HgS	2.0	0.02
La ₂ O ₃	5.5	-1.97	HgSb ₄ S ₈	1.68	0.31
LaTi ₂ O ₇	4.0	-0.60	In ₂ S ₃	2.0	-0.80
LiNbO ₃	3.5	-0.73	La ₂ S ₃	2.91	-1.25
LiTaO ₃	4.0	-0.95	MnS	3.0	-1.19
MgTiO ₃	3.7	-0.75	MnS ₂	0.5	0.49
MnO	3.6	-1.01	MoS ₂	1.17	0.23
MnO ₂	0.25	1.33	Nd ₂ S ₃	2.7	-1.20
MnTiO ₃	3.1	-0.46	NiS	0.4	0.53
Nb ₂ O ₅	3.4	0.09	NiS ₂	0.3	0.89
Nd ₂ O ₃	4.7	-1.63	OsS ₂	2.0	0.24
NiO	3.5	-0.50	PbS	0.37	0.24
NiTiO ₃	2.18	0.20	Pb ₁₀ Ag ₃ Sb ₁₁ S ₂₈	1.39	0.09
PbO	2.8	-0.48	Pb ₂ As ₂ S ₅	1.39	0.21
PbFe ₁₂ O ₁₉	2.3	0.20	PbCuSbS ₃	1.23	0.11
PdO	1.0	0.79	Pb ₅ Sn ₃ Sb ₂ S ₁₄	0.65	0.45
Pr ₂ O ₃	3.9	-1.26	Pr ₂ S ₃	2.4	-1.07
Sb ₂ O ₃	3.0	0.32	PtS ₂	0.95	1.03
Sm ₂ O ₃	4.4	-1.43	Rh ₂ S ₃	1.5	0.11
SnO	4.2	-0.91	RuS ₂	1.38	0.39
SnO ₂	3.5	0.00	Sb ₂ S ₃	1.72	0.22
SrTiO ₃	3.4	-1.26	Sm ₂ S ₃	2.6	-1.11
Ta ₂ O ₅	4.0	-0.17	SnS	1.01	0.16
Tb ₂ O ₃	3.8	-1.06	SnS ₂	2.1	-0.06
TiO ₂	3.2	-0.29	Tb ₂ S ₃	2.5	-0.99
Tl ₂ O ₃	1.6	0.05	TiS ₂	0.7	0.26
V ₂ O ₅	2.8	0.20	TlAsS ₂	1.8	-0.34
WO ₃	2.7	0.74	WS ₂	1.35	0.36
Yb ₂ O ₃	4.9	-1.48	ZnS	3.6	-1.04
YFeO ₃	2.6	-0.20	ZnS ₂	2.7	-0.29
ZnO	3.2	-0.31	Zn ₃ In ₂ S ₆	2.81	-0.91
ZnTiO ₃	3.06	-0.23	ZrS ₂	1.82	-0.21

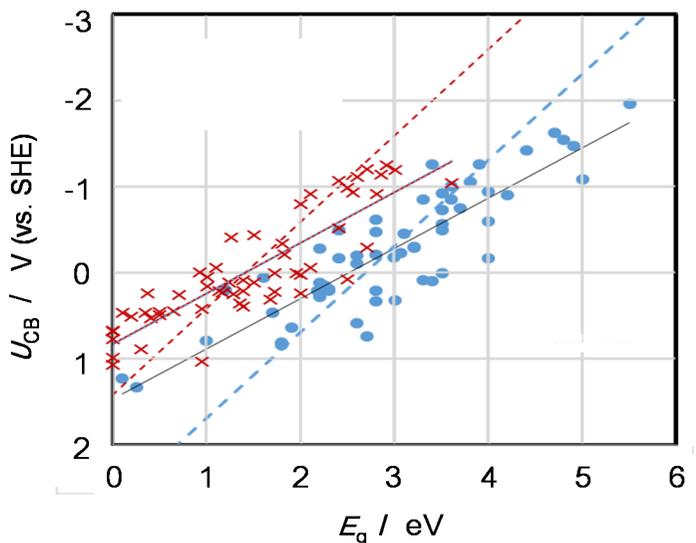


図 18 金属酸化物 (●) および金属硫化物 (×) の伝導帯下端の電位 (U_{CB}) とバンドギャップエネルギー (E_g) との相関関係。実線は一次関数近似、破線は傾き 45° の平均線。表 2 のデータ⁽²⁰⁾ をプロット。

思われる。また、金属硫化物では破線は $U_{CB} = 1.42 \text{ V} - E_g$ となり、金属酸化物との差は 1.28 eV である。図 18 の分布を、単純に一次関数近似で計算すると、 E_g の差は 1.08 eV であるが、傾きは酸化物と硫化物ではほぼ同じになり $0.58-0.59$ となる。このことは、 U_{CB} が各金属で同一であるとすると、硫化物の価電子帯上端のポテンシャル (U_{VB}) が酸化物のそれより約 1 V 上方に位置するということに対応する。

図 18 では、ある程度の相関は見られるものの、金属酸化物では、個々の物質で、 1 V 以上の広がりがある。図 16 で示されるように、酸化物により価電子帯上端 U_{VB} は大きく異なる。すなわち、価電子帯は、金属酸化物では酸素、また、金属硫化物では硫黄の p 軌道からなっているが、何れも幅のあるエネルギーバンドを作っており、そのバンド幅は p 軌道と周りの金属イオンとの相互作用で決まるから、結晶の金属イオンの種類や結晶系が変化した場合には、バンド幅が同じにはなり得ない。バンドの上端のエネルギーが U_{VB} に相当するので、図 18 で直線から外れる化合物が多いと考えられる。これらのことから、筆者は 1980 年に報告された図 17 の直線関係⁽¹⁹⁾ に疑問を持っている。また、酸化チタンの U_{VB} がアナターゼとルチルの結晶系の違いにより変化しないとされていることも、誤解であると思っている。

酸化チタンは代表的な光触媒であるが、酸化チタン以外の様々な金属酸化物についても光触媒作用が調べられている。前述のように、 Ti^{4+} ではd軌道に電子が存在しないので、 d^0 電子配置に分類される。 d^0 配置を持つ金属イオン (Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , と W^{6+}) からなる酸化物はギャップ内にエネルギー準位を作らないので、光触媒研究でよく用いられる。これに対し、d軌道を部分的に電子が占有している金属イオンからなる金属酸化物では、部分的に占有されたd軌道で電子-正孔の再結合が生じると考えられるので、光触媒活性は低くなると思われる。一方、d軌道が完全に満たされた d^{10} 配置の金属イオンからなる化合物では電子-正孔対の安定性は保たれると考えられる。そのような、 d^{10} 配置からなる金属酸化物 (Ga^{3+} , Ge^{4+} , In^{3+} , Sn^{4+} , と Sb^{5+}) や $d^{10}s^2$ 配置を持つ金属酸化物(Pb^{2+})、などの金属酸化物 (図 19) が、新しい光触媒として検討されている⁽²¹⁾。ガリウム酸亜鉛($ZnGa_2O_4$)、種々のインジウム酸塩 (MIn_2O_4 ($M=Ca, Sr$), $NaInO_2$, $LaInO_3$), 4酸化スズストロンチウム (Sr_2SnO_4), さらに、数種のアンチモン酸塩 ($M_2Sb_2O_7$ ($M=Ca, Sr$), $CaSb_2O_6$, $NaSbO_3$)などに光触媒活性があることが知られている⁽²¹⁾。 d^{10} 金属酸化物の場合、伝導帯はsp混成軌道からなるため、エネルギー準位の分散(バンド幅)が大きく、そこにある電子は小さな有効質量を、すなわち、大きな移動度を示すと予想される。 d^{10} 金属酸化物のバンドギャップは概して大きいので、実際の応用にはあ

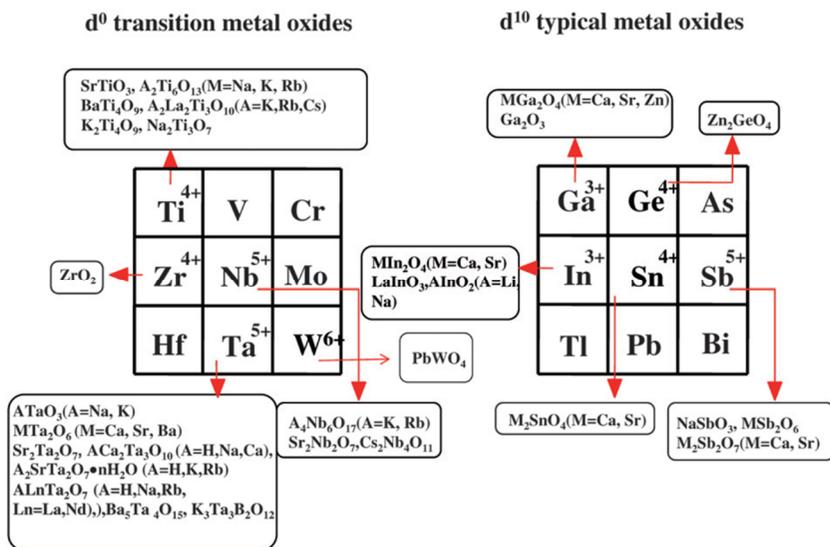


図 19 光触媒物質は d^0 および d^{10} の電子配置で分類される。⁽²¹⁾
(Inoue, Energ. Env. Sci, 2009, © Royal Society of Chemistry.)

まり有効ではないが、金属窒化物などを含む光触媒に用いられる金属の種類は増加した。

地球上には、100近い元素が存在する。それらがどのように光触媒に関連しているかを図20に示した⁽²²⁾。光触媒に利用する元素の種類は4つに分類することができる。すなわち、(i) 結晶構造およびエネルギー構造を作る元素、(ii) 結晶構造を作るがエネルギー構造に関与しない元素、(iii) ドープすることで不純物準位を作る元素、(iv) 助触媒として用いられる元素、の4種類である。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18														
H																	He														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
<table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																		
i)		<ul style="list-style-type: none"> d⁰ イオン d¹⁰ イオン 非金属 	} 結晶構造とエネルギー構造を形成																												
ii)		 結晶構造を形成するがエネルギー構造に関与しない																													
iii)		 ドープ剤として不純物準位を形成																													
iv)		 助触媒として用いられる																													

図20 個々の元素の固体光触媒での役割。

(Kudo, *Chem.Soc.Rev.*2009,⁽²²⁾Royal Society of Chemistry.)

金属硫化物や金属窒化物では、その価電子帯はそれぞれ、S の 3p および N の 2p 軌道からなる。しかし、金属酸化物や金属硫化物のなかには、p 軌道ではなく、たとえば、Cu⁺ では Cu 3d、Ag⁺ では Ag 4d、Pb²⁺ では Pb 6s、Bi³⁺ では Bi 6s、そして Sn²⁺ では Sn 5s が価電子帯を形成する。アルカリ族、アルカリ土族といくつかのランタン族の金属イオンは直接にはバンドの形成に関与しないが、ペロブスカイト結晶 A サイトの正イオンとして結晶構造を形成するのに用いられる。電子が部分的に d 軌道を占有している遷移金属イオン、例えば、Fe³⁺、Cr³⁺、Ni²⁺、そして Rh³⁺イオンでは、ドープしたり、もと

ある金属イオンと置換することで、バンドギャップ内に不純物準位を作ることができる。それらの準位は、可視光吸収を目的として重要な働きをするが、しばしば光誘起キャリアの再結合部位として作用する。貴金属（Pt、Rh、と Au）や、いくつかの金属酸化物（ Co_3O_4 、 NiO 、 Ru_2O など）は H_2 発生のための助触媒として知られている。

アメリカ化学会の SciFinder で、光触媒の文献で用いられる物質を調べたところ、光触媒として最も使われている物質は、紛れもなく TiO_2 で、その割合は表 3 に示すように、最近でも 45%にものぼる。上述のように多くの種類の金属酸化物が光触媒材料として近年盛んに報告されてきており、当然のことながら、結晶構造や電子構造は複雑になってくる⁽²³⁾。一例として、図 21 に BiVO_4 と $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ の結晶構造を示す。

表 3、光触媒文献でよく取り扱われる半導体。SciFinder (2012-2014)の文献数による。

酸化物	割合(%)	非酸化物	割合(%)
TiO_2	45	CdS	3.8
ZnO	10	CdSe	3.8
Fe_2O_3	2.0	ZnS	1.6
WO_3	1.7	ZnSe	1.6
Cu_2O	1.2	Ag_3PO_4	1.1
CuO	1.2	C_3N_4	2.7
BiVO_4	1.2	BiOCl	1.0
Bi_2WO_6	1.2		
CeO_2	0.8		
SrTiO_3	0.8		

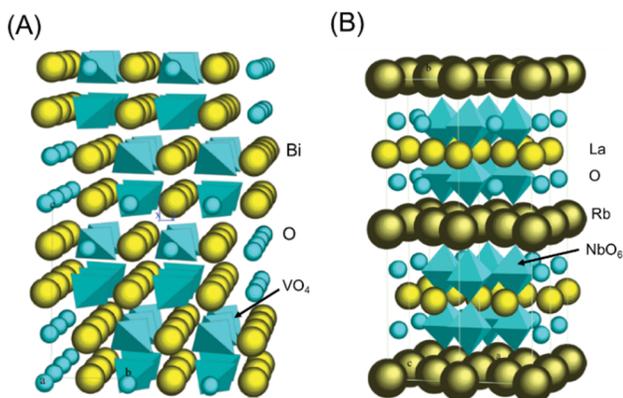


図 21 (A) scheelite 構造の BiVO_4 および (B) Dion-Jacobson 構造の $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ の結晶. (Kuback, *Chem.Rev.*2012⁽²³⁾©American Chemical Society)

多くの金属酸化物では、バンドギャップが比較的大きいので、可視光に吸収があるものは少ない。光触媒の重要な応用課題は太陽光利用なので、金属硫化物など非酸化物半導体が光触媒として用いられている。それらは、表 3 に示すように、旧くから用いられている CdS などである。しかし、バンドギャップの小さいこれら半導体では、毒性や溶解が問題となるので、非酸化物半導体を単独で用いる場合には制約がある。

引用文献

- (1) 「入門光触媒」野坂芳雄、野坂篤子、東京図書 (2004).
- (2) “Introduction to Photocatalysis: From Basic Science to Applications”, Y. Nosaka and A. Nosaka, Royal Society of Chemistry. London, 272pp (2016).
- (3)野坂芳雄、野坂篤子：光触媒基礎講座(Ⅲ) 半導体の特性と光触媒, 「会報光触媒」 **2017**, 53, 42–71.
- (4) Gaussian 98W, Gaussian, Inc.の STO-3 基底関数で計算.
- (5) R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt and A. J. Freeman, Electronic and optical properties of anatase TiO₂. *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 7459–7465.
- (6) 「固体の電子構造と化学」コックス、魚崎浩平ほか訳、技報堂 (1989).
- (7) “Introduction to Electrodynamics”, D. J. Griffiths, Prentice-Hall (1999).
- (8) P. Deak, B. Aradi and T. Frauenheim, Band lineup and charge carrier separation in mixed rutile-anatase systems. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 3443–1446.
- (9) R. J. Elliott, Intensity of optical absorption by excitons. *Phys. Rev.* **1957**, 108, 1384.
- (10) 「光物性基礎」工藤恵栄、第5章、pp.171–221, オーム社 (1996).
- (11) 「半導体の光物性」中山正昭、コロナ社 (2013).
- (12) 「半導体の物理」御子柴宣夫、培風館 (1982).
- (13). Y. Nosaka, Finite depth spherical well model for excited states of ultrasmall semiconductor particles. An application. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5054–5058.
- (14) B. Enright and D. Fitzmaurice, Spectroscopic determination of electron and hole effective masses in a nanocrystalline semiconductor film. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1027–1035.
- (15) C. Kormann, D. W. Bahnemann and M. R. Hoffmann, Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5196–5201.
- (16) H. Lin, C.P. Huang, W. Li, C. Ni, S. Ismat-Shah and Y.-H. Tseng, Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Appl. Catal. B* **2006**, 68, 1–11.
- (17) R. Hayoun, K. M. Whitaker, D. R. Gamelin and J. M. Mayer, Electron transfer between colloidal ZnO nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4228–4231
- (18) R. Marschall, Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier

- separation to improve photocatalytic activity. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2421–2440.
- (19) D. E. Scaife, Oxide Semiconductors in Photoelectrochemical Conversion of Solar Energy. *Sol. Energy* **1980**, *25*, 41–54.
- (20) Y. Xu and M. A. A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Am. Miner.* **2000**, *85*, 543–556.
- (21) Y. Inoue, Photocatalytic water splitting by RuO₂-loaded metal oxides and nitrides with d0- and d10 -related electronic configurations. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 364–386.
- (22) A. Kudo and Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- (23) A. Kuback, M. Fernandez-Garcia and G. Colon, Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1555–1614.

第4章 光電気化学と光触媒

1 はじめに

半導体光触媒は光エネルギーの吸収で誘起された電子と正孔が固体表面で酸化還元反応を誘起することに特徴がある。したがって、固体表面の電子移動を扱う電気化学の概念や実験が光触媒を詳しく理解するうえで役立つ。本章では、英語の光触媒入門書⁽¹⁾の第4章 (“Principles of Photoelectrochemistry”) を基本的に踏襲した。すなわち、電気化学反応の特徴として、電極電位と分子の標準酸化還元電位、水の分解を例に説明し、つづいて、酸化チタン電極を用いた藤嶋・本多の実験の説明、半導体のエネルギー準位を決定するモット=ショットキープロットの方法について、解説した。英語の入門書には無いが、酸化チタンの2種の結晶系の差異による、エネルギー準位について、詳しく議論している。また、粒子状半導体のエネルギー準位の特徴と、それに関連して、電極の電気化学反応と粉末の光触媒反応の差異について議論した。

本章は光触媒基礎講座の連載第4回⁽²⁾の原稿に基づいているが、細部において、訂正加筆を行った。また、最新の情報や理解を深めるために新たに2つの文献(31,34)を追加した。

2 固液界面での電子移動反応

固体表面での電子移動反応は電気化学の根幹をなすものである⁽⁴⁾。電気化学で扱う分野は、電池、電気分解、メッキ、化学センサー、生体電気現象、エレクトロニクスなど広範囲に亘っている。電気化学反応の特徴として一般に次の3つが挙げられる。

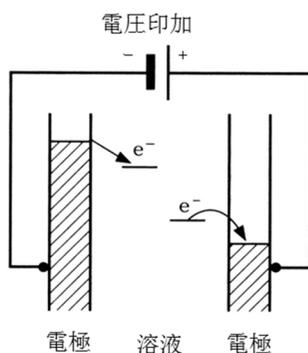
- ① 印加する電圧で反応する化学種の種類を選択できる。あるいは、電極表面における酸化還元反応の種類で電池の電圧が規定される。
- ② 反応は電子の移動で生じるので、反応速度をそのまま電流として簡便に測定できる。
- ③ 固体表面を扱うので、固体触媒の機能を電極に付与することができる。

半導体を使用する光触媒反応は、固体表面での電荷移動に伴う反応という点では、電気化学反応の一種である。光触媒反応と電気化学反応との差異は、電気化学の実験では溶液中に高濃度の電解質が存在することと、電位や電流を厳密に測定できることであり、第7節で詳述する。しかし、光触媒反応、

とりわけ溶液中での反応は電気化学の原理に従うと考えられている。そのため、光触媒半導体を電極として光触媒特有の性質を調べる研究が実施されている。そこで、まず光触媒反応を理解するのに有用と思われる電気化学の考え方や手法について概説する。

電気化学で最も身近な反応は、水の電気分解である。水の電気分解と燃料電池内の電子の動きをエネルギー準位に対応する形で図 1 に対比した。この図で現わされる電位変化は、2つの繋がった透明容器に入った水の液面が水の出入りで上下する現象と類似している。電気分解の場合は 図 1 A に示すように、電圧を印加すると、プラスの電圧をかけた方の電極の電位が下がる。それにより、溶液中の物質から電極への電子移動が可能となる。もう一方の電極の電位は相対的に上がる。そして、溶液中の分子に電子が移動できるようになる。分子に電子が移動する反応を還元反応、分子から電子が出る反応を酸化反応という。したがって、電極に正の電圧を印加すると電子に対するポテンシャル(電位)は下方にシフトし、溶液中の分子が酸化され、正の電流が流れる。一方、負極では分子が還元される。それに対し、燃料電池の場合には図 1 B に示すように表面で電極を触媒として酸化および還元反応が生じるため、電極内の電子量が増加し、それが、電圧として取り出される。電子

(A) 電気分解



(B) 燃料電池

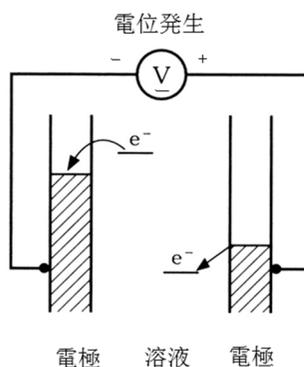


図 1 電気分解と燃料電池のエネルギー準位図

(A) 電気分解

(B) 燃料電池

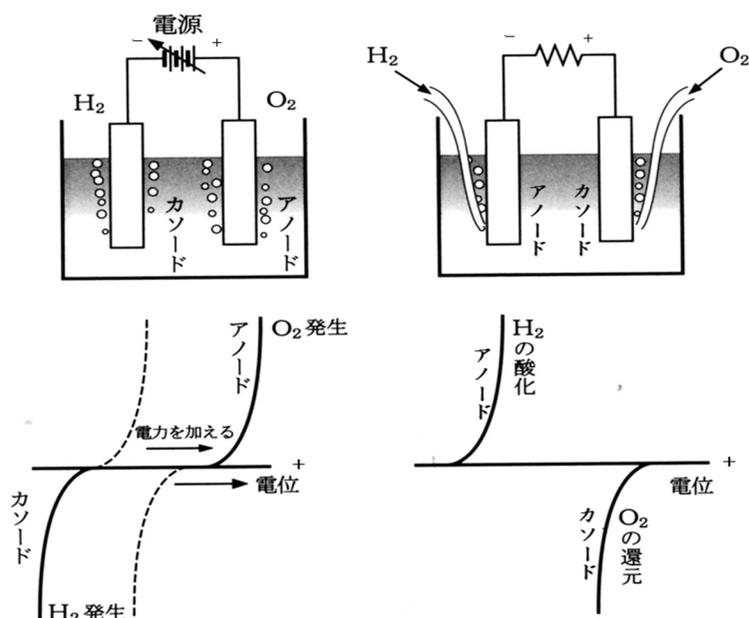


図2 (A)電気分解と (B) 燃料電池の模式的実験図 (上段) と電流電位曲線(下段)

は負の電荷を有しているので、図1に示すように、負の電位を持つ位置の方がポテンシャルが高くなる。そのため、電位の目盛りは上方向を負に、下方向を正とする。これは、地球上で質量を有するものは位置ポテンシャルを有し、その位置から落下することで仕事をするという直感的概念と一致させるためと考えられる。

水の電気分解と、水素の燃料電池反応での、電子の授受の様子をそれぞれ図2に模式的に示す。燃料電池では、 O_2 が陽極(正極)で還元される。このように、電極を陽極や陰極と呼ぶと紛らわしいので、今後、電子が電極固体から出る電極をカソード、逆に電子が電極固体に入る電極をアノードと呼ぶことにする。電流は正電位の極から対極に流れると定義されているので、電流の方向は電子が流れる方向とは逆になる。電流を電位に対しプロットする場合、近年の文献では、通常、図2の下段に示すように、電流は上方を正に電位は右方向を正にとっている。したがって、図2の下段の電位を図1と比較する場合には、座標を時計方向に 90° 回転させると対応が付く。

金属酸化物電極の表面は、溶媒の水やその中のイオンの吸着のため、図3

に示すように、原子レベルでは、かなり不均一な構造をしていると考えられる⁽⁶⁾。金属酸化物の表面は OH あるいは O⁻ で覆われているので、陽イオンが吸着している。水和した状態で吸着している陽イオンの層を外部ヘルムホルツ面(OHP)という。これに対し、溶媒を介さずに直接陽イオンが表面に吸着している場合には、内部ヘルムホルツ面という。

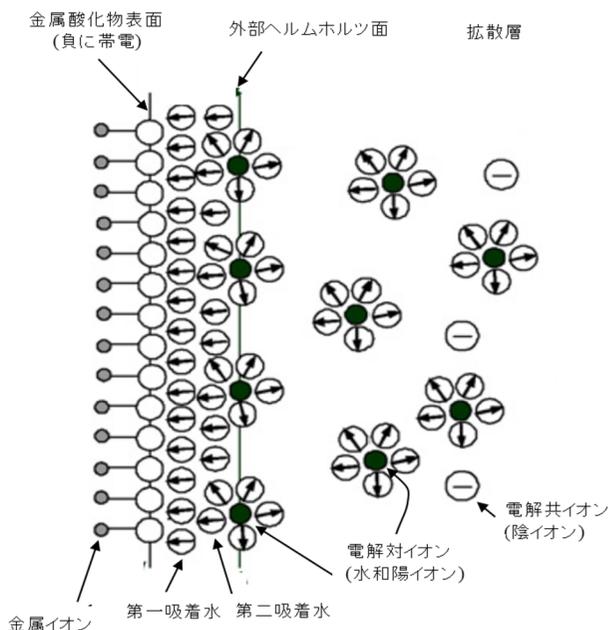


図3 金属酸化物表面近傍の吸着分子の概観⁽³⁾

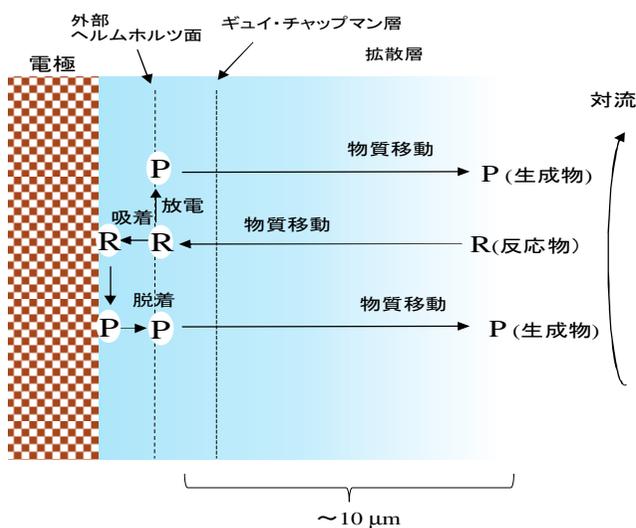


図4 電気化学反応における電極近傍での反応過程。⁽⁴⁾

図 4 に示すように、外部ヘルムホルツ面の外で、表面電荷で溶媒の配向が影響される領域をギュイ・チャップマン層といい、表面からこの層までを電気二重層という。電極から 10 μm 程は、溶液の対流の影響を受けない。この層を拡散層という⁽⁴⁾。電極表面での反応は、まず反応物質 R が拡散して電極表面に吸着し、次に、吸着した R が放電反応で吸着状態の生成物 P に変化し、最後に、生成物 P が溶液へ拡散するという、3 段階を経過する。この表面での放電反応は、吸着状態の違いにより、内部ヘルムホルツ層あるいは外部ヘルムホルツ層で生じる。したがって、固液界面反応の速度には、表面での素反応以外にも、ギュイ・チャップマン層を横切る、吸着と脱着の物質拡散の速さも影響する。

3 酸化還元電位

溶液中で分子あるいはイオンの酸化や還元が生じる電位 E^0 を、一般に標準酸化還元電位という。いくつかの化合物の標準酸化還元電位を図 5 に示す。金属イオンの酸化還元については、イオン化傾向が知られている。これは、金属が安定な価数のイオンになり易さを表す指標で、酸化反応である。それに対し、電気化学反応では、通常、電子を反応物として反応式の左側に書くので、基本は還元反応になる。図 5 では一電子の還元電位を表している。電気化学ではエネルギーの違いを電位（ポテンシャル）として、標準水素電極（SHE: Standard Hydrogen Electrode）、あるいは NHE（Normal Hydrogen Electrode）、に対する電位差であらわす。pH の変化に対応して変化する電位に関しては、pH = 0 の NHE に相当する可逆水素電極（RHE: Reversible Hydrogen Electrode）を用いることが多い。電位 U のポテンシャルに存在する電子のエネルギー E が、電気素量 e を用いて、 $E = -eU$ で表されることは電気化学の基本である。

ここで、標準酸化還元電位は電子を反応種として含む反応の自由エネルギーの変化を表したものに過ぎないということを念頭においておかねばならない。すなわち、標準酸化還元電位の差 ΔE^0 と反応の自由エネルギー変化 ΔG^0 の間には、(1)式の関係が成り立つ。

$$\Delta E^0 = -\Delta G^0/nF \quad (1)$$

ここで、 F は Faraday 定数（1 モルの電子の電荷、 eN_A ）、 n はその反応に関与する電子の数である。

電極反応を水の電気分解を例にとって、もう少し詳しく見てみよう。負の

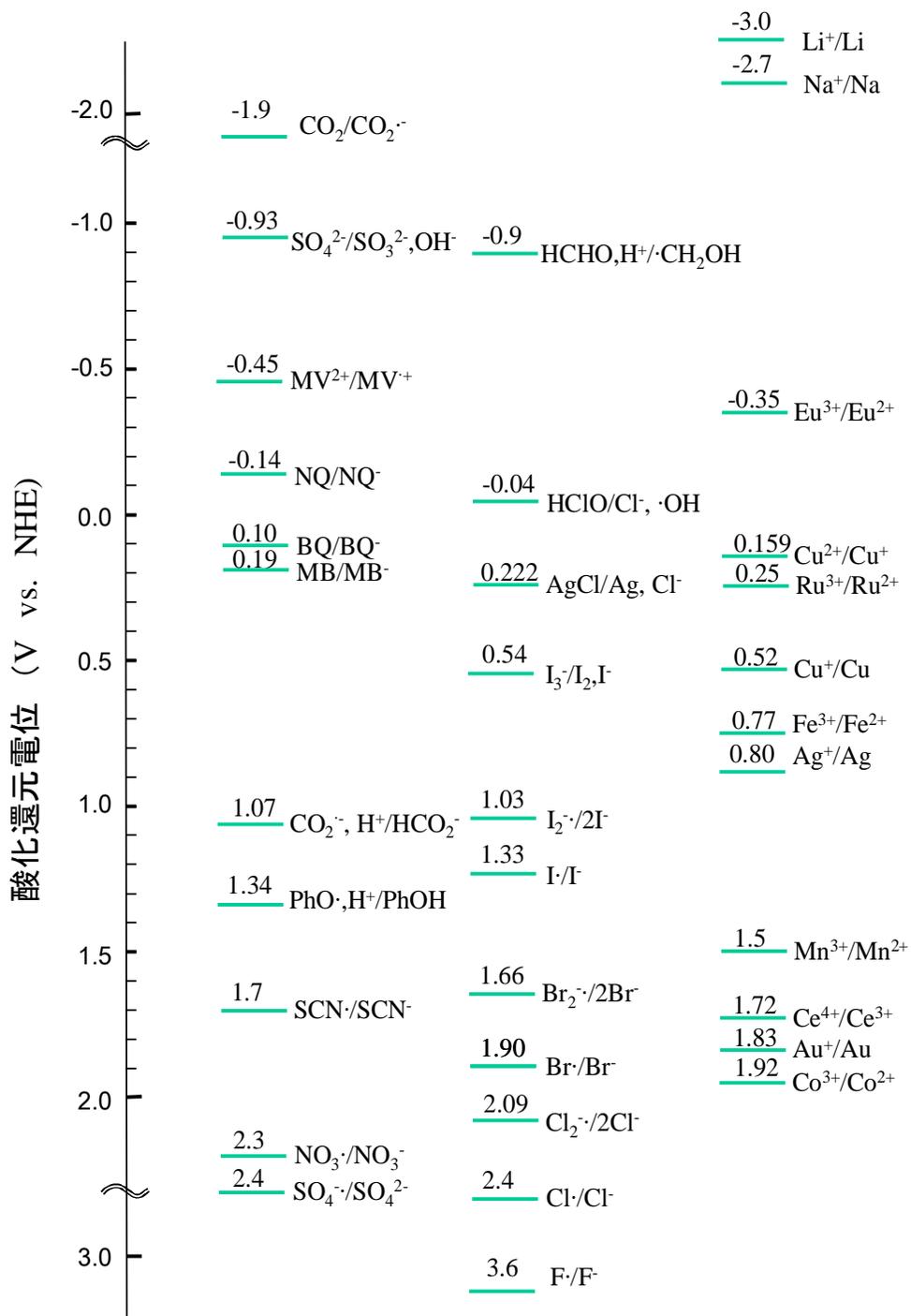


図5 種々の化合物の一電子酸化還元電位。MV²⁺:メチルビオロゲン、BQ:ベンゾキノン、NQ:ナフトキノン、MB:メチレンブルー、PhOH:フェノール、データは文献(5),(6)による。

