

2.9

光触媒反応の振動分光的研究

1 はじめに

紫外光(UV)の照射下で、酸化チタン(TiO₂)が水を酸素と酸素に分解する「本多・藤嶋効果」の発見は、石油に替わる太陽エネルギーの可能性を示した。その後、太陽エネルギーの高効率利用および環境調和型光触媒の開発を目指して、TiO₂光触媒に関する研究は基礎と応用の両面から盛んに行われてきた^{2,30)}。最近になって、UV照射によりTiO₂表面が超親水性へと変化する現象が報告され^{11,10)}、抗菌や防汚、防曇などの環境浄化へTiO₂光触媒の応用をさらに広げようになった。この本の趣旨と同様に、この究極の光触媒は今後も一層我々の日常生活に浸透していくものと考えられる。

これまでのところ、多くの研究はTiO₂などの光触媒反応の高効率化に関するものである。光触媒反応を制御するためには、TiO₂表面における反応物、生成物および反応中間体の吸着・脱離、配向を分子レベルで観測し、光触媒の反応機構を理解することが不可欠である。赤外分光法やラマン散乱法などを代表とする振動分光法は、分子の伸縮や回転振動の計測から吸着分子の構造についての情報が得られるので、触媒表面の分子構造や吸着状態の定量的解析において最も有効な手段として応用されてきた^{17,21)}。さらに最近では、界面選択性と感度がより優れている二次非線形振動分光法の利用波発生(SFG)^{22,23)}が、種々の表面・界面における分子構造・配向および反応ダイナミクスの研究に応用され始め^{24,25)}、分子レベルで光触媒反応の解明が期待されている。

これまでにTiO₂に関する総説や著書が多数出版

子怪をもった試料が適当である。

③ 全反射吸収法(ATR-FTIR)：全反射現象を利用し、試料表面近傍の情報が得られる。入射角により試料への光の侵入深さが変化することを利用し、深さ方向に構造や組成も調べられる。また、プリズム内に起こる多重反射を利用すれば、より一層測定感度を上げることができる。この際、赤外光は直接反応セルを通過していないため、反応物などによるIR吸収が少なく、試料表面をより高精度で測定できる。試料をプリズムに密着する必要がある。図1には、ATR-FTIR測定セルの一例を示す。ZnSeプリズム表面にTiO₂薄膜をつけ、UV照射しながらTiO₂と気相または溶液界面のIRスペクトルを測定できる²⁶⁾。

④ 高感度反射法(IRAS)：反射率が高い金属表面における分子吸着や有機薄膜の構造決定に有効である。金属表面に対して水平に近い角度でp偏光の赤外光を入射する場合、金属表面に垂直な方向に電場が誘起され、表面に垂直に振動している双極子をもつ分子と強く作用し赤外吸収をもつ。最近、ゾル-ゲル法により光触媒活性をもつTiO₂透明薄膜が容易に作製できるようになったので²⁰⁾、反射法を用いる測定が増えている。

しかしながら、反応系に反応物と生成物が多量に混在する場合、赤外透過吸収測定では表面選択性がないため、触媒表面における吸着分子や中間体の計測は非常に困難となる。一方、二次非線形振動分光法であるSFGは、気相あるいは液相のバルクに存在する分子には応答せず、異相界面(固気、気液、液液あるいは固液界面)における分子

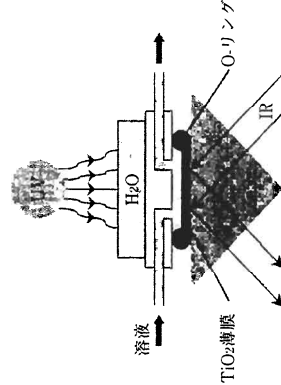


図1 ATR-FTIR測定セルの概念図

UV照射しながら、ATRモードでTiO₂薄膜と溶液界面のその場IRスペクトルが得られる²⁶⁾。

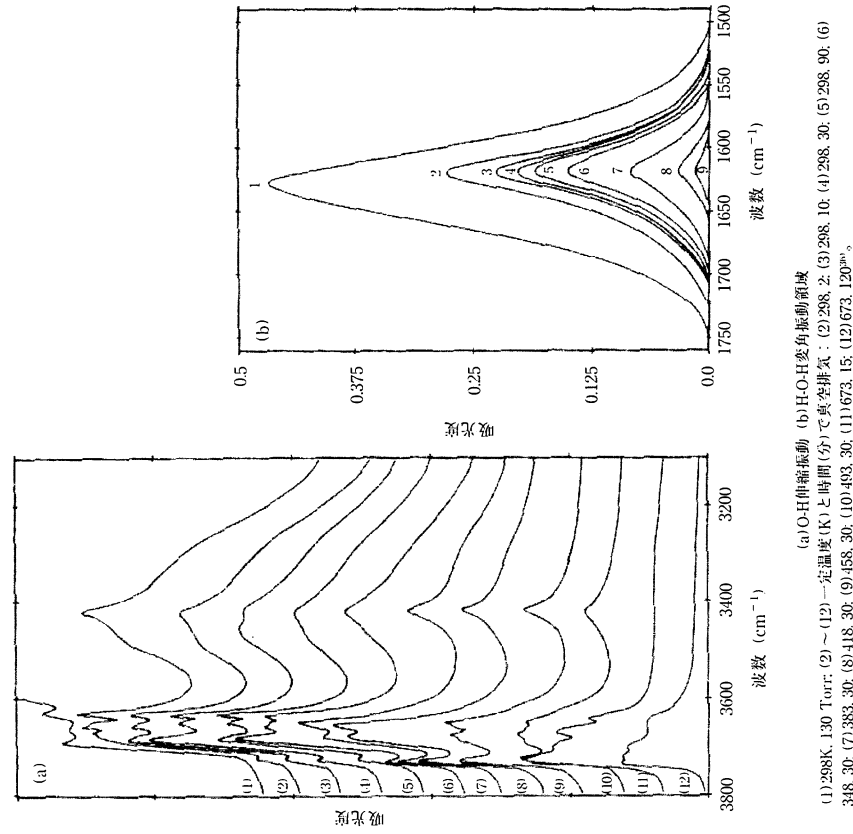
の構造のみを観測できるため、光触媒表面における吸着分子の構造と反応ダイナミクスの研究手段として威力を発揮している^{28,29)}。

