

# 第 1 章

## 光触媒反応の操作と解析

Section 1 光触媒反応の概要

Section 2 光触媒反応の実験

Section 3 光触媒反応の化学分析

Section 4 反応機構の解析

Section 5 量子収率の測定と解析

# Section 1

---

## 光触媒反応の概要

### 1-1 光触媒反応の基礎

#### この本を読むのに最低限知っておいてほしいこと

この Section では、光触媒反応の概要についてのべる<sup>1</sup>。この Section 以降では、ここに書かれていることを、ある程度理解している、あるいは知っていることを前提にしたいと思う。ほかの章、Section との重複もあるが、この点をご容赦ねがいたい。

#### 「光触媒反応」および「光触媒」という用語の定義

なにごとでも、基礎の基礎はことばの定義である。ほかの学問でもだいたいであると思うが、とくに自然科学では、用語の定義をさいしょにはっきりさせておかないと、議論がかみあわない。おどろくべきことに、光触媒に関連する基本用語については、光触媒がまだ発展途上であるという認識があるのか、誰もきちんと定義しようとしないうである<sup>2</sup>。このために、重要であるにもかかわらず、はっきりとしていない部分があるように思われる。本書では、まずさいしょにこの用語について考えてみる<sup>3</sup>。

---

<sup>1</sup> 2002 (平成 14) 年度環境分野向け光触媒フィージビリティ調査委員会編「光技術応用システムのフィージビリティ調査報告書XⅢ—環境分野向け光触媒—」財団法人光産業技術振興協会 (2003) の『第2章 光触媒反応の基礎, 2.1 光触媒反応の原理』の著者の原稿をもとにして、追加, 改変したものである。

<sup>2</sup> このように、ことばの定義があいまいなのは、日本人の特質なのかもしれない。「この点、欧米では一般に言葉のもつ意味について非常に敏感であり、曖昧な言葉遣いを厳しく排除する。(中略) それだけに意味の曖昧な言葉を連ねて議論をすることは厳しく戒められる」(永田親義「独創を阻むもの」地人書館 (1994)) という指摘もある。

<sup>3</sup> 光触媒は「ひかりしょくばい」と一種の湯桶読みをするのがふつうであるが、かつては

現在、ひろくつかわれている「光触媒反応 (photocatalytic reaction<sup>4</sup>)」という用語は、『酸化チタンなどの半導体とよばれる固体材料が光を吸収することによって生じる励起電子および正孔がおこす化学反応』をあらわすことがほとんどである。ここでは、これを「狭義の光触媒反応の定義」とする。

理化学辞典第5版<sup>5</sup>の「光触媒反応」の項目では『触媒あるいは基質の光吸収によっておこる触媒反応をいう。また光の吸収により暗反応の触媒を生成しておこる反応も広義の光触媒とよぶ』としており、原理よりも現象論的な定義(ここでは「理化学辞典の定義」)をおこない、以下の3つの反応例をあげている。

- (1) ZnO, TiO<sub>2</sub> などの粉末を空気下エタノール中で光照射するとエタノールのアセトアルデヒドへの連鎖的酸化が起こる。
- (2) TiO<sub>2</sub> を酸素下で光照射するとオレフィンの酸化や高分子の酸化劣化を引き起こす。
- (3) 無酸素下の含水エタノール中で TiO<sub>2</sub> に光を照射すると、エタノールはカルボニル化合物に酸化されるとともに水が水素に還元される。

これらの反応の機構は、すべて狭義の光触媒反応の定義の範囲にふくまれる<sup>6</sup>。しかし、理化学辞典の定義では、光を吸収する物質は半導体固体には限定していない。したがって、溶液中の色素や光合成系におけるクロロフィルなど

---

「こうしょくばい」と読むこともあった。これらの読み方の起源については著者は知らない。ちなみに科学用語にふくまれる「光」には「ひかり」と「こう」の両方の読み方があり、たとえば「光触媒」や「光反応」は前者、「光合成」や「光化学協会」は後者であるが、「光化学」や「光化学討論会」、「光増感剤」はどちらの読み方もするようである。光化学協会の会長が「『コウカガク』協会が主催する『ヒカリカガク』討論会では……」とスピーチするのを聞いたことがある。

<sup>4</sup> 「photocatalysis」という用語もある。触媒作用の「catalysis」に光をあらわす接頭辞「photo」をつけたものだが、これの訳語と思われる「光触媒作用」という日本語はなぜかつかいにくい。おそらく、「触媒作用」とちがって、光触媒作用の本質が、光触媒という化学物質と、光照射という操作(行為)の両方を必要とするからではないかと想像される。

<sup>5</sup> 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五編「岩波 理化学辞典 第5版」岩波書店(1998) p.1094.

<sup>6</sup> さいしよの概念的な説明の範囲がひろいにもかかわらず、である。

の分子や、固体表面に吸着された物質であってもよい。これら、光を吸収する物質の物質量が反応前後で変化しない場合に「触媒反応」であるとみなすならば、これらも光触媒反応といえる。理化学辞典の表現では、光触媒反応の定義にもちいられている「触媒反応」の定義がこれまた明確でないので、さらに問題がのこるが、『光を照射したときに起こる反応において、光を吸収する物質が反応前後で変化しない場合に光触媒反応とよぶ』と解釈できる。これを「広義の光触媒反応の定義」とする。

歴史的には、光触媒という用語がさいしょに現れたのは、飯盛の論文<sup>7</sup>の「附記」に、『……主反応系と光との間に立ちて活動する物質を称して光触媒と唱え、その作用を光触媒作用と名づく』である。飯盛はつづく論文「フェリシアン化カリウムの光反応（第二報）光触媒作用（其一）過マンガン酸カリウム水溶液の光分解に及ぼす作用<sup>8</sup>」において、フェリシアン化カリウム<sup>9</sup>が光を吸収して生じるアクオプルソ酸塩<sup>10</sup>が過マンガン酸カリウムを還元することによってアクオプルシ酸塩<sup>11</sup>となり、これがふたたび光反応によってアクオプルソ酸塩をあたえるという触媒サイクルを提案し、このアクオプルソ酸塩 / アクオプルシ酸塩が光触媒であるとのべている。この反応系は、上記の広義の光触媒反応に相当する。徳丸克己氏は、酸化チタンの光触媒反応として、加藤真市と増尾富士雄の日本およびアメリカでの特許（酸化チタンを配合したポリ（酢酸ビニル）繊維の劣化・1959年）と工業化学雑誌の論文<sup>12</sup>を紹介した<sup>13</sup>。これが酸化

<sup>7</sup> 飯盛里安，東京化学会誌，**36**，553（1915）。この文献の存在については「本多—藤嶋効果」の発見者である本多健一氏が、2003年6月6日に京都で開催された国際高等研究所研究会「ナノ空間の動的光プロセス」において紹介。漢字は旧字体を変換し、句読点をつけた（もともとはまったく句読点がない）。北大の図書館の地下書庫で現物を見つけてコピーしたら、自動的にカラーコピーになった（当然黄ばんでいたため）。当時、「光触媒」の読み方が「ひかりしょくばい」、「こうしょくばい」のどちらだったのか興味あるところである。

<sup>8</sup> 飯盛里安，東京化学会誌，**36**，558（1915）

<sup>9</sup> 原文のまま。フェリシアン化カリウム（ $K_3[Fe(CN)_6]$ ）と思われる。

<sup>10</sup> 原文のまま。化学式は不明。鉄(II)をふくむ錯体であるように思われる。 $[Fe(CN)_5(H_2O)]^{3-}$ か？

<sup>11</sup> 原文のまま。化学式は不明。鉄(III)をふくむ錯体であるように思われる。 $[Fe(CN)_5(H_2O)]^{2-}$ か？

<sup>12</sup> 加藤真市，増尾富士雄，工業化学雑誌，**67**，42-46（1964）

チタンの関与する光反応に対して、光触媒という用語をつかった日本でさいしょのものであると思われる<sup>14</sup>。

いっぽう、1980年代において Bard<sup>15</sup>らが『光エネルギーが投入されるにもかかわらず反応系のギブス自由エネルギー ( $\Delta G < 0$ ) が減少する場合<sup>16</sup>を光触媒反応 (photocatalytic reaction), ギブス自由エネルギーが増加して光のエネルギーが蓄積される系を光合成反応 (photosynthetic reaction) とよぶ』と主張したことがあった。この場合、光を吸収する物質が半導体固体であるかどうかは問題ではなく、化学反応におけるエネルギーの収支だけを見て分類するものである。ここでの「触媒 (catalytic)」には『反応の前後で変化しないが、これがないと反応が進行しない、あるいは著しく遅い』という意味はふくまれておらず、通常の触媒反応系ではギブス自由エネルギーが減少することから「触媒」と称しているものである<sup>17</sup>。「本多-藤嶋効果」の効果の発見者である本多健一氏も、粉末系の光触媒反応による水の分解について、この時期に国際会議で「photocatalytic」ということばをつかったところ、Gerischer<sup>18</sup>と Bard から、ギブス自由エネルギーが増加するのに「catalytic」とするのはおかしいとの指摘を受けたとのべている。この定義は現在ではまったくつかわれていない。

---

<sup>13</sup> 国際高等研究所研究会「ナノ空間の動的光プロセス」(2003年6月6日・京都)

<sup>14</sup> この論文では、酸化チタンの光触媒反応の前例として、Hüttig の論文を引用している (G. F. Hüttig, *Kolloid Z.*, **106**, 166 (1944))。ただし、このドイツ語の論文のコピーをとりよせてみると、じつは著者は2人で、内容も酸化チタンや光反応は出てこない (著者のドイツ語の理解力では自信がなかったので、ドイツの友人にもコピーを送って確認した)。引用のまちがいはないかと思われる。Hüttig はこの時代に数多くの論文 (ドイツ語) を出しており、そのなかに光触媒のものがあるかもしれないが、今のところ不明である。

<sup>15</sup> Allen J. Bard. ながらくアメリカ化学会誌 (J. Am. Chem. Soc.) の編集長をつとめた (2001年12月まで)。1980年代前半には Bard 氏が直接原稿の採否をきめており、当時それほど多くなかった光触媒、光電気化学の関連の論文も比較的好意的に受けとめられていたように思われる。

<sup>16</sup> もともと自発的に進行しうる反応。

<sup>17</sup> 結局、「触媒」という用語をきちんと定義しないと「光触媒」を定義できないことがわかる。

<sup>18</sup> Heintz Gerischer. 1994年9月逝去。

また、光を触媒的につかう、すなわち『光子（光の最小単位）1個が吸収されることによって2個以上の結合の生成あるいは開裂が起こるような、光によって開始される連鎖反応<sup>19)</sup>』を「光触媒反応」とよぶ人もいるが、これを支持する研究者はいないように思われる<sup>20)</sup>。

以上のことから総合的に判断すると、最初にのべた狭義の定義がもっとも適切であると考えられる。この場合に、光を吸収する半導体固体が「光触媒」であると定義される。反応前後でこの光触媒に変化がないことがもとめられるが、どのような分析のレベルでそのことを実証するのかについてはきめることができない。たとえば、表面の第一層の原子配列が変化しても定量的な証拠をえることは非常に困難である。したがって、通常は反応終了後に固体が溶解して減少あるいは消失したり、反応前と明らかに色や状態がちがわないかぎり、変化がない、あるいは、少ないと見る場合がほとんどであり、この場合には光触媒とよばれる。ところで、ポルフィリンなどのように半導体固体以外の化学物質が光を吸収して酸化還元反応が起こる場合に、光を吸収して反応を誘起するが、反応前後で変化しない化学物質を光触媒とよぶことがある。これを排除する理由はないが、歴史的には、このような化学物質を光増感剤<sup>21)</sup> (photosensitizer)、これによって起こる反応を光増感反応 (photosensitized reaction) とよんでいたことを付記しておく<sup>22)</sup>。

---

<sup>19)</sup> 酸素存在下の有機化合物の酸化分解反応では、連鎖反応機構の可能性もあり、吸収された光子数をうわまわる数の分子の化学反応が起こる。その意味では、まちがいではないといえる。

<sup>20)</sup> 光触媒反応を、光子数をうわまわる反応 (photogenerated catalysis) としたまわる反応 (catalyzed photolysis) に分類するという提案 [R. G. Salomon, *Tetrahedron*, **39**, 485 (1983)] もあるが、本質的な議論ではないと思われる。

<sup>21)</sup> 増感は、もともとは写真の技術と思われる。紫外光しか感じないハロゲン化銀の結晶を、可視光領域で感光させるために増感剤が開発された。したがって、短波長の紫外光しか吸収しない有機化合物を反応させるのに、酸化チタンのような光触媒を入れれば、有機化合物の光反応が「増感」されたことになる。

