

近接場ヘテロダイン過渡格子法を用いた

TiO₂ゾルの光化学反応ダイナミクス計測

(中大院・理工) ○奥田 光秀, 鶴田透, 永徳 丈, 片山 建二

【緒言】光触媒反応はTiO₂の光励起によって発生する数種類の活性酸素種が関与している複雑な反応系である。これまで、これら活性酸素種を検出して反応機構が解析されてきたが、添加試薬などを加えずに、直接観測することは困難であるため、十分に解明されているとは言えない。一方、当研究室では近年、光化学反応における分子の励起状態・熱・化学反応中間種のダイナミクスをin-situに観測できる近接場ヘテロダイン過渡格子(NF-HD-TG)法を開発してきた。^{1,2)}そこで今回、本手法を用いてTiO₂ゾルに光照射して生成した各活性酸素種の応答を計測した。³⁾また、そこから得られた各信号成分の寿命と拡散係数より、TiO₂ゾル中での活性酸素種の形態について考察した。

【原理】NF-HD-TG法の原理については文献に詳述しているが、過渡格子法と同等な情報を得ることができる。^{1,2)}この方法ではパルス光を縞状に試料に照射し、化学反応を誘起する。そこで発生する反応中間種や生成物により屈折率が変化する。光励起により、格子縞状に化学種が生成して屈折率が変化した場合、この化学種は徐々に試料中に拡散もしくは失活していき、屈折率変化のコントラストが小さくなる。よって、検出される信号は指数関数的に減衰する。中間種の拡散係数をD (m²s⁻¹) とすると、信号の時定数τ (s) は格子間隔に依存して、以下の式が成り立つ。

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 D + \frac{1}{\tau_0} \quad \dots (1)$$

ここでΛは格子定数 (μm)、τ₀は化学種の寿命 (s) である。(1) 式を用いて、信号の時定数の格子間隔依存性から寿命τ₀と拡散係数Dを算出する。励起光にはNd:YAGレーザーの第三高調波 (波長 355 nm、パルス幅 4 ns)、検出光にはNd:YAGレーザーの第二高調波 (波長 532 nm) を用いた。検出光の時間応答をフォトダイオードで検出し、オシロスコープで測定した。回折格子は格子定数 40-90 μmのものを用いた。試料はTiO₂ゾルのAM-15 (多木化学) を使い、石英セル (1 mm × 10 mm × 4.5 mm) に入れて測定した。

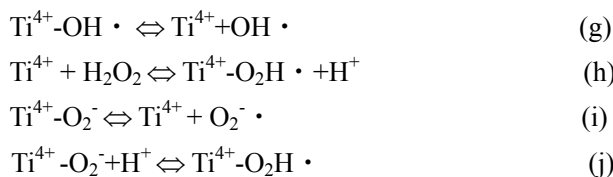
TiO₂の光触媒反応は、紫外線の照射によって励起された電子 (e⁻) とホール (h⁺) によって開始され、次のような反応過程を経る。



この時に生成したスーパーオキシドラジカルアニオン (O₂^{·-})、ヒドロキシラジカル (OH[·])、過酸化水素 (H₂O₂) はTiO₂の光触媒反応において、主に生成する活性酸素種であり、その他にもいくつかの活性酸素種の存在が報告されている。TiO₂による表面に吸着した有機物の酸化分解は、これら活性酸素種によるものと、ホールによる直接酸化によるものがあると考えられている。

【結果と考察】NF-HD-TG測定したところ、図1に示すような秒スケールの応答が観測された。これらの応答は3つの指数関数の足し合わせでフィッティングすることができ、格子間隔に依存することから(1)式より、それぞれの寿命と拡散係数を求めた。結果を表1に示す。2つ目の成分は、寿命が無限大となり、安定生成物であることがわかった。また、これらの応答が活性酸素種によるものと考えて、様々な活性酸素種のスカベンジャーを加えて各信号成分の変化を確認した。一例としてSODを添加前後の過渡応答を図2に示す。図に示すように最も寿命の長い成分がSOD添加することによりなくなった。SODはスーパーオキシドラジカルアニオンのスカベンジャーであることが知られているので、この成分が $O_2^{\cdot-}$ によるものと考えられる。また、同様にその他の成分についてもスカベンジャーを加え信号成分の変化を確認して、第1成分を OH^{\cdot} 、第2成分を H_2O_2 に起因したものであると推測した。