電圧をかけた（負に分極した）カソードでは



の反応が生じ、正に分極したアノードでは、



の反応が起こる。この二つの反応を、係数を揃えて加えると、



となり、水の分解反応になる。ここで、 E^0 は、あくまでも電位（一電子当たりのエネルギー）であり、電極反応式全体の係数を2倍にしても（電子数が2倍になるので）変化しない事に注意しなければならない。標準酸化還元反応では電子を左辺に置いて記述した反応で電位を表す約束なので、酸化反応の場合は符号が逆になる。このため、(3)式の E^0 に負記号をつけてある。

半導体電極の電位は通常、 $\text{pH}=0$ すなわち、水素イオン濃度（厳密には活量）が1モル、 $[\text{H}^+] = 1 \text{M}$ 、の状態を基準とするので、その場合、水の還元反応は、



酸化反応は、



である。(2')式と(3')式を係数を揃えて加えると、上記の(4)式になる。

このように、 pH が上がると H^+ 濃度が減少するので、酸化還元電位はネルンスト式に従って $-0.0591 \times \text{pH}$ だけ変化し、高くなる。この、0.0591 という係数は、温度 T を 293 K として計算した $\ln(10) \times (k_{\text{B}}T/e)$ の値である。ここで、 k_{B} はボルツマン定数である。水と酸素に関連する化学種の一電子酸化還元電位の pH 依存性⁽⁵⁾を図6に示す。この図には、酸化チタンの伝導帯下端と価電子帯上端の電位についても、アナターゼ (A-TiO_2) とルチル (R-TiO_2)⁽⁷⁾ の2つの結晶形について示してある。また、他の金属酸化物でも、表面の OH 基が乖離して負電荷を有する O^- になるので、 pH が上昇すると、金属酸化物表面バンドの電位も高くなる。バンドの電位については、後に第5節で詳しく述べる。このように、半導体のバンド位置もまた pH に依存するので、 pH を変化させ

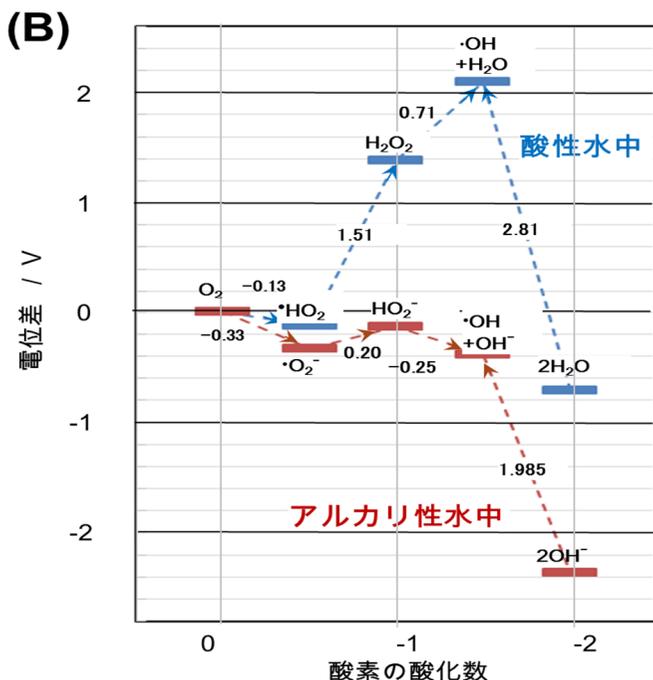
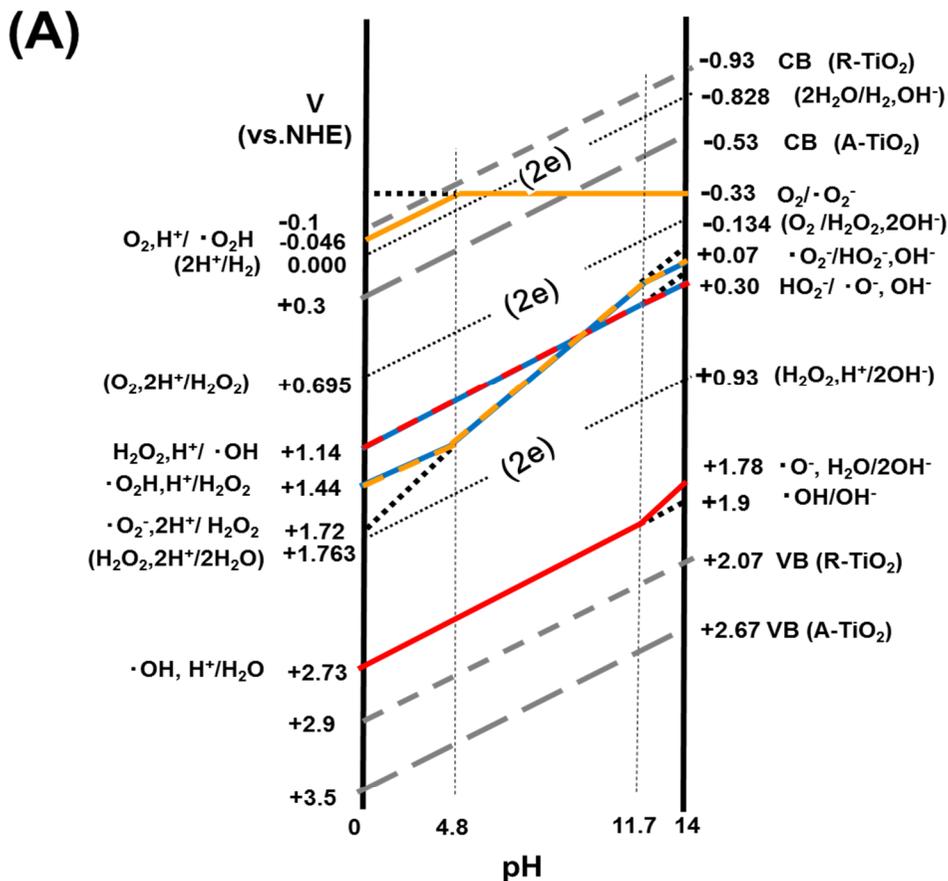


図6 (A) H_2O , H_2O_2 , O_2 の一電子酸化還元電位およびアナターゼ (A-TiO₂) および、ルチル (R-TiO₂) のバンド端の電位の pH 依存性。点線のみ二電子 (2e) 酸化還元電位を示す。(B) 酸性 (pH=0) およびアルカリ性 (pH=14) 水溶液における、 O_2 の3段階還元および H_2O の1段階酸化のエネルギーを電位差で示す。データは文献(5)に基づく。

ても水の分解電位と半導体のバンドエネルギーの相対位置を変えることはできない。

反応の自由エネルギー変化 ΔG^0 を標準酸化還元電位の差 ΔE^0 で考えると、(1)式から、水の分解の ΔG^0 は $-4 \times 96500 \times (-1.229) = 474 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。これは、4電子反応である水の分解反応の自由エネルギー変化を電圧で表すと、1電子あたり、1.23 V になるということを意味する。しかし、1.23 V で4電子反応が全て進むと考えるのは現実的ではない。また、1.23 V の4倍の電圧をかけなければ、この4電子反応が進まないというわけでもない。すなわち、これは、4電子反応に必要な1電子あたりの自由エネルギーの変化を電圧として計算しただけであり、重要なのは、実際の水の分解反応では、個々の素反応に対してどのように4つの電子を使った反応経路を選ぶか、ということと、それぞれの反応経路に対して、いかに低い電圧で反応させるかである。そこで、図5と図6には、自由エネルギー変化と対応し易いように、主に1電子の酸化還元電位を示してある。図6Bには O_2 が還元されて順次、 $\bullet\text{O}_2^-$ 、 H_2O_2 、OH ラジカル、そして水になる過程、すなわち、酸素の酸化数が0から-2になる過程を、酸性(pH=0)とアルカリ性(pH=14)の溶液について酸化還元電位で示してある⁽⁵⁾。この図は、水の酸化あるいは還元のエネルギーがpHで大きく異なることを示している。このように、pHの差はイオン種の化学エネルギーを大きく変化させる。

電極での反応の標準酸化還元電位（平衡電位 U^0 ）と実際の酸化反応あるいは還元反応で電流 i が流れる電位 U との電位差を過電圧(over potential)といい、 η であらわす。

$$\eta = U - U^0 \quad (5)$$

実験的には、2つの定数 a, b を用いると、過電圧 η と電流 i との間には、Tafel の関係、(6)式、が成り立つことが知られている。

$$\eta = a + b \ln|i| \quad (6)$$

過電圧は電極反応に必要な活性化エネルギーと関連づけられる。電極表面への反応物の吸着は反応の活性化エネルギーを低下させるので、過電圧は電極の物質と反応する化合物の組み合わせで大きく異なる。反応の遷移状態（反応経路の頂点）のエネルギーが低いと、低い過電圧すなわち平衡電位の近くで反応が起こる。だが、平衡電位で電極反応が生じたとしても、酸化反応と還元反応が同じ速度で進行するので、正味の電流は観測されない。しかし、その電流を見積もることはできる。それは交換電流 i_0 (exchange current)

といわれ、(6)式で $\eta=0$ とすると、 $i_0 = \exp(-a/b)$ で計算できる。また、 $\alpha = k_B T / eb$ ($0 < \alpha < 1$) で表される対称因子（移動係数） α は反応の遷移状態が電極側か溶液側かのどちらかに偏っているかを表し、多くの場合は $\alpha \approx 0.5$ である。

交換電流は電極材料の触媒作用の尺度となる。また、触媒活性と吸着エネルギーとの関係は触媒の分野で活用され、電極反応でも見られる。例えば、図7に示すように、金属表面での水素発生交換電流 i_0 は水素原子の吸着エネルギーに対してプロットすると触媒の分野でよく知られた火山型になる。(8,9)

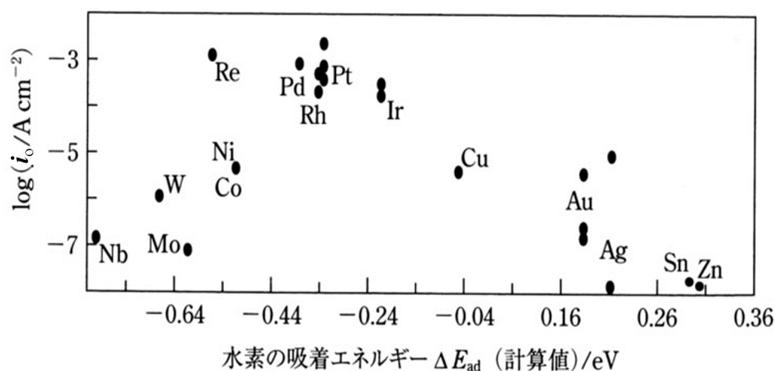


図7 種々の金属表面における水素発生で測定した交換電流 i_0 の水素原子の吸着エネルギー ΔE_{ad} に対するプロット。 ΔE_{ad} は、1/4 モノレイヤーの M-H が生成した時点での計算値。(8,9)

4 半導体光電気化学

4.1 ホンダ・フジシマ効果

半導体を電極として用いた電気化学的研究については Brattain ら⁽¹⁰⁾によるゲルマニウム(Ge) や、Gerischer ら⁽¹¹⁾による GaAs、CdS や ZnO などの単結晶を用いた研究が先行していたが、1969年に、藤嶋と本多が酸化チタンの単結晶を電極とする研究結果を発表した⁽¹²⁾。図8に示すように、光照射するとカソードの白金から水素ガスが、そして、アノードの酸化チタンからは酸素ガスが発生すると報告した。本書の第1章第4節『光電気化学の歴史』で述べたように、光電極として使用しても、水中で金属イオンが溶出しない半導体を初めて発見した、という点でその報告は画期的であった。

酸化チタン半導体と白金を電極とする光化学電池のエネルギー準位を図9に示す。電圧を加えない場合の物質のフェルミ準位 E_F (真空状態から電子が

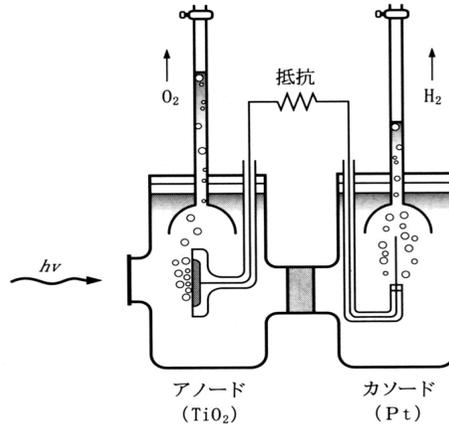


図8 酸化チタンをアノードとする光化学電池

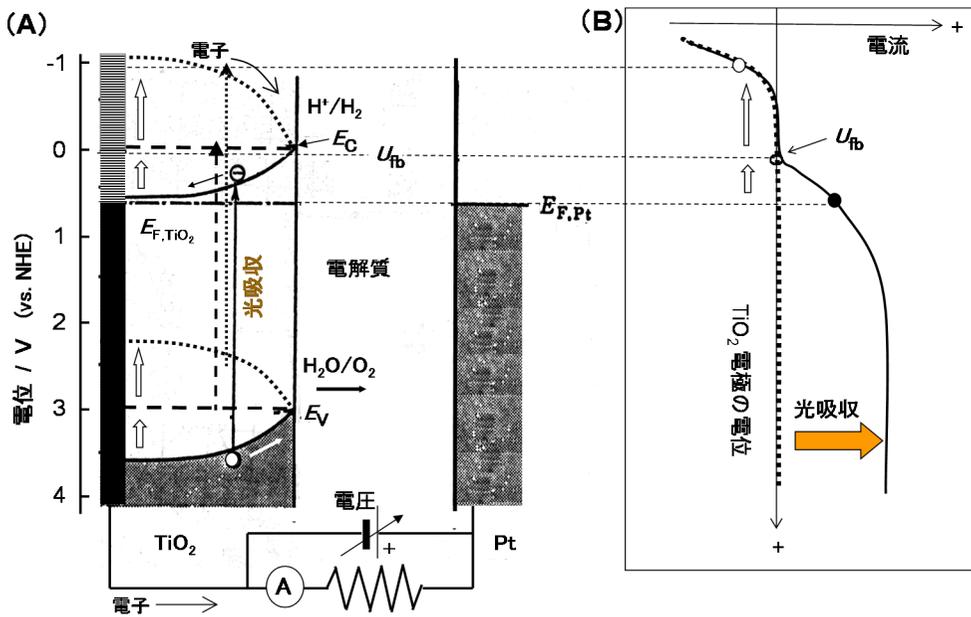


図9 本多・藤嶋効果の概略。(A) 電位を2段階上げた時のTiO₂内部のエネルギー状態変化と(B) 観測される暗電流(破線)、光電流(実線)との関係を示す

詰まっているところまでのエネルギー差)は仕事関数に対応する。標準水素電極のエネルギー準位は真空状態より4.5 eV(最近の教科書⁹⁾では4.44 eVと計算されている)下にあることがわかっているので、図9には、それを基準

にエネルギー準位を電位で示してある。n-型半導体のフェルミ準位は白金のフェルミ準位より高いので、電圧を印加しないで2つの電極をつなぐと、電子は半導体と白金のフェルミ準位 E_F が同じになるように半導体から白金に移動する。金属中の電子密度は半導体中の電子密度に比べてはるかに高いので、電子が半導体から金属に移動した時、金属のフェルミ準位はそれほど変わらないが、半導体のフェルミ準位の方は低下し金属の位置に来る。一方、半導体表面の電子のエネルギー準位はその物質の種類と溶液の pH で決っており、内部の電子準位に依存しない。その結果、図 9 A に示すようなバンドの曲がり（電位勾配）が生じる。このような勾配が生じる領域を空間電荷層（space charge layer）あるいは空乏層（depletion layer）という。後に計算法を示す（第 4.2 節）が、酸化チタンでは空間電荷層の厚さは $0.1 \mu\text{m}$ 程度である。

図 9 B に電位-電流図を示すが、図 9 A の電位と比較できるように電位の軸を縦にとってある。電位をかけない場合、酸化チタン電極に光を照射して価電子帯正孔と伝導帯電子が発生すると、電子は勾配を伝って下方へ下がり、導線を通して対極の白金に流れる。一方、正孔は勾配を伝って上方へ移動し、酸化チタン表面で水から電子を奪い、水を酸化する。光吸収により、表面でこのような電子移動反応が起こると、電流は電池の外部回路を白金から酸化チタンへと流れ、電流が観測される。この電流を光電流といい、酸化チタン表面で酸化反応が生じている証しとなる。この電流の値は、図 9 B の電位-電流曲線上で●の点で示される。

酸化チタン電極に正の電圧をかけると、光電流は実線のように増加していくが、ある電位以上を印加すると光電流は一定になる。これは、表面での物質拡散が律速であることを示している。また、負の電位をかけると、図 9 A の白抜きの矢印で示すように、酸化チタンのフェルミ準位 (E_F, TiO_2) が上昇し、破線で示すように、ある電圧で表面近傍の電位勾配（すなわち空間電荷層）がなくなる。すなわちバンドがフラット（平坦）になるので、その電位をフラットバンドポテンシャル U_{fb} という。電位に勾配が無くなると光電流を流す駆動力がなくなる。 U_{fb} より負の電圧を印加すると、電位勾配は点線のように逆になり、電子は半導体から溶液に流れる。すなわち還元電流が流れ、電極表面で水が還元される。

光を照射しない場合の電流の挙動を図 9 B の電位-電流図で破線で示す。酸化チタンの電位を負にすると、光照射の場合と同様に還元電流が流れる。しかし、光照射がないと、電位を正にして $E_F(\text{TiO}_2)$ を下げても正孔が生じないので溶液中の分子は酸化されない。すなわち酸化電流は流れない。このような、電位をかけると一方向だけに電流が流れるという原理は、ショットキ

一障壁のあるダイオード（整流器）の原理と似ている。

酸化還元を引き起こす電子移動反応については、均一溶液中では Marcus の理論がよく知られているが、電気化学の電子移動についても同様な Gerischer の理論がある⁽¹³⁾。図 10 に示すように、酸化体 Ox および還元体 R の状態密度 D_{Ox} と D_R は酸化還元に伴う再配置 (reorganization) エネルギー λ だけ離れたところにピークを有する。伝導帯および価電子帯に流れる電流、 i^c と i^v 、については、空間電荷層の厚さ L_{SC} と光の進入深さによる電子正孔対の分布を考慮した Görtner のモデルに従って解析できる。詳細は教科書⁽⁹⁾に記

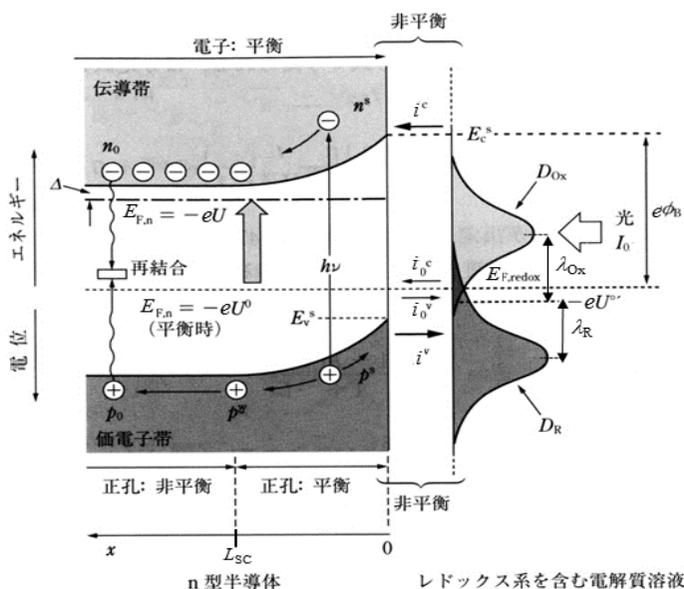


図 10 n-型半導体電極およびレドックス系 (R/Ox) のエネルギー準位と電流の発生機構。中戸「電気化学」2016、東京化学同人。⁽⁹⁾

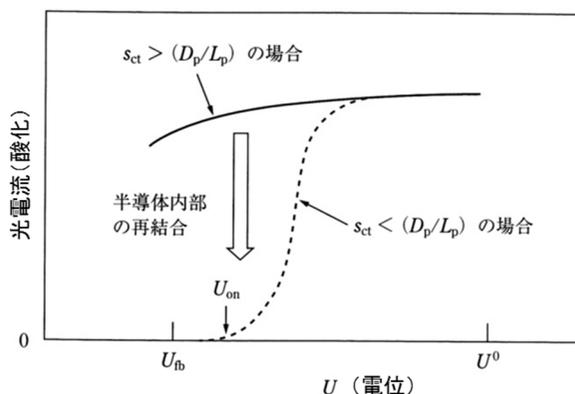


図 11 光電流—電位特性に及ぼす半導体内部の再結合の影響⁽⁹⁾。

載されているが、光酸化電流 i^V と電位 U の関係を模式的に示すと図 11 のようになる。半導体内部の正孔の拡散係数と拡散長の比 (D_p/L_p) が表面酸化反応の速度 s_{ct} より小さいと、半導体内部の再結合の影響が無く、 U_{fb} まで、酸化電流が流れる。一方、反応速度が相対的に遅いと、再結合の影響が現れ U_{fb} より高い電位で酸化電流が流れ始め、光電流の立ち上がりも図 11 のように緩やかになる⁽⁹⁾。実際、光電流の電位依存性を測定すると、単結晶 TiO_2 などでは立ち上がりはほぼ直角だ⁽¹⁴⁾が、微粒子から作製した電極では、再結合が速く、高電位を印加しないと大きな光電流を採れない。

一般に、有機物などの分子を形成する化学結合は対になった電子 2 個で成り立っている。したがって、酸化チタン表面で 1 電子酸化された分子は不安定で、もう 1 つの電子を放出し易くなる。その結果、酸化された分子から 1 個の電子が電極に注入される場合がある。例えば、メタノールは 0.7 V で酸化されて、 CH_2OH ラジカルになるが、このラジカルは、図 5 に示すように、-0.9 V で電子を電極に放出し、ホルムアルデヒドになる。このように酸化に伴い自動酸化が生じると、酸化の光電流は 2 倍になる。この効果を、電流二倍効果という。光触媒反応でも、この電流二倍効果で反応が促進される可能性がある。

4.2 フラットバンド電位とモット・ショットキー解析

前述したように、図 9 A に示す TiO_2 表面付近の電位は、半導体物理で扱われる半導体の金属接触面に生じるショットキー障壁と類似している。この電位勾配を理解するために、モット・ショットキー解析と呼ばれる方法が半導体電気化学の分野でもよく用いられる。半導体電気化学の場合、電解液中の電解質濃度が高いので、電子が半導体から溶液に移動しても、半導体-金属接合と同様、表面および溶液の電位は変化しない。図 12 に示すように、電子が移動すると、正孔が半導体内に残り、電位を下げる。正孔の影響を受けるこの領域は、先に述べた、空間電荷層と呼ばれ、電位勾配を生じる。ここで、表面に $-O\cdot$ のような負イオンがあれば電荷 Q_s を与え、それに対応して、水和した正イオンの吸着層すなわち外部ヘルムホルツ面が生じれば、その電荷 Q_H を考慮する必要がある。半導体光電気化学の説明は、中戸⁽⁹⁾ や Memming⁽¹⁶⁾の最近の著書に詳しいので、本稿では、その概要の光触媒に関連する事項について説明する。

空間電荷層の厚さ L_{sc} は次のように計算できる。表面から半導体内部の距離 x の位置の電位 $\phi(x)$ はポアソン・ボルツマン方程式(7)で決定される。

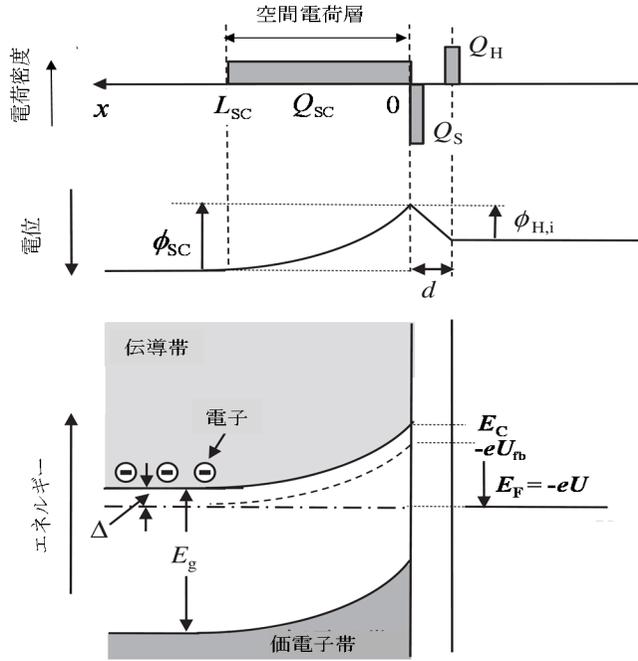


図 12 表面電荷 (Q_s) を有する n-型半導体表面近傍の電荷密度、電位 (上図) と空間電荷層 (下図)。中戸「電気化学」2016、東京化学同人。(9,15)

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (7)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ は半導体の比誘電率で、 ρ は電荷密度である。 ρ は本来は、ボルツマン分布しているが、n-型半導体の場合、近似的に、キャリア密度 N_0 と電気素量 e を用い $\rho = -eN_0$ で表される。その仮定のもとで、境界条件として $x = L_{sc}$ のとき $d\phi(x)/dx = 0$ かつ $\phi(x) = 0$ とすると、微分方程式(7)は次の解をもつ。

$$\phi(x) = \frac{eN_0}{2\epsilon_0 \epsilon} (x - L_{sc})^2 \quad (8)$$

空間電荷層による電位差 ϕ_{sc} は表面 ($x = 0$) における $\phi(x)$ なので、 $\phi_{sc} = \phi(0)$ となり、厚さ L_{sc} は次式で表される。

$$L_{sc} = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 \epsilon \phi_{sc}}{eN_0}} \quad (9)$$

TiO₂ 微粒子のキャリア密度 N_0 を測定するのは容易ではないが、色素増感の電極に用いる微粒子の薄膜については、 $(0.2 \sim 1.0) \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ と報告されている⁽¹⁷⁾。アナターゼ TiO₂ について、 $\epsilon = 12$, $\phi_{sc} = 1.0 \text{ V}$, $N_0 = 10^{17} \text{cm}^{-3}$ を用いると、(9) 式から空間電荷層の厚さは $L_{sc} = 115 \text{ nm}$ と算出される。

次に、先に述べたフラットバンドポテンシャル U_{fb} について説明する。図 12 に示すように、フェルミ電位 E_F が電位 U で規定される場合には、空間電荷層を生じさせる電位差 ϕ_{sc} は (10) 式で表される。

$$\phi_{sc} = U - U_{fb} - k_B T / e \quad (10)$$

ここで、 $k_B T / e$ は熱エネルギーの項で、(7) 式で定数と置いた電荷密度 ρ が実際はボルツマン分布をしていることを考慮すると現れる。空間電荷層にある電荷 Q_{sc} は (11) 式で表せる。

$$Q_{sc} = e N_0 L_{sc} \quad (11)$$

(9)~(11) 式から(12)式が導かれる。

$$Q_{sc} = \sqrt{2 \epsilon_0 \epsilon e N_0 (U - U_{fb} - k_B T / e)} \quad (12)$$

Q_{sc} は(13)式で表される微分容量 C_{sc} として実験的に測定することができる。

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{dU} \quad (13)$$

そこで、(12) 式を(13) 式に代入すると、(14) 式が導かれる。

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2(U - U_{fb} - k_B T / e)}{\epsilon_0 \epsilon e N_0} \quad (14)$$

測定した微分容量 C_{sc} を (14) 式の左辺とし、電位 U の関数としてプロットすると、その切片と傾きから U_{fb} と N_0 を実験的に求めることができる。(14) 式のプロットは、モット・ショットキープロット と呼ばれ、半導体のバンド位置を決定するのに用いられる。

伝導帯の下端のエネルギー位置 E_C を U_{fb} の測定値と同等とみなしている場合が多いが、実際には図 10 あるいは図 12 に示すように、 E_C と U_{fb} のエネルギー差 Δ を見積もる必要がある。 Δ は

$$\Delta = k_B T \ln \left(\frac{N_C}{N_0} \right) \quad (15)$$

で求められる⁽¹⁵⁾。 N_C は伝導帯の有効状態密度 (E_C と $E_C + k_B T$ の間の状態密度) で、一般的な半導体では、およそ 10^{19}cm^{-3} 程度である。また、ルチル TiO_2 の場合、 $N_C = 2.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ と報告されている⁽¹⁸⁾。

