

(2) 複合触媒

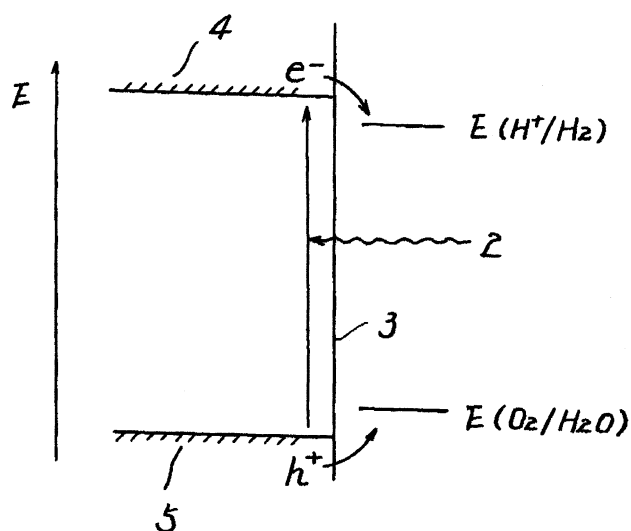
光触媒に要求される性能は主として次の3つである(特公平 4-10378)。

- ・ 光を吸収する性能
- ・ 電子供与性物質から電子を受け取る性能
- ・ 電子供与性物質から受け取った電子を電子受容性物質に渡す性能

これら3つの性能がバランス良く機能してはじめて光触媒活性が発揮される。これらの性能はチタン酸化物やチタン硫化物などの半導体に含まれている。通常、酸化物光触媒の光吸収は紫外部に偏っており、硫化物光触媒の光吸収は可視部に偏っている。また、硫化物は水溶液中で不安定という欠点を有しており、硫化物の光吸収力と酸化物の化学的安定性という両方の良いところを取り入れれば可視光領域で安定な触媒が得られる。工業技術院の交互複合層光触媒はこのような考え方に基づいて開発された。酸化物層と硫化物層の界面は連続層とする。不連続層にすると、半導体としての電気伝導帯や電子充満帯のポテンシャルが不連続または急激に変化し、その結果この界面に一種のダイオード状の電気抵抗が生じ、そのため電子や正孔の伝達が妨げられる。

東芝が開発した方法は、バンドギャップの異なる2つ以上の半導体層からなるものである。たとえば光触媒で水を分解する場合、図 2.2.2-4 に示すように、半導体光触媒3が水の還元レベル $E(H^+/H_2)$ よりも高い伝導帯4のレベルを有するか、水の酸化レベル $E(O_2/H_2O)$ よりも低い価電子帯5のレベルを有するものであれば、光によって生成した電子、正孔は水を分解して水素をあるいは酸素を発生させる。両方の条件を満足していれば水素と酸素の両方を同時に発生することもできる。

図 2.2.2-4 エネルギーバンド図(特公平 6-28737)



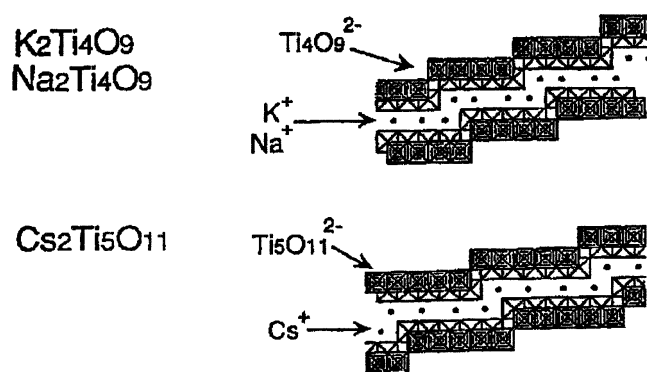
しかし、半導体光触媒は半導体のバンドギャップエネルギーより小さいエネルギーに相当する波長域の光は有効に利用することができない。バンドギャップの異なる複数の半導体を積層することによって広い波長域に渡って光吸収領域を持つことができる。この時、半導体層を直接接合すると、光照射により生じたキャリア(電子+正孔)が接合界面で再