3 TiO₂光触媒の表面分子構造の研究

3.1 光触媒表面種の同定

酸化物触媒のひとつでもあるTiO₂の表面には、金属と酸素間の二重結合(〜1,000cm⁻¹)と表面水酸基(4,000〜3,000cm⁻¹)が存在しており、TiO₂の光触媒活性と関わりとされている^{17,34,35)}。大気中においては、水分子がTiO₂表面に物理吸着したり、または表面水酸基との水素結合により化学吸着したりする。TiO₂のIRスペクトルから、水分子の吸着状態や表面水酸基の配位状況と相互作用に関する情報が得られる。これらの情報はTiO₂表面の光誘起超親水化状態にも関係する。

図2はアナタース型TiO₂のFTIR透過スペクトルである³⁶⁾。室温では3,700〜3,000cm⁻¹と1,750〜1,500cm⁻¹の波数領域にブロードなバンドが現れ、TiO₂表面に吸着した水分子の伸縮振動と変角振動にそれぞれ対応する。Finnieらの見積もりによると、水は室温では約5分子/nm²の密度でTiO₂表面に吸着している³⁶⁾。真空排気下で昇温すると、物理吸着水に続いて化学吸着した水が脱離し、最後にTiO₂表面の水素結合していない孤立水酸基のO-H伸縮振動のバンドが3,600〜3,750cm⁻¹に観測されるようになる。これらの表面水酸基はTiO₂の結晶型にも依存し、さらに数種類に分類され、それぞれ吸着水分子と相互作用する^{36,36)}。また、これらの表面水酸基は水蒸気と容易に水素または酸素を交換できることが、同位体交換の実験から分かった³⁶⁾。一方、固体酸化物表面の酸点と塩基点の評価も触媒活性を理解するうえで非常に重要である¹⁷⁾。図3は、TiO₂ (Degussa P-25)、8 %SiO₂-TiO₂二元触媒 (Degussa) およびシリカ (Cabot) の表面にブロー分子であるピリジン(ピリジン)を吸着させ、FTIR測定により各触媒表面の酸点を評価した結果である³⁶⁾。シリカ表面に1,598と1,446cm⁻¹のピークが観測され、シリカ表面の水酸基はピリジンの間に水素結合の形成を示す (HPY)。一方、TiO₂表面には、1,606、1,575、1,492と1,445cm⁻¹に4本のピークが観測され、ルイス酸点 (LPY) に吸着するピリジン環の典型的な振動モードを示し、TiO₂表面

図2 アナターズ型TiO₂のFTIR透過スペクトル

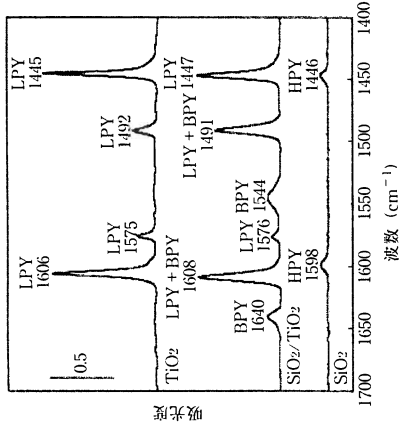
にあるTi⁴⁺カチオンサイトに吸着されたものとされる⁴¹⁾。一方、SiO₂-TiO₂触媒表面には、ルイス酸点が若干減少し、ブレンステッド酸点(BPY)が現れたが、酸点の総量は変化していない。これらのブレンステッド酸点の出現はSiO₂-TiO₂二元触媒の光触媒活性にも関係する⁴⁰⁾。

3.2 光触媒反応に伴うTiO₂表面分子構造の同定

(1) TiO₂の光励起と赤外吸収

TiO₂のバンドギャップは3.0eV以上あるので、赤外領域に吸収帯をもっていない。TiO₂を紫外光(UV)で照射する場合、電子が価電子帯から伝導帯へ励起され、価電子帯に正孔ができる。TiO₂の価電子帯にできた正孔は酸化力がきわめて高く(+3.0V vs. NHE)、溶液の電子ドナーまたは表面水酸基を酸化したり、格子酸素を0価に酸化したりして、酸素欠陥ができる。一方、伝導帯の電子も相当の還元力(-0.2V vs. NHE)をもつが、バンドギャップ内の不純物準位に容易にトラップされる。これらのトラップ準位は伝導帯のすぐ下に位置するので、過渡的に赤外領域にブロードな吸収帯をもつようになる⁴²⁾。