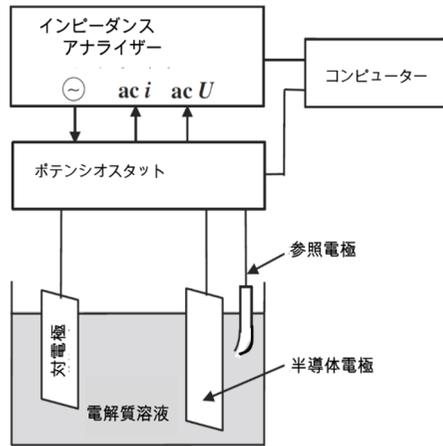


図 13 半導体電極のインピーダンス測定のための実験系⁽¹⁵⁾

微分容量を測定する実験には、図 13 に示すような装置を用いる⁽¹⁵⁾。これは、3 電極式のポテンシostatを用いる一般的な電気化学測定装置にインピーダンスアナライザを付け加えたものである。ポテンシostatは、参照電極(reference electrode) で測定される溶液の電位に対し、指定した電位差が半導体電極にかかるように、対極(counter electrode)の電圧を調節するという役割をする。微分容量を測定する場合、インピーダンスアナライザから微小な交流電圧 ($ac U$) をポテンシostatに印加し、それに伴う電極の電流応答 ($ac i$) の強度と位相の変化を測定する。

半導体電極の基本的な等価回路を図 14 に示す。ここで、 R_{sc} は回路の導線を含めた半導体電極の抵抗、 R_{sol} は溶液の抵抗、 R_f は電極反応によるファラデー電流に対する抵抗 (電荷移動抵抗、 $R_f = \eta / i$)、 C_H はヘルムホルツ層の電気容量である。半導体の N_0 は溶液の電荷密度に比べて小さいので、そこに生じる空間電荷層の電気容量 C_{sc} に対し C_H ははるかに大きく、また、等価回路では、 C_H は C_{sc} に対して直列に入っているため、 C_H を無視できる。

光照射下で光電流が流れている状態でインピーダンスを測定する場合も、

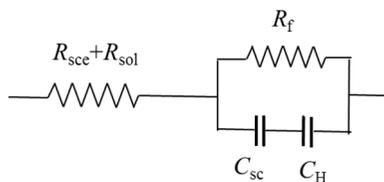


図 14 表面準位がない場合の半導体電極の等価回路

光電流が飽和になる電位領域では光電流の電極電位依存性がないので R_f が一定となり、等価回路で、 C_{sc} の電位依存性に影響しない。その電位領域で測定を行えば、モット・ショットキープロットを使える⁽¹⁵⁾。しかし、単結晶の電極以外では、図 11 の破線で示すように U_{fb} から離れていても光電流の電極電位依存性がある場合が多く、解析が複雑になる。

モット・ショットキープロットの (14)式には測定の際の交流の周波数が含まれないので、広い電位範囲で周波数に依らずに直線となるべきである。実際にそのようなプロットが得られたら、その結果は信頼できるとみなせる。しかし、実測では、モット・ショットキープロットが折れ曲がったり、周波数に依存するといったことがしばしば起こる。その原因として、表面に不純物が存在する、表面近傍でキャリア密度 N_0 が一定でない、空間電荷層にトラップ準位が不均一に存在する、などが考えられる⁽¹⁵⁾。真空中あるいは水素気流中で TiO_2 を加熱・還元して n-型 TiO_2 を得た場合は、結晶中の酸素空孔

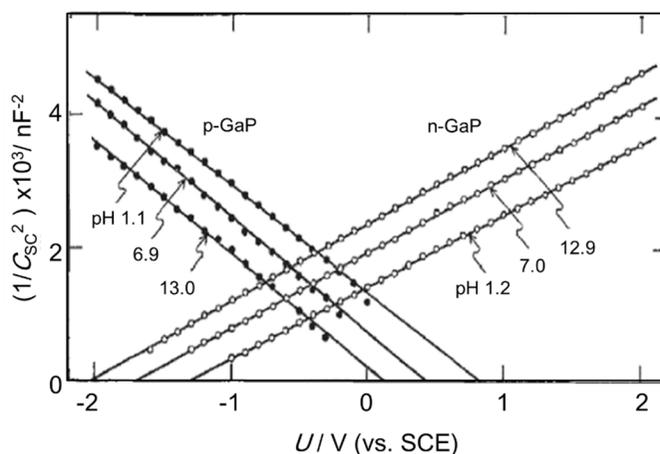


図 15 n-型および p-型 GaP 電極(111)面のモット・ショットキープロットの pH 依存性。Nakato, *J. Electrochem. Soc.* 1980⁽¹⁹⁾

(oxygen vacancy)がドナーとなるので、空気やアノード分極等により酸化されると、表面近傍でドナーの密度が不均一になりモット・ショットキープロットは直線にならない。また、図 12 に示すように、表面に陰イオンの電荷 Q_s が存在すると、外部ヘルムホルツ面に陽イオンが集まり、電位差 $\phi_{H,i}$ が生じることがある。その場合、電極表面と溶液電位に差が生じ、測定される U_{fb} が $\phi_{H,i}$ だけシフトする⁽¹⁵⁾。

上記のモット・ショットキーの (14)式は n-型半導体について、キャリアが電子の場合に導かれた式であるが、p-型半導体でも正孔のキャリア密度を用いて、同様の式が成り立つ。ただし、(14)式の符号は、負となり、プロットの傾きは n-型の場合とは逆になる。モット・ショットキープロットの例として、異なる pH 溶液での n-型および p-型の GaP 半導体の測定結果を図 15 に示す⁽¹⁹⁾。

TiO₂ や ZnO など O 原子を有する金属酸化物だけでなく、GaP や InP などのリン化合物や Ge, GaAs などでも、表面で H⁺や OH⁻の吸着が生じる。そのため、pH が上昇すると表面の負電荷が増加し、 U_{fb} が pH に比例して、 -0.059 V/pH (@300K)の勾配で変化する⁽¹⁵⁾。一方、MoS₂, MoSe₂, WSe₂ などの遷移金属カルコゲニド半導体の U_{fb} は電解質水溶液中では、pH を変えてもほとんど変化しない。これらの半導体は層状構造を形成し、層の基礎面(basal plane, ファンデルワールス面)が化学的に不活性なので、H⁺や OH⁻を吸着しないからである⁽¹⁵⁾。n-CdS, n-CdSe, n-CdTe などの金属カルコゲニド半導体も pH ≤ 10 の領域では U_{fb} はほとんど pH に依存しない。これらの半導体では、 $\phi_{H,i}$ (あるいは U_{fb}) が溶液中の Cd²⁺や S²⁻, Se²⁻イオンの吸脱着で決定されるからである。⁽⁹⁾

5 ルチルとアナターゼ酸化チタンのエネルギー構造

TiO₂ の U_{fb} はアナターゼおよびルチル結晶についてかなり以前にすでに報告されている⁽²⁰⁾。それによると、1 M H₂SO₄ 溶液中でアナターゼおよびルチルの U_{fb} はそれぞれ -0.4 V および -0.20 V (vs. SCE) である。ここで、SCE は標準カロメル電極で NHE に対し 0.244 V という値になる。図 16A には、0.1M HClO₄ 溶液でルチル単結晶を測定した、最新のモット・ショットキープロットを示すが、図 16B に示すアナターゼについては、その後まだ新しい報告はない。そのため、1996 年の文献⁽²⁰⁾で報告されているモット・ショットキー解析および光電流の立ち上がり電位からアナターゼの U_{fb} はルチルより高い位置 (電位がより負の値) にあるとされている。それを基に、アナターゼの伝導帯下端 E_C がルチルのそれより高いとされ、最近までこの文献が、直接あるいは間接的に多くの著書や文献に引用されてきた。

ルチル TiO_2 の U_{fb} に関する最近の報告では、(110)面と(100)面について、pH 1.1 でそれぞれ、 $U_{\text{fb}}+k_{\text{B}}T/e$ は -0.31 と -0.30 V (vs. Ag/AgCl) で、 $N_0=8.2\times 10^{18}$ cm^{-3} である⁽²¹⁾。これは、Ag/AgCl が 0.199 V (vs. NHE) なので、 $U_{\text{fb}} = -0.07$ V (vs. NHE) となる。これらのデータと(15)式から、 $\Delta = 0.029$ V となり、ルチル結晶の伝導帯下端は $E_{\text{C}} = -0.10$ V (vs. RHE) となる。

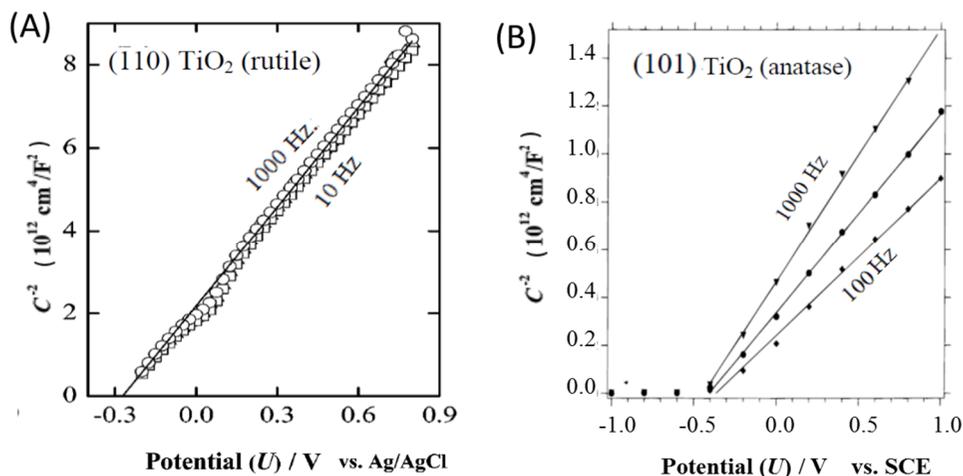


図 16 (A) ルチル(110)面。(Tsuji, *J. Phys. Chem. C*, 2014)⁽²¹⁾と (B) アナターゼ(101)面 (Kavan, *J. Am. Chem. Soc.* 1996)⁽²⁰⁾のモット・ショットキープロット

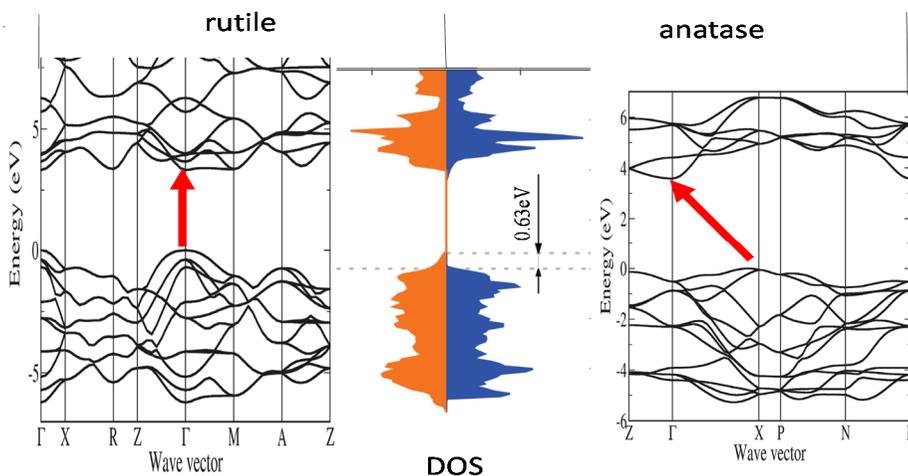


図 17 ルチルとアナターゼ TiO_2 の密度汎関数法で計算されたエネルギーバンド (Deák, *J. Phys. Chem. C* 2011)⁽²²⁾と状態密度 (DOS)(Pfeifer, *J. Phys. Chem. Lett.* 2013)⁽²³⁾

このように、図 16 のモット・ショットキープロットから分かるように、明らかに、アナターゼの U_{fb} の方が上方に位置する。しかし、前述したように伝導帯下端のエネルギー準位 E_c についても、 E_c が E_{fb} とほぼ等しいとみなして、アナターゼの E_c が上に位置するとしている。また、活性の高い混合結晶系 P25 酸化チタンでのアナターゼからルチルへの電子移動など、アナターゼの E_c が上に位置するという実験結果もいくつか報告されている⁽⁷⁾。

しかし、図 17 に示す理論計算の最新結果^(22,23)、および X 線光電子分光⁽²³⁾の実験結果から、アナターゼの伝導帯下端はルチルの伝導帯下端の下方に位置すると報告されている⁽²⁴⁾。さらに最近、ケルビンプローブ顕微鏡による 2 つの結晶の結合箇所のポテンシャルの直接観測から、アナターゼの E_c がルチルより下にあると示されている⁽²⁵⁾。

池田ら⁽²⁶⁾は、アナターゼとルチルの微粒子に蓄積される電子の量の電位依存性をメチルビオロゲン (MV^{2+}) への電子移動で生じる $MV^{+\cdot}$ の量から見積もっている。前述したように、 TiO_2 の伝導帯下端の電位 E_c は pH が高くなると上方 (負方向) へシフトするが、 MV^{2+} の還元反応には OH^- や H^+ が関与しないので、pH による変化は無く、 $E^0 = -0.45$ V (図 5 参照) である。そのため、懸濁液の pH 変化から、光触媒表面での電子移動の電位依存性を調べることができる。その結果を図 18 に示す。彼らは、文献⁽²⁰⁾にしたがって CB の位置をシフトさせ、電子が捕捉された欠陥準位の分布を表しているとしているが、元のデータで考えるのがよいと思われる。

pH 変化に伴う電位変化は還元反応の電位なので、還元の新配置エネルギー λ_R を考慮して、図

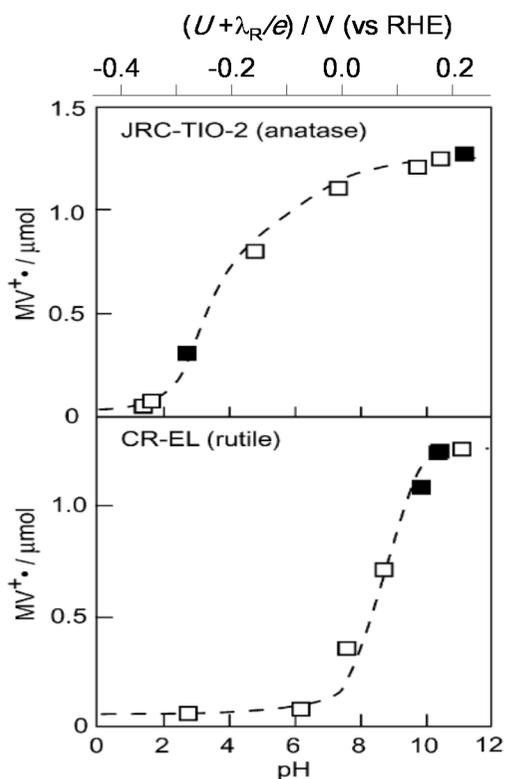


図 18 pH 11(□)および pH 2(■)で照射した 2 種類の TiO_2 粉末に蓄積された電子による $MV^{+\cdot}$ の生成量の pH 依存性 (Ikeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003)⁽²⁶⁾。上のスケールは MV^{2+} の酸化還元電位を pH 0 に合わせた電位

18 の上部に示すように、電位スケール $U+\lambda_R/e$ を記入する事が出来る。低い pH では E_C が低くなるので、いずれの結晶系でも、 MV^{2+} への電子移動は生じない。ルチルでは pH 9 近傍で約半分の電子が蓄積されているので、ここでの電位 U が $E_C-k_B T/e$ に対応する。この値は、先に図 16A から見積もった E_C の値を用いると $U = -0.10 - 0.026 \approx -0.13$ V (vs. RHE)である。図 18 を見ると、pH 9 では、 $U+\lambda_R/e$ は $+0.08$ V ($=-0.45+0.0591 \times 9$) に相当する。これに、 $U = -0.13$ V を代入すると、 $\lambda_R = 0.21$ eV となり、妥当な再配置エネルギーの値が得られる。

一方、図 18 で重要なのは、アナターゼ粒子に蓄積された電子の電位である。アナターゼの電子が半分充たされる電位は、ルチルのそれより約 0.2 V 上位にあるが、これは、 U_{fb} の報告値と一致する。さらに、特徴的なのは、高い pH まで MV^{+} 濃度の増加が続いており、蓄積電子の分布がルチルの E_C より低いエネルギーまで広がっている。池田らの論文では、この広がり、アナターゼにある欠陥サイトが E_C の下のエネルギー準位に広がって分布しているからだとしている⁽²⁶⁾。

山方らは最近、数種類のルチルとアナターゼの酸化チタン微粒子について、伝導帯電子の寿命を赤外過渡吸収で測定し、池田らの報告と矛盾する結果を報告している。それによると、アナターゼの伝導帯電子の寿命が長いことが確認され、そのことから、アナターゼでは欠陥サイトは E_C の下 0.1 eV 以内にあり、室温の熱エネルギーで伝導帯に戻ることができると示唆している⁽²⁷⁾。しかし、私見では、この実験結果は、伝導帯下端電位 E_C が酸素の還元電位より低いので、酸素への電子移動が非常に遅くなるため、伝導帯電子の寿命が長いことを示しているのだと思われる。実際、酸素の還元体、 $\cdot O_2^-$ の生成速度はルチルの方が速いことを筆者らは見出している⁽²⁸⁾。

金ナノ粒子 (AuNP) を担持した酸化チタンでは、可視光照射による金のプラズモン励起で酸化チタンの伝導帯に電子移動が生じることが知られている⁽²⁹⁾。図 19A に $\cdot O_2^-$ の生成速度の酸化チタン粒径依存性を示す。粒径が大きいほうが伝導帯電子の寿命が長いことが既に報告されているが、図では、アナターゼの方が $\cdot O_2^-$ の生成速度が速いことを示している。ここに見られる、無担持酸化チタンの紫外光励起と異なる傾向は、AuNP から TiO_2 の伝導帯への電子移動が律速で、図 19B に示すように、アナターゼの伝導帯下端がルチルのそれより低いことを示している。

このように、最近では、 E_C については、アナターゼの方が下方に位置すると認められつつある。それでは、アナターゼの E_C が低いとすると、 U_{fb} はアナターゼの方が高いとされた実験結果⁽²⁰⁾をどのように理解すればよいのであ

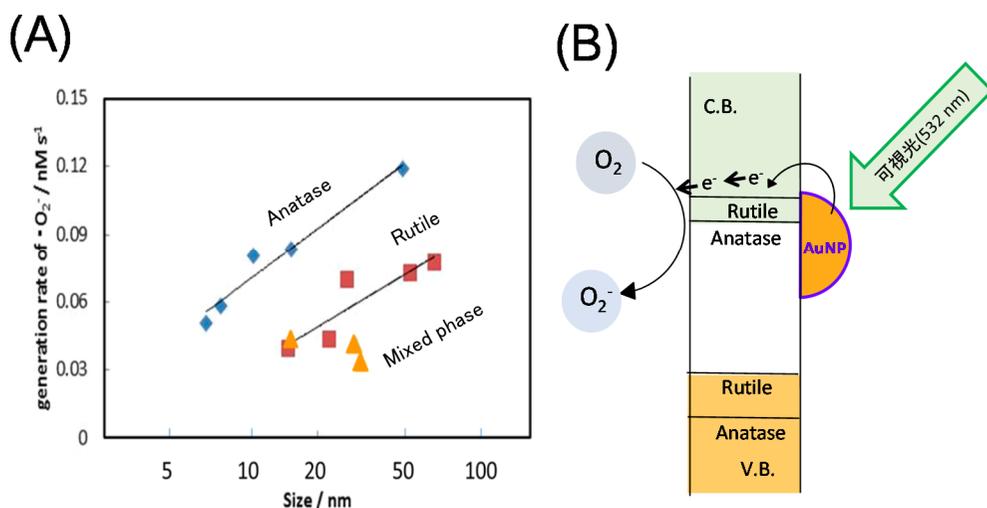


図 19 金ナノ粒子 (AuNP) のプラズモン励起による酸化チタン表面での酸素還元速度の結晶粒子径依存性(Saito, *J. Phys. Chem. C*, 2014)⁽²⁹⁾ (A) とその生成機構(B)

ろうか？ この解釈の一つとして、筆者らはアナターゼでは間接遷移のバンドギャップ $E_g = 3.0$ eV 近傍の伝導帯の状態分布が非常に小さいので測定では無視され、モット・ショットキー解析や光電流の立ち上がりの観測では、アナターゼの直接バンドギャップ 3.8 eV に対応する伝導帯の下端を測定しているのではないかという解釈 (図 20) を提唱した⁽⁷⁾。すなわち、アナターゼで知られていた U_{fb} は、 $E_g = 3.8$ eV で直接遷移する伝導帯下端に対応するのではないかと考えた。しかし、これに関しては、他の専門家による確認はまだ得られていない。

文献 (24) の著者の 1 人である Buckeridge の私信では、 U_{fb} と E_C の差、すなわち (15) 式の Δ が 2 つの結晶系で異なるので、たとえアナターゼの U_{fb} が上であっても、 E_C はルチルの方が上に来るのだとしている。確かに、アナターゼの CB 下部の DOS が小さいと、(15) 式で N_C が小さくなり、 Δ が小さく、すなわち、 E_C は U_{fb} に近くなる。そして、もしルチルの Δ が大きければ、エネルギー準位 E_C の逆転があるかもしれない。しかし先に見たように、ルチルで U_{fb} が測定された時の Δ は 0.029 eV で、それほど大きくはない。

半導体電極のフラットバンド電位について解説⁽¹⁵⁾ を書いている中戸は、私信で、次のような考えを示唆している。DOS が極端に小さくなるからといって、 U_{fb} がバンド内に入ることはあり得ないので、 U_{fb} はたとえ DOS が小さく

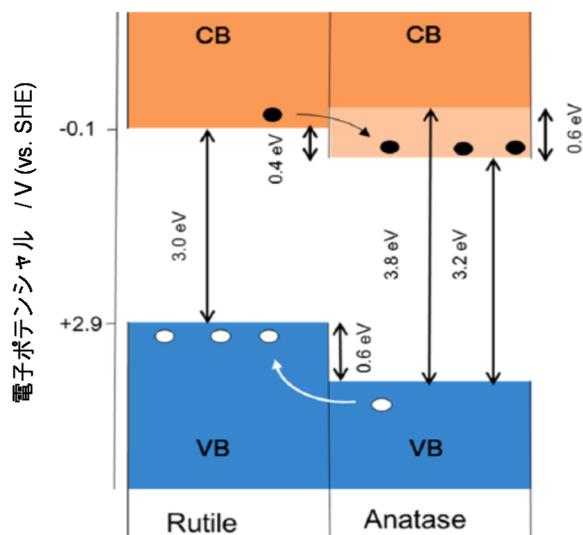


図 20 アナターゼの直接遷移準位を考慮した2つの酸化チタン結晶系のバンド準位(Nosaka, *J. Phys. Chem. Lett.* 2016)⁽⁷⁾

でも吸収の立ち上がりのある $E_g=3.2$ eV の E_C の下に来ると考えないといけない。また、図 12 に示すように、 U_{fb} の位置は電極表面のイオンの吸着で大きく変化するので、測定した U_{fb} と E_C の順序が2つの結晶系で逆転すると考えればよい、とのことである。測定の際に用いる電解質イオンの吸着特性が大きく変化すると、図 12 の $\phi_{h,i}$ に差が生じるので、 U_{fb} の測定に影響が及んでいると考えることはできる。しかし、酸化チタンの2つの結晶系では、表面構造は異なっても、等電点は大きくは異ならないので、電解質の吸着電荷に大きな差があるとは考え難い。

このように、ルチルとアナターゼの U_{fb} と、種々の手法で決定される E_C との差異についての議論ははまだ決着がついていないが、アナターゼの E_C の方が高いとしているのは、数多くの理論計算の報告でも1例のみである⁽³⁰⁾。したがって、最近の理論計算でもアナターゼの E_C の方がルチルの E_C よりも下にあるという説の方が優勢と思われる。

最近、紫外光電子分光法 (UPS) により、アナターゼとルチル粒子の価電子帯のエネルギーレベルを詳細に調べた結果が報告された。それによると、アナターゼの価電子帯上端はルチルのそれよりも 0.4 eV 下方にあり、 E_g の差 (約 0.2 eV) を考えてもアナターゼの伝導帯下端がルチルのそれより下に来るとされている。⁽³¹⁾

6 半導体粒子のエネルギー構造

上に述べたのは、半導体の電極についてのエネルギー構造であったが、粒子状の半導体でも、エネルギー構造が同じと考えられるのであろうか？半導体電極の場合と同様に、半導体粒子表面のエネルギー準位は物質により決定される。表面に負電荷があると、それを打ち消す正電荷が半導体内に生じ、半導体内部のフェルミ準位 E_F が低下する。 E_F の低下に伴い、伝導帯下端の電位が表面から内部へ行くにつれて低下し、空間電荷層が発生する。

半径 a の粒子の中心から r 離れた位置での空間電荷層のポテンシャル $\phi(r)$ を計算するにはポアソン・ボルツマン方程式を解く必要がある。半導体粒子を半径 a の球で表し、平板電極のときの(7)式に対応する方程式を極座標で書くと (16)式が成り立つ。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \right) = \frac{eN_0}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (16)$$

$r = a - L_{sc}$ のときに $\frac{\partial \phi(r)}{\partial r} = 0$ という条件で、(16)式を解くと、

$$\phi(r) = \left(\frac{eN_0}{6\epsilon_0 \epsilon} \right) (a - r - L_{sc})^2 \left(1 + \frac{2(a - L_{sc})}{r} \right) \quad (17)$$

となる⁽³²⁾。

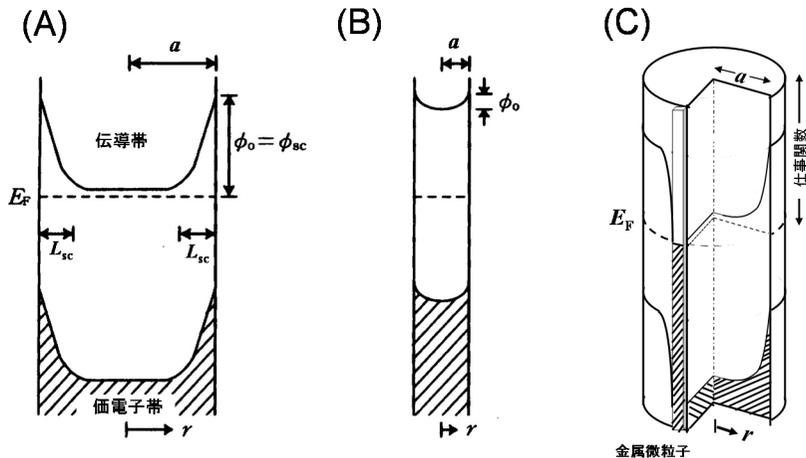


図 21 半導体粒子中のエネルギーバンドの電位を表す断面図。(A)粒径が大きい場合と(B)極端に小さい場合、(C)金属微粒子を担持した場合。

半径 a が十分大きい ($a \gg L_{sc}$) と、表面付近 $r \approx a$ では、(17)式は、 $x = a - r$ と置いて(8)式と一致する。従って、図 21A に示すように、表面近傍で2次曲線となる。一方、粒径が非常に小さい ($a < \sqrt{3}L_{sc}$) 超微粒子では、図 21B に示すように粒子内部全体が空間電荷層に入り、 $r=L_{sc}=a$ として、粒子の中心位置でのポテンシャル低下 ϕ_0 を (18)式で計算できる⁽³²⁾。

$$\phi_0 = \frac{a^2 e N_0}{6 \epsilon_0 \epsilon} \quad (18)$$

酸化チタンの半導体粒子では、粒子半径 a が 10 nm の場合には、キャリア密度 N_0 を 10^{18} cm^{-3} と仮定すると、(18)式で計算される粒子中心のポテンシャル低下 ϕ_0 は約 3 mV となる。従ってナノ粒子の場合、粒子内部に生じる電位勾配は熱エネルギー (26 mV) に比べ小さくなり無視できる。

表面に白金などの金属微粒子を担持しても、金属と半導体間にショットキー障壁が生じなければ、すなわち、オーミック接合が成り立っていると、図 21C のように、担持された金属の脇に大きなポテンシャルの勾配ができる。一方、粒子内部のバンド位置は金属の仕事関数で決まる⁽³³⁾。このため、金属の仕事関数が大きいほどポテンシャルの勾配が大きく、電荷分離に優位に働くため光触媒活性が高くなると考えられる。このことは、実験的にいくつかの例で調べられている。⁽³⁴⁾

金属を担持しない場合、空間電荷層が生じている大きな半導体粒子に光が吸収されると、図 22 に示すように、正孔は電場勾配に沿って表面に移動し、吸着分子を酸化する。一方、電子は電場勾配にしたがって中心に集まり、粒子中に蓄積されるので、フェルミ準位は上昇し、空間電荷層が減少する。一方、金属を担持すると、励起された電子は全て金属に流れるので、図

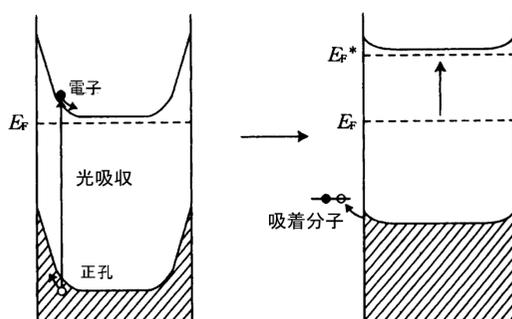


図 22 光照射された半導体粒子の電子蓄積によるフェルミ準位の上昇

21C で示される電場勾配は保たれる。

7. 電極反応と粒子状光触媒

先に光触媒の酸化還元反応を理解するために電極における反応を説明した。では、電極反応をそのまま粒子系の光触媒反応に適用できるだろうか？始めに述べたように、電極反応では電位が規定されており、溶液中の電位分布は図 23 のようになる。すなわち、溶液中に電解質が無ければ、作用電極表面の物質に電位がかからず反応しない。溶液中に高濃度の電解質が存在するので電極表面近傍に電位差が生じ、その近傍で電極反応が起こる。一方、粒子系では、当然のことながら、対極は無く、溶液に電解質も入れないが、還元サイトと酸化サイトとの隔たりが小さく、酸化と還元が必然的に同じ結晶内で生じるので、電位がかかると考えられる。実際、図 4 で示す酸化還元反応では、直接吸着した分子やイオンに対して起こると考えられる。その場合、均一溶液系のエネルギーで定義される図 5 の酸化還元電位をそのまま光触媒反応に適用すると、吸着エネルギーの誤差が生じる可能性がある。

図 18 で示されている粉末系の電荷移動の実験では、再配置エネルギー λ_R は 0.21 eV と算出された。この場合、伝導帯に蓄積した安定な電子で MV^{2+} を還元するので、外部ヘルムホルツ面で溶媒和したイオンが還元されていると考えられる。しかし、通常の光触媒反応では、捕捉電子や捕捉正孔の寿命はそれほど長くないので、実際には、光触媒表面に化学吸着するか直接物理吸