<sup>22)</sup> じつは、著者のさいしよの論文 (S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwara, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 2685-2694 (1983)) の緒言では、酸化チタンの光触媒反応であるにもかかわらず「photosensitized」ということばをつかっており、題目も「photocatalytic」ではなく「photoinduced」である。なぜこうなったのかは、今となっては謎である。

## 1-2 光触媒反応の原理

### 固体の電気伝導性による分類と半導体

固体はその性質の1つである電気伝導性によって大きく3つに分類される。

- (a) 導体：金属などのように電気をよくとおすもの
- (b) 絶縁体：酸化アルミニウム（アルミナ）や酸化ケイ素（シリカ）、あるいは不純物をふくまないダイヤモンドなどのように電気をほとんどおさないもの
- (c) 半導体：ケイ素やゲルマニウムのような単体，酸化チタンのような金属酸化物や，硫化カドミウム<sup>23</sup>のような金属硫化物の一部のように電気伝導性が導体と絶縁体の中間のもの

電気が流れることは，電気を運びた何かが移動することであり，固体の電気伝導性のちがいは，ほとんどの場合は固体のなかの電子（あるいは後で説明する「正孔」）の流れやすさによってきまる．この電子の流れやすさは，固体のなかの電子のエネルギー状態のちがいによって説明できる．

### 固体の電子エネルギー構造

固体は，原子やイオンが規則正しくならんだ結晶であることがほとんどであり，結晶でないものは「アモルファス」または「無定形」とよばれる．結晶のなかでは，それぞれの原子のなかにあった電子の一部はもとの原子の近くだけではなく結晶全体にひろがって存在する．原子や分子の電子エネルギーの準位は本来とびとびの値をとるが，これを結晶状態にすると，1つの原子の電子エネルギーの準位がべつの原子の準位によって影響を受けてエネルギーの幅をもった何本かの「帯（バンド）」ができ，これらが結晶全体にひろがると考えら

---

<sup>23</sup> 著者の世代では，硫化カドミウムといえば，くし形に硫化カドミウムが塗布された感光素子であり，光による抵抗変化をトランジスタで増幅するしくみの「光線銃」などをつくっていた。

れている．これを「バンド構造」とよぶ．バンドとバンドの間には，電子がそのエネルギーをもつことができないエネルギーギャップ（あるいは「バンドギャップ」）が存在する．バンドのなかに入る電子の数は結晶によってそれぞれきまっていて，導体である金属とそれ以外では，バンドへの電子のつまり方が異なる．すなわち，金属ではバンドに入ることができる最大数の一部だけであるのに対し，半導体や絶縁体では，バンドに入ることができる最大数ちょうどが入っており，そのバンドより高いエネルギーの

バンドは空である．半導体や絶縁体において，最大数の電子を収容しているバンドを「価電子帯 (valence band)」（あるいは「充満帯」），それよりエネルギーが高い空のバンドを「伝導帯 (conduction band) 」とよぶ．絶対零度にちかひ極低温でないかぎり電子は熱エネルギーをもっているため，導体では，一部が空の伝導帯のなかの電子は，この熱エネルギーによってごくわずかに高いエネルギーの準位に上がることができる．この準位は結晶全体にひろがっているので，電子が簡単に結晶中を移動することが可能である．

いっぽう，半導体や絶縁体では，伝導帯に電子がなく，価電子帯に電子がつまっているため，電子は移動することができない．したがって，ほとんど電気伝導性がない．半導体では，価電子帯と伝導帯の間のバンドギャップが小さい場合（真性半導体）や，不純物のためにバンドギャップのなかに新しい準位ができる場合（不純物半導体）には，少数の電子（あるいは，後述する「正孔」）のために，わずかな電気伝導性をしめす．光触媒反応について考える場合には，半導体と絶縁体は電子エネルギー構造として本質的なちがいはなく，以下のように同様に考えることができるが，本書では，便宜上半導体という用語をつかうことにする．

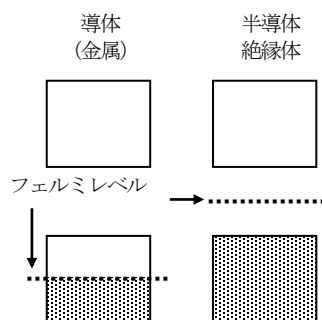


図 1-1 固体の電子構造

導体（金属）とそれ以外ではバンドのつまりがちがう



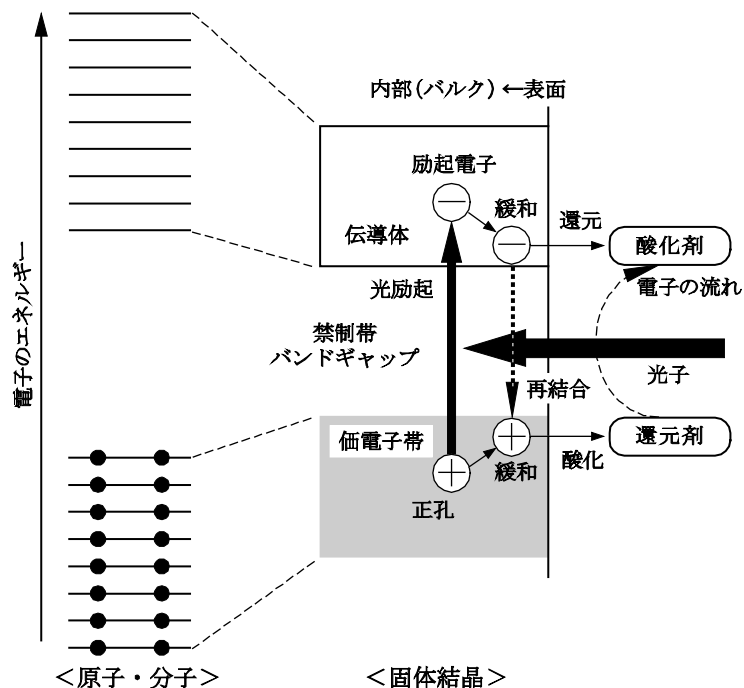


図 1-2 固体結晶と原子・分子の電子エネルギー構造

原子・分子の離散的なエネルギー準位が固体結晶中では帯状のバンド構造となり、電子が詰まった価電子帯、空の伝導帯、および両者を隔てる禁制帯（バンドギャップ）から構成される。バンドギャップをこえるエネルギーをもつ光（光子）が入射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起し、価電子帯には正孔がのこる。これらは、それぞれ伝導帯下端、価電子带上端に緩和し、表面に吸着された酸化剤、還元剤と反応して、還元、酸化反応が起こる。いっぽう、電子と正孔が再結合すると正味の化学反応は何も起こらない。

### 半導体の光吸収と電子-正孔

バンドギャップより大きいエネルギーをもつ光を照射すると、半導体・絶縁体の価電子帯にある電子は光のエネルギーを受けとって伝導帯に移る。この現象が「光励起」である。伝導帯の電子は結晶内を自由に動くことができるため、電気伝導性が生じる。価電子帯は電子が詰まっているので、光励起が起こ

ると励起した電子の空き，すなわち「正孔 (positive hole)」が生じる．正孔も結晶中を移動することが可能であり，電気伝導に寄与する (図 1-2)．

励起する電子は，価電子帯のエネルギーの幅のなかのどこにあってもよく，また，励起したさきが伝導帯の幅のなかに入っていればよい．半導体の励起のために必要な最低のエネルギーは，ちょうどバンドギャップに相当するエネルギーであり，これより大きなエネルギーの光が吸収される．このため，半導体や絶縁体の吸収スペクトルは，分子などのスペクトルのようなピーク状ではなく，「吸収端」とよばれる波長より短波長側で吸収される帯状のものとなり，半導体はひろい波長範囲の光を吸収することができる．ただし，バンドのなかのエネルギー準位の密度は実際には一様ではないために，図 1-3 のように吸収端付近の波長では吸収がなだらかに変化する<sup>24</sup>．

電子が伝導帯のなかに励起されると，非常に短い時間内に伝導帯のもっとも低い準位 (バンド下端＝伝導帯の底) に入る．おなじように，正孔は価電子帯の上端のエネルギーをもつ (図 1-2 参照)．このような安定な励起状態に落ちつくことを「緩和 (relaxation)」とよび，このために，バンドギャップより大きいエネルギーの光であるかぎり，どんな波長の光で励起しても緩和が起こるので，実際に反応につかわれる励起電子と正孔のエネルギーはバンドの位置，すなわち結晶の種類によって一定となる．なお，光吸収によって同数の励起電子と正孔ができるので，これを「電子-正孔対」とよぶこともあるが，厳密には，電子-正孔対は励起電子と正孔の間に相互作用がある場合<sup>25</sup>に

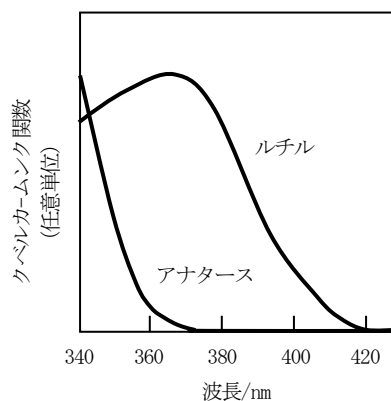


図 1-3 酸化チタンの拡散反射スペクトルの例

<sup>24</sup> 「第 2 章 Section 2 相体拡散反射率の測定」参照．

<sup>25</sup> 励起子 (exciton) とよばれる．

かざられる。

## 電子-正孔と酸化還元

フォトダイオードやフォトトランジスタなどの「半導体素子」では、光を吸収したケイ素などの半導体中で生じる電子や正孔が、素子や配線のなかを移動する物理過程だけが起こるのに対し、光触媒反応では、電子と正孔が固体の外に出てべつの化学物質に移動して化学反応が起こる<sup>25</sup>。これまでの報告では、電子や正孔が溶媒や真空中に飛びだしたことを明確にしめす根拠はえられていないので、電子や正孔は半導体の表面に吸着された物質に移動すると考えてよい。電子が移動すると物質の還元が、正孔が移動すると物質の酸化が起こる。その結果、光触媒反応の第一段階はかならず酸化還元反応となる。いっぽう、電子と正孔が再結合すると熱が生じて光触媒はもとの状態にもどり、正味の化学反応は起こらない。

励起電子と正孔がもつ還元力と酸化力は、それぞれ伝導帯の下端と価電子帯の上端のエネルギーによってきまる。伝導帯の下端が高いほど励起電子の還元力が強く、逆に価電子帯の上端のエネルギーが低いほど正孔の酸化力が強い。半導体の結晶の種類によって、伝導帯と価電子帯の位置は変化する。実際に測定する場合、半導体が測定に十分な電気伝導性をもつ場合には、その半導体の電極を作製し、電気化学測定によってフラットバンド電位をもとめる。これを伝導帯の下端とみなし、光学的測定によって吸収端波長からもとめたバンドギャップだけ低いエネルギー位置を価電子帯の上端とするのが一般的である。光触媒が十分な電気伝導性をもたない場合には、バンドギャップだけしかもとめることができない。金属酸化物の場合には、価電子帯は金属酸化物にふくまれ

<sup>25</sup> 図 1-2 では、半導体が溶液と接するところで、バンドの構造がバルクとおなじ（一定）であるように描いてあるが、n 型半導体では上向きの、p 型半導体では下向きの曲がり（バンドベンディング）が生じるように描かれていることも多い。バンドの曲がり方、すなわち、曲がっている部分の表面からの深さは半導体中の不純物の濃度に依存する。通常の粉末酸化チタンでは、曲がりの深さのほうが粒子サイズより大きいと考えられるので、実質的にバンドの曲がりはないとする研究者が多いが、バンドの曲がり重要であると主張する人もいる。ここでは、無視している。関連項目として「第3章 Section 1 半導体電極の光電流」参照。

る酸素の原子軌道からなっていると考えられている。このため、金属の種類が変わっても価電子帯上端の位置はほとんど変化せず、一部の複合酸化物（複数の金属をふくむ酸化物）をのぞいて、伝導帯下端の位置がバンドギャップに対して直線的に変化することが知られている<sup>27</sup>。したがって、金属酸化物では酸化力はほとんど一定であり、還元力を強くするには、バンドギャップが大きい、すなわち、より短波長の光だけを吸収する半導体を選ぶことになる。さいきん、酸化チタン系光触媒の可視光応答化の研究がさかんにおこなわれているが、多くの場合、その戦略は結晶の組成を何らかの形で変化させて、価電子帯上端の位置を変化させ、バンドギャップが小さくする、すなわち、より長波長の光によっても十分な還元力をえようとするものである。

## 1-3 光触媒反応の特徴と化学プロセス

### 光触媒反応の特徴

以上のような原理をもつ光触媒反応にはつぎのような特徴がある<sup>28</sup>。

- (1) 常温・常圧の温和な条件下で反応が進行するので、特別な反応装置を必要としない。また、分解反応だけでなく合成反応を考える場合には、生体関連化合物のように比較的不安定な物質も対象にできる。
- (2) 通常のほとんどの反応試薬が水に不溶であったり、水と反応して分解するのに対して光触媒反応は水があっても反応し、場合によっては水が存在する場合に加速される。また、水中で反応させることも可能である。
- (3) 光触媒反応は基本的には酸化還元反応であるが、酸化剤や還元剤をつかわないので、これらから生成する副生物がない。