これらの励起キャリアの挙動はこれまでに時間分解赤外分光法を用い、サブピコ秒からナノ秒の比較的速い時間領域で調べられてきた⁵⁾。しかし、実際の光触媒反応においては、反応物質の吸着や

図3 SiO₂, SiO₂-TiO₂, TiO₂表面に吸着するピリジンの赤外スペクトル

拡散、脱離も関与するため、マイクロ秒からミリ秒といった比較的時間領域での挙動を調べる必要がある。山方らは、UVレザース照射による赤外透過変化のみをAC結合を用いて電氣的に増幅し、10⁻⁶以下の微弱変化を検出できる時間分解赤外分光システムを開発した⁴³⁾。UV照射による赤外透過吸収の変化を測定することにより、電子と正孔との再結合過程や吸着種による電子消費過程について定量的に調べられる^{43,44)}。それらの結果については2.13節を参照されたい。

(2) 酸素の還元と水の酸化

最近、中戸らはその場合ATR-FTIRを用い、UV照射に伴うTiO₂薄膜表面における酸素の光還元過程⁴⁵⁾と水分子の光酸化過程⁴⁶⁾の素反応およびその反応中間体について詳しく検討した。

多重内部反射ができるZnSeプリズム表面に作製したTiO₂薄膜を用い、溶存酸素が存在する条件下で、UV照射により、943, 838, 1250~1,120 cm⁻¹に新しいIRバンドが観測されるようになった⁴⁷⁾。溶液pHの効果、正孔や電子の犠牲剤および水素同位体交換などの実験から、TiO₂表面において酸素が光触媒的に還元される際、重要な反応中間体として、表面過酸化水素(OO)種(943cm⁻¹)および表面過酸化水素TiOOH種(838, 1250~1,120cm⁻¹)

が観測された⁴⁷⁾。また中戸らは、同様にTiO₂表面で水分子の酸化分解過程についても調べた⁴⁸⁾。伝導帯電子の犠牲剤として10mM Fe³⁺が存在する条件下で、UV照射により、838と812cm⁻¹に新しいピークが現れた。溶液pH、正孔犠牲剤のMeOH、酸素同位体交換などの実験から、これらのピークはTiO₂表面における水分子の光酸化の反応中間体であるTiOOHとTiOO⁻のO-O伸縮振動によるものと帰属した。これらのATR-FTIR測定結果から、TiO₂表面における水分子の光酸化反応の機構について議論し、従来に提案された「表面OH」酸化機構を否定し、表面格子酸素サイトにできた正孔への水分子の親核反応を導出する反応機構を提案した⁴⁹⁾。これらの詳細については第1編2.2と第1編2.3を参考されたい。

(3) アルコールの酸化反応

川合らは気相メタノール存在下のPt/TiO₂表面において、物理吸着メタノールと化学吸着種のメトキシCH₃O(ad)を赤外分光により確認した⁵⁰⁾。真空排気後物理吸着種をなくした後、2,920と2,820cm⁻¹にCH₃O(ad)の非対称と対称CH伸縮、2,950cm⁻¹にHCOO(ad)のピークが観測された。UV照射してもメトキシのピークは全く変化しないが、気相に水を導入するとそのピークが減少しはじめ、同時にCO₂の生成が確認された⁵⁰⁾。気相中の水分子の存在がPt/TiO₂表面におけるメタノールの光酸化反応を促進したことが分かった。また、エタノール、n-プロパノールおよびイソプロパノールの酸化速度と水分子の関与について調べた結果、TiO₂表面で水分子が正孔により酸化されて、OHラジカルとなり、アルコール分子の光酸化反応に関与する反応機構を提案した^{50,51)}。最近、山方らは、時間分解赤外分光測定により、メタノールの光酸化反応における水分子の役割について再検討した⁵²⁾。Pt/TiO₂表面に吸着したCH₃O(a)が正孔を受け取ったとして、導入した水分子はむしろ伝導帯にできた電子を消費し、電子・正孔の再結合反応を抑制することで、メタノール光酸化反応の量子収率を挙げたと提案した。TiO₂表面の白金修飾も電子消費過程を促進した⁵³⁾。さらに山方らは、Pt/TiO₂上での2-プロパノールの光触媒反応の中間体について時間分解赤外測定により追跡し、0.5μs以内に1,640cm⁻¹に短寿命の中間体を観測した。

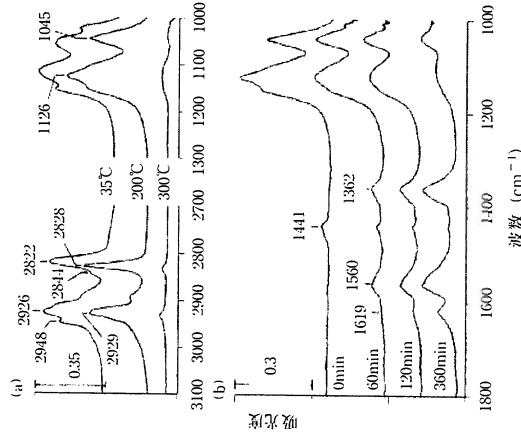


図4 (a)2 Torrメタノールに露出した後、35°Cで45分間、200°Cで1分間または300°Cで3分間、それぞれ真空排気してから、35°Cで測定したIRスペクトル。(b)10 Torr酸素の存在下で、UV照射前後のCH₃O(a)吸着種のIRスペクトル⁵⁴⁾