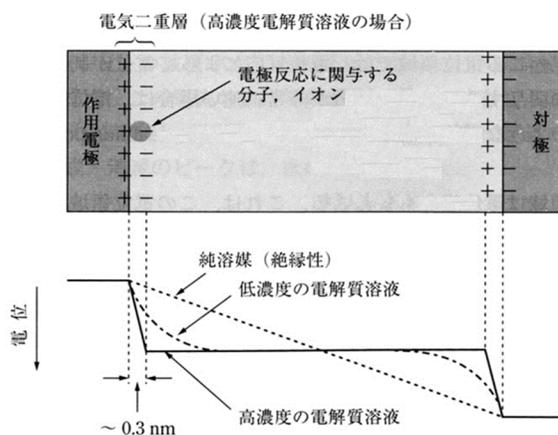


図 23 イオンによる電気 2 重層における電荷分布と電位分布に対する電解質濃度の影響 (概念図) (中戸「電気化学」2016、東京化学同人)⁽⁹⁾

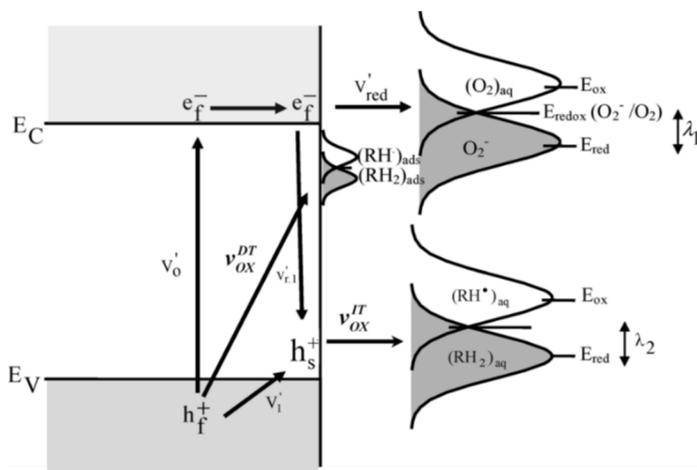


図 24 D-I (Direct-Indirect) モデルによる初期界面反応を表す TiO₂ のエネルギー準位図 (Montoya, *J. Phys. Chem. C*, 2014) ⁽³⁶⁾

着した状態で酸化還元反応が生じる。そのように考察すると、溶媒の再配置にとともなうエネルギー変化 λ は 0.2 eV よりかなり小さくなるはずである。

しかし、半導体-電解質界面での電子移動に関する光電極反応の Gerischer モデル(図 10)を、再配置エネルギーを $\lambda = 0.6$ eV とし、そのまま粒子径の酸化還元反応に適用した報告もある。Montoya ら^(35,36)は図 24 に示すような光触媒の反応モデル(D-I 機構)を提唱している。それは、(i) 伝導帯の電子が速度 V_{red}' で溶存酸素を還元する。(ii)物理吸着した有機物 RH_2 が断熱的な IT(Indirect Transfer)機構で表面捕捉正孔により速度 $V_{ox IT}$ で酸化される。(iii)化学吸着した RH_2 が価電子帯 (VB) の自由正孔により非断熱的な DT(Direct Transfer)機構で速度 $V_{ox DT}$ で酸化される、というモデルである。彼らは、光触媒反応で励起強度や反応物濃度を変化させ、実験で得られた有機物の分解速度を比較し、吸着有機物への直接正孔遷移 DT による酸化の速度と、表面捕捉正孔を経る間接正孔遷移 IT による酸化の速度を解析している。その結果、水溶液中の蟻酸は DT 機構で、アセトニトリル中のベンゼンは IT 機構で、そして、水溶液中のフェノールは DT と IT の両方の機構で分解するとしている⁽³⁶⁾。さらに、捕捉正孔の位置は価電子帯の上 0.2 V と予測している。これは、筆者らの提唱した反応モデル^(1,37)とは異なる。実際には吸着した分子やイオンには溶媒和の効果が多く、そこへの電子移動では再配置エネルギーはゼロに近いのではないかとと思われる。また、実験的に証明されている OH ラジ

カル経路の酸化^(38,39)も皆無ではないと考えている⁽³⁷⁾。

上述のように、電極反応では平衡反応を基本としているのに対し、光触媒反応では電子・正孔対の寿命内で生じる非可逆反応を扱っている。したがって、電極の動力学的解析法をそのまま粒子系光触媒に適用するには慎重を要する。

引用文献

- (1) “*Introduction to Photocatalysis: From Basic Science to Applications*”, Y. Nosaka and A. Nosaka, Royal Society of Chemistry, 272pp (2016).
- (2) 野坂芳雄、野坂篤子：光触媒基礎講座(IV) 光電気化学と光触媒, 「会報光触媒」**2017**, 54, 28–57.
- (3) G. D. Panagiotou, T. Petsi, K. Bourikas, C. S. Garoufalidis, A. Tsevis, N. Spanos, C. Kordulis and A. Lycourghiotis, Mapping the surface (hydr)oxo-groups of titanium oxide and its interface with an aqueous solution: The state of the art and a new approach. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, 142, 20–42.
- (4) 「電気化学の基礎」、喜多英明、魚崎浩平、技報堂 (1990) .
- (5) “*Standard Potentials in Aqueous Solution*”, Ed. A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, Marcel Dekker, New York, **1985**.
- (6) P. Wordman, Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1989**, 18, 1637–1755.
- (7) Y. Nosaka and A. Y. Nosaka, Reconsideration of intrinsic band alignments within anatase and rutile TiO₂. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 431–434.
- (8) J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandelov and U. Stimming, Trends in the exchange current for hydrogen evolution. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, J23–J26.
- (9) 「電気化学—光エネルギー変換の基礎—」中戸義禮、東京化学同人 (2016) .
- (10) W. H. Brattain and C. G. B. Garrett, Experiments on the interface between germanium and an electrolyte. *Bell System Tech. J.* **1955**, 34, 129–177.
- (11) H. Gerischer, Electrochemical behavior of semiconductors under illumination. *J. Electrochem. Soc.* **1966**, 113, 1174–1182.
- (12) 藤嶋昭、本多健一、菊池真一, TiO₂ 半導体電極における光増感電解酸化、*工業化学雑誌* **1969**, 72, 108–113.
- (13) H. Gerischer, Charge transfer processes at semiconductor–electrolyte interfaces in connection with problems of catalysis. *Surf. Sci.* **1969**, 18, 97–122.
- (14) Y. Nakabayashi and Y. Nosaka, The pH dependence of OH radical formation in photoelectrochemical water oxidation with rutile TiO₂ single crystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 30570–30576.
- (15) 中戸義禮、半導体電極のフラットバンド電位、*Electrochemistry* **2014**, 82, 507–

513.

- (16) “*Semiconductor Electrochemistry*”, R. Memming, 2nd Ed, Wiley-VCH (2015).
- (17) N. Kopidakis, E. A. Schiff, N.-G. Park, J. van de Lagemaat and A. J. Frank, Ambipolar diffusion of photocarriers in electrolyte-filled, nanoporous TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3930–3936.
- (18) H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinbs, P. E. Schmid and F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 2042–2047.
- (19) Y. Nakato, A. Tsumura and H. Tsubomura, Photoanodic dissolution reaction of an n-type gallium phosphide electrode and its effect on energies of the electronic bands at the surface. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 1502–1506.
- (20) L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz and H. J. Scheel, Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6716–6723.
- (21) E. Tsuji, K. Fukui and A. Imanishi, Influence of surface roughening of rutile single-crystalline TiO₂ on photocatalytic activity for oxygen photoevolution from water in acidic and alkaline solutions. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5406–5413.
- (22) P. Deák, B. Aradi and T. Frauenheim, Band lineup and charge carrier separation in mixed rutile-anatase systems. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3443–3446.
- (23) V. Pfeifer, P. Erhart, S. Li, K. Rachut, J. Morasch, J. Brotz, P. Reckers, T. Mayer, S. Ruhle, A. Zaban, I. M. Sero, J. Bisquert, W. Jaegermann and A. Klein, Energy band alignment between anatase and rutile TiO₂. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 4182–4187.
- (24) D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh and A. A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature. Mater.* **2013**, *12*, 798–801.
- (25) Y. Gao, J. Zhu, H. An, P Yan, B. Huang, R. Chen, F. Fan and C. Li, Directly probing charge separation at interface of TiO₂ phase junction. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1419–1423.
- (26) S. Ikeda, N. Sugiyama, S. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, H. Noguchi, K. Uosaki, T. Torimoto and B. Ohtani, Quantitative analysis of defective sites in titanium(IV) oxide photocatalyst powders. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 778–783.
- (27) A. Yamakata, J. J. M. Vequizo and H. Matsunaga, Distinctive behavior of photogenerated electrons and holes in anatase and rutile TiO₂ powders. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 24538–24545.
- (28) Y. Kakuma, A. Y. Nosaka and Y. Nosaka, Difference of TiO₂ photocatalytic mechanism between rutile and anatase studied by the detection of active oxygen and the surface species in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18691–18698.
- (29) H. Saito and Y. Nosaka, Mechanism of singlet oxygen generation in visible-light-induced photocatalysis of gold-nanoparticle-deposited titanium dioxide. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15656–15663.

- (30) Y.-Y. Zhang, L. Lang, H.-J. Gu, S. Chen, Z.-P. Liu, H. Xiang and X.-G. Gong, Origin of the type-II band offset between rutile and anatase titanium dioxide: Classical and quantum-mechanical interactions between O ions. *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 155308.
- (31) C. Maheu, L. Cardenas, E. Puzenat, P. Afanasiev and C. Geantet, UPS and UV spectroscopies combined to position energy levels of TiO₂ anatase and rutile nanopowders. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 25629–25637.
- (32) W. J. Albery and P. N. Bartlett, The transport and kinetics of photogenerated carriers in colloidal semiconductor electrode particles. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 315–325.
- (33) Y. Nosaka, Y. Ishizuka and H. Miyama. Separation mechanism of photoinduced electron-hole pair in metal-loaded semiconductor powders. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1199–1204.
- (34) Y. Nosaka, K. Norimatsu and H. Miyama, The function of metals in metal-compounded semiconductor photocatalyst. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *106*, 128–131.
- (35) J. F. Montoya, J. A. Velásquez and P. Salvador, The direct–indirect kinetic model in photocatalysis: A reanalysis of phenol and formic acid degradation rate dependence on photon flow and concentration in TiO₂ aqueous dispersions. *Appl. Catal. B* **2009**, *88*, 50–58.
- (36) J. F. Montoya, M. F. Atitar, D. W. Bahnemann, J. Peral and P. Salvador, Comprehensive kinetic and mechanistic analysis of TiO₂ photocatalytic reactions according to the direct–indirect model: (II) Experimental validation. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 14276–14290.
- (37) Y. Nosaka and A. Y. Nosaka, Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11302–11336.
- (38) W. Kim, T. Tachikawa, G. Moon, T. Majima and W. Choi, Molecular-level understanding of the photocatalytic activity difference between anatase and rutile nanoparticles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 14036–14041.
- (39) J. Zhang and Y. Nosaka, Photocatalytic oxidation mechanism of methanol and the other reactants in irradiated TiO₂ aqueous suspension investigated by OH radical detection. *Appl. Catal. B* **2014**, *166–167*, 32–36.

第5章 光触媒の速度論と反応機構

1 はじめに

光触媒の反応速度は何で決まるか、光強度を上げると反応速度はどうか、また反応物の濃度や光触媒の量との関係など実際に光触媒反応を生じさせる場合にその原理、すなわち、速度論と反応機構が分かっていると役立つ。筆者が初期に著した教科書「入門光触媒」⁽¹⁾では、この項目は若干触れたのみだったが、その後、実力養成化学スクール「光触媒」⁽²⁾の一章で多少詳しく速度論と反応機構について述べた。その後、関連の研究も進んだため、最近上梓した英文の本⁽³⁾では、第6章に“Kinetics and Mechanism in Photocatalysis”としてまとめた。その記述を基に、光触媒基礎講座の連載第5回⁽⁴⁾を執筆したが、若干明瞭さに欠ける事に気付いた。すなわち、反応速度の反応基質濃度依存性については、多くは実験結果を吸着平衡を仮定して解析しているが、反応速度の光強度依存性を表す式と基質濃度依存性を同時に表現するのは、最近の文献においても諸説あり明確ではなかった。そこで、かなり以前に著者が提唱した半導体超微粒子の光励起反応の計算モデル（第3.4節）を用い、シミュレーション計算を行い、新しい考え方を提唱した。本章では、その最近の研究結果を新たに小節3.6.4として加筆した。

2 光触媒反応の時間スケール

光触媒反応の様々な過程が生じる速さ（時間スケール）を、図1にまとめた⁽³⁾。同様の時間スケールが Bahnemann らによって報告されている⁽⁵⁾。また、ナノチューブに関しては図2のような反応時間が報告されている⁽⁶⁾。

正孔と電子は、光吸収に伴って同時に発生するので、光の振動周期すなわち約1 fs ($\approx 10^{-15}$ 秒)で生じる。それらが TiO₂ 粒子表面で捕捉される速度は、過渡吸収スペクトルの測定で知られており、正孔の捕捉は電子の捕捉より速い。前章（第4章第5節）で述べたように、酸化チタンの2種類の結晶系（アナターゼとルチル）では捕捉のエネルギー準位や寿命に差異がある。

電子と正孔との再結合反応速度は触媒の特性により著しく変わるが、再結合過程は20 ns 以内に起こるとされている⁽⁵⁾。大気中では O₂ は伝導帯電子、ある

いは浅くトラップされた電子で還元され、その反応速度は比較的遅く $10 \mu\text{s}$ 程度である⁽⁷⁾。一方、酸化で生じたラジカルは μs から ms の時間スケールで酸素と反応する。詳細については、光触媒過程の反応モデルを解説している総説⁽⁵⁾を参照されたい。

3 基本的な速度論解析

3.1 光触媒過程のモデル

実際の光触媒は多種多様の反応を含んでいるが、ここでは、その反応効率や光強度の影響を調べるため簡略化した反応モデルで解析を試みる。このモデルでは、光触媒反応を、次の4種類の反応過程、すなわち、光励起過程(1)、還元過程(2)、酸化過程(3)、そして、再結合過程(4)に分類する。

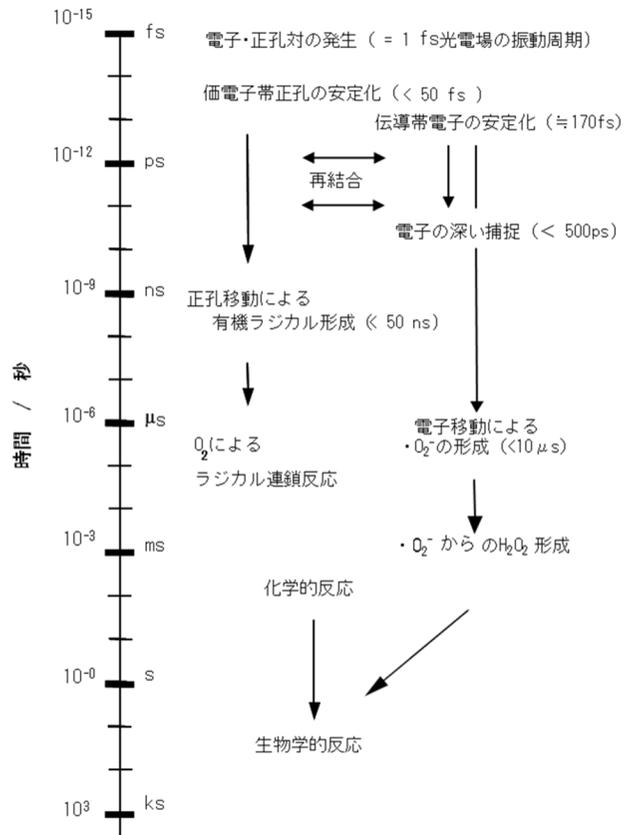


図1 酸化チタン光触媒反応の時間スケール。

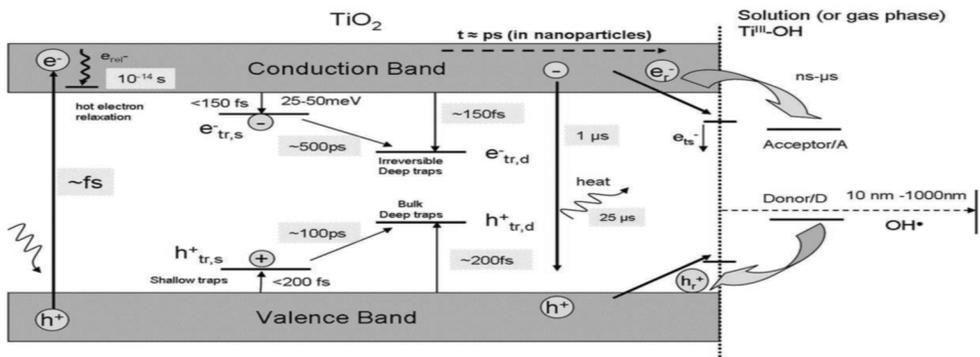
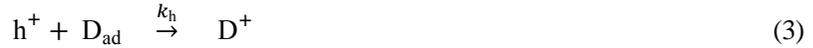
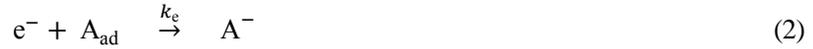


図2 酸化チタン光触媒に於ける半導体内での電子と正孔の生成と反応。Small (Wiley, 2012)⁽⁷⁾より転載。



ここで、 e^- と h^+ は電子と正孔を表す。図3に示すように、還元および酸化される分子AとDは、それぞれの吸着状態 A_{ad} および D_{ad} で還元と酸化を受ける。

(1)式の電子・正孔対の生成速度 g は、次節で述べるが、半導体による光の吸収頻度(励起速度)に相当する。(2)式の還元過程は、伝導帯電子(e^-_{CB})が吸着分子を直接還元する②の過程だけでなく、光触媒表面に捕捉安定化された捕捉電子(e^-_{tr})が、拡散してきた分子を還元する過程(③+④)も含む。(3)式の酸化過程にも同様に、はじめから吸着している分子の価電子帯正孔(h^+_{VB})による直接酸化⑤と捕捉正孔(h^+_{tr})による酸化過程(⑥+⑦)が含まれる。(4)式の再結合過程には負電荷の e^-_{CB} あるいは e^-_{tr} と正電荷の h^+_{VB} あるいは h^+_{tr} との間での再結合(⑧~⑪)の他、表面で還元された A^-_{ad} が酸化され元に戻る反応⑫、また、酸化された D^+_{ad} が還元され元に戻る反応⑬も含まれる。いずれの再結合においても、フォノンエネルギーに変換される熱的緩和と、光子のエネルギーに変換される発光過程のいずれかが考えられるが、ほとんどは熱的緩和で、発光過程は生じるとしても極微小な割合である。

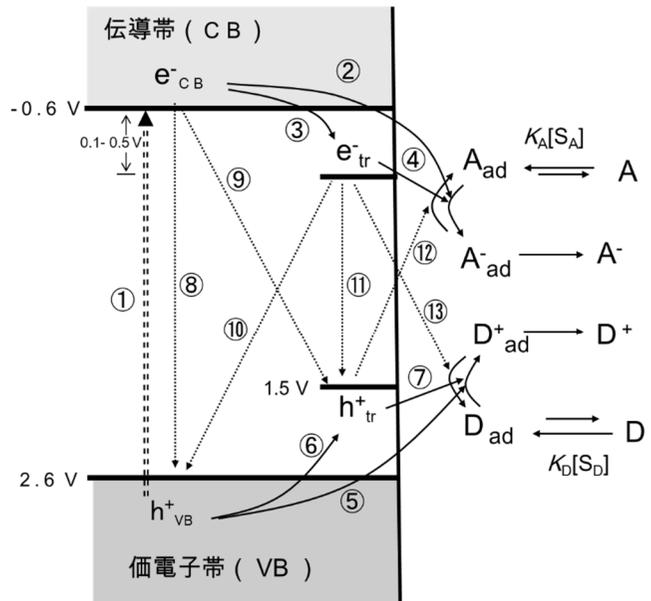


図3 酸化チタン光触媒反応による分子Aの還元反応と分子Dの酸化反応における可能な反応経路。吸着については3.6.1節参照。

(1)~(4)式で、電子と正孔について反応速度式を立てると、

$$\frac{d[e^-]}{dt} = g - k_e [e^-][A_{ad}] - k_r [e^-][h^+] \quad (5)$$

$$\frac{d[h^+]}{dt} = g - k_h [h^+][D_{ad}] - k_r [e^-][h^+] \quad (6)$$

となり、分子 A と D が還元、酸化される速度式は、それぞれ(7)式と(8)式のようになる。

$$\frac{d[A^-]}{dt} = k_e [e^-][A_{ad}] \quad (7)$$

$$\frac{d[D^+]}{dt} = k_h [h^+][D_{ad}] \quad (8)$$

かくして、光触媒で生じた還元体 A⁻ や酸化体 D⁺ の反応は順次進行する。しかし、通常の照射光の密度は低いので、e⁻ と h⁺ から生じる還元体ラジカル A⁻ や酸化体ラジカル D⁺ の濃度も低い。これに比べ、それらラジカルと反応する物質の濃度は高い。また、ラジカルの反応性も高いので、ラジカル生成後の化合物生成反応が律速になることは殆ど無いと考えられる。

3.2 光励起速度と吸光度

上記の議論で、励起速度 g を吸光度 α と光強度 I を用いて単純に $g = \alpha I$ と表したが、第2章第4節(光の吸収)で説明したように、光強度 I は光が進むにつれて減少するので、光路長が d の場合の平均励起速度は、 $g = I_0 (1 - e^{-\alpha d}) / d$ となる。このとき、 I_0 は入射直後の光強度（表面反射が無ければ照射光強度）である。しかし、現実の光触媒反応の実験では、系は均一溶液ではなく、粉末懸濁系あるいは光触媒を基材へコーティングした粒子や多結晶薄膜なので、光の散乱のため光吸収の絶対量の見積もりは難しい。従って、励起速度 g の正確な計算は容易ではない。第2章第9節で示したように、散乱性の試料では、積分球の前部あるいは後部に試料を設置し、分光光度計で散乱透過率 T と散乱反射率 R をそれぞれ測定し、その残りが試料による吸光率 A になる。従って、懸濁系での $g = \alpha I$ の計算で、 α は材料の特性としての吸光係数ではなく、実測の吸光率 A ($=1-T-R$) を用いる方が現実的である。また、吸光率 A と励起光強度 I_0 は共に波長依存性があるので (9)式のように各波長で計算した値を積算する必要がある。

$$g = \int A(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda \quad (9)$$

クベルカ・ムンク関数（第2章の(44)式)を用いれば反射率 R と散乱係数 s から材料の吸光係数 α を計算できる。懸濁系で光の吸収量を計算する場合にもクベルカ・ムンク関数を吸光係数 α の代わりに用いるべきだという報告⁽⁸⁾ がある。しかし、光触媒材料で直接測定できる吸光率 A を光吸収量の計算に用いる方がより現実的である。

懸濁系では、光触媒粒子濃度が低い場合、反応速度はほぼ濃度に比例して増加し、あるところで一定値になる。しかし、濃度が高すぎると散乱が強くなるため反応速度はかえって低下すると考えられる。Kisch ら⁽⁸⁾ は比表面積 20-200 m²/g の酸化チタン粉末では濃度は 0.5-3 g/L が最適であると報

じているが、筆者らの $\bullet\text{O}_2^-$ 発生の測定では、図4に示すように、濃度は 4-10 g/L (= 15-35 mg / 3.5 mL) が最適であった⁽¹⁰⁾。これは、励起波長の中心が 387 nm であり、アナターゼのその波長での吸光率が小さいので、より高濃度の酸化チタン粉末を必要とすることを示している。このように、(9)式が励起速度を表すので、吸光率が特に小さい可視光領域での光触媒の活性測定には照射光の波長と吸光スペクトルとの重なりに注意が必要である。

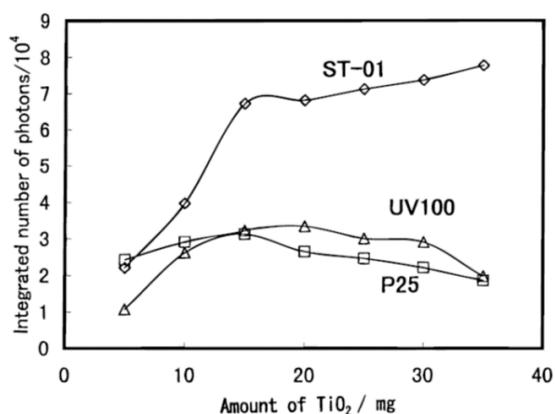


図4 化学発光量で示した O_2^- 発生速度の TiO_2 懸濁量依存性。セル容積 3.5 mL、照射波長 387 nm、照射時間 60s。J. Phys. Chem. B (1999, ©Am.Chem.Soc.)⁽⁹⁾ より転載。

g の見積もりは精確には(9)式を用いるべきであるが、反応解析を説明する本稿では、簡単のため、前述の吸光係数 α と照射光強度 I を用いた $g = \alpha I$ の関係を使う。

3.3 量子収率

量子収率とは、単位時間あたりに吸収した光子数に対する生成物数の比である。すなわち、酸化反応の量子収率 ϕ について考えると、正孔の生成速度と酸化物 D^+ の生成速度の比であるから、

$$\phi = \frac{d[\text{D}^+]}{g} \quad (10)$$

となる。従って (8)式と $g = \alpha I$ から、 ϕ は(11)式のように表わされる。

$$\phi = \frac{k_h [h^+] [D_{ad}]}{\alpha I} \quad (11)$$

ここで、 e^- と h^+ の定常濃度は微少なので、 $[e^-]$ と $[h^+]$ に定常状態近似を用いて、(5)式と(6)式をそれぞれゼロと置けば、

$$\alpha I - k_h [h^+] [D_{ad}] - k_r [e^-] [h^+] = 0 \quad (12)$$

$$k_e [e^-] [A_{ad}] = k_h [h^+] [D_{ad}] \quad (13)$$

という関係が得られる。(11)~(13)式から、次の関係式が得られる。

$$\frac{1-\phi}{\phi^2} = \frac{k_r}{k_e k_h [A_{ad}] [D_{ad}]} \alpha I \quad (14)$$

ここで、 $\frac{1-\phi}{\phi^2} > \frac{1}{4}$ あるいは $\phi < 0.828$ の場合、近似として左辺に 1/4 を加えると、

(14)式は簡単になり、量子収率は、

$$\phi = 2 / \left(1 + \sqrt{\frac{4k_r}{k_e k_h [A_{ad}] [D_{ad}]} \alpha I} \right) \quad (15)$$

で表される。(15)式に対し、実験値をプロットしたものが報告されている⁽¹⁰⁾ ので、図5にそれを示す。図から分かるように、量子収率の光量依存性の実験値は(15)式と良く

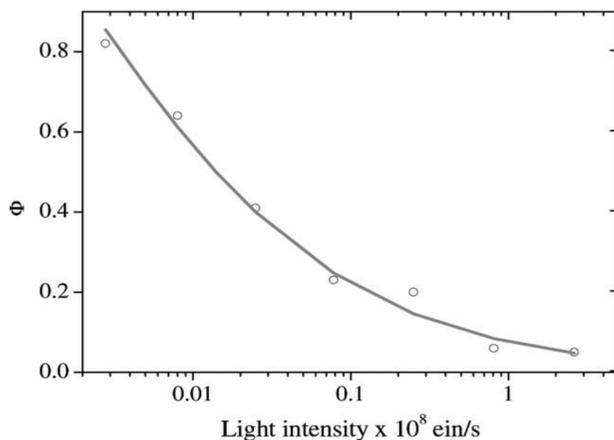


図5 pH 11 の 2M CH₃OH から酸化チタン光触媒反応で生成する HCHO 生成の量子収率の照射強度依存性。曲線は $\phi = 2/(1+(k_1 I)^{1/2})$ のプロット、 $k_1 = 2.5 \times 10^5$ s/ein。 J. Photochem. Photobiol. A (Elsevier, 2002)⁽¹⁰⁾ から転載。

一致している。(15)式は近似式としては簡単ではないが、量子収率は一般に小さいので、 $\phi \ll 1$ とすると、 $1 - \phi \approx 1$ と近似できる。そうすると、(14)式は(15)式よりは簡単な(16)式になる。

$$\phi = \sqrt{\frac{k_e k_h [A_{ad}] [D_{ad}]}{k_r \alpha I}} \quad (16)$$

そして、これから(17)式の関係が得られる。

$$\frac{1}{\phi} \propto \sqrt{I} \quad (17)$$

(17)式から、量子収率の逆数 $1/\phi$ を光強度 I の $1/2$ 乗に対してプロットすると直線になると推定される。そのような関係は、文献にも見られ、例えば、メタノールが酸化されてホルムアルデヒドになる収率の実測値が(17)式の関係を満たすことが示されている⁽¹¹⁾。

上記の議論では計算の前提として、懸濁した微粒子中の電子や正孔を均一溶液系の反応分子と同様に濃度として取扱い、定常状態近似を用いている。そのため、導かれた(14)式では、光の強度が極端に弱い場合、すなわち $I \rightarrow 0$ の極限では、常に $\phi \rightarrow 1$ となる。しかし、光触媒反応を誘起する電子と正孔の存在場所は溶液中ではなく半導体粒子内と表面に限られるので、 ϕ の計算に問題が生じるのではないかという疑問が生じる。そこで次節では、反応が個々の粒子上で生じるモデルに基づいて反応を解析し、計算式(14)を見直してみよう。

3.4 粒子サイズの量子収率への影響

反応が粒子表面でのみ生じることを反応速度解析に反映するため、新規の反応モデル(二次元梯子モデル)を構築して解析してみよう⁽¹²⁾。この反応モデルでは、体積 V の粒子中に光が吸収されると電子と正孔が生じる。生じた電子と正孔は、粒子表面でそれぞれ速度 k_e と k_h で還元と酸化反応を遂行し消滅する、また、粒子内の電子と正孔は速度 k_r/V で再結合して同時に減少する。 n 個の電子と m 個の正孔を有する粒子の割合を X_m^n と定義すると、反応による各割合の変化は図 6 A のように二次元梯子モデルで表される⁽¹²⁾。例えば、 n 個の電子と m 個の正孔を有する粒子が 1 個の光子を吸収すると状態は X_m^n から X_{m+1}^{n+1} に速度 g で遷移する。また、分子 D を酸化すると速度 mk_h で X_{m-1}^n

に遷移する。ここで、反応速度（定数）には上述の反応速度定数と同じ記号を用いている。すなわち、このモデルでは電子と正孔の濃度を考慮していないので、これらの一次速度定数 (k_e と k_h) がそれぞれ対応する速度（一秒間に何回の割合で還元や酸化が生じるか）を表している。この反応モデルに従うと、濃度変化に基づく微分方程式 (5)~(8) に代えて、状態間遷移に基づく次の微分方程式が成り立つ。

$$\frac{dX_m^n}{dt} = (n+1)k_e X_m^{n+1} + (m+1)k_h X_{m+1}^n + (n+1)(m+1)k_r X_{m+1}^{n+1} + g(t)VX_{m-1}^{n-1} - \{nk_e + mk_h + nm(k_r/V) + g(t)V\}X_m^n \quad (18)$$

