論文特集「光化学反応とその応用」

(日本化学会誌, 1984, (2), p. 292~298)

© 1984 The Chemical Society of Japan

酸化チタン(IV)粒子上での光触媒反応と電位浮遊効果

(1983年9月12日受理)

會川義寛*・高橋 章・鋤柄光則

液体中に分散した酸化チタン(IV) (TiO_2) 粒子 (粒径 $1\ \mu\text{m}$) の電荷が, 光を照射することにより変化することを易動度の測定により確認し, その光触媒反応への効果を検討した。還元処理して n 型とした TiO_2 粒子はベンゼンおよびトルエン中でそれぞれ 240e, 390e (e は素電荷) の電荷をもっているが, これに光を照射すると粒子の電荷はそれぞれ -450e , -380e へと変化した。白金を担持した n 型酸化チタン (Pt/TiO_2) 粒子は暗状態では TiO_2 粒子と同様な電荷をもつが, 光照射による電荷の符号の逆転はなかった。これに対しオレイルアルコール処理した TiO_2 粒子はベンゼン-オリブ油混合液中でよい分散性を示すが, 光照射下でも分散液とは反応せず電極とのみ電荷の交換を行なった。液体中に分散した粒子の電位は浮遊しているので, このような光による粒子電荷の負への変化は, 粒子の電位の負への変化すなわち粒子上の電子のエネルギーの増加に相当し, 光触媒反応に大きな影響を与える。この効果を検討し, かつそのさいの粒子の大きさの効果も述べた。

1 緒 言

近年, さかんに研究が行なわれている半導体粒子上に金属を担持した触媒は2種類の起源をもっている。まず触媒化学の分野では金属触媒の分散度をよくし, かつ機械的強度を上げる目的で, その支持体として金属酸化物粒子を用い, いわゆる金属担持触媒として用いてきた¹⁾。アルミナの上に白金を担持した $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子はその典型的な例である。このさいの主役はあくまでも金属の酸化還元触媒能力であり, 支持体である金属酸化物の酸塩基触媒能力などとの結合による効果は副次的なものに過ぎない。

これに対し電気化学の分野では金属酸化物を半導体電極として用い溶液の酸化還元反応を行なってきたが²⁾, そのさい多くの半導体が容易に光腐蝕するのに対し³⁾, 金属酸化物が例外的に耐光腐蝕性を有することがわかって以来⁴⁾, 光電極としての研究が多く行なわれてきた⁵⁾。ところが光照射下の半導体/溶液界面は一種の光電池を形成するため, 外部から電圧を加えることなく, 半導体電極と金属対極との短絡状態でも酸化還元反応が可能であることがわかった (図 1-a), むしろ二電極の配線による短絡よりも金属と半導体の直接接合が (図 1-b)⁶⁾ さらにその微粒子化 (図 1-c) が行なわれた⁷⁾。このようにして電気化学の分野でも半導

体の上に金属をのせた粒子が研究され始めた^{8)~10)}。n 型酸化チタン粒子上に白金を光電着した Pt/TiO_2 粒子はその代表例である。ただしこの場合の主役は半導体としての金属酸化物であり, しかも光照射下で用いる酸化還元触媒としてである。

元来光触媒は外部からエネルギーを与えて触媒作用を発現する「能動触媒」であり, このためには光を吸収して電子と正孔をつくり (感光体), こうして生成した電子と正孔とを空間的に分離移動させ (電荷キャリアー), さらに分離した電子および正孔を反応させる (酸化還元触媒) という三つの機能を具備する必要がある。 Pt/TiO_2 粒子に代表される金属/半導体 (MS) 粒子はこれらの条件を優れて満たしている。すなわち半導体が光吸収体として働き, その空間電荷層が電荷分離機能をもち, 金属が還元触媒として働く (酸化触媒は n 型の金属酸化物の場合正孔のエネルギーが十分大きく¹¹⁾, とくに必要としない)。このため金属/半導体粒子を光触媒として用いた研究が多数行なわれるようになり, 同じ粒子を使いながらも触媒化学の分野では気相中で¹²⁾, 電気化学の分野では液相中で⁸⁾それぞれ光触媒反応の研究が行なわれている。