このピークは反応進行とともに生成物のアセトン(1,700 cm⁻¹)へとシフトした。理論計算も含め、この中間体はアセトンアニオンであることを結論した⁵⁵⁾。

WuとLinらは、TiO₂ (Degussa P-25)表面に形成するCH₃O(a)とCH₃CH₂O(a)の光酸化過程についてFTIRにより詳しく調べた⁵⁶⁾。図4(a)に示すように、各温度で2 Torrのメタノールを導入してから真空排気し測定を行った。室温では物理吸着したCH₃OH(a)が観測され、200°Cになると、おもに化学吸着のCH₃O(a)のピークに変わった。1,045と1,126cm⁻¹のピークは、TiO₂表面に吸着したbidentateとmonodentateのCH₃O(a)に帰属できる。300°Cになると、両者が共に脱離してしまう。10 Torr酸素の存在下でUV照射すると、CH₃O(a)の強度が照射と共に減少し、特にmonodentate種がより速く減衰することが分かった(図4b)。光酸化反応の生成物として、bridging配位するHCOO(a)吸着種(1,362と1,560cm⁻¹)、吸着水(1,619cm⁻¹)およびCO₂(2,349cm⁻¹)が確認された。さらに、CH₃CH₂O(a)の光酸化過程においては、CH₃COO

(a)とHCOO(a)の生成が確認された。CH₃O(a)と同様、monodentate種はbidentate種より高い光酸化の反応性を示した⁵⁷⁾。

SchultzらはSFGを用い、TiO₂表面におけるメタノールや水分子の吸着構造について報告した^{55,57)}。重複を避けるために、2.10節を参考されたい。

(4) メチルアミンの酸化分解反応

LiaoとLinらは、TiO₂ (Degussa P-25)表面におけるメチルアミン(CH₃NH₂)の吸着と反応過程についてFTIRによって追跡した⁵⁸⁾。メチルアミンは気相中に酸素が含まれる場合のみ、光酸化が進行する。照射前には、気相およびTiO₂表面吸着のCH₃NH₂の赤外吸収のみが確認された。UV(0.24 W/cm²)で照射すると共に、isocyanate NCO(a)(2,198cm⁻¹)、CO₂(2,349cm⁻¹)、NH₃(3,335cm⁻¹)と水(1,560, 1,653cm⁻¹)のほか、HCOO(a)の生成も確認された。特にNCO(a)中間体の生成は、より低いパワーのUV照射(0.04W/cm²)でより明確に観測できた。これらの結果に基づいて、TiO₂表面におけるメチルアミンの光酸化の反応機構について議論した⁵⁸⁾。

(5) トリクロロエチレンの酸化分解反応

TiO₂表面において、トリクロロエチレン(TCE)の光分解反応に関する振動分光学的研究が数多く行われてきた^{59,60)}。KangらはMOCVD法で作製したアナタース型TiO₂薄膜におけるTCEの光分解過程について、その場FTIR測定によって追跡した⁶¹⁾。図5aと図5bは、TiO₂光触媒がない場合とある場合(酸素フローとUV照射の条件)で観測されたFTIRスペクトルである。TiO₂光触媒がない場合と比べると、TiO₂がある場合では、FTIRで観測されたCO₂のピークは非常に強く見られたが、逆にTCEのC-Cl伸縮振動によるピークはほとんど観測されなかった。TiO₂光触媒の存在により、TCEの分解が大きく促進された。そのほかの生成物として、dichloroacetylchloride (DOAC)とCOCl₂およびCHCl₃の生成が確認された。水の添加による反応生成物への影響についても示した。さらに、水の添加によりTCE分解が促進されたこともFTIR測定から分かった。Yeungらもゾル-ゲル法で作製したTiO₂ナノ粒子で類似した結果を報告した⁶⁰⁾。

(6) 炭化水素の酸化分解反応

TiO₂表面における炭化水素の光酸化分解反応についても数多く報告されている。たとえば、1-オクタデカン⁶²⁾、1-ブテン⁶³⁾、1-ドデカン^(63,64)、高分子^{35,65)}、油脂³⁷⁾などが報告された。一定の湿度と酸素濃度などの条件を与えれば、TiO₂光触媒表面にある少量の炭化水素有機物をCO₂まで完全に光酸化分解することが可能である。

(7) 一酸化窒素の酸化分解反応

KimらはTiO₂表面(Degussa P-25)における一酸化窒素(NO)の光酸化分解過程について、FTIRにより表面種を追跡した⁶⁶⁾。光照射と共に、1,384cm⁻¹にピークが観測され、硝酸塩のものと帰属した。しかしながら、この反応生成物がTiO₂表面に吸着し、触媒を失活させてしまう。反応系に水を導入すると触媒が再生できた。このような結果は従来