(10)式に対応する酸化生成物 D^+ の量子収率は、次の積分、(19)式で計算できる。

$$\phi = \int \sum_n \sum_m mk_h X_m^n dt / \int g(t)V dt \quad (19)$$

そこで、初期条件として $t=0$ で $X_0^0=1$ （それ以外の X_m^n は全て 0）とし、積分時間範囲を $1/k_e$ および $1/k_h$ より長く取り、(18)式の数値積分を行い、 ϕ を計算すると、図 6B に示すような結果が得られる⁽¹²⁾。ここで、光励起で粒子中に生じた全電子・正孔対の密度 N_0 は $\int g(t)dt$ で表される。

図 6B で k_h/k_r に比べ V が小さい超微粒子の場合、低光量では再結合の光量依存性は無くなる。すなわち、光が非常に弱い場合 ($I \rightarrow 0$) でも ϕ は 1 には近づかないで、ある値 ϕ_0 をとる。 ϕ_0 は $k_h/(k_h+k_r/V)$ と表すことができる。事実、TiO₂表面での2-プロパノ

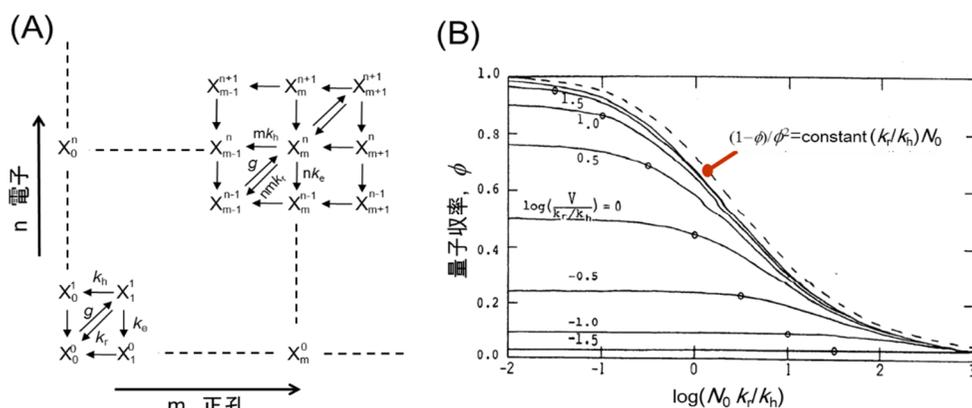


図 6 (18) 式と(19)式の二次元梯子反応モデルによる半導体粒子上の正孔移動反応速度解析。 N_0 : 粒子中の吸収光子密度、 V : 粒子体積。 J. Phys. Chem. (1990, Am.Chem.Soc.)⁽¹²⁾ を改変。

ールの吸着と酸化の研究では、極微弱光 (36 nW cm^{-2}) での量子収率を測定すると、 ϕ は0.28 という限界値になる⁽¹³⁾。この場合には、粒子体積 V が速度定数比、 k_h/k_r 、に比べ小さく、再結合速度 k_r/V が酸化速度 k_h の2.6倍 ($= (1-0.28)/0.28$) であることを示している。図6Bの破線で示すのは(14)式による均一溶液中の反応解析の計算結果だが、粒子が極端に小さくない場合の二次元梯子モデルによる結果と一致している⁽¹²⁾。このことは、懸濁液反応系にも溶液反応として酸化還元反応の解析をある条件では適用できることを示している。

一般の光触媒の実験では、量子収率ではなく反応物の生成速度(単位時間当たりの生成量)、あるいは、分解速度(単位時間当たりの減少量)を測定するケースが多いので、今後は、量子収率 ϕ ではなく、反応速度で議論を進行する。

3.5 酸化生成物の生成速度

光触媒反応の酸化反応速度 r_D は反応物の減少速度で表される。 h^+ の生成速度 $g = \alpha I$ と(10)式を用いて r_D を書き換えると(20)式になる。

$$r_D = \frac{d[D^+]}{dt} = -\frac{d[D]}{dt} = \phi \alpha I \quad (20)$$

再結合の経路(4)式が大半を占めるため、電子・正孔対の大部分は同時に消滅する。このことから、 $[e^-] = [h^+]$ の近似を仮定すると、(13)式は(21)式になる。

$$k_e[A_{ad}] = k_h[D_{ad}] \quad (21)$$

従って、(16)式と(21)式を用いれば、(20)式の反応速度 r_D は (22)式のように表せる。

$$r_D = k_h[D_{ad}] \sqrt{\frac{\alpha I}{k_r}} \quad (22)$$

すなわち、光触媒反応速度は吸着反応物の濃度 $[D_{ad}]$ と光強度 I の1/2乗に比例する。

光強度 I が弱い場合には図6Bに示すように、(20)式中の ϕ は一定 ($= \phi_0$) で光強度に依存しないので、反応速度は光強度に比例する。そのため、(22)式は (23)式で置き換えられると推測される。

$$r_D = k_h[D_{ad}] \frac{\alpha I}{k_h V + k_r} \quad (23)$$

このような速度論解析から、照射光強度が弱い時は反応速度 (r_D) は光強度 I に比例するが、光強度が強い時には $I^{1/2}$ に比例する事が示される。事実、2-プロパノールの TiO_2 による光触媒分解は、反応速度と照射光強度の両対数プロットの傾きが1から0.5に変化することが、図7のように示されている⁽¹⁴⁾。

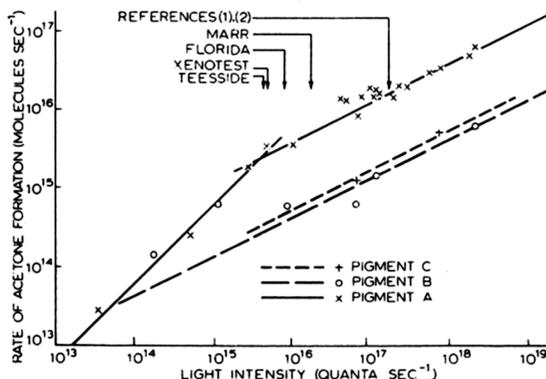


図7 3種のルチルによる2-プロパノールの酸化速度の光強度依存性。J. Oil. Col. Chem. Assoc (1979)⁽¹⁴⁾から転載。

3.6 反応物の光触媒表面吸着

3.6.1 吸着平衡の仮定(LH機構)

図3に示すように、反応基質分子は固体表面に吸着し溶液と平衡状態にあ

る、と一般には考えられている。吸着平衡を仮定すると反応物質の濃度を次のように計算できる。触媒表面に分子Dの吸着サイト S_D があり、そこに吸着している分子 D_{ad} と吸着していない分子 D との間の平衡を (24)式で表す。



ここで、 k_a と k_d はそれぞれ分子 D の吸着と脱着の速度定数であり、吸着平衡定数 K_D は(25)式で表せる。

$$K_D = \frac{k_a}{k_d} = \frac{[D_{ad}]}{[D][S_D]} \quad (25)$$

光触媒に実存する吸着サイト濃度を $[S_D]_0$ とすると、D が吸着していない空の吸着サイト濃度 $[S_D]$ は (26)式で表される。

$$[S_D] = [S_D]_0 - [D_{ad}] \quad (26)$$

この(26)式を (25)式に代入すると、(27)式が得られる。

$$[D_{ad}] = \frac{k_a[D][S_D]_0}{k_d+k_a[D]} = \frac{K_D[D][S_D]_0}{1+K_D[D]} \quad (27)$$

この関係を用いると、酸化反応速度を表す (22)式は

$$r_D = \frac{k_h K_D [D][S_D]_0}{1+K_D[D]} \sqrt{\frac{\alpha I}{k_r}} \quad (28)$$

と書き直せる。最大反応速度を r_D^{lim} とすると、酸化反応速度 r_D は

$$r_D = \frac{r_D^{\text{lim}} K_D [D]}{1+K_D[D]} \quad (29)$$

となる。ここで

$$r_D^{\text{lim}} = k_h [S_D]_0 \sqrt{\frac{\alpha I}{k_r}} \quad (30)$$

となる。この (22)式に対応する(30)式では、 ϕ として照射光強度の強い場合の(16)式を適用している。一方、照射光強度が弱い場合で、 ϕ が一定の場合の(23)式に対しては、

$$r_D^{\text{lim}} = k_h [S_D]_0 \frac{\alpha I}{k_h V + k_r} \quad (31)$$

となると考えられる。

吸着量が少ない条件 ($[D_{ad}] \ll [D]$) では、 $[D]$ を初期濃度 $[D]_0$ で近似できるので、初期反応速度の逆数 $1/r_D$ を反応物の初期濃度の逆数 $1/[D]_0$ に対してプロットすると、切片 $1/r_D^{\text{lim}}$ 、傾き $1/(r_D^{\text{lim}} K_D)$ の直線になる。このように、反応速度の反応物濃度依存性が(29)式で表される場合、その反応機構は Langmuir-Hinshelwood (LH) 機構と呼ばれる場合がある。

3. 6. 2 LH (Langmuir-Hinshelwood) 機構の検証

光触媒反応の報告では、反応の多くに LH 機構を採用している。しかし、上記のモデルは触媒の分野で本来用いられる LH 機構とは異なる事に注意しなければならない。そもそも触媒分野では、反応物 A と B が同じ吸着点 S にラングミュア吸着式に従って吸着し、吸着点での反応(反応速度定数 k_3)が律速であると考えられる。したがって、LH 機構による反応速度 r は(32)式で表される⁽¹⁵⁾。

$$r = \frac{k_3[S]^2 K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (32)$$

ここで、 K_A, K_B, p_A, p_B はそれぞれ A と B の吸着平衡定数と分圧である。この式は、反応物の一方が過剰に表面にある場合、すなわち $1 \gg K_A p_A \gg K_B p_B$ の場合、簡略でき

$$r = \frac{k_3[S]^2 K_A K_B p_A p_B}{1 + 2K_A p_A} \quad (33)$$

となる。この反応式の形は、いわゆる **Rideal 式** と呼ばれているものである。この **LH 機構** と比較される、**Eley-Rideal (ER) 機構** では、一方の反応分子が気相から飛来して化学吸着している分子との間で反応が起きるとする。

従って、本稿で議論した反応モデルでも、分子 B に相当する h^+ の生成が先で A の吸着が律速であれば、**LH 機構** ではなく **ER 機構** に相当すると云える。一方、 h^+ の濃度は極端に低いので、予め吸着している A と h^+ との表面反応が律速であれば、**LH 機構** だとして間違いない。

光触媒反応で初めて **LH 機構** を議論した論文が出たのは 1972 年⁽¹⁶⁾だ、と大谷は報告している^(17,18)。その古い論文は、光画像化の研究だが、**TiO₂** と **ZnO** の単結晶をそれぞれ異なる濃度の **AgNO₃** 溶液に浸し、紫外線照射還元による **Ag** の析出を吸光度の増加で測定し、表面吸着を議論している。連載の 1 回目で指摘したように、当時までは **TiO₂** 自体が光で変化すると理解されており、この著者も酸化反応は **TiO₂** 内部で生じるとしている。彼らは、紫外線強度と堆積 **Ag** 量と比較し、還元反応の量子収率 Φ を計算しているが、 Φ の値は光強度や酸素の影響を受けないとしている。図 8 に示すように、 Φ の逆数を Ag^+ 濃度の逆数に対しプロットし、それを **Stern-Volmer** プロットと称している。しかし、一般に蛍光消光で知られている **Stern-Volmer** プロットでは、相対蛍光強度 Φ の逆数を消光剤濃度に対しプロットするので、多少勘違いしたデータ処理をしているよ

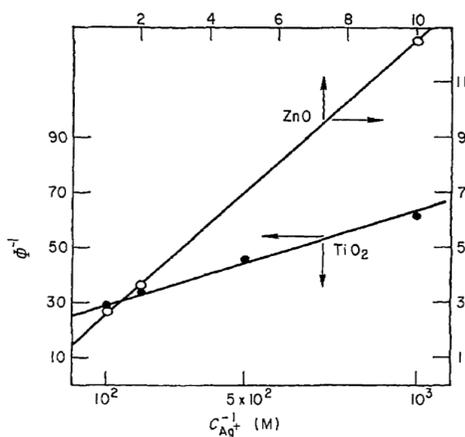


図 8 **TiO₂** と **ZnO** の単結晶表面における **Ag** 析出収量 Φ の Ag^+ 溶液濃度依存性の両逆数プロット。J. Am. Chem. Soc. (1972, © Am. Chem. Soc.)⁽¹⁶⁾

うに思える。

ともあれ、彼らが報告している議論を本稿の記号で書き変えると次のようになる。まず、 Φ は酸化反応速度を表す(29)式に対応して(34)式になる。

$$\Phi = \frac{\Phi_{\text{lim}} K_L [D]}{1 + K_L [D]} \quad (34)$$

ここで、 Φ_{lim} と K_L (論文では $1/C_L$ で表現)はそれぞれ最大収量と平衡定数で、実験値プロットの切片と傾きから得られる。光触媒反応は表面で生じるので、吸着した分子 D_{ad} のみが反応速度定数 k_h で固体表面で反応する。この反応以外での h^+ の消失(おそらく再結合速度定数 k_r に対応する)を考慮すると、収量 Φ は(35)式になる。

$$\Phi = \frac{\varphi k_h [D_{\text{ad}}]}{k_r + k_h [D_{\text{ad}}]} \quad (35)$$

ここで、 φ は表面活性種の利用率である。 $[D_{\text{ad}}] \propto [D]$ と $\varphi = \Phi_{\text{lim}} < 1$ を仮定すると(35)式は(34)式と同形になり、実験結果を説明できる。さらに、彼らは $\varphi < 1$ は表面電荷移動反応に障壁があることを示しているとしている。

(34)式を一般化するために、ラングミュア吸着を表す(27)式を(35)式に代入して、(34)式と比較すると実験で得られる Φ_{lim} と K_L は次式で表せる。

$$\Phi_{\text{lim}} = \frac{k_h [S_D]_0}{k_r + k_h [S_D]_0} \varphi \quad (36)$$

$$K_L = \frac{k_r + k_h [S_D]_0}{k_r} K_D \quad (37)$$

また、(36)式と(37)式から、(38)式の関係が導出される。

$$K_D = \left(1 - \frac{\Phi_{\text{lim}}}{\varphi}\right) K_L \quad (38)$$

彼らは TiO_2 と ZnO の実験結果を比較して、 φ を同じ値とすると、 Ag^+ の ZnO への結合定数 K_D は TiO_2 への結合定数に比べ極端に小さいと報告している⁽¹⁶⁾。しかし、異なる物質の φ が同じとする仮定には若干問題がある。そのうえ、 $\varphi = \Phi_{\text{lim}}$ という上記の仮定では $K_D=0$ となってしまうので、彼らの報告している解析法を納得するのは難しい。

光触媒の総説として頻繁に引用されている Hoffmann らの 1995 年の文献⁽¹⁹⁾では、LH 反応機構の例として ZnO 微結晶による O₂ の H₂O₂ への光触媒還元を取扱っている。彼らは O₂ のはじめの還元でできる吸着・O₂⁻ の発生速度を解析している。本稿で用いた用語の定義によると、図 3 の③、④、⑧の反応経路にそれぞれ対応する(39)~(41)式を仮定し、これらの反応を定常状態近似で解析している。



最終的な速度式は、照射光強度が強い場合は(42)式で、また、弱い場合は(43)式で表される。

$$\frac{d[A_{ad}^-]}{dt} = \frac{k_{obs} \sqrt{\alpha I K} [A_{ad}]}{1 + K [A_{ad}]} \quad (42)$$

$$\frac{d[A_{ad}^-]}{dt} = \frac{\alpha I K [A_{ad}]}{1 + K [A_{ad}]} \quad (43)$$

ここで、 $k_{obs} = k_t k_r^{1/2} [S_A]_0$ および $K = k_{et}/k_t$ である。これらの式は先に導出した(29)~(31)式に対応している。ところが、彼らは LH 機構を示す式を導出してはいるものの、これらの式に対応する実験結果を示してはいない。実験結果は H₂O₂ 生成の量子収率を酸素分圧に対しプロットしたものが吸着等温式に近いことを示している⁽²⁰⁾だけである。要するに、彼らの報告では、 $[H_2O_2] \propto [O_2]$ および $[A] \propto [A_{ad}]$ の仮定のもとで(42)式を実験値と比較しているだけなのである。

本稿の反応解析 (3.3 節と 3.5 節) では、光触媒全体の反応を取り扱っているため、酸化反応と還元反応の速度が全体として同じだとする (21)式の仮定を用いている。また、3.3 節と 3.4 節で議論した量子収率 ϕ に、反応物の吸着特性が入っていない。我々は、吸着分子への電荷移動速度は不変だが、それと競争する再結合反応速度が増加すると電荷移動の効率が相対的に低下する、とみなし、この効果を 3.4 節の粒径依存性として考慮に入れている。しかし、この解析法は、光強度依存性を議論するには有用ではあるが、反応機構や個々の反応速度を考察するには不十分かもしれない。LH 機構で

は吸着状態での反応を仮定しているので量子収率 ϕ を(35)式で表すのが一般的であり、本稿の記号で表すと(44)式になる。

$$\phi = \frac{k_h[D_{ad}]}{k_r+k_h[D_{ad}]} \quad (44)$$

(44)式を(20)式に代入すると、(43)式と類似の式になることが分かる。さらに、吸着量が溶液濃度に比例するという $[D_{ad}] \propto [D]$ を仮定して議論を展開することもできるが、その仮定では $K_D = k_h/k_r$ となり、物質移動と表面電荷移動の区別がつかなくなってしまう。

3. 6. 3 LH 機構に関する最近の議論

大谷は、天野らとの報告⁽²¹⁾の中で、暗所での吸着平衡定数が光触媒反応速度の LH プロットで得られる吸着平衡定数と同じであるはずだ、と主張している^(17, 18, 22)。それは、触媒化学の LH 機構に対応して、光触媒でも吸着状態での反応が律速であることを前提としているからだが、Ollis が指摘しているように光触媒反応ではこの前提が常時成立するとは限らない⁽²³⁾。また、光誘起超親水性を考えてみれば分かるように、一般に光触媒の表面の性質は光照射で変化し、吸着特性も変化する。そこで、Bahnmann らは最近の論文で、除草剤イマザピルの TiO_2 光触媒の初期分解速度と吸着係数を照射光強度を変えて測定し、光照射で吸着の反応速度定数(k_a)が増加するという制約下であれば LH 機構を使えるとしている⁽²⁴⁾。

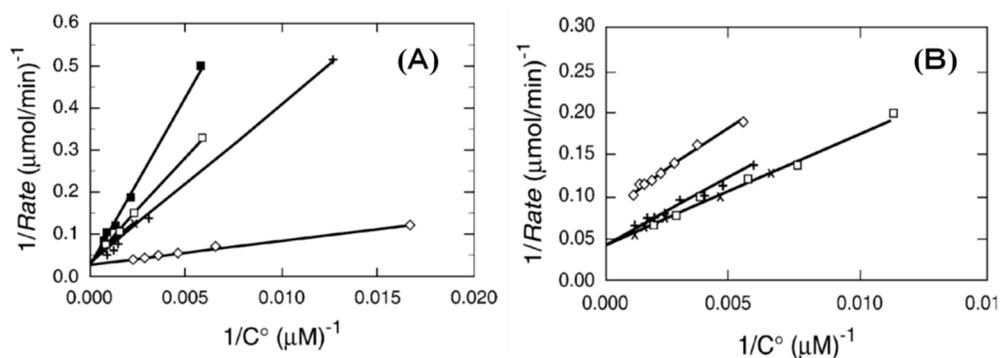


図9 水溶液中の有機物光触媒分解速度のLHプロットの例 (A) クロロホルム (□), ジクロロメタン(×), パークロロエチレン(◇), クロロ酢酸(■), ジクロロ酢酸(+). (B)トリブromoエタン (□), ジブromoエタン (+), 1,2-ジブromoエタン (◇), ジブromoメタン (+). J. Catal. (Elsevier,1990)⁽²⁵⁾より転載。

Ollis は LH 機構について考察し、図 9 に示す彼らの 1990 年の報告⁽²⁵⁾ や他の研究者の文献を引用し、次のような LH 機構の不都合な点を挙げている⁽²³⁾。多くの場合、光触媒反応速度の濃度依存性 (LH プロット) から得られる見かけの吸着平衡定数は、暗条件で得られる吸着平衡定数とは一致しない。すなわち、LH 解析を示す(29)式では r_D^{lim} のみならず K_D も光強度 I に対し依存性がある。そして、大抵の光触媒反応では、光照射や反応の進行に伴う表面の吸脱着の変化を無視できないとしている⁽²³⁾。彼らは、見かけの反応速度 k_{obs} および反応物の表面からの脱着速度 k_d (あるいは吸着平衡定数の逆数、 $1/K_D$) は共に光強度 I に比例すると結論付けている。これは、Serpone ら⁽²⁶⁾ がフェノールの酸化で実験的に示した結果と適合する。

また、アセトフェノンの酸化でも、光照射した場合のみ活性サイトが発生し、暗所の吸着平衡定数は(29)式の K_D とは無関係になり、吸着により不可逆的に反応が生じる⁽²⁷⁾。これは、著名な酵素反応の Michaelis-Menten 機構と類似している⁽²³⁾。一方、メチルビオロゲンの酸化反応では解離定数 ($1/K_D$) が $I^{1/2}$ と一次の関係にあることが示されている⁽²⁹⁾。さらに、水中のメトラクロールおよび気相の酪酸について、濃度と光強度を変えて光触媒分解初期速度を測定した研究報告⁽²⁹⁾では、LH プロットで得られた吸着因子は光強度に依存し、暗中の吸着平衡定数とは異なることが示されている。それを受けて、反応速度が光強度の一次に比例する光の弱い条件での反応が光触媒反応には最適であると結論付けている。また、LH 機構と ER 機構を比較して、表面 OH ラジカルが e^- や h^+ との反応より速く有機物と反応する限り 2 つの機構の区別はつかないとしている。⁽²⁹⁾

本来の LH 反応モデルでは、光で生じた活性種の濃度は擬定常状態であるとし、反応種の速いラングミュア吸着と脱着を仮定している。しかし、現実の実験結果では吸着定数には光強度依存性がある。そこで、Ollis は LH 機構に代わる非平衡吸着に基づくモデルを構築した⁽²³⁾。酸化反応速度 r_D を本稿の記号で表すと、(45)式になる。

$$r_D = \frac{\beta I^\theta [S_D]_0 K_D [D]}{1 + \beta I^\theta / k_d + K_D [D]} \quad (45)$$

ここで、 β は比例因子 (proportionality)、そして、 I のべき指数 θ は光強度 I が小さい時は 1 で、大きい時は 0.5、 k_d は(24)式で示す脱着 (desorption) 速度定数である。Mills は、この式は議論を混迷させる恐れがあるとして、酸素の還元反応を律速とし、代わりに(46)式の形式の式を導出している⁽³⁰⁾。

$$r_D = [D]\chi_1(-1 + \sqrt{1 + \chi_2 I/[D]}) \quad (46)$$

ここで、 χ_1 と χ_2 は反応速度パラメータで、電子と正孔の再結合速度、酸素濃度、界面電荷移動速度定数などからなる。この(46)式は、 I が小さい極限では $r_D = (\chi_1 \chi_2 / 2)I$ となり、大きい極限では $r_D = \chi_1 \sqrt{\chi_2 [D] I}$ になるので、反応物濃度 $[D]$ 依存性は異なるがこれまでの議論とは矛盾しない。

上述のような反応速度の反応物濃度や照射光強度への依存性から反応機構を議論でき、さらに反応機構を知ることにより、光触媒の活性を高めるための設計指針を得ることができるかも知れない。しかし、それにも増して反応の初期中間体を検出したり、添加物による反応速度の変化を観測することが、光触媒反応機構の理解を深めるためには重要であると筆者らは考えている。

光触媒で重要な酸化反応の反応機構として、表面で h^+ が直接反応するか、まず OH ラジカルが生成してそれが反応するか、すなわち直接酸化か間接酸化かで研究者の意見が分かれており反応モデルの立て方も異なる⁽³⁰⁾。この酸化機構については後述するが、筆者は両者とも可能だと認識している。

3.6.4 二次元梯子モデルによる光触媒反応の解析(補足)

第 3.3 節以降に記述した会報光触媒の原稿を書いたのち、第 3.4 節で示した解析法を、光触媒反応に応用すべきであると思いついた。すなわち、今まで報告されている反応解析では、光誘起電子・正孔を反応物と同様に濃度として扱っているが、それでは粒子内に閉じ込められている電子や正孔を使う光触媒反応に特有の性質が考慮されない。そこで、3.4 節で述べた二次元梯子反応モデルを定常光照射の光触媒反応のシミュレーションに応用した。そして、計算の結果、光強度依存性と反応物濃度依存性を同時に表せる 1 つの式(47)に到達した。⁽³¹⁾

$$r = \frac{c_1 [D] (-1 + \sqrt{1 + c_2 I})}{c_3 + [D]} \quad (47)$$

ここで、 $c_1 = \beta \chi_1 / 2 \eta_1$, $c_2 = 4 \eta_1^2 / \chi_1$, $c_3 = 1 / K_L = (1 + c_d I^2) / (K_D + c_a I^2)$.

$$\chi_1 = \frac{k_e [O_{2,ad}] k_h [S_D]}{k_r \beta} \quad (48)$$

$$\eta_1 = \frac{k_h[S_D]}{k_h[S_D] + k_r} \quad (49)$$

結合定数 K_L の光強度 I 依存性は、種々の光強度で $[D]$ を変化させた測定値の LH 解析で得られる。したがって、3つのパラメータ K_D (暗時の結合定数)、 c_a 、および c_d は個別に決定できる(図 10A)。(47)式で計算した反応速度 r の値が、光強度と反応物濃度を変化させて得られた実験値に一致させることで、残り3つのパラメータ、 β 、 η_1 、 χ_1 の値が得られる(図 10B)。(48)と(49)式を用いると、得られたパラメータの値から、酸素の還元速度 $k_e[O_{2,ad}]$ を計算でき、その値は、化学発光法で実験的に得られた $\bullet O_2^-$ の生成速度⁽³²⁾ とほぼ一致する。

このことは、反応速度の光強度依存性は反応により異なり、それは反応基質の吸着定数の光強度依存性を反映していることを示している。

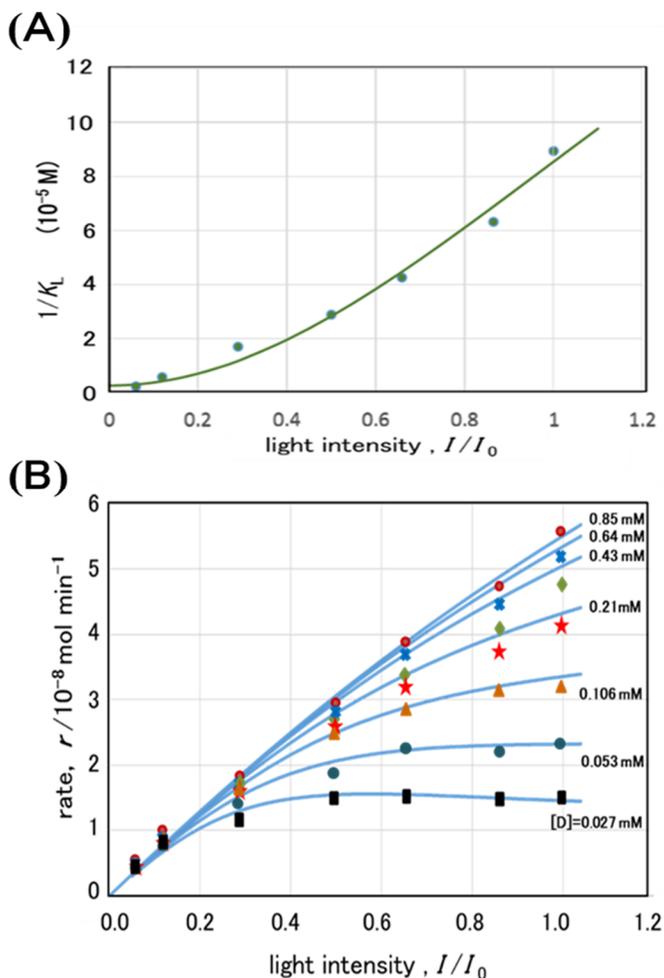


図 10 フェノールの $TiO_2(P25)$ 粉末懸濁系による光触媒酸化反応速度の (A)各照射強度 I における LH 解析から求めた解離定数 (結合定数 K_L の逆数) の実験値と K_D, c_d, c_a の最適パラメータから計算した曲線。(B) 光強度 I および反応物濃度 $[D]$ 依存性の実験値 (*J. Photochem. Photobiol. A* (Elsevier, 2000)⁽³³⁾ から転載)と式(47)より β 、 χ_1 、 η_1 の最適パラメータから計算した曲線。 $I_0=1.1 \times 10^{17}$ photons $cm^{-2}s^{-1}$ 。(31)

3.7 反応の光量律速と物質移動律速

3.7.1 光量律速反応

本稿で示した反応を総括的に記述する(29)~(31)式に基づいて議論を進めよう。(29)式によると、反応分子Dの吸着結合定数 K_D が大きいか、溶液濃度 $[D]$ が大きい時、すなわち $1 \ll K_D[D]$ の場合には、反応速度 r_D は定数 r_D^{lim} に等しくなり、一定となる。その結果、反応物 D の光触媒酸化による濃度変化は(50)式で表され、図 11 の(a) に示すように、照射時間 t に対し直線的に減少する。

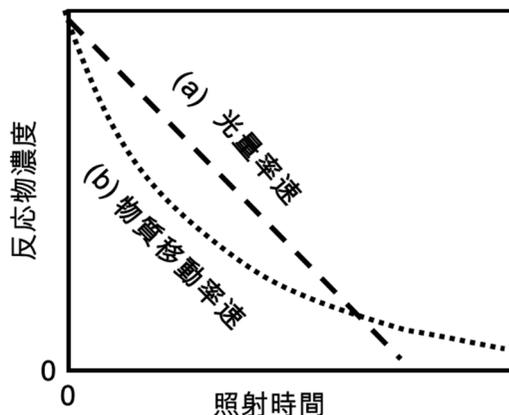


図 11 光触媒分解による反応物濃度の時間変化を示す模式図。

$$[D] = [D]_0 - r_D^{\text{lim}} \cdot t \quad (50)$$

このような反応では、反応速度は反応基質濃度に依存しないで光量にのみ依存する。反応速度が反応物質濃度に依存しないのでゼロ次反応とも云われる。この式で反応速度 r_D^{lim} は、先に(30)式と(31)式で示したように、光が強い場合は照射光強度 I の 1/2 乗に比例して変化するが、弱い光では I に正比例する。

