

## 酸化チタン光触媒で生成する OH ラジカルの生成機構

(長岡技科大工) 村上 能規, 太田 育樹, 遠藤 健史, 野坂 篤子, 野坂 芳雄

【序】近年、酸化チタン光触媒作用が表面吸着種のみならず、酸化チタン表面と直接接触していない固体を酸化できることが明らかになってきた。その酸化力の強さから、酸化チタン光触媒表面から酸化力の強い活性酸素種であるOHラジカルが飛散し、固体を酸化するという機構が考えられている。一方、酸化チタン光触媒の酸化反応活性種としてOHラジカルが生成する機構( $\text{H}_2\text{O} + \text{h}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \cdot\text{OH}$ )については、このような過程を否定する報告が複数あり、この機構でOHラジカルが生成するとは考えにくい。一方、立間らはフローリアクターの実験において酸化チタン光触媒表面から気相中に $\text{H}_2\text{O}_2$ が脱離することを確認し、非接触型光触媒作用は酸化チタン光触媒反応による $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成過程と $\text{H}_2\text{O}_2$ の光解離によるOHラジカル生成過程の二つの過程が関与することで進行しているという説を提案している。そこで、本研究では酸化チタン表面から気相中に脱離したOHラジカルをレーザー誘起蛍光法により直接検出することで、非接触型光触媒作用において重要であると考えられているOHラジカル生成の時間変化の測定を行うとともに、その発生機構について検討することを目的とする。

【実験】反応容器に保持させたホルダーに酸化チタン粉末を充填した後、真空排気した。その後、波長355 nmのレーザー光(約3 mJ/pulse)を酸化チタン粉末表面に照射、355 nm レーザ - 光照射からある遅延時間において YAG レーザ励起色素レーザーの3倍波光を酸化チタン粉末表面に対して平行に約3~5mm 上部において照射することで酸化チタン粉末表面から脱離したOHラジカルをレーザー誘起蛍光(LIF)法により検出した。レーザー誘起蛍光の検出は色素レーザー3倍波光の酸化チタン粉末表面およびホルダーによる光散乱の影響を防ぐため、励起波長(282~284 nm: OH(A-X,1'-0") band)とは異なる波長(310 nm: OH(A-X,1'-1") band)の光をモノクロメーターにより分光し、光電子増倍管により検出することで行った。光電子増倍管で検出された信号はボックスカー積分器により積算処理した。

【結果および考察】図2に酸化チタン粉末(P25:Degussa)をホルダーに充填し真空排気した後、355 nmのレーザー光を照射することで生成す

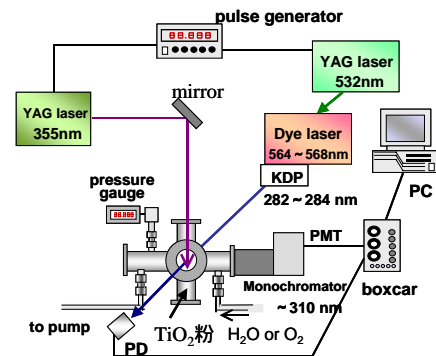


図1 実験装置図

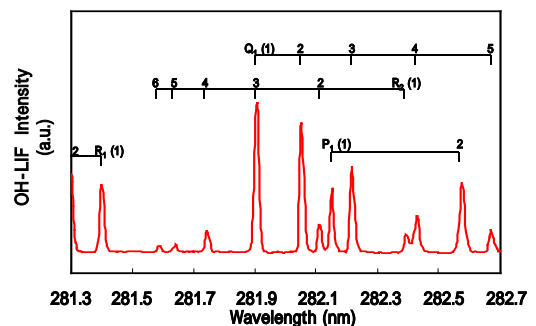


図2 酸化チタンの355nm照射により生成するOHのLIFスペクトル

る OH ラジカルのレーザー誘起蛍光スペクトルを示す。図 2 に示すように酸化チタン粉末表面に 355 nm のレーザー光を照射することで OH ラジカルの生成が確認できた。次に、OH ラジカル生成における表面水酸基および吸着水の役割を調べるため、D<sub>2</sub>O をセル内に流通させ、282.9 nm の OH(A-X, 1'-0") の LIF 強度と 287.3 nm の OD(A-X, 1'-0") の LIF 強度の変化を観察した。図 3 に示すように、D<sub>2</sub>O をセル内に流通させることで、OH から OD の生成、拡散が確認できた。このことは酸化チタンの紫外光励起でセル内に流通した D<sub>2</sub>O が酸化チタンの表面水酸基と置換し、さらに光触媒作用により OD ラジカルとして拡散したことを示している。