---

<sup>27</sup> 「第3章 Section 2 Scaifeのプロット」参照。

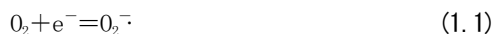
<sup>28</sup> これらの多くは、グリーンケミストリーとしての要件をみたしている。詳細は「第4章 Section 1 グリーンケミストリー」参照。

- (4) 原理的には光触媒はくりかえして使用できる。
- (5) 光の照射をやめれば反応はただちに停止するから、反応が暴走する可能性がない。

実際に光触媒反応が進行するかどうかについては、通常の化学反応とおなじように、熱力学的な面と速度論的な面の両面から考察する必要がある。ここでのべた励起電子と正孔の酸化還元力は前者にかかわる問題である。速度論的な考察についてはべつにのべる。

### 励起電子の反応

反応系内に酸素が存在する場合には、ほとんどの場合に酸素が電子を受けると考えられている。分子状酸素はそれほど強い電子受容体（酸化剤）ではないが、酸化チタンなどに代表される金属酸化物の半導体光触媒の表面に吸着されやすいことがその原因と考えられる。酸素は、励起電子（ $e^-$ ）を受けとってスーパーオキシドアニオンラジカル（ $O_2^-$ ）となると考えられ、これに水素イオン（プロトン）が付加してヒドロペルオキシラジカル（ $HO_2^-$ ）に変換される可能性もある。



さらに励起電子による還元がすすめば過酸化水素（ $H_2O_2$ ：酸素分子1つが2個の電子と反応した場合）や水（ $H_2O$ ：酸素分子1つが4個の電子と反応した場合）が生成することも考えられるが、過酸化水素と水以外の中間体が光触媒反応中に生じたという直接的・定量的な証拠はえられていないと考えてよい。また、酸素の還元によって生じるこれらの酸素種は、水をのぞいて何らかの酸化力があるとされているが、これらが反応基質の酸化につかわれているという具体的な根拠はなく、ほとんどの場合は類推である。逆に、酸素がない場合には光触媒反応の速度が極端に低下することがよく知られている。これは、酸素から生じる活性種の有無が原因ではなく、電子を消費しないかぎり正孔を消費することができないという制限によると思われる。また、酸化チタンの代表的な結晶系で

あるアナタースとルチルについて、酸素存在下の光触媒反応において活性のちがいが現れる理由の1つとして、両結晶の還元力のちがい<sup>29</sup>が考えられている。

反応系内に酸素がない場合には、多くの反応系において水分子が還元されて水素が発生する。



ほとんどの光触媒の場合、白金などの微粒子を表面に担持させると、この水素発生反応が著しく加速される。担持金属が励起電子のプールとして働き、その表面において水あるいはプロトン還元して水素を発生させる還元サイトとして機能するためと考えられる。いっぽう、酸化チタンの表面上では水素が発生しないことが知られており、正孔と反応する基質（還元剤）が十分にあり、かつ無酸素の条件では、酸化チタン自身が還元されて灰色から青灰色に変化する。これは、3価のチタン種（ $\text{Ti}^{3+}$ ）が生成するためと考えられている<sup>30</sup>。このため、水素発生をめざすときには白金などの担持が不可欠である。また、酸素存在下における反応でも白金などを担持すると反応が加速されることがあるが、これは、水素発生の場合と同様に担持金属上で酸素の還元が効率よく進行するためである。

銀や白金などの金属イオンをふくむ水溶液中での光触媒反応では、これらの金属イオンが還元されて光触媒上に析出する。廃水からの金属の回収といった実用上の目的以外に、光触媒上に簡便に金属を析出（担持）させる方法としても利用されている。

有機化合物が還元される例は少なく、ニトロ化合物や、シッフ塩基（2級イミン=炭素-窒素二重結合をもつ化合物）、あるいは含ハロゲン化合物が励起電子によって還元される機構が提案されている程度である。

### 正孔の反応

電子は実体として存在するが、正孔は結晶中における仮想的なものである。

---

<sup>29</sup> アナタースが約 200 mV 負側の（卑な）伝導帯下端のエネルギーをもつ、とされている。「第3章 Section 1 アナタースとルチル」参照。

<sup>30</sup> 「第2章 Section 3 酸化チタンの光化学還元」参照。

これまでの多くの報告において、正孔が水あるいは表面水酸基と反応して水酸ラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) が生成するとされている。



この水酸ラジカルは、べつの見方をすれば水中の正孔である<sup>31</sup>。光触媒のなかでは、とくに酸化チタンが強い酸化力をしめしてほとんどの有機化合物を酸化分解できる事実と、べつの手法で発生させた水酸ラジカルがやはり強い酸化力をしめすことにもとづいて、酸化チタン系光触媒について、この水酸ラジカル関与説をとなえる研究者が多い。しかし、論文をくわしく検討してみると、これまでに光触媒反応中に水酸ラジカルが関与していることを直接的に確認した例はない。すなわち、通常の光触媒反応の条件下においては、もし水酸ラジカルが中間体として存在したとしても、反応性がきわめて高いために検出できないというジレンマがある。水酸ラジカルに関与を示唆する結果は報告されているが、水酸ラジカルが関与しないと説明がつかない、という現象はこれまでには見いだされていない<sup>32</sup>と考えるべきであろう。

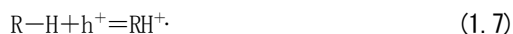
有機化合物 ( $\text{R-H}$ ) が反応基質である場合、もし水酸ラジカルが関与すると、ほとんどの場合に水素引き抜き反応が起こって有機ラジカル ( $\text{R}\cdot$ ) が発生すると考えられる。



<sup>31</sup> もともと正孔は結晶中だけで定義できる（存在しうる）ものである。結晶以外の分子間の電子移動でも、電子が移動するのと逆方向に正孔が移動する、と考えることも可能だが、それは仮想的な話で、結晶中の正孔とは意味がことなる。この仮想的な意味では、水酸化物イオンに結晶中の正孔が移動すれば、水酸ラジカルであり、それが、表面に出てきた正孔であるという見方もできる。光触媒（化学）の分野の議論では、このあたりの前提をはっきりさせないので混乱を生じているように思われる。

<sup>32</sup> 著者のふるい論文で、「水酸ラジカルが酸化反応に関与している」ことを示唆したものがある [S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 2467-2474 (1985)]。水酸ラジカルの反応性と光触媒反応の速度を比較したもののだが、やはり直接的な証拠ではない。

いっぽう，正孔が直接反応する場合には，もっとも起こりやすいと考えられるのは次の電子移動反応である．



生成したカチオンラジカルは分解しやすく，プロトンが解離して中性のラジカル ( $\text{R}\cdot$ ) が生じるので，結果的には水酸ラジカル経由の反応とおなじ中間体ラジカルをあたえる．酸素が存在すると，このラジカルを開始剤とするラジカル連鎖反応によって，複数の有機化合物が酸化的に分解することが，他の酸化反応系の研究から明らかになっている．このようなラジカル連鎖反応が起こる場合，光の利用効率である量子収率（吸収された光量子数あたりの反応分子数あるいは酸化還元につかわれた電子数：後述）は1をこえることがある．酸素が存在する光触媒反応系においては，酸素は前節でのべたように励起電子と反応してこれを消費し，励起電子と正孔が再結合して正味の化学反応が起こらなくなる現象（失活）を抑制するとともに，正孔（あるいは水酸ラジカル）との反応で生じる有機ラジカル種とも反応して，これが励起電子によって再還元されるのをふせぎ，さらにラジカル連鎖反応を誘起するなど，さまざまな働きをしていると考えられる．逆に，酸素の効果が大きいことの原因が，これらのうちのどれであるのかをきめることは困難である．なお，前節のスーパーオキシドアニオンラジカルが上記のカチオンラジカルと反応する機構も提案されている．

個々の光触媒反応系における反応機構などについてはべつに解説する．



## 1-4 光触媒反応の速度 : 光触媒活性

### 光触媒活性<sup>33</sup>

光触媒反応は化学反応であるから、その速度を化学的に理解することが重要である。通常、この光触媒反応の速度に関連して「光触媒活性 (photocatalytic activity)」ということばがよくつかわれる。たとえば「粉末Aの光触媒活性は粉末B (の光触媒活性) の約2倍だ」というような表現である。実際には、ある光触媒をつかってある条件下で目的とする反応をおこない、その速度を光触媒活性としていることが多い。反応速度が光触媒によってきまる、すなわち、光触媒の種類を変えれば速度が変わることはまちがいない事実なので、反応速度が光触媒のもつ属性の1つと考えて、それを活性としてあらわすことじたいに問題はないが、このようにしてもとめた光触媒活性が光触媒の本質的な能力を反映しているかどうかは不明である。それは、そもそも触媒に対してつかわれていた活性という用語を光触媒に対して安易にあてはめようとしたことが原因と考えられる。光触媒という用語のなかには「触媒」が入っているが、さきへのべたように、「光触媒反応」のなかの「触媒」は、光を照射する前と後で半導体材料に変化がないことをしめしているだけである。反応の速度を考えるときには、触媒と光触媒反応のちがいをきちんと整理しておく必要がある。

### 量子収率<sup>34</sup>

触媒反応の場合、固体触媒ならその表面、錯体触媒ならその錯体中、あるいは酵素のような生体触媒ではそのなかに「活性点 (active site)」が存在し、この場所で反応が起こる。いっぽう、光触媒反応の場合には、反応が起こりやすい場所はあるかもしれないが「活性点」は存在しない。これは、光が当たっ

---

<sup>33</sup> 「光触媒活性」ということばの定義だけでも相当な説明を要する。詳細な議論については、「第3章 Section 1-1 光触媒活性」参照。

<sup>34</sup> 量子収率の詳細の議論については、「第1章 Section 5-2 光化学反応の効率」参照。ここでは、基本的なことだけを解説する。

たときに、光の量に応じて反応が起こることを考えれば当然のことである。したがって、光触媒反応系では、光をどれだけの効率で利用するかを議論するのが妥当である。この効率を量子収率（量子効率）とよぶ。量子収率の定義は、

$$(\text{量子収率}) = \frac{(\text{反応した分子数})}{(\text{吸収された光子数})} \quad (1.9)$$

である。式の意味としては、右辺の2つの項をそれぞれ時間でわりつけてもおなじである。

$$(\text{量子収率}) = \frac{(\text{反応速度})}{(\text{吸収光束})} \quad (1.10)$$

「吸収光束」は、単位時間あたりに吸収される光子の量で、光が吸収される速度をしめす。さきに解説したように酸素が存在する場合にはラジカル連鎖反応が起こることがあり、このときは量子収率が1をこえる可能性があるが、そうでない場合には、0~1（0~100%）の値をとる。量子収率を正確にもとめるのは簡単ではなく、光の強度（単位時間あたりに入射する光子数）をはじめとするいろいろな条件の影響を受けるため、ことなる実験条件のデータを比較するには注意が必要だが、光の量も加味しているので、ただ単に反応速度で比較するよりもずっと意味があると考えられる。

量子収率は電子-正孔の利用効率であるから、この値は反応の機構によってきまる。電子-正孔の利用効率という視点にたつて光触媒反応を整理すると以下のようなになる。ここで、議論を簡単にするために電子と正孔は同時に反応すると仮定する。この場合、電子-正孔がたどる運命は2つである。1つは、酸化還元反応を起こして生成物をあたえる電子（正孔）移動、もう1つは電子と正孔が再結合してもとの状態にもどってしまう失活である。それぞれの速度を（電子-正孔の反応速度）と（再結合速度）であらわし、他の過程を無視して考えると、量子収率は、

$$(\text{量子収率}) = \frac{(\text{電子-正孔の反応速度})}{(\text{電子-正孔の反応速度}) + (\text{再結合速度})} \quad (1.11)$$