3.7.2 物質移動律速反応

(29)式のもうひとつの簡略化できる条件 $1 \gg K_D[D]$ の場合、すなわち溶液中の反応物濃度 $[D]$ が低い、あるいは吸着平衡定数 K_D が小さい場合には、(29)式は

$$r_D = - \frac{d[D]}{dt} = r_D^{\text{lim}} K_D [D] \quad (51)$$

となり、これを積分すると、

$$[D] = [D]_0 \cdot \exp(-r_D^{\text{lim}} K_D \cdot t) \quad (52)$$

となる。従って、酸化反応は分子 D の表面への移動が律速となり、定常光照射で濃度は図 10 の(b)に示すように指数関数的に減少する。

実際の反応系では、反応開始は光量律速であるが反応物質が少なくなると物質移動律速になる場合や、反応が複雑になりどちらとも区別がつかなくなる場合もある。しかし、多くの文献では、無条件に一次反応過程を仮定し、

$$\ln \frac{[D]}{[D]_0} = -k_{\text{obs}} \cdot t \quad (53)$$

のプロットを用いている。このプロットから得られる見かけの反応速度定数 k_{obs} は $r_{\text{D}}^{\text{lim}} K_{\text{D}}$ に対応する。

3.7.3 気相反応の反応速度

上記の議論は主に溶液反応を想定していたが、実際の光触媒反応は大気中で行われる場合が多い。大気中の水蒸気（気体状の水分子）は酸化チタン表面に数層吸着しているため、酸化反応では酸素以外にも水が重要である。この水の濃度を考慮すれば、水溶液中と類似の様式で、気相光触媒反応の速度解析を展開できる。

JIS ではじめに標準化された NO の酸化反応については数多くの研究報告がある。Bahnmann らは NO 分解の平均速度 r_{NO} を、(46)式と類似の式

$$r_{\text{NO}} = \theta_{\text{NO}} \chi_1 (-1 + \sqrt{1 + \chi_2 E}) \quad (54)$$

で表している⁽³⁴⁾。ここで、 θ_{NO} は触媒表面の NO 分子の被覆率である。また、 χ_1 と χ_2 は反応速度パラメータで、電子と正孔の再結合速度、水や酸素の吸着、界面電子移動速度と光吸収特性などを反映している。 E は光強度 (I) あるいは光束である。(54)式を用いた解析は最近の Mills の文献に詳しい⁽³⁰⁾が、(54)式と同様な式は(14)式を展開しても得られる。このことは、気相系の反応解析を液相系と同様に考察できることを示している。気相反応が液相反応と相違する点は、水の濃度が極端に少ないことと吸着平衡が大きく異なることである。

物質移動律速と光量律速が紫外光強度と反応物質濃度と実際どのように関連しているかを 2-プロパノールの気相分解⁽³⁵⁾を例にとってみよう。図 11 で光量（紫外光強度）が低く反応物濃度が高い領域（右下のカーブ B で囲まれた領域）が光量律速領域であり、光量（紫外光強度）が反応速度を支配する。

この領域の境界では、反応物の吸着量に比例して光量が必要なので、カーブ B は吸着等温線に対応する曲線と類似した曲線になっている。

一方、紫外光強度が高く反応物濃度が低い領域（左上のカーブ A で囲まれた領域）が物質移動律速領域である。この領域では、反応物が表面に拡散する速度が律速になっているので、光量律速の場合と異なり、反応物質の流速の影響を受ける。反応物質の流速を 1 cm s^{-1} （カーブ A）からその 100 倍の 100 cm s^{-1} に上げると、反応に必要な紫外光強度

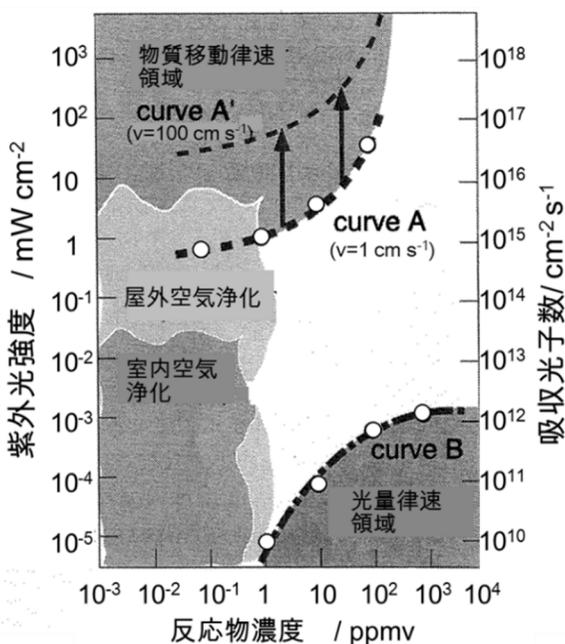


図 12 気相の有機物が酸化チタン薄膜で分解される時の物質移動律速および光量律速領域の反応物質と紫外光強度を座標軸にして表したもの。J. Phys. Chem. B (1998、©Am. Chem. Soc.)⁽³⁵⁾ より転載。

も約 100 倍（カーブ A'）になっていることがわかる。また、この領域では、反応物の濃度が増加すると、物質移動量も増加するので、必要な光量も増加する。カーブ A の下限、すなわち、物質移動律速となる紫外光強度の下限は 1 mW cm^{-2} にある。これは、夏の太陽光中の紫外線強度 (3 mW cm^{-2}) より低いので、屋外での酸化チタンによる空気浄化は物質移動律速で行われることを示している。言い換えれば、屋外での空気浄化の光源としては太陽光で充分の強度があり、それを集光してもさほど意味が無い。この図から、例えば、空気の流れが 1 cm s^{-1} であれば、 0.1 ppmv ($= 0.1 \mu\text{L/L}$) の反応物を分解するのに有効な光強度が 0.5 mW cm^{-2} であると見積もることができる⁽³⁵⁾。

3.8 光触媒反応の温度依存性

反応速度の温度依存性を考察すると、様々な因子の関与が想起される。電子・正孔対の生成速度は光吸収速度で表される。バンド端近くの吸光度 α は温度と共に増加するので、 αI で表される生成速度 g も温度と共に増加し、反応速度

の加速に寄与する可能性がある。

速度定数 k は、活性化エネルギー E_a ($E_a > 0$) と気体定数 R を用いて、一般に次式で表される。

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (55)$$

従って、(30)式の r_D^{lim} を考慮すると、正孔の移動速度定数 k_h の E_a が再結合の速度定数 k_r の E_a の半分より大きいと、実効速度 r_D^{lim} は温度 T の増加と共に増加し、光触媒反応も速くなる。光で生じた電子と正孔がナノ粒子の表面に到達する時間は速いので表面での捕捉 (図3の③, ⑥) は温度の影響を受けないかもしれないが、 k_e 、 k_h 、 k_r はそれぞれ多くの反応ステップを含み、個々の光触媒反応機構によって異なる反応ステップをとると考えられ、一概に議論するのは難しい。

分子が吸着してから反応が生じるとすると、光触媒反応速度 r_D は (29)式のように吸着平衡定数 K_D に依存する。吸着に伴うエンタルピー変化を ΔH とすると、 K_D の温度依存性は通常(56)式に従う。

$$K_D = K_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad (56)$$

一般に吸着は発熱反応なので $\Delta H < 0$ となる。従って、高温になるにつれて平衡定数 K_D は減少し、光触媒反応速度 k_{obs} も低下すると推測される。

上記のように、光触媒反応速度の温度依存性には多くの因子が関与する。一般の化学反応と同様に、温度上昇と共に反応速度が速くなるという報告⁽¹⁵⁾もあるが、光触媒反応の場合は反応速度を遅くする因子もあるので、温度を上げると反応が速くなるとは一律には言えない。

4 光触媒反応の詳細

4.1 液相における OH ラジカルの反応への関与

光触媒の酸化反応では、水の酸化で OH ラジカルが生じるのが第一ステップである、という記述を頻繁に見かける。一般に、OH ラジカルは光触媒反応で最も重要な反応活性種だと言われているが、過去の研究を検討する限りでは、光触媒反応への OH ラジカルの寄与は実験的には直接示されていない。にもかかわらず、OH ラジカルの反応への寄与を安易に結論付けている報告が多いよ

うに思えるので、OH ラジカルの酸化分解反応への寄与について考えてみよう。

筆者らは、OH ラジカル捕捉反応への添加反応物(A)による影響を測定して光触媒反応へのOH ラジカルの寄与を調べてみた。具体的には、クマリン(Cou)やクマリン-3-カルボン酸(CCA)のOH ラジカル捕捉体を蛍光分析しOH ラジカルを定量する。

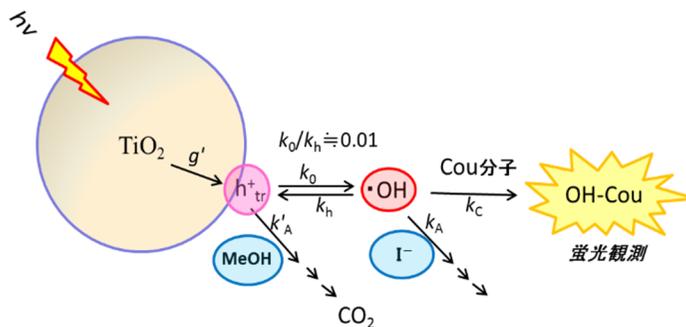


図 13 クマリン(Cou)による OH ラジカルの定量測定から見出されたメタノールとヨウ素イオンの光触媒酸化過程。(57)–(60)式参照。Appl. Catal. B (Elsevier, 2015)⁽³⁶⁾より転載。

図 13 に示すように、メタノールやエタノールなどの有機物、あるいは I⁻、Br⁻ や SCN⁻ などの無機イオンの光触媒反応を OH ラジカルを定量して考察してみた⁽³⁷⁾。CCA はアルコールよりも強く TiO₂ 表面に吸着し、表面近くの OH ラジカルのみを捕捉できるので、Cou の場合と比較するために使用した。この場合、Cou や CCA などの蛍光プローブ剤が表面で直接酸化され OH ラジカルとは反応しないのではないかと、言う質問を良く受ける。しかし、CCA より強く吸着する H₂O₂ を添加しても検出量が増加することや、溶液中の OH ラジカルの存在が他の方法でも確かめられているので、Cou で溶液中の OH ラジカルを検出していることはまず間違いない、と筆者らは確信している⁽³⁷⁾。

図 13 に従って、反応式を書くと次のようになる。(57)式と(58)式で示すように捕捉正孔は生成速度 g' で生成し、この生成した捕捉正孔から OH ラジカルが速度定数 k_0 で発生する。(59)式と(59')式で示すように反応添加物 A が OH ラジカルあるいは捕捉正孔 h^+_{tr} と反応すると、(60)式の OH ラジカルと反応して生じる蛍光性物質 OH-Cou の生成速度は競争反応で減少する。実測するのは、照射時間を変化させて測定した OH-Cou の初期生成速度 $d[OH-Cou]/dt$ で、A を加えることによる速度の減少を解析する。





添加分子 A が I などの無機イオンの場合、競争反応実験で得られる OH ラジカルとの反応速度定数 k_A は均一溶液系の文献値と一致する。ところが、アルコールを用いると k_A は均一溶液系の文献値の約 1/100 になってしまう。この添加物による大差は、アルコールが TiO_2 表面に吸着性であるのに対し、負イオンであるハライド無機イオンは吸着が少ないため、Cou と競争的に溶液中の OH ラジカルと反応するとすれば説明できる⁽³⁶⁾。すなわち、無機イオンは (59) 式に従って OH ラジカルと反応するが、アルコールの場合は(59')式で表面捕捉正孔と反応することが、この実験から確かめられる。

添加物 A がアルコールの場合の反応は h_{tr}^+ で生じる(59')式で表されるので、OH-Cou の生成速度の A 添加による減少に Cou 濃度の依存性は現れないはずである。ところが、実験結果では Cou 濃度が増加すると OH-Cou の生成速度への A 添加の影響は小さくなる。これを説明するには、OH ラジカルから捕捉正孔への変換、すなわち、(61)式を考慮する必要がある。



(61)式を加えると OH-Cou の生成速度に対する A の濃度依存性は(62)式で表される。

$$\frac{1}{\frac{d[\text{OH-Cou}]}{dt}} = \frac{k_0}{\beta g'} + \frac{k'_A(k_h + k_C [\text{Cou}])[A]}{\beta g' k_C [\text{Cou}]} \quad (62)$$

ここで、 β は Cou による OH ラジカルの捕捉率である。 k'_A に拡散律速反応速度 ($k'_A=1 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) を仮定すると k_0/k_h は約 0.01 となり、捕捉正孔の 1% が溶液中の OH ラジカルと速い平衡になっていることがわかる⁽³⁶⁾。

前述したように、光触媒のはじめの酸化反応は、表面の直接酸化か、もしくは OH ラジカルが活性種となって作用する間接酸化かである、という議論が継続している。しかし、上記の実験解析結果は、吸着が多い反応物に関しては表面捕捉正孔による酸化だが、吸着が少ない反応物については、表面から拡散した OH ラジカルにより酸化されると考えるのが妥当であることを示している⁽³⁷⁾。

4.2 初期反応物(活性酸素)

光触媒は実用的には、大気下の水蒸気が存在するという条件で用いられているので、酸素と水を反応種として含む反応が重要である。酸素分子は不対電子を2つ有するので反応性は低くないが、より反応性の高い

化合物に変化したものを活性酸素種 (ROS, Reactive Oxygen Species) と総称して

いる。一般には活性酸素種として、スーパーオキシド(超酸化物)アニオンラジカル($\bullet\text{O}_2^-$)、一重項酸素($^1\text{O}_2$)、過酸化水素(H_2O_2)、ヒドロキシル(水酸基)ラジカル($\bullet\text{OH}$)の4種類が主である。これらは、図14が示すように、酸素分子を順次一電子ずつ還元することで、あるいは、 H_2O を1電子ずつ酸化することで形成される。懸濁溶液系での個々の活性酸素の定量⁽³⁸⁾や単結晶電極での水の光酸化過程⁽³⁹⁾の研究結果によると、いずれも、吸着状態が存在し、特にOHラジカルの吸着状態は捕捉正孔と同じで、それが H_2O_2 まで酸化されると考えられる。詳細は総説⁽³⁷⁾を参照されたい。

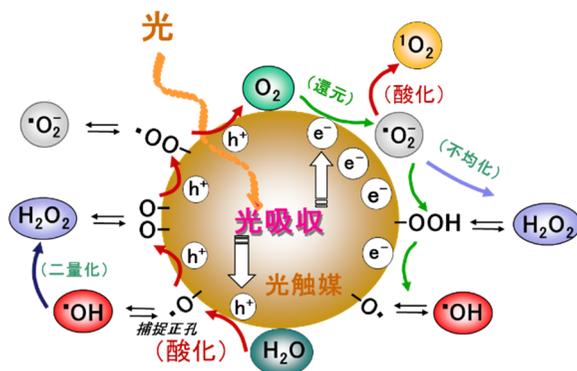


図14 酸化チタン光触媒の活性酸素種の定量測定から見出された生成過程。Chem. Rev.(2017 ©American Chemical Society)⁽³⁷⁾を改変。

4.3 一般的な光触媒分解反応機構

一般に知られているように、光触媒酸化は酸素で加速される⁽⁴⁰⁾ので、酸化で生じた有機物ラジカルは酸素の還元生成物である $\bullet\text{O}_2^-$ や H_2O_2 と素早く反応する。しかし、よく知られているように、酸素そのものが有機ラジカルと連鎖的に反応する自動酸化⁽⁴¹⁾も生じる。酸化反応過程で O_2 が消費されること

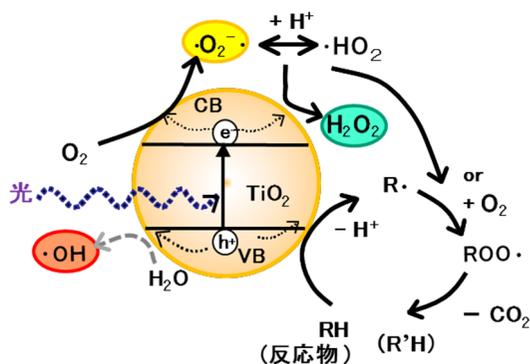


図15 酸化チタン光触媒による有機物酸化の一般的な反応過程^(1,3)。

は、光照射した TiO₂ 表面での電気化学的なプローブ測定の結果から示唆されている⁽⁴²⁾。従って、有機分子 (RH) の光触媒分解の一般的な反応機構は図 15 のように表される。分解では、RH は CO₂ を放出するとともに1つの炭素原子を失い、アルデヒド R'CHO やカルボン酸 R'COO⁻が中間体として生成する。

引用文献

- (1) 「入門光触媒」、野坂芳雄、野坂篤子、256 pp, 東京図書 (2004)
- (2) 野坂芳雄, 「光触媒の反応機構」、実力養成化学スクール 5 光触媒, 3 章(43-62)、日本化学会編、丸善 (2005)
- (3) “Introduction to Photocatalysis: From Basic Science to Applications”. Y. Nosaka and A. Nosaka, 272pp, Royal Society of Chemistry (2016).
- (4) 野坂芳雄、野坂篤子：光触媒基礎講座(V) 光触媒の反応機構, 「会報光触媒」**2018**, 55, 34–59.
- (5) J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo and D. W. Bahnemann, Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 9919–9986.
- (6) I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu and P. Schmuki, A review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures. *Small* **2012**, 8, 3073–3103.
- (7) A. Yamakata, J. J. M. Vequizo and H. Matsunaga, Distinctive behavior of photogenerated electrons and holes in anatase and rutile TiO₂ powders. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 24538–24545.
- (8) H. Kisch and D. Bahnemann, Best practice in photocatalysis: Comparing rates or apparent quantum yields? *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 1907–1910.
- (9) T. Hirakawa, Y. Nakaoka, J. Nishino and Y. Nosaka, Primary passages for various TiO₂ photocatalysts studied by means of luminol chemiluminescent probe. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4399–4403.
- (10) R. Gao, J. Stark, D. W. Bahnemann and J. Rabani, Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated TiO₂ nanocrystallite layers. *J. Photochem. Photobiol. A*: **2002**, 148, 387–391.
- (11) Y. Du and J. Rabani, The measure of TiO₂ photocatalytic efficiency and the comparison of different photocatalytic titania. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 11970–11978.
- (12) Y. Nosaka, N. Ohta and H. Miyama, Photochemical kinetics of ultrasmall semiconductor particles in solution: effect of size on the quantum yield of electron transfer. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3752–3755. この文献では電子移動について解析しているが反応は対称的なので正孔移動についても結果は同じである。
- (13) Y. Ohko, K. Hashimoto and A. Fujishima, Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low-intensity UV illumination on titanium dioxide thin films. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8057–8062.

- (14) T. A. Egerton and C. J. King, The influence of light intensity on photoactivity in TiO₂ pigmented systems. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* **1979**, *62*, 386–391.
- (15) 慶伊富長 「速度式の決定法」 *新実験化学講座 16、反応と速度*、p41–、丸善 (1978).
- (16) P. D. Fleischauer, H. K. Kan and J. R. Shepherd, Quantum yields of silver ion reduction on titanium dioxide and zinc oxide single crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *84*, 283–285.
- (17) B. Ohtani, Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: Its thermodynamics and kinetics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1788–1797.
- (18) B. Ohtani, Revisiting the original works related to titania photocatalysis: A review of papers in the early stage of photocatalytic studies. *Electrochemistry* **2014**, *82*, 414–425.
- (19) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96.
- (20) A. J. Hoffman, E. R. Carraway and M. R. Hoffmann, Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides on quantum-sized semiconductor colloids. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 776–785.
- (21) F. Amano, K. Nogami, M. Tanaka and B. Ohtani, Correlation between surface area and photocatalytic activity for acetaldehyde decomposition over bismuth tungstate particles with a hierarchical structure. *Langmuir* **2010**, *26*, 7174–7180.
- (22) B. Ohtani, Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2010**, *11*, 157–178.
- (23) D. F. Ollis, Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: An illuminating approach. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2439–2444.
- (24) M. F. Atitar, A. Bouziani, R. Dillert, M. El Azzouzib and D. W. Bahnemann, Photocatalytic degradation of the herbicide imazapyr: Do the initial degradation rates correlate with the adsorption kinetics and isotherms? *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 985–995.
- (25) C. S. Turchi and D. F. Ollis, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanism involving hydroxyl radical attack. *J. Catal.* **1990**, *122*, 178–192.
- (26) A. V. Emeline, V. Ryabchuk and N. Serpone, Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions: Prospect of distinguishing between two kinetic models. *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *133*, 89–97.
- (27) Y. Xu and C. H. Langford, Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity. *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *133*, 67–71.
- (28) I. N. Martyanov and E. N. Savinov, Photocatalytic steady-state methylviologen oxidation in air-saturated TiO₂ aqueous suspension: Initial photonic efficiency and initial oxidation rate as a function of methylviologen concentration and light intensity. *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *134*, 219–226.
- (29) S. Brosillon, L. Lhomme, C. Vallet, A. Bouzaza and D. Wolbert, Gas phase photocatalysis and liquid phase photocatalysis: Interdependence and influence of substrate concentration and photon flow on degradation reaction kinetics. *Appl. Catal. B* **2008**, *78*, 232–241.

- (30) A. Mills and C. O'Rourke, Revised disrupted Langmuir-adsorption model of photocatalysis. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 19941–19946.
- (31) Y. Nosaka and A. Y. Nosaka, Langmuir-Hinshelwood and light-intensity dependence analyses of photocatalytic oxidation rates by two-dimensional-ladder kinetic simulation. *J. Phys. Chem. C*, in press.
- (32) T. Hirakawa, K. Yawata and Y. Nosaka, Photocatalytic reactivity for $O_2\cdot^-$ and $OH\cdot$ radical formation in anatase and rutile TiO_2 suspension as the effect of H_2O_2 addition. *Appl. Catal. A* **2007**, *325*, 105–111.
- (33) A. V. Emeline, V. Ryabchuk and N. Serpone, Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions: Prospect of distinguishing between two kinetic models. *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *133*, 89–97.
- (34) R. Dillert, A. Engel, J. Grosse, P. Lindner and D. W. Bahnemann, Light intensity dependence of the kinetics of the photocatalytic oxidation of nitrogen(II) oxide at the surface of TiO_2 . *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 20876–20886.
- (35) Y. Ohko, A. Fujishima and K. Hashimoto, Kinetic analysis of the photocatalytic degradation of gas-phase 2-propanol under mass transport-limited conditions with a TiO_2 film photocatalyst. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1724–1729.
- (36) J. Zhang and Y. Nosaka, Photocatalytic oxidation mechanism of methanol and the other reactants in irradiated TiO_2 aqueous suspension investigated by OH radical detection. *Appl. Catal. B* **2015**, *166*, 32–36.
- (37) Y. Nosaka and A. Y. Nosaka, Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11302–11336.
- (38) Y. Kakuma, A. Y. Nosaka and Y. Nosaka, Difference of TiO_2 photocatalytic mechanism between rutile and anatase studied by the detection of active oxygen and surface species in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18691–18698.
- (39) Y. Nakabayashi and Y. Nosaka, The pH dependence of OH radical formation in photo-electrochemical water oxidation with rutile TiO_2 single crystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 30570–30576.
- (40) A. Maldotti, A. Molinari and R. Amadelli, Photocatalysis with organized systems for the oxofunctionalization of hydrocarbons by O_2 . *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3811–3836.
- (41) N. A. Clinton, R. A. Kenley and T. G. Traylor, Autoxidation of acetaldehyde. III. Oxygen-labeling studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3757–3762.
- (42) K. Ikeda, H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto and A. Fujishima, Photocatalytic reactions involving radical chain reactions using microelectrodes. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2617–2620.

第6章 光触媒の活性評価

1 はじめに

光触媒の活性評価は、一般には反応基質分子の減少や生成物の増加等の光照射による濃度変化で行われているが、光触媒の実際的な応用を考えた場合に、基準となる評価法があることが望ましい。そのような観点から、日本工業規格（JIS）や国際標準化機構（ISO）が標準的な光触媒材料の試験法を提言している。この章では、ISO で発行されている評価方法を基本として解説した英国王立化学協会発行の英文の入門書⁽¹⁾の第9章（"Evaluation Methods of Reactivity"）に沿って記述した。本章は光触媒基礎講座の連載第6回⁽²⁾の原稿に基づいているが、細部において、訂正加筆を行った。最後に記述した、JIS に無い、水の可視光分解については、実用化のハードルが高いことを説明した。

2. JIS-ISO による活性評価の概要

JIS (Japanese Industrial Standards)および ISO (the International Organization for Standardization)では表 1 に示すように、試験対象によりセルフクリーニング、空気浄化、水浄化、殺菌に分類され、さらに光触媒試験のために用いる光源についての規定が、JIS では 2004 年から、また ISO では 2007 年から順次発行されており、これらは5年毎に見直されている。

ISO が試験法を発行することで、製造業者が活性、強度、外観や低価格など、顧客の要望する特性を有する製品を開発し供給するための参考になる⁽³⁾。そのため、製造業にとって、標準法は彼らの製品が広く受け入れられ競争的になることを保証する。一方、消費者にとっては、それらの試験法は製品の質と信頼性を保証する。ISO にはその基準を履行させる法律上の権限は無いが、各国の委員が母国の規格制定を担当している場合が多い⁽³⁾ので、その規格ではISOを参考にしている。

光触媒の国際規格はISOの技術委員会（Technical Committee）TC206のファインセラミックス2⁽⁴⁾が決めている。初めに紫外光応答型の光触媒について、続いて、可視光応答型の製品検査の規格が提案された。光触媒での可視光波長領域の定義は電気分野のものとは異なるので、混乱が生じないように、可視光

ではなく室内光という語句を用いている。日本が提案した ISO が多いので、多くの ISO は JIS とほぼ同じである。標準化の経緯等は、竹内らが詳しく解説している。⁽⁵⁾⁽⁶⁾

表 1 光触媒性能評価試験法の ISO/JIS 制定状況 (2018 年 7 月)

	試験項目(分解物)	紫外光		室内光(可視光)	
		JIS	ISO	JIS	ISO
光源	標準光源	R1709	ISO 10677	R1750	ISO 14605
セルフクリーニング	水接触角	R1703-1	ISO 27448	R1753	ISO 19810
	メチレンブルー	R1703-2	ISO 10678		
	インク簡易法		DIS 21066		
空気浄化	一酸化窒素	R1701-1	ISO 22197-1	R1751-1	DIS 17168-1
	アセトアルデヒド	R1701-2	ISO 22197-2	R1751-2	DIS 17168-2
	トルエン	R1701-3	ISO 22197-3	R1751-3	DIS 17168-3
	ホルムアルデヒド	R1701-4	ISO 22197-4	R1751-4	DIS 17168-4
	メチルメルカプタン	R1701-5	ISO 22197-5	R1751-5	DIS 17168-5
	小形チャンバー法			R1751-6	ISO 18560-1
水の浄化	ジメチルスルホキシド	R1704	ISO 10676		
	TOC 測定(フェノール)		AWI 22601		
微生物除去	抗菌	R1702	ISO 27447	R1752	ISO 17094
	抗菌(半乾燥状態)				AWI 22551
	抗カビ	R1705	ISO 13125		
	抗ウイルス	R1706	ISO 18061	R1756	ISO 18071
	防藻		ISO 19635		
活性評価(水溶液)	溶存酸素(フェノール)	R1708	ISO 19722		
活性評価 (気相)	完全分解(アセトアルデヒド)			R1757	ISO 19652
その他	量子効率測定		WD 19728*		

AWI : Approved Working Item (新規事業項目)、WD: Working Draft (作業原案)、

DIS : Final Draft International Standard (国際規格案)、* Deleted

性能評価に用いる標準光源に関しては、紫外光ランプと白色蛍光灯の波長分布と強度について第2章(2.1節)で要点を述べたが、今後、光源はLEDに移行すると思われる⁽⁷⁾。光触媒製品のセルフクリーニング性能の評価法には、色素であるメチレンブルー(MB)の分解試験、および、汚れを付着してその分解を水との接触角法で測定する方法がある。また、空気浄化性能評価には、汚染物質として、一酸化窒素、アセトアルデヒド、トルエン、ホルムアルデヒド、メチルメルカプタンの除去性能試験が制定されている。本書では、より実際に近い評価法として、小型チェンバーを用いるホルムアルデヒドの除去試験を紹介する。JIS/ISOでは、水の浄化としてジメチルスルホキシド(DMSO)の分解試験が制定されている。そして、光触媒の抗菌特性評価のターゲットとしては、細菌(bacteria)、カビ(fungi)、ウイルス(virus)と藻(algae)を用いた活性評価法が制定されている。

光触媒製品は平板あるいは多孔性担体の表面に光触媒を固定化したものなので、そのような形状を考慮した試料の試験法がJIS/ISOの主なものとなる。しかし、現実には多くの光触媒の研究は粉末状態で実施されている。そこで、粉末の活性試験法についてもアセトアルデヒドの完全分解試験、および溶存酸素除去試験などがJIS/ISOで制定されている。

3 セルフクリーニング

3.1 接触角法

光触媒をコーティングした試料板に油汚れを付着させ、水滴を乗せると、はじめは表面と水との接触角が大きいですが、光触媒で油汚れが分解すると、接触角が低下する。この、接触角の低下時間を光触媒のセルフクリーニング効果の評価に用いる。当初、屋外用の紫外光を用いる材料が開発されたため、紫外光を光源とする試験法(JIS R1703-1)がまず制定され、その後、室内照明条件での試験法(JIS R1753)が制定された。

接触角を測定するには、表面の平坦性が必要である。そのため、水が染み込み水滴を保持できない透水性の試料や、水滴が隠れる凹凸を有する形状のもの、清浄な表面でも水の接触角が著しく大きいもの、油汚れを表面に付着させても水接触角を十分に増加させることができないものなどにはこの評価方法を用いることはできない。様々な光触媒材料を用い、上述のMB分解試験法によ

る活性試験結果との相関が JIS R1703-1 に記載されている。

接触角を測定する方法はいくつかあるが、幅が数センチ以上の平板試料がある場合には、平板の一部を水に浸し、メニスカスができない平板の角度を測定する方法が簡便で精度が良いと言われている。市販の接触角計は、液滴法を用いている場合が多い。液滴法では図 1A に示すように固体表面に滴下した水滴の淵における固体表面と水滴の接線とがなす角度が接触角 θ であり、分度器で読み取るか、レーザー光の反射角度で測定する。あるいは、液滴が微量で重力の影響を受けない場合、液滴を球の一部と見なせるので、液滴の広がり (w) と高さ (h) から $\theta = 2 \tan^{-1}(2h/w)$ で計算することもできる。