液相中での金属/半導体粒子の光触媒機能は, 短絡光電池モデル¹³⁾¹⁴⁾により解釈せられる。すなわち粒子の金属, 半導体部分を切り離しそれぞれを溶液中の金属電極, 半導体電極とし, 各酸化

東京大学生産技術研究所, 106 東京都港区六本木

- 1) 荒井弘通, 表面, 17, 675, 746(1979).
- 2) S. R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press (1980) p. 189.
- 3) 會川義寛, 下田陽久, 鋤柄光則, 金属表面技術, 34, 344 (1983).
- 4) A. Fujishima, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, 1148(1971).
- 5) H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.*, 58, 273(1975).
- 6) A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.*, 30, 567(1977).

- 7) A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4317(1978).
- 8) B. Kraeutler, A. J. Bard, *ibid.*, 100, 5985(1978).
- 9) T. Kawai, T. Sakata, *Chem. Lett.*, 1981, 81.
- 10) W. W. Dunn, Y. Aikawa, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6893(1981).
- 11) D. E. Scaife, *Solar Energy*, 25, 41(1980).
- 12) S. Sato, J. M. White, *J. Catal.*, 69, 128(1981).
- 13) A. J. Bard, *J. Photochem.*, 10, 59(1979).
- 14) A. J. Bard, *Science*, 207, 139(1980).

Fig.1 From photoelectrochemistry to photocatalyst chemistry

Fig.2 The model of the short-circuited photoelectrochemical cell for metal/n-type semiconductor particles as a photocatalyst

- a: Dark current at n-type semiconductor electrode
 b: Anodic current at metal electrode
 c: Cathodic current at metal electrode
 d and e: Photocurrent at n-type semiconductor electrode

還元反応に対応する電位特性から光触媒機能を考察しようというものである(図2)。n型半導体/溶液界面においては半導体がn型であることを反映して電流は整流特性を示し、半導体電極電位の高い領域では電流はほとんど流れない(図2-a)。これに対し金属電極では(水溶液の場合は)、正電位で酸素発生に対

Fig.3 Energy level diagram for the n-type semiconductor/electrolyte interface

応するアノード電流(図2-b)が、負電位で水素発生に対応するカソード電流(図2-c)が流れる。平衡状態ではいずれの電流も0であるから半導体電極、金属電極いずれもその電極電位 V は溶液の酸化還元電位 V_{redox} に一致する。このとき半導体の表面電位 $V_s \equiv V_{\text{fb}} - V$ (図3)は

$$V_s = V_{\text{fb}} - V_{\text{redox}}$$

となっている。ここで、 V_{fb} は半導体の平帯電位である。この半導体電極に光を照射すると逆バイアスのかかった界面に少数キャリア(この場合は正孔)を注入したことになるので、光生成した正孔(生成速度 I , I は光強度)は界面の電場で加速され溶液側と反応する(反応速度 i/e , i は電流密度)。この輸送効率または量子効率 η は

$$\eta = 1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L}$$

で表わされる¹⁵⁾。ただし、 α は吸収係数、 L は正孔の拡散距離、

$$W = \sqrt{2\epsilon|V_s|/eN_D}$$

は半導体の空乏層の幅である。ゆえに光電流密度 $i = eI\eta$ は電極電位 V が V_{fb} より立ち上がり高電位で飽和する曲線となる(図2-d)。光強度 I が増せばそれに比例して光電流も増加する(図2-e)。

先程の平衡状態では各電流が0であったが、光照射下の定常状態では全電流が0でなければならない。すなわち半導体/溶液界面の光電流 i_d と金属/溶液界面のカソード電流 i_c の和は0である($i_c + i_d = 0$)。よって電極電位は図2において V_{redox} から V へと負へシフトする。光強度をさらに大きくすると光電流も増し $i_c + i_d = 0$ の条件より電極電位はさらに V_2 へシフトする。この電極電位の負へのシフトは金属電極から溶液へ供給される電子のエネルギーの増加に対応する。図2から、光強度が大きいほどその電子のエネルギーが増加することがわかる。しかしその増加の極限值は平帯エネルギー $\epsilon_{\text{fb}} = -eV_{\text{fb}}$ である。よってこのモデルでは金属/半導体粒子の光触媒機能はつぎのようにいうことができる。すなわちこの粒子は光照射下で半導体表面よりエネルギー

15) W. W. Gartner, *Phys. Rev.*, **116**, 84(1959).