結合しやすく、反応に利用できる電子、正孔のエネルギー差が十分に得られない。そこで、高ドーピング層を介して接合することによってオーミックコンタクト状態で接合してこの問題を解決している。

(3) 層状構造

ニオブをベースとした層状ペロブスカイト型複合酸化物粉末は非常に高い活性を示し、また可視光応答性を有することが明らかにされている。層状チタン酸化物では、図 2.2.2-5 に示すように、 $K_2Ti_4O_9$ などの四チタン酸塩や $Cs_2Ti_5O_{11}$ などの五チタン酸塩が層状ホスト骨格の間に 1 価の陽イオンが電荷を補償する形で入り込んだ構造を有しており、光を吸収して励起電子と正孔を生成する。

図 2.2.2-5 層状チタン酸化物の結晶構造模式図(特許 2681030)



ホスト骨格間の空間は化学的に活発で、ここに存在する Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ はホスト骨格構造を変化させることなく室温付近の穏やかな条件下で水素イオンに置き換えることができ、またその空間に外部から水や有機分子などが容易に出入りすることができる。そのため、このような層状チタン酸化物は二酸化チタンなどの従来の表面反応型の触媒に比べて活性が高く、ホスト骨格で吸収した光エネルギーを効率よく層間に入り込んだ水に渡し、水素と酸素に分解することができる。

$AgLaTi_4O_{10}$ のようなランタノイドを含む層状構造のチタン酸化物では、可視光領域で触媒活性を発揮することができる。

可視光活性を有する層状化合物を得ようとするには、層間をいかに修飾するかが重要となるが、層状ペロブスカイトの場合は、層間電荷密度が高いため、層間距離を拡大しにくく、層間修飾が困難である。そこで、層間にシリカの支柱を立てて層間架橋構造の層状化合物を作る方法が工業技術院によって開発されている（特開平 11-139826）。すなわち、層状化合物をプロトン交換処理した後、長鎖アルキルアミンのインターカレーション処理、テトラアルコキシシランによる処理および焼成処理を行うことにより、多孔体の層間架橋構造が得られる。

(4) 結晶構造

水中の有機塩素化合物の分解や空気中の窒素化合物の分解には、プリデライト型結晶や

ホーランド型結晶などの 1 次元トンネル構造を有するチタン酸化物が検討されている。プリデライト系触媒では、360nm 付近の波長の長い紫外線や太陽光を用いて水中の有機塩素化合物を除去することができる（特開平 9-271677）。

(5) 特殊光触媒

トリス(ビピリジル)ルテニウム錯体は 3 価の錯体の還元電位が高いため水を酸化して酸素を発生することができる。また、2 価の錯体に可視光を照射して励起させるとその励起状態の還元電位が低いために水を還元して水素を発生することができる。しかし、均一溶液中でこの錯体を単独で用いても逆電子移動反応が起こるため、水の分解は行えない。そこで不均一な反応系を設計して異相界面での光反応を起こさせ、光電荷分離を維持させるため錯体を修飾する方法が考えられている。理化学研究所では高分子化合物にこの錯体を導入することによって水の分解が可能な光触媒を得ている（特公昭 59-7721）。

ポルフィリンは平面 4 座配位子の 1 つで、周期律表 1A～7A、8、1B～5B 族の各金属元素と錯体を形成する。ポルフィリン骨格の中心部にリンが配位した化合物は光触媒などの光機能を有する。

フラーレンは新たな非線形材料、光スイッチなどの光機能材料として注目を浴びているが、フラーレン自体は微粉末であり、そのままの状態では材料として使いにくいいため、CVD（Chemical Vapor Deposition）法などによりフィルム化などが行われる。フラーレンに(メタ)アクリロイル基を導入すると、容易に十分な膜強度を有するフィルム材料が得られる。フィルム化することによって光触媒や 3 次元非線形光学材料として利用できる（特開平 8-283199）。

アゾベンゼンは光照射により分子形状が可逆的に変化するため、光アクチュエータとしての利用可能性がある。この可逆的变化をアクチュエータとして利用する方法として、層状化合物にアゾベンゼンを包接させる技術が開発されている。このような層状化合物は、紫外線照射により底面間隔が収縮し、加熱あるいは室温での放置により膨張してもとの値に回復する（特開平 11-279134）。