となる。この式は、電子（正孔）移動の速度が大きいほど、また再結合の速度が小さいほど量子収率は大きくなり、再結合が反応に比べて無視できるほど小さくなると量子収率は1に、逆の場合には0に近づくことをしめす。したがって、量子収率を1に近づけるためには、電子-正孔による化学反応を速くし、再結合を遅くすることが必要である。再結合の速度は、光触媒がもつ本質的な性質によると考えられる。経験的には、熱処理を十分におこなって結晶性を高めた光触媒ほど高い反応性をしめすことがあるが、これは、電子-正孔の再結合中心として働く結晶中の欠陥が熱処理によって減少するためと考えることができる。いっぽう、電子-正孔の反応速度は、光触媒のもつ性質にくわえて実験条件にも左右される。たとえば、反応基質や酸素が十分に光触媒の表面に到達しないような条件では、量子収率は低下する。この場合は、基質と酸素が光触媒の表面に到達する拡散速度が量子収率をきめることになる。酸化チタンをもちいて酸素存在下における有機化合物の分解反応をおこなう場合には、比表面積（単位質量あたりの表面積）が大きいほど光触媒反応の速度が大きくなることが多いが、比表面積が大きいほど反応基質の吸着量が大きくなり、一定の光が入射する条件下では、生じた電子-正孔の近くに存在する反応基質の量が多くなるためであると説明できる。高結晶化度と大比表面積を両立させることは通常の方法ではむずかしいが、特殊な条件で酸化チタンを調製し、高活性を確認した例がある。光触媒の活性化の例については、「第3章 Section 3 有機溶媒中での反応」を参照されたい。

## 反応速度

説明した量子収率の式 (1.10) を変形すると、光触媒反応の速度は、

$$(\text{光触媒反応の速度}) = (\text{吸収光束}) \times (\text{量子収率}) \quad (1.12)$$

とあらわされるから、速度を向上させるには吸収光束を増やす努力も必要である。現在、紫外光しか吸収しない酸化チタンを可視光に応答させようとする研究が活発におこなわれているが、これも吸収光束を増やす戦略と見ることができる。また、反応器や照射方法についてさまざまなくふうがなされているが、

これも吸収光束と量子収率のいずれか，あるいは両方を向上させることにつながっている．これらの光触媒と反応系の設計については，それぞれ「第3章」および「第4章 Section 1」を参照のこと．

## Section 2

### 光触媒反応の実験

#### 2-1 光触媒の準備

##### 光触媒の入手

光触媒は、市販品（あるいは配布されている試料）を入手するか、じぶんで調製するかのいずれかである。さまざまな光触媒の調製法については「第3章 Section 3」でのべる。市販品としては、粉末と液状のもの（スラリー（分散液）あるいはゾル（ゾル溶液）<sup>35</sup>）などがある。さまざまな種類の光触媒のうちで、酸化チタン<sup>36</sup>、とくにその粉末は種類が豊富<sup>37</sup>であり、そのために、膨大な数のサンプルのうちから、どの酸化チタンが目的にあっているのかを予想できず、逆に選択がむずかしいともいえる。また、市販品のなかには、発売元がことなるのに、ほとんどおなじ物性と光触媒活性をしめし、おそらく製造元がおなじと想像されるもの<sup>38</sup>もある。選択の指針については第3章参照。光触媒コーティング液については（「Section 2-2 固定化光触媒」）でのべる。

<sup>35</sup> 液がほぼ透明（あるいは透明に近い）の場合にゾル、不透明（白色）の場合にはスラリーとよばれることが多い。スラリーでは、放置すると沈殿が生じることもある。

<sup>36</sup> IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry. 「アイユーパック」と読む。国際純正応用化学連合) 名：酸化チタン(IV) (titanium(IV)oxide). 「IV」はチタンが4価であることをしめす。このかっこを全角と半角のどちらにするかは、きまっているかどうか不明。著者は半角にすることが多い。「二酸化チタン」ともいう。「二酸化炭素」とおなじ命名のしかたである。たまに、漢字変換ミスで、「二酸化チタン」（カタカナの「ニ」である）になっているのを見ることがある。鉱物の名前としては、チタニア (titania) もあり、触媒の分野ではこれもまた、よくつかわれる。本書では、すべて「酸化チタン」とした。

<sup>37</sup> 酸化チタンについて多いのが硫化カドミウムである。

<sup>38</sup> たとえば、和光純薬工業の「酸化チタン(IV)アナターゼ型 (207-11121)」は AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25 (触媒学会参照酸化チタン TIO-4・後述) とほぼおなじ物性、光触媒活性をしめす。

## 触媒学会参照酸化チタン

粉末状の酸化チタンのうち、市販品以外としては、触媒学会の参照触媒委員会が配布している「参照酸化チタン」<sup>39</sup>がある。2004年11月現在では、JRC-TIO-1~13<sup>40</sup>の13種類が配布されており、さまざまな物性値も明らかになっている。このため、光触媒の物性・特性、たとえば比表面積の測定に際して、標準試料としてもちい、計測にまちがいがいがないかをチェックすることができる。物性・特性の解析については第2章参照。2003年に追加されるまでは、JRC-TIO-1~5の5種類だけであった。配布開始時には、それぞれの酸化チタンの製造元や市販されている場合の商標名は公表されていなかったが、現在では明らかになっており、結果を公表する場合にも商標名をしめして、たとえば、「試料 JRC-TIO-4 (P 25) の活性は……であった」のように議論してもよいことになっている。酸化チタンについていえば、上記の参照触媒、およびこれにもふくまれている AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25<sup>41</sup> (JRC-TIO-4. 国内では日本アエロジルが供給) についての研究例が多いので、さいしょはこれらを標準として選択するのが無難といえる。新しく加わった JRC-TIO-6~13 は、提供メーカーが光触媒として開発したものがほとんどなので、物性や特性、さらに光触媒活性に大きなちがいがなく、光触媒活性が何によってきまるのかということを考察するには逆にむずかしくなった、と個人的には感じている。

公開されている諸物性のうち、おもなもの(結晶型、比表面積、粒径、および純度)を表 1-1 にあげた(これらの特性解析については第2章参照)。結晶型はX線回折(XRD)パターンをもとにしているため、アモルファス成分があった

---

<sup>39</sup> 参照触媒に関するウェブページには触媒学会 (<http://www.shokubai.org/>) から、「委員会・研究会からのお知らせ」「参照触媒委員会」でたどりつく(こんなことは、はじめての人には絶対にわからない。一般に、下のレベルにある目的のページをさがすときは、組織のトップ(ホーム)ページからのリンクをさがすより、『参照触媒』のようなキーワードをつかって検索エンジンでさがすほうがずっとはやい)。

<sup>40</sup> 「TIO」は「TiO」ではなく、すべて大文字なので注意。

<sup>41</sup> 正式名称。「P」と「25」の間はスペースである。もともとの「Degussa P-25(ドイツ語読みなら「デグサ」、英語読みなら「デガッサ」)」から表記が変更されたが、旧表示のもの(「P」と「25」の間にハイフンがあるものとなないものの両方)が多い。

表 1-1 触媒学会チタニア参照触媒 TIO-1~13 の諸物性<sup>a</sup>

JRC-TIO-	結晶 <sup>d</sup>	比表面積 <sup>e</sup> S/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	粒子径 <sup>f</sup> d/nm	純度 <sup>g</sup> %	製造会社	製造法 <sup>h</sup>	sd <sup>i</sup>
1	A	72.6	<21>	95	石原産業	- <sup>k</sup>	-
2	A	18	400	98.5	富士チタン工業	液相法 <sup>l</sup>	7200
3 <sup>b</sup>	R	40	30~50	99.1	石原産業	液相法	1200~ 2000
4 <sup>c</sup>	A/R	50±15	21	>99.5	日本アエロジル	気相法 <sup>m</sup>	735~ 1365
5	R/A <sup>o</sup>	2.6~2.7	<570>	>99.9	東邦チタニウム	気相法 <sup>n</sup>	-
6	R	100	15	>99	堺化学工業	硫酸法	1500
7	A	270	8	>99	堺化学工業	硫酸法	2160
8	A	338	<4>	93.7	石原産業	-	-
9	A	290~310	8~11	89.5	古河機械金属	硫酸法	2480~ 3190
10	A	<311 <sup>j</sup> >	15	-	チタン工業	-	(4665)
11	A/R	97	(15)	-	昭和タイタニウム	気相法	1455
12	A	290	~6	92.3	テイカ	-	1740
13	A	59	~30	97.6	テイカ	-	1770

<sup>a</sup> 触媒学会参照触媒委員会編「参照触媒利用の手引き」触媒学会 (2004) より抜粋。〈〉と sd については、公表データではなく、大谷研究室で測定、あるいは推定したもの (保証しているものではない)。転載する場合は出典の明記に注意されたい。

<sup>b</sup> TIO-3 は配布終了。

<sup>c</sup> TIO-4 は途中でロットが変更されており、現在は「TIO-4(2)」。

<sup>d</sup> A: アナターズ, R: ルチル。左側に表示されたものが主成分。

<sup>e</sup> BET 法窒素吸着による比表面積 (と思われる)。

<sup>f</sup> 粒子径の算出基準は不明。試料によって測定法はことなると思われる。TIO-4 については「一次粒子平均径」というただし書きがある。また、TIO-11 のかつこの意味も不明。

<sup>g</sup> 純度の計算基準は不明。熱処理時の水分脱離による重量減を考慮している場合とそうでない場合がある。〈〉は、データがなく sd = 1500 と仮定して比表面積の値からもとめた推定値。

<sup>h</sup> 硫酸法と液相法はおなじと思われるが、上記原典の表記にしたがった。

<sup>i</sup> 粒径と表面積の積 (本文参照)。それぞれに範囲がある場合には、それぞれの最大値と最小値の積。

<sup>j</sup> 大谷研究室での測定値 (2回の平均値。前処理は、空气中、80°C, 1 h・真空中、100°C, 1 h) (測定をおこなった研究室の大学院生間島卓也氏に感謝する)。

<sup>k</sup> チタン鉱石を硫酸溶解 (「熔」は原文のまま)、加熱。メタチタン酸にして濾過、洗浄後ロータリーケルンで 773-873 K 焼成。

<sup>l</sup> チタン鉱石を硫酸で溶解、加熱加水分解して得られる含水酸化チタンを 1073-1123 K で焼成。

<sup>m</sup>  $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HCl}$  (原文のまま)。

<sup>n</sup>  $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$  (原文のまま)。

としても表示されていない<sup>42</sup>。また、XRD にあらわれないごく微量の成分については、さだかではない。また、アナターズとルチルの混合比も正確にはわからない。比表面積は、液体窒素温度における窒素の吸着量から算出する方法が確立しているので、信頼性は高いと思われるが、粒径についてはさまざまな測定手法があり、それぞれ平均値をしめす場合と、代表値をしめす場合があるため、相互の比較はむずかしい。参考までに、比表面積と粒径の積  $sd$  をしめす。「第3章 Section 2-4 表面積と粒径」でのべるように、酸化チタンの場合には、この積は 1500 程度の値となる。これと大きくことなる場合には、粒子が細孔<sup>43</sup>をもっている、あるいは、粒径分布が非常にひろいか、粒径の見積もりや表示に問題があると考えてよい。また、酸化チタン粉末には、化学吸着あるいは物理吸着した水がかならずふくまれている。とくに比表面積が大きい微粒子の場合には、吸着量も多い。純度の算出では、この水分をどうあつかうかによって、意味が大きくちがってくる。表の純度を単純に比較することはむずかしいと考えるべきである。

### 粉末の前処理

酸化チタンなどの金属酸化物では、不純物として考えられるのは、(1) 他の金属イオン、(2) 水、および、(3) 有機化合物、の3種類に大別できる。また、不純物ではないが、(4) 酸素欠陥、が存在する場合もある。これらの不純物がどれくらいふくまれているかの測定については「第2章 Section 3-1 組成と純度」参照。これらが光触媒の活性<sup>44</sup>に影響をあたえるのかどうか、あたえたとすればどの程度なのか、というのは、試料ごとにさまざまであり、一般的なことは

---

<sup>42</sup> たとえば、JRC-TiO-4 (P 25) は、アモルファス (約 1%)、アナターズ、およびルチルの結晶の混合物であるとする報告がある [T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.*, **203**, 82-86 (2001)]. これに対し、アモルファスはほとんどないとする報告もある [A. K. Datye, G. Riegel, J. R. Bolton, M. Huang, M. R. Prairie. *J. Solid State Chem.*, **115**, 236-239 (1995)].