— ϵ_v の正孔を, また金属表面より高々エネルギー ϵ_{fb} の電子を供給する能力をもつ。

水溶液中の Pt/TiO₂ 粒子においては, 光照射下で生成する正孔は TiO₂ 表面で水を酸化して酸素を発生し, 電子は白金表面で水素を発生する。ここで白金の役割は還元反応が起こる位置を酸化反応の起こる位置と空間的に分離して再結合を防ぐ役割と, 水素還元触媒の役割とを兼ねている。TiO₂ では正孔のエネルギーは約 -7.5 eV であり十分大きく, 特別な酸化触媒がなくとも水や有機物を容易に酸化するが, 電子はそのエネルギーが高々約 -4.5 eV で水素を発生するには十分とはいえない¹⁶⁾。このため Pt/TiO₂ 粒子の光触媒反応では還元反応が律速となっており, またこれが電子のエネルギーが重要な意味をもつ所以となっている。

前述の短絡光電池モデルは光触媒粒子系と半導体電極系との対応を述べたものだが, このモデルによれば粒子のもつ電子エネルギーは光強度の十分大きい極限で平帯エネルギー ϵ_{fb} である。ところが近年このモデルと矛盾する実験結果が報告されている。

まず水溶液中の TiO₂ 電極の光電流はエタノールやメタノールの添加により高々2倍にしか増加しないが, 同じ溶液中での Pt/TiO₂ 粒子の光触媒能(水素発生速度)は数百倍に増加する¹⁷⁾。これはアルコール添加により光生成正孔の表面再結合が抑えられる効果も考慮しなければならないが, これとともに粒子の電子エネルギーが高くなったことも示唆している。

また光照射下の粒子上の電子のエネルギーは直接的にはスラリー電極の光電流電位特性として測定できるが, その結果粒子上の電子のエネルギーが ϵ_{fb} よりもかなり高いことが明らかになっている¹⁸⁾。

さらに Pt/TiO₂ 粒子の径を通常の約 $1\text{ }\mu\text{m}$ より $215\text{ }\text{\AA}$ に小さくすると光触媒能が数百倍に増加する¹⁹⁾。これは総光吸収量が変わらないので, 表面積の増加だけでは説明できず, 粒子の微小化とともに光照射下の電子のエネルギーが増加していることが示唆される。

このような現象は粒子系と電極系との差異に基づくもので, これが短絡光電池モデルの限界となっている。電極系はその電位が設定してあるのに対し, 粒子系では電位は溶液中で浮遊している。このため粒子上での酸化あるいは還元反応により容易に電位が変動する。この結果, 光触媒粒子上の電子のエネルギーが短絡電池モデルによる値からずれてくるのである。

本研究では, 有機液体中に分散した TiO₂ 粒子の電荷の光照射による変化を測定し, 半導体粒子の光触媒反応と, これに対する粒子の電位が浮遊していることによる効果を検討した。

2 実験

2.1 試料の作製

測定に用いた酸化チタン粒子にはルチル型とアナタース型とを用いた。アナタース型 TiO₂ 粒子は 730°C , 10^{-6} Torr で1時間

還元処理をして n 型とした。ルチル型 TiO₂ 粒子は空気中で 750°C , 1時間熱処理したのち, 80°C オレイルアルコールに少なくとも2日浸し, 分散性を上げた。白金担持酸化チタン (Pt/TiO₂) 粒子は, 前記 n 型アナタース TiO₂ 粒子に白金を光析出させてつくった⁹⁾。いずれの粒子もその径は約 $1\text{ }\mu\text{m}$ である。

