



Title	常識は覆るのか?! : 光触媒反応における酸素の還元機構
Author(s)	大谷, 文章; 阿部, 竜
Description	化学レビュー(第6回)光触媒化学
Citation	化学, 63(9), 19-23
Issue Date	2008-09
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/48664
Type	journal article
File Information	chemistry63_19.pdf



常識は覆るのか?! 光触媒反応における酸素の還元機構

大谷文章・阿部竜

北海道大学触媒化学研究センター

「光触媒反応」再考

光触媒反応ということばは広く知られるようになったが、その定義はさまざまで、「なんとなく」使われていることが多い。いろいろな定義の共通項は、「ある物質（光触媒）が光を吸収することにより起こる反応のうち、反応前後でその物質が変化しないもの」というところだろうか。「ある物質」としては分子やイオンでもいいのだが、通常は、粉末粒子などの固体を思い浮かべることが多い。この手の光触媒反応が、いわゆる「不均一系光触媒反応」である。1980年代には、反応によって光エネルギーが化学エネルギーとして蓄積される、つまりギブズ自由エネルギー変化が正の反応（photosynthetic reaction）と、ほんらいは自発的にすすむギブズ自由エネルギー変化が負の反応（photocatalytic reaction）に分類されるべきという主張¹⁾もあった（図1）が、現在ではこの話はすっかり忘れられてしまい、ギブズ自由エネルギー変化が正であっても、負であっても光触媒反応（photocatalytic reaction）とよばれる。

いま、光触媒反応に関する研究のトレンドは「可視光応答化」である。どんな風にくくっても、あるいは、どこから買ってきて「そこそこ（appreciable）」の活性をしめす酸化チタン（TiO₂；チタニア）は、すでに光触媒としての実用化がすすんでいるが、いかんせん紫外光しか吸収しない。屋外の太陽光や室内の蛍光灯に含まれるほんのわずかな紫外光だけでなく、可視光（のすくなくとも一部）を利用しようというわけである。この可視光応答化の研究がすすむにつれて、うかびあがってきた（...と著者が感じているだけかもしれないが）ことが2つある。1つは、反応のギブズ自由エネルギー変化の正負によって、高い活性をしめす光触媒の種類がちがうことである。光-化学エネルギー変換系である水の全分解（H₂O → H₂ + 1/2 O₂）に効く可視光応答性光触媒は、意外にも、放っておいても勝手にすすむはずの有機化合物の酸化分解反応には使えない。逆もまたしかり。20年以上まえの分類の意味が顕在化してきたことになる。もう1つは、これまで光触媒を設計するときの基本となっていたバンド位置（構造）と標準電極電位の比較だけでは説明できない現象がみられるようになってきたことである。

酸素を還元する

酸素を還元すると水になる。



高校生でも知っている「あたり前」の反応である。ギブズ自由エネルギー変化が負，すなわち自発的にすすむ反応の代表例は物質の酸素酸化反応であり，空気中での光触媒反応では，正孔によって有機，無機物質が酸化され，それと同時に励起電子が酸素分子を還元する。光触媒の解説にはかならず書いてある説明である。それでは，だれが「酸素が還元されてなにができるのか」をしらべたのか。

条件によっては，光触媒反応によって水を酸化して酸素にすることができる。水の全分解の一部である。つまり，式（1）の逆反応（《》内はpH=0における標準水素電極基準の標準電極電位）。



この反応については，同位体ラベルした水（ H_2^{18}O ）をつかった実験によって，酸素の起源が水であること（もしそうでなかったら，光触媒中の格子酸素）を20年以上まえに著者らが確認した²⁾。しかし，式（1）の光触媒反応については，「たぶんそうなのだろう」という程度である。酸素が還元されて水になる，という以外には過酸化水素が生成するという報告もある。光触媒に関する初期の研究では，酸化亜鉛によるイソプロピルアルコールの酸素酸化反応により，酸素は2電子還元されて過酸化水素ができるとされている³⁾。



さいきんの報告でも，松村らが酸化チタンによるアルコールの光触媒酸化の過程で過酸化水素を検出⁴⁾しているし，立間らが見いだした遠隔酸化反応（remote oxidation）において，酸化チタン光触媒膜が光を吸収することによって生じる比較的長寿命の活性種である過酸化水素が気相中を移動し，酸化チタンとは離れた場所で酸化反応が起こることを確認している⁵⁾。