次に、OH-LIF が 355 nm 照射直後からどのような時間で拡散しているかを調べるため、355 nm レーザー照射と OH-LIF のプローブ用のレーザー光の遅延時間を変化させて、その OH-LIF 強度がどのように変化するかを調べた。その結果を図 4 に示す。図 4 はセル内に酸素を流通させて OH-LIF 強度の拡散時間がどのように変化したかを示した図である。酸素分圧が上昇するとともに、OH-LIF の最大強度を示す時間が遅れ、OH ラジカルが酸化チタン表面から拡散している様子が確認できた。また、酸素なしの時に比べ、酸素分圧 0.1 Torr の時の方が OH-LIF 強度が高い。この結果は OH ラジカル生成経路が酸素分子、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を経由して生成している可能性を示唆している。そのことを確認するため、酸化チタンに H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を含浸させ、OH-LIF 強度の時間変化を調べた。その結果が図 5 である。図 5 に示すように、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に含浸することで OH-LIF 強度が増大した。これは酸化チタンの励起電子が光触媒作用で生成した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を還元し、OH ラジカルを生成する機構(図 6 参照)



【参考文献】 Y. Murakami, et al., *J. Phys. Chem. B*, 110, 16808 (2006), *J. Phys. Chem. C*, 111, 11339 (2007)

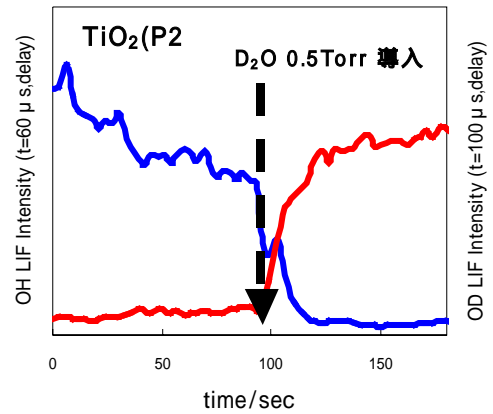


図 3 D<sub>2</sub>O 流通前後における OH-LIF, OD-LIF 強度の経時変化

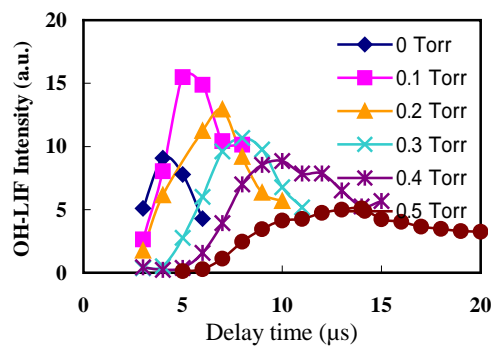


図 4 OH-LIF の時間変化の酸素分圧依存性

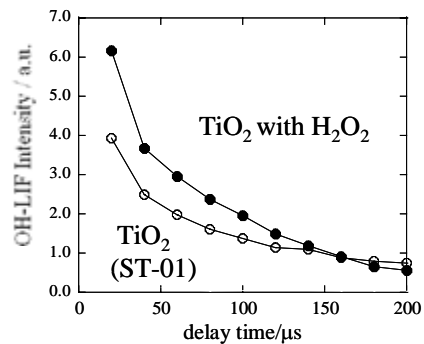


図 5 OH-LIF の時間変化における H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加効果

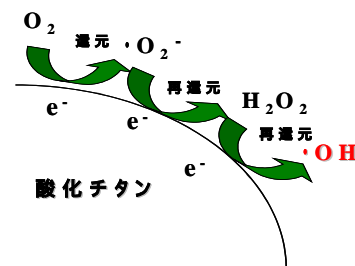


図 6 酸化チタン光触媒における OH ラジカル生成機構