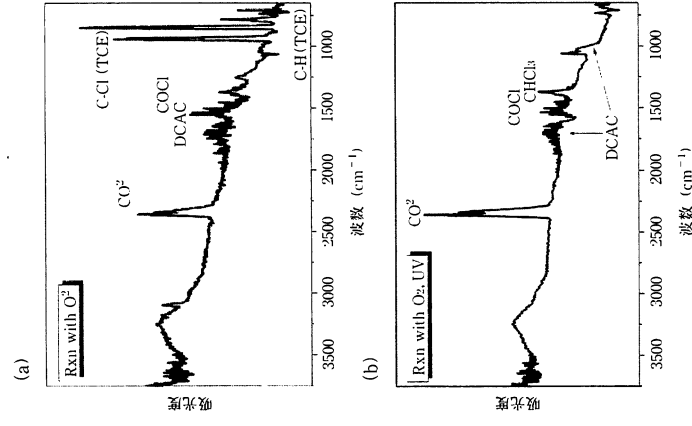


図5 (a)TiO₂光触媒がない場合と(b)TiO₂光触媒がある場合で観測されたTCE酸化分解過程のIRスペクトル。UV照射と酸素濃度が同じである⁶¹⁾。

にも報告されていたものと同じ⁶⁷⁾。

(8) 水溶液中での光触媒反応の追跡

EkstromとMcQuillanは溶液中におけるTiO₂表面でのグリオキシシル酸(HCO-COOH)の吸着と光触媒反応について、ATR-FTIR測定により初めて調べた³²⁾。グリオキシシル酸分子はグリオキシシル酸イオンとして二配位でTiO₂表面に吸着される。図6は、10⁻⁴Mグリオキシシル酸の溶液中、ブラックライト(0.23mW/cm²)で一定時間照射した後に得られたその場ATR-IRスペクトルである。まず、照射直後から878cm⁻¹に新しい吸収が観測された。最近、中戸らも類似するバンドを観測し、UV照射でできた正孔による水分子の酸化反応の表面中間体に帰属した^{17,68)}。それから、1,660, 1,353, 1,098cm⁻¹に下向き、1,718, 1,412, 1,254cm⁻¹に上向きのピークがはっきり観測された。TiO₂表面で行ったoxalateイオン吸着の実験⁶⁹⁾と比較・検討した結果、以下の反応スキームに示すように、TiO₂表面でグリオキシシル酸イオンがoxalateイオンへ光酸化されたと提案した。

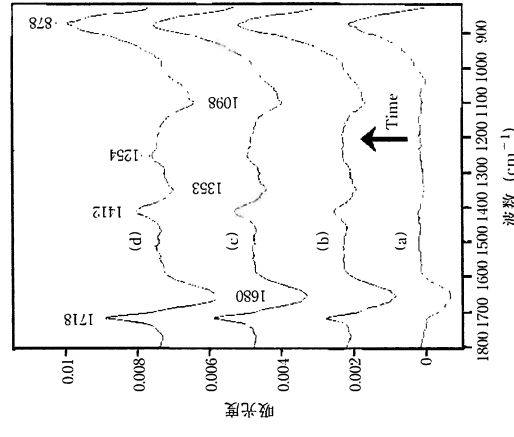


図6 10⁻⁴Mグリオキシシル酸溶液を3×m²・minで循環させながら、ブラックライト(365nm)で一定時間(a: 0min, b: 5min, c: 10min, d: 20min)照射した後で得られたその場スペクトルである³²⁾。

図6 プリズム(ZnSe)表面に作製したP-25 TiO₂薄膜のATR-FTIRスペクトル

大谷らはUV照射に作り、 TiO_2 とCdS光触媒表面における(S)-リシンからピペコリン酸への環化の反応機構についてIRAS測定により追跡した⁶⁹⁾。 TiO_2 表面において、表面酸点により(S)-リシンの

α と ϵ 位のアミノ基が共にプロトン化され、 δ -アデヒドを終出し(S)-ピペコリン酸を生成した。それに対して、CdS表面においては ϵ 位のアミノ基のみプロトン化され、 α -ケト酸を脱出してラセミ体のピペコリン酸を生成した。また、大谷らはその場ATR-FTIRを用い、 TiO_2 とCdSの光触媒表面における乳酸、グリコール酸およびピルビン酸の吸着構造を調べた⁷⁰⁾。これらの分子は、 TiO_2 表面においては、 α -水酸基とカルボキシレート基の二配位で表面 Ti^{4+} と結合するのに対して、CdS表面においては、静電相互作用によりカルボキシレート基が表面に吸着することを提案した。これらの吸着構造は直接反応生成物と関係している結論した。

3.3 TiO_2 表面超親水化現象に関する振動分光の研究

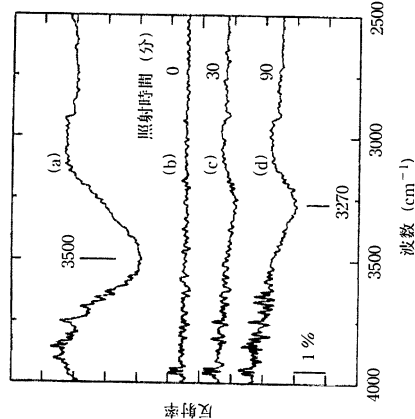
橋本らは光照射により TiO_2 表面が超親水性へ変化する現象を初めて報告した^{11, 12)}。その後、抗菌や防汚、防曇などの環境浄化への応用はもちろんのこと、超親水発現の機構について、振動分光を含め多くの研究が行われてきた。一般的には、表面超親水現象は、①表面酸素欠陥の形成により水分解を促進し表面を親水化すること、②吸着される有機物の光酸化除去によるもの、と提案されている。