酸素の1電子還元

過酸化水素が生成しているようだという報告があるにもかかわらず，光触媒の解説ではあいかわらず，「励起電子は酸素を還元する」としか書いていないのは，過酸化水素が比較的簡単に分解してしまうことと，過酸化水素ができようが，水ができようが，その第一歩が酸素の1電子還元であると信じられてきたからかもしれない。生成物がラジカルであり，寿命があるため，この1電子還元反応もわかったようでわからない反応である。プロトン付加をとまなうかどうかで2つの可能性があり，標準電極電位がすこしことになる。





これらの酸素活性種ができたとして、そのあとどうなるのかについてははっきりしていないが、スーパーオキシドアニオンラジカル ($\text{O}_2^{\cdot-}$) が光触媒反応によって生成することが確認されており、比較的ながい寿命をもつようである⁶⁾。

酸化チタン（アナタース結晶）の伝導帯下端（伝導帯の底）はだいたい -0.2 V （アナタース；標準水素電極基準， $\text{pH}=0$ ）あたり⁷⁾と考えられている。式（5）の電極電位は pH によって変化するが、金属酸化物のバンド位置もおなじ pH 依存性をもつため、結局のところ相対的な位置関係は変化せず、約 150 mV ほど伝導帯下端の方が負側になる。いっぽう、式（4）の電位は pH に依存しないので、 pH を上昇させて伝導帯下端の電位を負側にシフトさせると逆転し、 $\text{pH}=7$ 程度では約 300 mV ほど伝導帯下端の方が負側となる。酸素への励起電子の移動がおこるぎりぎりのエネルギー差というところだろうか。実際に、約 0.2 V 正側に伝導帯があるとされるルチルの酸化チタンは酸素酸化活性が低いことが多い。

ところで、金属酸化物の価電子帯は、おもに酸素の 2p 軌道から構成されているので、金属の種類をかえてもバンドギャップと伝導帯位置が変化するだけで、価電子帯位置は変化しないと考えられている（図2）⁸⁾。ということは、可視光応答化、つまりバンドギャップがちいさい金属酸化物を用いると、伝導帯がさがってしまうことになる。この予測どおり、黄色の粉末である酸化タングステン⁹⁾は、水の還元による水素生成も酸素の還元も起こらない。逆にいえば、酸化チタンの活性が比較的高いのは、酸素を1電子還元するにじゅうぶんな伝導帯位置をもっているから、ということもできる。酸化チタンは「正孔の酸化力がつよい」ということになっているが、じつは、「励起電子が酸素を1電子還元できる」というのがだいじなのである。

白金を担持させた酸化タングステン光触媒

単純金属酸化物（1種類の金属の酸化物）では、Scaife⁸⁾がいうとおり、酸素が還元できるだけの伝導帯位置をたもちながらバンドギャップを小さくすることはむずかしい。水の全分解をめざす場合でも事情はだいたいおなじである。水素の発生にかかわる標準電極電位、つまり標準水素電極電位が 0 V だからである。



したがって、光触媒反応による酸素酸化反応でも、水の全分解でも、可視光を照射して反応を進行させるためには、酸化チタンに何かをまぜる、いわゆるドーピングか、複合金属酸化物を使うことによって、あらたな電子のレベルを価電子帯のすぐ上あたりに導入し、伝導帯の位置を変えずに価電子帯上端の位置を上昇させる、ということになる。これが「可視光応答化」の基本戦略である。ところが、すでに指摘されていた⁹⁾とおり、光触媒に格子欠陥がたくさんあると、そこで励起電子と正孔の再結合が起こってしまい、

活性が低下してしまう。ドーピングはまさしく結晶に格子欠陥を導入することであり、また、複合金属酸化物では、複数の金属イオンが量論どおりに入っていないとやはり格子欠陥が生成する。その意味で、この戦略は、「可視光応答性はでるが、紫外光照射下での活性が低下する」という『諸刃の剣』であるという認識がひろがり、業界ではすこし閉塞感がただよっていた。

そんななかで、著者らの研究室では、酸化タングステンに微量の白金ナノ粒子を担持させる（図3）と、可視光照射下で水中や空気中の有機化合物を効率よく分解することを見出した（図4）¹⁰⁾。作用スペクトル¹¹⁾（光反応の効率＝みかけの量子収率の波長依存性）を測定してみると、そのかたちが酸化タングステンの拡散反射スペクトルとほぼ一致しているので、酸化タングステンが光を吸収して反応が起こっていることはまちがいない。しかし、酸化タングステンは酸素を還元できないはず、これが「光触媒の常識」ではなかったか。励起電子が光触媒のなかに蓄積すると、バンド全体が押しあげられて伝導帯下端が上昇することが活性発現の理由かもしれないとも思ったが、白金を担持させても、たとえば脱気したメタノール水溶液からの水素発生はやはり進行しない。そうすると、白金担持酸化タングステン系では酸素の還元が1電子過程ではないと考えざるをえない。