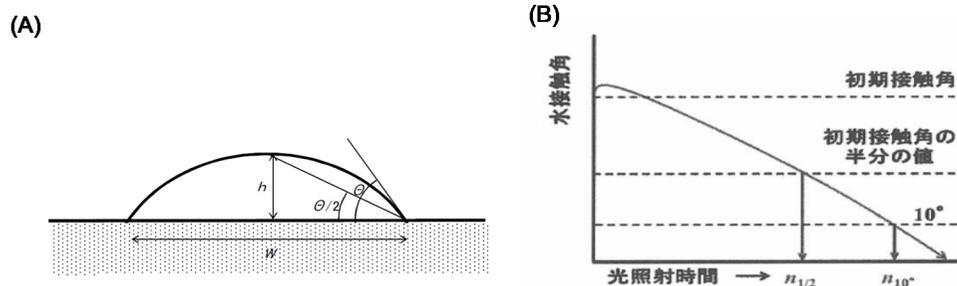


図 1 (A)試料表面の液滴 (球状) の接触角の求め方. (B) 親水化時間測定のための指標.⁽⁸⁾

測定に当たっては、水の蒸発に注意しなければならない。滴下時には接触端が前進し、その後、蒸発により体積が減少すると接触端が後退する。その時の前進接触角と後退接触角との差が大きいと、正確な接触角の測定が難しい。それゆえ、同一固体表面の数ヶ所で測定を行い同一値が得られるかどうかを調べることが望ましい。

光触媒活性評価の手順を図 2 に示す。初めに紫外光照射で汚れを除去し、接触角が 10 度以下になるように前処理を施す。10 度以下にならない場合は、光触媒としての効果が無い試料であることを示している。この試験方法を用いることはできない。その後、ステアリン酸のヘプタン溶液をスピコートし乾燥させてステアリン酸を塗布する。初期に制定された紫外光による評価では、前処理の確認がなく、また、塗布物質としてもステアリン酸の代わりにオレイン酸を用い塗布方法もスピコート以外の方法が指定されている。評価指標についても紫外光を用いる評価法では、光照射でどこまで接触角が低下するか、

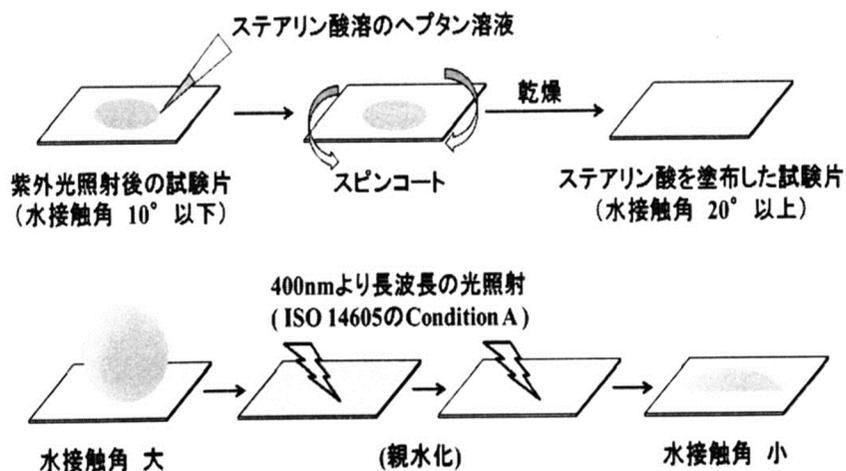


図2 接触角法による光触媒性能評価法⁸⁾

即ち、最終接触角で評価されていたが、室内照明条件による評価では、図 1B に示すように、接触角が半分あるいは 10 度まで低下する時間で評価する。

3.2 メチレンブルー分解法

色素の濃度測定は簡単に行えるので、光触媒の報告で色素の分解を活性試験と

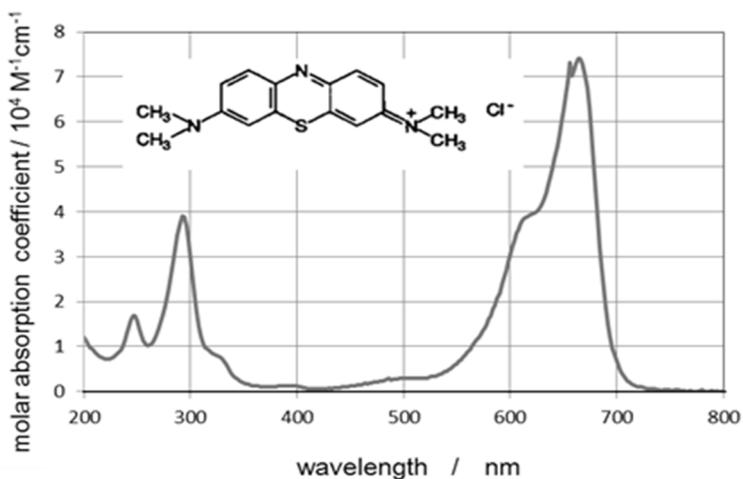


図3 メチレンブルー(MB)の化学構造と水溶液の吸収スペクトル⁹⁾

して採用している論文をよくみかける。しかし、色素は照射光を吸収し、光励起されていない光触媒を触媒として、それ自体が分解するので注意が必要である。JIS/ISO では、色素としてメチレンブルー（MB）を使うが、その分解反応を用いるかどうかは、紫外光照射によってのみ規定されている。MB の分子構造と吸収スペクトルを図3に示す。吸収は 664 nm に大きな吸光度を有するが、BLB-368 光の波長範囲である 360-380 nm には吸収が無く、また BLB-351 および青色 LED の 470 nm 付近の吸収も小さいことが特徴である。⁽⁹⁾

照射装置には、図4に示すような、内径 40 mm で高さが 30 mm の樹脂あるいはガラス製の円筒を用い、試料面を円筒の底に押しつける。フィルム状の試験試料の場合は底に静置してもよい。容器内に $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ の MB 溶液を 35 mL 入れた後、12 時間放置して試料に MB を充分吸着させる。次に $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ の MB 溶液を 35 mL 入れた後、 1 mWcm^{-2} の UV 光を上から 20 分間照射する。溶液の一部をサンプリングして吸光度を測定し、その液を元のセルに戻し、攪拌する。20 分照射と吸光度測定の手続きを少なくとも 9 回繰り返す。3 つの試験片について同様の操作を行い、分解活性指数として MB 濃度の減少速度 nM/min の平均を r とする。

MB の減少速度 r (nM/min) と見かけの量子収率 (AQY, Apparent Quantum Yield) との関係を実験的に計算してみよう。 1 mWcm^{-2} の UV 光の代表波長 368 nm を採用すると、第2章第3.1節で示したように、照射される光子数は、光強度 I と波長 λ に定数 ($1/N_A h c = 8.36 \text{ mol m}^{-1} \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を掛けて、 $10^{-3} \times (368 \times 10^{-9}) \times 8.36 = 3.08 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる。照射面積は $\pi \times (2.0 \text{ cm})^2$ なので、見かけの量子収

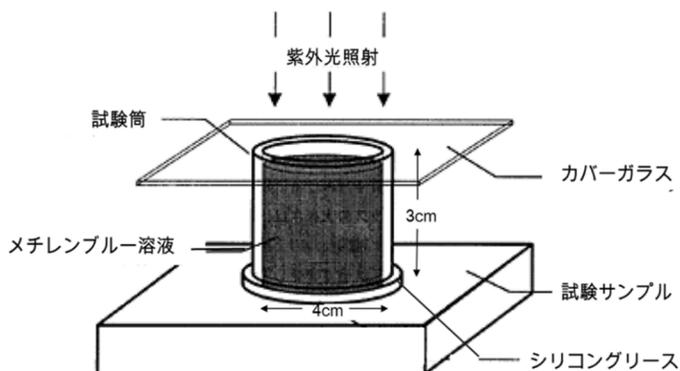


図4 メチレンブルー溶液退色試験の実験方法の模式図

率は $AQY = (r \times 10^{-9} \times 0.035/60) \times 100 / (\pi \times 4.0 \times 3.08 \times 10^{-9}) = 0.00152 \times r$ (%) となる。実験で、始め $10^{-5} \text{ M} (=10^4 \text{ nM})$ の MB の吸光度が $Abs=0.74 \text{ (cm}^{-1})$ であったものが、20 分後あたりで ΔAbs だけ減少すると、 r は $\Delta Abs \times 10^4 / (20 \text{ min} \times 0.74) = 676 \times \Delta Abs \text{ (nM/min)}$ となる。このとき $AQY(\%) = 1.03 \times \Delta Abs$ となる。すなわち、20 分の反応で吸光度が 0.01 減少すると、見かけの量子収率はおよそ 0.01% となる。しかしこれは、MB の分解の初めのステップを見ているにすぎない。MB は光触媒で完全に分解すると、次式のように完全分解する。⁽¹⁰⁾



そのため、完全分解には多くの光子が必要である。

3.3 インクによる簡便法

セルフクリーニング機能表面の光触媒性能を素早く試験するインクを用いた簡便で安価な手法が報告されている^(11,12)。これは、ISO 21066 として制定されているが、対応する JIS 標準化は現時点では無い。

インクとしては、三原色の赤色帯に吸収が強いレサズリン Rz を用いる。こ

れは還元されると、図 5 に示すように、緑色帯に吸収があるレスルフィン Rf に変化する。光触媒活性の指示試薬はハイドロキシエチルセルロースとグリセリンと界面活性剤を含む Rz 溶液からなる。この指示試薬を試験試料に塗布後 70°C で 10 分間乾燥させた後、ブラックライト (BLB) を照射す

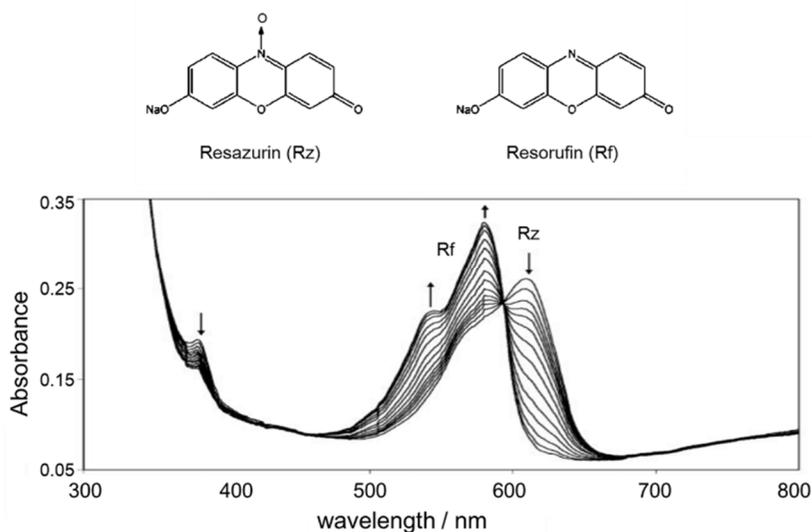


図 5 インク塗布退色法に用いるインク (Rz) と還元化合物 (Rf) の吸収スペクトル⁽¹³⁾

ると、図5のスペクトル変化⁽¹³⁾に示すように、指示試薬が還元され、色が青いRzからピンクのRfに変わる。一方、グリセリンは光触媒で酸化され犠牲電子供与体として作用する。この場合、波長600 nm以上の光のみが減少するので、携帯光学読み取り器（handheld document scanner）でRGBのR成分のみの減少として光触媒の効果を高感度で調べることができる。安価なデジタルスキャナーで読み取ることができるので、高価でかさばり、また場合によっては技術支援を必要とする紫外可視分光光度計を使用するのに比べはるかに便利である。Rzインク試験の研究室間における再現性の分布は約8.1%と精度が高く、現行のISO試験より良いとされている⁽¹¹⁾。従って、費用がかからず、熟練も要さず精度がよいということで、この方法はセルフクリーニング塗料やタイルの研究室や現場における試験方法として特に重宝されている⁽¹⁴⁾。最近では、455 nmの光照射で、CdS、WO₃、C₃N₄などの可視光光触媒の活性試験にも用いられている。⁽¹⁴⁾

4 空気浄化

光触媒の応用は多岐にわたるが、とりわけ、空気浄化への応用に対する期待は大きい⁽¹⁵⁾。JIS/ISOで初めに制定された試験法は紫外光による一酸化窒素（nitric oxide、NO）の除去試験JIS R1701-1（ISO 22197-1）である。この空気浄化試験では図6に示すような測定装置を用いる。室内照明条件では紫外光を除くためのフィルターを蛍光灯に設置する。試験片のサイズは10 cm × 5 cmとし、段差がないように、その表面の上部の厚さ5 mmの空間に湿度50%の空気で薄めた試験ガスが流れるようになっている。評価サンプルが多孔性あるいはハニカム構造のものは図6Bに示すような配置で測定する。

NO除去試験方法の制定後、種々の有機気体を同様の装置で評価する試験方法が制定された。しかし、屋外を対象とした流通型では平面の光触媒で除去するのに限界があるので、後述のような小箱（small chamber）型の反応装置を用いる方法（第4.3節）が提案されている。

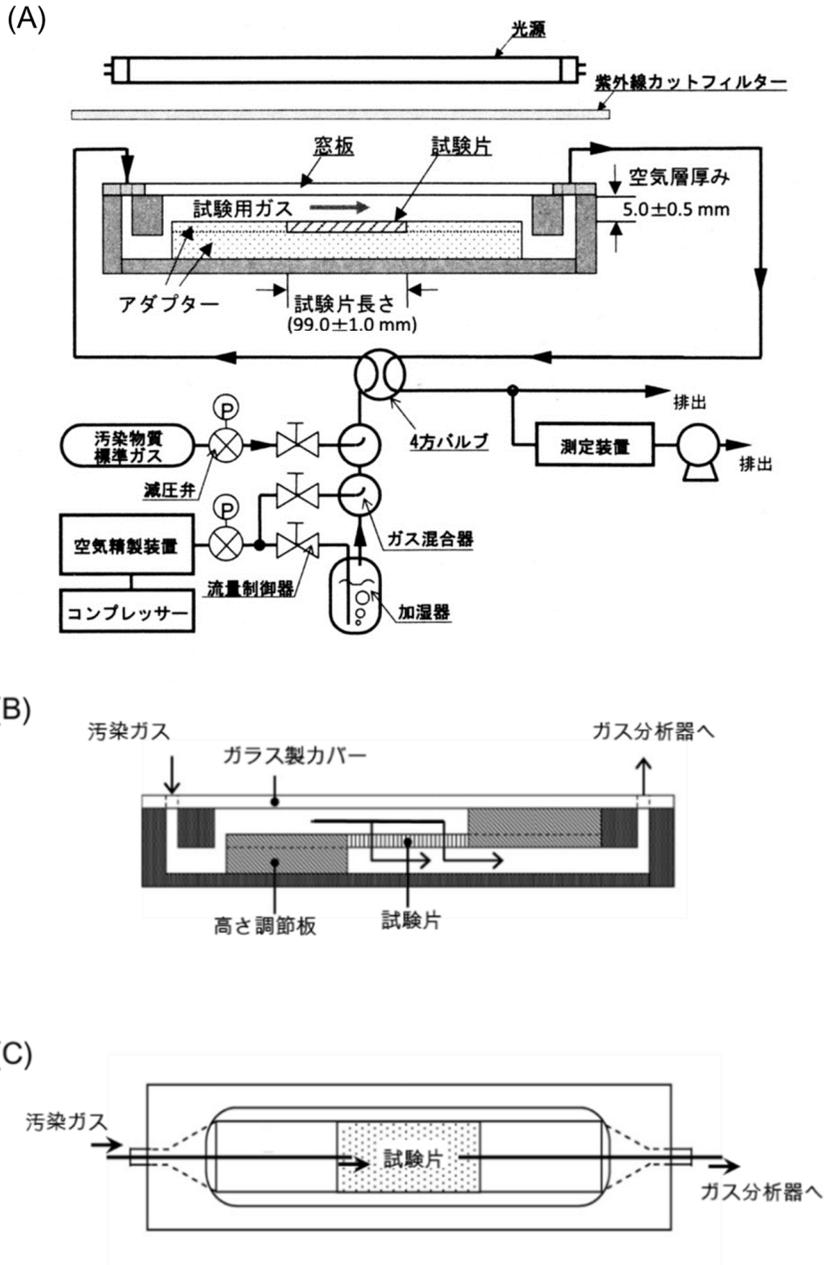


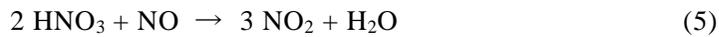
図 6 (A)空気浄化試験装置の模式図⁽⁵⁾ (B) フィルターが試験材料の場合 (C) 試験装置の平面図⁽³⁾

4.1 NO 除去

NO の除去試験の場合、NO と NO₂ の検出には、化学発光検出器を、そして、NO₃⁻ の検出にはイオンクロマトグラフィーを用いる。標準の条件では、NO ガス濃度は 1 ppmv (=1 μL/L) で流速 f は 3.0 L/min である。測定の一例を図 7 に示す。Time がゼロの斜線で示した照射前の領域 ‘A’ は吸着量を示し、領域 ‘B’ と ‘C’ は、それぞれ、除去された NO 量と発生した NO₂ 量を示す。試験片で除去された正味の NO_x 量, n_{NO_x} , は次式で表される。

$$n_{NO_x} = ((f \times 60) / 22.4) \times (B - C) \quad (2)$$

NO の光触媒分解では、次の 3 反応が生じる⁽¹⁵⁾。



従って、NO の除去速度は NO₂ 生成速度と一致する。硝酸 HNO₃ の検出も要求されるが、NO の減少量と NO₂ の発生量の差がそれに相当する。

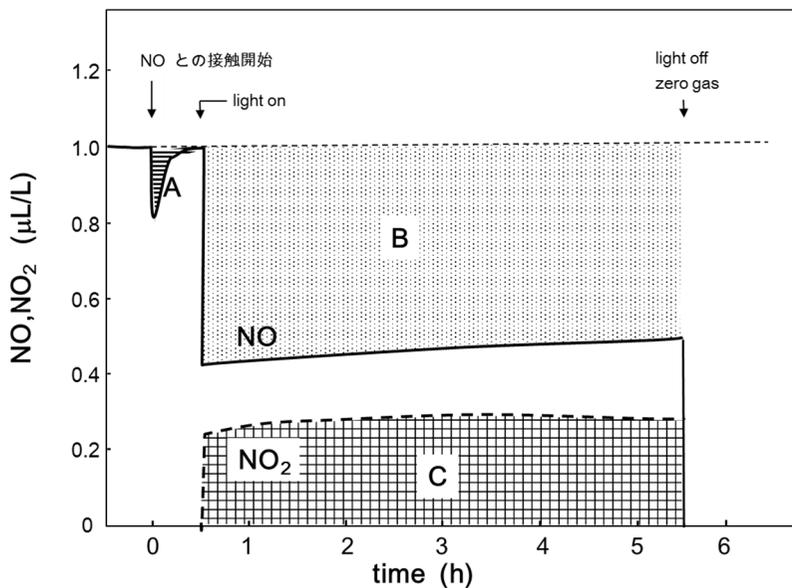


図 7 NO 除去試験における典型的なデータ (Mills, J. Photochem. Photobiol.A, 2012, Elsevier)⁽³⁾

4.2 有機汚染物質の除去

光触媒製品の揮発性有機化合物 (VOC, Volatile Organic Compounds)、即ち、アセトアルデヒド、トルエン、ホルムアルデヒド、そしてメチルメルカプタンの除去性能の評価は図6と同様な試験片ホルダーを用いて行う。NOの場合には、ガス濃度の連続測定が可能であったが、有機物分析でガスクロマトグラフ (GC) を用いる場合には、図8に示すような、6-方向バルブを用いて定期的なサンプリングを行う。あるいは、再現性のよいガスタイトシリンジでサンプリングしてもよい。この場合、最後の1時間には少なくとも3回のサンプリングを行う。アセトアルデヒドの除去試験 (JIS 1751-2) については、検出は GC のほか、インライン FT-IR や非分散型 (干渉フィルター型) 分光光度計による IR 検出でも可能であり、その場合は連続して濃度を測定できる。

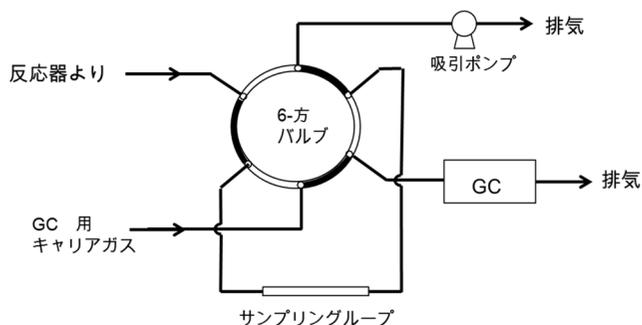


図8 ガスクロマトグラフィー (GC) で分析するためのバルブ。サンプリングの際は60度回転して経路が入れ替わる。

まず、試験片を12~24時間の紫外光照射で有機物除去する。その後、湿度50%のCO₂を含まない人工空気 (zero gas) を流通して光源を照射したときに、CO₂濃度が1 ppmv (1 μL/L) 以下であることを確かめてから実験を開始する。バインダー等の分解等のため、CO₂の発生が1 ppmv 以下にならない場合は、CO₂の測定をしない。暗条件で5 ppmvのアセトアルデヒドを含む試験気体を流速 $f = 1.0 \text{ mL/min}$ で供給する。90分経過してもアセトアルデヒドの吸着が止まらず、濃度が供給濃度の90%以上にならない場合は、その試験材料片には、この試験法を適用できないと判断する。

典型的な実験例を図9に示す⁽³⁾。ここでは実線でアセトアルデヒド濃度を示してある。光照射中にアセトアルデヒド濃度が、5 μL/Lから減少した部分Bの面積から、次式でアセトアルデヒドの除去量 n_A を計算できる。

$$n_A = (f/22.4) \times B \quad (6)$$

試験開始 30 分後から 3 時間照射するが、最後の 1 時間のアセトアルデヒド濃度[A]と供給アセトアルデヒド濃度[A]₀から除去率 R%を次式で計算する。

$$R(\%) = ([A]_0 - [A]) / [A]_0 \times 100\% \quad (7)$$

図 9 には照射中の CO₂ 濃度の変化を破線で表してあり、破線で囲まれた右下がり斜線の領域 B' が CO₂ の生成量である。その面積はアセトアルデヒドの分解量を表す領域 B のおよそ 2 倍ある。アセトアルデヒドの光触媒分解では酢酸、蟻酸、ホルムアルデヒドが次のように中間体として存在し、最終的にアセトアルデヒド分解の 2 倍量の CO₂ が発生する。⁽³⁾

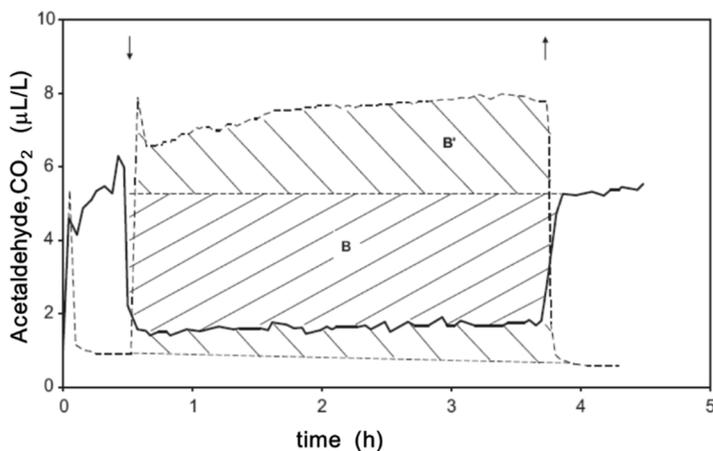


図 9 アセトアルデヒドの分解により CO₂ が発生する光触媒反応の典型的な ISO 試験のデータ。(Mills, J. Photochem.Photobiol.A 2012, Elsevier)⁽³⁾

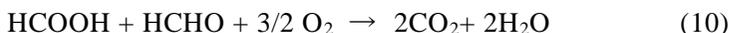


図 9 に示すように、アセトアルデヒド分解直後に CO₂ が発生するので、中間体の分解速度は速いと考えられる。

トルエン C₆H₅CH₃ の除去試験 (JIS R1751-3) では、1 ppmv の濃度のものを流通させる。C₆H₅CH₃ は分解すると C₆H₅CHO と C₆H₅COOH を経て、トルエン 1 分子が 14 CO₂ になる。水分がないと、これらの中間体が吸着するため反応は遅くなる。光触媒の種類によっては、水分があっても中間体が強く吸着することで、反応は遅くなり、他の方法で調べた光触媒活性と必ずしも一致し

ない場合がある。⁽³⁾

ホルムアルデヒド (HCHO)の分解活性試験(JIS R1751-4)にも加湿した 1 ppmv のガスを用いる。流速は 1.0 mL/min とするが、除去率が 5 %未満で低い場合は流速 0.5 mL/min あるいは試験片を 2 枚用いる。検出には GC を使えないので、JIS R1751-4 の場合、DNPH-HPLC (2,4-dinitrophenyl hydrazine- High Performance Liquid Chromatography) 法などを用いる。

メチルメルカプタン (CH₃SH)の分解活性試験 (JIS R1751-5) では 5 ppmv の濃度で流速は 1.0 mL/min を用いる。除去率が 5 %未満の場合、試験片を 2 枚並べて用いることができる。ISO では検出器は規定されていないが、JIS R1751-5 の場合、検出には FID のガスクロマトグラム (GC) を用いる。

4.3 小形チャンバー法によるホルムアルデヒド除去

室内光照射によるホルムアルデヒドの除去性能評価法として、NO 除去試験と類似の装置を用いた上記の試験方法(JIS R1751-4)があるが、実環境での効果予測には適用し難い。そこで、実際の室内環境を再現した使用環境再現試験の一種が試験チャンバーを用いる方法、JIS R1751-6 (ISO 18560-1) である。

装置の概念図を図 10 に示す。ガスの流速は一定に保たれ、入口と出口のガスは混合されないような構造になっている。試験片は端面と裏面をアルミ箔などで覆い、ガスに触れないようにする。サンプリングはガスの入口と出口で行う。全 VOC のバックグラウンド濃度は 20 g/m³ 以下、ホルムアルデヒドのバックグラウンド濃度は 2 g/m³ 以下とする。水蒸気

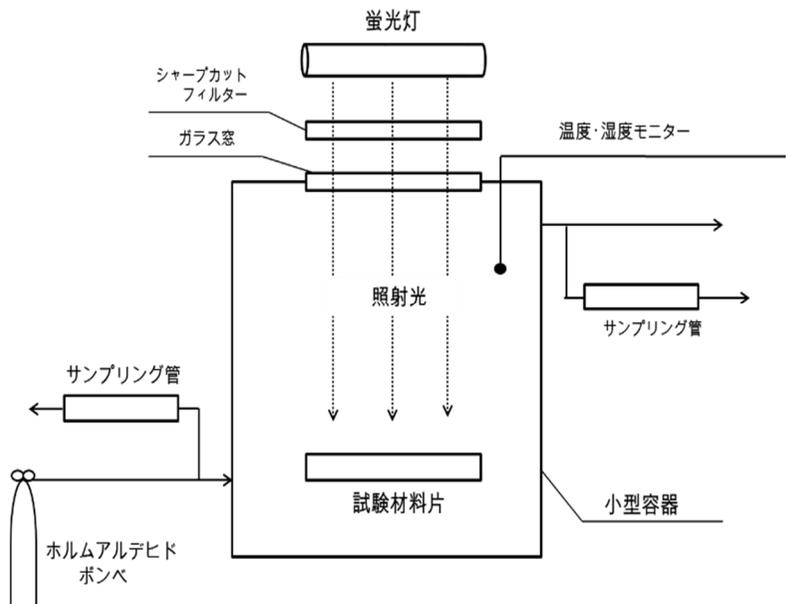


図 10 光触媒材料を試験するための小形チャンバー法の概念図。⁽¹⁶⁾

の物質移動係数は 15 m/h になるよう流速を調節する。この場合、流速は試料表面で 0.25 m/s 程度になる。換気回数は 0.5 回/h を標準として、試料面での照度は実環境を考慮して 1000 lx とする。試料を設置後、紫外光による清浄化後、WHO のガイドライン値の濃度のホルムアルデヒドを含む反応ガスを流し、1 日以上かけて出口の濃度が入口の濃度の 90% 以上あることで、吸着が飽和したことを確認する。ガイドライン値濃度 ρ_{gl} は $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ だが、場合によっては半分や 2 倍にする⁽¹⁶⁾。その後、室内照明条件で光照射を行い、小形チャンバーの換気量 q_c (m^3/h) と試験片の表面積 A (m^2) から除去速度 r ($\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$) を計算する。

$$r = (\rho_{in,t} - \rho_{out,t}) q_c / A \quad (11)$$

ここで、 $\rho_{in,t}$ と $\rho_{out,t}$ はそれぞれ、経過時間 t におけるホルムアルデヒドの供給濃度と出口濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) である。ガイドライン値濃度 ρ_{gl} における除去速度 r_{gl} ($\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$) は

$$r_{gl} = r \times (\rho_{gl} / \rho_{out,t}) = (\rho_{in,t} / \rho_{out,t} - 1) q_c \times \rho_{gl} / A \quad (12)$$

で計算する。

4.4 アセトアルデヒドの完全分解

上記のメチレンブルー色素による退色試験は、色素そのものが室内照明条件で光を吸収するので、利用できない。気相で VOC の減少をみる場合、光照射による触媒表面の変化で吸着特性が変化する場合があるので、光触媒分解活性を正確に評価し難い。そこで JIS/ISO では、最終製品ではなく光触媒素材の評価法として基礎的な研究における指針とするため、アセトアルデヒドの完全分解試験方法⁽¹⁷⁾を提案している。

試料の粉末を直径 6 cm のシャーレの底面全面に広がるように分散し、それを図 11A に示すような容積 500 mL の密閉可能な光照射容器に設置し、容器に合成空気を入れる。粉末に室内光を照射し、試料の汚れを取る。CO₂ の発生量が 2 ppm/h 以下になれば、清浄とみなす。反応器内の湿度を 50% にし 100 ppm のアセトアルデヒドを含む標準ガスを注入し、アセトアルデヒドの減少が生じないことで、吸着が終了したことを確認し、10000 lx の光を照射する。一定時間

毎に、系内のアセトアルデヒドと CO_2 の濃度を測定する。図 11B に示すように、 CO_2 濃度が 200 ppm 付近で変化しないことを確認できれば測定終了である。二酸化炭素の検出は、メタナイザーを備えた FID 検出の GC で行うとよい。また、マイクロ GC があると更に便利である。⁽¹⁷⁾