半導体粒子の分散媒にはベンゼン, トルエン, ベンゼン-オリブ油混合液を用いた。ベンゼンおよびトルエンは硫酸洗浄後脱水蒸留した。ベンゼン-オリブ油混合液はその容積比を 1:1 とした。ベンゼン, トルエン, ベンゼン-オリブ油混合液の各分散媒の粘度はそれぞれ 0.65, 0.59, 9.28 cP である。

上記の各分散媒に半導体粒子を分散させ, 一昼夜放置して分散液試料を得た。

2.2 半導体粒子の易動度と電荷の測定

分散液中の半導体粒子の易動度は, 標準的な time-of-flight 法^{20)~22)}で求めた。測定セルは, 2枚の SnO₂ 透明電極をポリエステル薄膜をスペーサーとして平行に隔て, その間に分散試料液を封入してつくった。電極間距離 l は $l=50\sim400\text{ }\mu\text{m}$, 電極面積は $S=3\sim6\text{ cm}^2$ である。このセルに電圧 V を加え, そのときの粒子の液層通過時間 t_r から $\mu=l^2/Vt_r$ として易動度を求めた。測定は電流および顕微鏡観察によった(図4)。粒子の電荷 q はその易動度 μ から $q=6\pi\eta R\mu$ として得た。ここで, R は粒径, η は分散媒の粘度である。光源には 150W キセノンランプおよびキセノンフラッシュランプを用いた。

3 結果と考察

3.1 有機分散媒中の TiO₂ 粒子

SnO₂/分散液/SnO₂ サンドイッチセル中の半導体粒子の泳動速度 $v=l/t_r$ と加電圧 V との関係の典型的な例を図5に示す。いずれも v と V とは直線関係にあるが, 必ずしも原点を通る直線とはならなかった。これは粒子と電極との間の特異な相互作用によるものであろう²³⁾。この直線の傾きから求めた易動度 μ は, ベンゼン中の TiO₂ 粒子(還元処理)は $3.1\times10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, トルエン中では $5.6\times10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, ベンゼン-オリブ油混合液中の TiO₂ 粒子(オレイルアルコール処理)は $-4.6\times10^{-7}\text{ cm}^2$ 。

Fig. 4 Thin-layer slurry cell

- 16) E. C. Dutoit, F. Cardon, W. P. Gomes, *Ber. Bunsenges.*, **80**, 475(1976).
- 17) 會川義寛, 熊谷博彦, 鋤柄光則, 投稿準備中。
- 18) W. W. Dunn, Y. Aikawa, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3456(1981).
- 19) D. Duonghong, E. Borgarello, M. Gratzel, *ibid.*, **103**, 4685(1981).

- 20) J. R. Haynes, W. Shockley, *Phys. Rev.*, **82**, 935(1951).
- 21) R. S. Van Heyningen, F. C. Brown, *ibid.*, **111**, 462(1958).
- 22) Y. Aikawa, H. Shimoda, M. Sukigara, K. Honda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **42**, 341(1977).
- 23) P. S. Vincett, *J. Colloid*, **76**, 83, 95(1980).

Fig. 5 Dependence of the velocity of TiO_2 particles on the applied voltage in benzene (○) and in toluene (●)

$\text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。これから、 TiO_2 粒子はベンゼン、トルエン、ベンゼン-オリブ油混合液中でそれぞれ 240e, 390e, -50e (eは素電荷)の電荷をもっていることがわかる。また同様にPt/ TiO_2 粒子はベンゼンおよびトルエン中でそれぞれ 270e, 350eの電荷をもつことがわかった。