<sup>43</sup> 酸化チタン粒子には、粒子間の空隙としての細孔をのぞくと、粒子内部の細孔はほとんど存在しないといわれている。

<sup>44</sup> 「活性」の定義と考え方については第3章 Section 1 参照。ここでは、おおざっぱな意味での光触媒反応のすすみやすさ。



いえない。それだけでりっぱに研究対象となりうるものである。不純物をとりのぞくことを考える場合、空気中で高温焼成<sup>45</sup>すると、(1)以外については除去できる。しかし、焼成によって、粉末粒子の結晶成長が起こって粒子径が大きくなり、結果として比表面積が減少することが多い（とくにもともと微粒子である場合）ので、光触媒活性が変化したとしても、不純物の除去によるものか、あるいは構造変化によるものか、を判別することはかなりむずかしい。1980年代には、酸化チタンを真空加熱あるいは水素気流下で焼成するという前処理もさかんにおこなわれた。これは、酸化チタンの単結晶電極が、このような還元的熱処理<sup>46</sup>をおこなって電気伝導性をあたえないと電極として機能しないことから、粉末でも同様の処理が必要と考えて、あるいは、電極と同条件の処理をして比較するため、このような処理をしたのではないかと想像する。しかし、反応系によっては、還元してもほとんど効果がないこともあり、現在ではこのような処理をおこなうことはない。(3)の有機化合物について、焼成による構造変化をさけるため、酸化チタンなどの比較的活性の高い光触媒粉末では、光触媒反応によって分解するというやり方もある。

有機化合物による汚染ということでは、AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25（旧名称「Degussa P-25」）についての議論が多い。発端は、Boehm (Böhm) が指摘<sup>47</sup>したことにある。そのなかで、

(P 25 は) 炭素含量 0.11% であり…… (中略) 有機性不純物はおそらく、プラスチックコンテナの揮発成分 (たとえば酸化防止剤)、実験室内の溶媒蒸気、真空グリース、および空気中のプラント排気などに由来するのであろう (引用文献<sup>48</sup>)。二酸化チタンを石油エーテルで抽出し、さらに真空排気あるいは 100℃ でオゾン処理をおこなうと、その炭素含量は 0.06% にま

---

<sup>45</sup> 触媒のような粉末を熱処理することを焼成 (calcination) とよぶことが多い。温度が 100℃ 程度なら「乾燥」の範疇であり、感覚的には 300℃ 程度以上が「焼成」か。

<sup>46</sup> 金属酸化物の真空加熱は、酸素の脱離を促進するので還元的処理である。

<sup>47</sup> H. P. Boehm, *Angew. Chem.*, **78**, 617-628 (1966)。この文献の翻訳が、高橋浩、堤和男訳「固体表面の官能基 (下)」, 表面, **5**, 604-608 (1967)。

<sup>48</sup> I. J. Bear and R. G. Thomas, *Nature*, **201**, 993 (1964)。出典は未確認。

で減少させることができる（引用文献<sup>49</sup>）。その残余炭素は吸着 CO<sub>2</sub>としてのこっている。CO<sub>2</sub>はアナターゼに小さな分圧でも吸着する。25℃、CO<sub>2</sub>圧 7 トール（対応相対圧  $p/p_0=1.4\times 10^{-4}$ ）では、（P 25 は）2 mg CO<sub>2</sub>/g TiO<sub>2</sub> だけ吸着する。吸着した CO<sub>2</sub>は赤外スペクトルで検出する（引用文献<sup>50</sup>）。

とある。製造者からは、これについての公式のコメントはないようである。調製法そのものは塩化チタン(IV)を原料とする気相法（火焰法）<sup>51</sup>なので、原料には有機化合物はふくまれていないが、装置が真空（減圧）系であるため、排気用の油回転（ロータリー）ポンプからの混入や、容器内壁からの汚染が考えられている。ただし、その成分が何か、という分析はほとんどおこなわれていない<sup>52</sup>。現実的には、この酸化チタン粉末を水に懸濁させ、空気あるいは酸素雰囲気下で照射すると、相当量の二酸化炭素が発生<sup>53</sup>する。また、アルゴンや窒素などの不活性雰囲気では、基質をくわえなくても水素が発生するので、水の分解による水素発生であると誤認されやすい。

#### ■ 実例：光触媒反応による有機化合物除去

光触媒粉末を水（イオン交換水、蒸留水、あるいは Milli-Q<sup>®</sup>水）に懸濁させ、テフロン被覆磁気攪拌子とともにガラス容器に入れる。そのまま、あるいは酸素をバブリングしてからゴム栓で閉じる。磁気攪拌<sup>54</sup>しながら、高圧水銀

<sup>49</sup> M. Herrmann, Heiderberg 大学学位論文（1965）。出典は未確認。

<sup>50</sup> D. J. C. Yates, *J. Phys. Chem.*, **65**, 746-753 (1961)。

<sup>51</sup> 「第3章 Section 3 気相法」参照。

<sup>52</sup> 佐藤真理氏（元北海道大学触媒化学研究センター助教授）が、ウェブページ（<http://www.d7.dion.ne.jp/~shinri/essay.html#E3>）あるいは著書 [佐藤しんり「光触媒とはなにか」講談社ブルーバックス B1456 (2004) p. 170] において、油状成分がふくまれることを指摘している。

<sup>53</sup> 著者の研究室での実験では、50 mg の酸化チタンをもちいて、10  $\mu\text{mol}$  以上。

<sup>54</sup> 「みりきゅー」。ミリポア社製の水精製装置によって準備したものをこうよぶ。実験室では、「みりきゅーすい」と呼称している。この精製装置が普及するまでは、とくに分析実験については、3回蒸留水 (triply distilled water) が純水の基本であった。

<sup>55</sup> 著者の実験室では、1000 rpm（「あーるびーえむ」。1分あたりの回転数を標準としている。この速度が最適であるときめたわけではなく、再現性がとれるように定めた値。外径

灯やキセノンランプなどで、光触媒反応に有効な光を照射する。気相の一部をとりだしてガスクロマトグラフィー分析<sup>56</sup>し、二酸化炭素の生成量を追跡する。二酸化炭素が増加しなくなるまで光照射をつづけるが、二酸化炭素が多量に発生するようであれば、途中で空気あるいは酸素をバブリングして、さらに光照射をつづける。反応後、遠心分離などによって光触媒を分離し、乾燥して保管する。酸化チタンは、アルミナなどの金属酸化物とはちがって、表面が中性にちかいたため、空気中の二酸化炭素の吸着は、塩基性の金属酸化物と比べるとすくないとされている。

## 金属の担持

白金などの貴金属あるいは金属酸化物を担持させる<sup>57</sup>。担持による活性（反応速度）の増大の程度は、基本的には化学反応の種類によってきまるが、担持の状態によっても当然ことなる。とくに、担持された金属微粒子の分散性が重要である。これらの金属の担持には、光析出法、含浸水素還元法、コロイド塩析法、あるいは混練法などが知られている。

---

18 mm の試験管に、テフロン被覆の 10 mm の磁気攪拌子を入れ、酸化チタン懸濁液（酸化チタン 50 mg と水溶液 5.0 cm<sup>3</sup>）を入れる場合、酸化チタンの粒径が大きくて、沈みやすい場合でも、この回転数なら、液全体に粒子が分散した懸濁液となる。

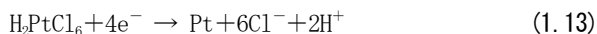
<sup>56</sup> 分析条件の詳細については「第 1 章 Section 3 ガスクロマトグラフィーによる C1 化合物の分析」参照。

<sup>57</sup> 日本語では、「酸化チタンに白金を担持する」「酸化チタンに白金を担持させる」のどちらのつかい方もあるようである。検索エンジンで「担持させる」と「担持する」を AND 検索すると、結構な数のヒットがあり、1つの文書中で両方がかかわれていることがわかる（2004年8月にGoogleで検索したところ76件）。学術用語には、「担持」とおなじように、自動詞なのか他動詞なのかははっきりしないものが多い。触媒化学の分野では、通常、担体（たんたい）とよばれる不活性な構造体の上に触媒成分を付着させることを「担持」と表現する。光触媒ではない通常の触媒については、『（担体名）担持（触媒成分）』であらわすことが多い。たとえば、還元触媒としての白金を酸化チタン上に分散させたものは、「酸化チタン担持白金触媒」となる。光触媒では、酸化チタンが主たる触媒（光触媒）であり、白金は「助触媒」であるので、構造がまったくおなじでも、この表現はあまり適切ではない。光触媒については「白金担持酸化チタン」と表現されることが多い。英語では、platinized titanium(IV) oxide という便利な表現がある。

### 光析出法 (photodeposition)

光電析法ともよばれる<sup>58</sup>。光触媒反応により、金属イオンあるいは金属をふくむ錯体（イオン）を還元して析出させる。金属によっては酸化によって析出させることも可能で、鉛などはこの方法で析出させることができるが、この種の金属やその酸化物を担持しても活性の向上にはならず、結局、実際的には還元反応によって析出させる金属が対象となる。光触媒が酸化チタンの場合には、正孔による酸化力が十分に大きく、水を酸化して酸素を発生させることができるため、とくに正孔を消費する還元剤をくわえなくても金属の還元析出を起こすことが可能である。歴史的には、銀の析出反応がふるくから知られていたが、担持光触媒の調製という観点よりは、反応機構の解明や同時に起こる酸素発生反応の解析につかわれてきた。これに対し、酸化チタン上への白金の析出は光触媒活性の向上を目的としてさかんに研究されてきた。

白金の原料物質としては、塩化白金酸六水和物 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) がよくつかわれる。これは、溶液中では塩化白金酸イオン ( $\text{PtCl}_6^{2-}$ ) というアニオンとして存在する。光析出反応では、このアニオンが光触媒表面に吸着される必要があるが、光触媒の表面の状態によっては吸着が起こりにくい場合がある（後述）。反応は、このイオンの励起電子 ( $e^-$ ) による還元と、正孔 ( $h^+$ ) による酸化反応である。水が酸化される場合には、以下のようなになる。



両者をたしあわせると、



となり、塩酸（塩化水素）が副生することがわかる。メタノールなどの電子供与体を添加して反応させる場合でも、正孔による酸化反応によって正孔と同数のプロトン ( $\text{H}^+$ ) が発生するため、塩酸が発生することはおなじである。塩化

---

<sup>58</sup> 「電析」は電解析出の意味である。

水素が解離して生じる塩素イオンは吸着されやすいので、白金を析出させてから水で洗浄しても、完全に除去することはむずかしい。このため、塩素イオンの残存が問題になる場合には、白金源として塩化白金酸以外のものをつかう必要がある。

一般に、酸化チタンなどの金属酸化物の表面には水酸基が存在し、接する水溶液のプロトン濃度 (pH) によって、状態が変化する。たとえば、酸化チタンの場合、酸性ではプロトン型 ( $-OH_2^+$ )、中性領域では非解離型 ( $-OH$ )、アルカリ性では解離型 ( $-O^-$ ) である。したがって、上記の反応が進行して塩酸が生じると pH が低下し、表面の正電荷量が増えるため、塩化白金酸イオンはより吸着されやすくなる。

いっぽう、べつの白金源としては、テトラアンミン白金塩が知られている。これは、水溶液中では、塩化白金酸の場合とは逆にカチオンであり、光触媒表面や内部のアニオン点に吸着されやすいという特徴をもつ。通常は水和塩化物 (tetraammineplatinum(II) chloride hydrate :  $Pt(NH_2)_4Cl_2 \cdot xH_2O$  ( $x=1\sim 2$ )) であるが、水和水酸化物 (tetraammineplatinum(II) hydroxide hydrate :  $Pt(NH_2)_4(OH)_2 \cdot xH_2O$ ) をつかえば、塩素イオンの残留をさけることができる<sup>59</sup>。

光析出法にかぎらないが、担持させる金属の粒子径を小さくし、担体 (光触媒) の表面にまんべんなく分布させるためには、反応の初期に表面上に生じる核ができるだけ多くなるようにし、核が成長する速度を抑えることがだいじである。いったん析出した金属と担体 (光触媒) の表面を比べると、金属表面のほうがさらに金属が析出しやすく、また、励起電子はいったん析出した金属に移動することが多い (金属の種類に依存) ため、金属粒子が成長して大きくなりやすい。これを抑えて微粒子の担持金属をえるには、析出速度を遅くすることが1つの方法である。光強度を下げるか、反応の初期には還元剤 (電子供与体) を入れない状態で反応させ、析出がすすんでから、金属状態となるまで完全に還元されるように還元剤をくわえる、といったくふうが必要である。

---

<sup>59</sup> ただし、結晶水量 ( $x$ ) が不明なので、白金担持量をべつに測定する必要がある。

### ■実例：光析出法による塩化白金酸からの白金の担持

塩化白金酸は六水和物が市販されている。吸湿性が非常に高いため、多くの試薬メーカーの製品はアンプルに封入されている。いったんアンプルを開いてしまうと、吸湿させないで保管することはきわめてむずかしい<sup>60</sup>。著者の研究室では、1 g 入りの試薬を購入し、アンプルを開封したら、すぐに全量<sup>61</sup>を 10.0 cm<sup>3</sup> の水に溶解し、溶液状態で保管することになっている。水はピペッタ<sup>62</sup>で採取する。

ガラス製反応容器に所定量の光触媒、50 vol%メタノール水溶液、上記の塩化白金酸水溶液（白金金属として必要量をふくむ量）、および磁気攪拌子を入れ、アルゴンで約 10 min バブリングして空気を置換する。標準的な懸濁液組成は、光触媒が 10 mg cm<sup>-3</sup> である。磁気攪拌（1000 rpm）しながら、高圧水銀灯あるいはキセノンランプで光を照射する。著者の研究室における通常の光触媒反応実験では、光量がおおよそ 10 mW cm<sup>-2</sup> 程度<sup>63</sup>であるが、ステンレスメッシュで減光するか、光源からの距離を離して 1 mW cm<sup>-2</sup> 程度以下に調節する。ガスクロマトグラフィー分析により水素生成量を追跡し、一定速度で水素が発生するのを確認した後、照射をやめる。遠心管に反応混合物を入れ、2000~3000 rpm の速度で 10 min 程度遠心分離し、上澄みを捨てる。洗瓶から水を吹きかけて沈殿を分散させてから遠心分離する操作を 3 回くりかえす。120℃の乾燥機中で一夜間乾燥する。