橋本らは超親水に変化する TiO_2 薄膜の赤外反射吸収測定を行った¹²⁾。3,695、3,300と1,623 cm^{-1} のピークが観測され、 TiO_2 表面にある水酸基の伸縮振動、吸着水分子の伸縮と変角振動にそれぞれに帰属した。 TiO_2 にUV照射すると、正孔が格子酸素にトラップされ、 TiO_2 表面に酸素欠陥または Ti^{3+} サイトができ、そこに水分子がTiに解離吸着して新たな表面水酸基が形成されるため、3,695 cm^{-1} のピークが増大し、超親水をもたらした。一方、光照射により形成した表面水酸基は不安定で、光照射後の表面は準安定化しており、暗状態では、この水酸基は酸素に置き換わり、疎水状態に徐々に戻る^{13, 14)}。しかし一般的に、3,600 cm^{-1} 以上の高波数領域で観測されたピークは、水素結合をして

いない孤立な水酸基に帰属され、吸着水が共存できる大気中での観測は難しく、おそらく TiO_2 膜内に残存するものとして観測されている可能性が高いと指摘された⁷¹⁾。

佐藤らは表面増強赤外分光法を用い、 TiO_2 の超親水現象について説明を試みた⁷¹⁾。図7に、20 Torr H_2O (g)の条件下で観測された水の赤外スペクトルを示す。暗状態では3,500 cm^{-1} にピークが観測され、真空排気するとなくなると、物理吸着水に由来するものと帰属した。これをバックグラウンドとしUV照射すると、3,270 cm^{-1} にピークが観測され、照射時間の増加と共にピーク強度が増えることから、 TiO_2 表面での光誘起によるものと結論した。また、 H_2O (g)を排気してもこのピークは消えないことから、 TiO_2 表面に化学的に吸着した水と帰属した。一方、 O_2 を含む水蒸気の中で測定すると、3,270 cm^{-1} のピークが大きく抑制された。この水の吸着は酸素によって強く阻害されるので、 TiO_2 表面との強い化学結合は形成していないことを示唆した。佐藤らは TiO_2 表面の欠陥サイトに配位し吸着した水は超親水化に寄与すると結論した⁷¹⁾。

最近Hendersonらは、超高真空中(酸素圧力 10^{-6} Torr)での TiO_2 (110) - (1 $\times$ 1)表面における水分子の吸着状態について昇温脱離法(TPD)などによ



(a) 暗状態；(b) UV照射に伴うIRスペクトルの時間変化。バックグラウンドは照射前のもを使用⁷¹⁾。

図7 水蒸気(20 Torr)の雰囲気中、 TiO_2 薄膜表面に吸着した水の表面増強赤外スペクトル

り調べ、表面酸素欠陥または Ti^{3+} の存在は TiO_2 表面の超親水化とあまり関係しないという結果を報告した⁷²⁾。一定光量以上のUVで TiO_2 表面を照射すると、 TiO_2 表面における炭化水素などの不純物の光酸化分解速度は再吸着の速度を上回るの、超親水状態が維持されたことを示唆した。

安保らは、クラスターイオンビーム法により作製したTi/ホウ素(B)薄膜が単純な TiO_2 よりも優れた光誘起超親水化を示したことを報告した⁷³⁾。 TiO_2 とTi/B二元酸化膜において、空気中でのUV照射と共に、上記の結果⁷³⁾と類似し、3,250 cm^{-1} 付近にピークが観測された。特にTi/B表面では、そのピーク強度が TiO_2 より十倍以上も強く観測されていた。また、UV照射を切るとそのピーク強度が減少するが、Ti/Bの方が遅いと観測された。

水分子の伸縮振動に帰属できる3,700~2,800 cm^{-1} の吸収は、水の変角振動の倍音によりフェルミ共鳴を起しブロードになり、大気中や高濃度の水の蒸気の共存下では、水の吸着状態の議論は困難である。安保らは、近赤外領域(1,200~2,400 nm)で水分子の結合音を測定し、 TiO_2 表面における水分

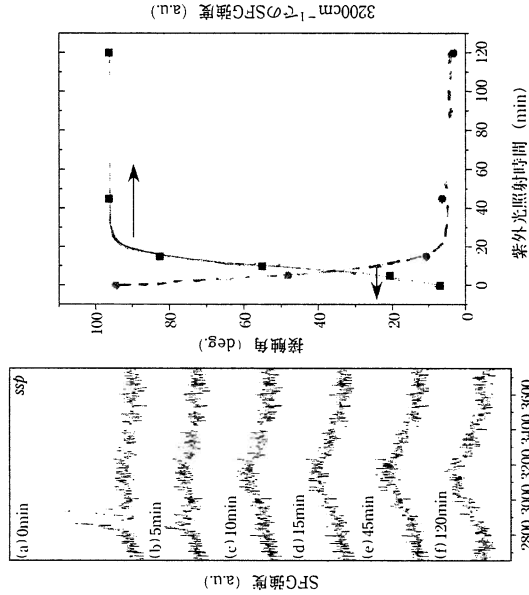


図8 (左) 酸素で飽和した水蒸気の雰囲気中、UV照射しながら、ステアリン酸単分子膜で修飾された TiO_2 表面のSFGスペクトルの時間変化；(右) 表面水のSFGピーク強度と表面接触角のUV照射時間との関係⁷⁶⁾