酸素の4電子還元

よく考えれば白金は燃料電池の電極触媒であり、酸素の4電子還元（式（1））反応を触媒する。ということは、これがうまくいくなら、空気中での反応、すなわち、光触媒酸素酸化反応にかぎっていえば、伝導帯下端が標準水素電極基準、pH=0で+1.23 Vより卑（負側）であればよいことになる。酸化チタンのバンドギャップは3 eVくらいなので、酸素の4電子還元の過電圧をすこし楽観的に200 mV程度まで小さくできると仮定するなら、伝導帯は1 Vくらい下がって（正側）もだいじょうぶである。そうするとバンドギャップは約2 eV以上あればいいことになり、金属酸化物の光触媒なら約600 nmまでの可視光を利用できる（Scaifeのプロット⁸⁾でいえばほとんどぜんぶの金属酸化物！）。あとは、酸素の4電子還元をいかにうまく進行させるか、という速度論的な問題になる。価電子帯の位置、つまり正孔の酸化力は、金属の種類を変えても変化しないと考えられるからである。

さらによく考えれば、励起電子による酸素の1電子還元と正孔による有機、無機物質の酸化を想定する従来の説明だと、酸化される物質からより高い標準電極電位の酸素へ電子が移動することになる。これはつまりギブズ自由エネルギーが正ということになり、話が合わない。どうもわれわれはバンド図による光触媒反応機構の説明を信じこみすぎたようである。

いまのところ、白金を担持させた酸化タングステン光触媒において酸素が4電子還元されているという直接的な根拠はないが、二重励起光音響分光法などの結果から、酸化タングステン中の電子が白金を介して酸素分子に移動していることはほぼまちがいない¹⁰⁾。

酸化チタン光触媒による酸素の還元

それでは、酸化チタンでは何が起きているのだろうか。無酸素系で水素を発生させる場合には、白金担持は活性を劇的に向上させる。おそらく、酸化チタンの表面では水素発生の特電圧が大きく水素が発生しないが、水素発生に対する特電圧もちいさい白金上で励起電子が水を還元できるようになったためである。しかし、酸素酸化反応系では、白金担持により活性が2倍をこえて向上するようなことはない。このことは、酸化チタンは、もともと1電子還元反応を起こしうると考えれば説明できるが、酸素が最終的に水になるのかどうか、とちゅうの中間生成物がどの程度できるのか、などは未解明である。

酸化チタンをコーティングすると、空気中での光照射によって水接触角がほぼゼロにまで減少する「超親水化現象」が知られている。表面に付着した有機化合物が光触媒反応によって分解されることによって水接触角が減少するが、これによって接触角は10度程度までしか減少せず¹²⁾、10度以下の領域ではべつの反応が起こっているようである。この反応機構についてはまだ議論があるようだが、酸化チタン以外の金属酸化物では水接触角が10度以下になることがまれであることを考えると、酸素の1電子還元によって生じる中間体が関与している可能性もある。

いま酸素の還元が面白い

というわけで、光触媒反応における酸素の還元について考察してみた。どうやら、1電子還元によるスーパーオキシドアニオンラジカルの生成だけを考えていたこれまでの常識は変えなければならない。触媒燃焼や燃料電池の触媒、あるいは電解反応の電極触媒などでは、「いかにうまく酸素の4電子還元を進行させるか」が研究されてきたわけで、ようやく光触媒の研究がそのレベルにやってきたことにすぎない。まだまだ光触媒活性や効率の向上が期待される。また、紙面の制約のためここではのべなかったが、酸素分子の存在下ではラジカル連鎖反応によって反応の効率が大幅に向上する機構が提案されている¹³⁾。そう、いま酸素の還元が面白い。