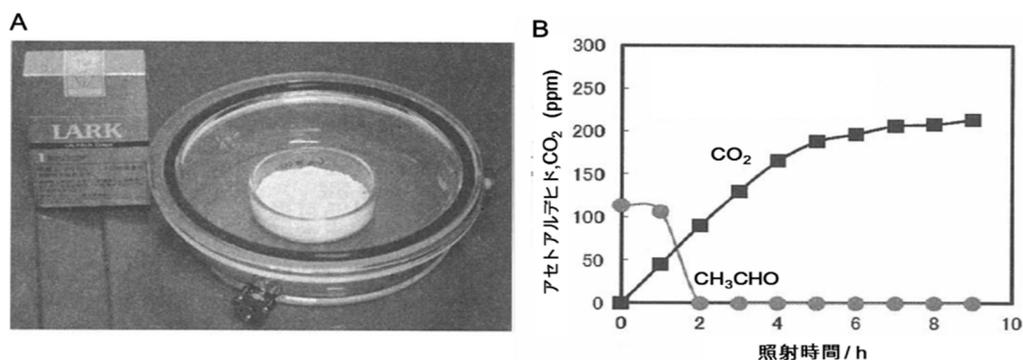


図 11 (A)アセトアルデヒド完全分解試験のための反応容器。(B)ガスの濃度変化の例⁽¹⁷⁾。

5 DMSO による水の浄化試験

光触媒機能として水中の汚染物質を分解して浄化することを目的とした製品も開発されているので、活性酸素の生成能力測定による光触媒材料の水質浄化性能試験が JIS R1704 (ISO 10676) で規定されている。10 cm×10 cm の試験片の表面に濃度 10 mg/L の DMSO 水溶液 500 mL を循環させ、一定時間毎に、10 mL 採取し、DMSO とメタンスルホン酸 (MSA, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) をイオンクロマトグラム、または (ISO では) GC で測定する。

この試験法では、DMSO が光触媒分解して MSA になるのは活性酸素、とくに OH ラジカルによる、と仮定しているが、OH ラジカルのみで光触媒反応が必ずしも進まないことが最近明らかになった⁽¹⁸⁾。また、OH ラジカルを選択的に観測するには、操作が安易な蛍光分光光度計を用いるさらに簡便な方法もある。⁽¹⁸⁾

この DMSO を用いる方法の特長は、試験試薬の吸着が少ないことである。しかし、DMSO はあまり一般的な汚染物質ではないことと、検出に用いるイオンクロマトグラフもそれほど一般的な分析機器でないことなどから、あまり適用されていない。フェノールなど分光光度計で簡単に測定できるものでもよいのではないかとの提案がなされている。⁽³⁾

6 溶存酸素消費

溶液中の有機物汚染物質を除去する光触媒性能の測定として、TOC（全有機物濃度）の減少を測定することもできるが、有機物の種類によっては分解生成物

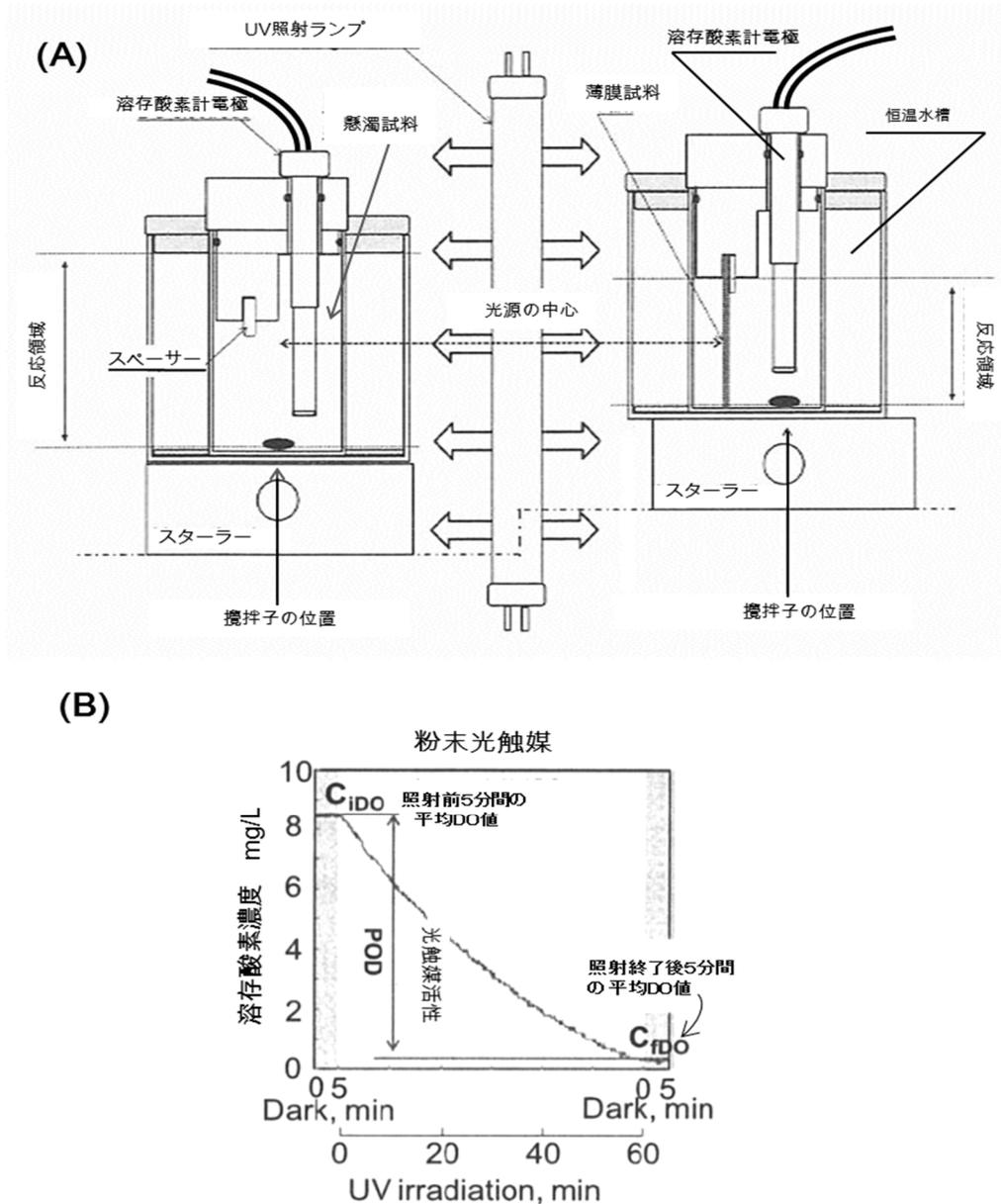


図 12 (A) 溶存酸素消費による光触媒活性試験法に用いる反応容器の粉末系 (左) と薄膜系 (右) の断面図. (B) 代表的な記録図 ⁽¹⁹⁾

が安定で分解しにくい場合もあるので、TOCそのものを基準にすると適用できる光触媒が制限される可能性がある。光触媒反応には酸素が必ず必要なので、より簡便な光触媒活性試験として、溶存酸素の減少を酸素濃度計で測定する方法が JIS R1708 (ISO 19722) として制定されている。⁽¹⁹⁾

新規の光触媒物質の開発では、粉末として作製される場合が多いので、粉末の活性試験法も要望されている。そのため、提案されている測定方法では、図 12A に示すように、薄膜試料と粉末試料の両方に適用できるようになっている。テフロン性のホルダーとガラス製の円筒容器で構成されており、容器の温度は水冷ジャケットで一定に保てる。ホルダーは、懸濁粉末（図左側）と板状試験片（図右側）のどちらにも使用できるように作られている。ホルダーには溶存酸素計を保持する穴と、有効表面が幅 3 cm 縦 5 cm の板状試験片を吊り下げするための溝がある。粉末の場合は、標準で 0.11 g/L の濃度で光触媒粉末を懸濁し、板の溝をテフロンで塞ぐとともに配置のように、水冷ジャケットの高さを変えて、照射位置をずらす。分析試薬としては 0.33 mM のフェノール溶液 125 mL を空気層が無いように容器に満たす。溶液中の溶存酸素の拡散を促進するため、いずれの場合にも、マグネチックスターラーを用いた速い攪拌が必要である。また、感度を稼ぐため、UV 照射光強度は 1.5 mW/cm² を標準としている。

図 12B に測定例を示す。粉末系の場合は、60 分照射後の溶存酸素の減少量あるいは、溶存酸素がゼロになった時間で活性を評価する。板状の光触媒材料は表面積が小さいので、180 分照射後の溶存酸素減少量で活性を評価する。⁽¹⁹⁾

7 微生物

7.1 抗菌性能 (Antibacterial activity)

光触媒製品の抗菌性能の評価法として、UV 光では JIS R1702 (ISO 27447) が、また室内光照射条件では JIS R1752 (ISO 17094) が制定されている。この方法は光触媒抗菌加工を施した膜状や平板状の製品に対応するが、抗菌繊維製品には対応しない。

光触媒抗菌加工した製品と無加工製品に細菌を接種し、光照射後の生菌数を測定し、抗菌加工した製品の生菌数の対数値と無加工製品の生菌数の対数値の差を抗菌活性の指標として用いる。したがって、この指標には光を照射しない条件で得られる生菌数の減少分も含まれる。

抗菌試験に用いられる菌は黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) と大腸菌 (*Escherichia coli*) で、世界微生物株保存機関連盟(WFCC, World Federation for Culture Collections)に加入している機関から入手可能である。

フィルム密着法では、光触媒抗菌加工していない試験片 (5 cm×5 cm、厚さ 10 mm 以内) を 9 枚用意し、試験菌接種直後、所定時間照射後と、所定時間暗所放置した後の試験にそれぞれ 3 枚を使用する。光触媒抗菌加工した試験片は 6 枚用意し、所定時間照射後と所定時間暗所放置後にそれぞれ 3 枚使用する。図 13 に示すように、滅菌済みシャーレの底に、滅菌した調湿用ろ紙を置き、滅菌水を適量入れる。この時、試験片と調湿用ろ紙が触れないようにガラス管またはガラス棒を置き、その上に試験片を光触媒加工面を上にして置く。試験菌液は約 6.7×10^5 から 2.6×10^6 個/mL となるように調製し、調製後すぐに使用する。菌液 0.15 mL を試験片に滴下し、面積が 4 cm×4 cm で厚さが 0.08 mm 以下の密着フィルム(ポリプロピレン製等)をかぶせ、シャーレに保湿用ガラスをかぶせる。紫外線照射条件の場合は 0.1 mW/cm^2 (昼間の室内の窓近く) ないし 0.001 mW/cm^2 (太陽光が入らない室内あるいは蛍光灯の紫外線) の強度で照射する。一方、室内光照射条件の場合は照射光強度を 1000 lx を標準とするが、最大 3000 lx でもよい。25℃で 8 時間 (あるいは 4 時間) 照射後、試験菌を培地溶液で洗い出し、その一部を、10 倍単位で希釈し、寒天培地で 2 日間培養後コロニーの数を数えて元の生菌数を計算する。無加工試験片の照射後の生菌数と光触媒加工試験片の照射後の生菌数との比の対数を抗菌活性値とする。

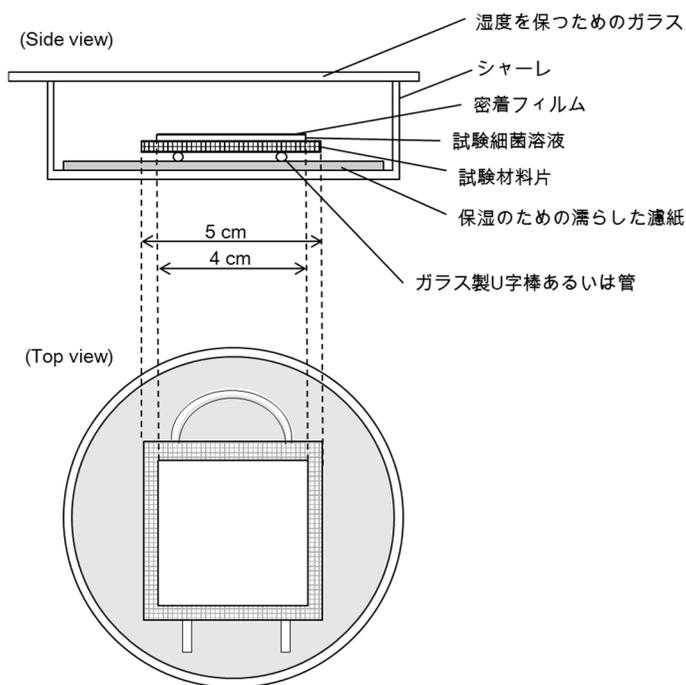


図 13 密着フィルムを用いる抗菌試験法の配置。

7.2 抗カビ性能 (Antifungal activity)

JIS R1705 (ISO 13125) では光触媒加工製品の抗かび性の試験方法 (紫外線照射) について規定している。界面活性剤を含む生理食塩水にかびの胞子を均一に分散させた懸濁液を用い、図 13 の抗菌の場合と同様の装置で光照射する。その後、上記の抗菌試験と類似した操作を行う。光照射または暗所保存後の試験片上に存在する発芽・発育が可能なカビ胞子の数を数え、生存胞子数の比の対数を活性値とする。試験に用いるカビはアスペルギルス ニゲル (*Aspergillus niger*、クロコウジカビ)あるいはペニシリウムフニコロスム (*Penicillium pinophilum*) とする。試験液中の胞子濃度は 5.0×10^5 個/mL とする。

7.3 抗ウイルス活性 (Antiviral activity)

光触媒製品の抗ウイルス活性については、JIS R1706/1756 (ISO 18061/18071) に試験法が規定されている。図 14 に概略で示すように、試験片にバクテリオファージ (Bacteriophage) Q β を接種し、光照射後の感染価を測定し評価する。ウイルスはそれ自体増殖しないので、大腸菌 (*Escherichia coli*) に感染させ、寒天培地で、大腸菌のプラーク数を数えて、感染価を評価する。試験に使うバクテリオファージ液の濃度を 6.7×10^6 から 2.6×10^7 pfu/mL となるように調製する。

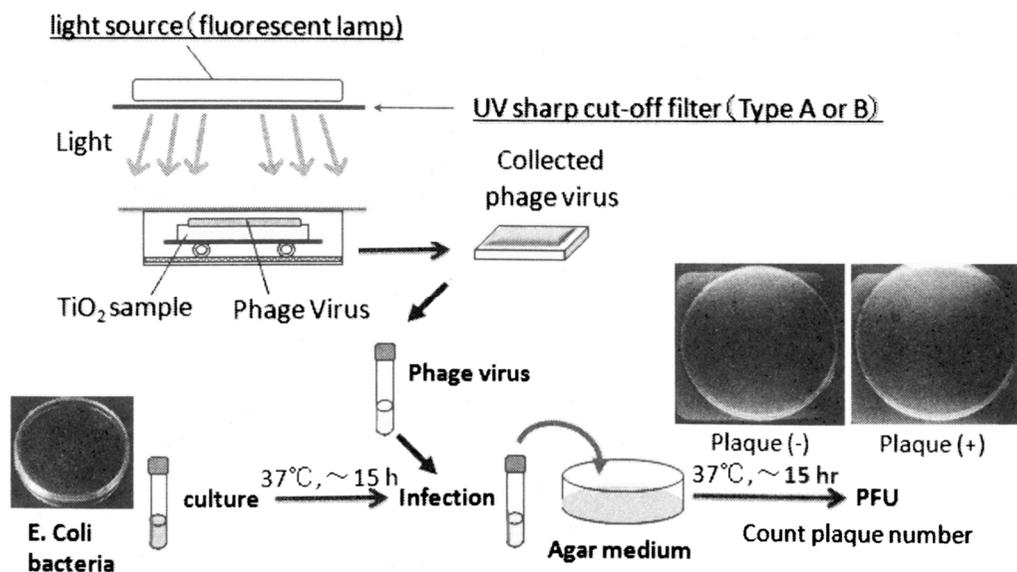


図 14 室内光による抗ウイルス活性試験の手順⁽²⁰⁾

照度は可視光（室内光）で 200 lx 以下、紫外光では 0.001 mW/cm^2 以下で実験する。⁽²⁰⁾

7.4 防藻活性 (Antialgal activity)

極微藻類(algal)は水と太陽さえあれば、光合成により自ら栄養を作り出してどこにでも生育することができ、食物連鎖の第一次生産者として重要な役割を果たす。例えば藻類と菌類の共生関係はよく知られており、藻類が建物の表面の汚れとして景観を損ねるだけでなく、菌類に栄養を与え、塗装やコンクリートの内部を侵食し、劣化や腐食を引き起こす。そこで、 TiO_2 光触媒の防藻活性に期待が寄せられている。しかし、かび(fungi)と異なり、藻(algae)は、生育に時間がかかるため、菌類のような培養による評価方法ではその分解を調べられない⁽²¹⁾。そのため、ISO 19635 (対応する JIS は無い)で、培養によらない防藻効果の試験法が提案されている。すなわち、藻類の細胞が死滅するとクロロフィル

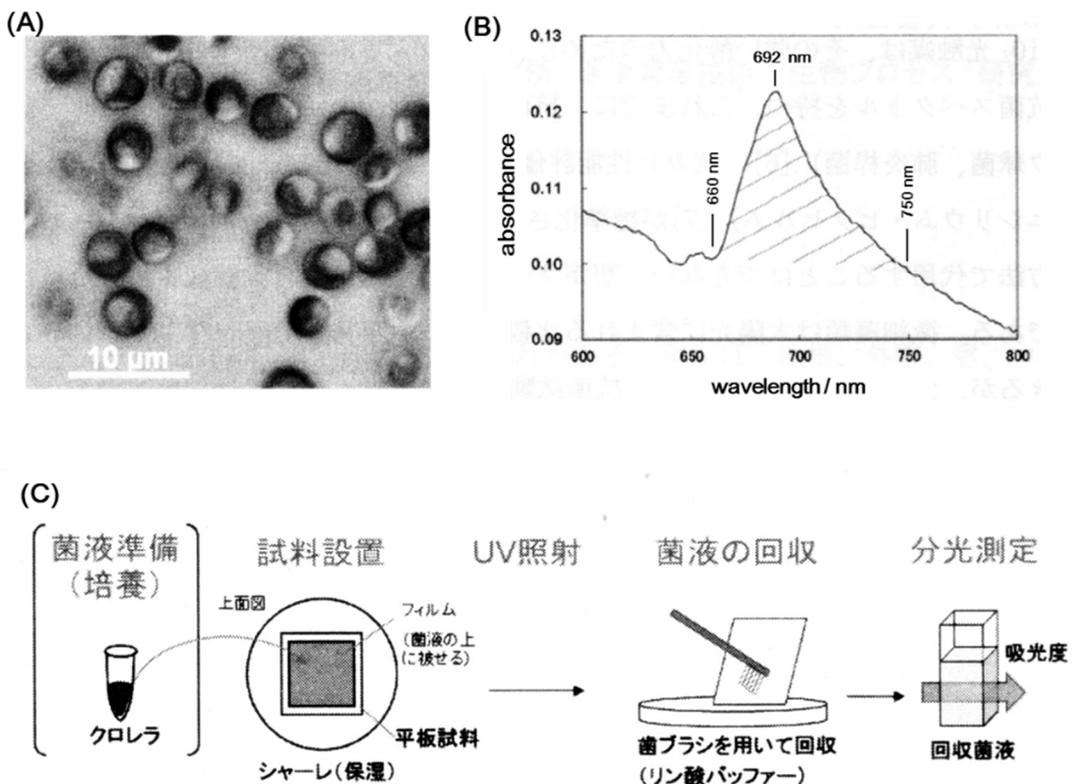


図 15 (A) 緑藻の光学写真と (B) 緑藻(菌)液の吸収スペクトルで斜線が緑藻の吸収。(C) 平板状光触媒材料の抗菌性能と防藻性能の評価手順の比較⁽²¹⁾

色素が退色するという原理を利用した簡便な評価法が提案されている。図 15A と B には、藻の一種であるクロレラ (*Chlorella vulgaris*) の顕微鏡写真と、藻液の吸収スペクトルをそれぞれ示している。3つの波長 (660, 692, 750 nm) で表わされる斜線部分は藻の中のクロロフィルによる吸収であり、この部分の吸収強度から、藻の死滅量を計算する。クロロフィルを吸収スペクトルから定量するというこの方法では、菌液中の菌(緑藻)の数を数えるための培養過程がないので、簡便に行える (図 15C)。

8 水の太陽光分解反応の評価方法

工業化にはまだ至っていないが、水の光分解に光触媒を適用することを目指す研究報告が多い。それゆえ、JIS/ISO ではまだ検討されていないが、粉末光触媒による水分解の活性試験法の例を示そう。

水の完全分解について数多くの報告を出している工藤らは、光触媒活性評価の手法として、真空ラインを備えた閉鎖ガス循環系を用いている⁽²²⁾。図 16A に示すように、反応容器と気体サンプリング部がガスクロマトグラム(GC)と直接連結している。光触媒活性が過大でガスクロマトグラムで測定が難しい場合には発生ガスの体積測定を行う。水の分解の実験では O₂ の定量が非常に重要なので、実験装置は空気を遮断する必要がある。反応容器には

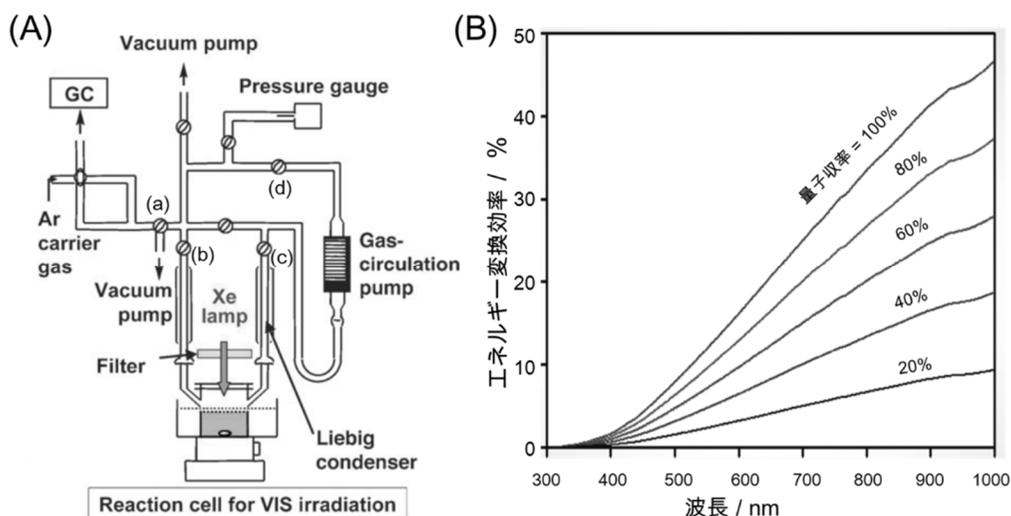


図 16 (A) 水分解の光触媒活性試験の循環型反応装置⁽²²⁾ (B) 種々の量子収率を有する光触媒を用いた太陽光のエネルギー変換率⁽²³⁾

いくつか種類があるが、内部照射型反応容器を用いると一般的に照射が効率的になる。図 16A には上部からガラスフィルターを通してキセノン灯を照射する形式の外部照射型反応容器を示している。操作手順を簡単に説明すると、アルゴン(Ar)ガスをポンプで (b), (c), (d) のバルブを順次通って循環させる。一定時間照射後、あらかじめ真空にした 3 方バルブ(a)の左部の領域に循環ガスの一部をサンプリングし、GC で分析する⁽²²⁾。

水の光触媒での分解反応を分析する際、重要なのは、(i)生成する H_2 と O_2 の比が 2:1 であること、(ii)発生するガスの生成量が照射時間と共に増加すること、(iii)ガス発生量の照射波長依存性が吸収波長に対応すること、(iv)生成量の TON (Turn Over Number) が 1 以上であることである。ここで、TON とは発生する H_2 と O_2 の量の活性点 (active sites) に対する比である。しかし、活性点の量を見積もるのは一般に難しいので、表面原子数を用いることもある⁽²²⁾。光触媒量で光触媒活性を規格化して、触媒量当たりの反応速度 $\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ で表している論文もある。確かに、光の吸収量は半導体量に比例して増加するが、比表面積あるいは活性部位の違いが考慮されないので、適切とは言えない。 H_2 や O_2 のガス発生量は、個々の実験条件下で $\mu\text{mol h}^{-1}$ のようなガスの発生速度で表されるが、触媒量以外に照射光強度にも依存する。そのため、それぞれの研究者間での比較が難しい。光の強度は光パワーメータ (radio meter) で簡便に測定できるので、発生速度を光触媒の照射光強度で割ると、光触媒の性能をおよそ比較できる。これを見かけの量子収率 (AQY, apparent quantum yield) という。量子収率を計算するには吸収光量を見積もる必要がある。入射光の一部が半導体光触媒に吸収され、残りは反射 (散乱) あるいは透過するので、その割合が分かれば実際の吸収光量を見積もれ、量子収率を計算することができる。したがって、AQY は、実際の量子収率より小さくでる。AQY を量子収率と区別するために、量子効率 (quantum efficiency、あるいは photonic efficiency) という用語も IUPAC で推奨されている⁽²⁴⁾。励起の速度は、各波長の光強度と吸収率で決まるので (第 5 章 (9) 式)、AQY で評価する場合には、実験で用いた光源とフィルターの種類で照射波長分布を知ること、および、光触媒の吸収スペクトルに関する知見を有することが重要である。

実用化を考えると、水の分解の光触媒活性評価は、太陽光の全エネルギーに対する、水の分解エネルギーで表すべきで、吸収光子数と生成分子数の比であ

る量子収率と対応させるには、吸収スペクトルが重要になる。太陽光スペクトルは第2章で示したように長波長側の照度が高い。一方、半導体光触媒は、バンドギャップ E_g に対応する波長(=1240/ E_g) より短波長（高エネルギー）の光のみ吸収でき、利用できるエネルギーは最大 E_g である。したがって、量子効率が100%だとしても、利用できるエネルギー変換効率は、図16Bに示すように変わる。実際には量子効率は100%以下なので、図に示すように、太陽エネルギー変換効率はさらに減少する。そのため、擬似太陽光源としないで、励起波長分布を規定したうえでAQYを報告している研究報告が多い。

太陽光エネルギーの水素エネルギーへの変換効率 STH (Solar To Hydrogen conversion efficiency)と水素生成速度との関係を計算してみよう。太陽光のパワー密度は112 mW/cm²なので、太陽光の照射面積がA (cm²)で、2光子使う水素の発生速度が r_H (mmol s⁻¹) であれば、STHは次式で表わされる。

$$\text{STH}(\%) = r_H \times 2 \times F \times 1.23 \text{ V} / (A \times 112 \text{ mW cm}^{-2}) \times 100 \quad (13)$$

ここで、 F はFaraday定数である。100%のSTHでは0.47 μmol cm⁻²s⁻¹のH₂が発生する。光触媒によるH₂発生と比較されるのは、太陽電池と水電解装置を組合せたH₂発生である。現在、太陽電池のエネルギー変換効率は31%あり、これを高効率な水電解セルにつなぐ事で、24.4%のSTHが達成されている⁽²⁵⁾。このSTHを上回る光触媒は、少なくとも波長700 nmまでの太陽光を吸収し利用することが必要なことを図16Bは示している。

引用文献

- (1) “*Introduction to Photocatalysis: From Basic Science to Applications*”. Y. Nosaka and A. Nosaka, Royal Society of Chemistry, 272pp (2016).
- (2) 野坂芳雄、野坂篤子：光触媒基礎講座(VI) 光触媒の活性評価、「*会報光触媒*」2018, 56, 18-41.
- (3) A. Mills, C. Hill and P. K. J. Robertson, Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *J. Photochem. Photobiol. A* 2012, 237, 7–23.
- (4) International Organization for Standardization, <https://www.iso.org/committee/54756/x/catalogue/p/1/u/0/w/0/d/0>
- (5) 竹内浩士、佐野泰三：光触媒材料の室内照明条件における空気浄化性能試験方法「*会報光触媒*」2015, 46, 76–81.

- (6) 竹内浩士、佐野泰三：試験方法標準化の現状と欧州の動向「会報光触媒」**2017**, 53, 6–13.
- (7) 竹下 秀：光触媒の試験光源に関する JIS 規格/ISO 規格と光源の最新動向「会報光触媒」**2015**, 46, 58–65.
- (8) 小西由也：室内照明環境における半導体光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法—水接触角の測定「会報光触媒」**2015**, 46, 66–71.
- (9) Tabulated Molar Extinction coefficient for methylene blue in water. *Oregon Medical Laser Center*: <http://omlc.org/spectra/mb/mb-water.html>
- (10) R.W. Matthews, Photocatalytic oxidation and adsorption of methylene blue on thin films of near-ultraviolet-illuminated TiO₂. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1989**, 85, 1291–1302.
- (11) A. Mills, et al., A simple, inexpensive method for the rapid testing of the photocatalytic activity of self-cleaning surfaces. *J. Photochem. Photobiol. A* **2013**, 272, 18–20, and https://en.wikipedia.org/wiki/Photocatalyst_activity_indicator_ink
- (12) A. Mills and N. Wells, Indoor and outdoor monitoring of photocatalytic activity using a mobile phone app. and a photocatalytic activity indicator ink (*paii*). *J. Photochem. Photobiol. A* **2015**, 298, 64–67.
- (13) A. Mills, J. Wang, S.-K. Lee and M. Simonsen, An intelligence ink for photocatalytic films. *Chem. Commun.* **2005**, 2721–2723.
- (14) A. Mills, N. Wells and C. O'Rourke, Probing the activities of UV and visible-light absorbing photocatalyst powders using a resazurin-based photocatalyst activity indicator ink (*Rz Paii*). *J. Photochem. Photobiol. A* **2017**, 338, 123–133.
- (15) A. Mills and S. Elouali, The nitric oxide ISO photocatalytic reactor system: Measurement of NO_x removal activity and capacity. *J. Photochem. Photobiol. A* **2015**, 305, 29–36.
- (16) JIS R1751-6:2013 ファインセラミックス—可視光応答形光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第 6 部：小形チャンバーを用いたホルムアルデヒドの除去性能.
- (17) 黒田 靖：光触媒性能試験方法標準化の現状と展望—可視光・完全分解。「会報光触媒」**2015**, 46, 72-75.
- (18) Y. Nosaka and A. Y. Nosaka, Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 11302–11336.
- (19) 平川 力：ファインセラミックス—溶存酸素消費量による光触媒活性の決定試験法「会報光触媒」**2015**, 46, 88–93.
- (20) 竹下朱実、石黒 斉、窪田吉信：可視光応答型光触媒抗ウイルス性能試験方法「会報光触媒」**2015**, 46, 82–87.
- (21) 大古善久、花田 智：光触媒製品の防藻性能評価方法。「会報光触媒」**2015**, 46,

94–97.

- (22) A. Kudo and Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- (23) K. Maeda and K. Domen, Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2655–2661.
- (24) S. E. Braslavsky, A. M. Braun, A. E. Cassano, A. V. Emeline, M. I. Litter, L. Palmisano, V. N. Parmon and N. Serpone, Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 931–1041.
- (25) A. Nakamura, Y. Ota, K. Koike, Y. Hidaka, K. Nishioka, M. Sugiyama and K. Fujii, A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells. *Applied Physics Express*, **2015**, *8*, 107101.