はほとんど見られないことから、ステアリン酸分子がTiO₂表面に密に配列し、メチレン基がall-trans構造をとるため、局所的な対称性の制限からSFG不活性となることを反映している^{77,78)}。このようにSFG分光法は、赤外分光法などとは異なり、分子の対称性にきわめて敏感な手法である。酸素で飽和した水蒸気中で約5分間UV照射すると、C-Hに由来するSFGのピークは大きく減少し、10分で完全に消失した。これはUV照射により、ステアリン酸単分子膜が光酸化されたものと考えられる。Minabeらはステアリン酸がTiO₂表面で完全に分解できなさとFTIR測定によって報告したが⁷⁹⁾、表面に吸着する飽和脂肪酸分子の絶対量にも関係する可能性がある。

これと同時に3,200と3,400cm⁻¹付近にブロードなピークが観測されるようになり、TiO₂表面に吸着される水分子によるものである^{80,81)}。これらのピーク強度の時間依存性は同時に測定したTiO₂表面の接触角の変化と完全に一致しており(図8右)、TiO₂表面の親水性の発現とよく対応するものと考えられる。一方、アルゴンで飽和した水蒸気の中では、ステアリン酸の光酸化速度が非常に遅くなり、それに対応し表面接触角の変化速度も同じように遅くなった。酸素分子がTiO₂表面の有機分子を光酸化反応および超親水化過程に關与したことを示した。これらのSFG測定の結果と従来に観測された赤外分光の結果とを比較しながら、TiO₂表面の親水性過程において、水分子の寄与について詳しく検討中である。

最近、北大の魚崎らはSFGを用い、TiO₂薄膜表面における水分子の吸着構造について興味深い結果を得た⁸¹⁾。その詳細については、第1編2.10を参考されたい。

このような高度の親水性をもつTiO₂の表面物性発現自身は、非常に興味深い。橋本らに指摘されたように、TiO₂表面の超親水化の発現機構にはまだ不確かなところが多く、今後さらに表面科学的なアプローチによる研究が期待されている⁸²⁾。

4 結び

上記に述べたように、振動分光法は光触媒表面における反応状態の直接的観察手段として、高い可能性を秘めている。スペクトルの解析にはまだ

多くの理論計算やほかの実験でサポートする必要があるが、ほかの手法を組み合わせて、光触媒の表面反応機構の解明に大きく貢献できると違いない。

引用・参考文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda : *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 2) M. A. Fox and M. T. Dulay : *Chem. Rev.*, **93**, 341 (1993).
- 3) M. R. Hoffmann, et al. : *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
- 4) A. L. Lineberger, G. Lu and J. T. Yates : *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995).
- 5) A. Fujishima and D. A. Tryk : in *Semiconductor Electrodes and Photochemistry*, edited by S. Licht (Wiley-VCH, Weinheim, 2002), **6**, pp. 497.
- 6) U. Diebold : *Surf. Sci. Rep.*, **48**, 53 (2003).
- 7) 橋本和仁、藤嶋昭(監修)：図解光触媒のすべて、工業調査会(2003).
- 8) 安保正一(監修)：高性能な酸化チタン光触媒、エヌ・テレー・エス(2004).
- 9) 野坂真雄、野坂篤子：入門光触媒、東京図書(2004).
- 10) 佐藤しんり：光触媒とはなにか、講談社(2004).
- 11) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, et al. : *Nature*, **398**, 431 (1997).
- 12) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, et al. : *Adv. Mater.*, **10**, 135 (1998).
- 13) R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, et al. : *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2188 (1999).
- 14) N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, et al. : *Langmuir*, **14**, 5918 (1998).
- 15) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, et al. : *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1028 (2003).
- 16) 橋本和仁、入江寛：表面科学, **25**, 252 (2004).
- 17) L. H. Little : *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, (Academic Press, London, 1966).
- 18) W. Suetaka : *Surface Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*, (Plenum Press, New York, 1995).
- 19) 大西孝治、堀池清浩、吉原弘：固体表面分析II、講談社サイエンスフィク(1995).
- 20) 野村淳子：界面ハンドブック(岩波書店、梅澤喜夫、澤田嗣郎、辻井誠監修)、エヌ・テレー・エス、pp. 646 (2001).
- 21) 藤森貴文：界面ハンドブック(岩波書店、梅澤喜夫、澤田嗣郎、辻井誠監修)、エヌ・テレー・エス、pp. 651 (2001).
- 22) Y. R. Shen : *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1984).
- 23) Y. R. Shen : *Nature*, **337**, 519 (1989).
- 24) P. B. Miranda and Y. R. Shen : *J. Phys. Chem. B*, **103** (17), 3292 (1999).
- 25) M. Buck and M. Himmelhaus : *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 2717 (2001).
- 26) Z. Chen, Y. R. Shen and G. A. Somorjai : *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **53**, 437 (2002).