一般に粒子の易動度は、水溶液中では多くの測定があり、おもに溶液のpHに依存することが知られている。この場合、粒子は等電点(TiO_2 の場合は $\text{pH}=5.3$)よりも高いpHでは負の、低いpHでは正の易動度をもつ。この現象はすでにタンパク質の分離などに応用されている。これに対し絶縁性液体中の粒子の易動度の測定例はきわめて少ない^{24)~26)}。水溶液中の粒子の電荷がイオン(電位決定イオン)の特異吸着や解離により決定されるのに対し、絶縁性液体中の粒子の電荷はおもに界面の電子移動により決定される。半導体粒子の場合は、これがn型であれば粒子が液体に電子を渡し自身は正の電荷をもち、その結果、正の易動度をもつ。ベンゼンおよびトルエン中のn型 TiO_2 粒子が正の易動度および電荷をもつのはこれが理由であろう。トルエン中のn型 ZnO 粒子はやはり正の易動度 $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ をもつことが報告されている²⁷⁾。

これに対し還元処理をせずにオレイルアルコール処理をした TiO_2 粒子はベンゼン-オリブ油中で小さな負の易動度をもつ。これはオレイルアルコール処理により TiO_2 表面のヒドロキシル基がエステル化され表面修飾が行なわれたため、界面で電子移動以外の相互作用が生じたためと考えられる。この表面オレイル基のため TiO_2 粒子の分散度はきわめてよくなる。

Pt/ TiO_2 粒子は、水溶液中では TiO_2 粒子よりも負の電荷をもつ(白金を担持することにより負へシフトする)ことが知られている²⁰⁾²¹⁾、ベンゼン、トルエン中ではPt/ TiO_2 粒子と TiO_2 粒子との間に本質的な差は見られなかった。

Table 1 Mobilities of semiconductor particles under illumination

Particle	Mobility ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)		
	Benzene	Toluene	Benzene-olive oil
TiO_2	-5.8	-5.5	3.2
ZnO		-0.5 ^{a)}	

a) Reported by Haufler et al²⁷⁾.

Table 2 Electrical charges of TiO_2 particle in the dark and under illumination

Suspending liquid	Charge of particles (elemental charge unit)		
	q_d	q_p	Δq
Benzene	240	-450	-690
Toluene	390	-380	-770
Benzene-olive oil	-50	3500	3550

3.2 光照射下の TiO_2 粒子

TiO_2 粒子はいずれの分散媒中においても光照射によりその易動度の符号が逆転した。すなわちベンゼンおよびトルエン中では正から負へ、ベンゼン-オリブ油混合液中では負から正へと変化した。これを表1に示す。同様な易動度の符号の光による逆転は ZnO 粒子においても観察されている²⁷⁾。これに対しPt/ TiO_2 粒子の場合はそのような現象は見られなかった。

これらの易動度から、光照射下における TiO_2 粒子の電荷は、ベンゼン、トルエン、ベンゼン-オリブ油混合液の各分散媒中において、それぞれ -450e, -380e, 3500eと求まった。 TiO_2 粒子の暗状態、光照射下の電荷 q_d, q_p と、光によるシフト $\Delta q = q_p - q_d$ を表2に示す。

TiO_2 粒子は光照射下で光を吸収し電子と正孔とを生成する。 TiO_2 の価電子帯は $V_g = 2.69 \text{ V vs. NHE}$ にあり²⁸⁾、正孔のエネルギーは十分大きい。ベンゼンおよびトルエンの酸化電位はそれぞれ 2.54 および 2.22 V vs. NHE なので²⁹⁾、光生成正孔はベンゼンおよびトルエンを酸化することができる。これに対し、電子はそのエネルギーが小さく($V_g = -0.31 \text{ V vs. NHE}$)²⁸⁾、ベンゼンおよびトルエン(これらの還元電位は -3 V vs. NHE 付近で、そのエネルギーはきわめて高く、正確な実験値は見つからなかった³⁰⁾)を還元することはできない(図6)。よって TiO_2 粒子は正孔のみを失い、電子が粒子上に残ることになる。これが光照射下における粒子の電荷の負へのシフトとして現われる。

これに対しPt/ TiO_2 粒子では、正孔により酸化されたベンゼンまたはトルエンラジカルは、プロトンを放出してそれぞれフェニルまたはベンジルラジカルとなり、ビフェニルまたはビベンジルをつくると推測されるが³¹⁾、このさい放出されたプロトンが白金上で電子により還元されて水素となる。すなわちPt/ TiO_2 粒

24) J. L. Minne, P. H. J. Hermanie, *J. Colloid Sci.*, **7**, 600(1952).