---

<sup>60</sup> 技術的にむずかしいわけではなく、研究室で共通の試薬として保管するには全員が十分に注意する必要があり、事実上不可能である、という意味。気づいたら固体のはずのサンプル瓶の中身が液体になっていたということになる。

<sup>61</sup> 秤量せず 1.00 g であるとみなす。これが納得できないということであれば、まずアンプルごと秤量しておき、アンプルを開封したときのガラスの破片もふくめてガラス部分を洗浄、乾燥してから再度秤量し、その差をとればよい。著者の経験では、おおむね 1%以内の誤差であった。高価な薬品は、試薬メーカーもきちんと秤量して出荷しているということである。

<sup>62</sup> 「ハンディピペッタ」とも「オートピペット」ともよばれる。

<sup>63</sup> 光源中心から 122 mm（水槽のすぐ外側）の距離で、約 7 mW cm<sup>-2</sup>。

### 含浸-水素還元法 (impregnation-hydrogen reduction)

触媒化学の分野では、担持金属触媒を調製する際にふるくから利用されている方法である。金属の原料となる前駆体（錯体や金属塩など）の溶液に担体（光触媒）を懸濁させてから溶媒を揮発させ、これらの前駆体（あるいはそれが一部または全部熱分解したもの）を表面に付着させる。この段階の操作が、担持金属の分散性に大きな影響をあたえることが知られている。溶媒の揮発については大きく分けて3つのやり方がある。1つは、蒸発皿に入れてガスバーナの弱い炎でゆっくりと揮発させる方法。2つめは、懸濁液をナス型フラスコなどに入れてエバポレータに装着して水を揮発させる<sup>64</sup>方法。3つめは、「incipient wetness」とよばれる方法で、懸濁液をつくる（溶液に粉末をくわえる）のではなく、乾燥した粉末に前駆体溶液を吸収させるものである。粉末粒子間の毛管力によって、水溶液が担体粒子表面に均一にひろがるとされている。

これを乾燥させた後、反応容器に入れ、水素気流（あるいは水素雰囲気）下で加熱して還元し、金属状態にする。還元温度は 500℃程度。ガラス製真空ラインなどをつかってバッチ式でおこなうときは、水素は大気圧以下の圧力で、流通式でおこなうときは、数十～100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>程度の流量で供給する。この段階での注意点は2つある。1つは、室温から所定温度に上げるまでは水素を供給せず、空気中あるいは不活性ガス（アルゴンや窒素など）雰囲気にするのである。これは、前駆体を熱分解させて、担体表面に強く付着させ、水素還元時に粒子が成長するのをふせぐためである。低温から水素で還元をおこなうと、比較的大きな速度で金属の原子が生成し、これが凝集して大きな金属粒子をつくりやすいと考えられている。2つめは、焼きムラを生じないようにすることである。粉末を固定したままで熱処理すると、外側と内側で水素供給量や温度にちがいが生じる。一般的には加熱は電気炉などで外部から熱を供給するので、器壁に接している部分をもっとも高温である。また、反応器の形状や電気炉の発熱体の配置によっては温度のムラができることがある。いっぽう、管

<sup>64</sup> 通常は「水をとばす」と表現される。

状の反応器で粉体を比較的密につめた流通系では一様に水素を供給することもできるが、それ以外の方法では、粉体の内側に供給されにくい可能性もある。

### 回転式電気炉

著者の研究室では自作の回転式電気炉を使用している。ロータリーエバポレータの駆動部を利用し、エバポレータでは冷却器が装着される部分に、気体導入部/排出部をつけたガラス製マニフォールドをとりつけて、気密構造をたもつようにしている。反応管はすりあわせ (29/32) つきで、使用温度にあわせて石英

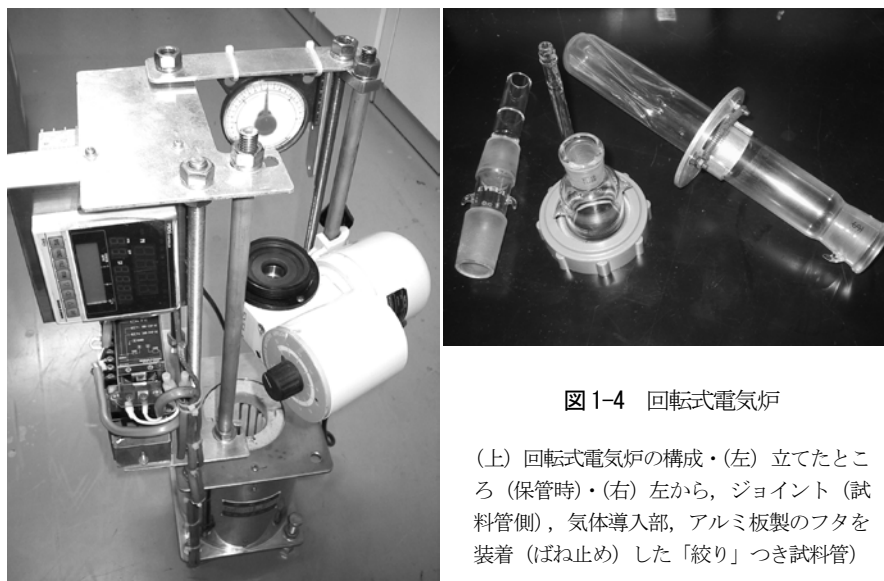
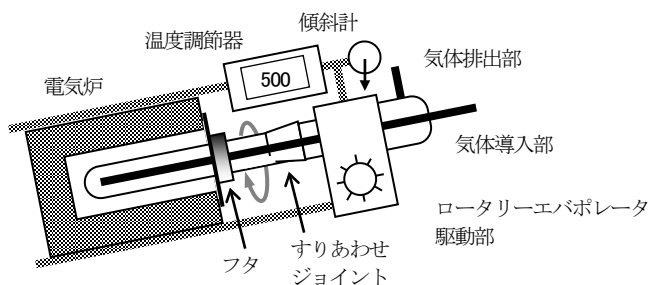


図1-4 回転式電気炉

(上) 回転式電気炉の構成・(左) 立てたところ (保管時)・(右) 左から、ジョイント (試料管側)、気体導入部、アルミ板製のフタを装着 (ばね止め) した「絞り」つき試料管



(550℃以上)あるいはパイレックス製のものをつかい分ける。反応管の底部側面には「絞り」が入れてあり、回転させたときに粉体がかき混ぜられる<sup>65</sup>。水素還元処理などの通常の用途では、電気炉は通常のニクロム線のもの（常用で800℃程度までの使用に耐える）で十分である。PID制御の温度調節器を使用し、電気炉底部から挿入して反応管の底の直近に配置した熱電対<sup>66</sup>と接続。電気炉内の温度調節の精度を上げるために、反応管といっしょに回転するアルミニウム製のフタをつけてある。

### 流量計による制御

流量計としてフロート型（面積流量計）のものをつかう場合には、マスフローコントローラつきで、背圧（流量計への供給圧）を指定して発注するのがよい。フロート管とバルブをべつべつに購入し、接続して利用するほうがはるかに安価ではあるが、10～50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>程度の流量を安定に調整できるニードルバルブはあまりいいものがなく、あっても高価であるため、結局のところマスフローコントローラつき流量計のほうが安上がりになる。ポンペの調圧器の2次弁<sup>67</sup>から指定背圧（たとえば2 kgf cm<sup>-2</sup>=約0.2 MPa<sup>68</sup>）のガス<sup>69</sup>を供給する。また、校正ガスの種類も発注時に指定する必要がある。流量計を、使用するガスごとにそろえられない場合には、目盛を換算してつかう。フロートの上

<sup>65</sup> 円筒状のままだと、回転させても、粉体が「かたまり」のまますべて混ざらない。

<sup>66</sup> JIS-K（旧名称CA）クロメル-アルメル。

<sup>67</sup> ポンペの内部圧が変化しても一定圧力を供給するようになっている。ポンペについている1次弁は、単純に開閉だけで、水道とおなじように時計回りで閉まる（さいきんは、回転ではなく上下動で開閉する水道栓が増えてきたので、このたとえがつかえるのも今のうちかもしれない）。調圧器は開閉ではなく、とりだす気体の圧力を調整する調圧弁なので、この2次弁は、時計回りで2次圧が増加する。調節をするときは、時計回りで大きくなるというのがふつうである。調圧器には、さらに3次弁としてニードルバルブがついていることがある。これは開閉ということらしく（調整ともいえるが）、時計回りで閉まる。

<sup>68</sup> SI単位のPa（パスカル）は「0.1 MPa（メガパスカル）がほぼ1気圧（atm）」とおぼえておけばよい。

<sup>69</sup> 気体の英語は「gas」だが、日本語には「ガス（gas）」と「蒸気（vapor）」があり、常温、常圧で、気体状態にあるものを「ガス」、液体状態にあるものを「蒸気」とよぶようである。

昇の度合いは、原理的にはガスの比重（密度）によってきまるので、実際の流量  $f$  は、指定ガスの密度（純ガスなら原子量/分子量、混合物なら平均値：たとえば空気なら 28.8）を  $d_0$ 、使用するガスの密度を  $d$ 、表示される流量を  $f_0$  とすると、

$$f = f_0 \sqrt{\frac{d_0}{d}} \quad (1.16)$$

でもとめられる。たとえば、アルゴン（原子量 39.948）用の流量計で水素（2.0159）の流量を測定しようとする、4.43 倍の補正が必要になる（たとえば、目盛が 10 なら実際の流量は  $44.3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ）ため、目盛の読みの精度が下がり、分子量が大きくことなるガスで兼用するのはむずかしいと言える。装置の最終の気体排出口に石けん膜流量計をつけて流量を測定し、補正しておくのがもっとも簡単かつ確実である。石けん膜（ソープフィルム）流量計は、その原理が体積流量の測定なので、気体が水に溶解しない（あるいは、溶解量が無視できる）かぎり、ガスの種類によらず測定が可能である。

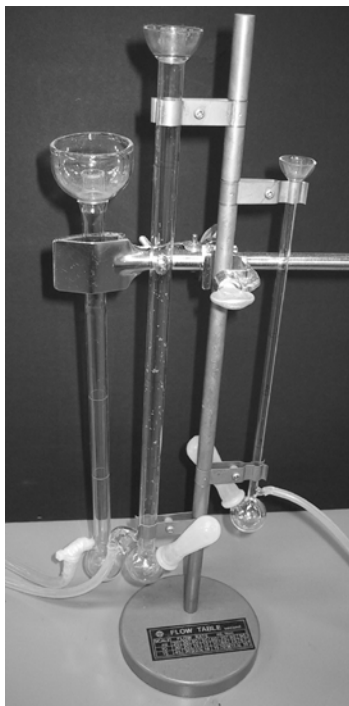


図 1-5 サイズがことなる 3 本の石けん膜流量計

石けん溶液が管の外側に垂れないように上部にカップがついている。スポイト球は通常のスポイト用シリコンゴム製がよい。すべてガスクロマトグラフの付属品。計測に必要なストップウォッチは 100 円ショップに売っているものか、携帯電話の機能でも十分。

### ■実例：含浸-水素還元法による白金の担持

この方法で酸化チタン (AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25) に白金を担持させると、2 wt%程度までの担持では、担持量を変えても白金の粒径 (約 2 nm) はほとんど変化せず、粒子数だけが変化することが知られている<sup>70</sup>。

1 dm<sup>3</sup> (リットル) のナスフラスコ<sup>71</sup>に水 300~500 cm<sup>3</sup> と酸化チタン 5 g, およびテフロンコート磁気攪拌子を入れ、攪拌しながら、塩化白金酸水溶液 (白金として酸化チタンに対して 2 wt%に相当する量をふくむ・約 1 mmol dm<sup>3</sup>) を約 1 h かけて滴下する。比較的うすい溶液を時間をかけてくわえるのは、酸化チタン表面にかたよって吸着されるのをふせぐためである。その後、室温で 2 h 攪拌をつづける。ロータリーエバポレータに装着し、減圧下で水を留去する。水浴の温度は 45~50 °C 以下。水流ポンプ (アスピレータ) やダイヤフラムポンプで減圧して、この程度の温度で水がとばなかったり、揮発の速度が遅いときは、(1) パッキングの不良または汚れ、(2) すりあわせ