- 1) A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **86**, 172 (1982).
- 2) S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiura, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **79**, 2685 (1983).
- 3) 藤田勇三郎, 触媒, **3**, 235 (1961).
- 4) H. Goto, Y. Hanada, T. Ohno, M. Matsumura, *J. Catal.*, **225**, 223 (2004).
- 5) W. Kubo, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16034 (2006).
- 6) T. Daimon, T. Hirakawa, M. Kitazawa, J. Suetake, Y. Nosaka, *Appl. Catal. A Gen.*, **340**, 169 (2008).
- 7) L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klenz, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6716 (1996).
- 8) D. E. Scaife, *Solar Energy*, **25**, 41 (1980).
- 9) たとえば, S.-y. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, S. Ikeda, H. Noguchi, K. Uosaki, B. Ohtani, *Res. Chem. Interm.*, **33**, 285 (2007).
- 10) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, in press (2008). DOI:

10.1021/ja800835q

- 11) B. Ohtani, *Chem. Lett.*, **37**, 216 (2008).
- 12) X. Yan, R. Abe, T. Ohno, M. Toyofuku, B. Ohtani, *Thin Solid Films*, **516**, 5872 (2008).
- 13) たとえば, B. Ohtani, Y. Nohara, R. Abe, *Electrochemistry*, **76**, 147 (2008).

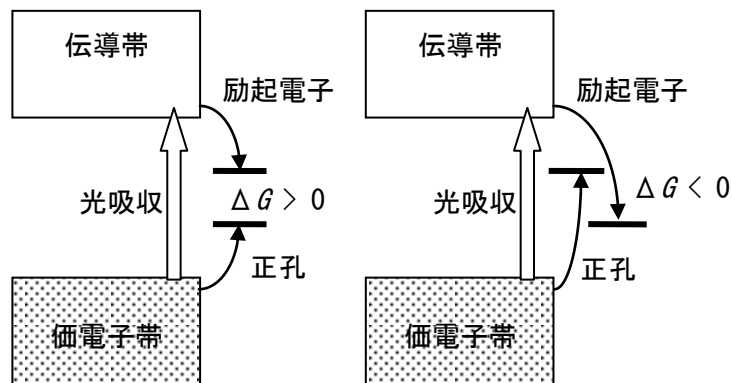


図1 ギブズ自由エネルギー変化にもとづく光触媒反応の分類
励起電子による還元と正孔による酸化に対応する酸化還元反応（半電池）の標準電極電位の位置関係により，ギブズ自由エネルギー変化が正（エネルギーが蓄積）と負（エネルギーが放出）の場合がある．

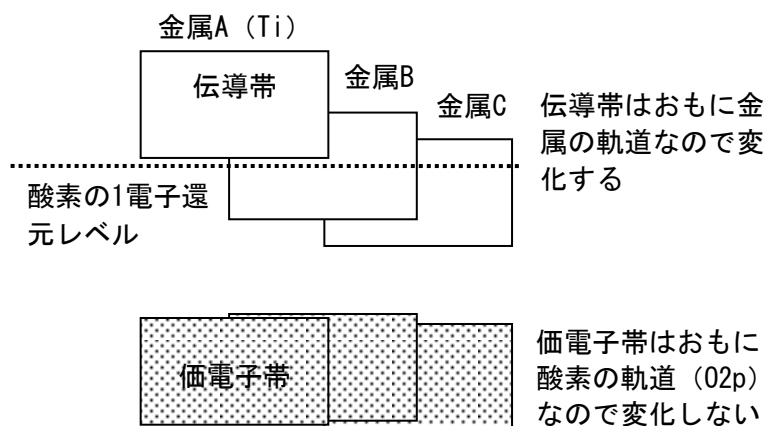


図2 単純金属酸化物のバンド構造に関するScaifeの予測
金属酸化物の価電子帯はおもに酸素の2p軌道から構成されているのでほとんどその位置が変化しないが，伝導帯は金属の種類によって変化し，バンドギャップ（禁制帯幅）が小さくなると伝導帯位置が低下する．