25) S. Kuo, F. Osterle, *J. Colloid*, **25**, 421(1967).

26) R. C. Ahuja, K. Haufler, *Ber. Bunsenges.*, **84**, 68 (1980).

27) K. Haufler, H. Volz, *Ber. Bunsenges.*, **77**, 967(1973).

28) A. Fujishima, A. Sakamoto, K. Honda, *Seisan Kenkyu*, **21**, 450(1969). この値は TiO_2 のpzc, すなわち $\text{pH}=5.3$ におけるものである。

29) E. S. Pysh, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2124(1963).

30) H. W. Sternberg, R. E. Markby, I. Wender, D. M. Mohilner, *ibid.*, **91**, 4191(1969).

31) M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, *J. Electroanal. Chem.*, **126**, 227(1981).

Fig. 6 The energy level diagram of the band edges of TiO_2 and the redox potentials of benzene and toluene vs. NHE

子の場合には正孔が消費されれば電子も同時に消費される。これにより粒子が光照射されてもその電荷は大きくは変化しない。 TiO_2 粒子では還元触媒としての白金がないので、電子の消費がないか、またはきわめて遅かったのである(図7)。

つぎにベンゼン-オリブ油混合液中における TiO_2 粒子(オレイルアルコール処理)においては様相がいくぶん異なる。この光による電荷の大きな正へのシフト(表3, $\Delta q = 3550\text{e}$)は測定系(図4)の電極表面を絶縁膜でおおうと観測されず、かつ電荷の符号の正への変化も見られなかった。したがってこの場合粒子は分散媒と電荷を変換しているのではなく、電極と電荷を交換していることがわかる。このさいオレイル基による粒子の表面修飾が分散媒中での粒子の分散安定性をよくしていると同時に、分散媒との化学反応を防止する役割をも果たしていると思われる。また光照射下で 3500e の電荷をもった粒子は易動度 $3.2 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ でカソード側に走るが、ふたたびカソードと電荷の変換をして負の電荷(-660e)を得、 $-0.64 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の易動度でアノードにもどることもわかった。すなわちこの場合 TiO_2 粒子は両電極間を往復運動する。このようにオレイルアルコール処理した粒子は、分散媒中の粒子の分散性がよくなると同時に、分散媒との化学反応を起こさず、電極間の電荷のキャリアーとしての役割を果たすことがわかった。

3.3 電位浮遊効果

水溶液中の Pt/TiO_2 粒子は光照射下で水素を発生する。しかしその発生速度は数 $\mu\text{mol}/\text{h}$ であり(水溶液 50ml , Pt/TiO_2 粒子 200mg , 500W キセノンランプ), きわめて小さい。これは水の還元エネルギー準位が TiO_2 の伝導帯よりもやや高いため、水の還元が困難なことによる。すなわち短絡光電池モデル(図2)によれば, $V_c \approx V_{fb}$ が $V_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$ よりやや正側にあるため水素発生がはなはだ困難というわけである。

一般に Pt/TiO_2 粒子上の電子のエネルギーが光照射により上

Fig. 7 Photocatalytic reactions at TiO_2 and Pt/TiO_2 particles

昇する機構には2種類ある。ひとつは短絡光電池モデルによるものであり³²⁾, 光照射により半導体のバンドの曲がり V_s (図3) が0に近づく光電池の効果により電子のエネルギーが ϵ_{redox} から ϵ_{fb} に上昇する(図3)というものである。すなわちこのエネルギー増加 $\Delta\epsilon_1$ は