溶媒の揮発速度は回転速度ではなく液膜のひろさできまる。溶液を入れすぎると液膜が狭くなり、揮発できなくなり、突沸する。

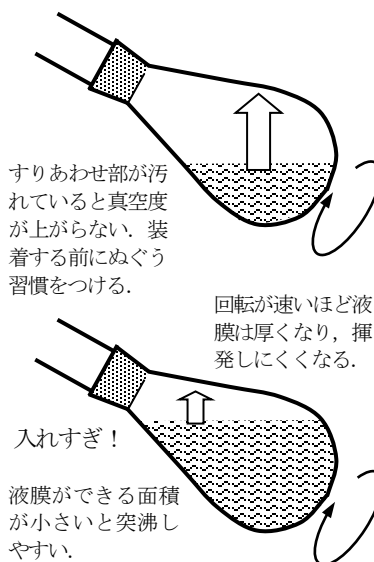


図 1-6 ロータリーエバポレータを使用するときの注意点

<sup>70</sup> P. Pichat, J.-M. Herrmann, J. Disdier, H. Courbon, M.-N. Mozzanega, *Nouv. J. Chim.*, **5**, 627 (1981). 触媒の分野では、「含浸法では担持量とともに粒径が増大し、イオン交換法では、粒径が一定で粒子数が増加する」とされている (たとえば、[福岡淳「担持触媒と調製法」2004 年北の国触媒塾, 札幌 (2004)] が、酸化チタン-白金系ではことなるようである。理由は不明。

<sup>71</sup> 29/32 のすりあわせ。フラスコのすりあわせはメス (内側にすりあわせがついている) であることが多いが、内容物が粒子をふくむ場合には、粒子がすりあわせに付着してしまうので、できればオスのほうが懸濁液をとりだしやすい。しかし、エバポレータはオスのすりあわせがついているので、アダプターが必要となる。一長一短である。

せ部の汚れによる真空漏れが原因であることがほとんどである。使用前にパッキングをチェックすることと、装着前にすりあわせ部を湿らせたキムワイプでぬぐう習慣をつけるのがよい。また、液量はフラスコ容量の半分程度以下にすること。ロータリーエバポレータは、フラスコを回転させたときに内壁につく液膜の蒸発を利用している。このため、水浴によって加熱される液体量に比べて液膜の面積が狭いと、蒸発が遅くなるとともに、突沸する危険性が増す。なお、回転が速いほど蒸発が速いわけではなく、回転速度が速いほど液膜が厚くなってフラスコ壁からの熱伝導が悪くなるので、むやみに回転数を上げるのは意味がない。当然、フラスコも清浄なものをつかう必要がある。表面に油分のないガラスの表面は、水に濡れて液膜をつくる。もし、フラスコ内壁が有機物で汚染されていて「水に濡れない」場合には、液膜ができないので突沸はさせられない。もう1つ注意すべき点は、水浴による加熱のタイミングである。アスピレータ<sup>72</sup>あるいはダイヤフラムポンプで系内を排気し、ポンプの排気音が変わってから<sup>73</sup>、フラスコを水浴に浸すこと。排気前に加熱すると突沸することが多い。50 cm<sup>3</sup>程度まで濃縮したら、200 cm<sup>3</sup>程度の大きさのナスフラスコに移して、再度濃縮し、乾固する。なお、ロータリーエバポレータの種類によっては、フラスコ内に届くようにガラス管が装着されているものがある。これは、フラスコをはずさないで液体を追加するため<sup>74</sup>のしくみであるが、これに付着したものがのこって汚染の原因となったり、減圧をやぶるときにここをとおして空気を導入すると、フラスコ内の固体粉末が飛ぶことがある<sup>75</sup>ため、著者の研究室では、切断して使用している。フラスコにアルミ фольドなどで軽くフタをし、110～120℃の乾燥器中で一晩間(overnight)放置する。

---

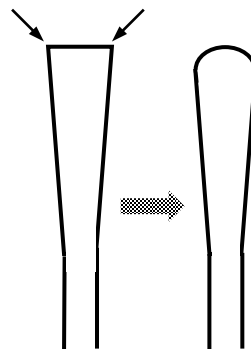
<sup>72</sup> 有機溶媒の蒸気を下水道に流すわけにはいかないのに、現在ではほとんどつかわれなくなった。

<sup>73</sup> 能力いっぱいまで排気するとアスピレータでもダイヤフラムポンプでも排気音が変わる。音の変化がわからない場合は、排気用のゴムホースを手で折って音が変わるかどうかを聞く。変わらなければ能力いっぱいまで排気されている。また、長時間排気しても音が変わる場合には、どこかに漏れがあることをしめしている。

<sup>74</sup> 発泡性の溶液の場合に泡消しにつかうということも聞いたことがあるが未確認。

<sup>75</sup> バルブ操作が乱暴であることも原因ではあるが……

粉末をとりだしてメノウ乳鉢でかたまりがなく  
なるまで軽く粉砕する。フラスコからとりだすと  
き、壁面に固着したものをスパチュラでかきおと  
すことになるが、ステンレス製のものをつかう  
と、汚染の原因になるほか、フラスコ内壁をきず  
つけることが多い。高価だが、テフロン製がよ  
い。いずれの場合でも、**図 1-7** のように角を、グ  
ラインダなどをつかってすこしまるめておくとつ  
かいやすく、フラスコ内壁をきずつけるのをふせ  
ぐことができる。粉砕した粉末を水素還元用の容  
器 (**図 1-4** の回転式電気炉の場合は専用の反応  
管) に移す。また、移すさきの容器では、口や上



**図 1-7** スパチュラの角を  
まるめてつかう

部の内壁に付着しないように、紙ロートなどをつくって入れること。装置に反  
応容器を装着し、アルゴン流通下 ( $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) あるいは大気開放 (空气中)  
で  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  まで  $20 \text{ K min}^{-1}$  の速度で昇温する。回転式電気炉の場合の回転数は約  
70 rpm。その温度のまま、大気開放の場合は系内をアルゴンに置換してから、  
水素に置換して、流速  $40 \text{ cm}^3$  をたもつ。いったんアルゴンに置換するの  
は、水素が燃焼 (爆発) するのを防止するためである。3 h 経ったら、水素を  
流したままで室温まで冷却する<sup>76</sup>。

### 混練法 (mechanical mixing)

乾燥状態の光触媒と金属微粒子を機械的に混合する方法。金属微粒子として  
は、白金黒、パラジウム黒あるいはイリジウム黒などが市販されており、また  
実験室で調製することもできる<sup>77</sup>。白金黒のかわりに、酸化白金 (IV) などの貴  
金属酸化物をつかうこともできる<sup>78</sup>。微粒子の性質として担持状態や光触媒活

<sup>76</sup> 実際には、金属表面には水素が吸着されてのこり、室温にもどして、容器を開放したとき  
に、空气中の酸素によって燃焼するとされている。

<sup>77</sup> 「第1章 Section 2 コロイド塩析法」の白金コロイドの調製法を参照。

<sup>78</sup> 実際に光触媒反応に使用すると、しだいに白金に還元され、最終的には、白金を担持させ

性にもっとも強く影響をあたえると考えられるのが、粒径と還元状態である。粒径には1次粒径と2次粒径があり<sup>79</sup>、白金黒のように色が黒色になるのは1次粒径が小さいことによる<sup>80</sup>。実際には、1次粒子が凝集して2次粒子を形成しており、磨砕<sup>81</sup>処理によってはほとんど分散しない。このため、市販の白金黒と酸化チタン粉末を乳鉢中で混合しても、白金の2次粒子はほとんど分散せず、走査型電子顕微鏡で観察したところ、相当量（たとえば10 wt%）の白金黒をくわえても、ごく一部の酸化チタン粒子にのみ白金黒の凝集体が付着していたという経験がある。しかし、このような担持の状態でも、実際に光触媒反応をおこなうと、担持量を固定するかぎりほぼ一定の反応速度で進行する。したがって、白金黒などをもちいる混練法は、非常に効率が悪い担持法<sup>82</sup>ではあるものの、比較的再現性の高い手法であるといえる。光析出法は、簡便で効率よい担持ができるが、白金析出の活性（だけ）が極端に低い光触媒<sup>83</sup>では、その活性を正確に評価できない可能性がある。この混練法だと、それぞれの光触媒の特性や光触媒活性とは無関係に担持できるので、多数の未知物性の光触媒を試験するときには考慮されてよい。

乳鉢で混合するのがふつうである。乳鉢はメノウ製がよい<sup>84</sup>。メノウ（瑪瑙

---

たことになることがX線光電子分光法（XPS）によって確認されている [B. Ohtani, M. Kakimoto, S.-i. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Photochem. Photobiol., A:Chem.*, **70**, 265-272 (1993)]。

<sup>79</sup> 「第2章 Section 2-6 粒径分布の測定」参照。

<sup>80</sup> とくに白金は可視光領域の反射率が比較的lowく、粒子の表面の凹凸によって光が反射をくりかえすと、入射した光のほとんど全部が吸収されて黒く見えるとされている。

<sup>81</sup> 「まさい」。「摩砕」とも書く。

<sup>82</sup> 混練法が触媒化学の分野の研究者に好まれないのはこれが理由であるように思われる。

<sup>83</sup> たとえば、塩化白金酸をもちいると、表面がアニオン性の光触媒の場合などは塩化白金酸イオンを吸着せず、このために光析出が起こらない可能性がある。

<sup>84</sup> メノウ乳鉢も硬度は高いが、粉砕する試料によってはきずが入る。著者の研究室では、やむをえない場合には、市販のクレンザーをつかい、指の腹で洗浄する場合がある。クレンザーの研磨剤は、おそらくアルミナ微粉末である。超微量成分が問題になる場合には、これも疑う必要が生じる。乳鉢で試料を粉砕すれば、多かれ少なかれ乳鉢の成分が混入するのはさけられない。問題は混入した成分が光触媒活性に影響をあたえるかどうかである。著者は、「活性のある酸化チタンが乳鉢表面に付着して、べつの試料に混入するよりは、ほぼ光触媒がない、と言える成分がのこるほうがまし」というスタンスをとっている。

=agate) は含水微結晶質石英で、空气中で加熱するとわれる(180℃の乾燥器に入れてひびわれする)<sup>85</sup>ことがあるので注意する。ただし、乳鉢で混合することによって、光触媒が構造変化する場合もある。金属酸化物より硬度が低いと思われる硫化物の場合には、たとえば、硫化カドミウムと白金黒を入れた三角フラスコを振動ミキサー<sup>86</sup>(タッチミキサー)にかけて担持させるほうが、乳鉢中で磨砕するより好結果であるとする報告<sup>87</sup>

もある。また、酸化チタンも混練時に粒子が変形して白金粒子を包み込む形になり、活性が低下するという批判もあるが、状態が確認されているわけではない。担持状態を一定にするには、自動乳鉢の利用も考えられる。しかし、酸化チタンでは長時間磨砕することによって、酸化チタンの結晶化率の低下などが起こることが知られている<sup>88</sup>ので注意を要する。

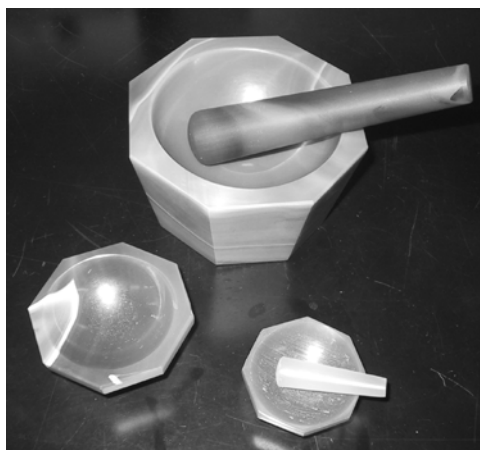


図 1-8 さまざまな大きさのメノウ乳鉢

いちばん小さいものは使用中。

<sup>85</sup> 加藤誠軌「研究室の Do It Yourself 手づくり実験のすすめ」内田老鶴圃 (1995)。ただし、乳棒がとちゅうで折れたときは、エポキシ樹脂で修理することも可能。じつは、すこし太めのほうがにぎりやすい。

<sup>86</sup> 生物化学の実験ではよくつかわれるようである。試験管などを器具の上部に押しつけるとスイッチが入り、振動して攪拌する。

<sup>87</sup> M. Matsumura, S. Furukawa, Y. Saho, H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1327-1329 (1985)

<sup>88</sup> 久保輝一郎, 加藤誠軌, 御手洗征明, 高橋淳吉, 大倉研, *工業化学雑誌*, **66**, 318-321 (1963)

## コロイド塩析法

上記の混練法とおなじく、金属微粒子のコロイド<sup>89</sup>を調製しておき、これを光触媒と混合することによって、光触媒表面に付着させる方法。コロイドさえ調製できれば、担体（光触媒）の種類をとわず適用できることが大きな特徴である。たとえば、硫化カドミウム粉末に白金を担持しようとする場合、光析出法や含浸水素還元法では、塩化白金酸などの水溶液に硫化カドミウムをくわえるだけで、化学反応（おそらく、硫化白金の生成）が起こってしまい、担持させることができないが、混練法やコロイド塩析法なら担持させることが可能である。また、コロイド塩析法では、混練法に比べて金属の粒子径が小さく、より分散性の高い担持が期待できる。

### ■実例：コロイド塩析法による白金微粒子の担持<sup>90</sup>

白金コロイドの調製は、Turkevich らの方法<sup>91</sup>によっておこなう。調製時のポイントは、白金微粒子が容器表面に付着したり沈殿しないように、使用する反応容器の内壁面を王水をつかって十分に洗浄しておくことである。これを怠ると、白金の沈殿（白金黒）が生じやすい。還流冷却器をつけた 1 dm<sup>3</sup> の丸底フラスコに、水 480 cm<sup>3</sup> と沸石を入れ、マントルヒータで加熱還流させる。塩化白金酸六水和物の水溶液（白金として 1 g dm<sup>3</sup>）30 cm<sup>3</sup> を、沸騰がとまらないようにすこしずつくわえ、さらにクエン酸ナトリウム水溶液（1 wt%）60 cm<sup>3</sup> も同様にすこしずつくわえる。この状態で 4 h 還流させた後、加熱を停止し、20 min 程度さましてから、反応容器を氷水で冷却する。できあがったコロイド<sup>92</sup>溶液は冷蔵庫におけば、1 年以上安定に保存することができるが、調製条件が適切でないと、しだいに黒色の沈殿が生じる。

<sup>89</sup> ゴル/ソル=sol ともいう。ゾルは「sol」のドイツ語読み。微粒子が沈殿せず安定な分散状態にあること。

<sup>90</sup> コロイド塩析法による白金担持の文献：1) A. Mills, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 367-368 (1982). 2) P.-A. Brugger, P. Cuendet, M. Gräzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2923-2927 (1981).