- 56) C.-y. Wang, H. Groenzin and M. J. Shultz : *J. Phys. Chem. B*, **108**, 265 (2004).
- 57) C.-y. Wang, H. Groenzin and M. J. Shultz : *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8094 (2004).
- 58) L.-F. Liao, W.-C. Wu, C.-C. Chuang, et al. : *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5928 (2001).
- 59) L. A. Phillips and G. B. Raupp : *J. Mol. Catal.*, **77**, 297 (1992).
- 60) K. I. Yeung, S. T. Yau, A. J. Maira, et al. : *J. Catal.*, **219**, 107 (2003).
- 61) M. Kang, J. H. Lee, S.-H. Lee, et al. : *J. Mol. Catal.*, **A**, **193**, 273 (2003).
- 62) L. Cao, A. Huang, Franz-Josef Spiess, F.-J., et al. : *J. Catal.*, **188**, 48 (1999).
- 63) R. Nakanura and S. Sato : *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5893 (2002).
- 64) R. Nakanura and S. Sato : *Langmuir*, **18**, 4433 (2002).
- 65) J. Shang, M. Chai and Y. Zhu : *J. Solid State Chem.*, **174**, 104 (2003).
- 66) T. H. Lim, S. M. Jeong, S. D. Kim, et al. : *J. Photochem. and Photobiol. A*, **134**, 209 (2000).
- 67) T. Ibusaki and K. Takeuchi : *J. Mol. Catal.*, **88**, 93 (1994).
- 68) K. D. Dobson, P. A. Connor and A. J. McQuillan : *Langmuir*, **13**, 2614 (1997).
- 69) B. Ohtani, T. Yako, Y. Sumakawa, et al. : *Chem. Lett.*, **91** (1997).
- 70) T. Awtani, K. D. Dobson, A. J. McQuillan, et al. : *Chem. Lett.*, **849** (1998).
- 71) R. Nakanura, K. Ueda and S. Sato : *Langmuir*, **17**, 2298 (2001).
- 72) J. M. White, J. Szanyi and M. A. Henderson : *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9029 (2003).
- 73) S. Dohshi, M. Takeuchi and M. Aupo : *Catalysis Today*, **85**, 199 (2003).
- 74) 竹内雅人、安保正一：触媒, **46**, 94 (2004).
- 75) 竹内雅人、安保正一：触媒, **46**, 492 (2004).
- 76) T. Nishida, S. Ye and M. Osawa : submitted.
- 77) S. Ye, H. Noda, S. Morita, et al. : *Langmuir*, **19**, 2238 (2003).
- 78) S. Ye, H. Noda, T. Nishida, et al. : *Langmuir*, **20**, 357 (2004).
- 79) Q. Du, E. Freysz and Y. R. Shen : *Phys. Rev. Lett.*, **72** (2), 238 (1994).
- 80) S. Ye, S. Nihonyanagi and K. Uosaki : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3463 (2001).
- 81) K. Uosaki, T. Yano and S. Nihonyanagi : *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19086 (2004).
- 27) G. L. Richmond : *Chem. Rev.*, **102**, 2693 (2002).
- 28) 和田昭英、堂免一成、廣瀬千秋：分光研究, **47**, 190 (1999).
- 29) 叶深、大澤雅彦：表面科学, **24**, 740 (2003).
- 30) 田淵三生：FT-IRの基礎と実際、東京化学同人(1994).
- 31) 日本化学会編：第5版実験化学講座3、丸善株式会社(2003).
- 32) G. N. Eklstrom and A. J. McQuillan : *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10562 (1999).
- 33) T. Minabe, et al. : *J. Photochem. Photobiol. A*, **137**, 53 (2000).
- 34) D. J. C. Yates : *J. Phys. Chem.*, **65**, 746 (1961).
- 35) M. Primet, P. Pichat and M. V. Mathieu : *J. Phys. Chem.*, **75**, 1216 (1971).
- 36) C. Morterra : *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **84**, 1617 (1988).
- 37) C. Contescu, V. T. Popa and J. A. Schwarz : *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 149 (1996).
- 38) K. S. Finnie, D. J. Cassidy, J. R. Bartlett, et al. : *Langmuir*, **17**, 816 (2001).
- 39) S. Sato : *J. Phys. Chem.*, **91**, 2895 (1987).
- 40) R. Mendez-Roman and N. Cardona-Martinez : *Catalysis Today*, **40**, 353 (1998).
- 41) C. U. I. Odenbrand, J. G. M. Brandin and G. Busca : *J. Catal.*, **135**, 505 (1992).
- 42) S. H. Szczepankiewicz, J. A. Moss and M. R. Hoffmann : *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2522 (2002).
- 43) A. Yamakata, T. Ishibashi and H. Onishi : *Chem. Phys. Lett.*, **333**, 271 (2001).
- 44) 山方浩、石橋孝章、大西洋：表面科学, **24**, 563 (2003).
- 45) A. Yamakata, T. Ishibashi and H. Onishi : *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7258 (2001).
- 46) A. Yamakata, T. Ishibashi and H. Onishi : *J. Mole. Catal. A*, **199**, 85 (2003).
- 47) R. Nakanura, A. Inanishi, K. Murakoshi, et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7443 (2003).
- 48) R. Nakanura and Y. Nakato : *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1290 (2004).
- 49) M. Kawai, S. Naito, K. Tanaru, et al. : *Chem. Phys. Lett.*, **95**, 377 (1983).
- 50) M. Kawai, T. Kawai, S. Naito, et al. : *Chem. Phys. Lett.*, **110**, 58 (1984).
- 51) C. S. Turchi and D. F. Ollis : *J. Catal.*, **122**, 178 (1990).
- 52) A. Yamakata, T. Ishibashi and H. Onishi : *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9820 (2003).
- 53) A. Yamakata, T. Ishibashi and H. Onishi : *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 576 (2003).
- 54) W.-C. Wu, C.-C. Chuang and J.-L. Lin : *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8719 (2000).
- 55) C.-y. Wang, H. Groenzin and M. J. Shultz : *Langmuir*, **19**, 7330 (2003).