$$\Delta\epsilon_1 = \epsilon_{fb} - \epsilon_{\text{redox}} \quad (1)$$

である。しかしながらこの効果は電子のエネルギーを高々平帯エネルギー ϵ_{fb} まで上昇させるに過ぎず、これより高いエネルギーのものを還元することはできない。

もうひとつはこれから述べる粒子の電位が液体中で浮遊していることによる効果に基づくものである。前節までに述べてきたことから明かなように、光照射により生成した反応性の高い正孔がさきに反応して溶液側に出てしまい、電子が粒子に残存することになると、粒子の電荷が負へシフトする(シフト幅 $\Delta q < 0$)。分散媒中の粒子の電位は浮遊しているのでその電気容量を C とすれば、粒子の液体に対する電位 ψ は $\Delta\psi = \Delta q/C$ だけシフトする。これは粒子上の電子のエネルギーが

$$\Delta\epsilon_2 = -e\Delta q/C \quad (2)$$

だけ増加したことに相当する(図8)。ベンゼンやトルエンなどの絶縁性液体中では、粒子の容量は $C = 4\pi\epsilon R$ (ϵ は分散媒の誘電率, R は粒子の半径)と見積ることができるので、本系に対応して $R = 1\mu\text{m}$, $\epsilon = 2.28\epsilon_0$ (ϵ_0 は真空の誘電率), $\Delta q = -700\text{e}$ とすれば, $\Delta\epsilon_2$ は 440meV となる。この粒子上の電子のエネルギーのシフトは、短絡光電池モデル¹³⁾¹⁴⁾³²⁾における上限であった ϵ_{fb} よりも大きいエネルギーの還元反応を行ないうることを意味している。また、元々この光触媒反応の律速段階は、電子のエネルギーが低いことによる遅い還元反応にあったのであるから、こ

32) T. Sakata, T. Kawai, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **88**, 50(1982).

Fig. 8 Elevation of electron energy by the electropotential floating effect

のような光照射による電子のエネルギーの増加はそのまま反応速度の増加となって現われる。いま白金上での水素生成反応の移動係数を $\alpha=0.5$ とすれば, 反応速度 v は

$$v = v_0 \exp[(\Delta\epsilon_1 + \Delta\epsilon_2)/2kT] \quad (3)$$

の形で増加する。ここで, $\Delta\epsilon_1$ は光電池効果による電子エネルギーの増加で, 空間電化層の厚さが粒径に近くなる微粒子の場合はあまり大きくないと思われる。 $\Delta\epsilon_2$ は電位浮遊効果による増加である。 v_0 は平衡時の交換反応速度である。

エタノール, メタノール, 酢酸などの有機物は1個の正孔で酸化されると, さらにエネルギーの高い電子を放出することで知られている。このためn型半導体電極系にこれらの有機物を添加すると, 光照射により生成した正孔は有機物を酸化し, これが逆に半導体の伝導帯に電子を注入するため光電流が2倍に増大する³³⁾。ところが同様な有機物の添加を Pt/TiO₂ 粒子分散系に行なうと, 粒子は有機物との反応で正孔を失うと同時に, 有機物より逆に電子を受け取ることになる。すなわち粒子の電荷の変化 Δq は有機物の添加により2倍になる。これは(2)式により $\Delta\epsilon_2$ を大きくし, 水素発生速度は(3)式にしたがってきわめて大きくなる。

半導体粒子が小さくなると粒子の電気容量 C は小さくなる。これも同じく(2)式により $\Delta\epsilon_2$ の増大を意味し, 水素発生速度を増加させる。Pt/TiO₂ 粒子を微粒子化したときの水素発生速度の異常な増加¹⁹⁾は, この容量による効果であろう。

もしこの容量の効果を大きくするために光触媒粒子をさらに小さくするとどのようなことが起こるであろうか。もし極端に粒子を小さくすればまず電子間の相関が大きくなり, 光により電子正孔対が生成しても正孔が粒子上の電子に引っ張られて反応しにくくなるであろう。さらに水素発生反応の場合触媒粒子は電子を2個用意しなければならないが, 小さな容量の粒子に電子を2個詰め込むのは大きなエネルギーを必要とし困難となる。小さな粒子の極限である分子では量子力学的な効果も入ってくるが, たとえばルテニウムビスピリジル錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) では, 錯体に電