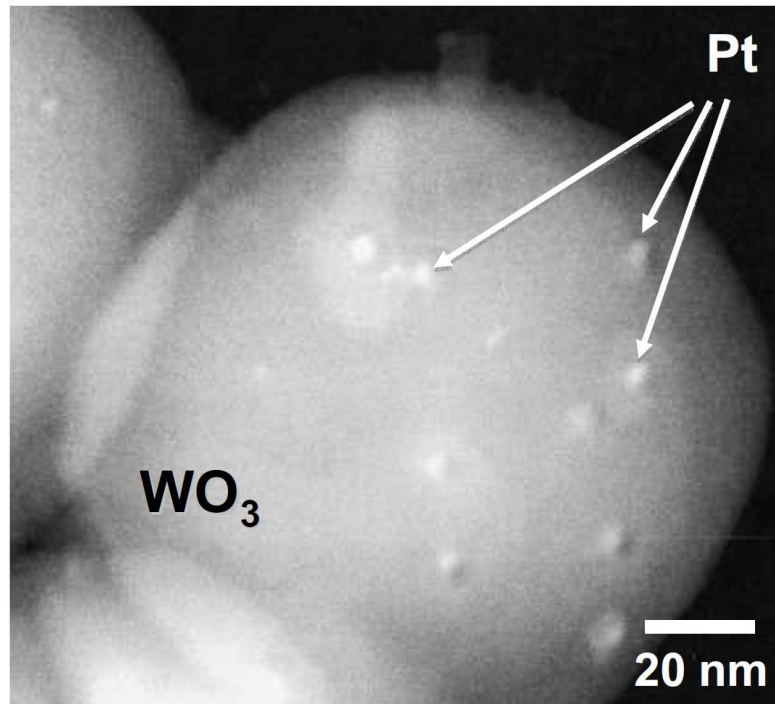


図3 白金を1wt%担持させた酸化タングステン光触媒
微粒子の走査型透過電子顕微鏡（STEM）像
条件を制御した光析出法により市販の酸化タングス
テン上に白金ナノ粒子を析出させると高活性な可視
光応答性光触媒を調製できる。

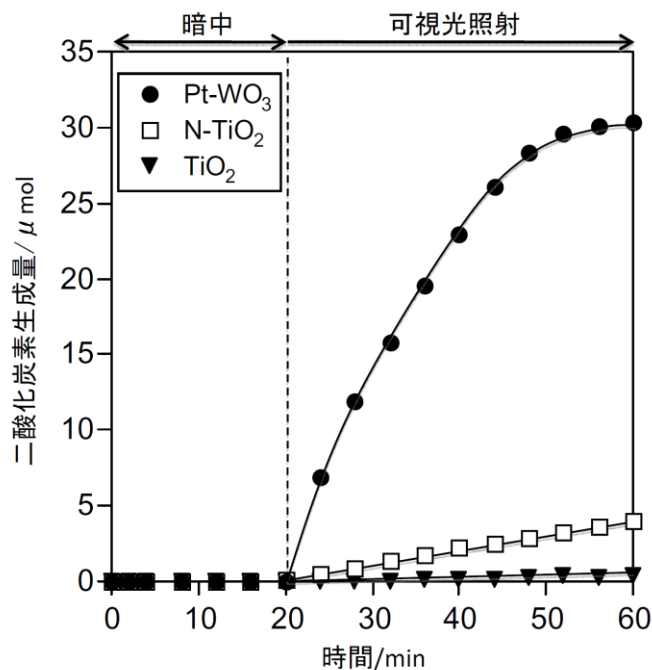


図4 白金を0.1wt%担持させた酸化タングステン光触媒微粒子による気相アセトアルデヒドの酸化分解反応
可視光 (>390 nm) 照射により、アセトアルデヒド (初期量約 15 μ mol) が分解して二酸化炭素が生成し、その速度は酸化チタン (デグサ P25) や窒素ドープ酸化チタンをは

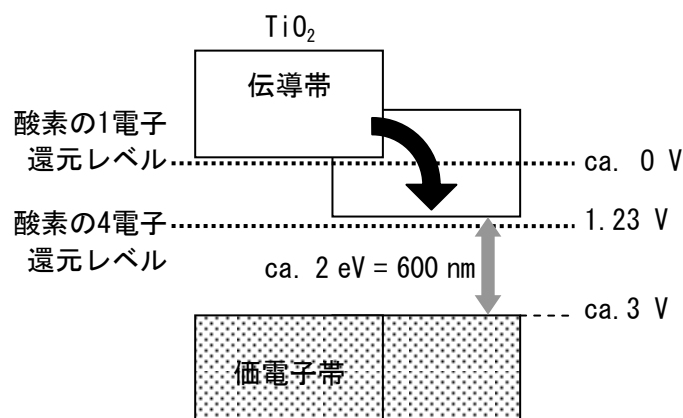


図5 酸素を還元できる単純金属酸化物の伝導帯レベル
酸素の4電子還元反応が進行するのであれば、伝導帯下端は標準電極電位基準、pH=0において約1V程度であればよい。価電子帯上端が約3 Vであることを考えると、バンドギャップは約2 eV (波長にして約600 nm) となる。