次に得られた拡散係数について考察した。一般的な同サイズの分子種($10^{-9} m^2/s$)と比較すると、これらは1~3桁ほど小さいことがわかる。これまでの研究から、生成した活性酸素種は単純にゾル溶液中に遊離して存在するのではなく、酸化チタンに吸着した状態で存在していることが報告されている。⁴⁾観測された各活性酸素種は、以下の反応式のように平衡反応により吸着平衡状態になっている。



観測された拡散係数は、すべての活性酸素種において、同サイズの分子種の拡散係数よりは明らかに小さく、酸化チタンナノ粒子の拡散係数 ($4.4 \times 10^{-12} m^2/s$) と比べると、 $O_2^{\cdot-}$ の拡散係数はほぼ同程度であり、 OH^{\cdot} や H_2O_2 はそれらよりも1-2桁大きい。したがって、反応式(i)の平衡は左によっていて、 $O_2^{\cdot-}$ はほとんど酸化チタンナノ粒子に吸着した状態であり、 OH^{\cdot} 、 H_2O_2 は、酸化チタン粒子に吸着平衡状態になっているために、吸着脱離を繰り返しながら、拡散するために拡散係数が小さくなっているのではないかと考えられる。

- (1) M. Okuda, K. Katayama, *Chem. Phys. Lett.* **443**, 158 (2007).
- (2) M. Okuda, K. Katayama, *J. Phys. Chem. A*. **112**, 4545 (2008)
- (3) T. Tsuruta, M. Okuda, K. Katayama, *Chem. Phys. Lett.* **456**, 47 (2008)
- (4) J. M. Coronado, A. J. Maira, J. C. Conesa, K. L. Yeung, V. Augugliaro, J. Soria, *Langmuir* **17**, 5368 (2001)

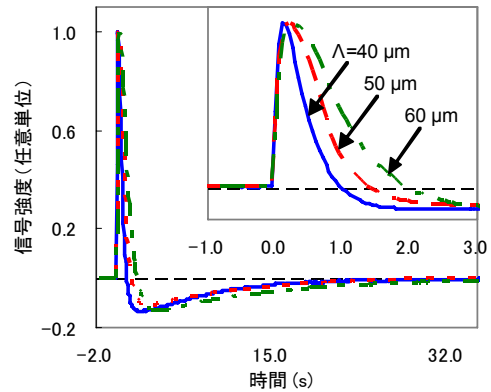


図1 各格子定数における酸化チタンゾルの過渡応答
挿入図:0-3秒までの信号成分の拡大図

	τ_1 (s)	τ_2	τ_3
	1.2	-	48.0
D (m ² /s)	3.0×10^{-10}	1.1×10^{-10}	2.9×10^{-12}

表1 NF-HD-TG法により得られた酸化チタンゾル溶液過渡応答の3成分の拡散係数と寿命

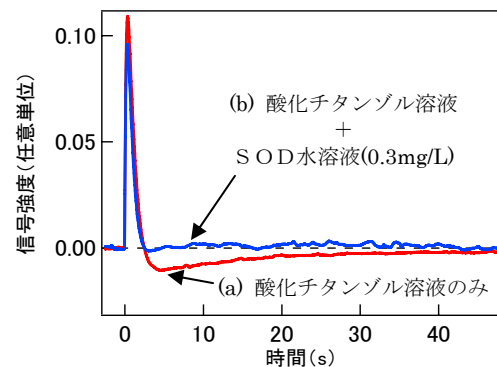


図2 (a)酸化チタンゾル溶液のみ、(b)酸化チタンゾル溶液+SOD水溶液(0.3mg/L)における過渡応答