子, 正孔各1個ずつ入っている状態(+2価の励起状態)での電子の電位は -0.84 V vs. NHE であるのに対し, この錯体に電子が1個入っている状態(+1価状態)の電子の電位は -1.26 V と大きく負へシフトし³⁴⁾, その錯体内での電子反発の大きさを物語っている。

前に述べたように TiO₂ 粒子では700個の電子を詰め込んだ場合の電子のエネルギーの増加が 440 meV であったのに対し, Ru(bpy)₃²⁺ 錯体ではわずか1個の電子により 420 meV の増加を示すわけである。このことはひとつの錯体分子上に複数の電子を準備することが難しいことを意味している。このように, 粒子を小さくすると電子のエネルギーを増加し反応を容易にすることができるが, そのかわり反応に必要な複数の電子を準備することが困難になる, という触媒反応にとっては相反するふたつの傾向がある。活性の高い触媒はこのいずれの能力をも具備している必要があるので, 触媒の大きさの最適値は, 分子(数Å)と粒子(数μm)の間にあるものと推測される。よって半導体粒子の側から見れば微粒子化, 超微粒子化が, 均一触媒側から見れば複核錯体化, 巨大分子化が, 液体中に浮遊している触媒の電位浮遊効果をもっとも効率よく生かす方向であると考えられる。

4 結 論

還元処理した TiO₂ 粒子はベンゼン, トルエン中で正の電荷をもち, これに光を照射すると負に反転した。さらにこの粒子に白金を担持し Pt/TiO₂ 粒子とすると, 粒子の電荷の負への反転は見られなかった。一方, オレイルアルコール処理した TiO₂ 粒子はベンゼン-オリブ油混合液中でよい分散性を示すが, 光照射しても分散媒とは反応せず電極とのみ電荷の交換をした。

以上のように液体中に分散した TiO₂ 粒子はその電位が浮遊しているため光照射によりその電荷, 電位が変化し, その効果により従来の短絡光電池モデルからは無理と判断される還元反応, たとえば水素発生反応も可能となることがわかった。またその効果は粒子に電子を注入できる物質を添加したり, 粒径を小さくすることにより増大することもわかった。しかし粒子をあまり小さくすると粒子中の電子のエネルギーが必要以上に高くなり好ましくなく, 触媒としては適宜な大きさが粒子と分子との間に存在するであろうことが示唆された。

終りに, 実験に協力してくれた井田達雄君に感謝する。

33) W. P. Gomes, T. Freund, S. R. Morrison, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 818(1968).

34) C. R. Bock, J. A. Connor, A. R. Gutierrez, T. J. Meyer, D. G. Whitten, B. P. Sullivan, J. K. Nagle, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4815(1979).

Special Articles on
Photochemical Reactions and Applications

Effect of Electrical Potential Floating of Titanium(IV)
Oxide Particles on Photocatalytic Reaction

Yoshihiro AIKAWA*, Akira TAKAHASHI and Mitsunori SUKIGARA

*Institute of Industrial Science, University of Tokyo ;
Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106 Japan*

Effect of electrical potential floating of titanium(IV) oxide (TiO_2) particles (radius was *ca.* $1\ \mu\text{m}$) dispersed in liquid on photocatalytic reaction was studied. The electrical charges of n-type TiO_2 (reduction treated) particles in benzene and toluene were changed from the positive charges of 240 e and 390 e (e : elemental charge) to the negative charges of $-450\ \text{e}$ and $-380\ \text{e}$ by illumination, respectively. In the case of platinized TiO_2 (Pt/TiO_2) particles, such a large negative shift of the charge by illumination was not observed. Oleyl alcohol-treated TiO_2 particles in benzene-olive oil mixture showed good dispersion property, but did not show any photocatalytic property. Such a negative shift of the particle's charge is explained in terms of consumption of the photogenerated holes by the reaction with liquids, and the shift causes an increase in the energy of electrons on the particle and enables to reduce species whose potential is more negative than the flat band potential of TiO_2 .