<sup>91</sup> J. Turkevich, G. Kim, *Science*, **169**, 873 (1970). このクエン酸をつかうコロイド調製法については、[難波征太郎, 大倉一郎, 表面, **21**, 450 (1983)] が参考になる。

<sup>92</sup> この方法でえられる白金の粒径は約 3 nm であるとされている。



光触媒に担持する前に、ふくまれているクエン酸ナトリウムなどを除去するために、イオン交換処理をおこなう。必要量のコロイド溶液に、両性イオン交換樹脂 (Amberlite MB-1)<sup>93</sup>を入れ、1 h 程度室温で放置してからグラスフィルターで樹脂を濾別する。このコロイド溶液に、光触媒の粉末を入れて懸濁させる。室温、磁気攪拌下で、粉末状の塩化ナトリウムをいちどに投入<sup>94</sup>して攪拌をつづける。遠心分離し、水で数回洗浄する。通常の沈殿操作では、上ずみ中に塩化物イオンが検出されなくなるまで洗浄をくりかえすが、このコロイド塩析法では、光触媒粒子と白金微粒子の間には比較的よわい相互作用 (物理吸着) しかないと考えられるので、沈殿を徹底的 (thoroughly) に洗浄してしまうと、光触媒粒子から白金微粒子が脱離してしまう<sup>95</sup>。残存する塩化物イオンが光触媒反応にどの程度影響をあたえるのかの判断が必要となる。

## 2-2 固定化光触媒

### 光触媒の固定化

化学反応系として、懸濁系や粉末をそのまま気相反応につかう方法にはさまざまなメリットがあるが、光触媒のほとんどの応用例では光触媒の固定化が必須であることが多い。形態や厚さはことなるものの、固定化は薄膜<sup>96</sup>に光触

---

<sup>93</sup> 陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を混合したもの、それぞれ、H<sup>+</sup>型、OH<sup>-</sup>型になっていて、イオン性の化学物質を吸着するため、脱塩につかわれる。ここで調製する白金の濃度では、100 cm<sup>3</sup> のコロイド溶液に対し、イオン交換樹脂 6 cm<sup>3</sup> (湿潤状態) 程度が適当であるとされている。

<sup>94</sup> 大学の化学系の学生実験などでは、液体中に固体を投入するというような操作が出てこないように、何度もくりかえして「粉を直接入れるように」指示しないと、塩化ナトリウムを水に溶かしてから入れてしまう傾向がある。ふしぎな話である。

<sup>95</sup> 洗浄途中で、いったん乾燥 (熱処理) してから再洗浄するという手もある。

<sup>96</sup> どのような厚さの膜を「薄膜」とよぶかは、研究分野によってことなる。電子工学など、物理の世界では 100 nm 以下程度のをさすことが多い。化学の多くの分野では、もうすこし厚い。物理と化学で、このような認識のちがいはあるのは、ここで解説する化学的な手法とちがって、物理的手法 (ドライプロセス) では、あまり厚い膜がつかれないこと、

媒を付着させることと考えてよい。固定する光触媒に着目して分類すれば、

- 1) 光触媒粒子（粉末）を固定化する
- 2) 光触媒の前駆体を固定化し、固定化段階あるいは後処理で光触媒とする

となるが、実際には、どちらにも分類できない中間的な場合もある。前者は、光触媒の性能をある程度予想することができるが、後者は、固定化したものを実地につかってみないとわからないという問題がある。いっぽう、固定化操作および固定化後の状態として要求される条件の代表的なものとしては、

- 1) 散乱のない透明なものか、不透明なものか
- 2) 膜厚はどの程度か
- 3) 熱処理を必要とするかどうか
- 4) 光触媒以外の成分の有無および安定性
- 5) 光触媒としての性能（活性）

などがあげられる。これらのどの条件を優先するかによって、固定方法を選択することになる。

## ウェットプロセスとドライプロセス

薄膜調製にかぎらず、固体材料に対して何らかの処理をする方法は、液体状の化学物質をつかうウェットプロセスと、つかわないドライプロセスに分類できる<sup>97</sup>。実験室レベルで考えると、ドライプロセスが専用の装置を必要とするのに対して、ウェットプロセスは、後述するように、コーティング液と比較的

---

および、化学的な性質（光触媒活性など）が、膜厚によってほとんど変わらない（変わる可能性があるとする数ナノメートル以下）からではないかと、著者は勝手に想像している。化学的な（ウェットプロセス）方法でつくる薄膜は、物理の世界の人にとっては「薄膜」である。薄膜を主題とする書籍はたくさん出版されているが、作製法は物理的なものを中心に解説したものが多い。

<sup>97</sup> ここでいう「つかう」とは、固体に作用させる段階のみを考えるようで、化学気相蒸着法（CVD）において、液体の化学物質を原料とし、これを気化させてつかう場合でも、ドライプロセスとなる。

簡単な器具などをつかってできることが多い<sup>98</sup>。ウェットプロセスの代表的なものがゾル-ゲル法である。ゾル<sup>99</sup>，すなわち流動性のある溶液中の溶媒を何らかの方法でとりのぞくなどしてゲル化，すなわち流動性のない状態に変化させる<sup>100</sup>。

いっぽう，ドライプロセスの代表的なものは，真空中で原料を揮発させて基板上に堆積させる真空蒸着であるが，光触媒のうち酸化チタンなどの金属酸化物はその沸点が高く，堆積させたい原料を直接蒸着させることがむずかしい<sup>101</sup>。このため，目的とする金属酸化物のうち，金属成分の化合物の気体を基板上に流通させ，化学反応によって生じる金属酸化物を堆積させる気相化学析出法（chemical vapor deposition=CVD）や，金属ターゲットに少量の酸素をふくむプラズマを作用させることによって生じる金属酸化物のクラスターを基板上に析出させるスパッタ法などが利用されている。このようなスパッタコーティングの装置は，走査型電子顕微鏡（SEM）の試料表面に貴金属を析出させる<sup>102</sup>ための小型のものが市販されているが，これらをのぞくと大型で，かつ高価である。本書では，ウェットプロセスを中心に解説する。

---

<sup>98</sup> もちろん生産現場では，ウェットプロセスでも専用の装置をつかうのが当然である。また，実験室レベルでも専用の装置をつかえば，精度や再現性が向上する。

<sup>99</sup> 正確に定義するのがむずかしい用語。「コロイド」とおなじ意味とする場合には，にごりのない透明な液体である必要があるが，沈殿のない安定な分散液という場合は，にごりがあってもかまわない。しかし，沈殿があるかどうかをどうやって観測するのか，という問題はのこる。結局，論文に「ゾル」と書かれていても，詳細な説明がないとどんなものかがわからないので，じつに困った用語である。

<sup>100</sup> 本来，ゾル-ゲル法はガラスを作製するために開発されたが，現在では，ガラス（非晶質＝アモルファス）ではなく，結晶や粉末を調製する場合にも，ゾル-ゲル法とよぶようである。また，出発物がゾルではなく，懸濁状態のスラリーの場合でも，ゾル-ゲル法と表記している文献も多い。

<sup>101</sup> できないわけではないが，加熱するための素材（たとえば，タングステンやタンタル，モリブデンなどに通電して加熱する）との反応がさげられない。

<sup>102</sup> SEM では電子線を試料上に走査させるので，試料が絶縁体の場合には帯電して像がとれない。このため，試料表面に金属を析出させることが多い。「第2章 Section 2-4 走査型電子顕微鏡分析」参照。

## コーティング液とその調製

薄膜の化学的、物理的特性はコーティング液の組成に依存する場合が多い。たとえば酸化チタン薄膜の調製をめざす場合には、前述のように、コーティング液がはじめから酸化チタンをふくむ場合と、酸化チタンの前駆体をふくむ場合に大別される。前者の場合には、光触媒活性をある程度予想することが可能<sup>103</sup>であるが、薄膜の基板表面への付着性をえるためには、バインダーとよばれる成分を添加する必要がある。バインダーは光触媒反応によって分解されないものがよく、これを優先して考えると、テフロン<sup>104</sup>などをのぞくほとんどの有機化合物は使用できない。このため、酸化ケイ素（シリカ）や酸化チタンなど無機系バインダーもよくつかわれる。酸化チタンやバインダーとしてくわえた微粒子の粒径が、光の波長より小さい場合には、散乱がすくなく<sup>105</sup>、膜が透明に見える。可視光の波長は 400~800 nm 程度なので、粒子径<sup>106</sup>を 100~200 nm 以下にすれば、薄膜は透明になる<sup>107</sup>。

いっぽう、薄膜形成時に光触媒としての構造が生じる後者の場合には、調製条件や後処理条件によって光触媒活性が大きく変化するの当然である。

コーティング液は、透明（ほぼ透明）なゾル溶液と不透明（白色）のスラリー、および懸濁液に大別できる。懸濁液は、光触媒の粉末を水あるいは有機溶媒に懸濁させたもので、透明で均質な膜の調製には不向きであるが、簡単な活性試験につかうことができる。比較的安定なゾルまたはスラリーの性状の光触媒コーティング用として入手可能なものの例を表 1-2 にしめす。すべて、酸化チタンが光触媒成分である。製法や成分が完全に公開されているものはすくな

---

<sup>103</sup> 可能であるという程度である。おなじコーティング液をつかっても、薄膜の調製条件によって光触媒活性がことなるのは当然である。

<sup>104</sup> 商標名。ポリテトラフルオロエチレン (poly(tetrafluoroethylene)=PTFE)。

<sup>105</sup> 粒径が光の波長より小さい場合には、レイリー（レーリー）散乱が主体となると考えられている。この場合、散乱強度は、粒径の 6 乗（体積の 2 乗）に比例する。実際的には、光の波長の 1/4 以下であればほぼ散乱は考えなくてよい、すなわち透明となる。

<sup>106</sup> ここでの粒子径は 2 次粒子径である。1 次粒子径が小さくても、それが集合して大きな 2 次粒子をつくっている場合には透明にならない。

<sup>107</sup> コーティング液が不透明なスラリーなら、薄膜が完全に透明になることはない。

表 1-2 入手可能な酸化チタン光触媒コーティング液の例

製造会社	コード	性状	結晶 <sup>b</sup>	濃度 /wt%	粒子径 /nm	安定化剤	pH
石原産業 <sup>a</sup>	STS-01	ゾル	A	30	7	硝酸	1.5
石原産業 <sup>a</sup>	STS-02	ゾル	A	30	7	塩酸	1.5
石原産業 <sup>a</sup>	STS-21	スラリー	A	40	20	分散剤	8.5
堺化学工業	CSB	スラリー	-	39	-	-	0.8
昭和電工	NTB-1	ゾル	B	10/15	10~35	塩酸	4
昭和電工	NTB-3	ゾル	B	6	10~35	塩酸	2
昭和電工	NTB-13	ゾル	B	1.5/3	10~35	塩酸	2
昭和電工	NTB-21	ゾル	B	3	10~35	アンモニア	9.5
多木化学	タイノック A-6	ゾル	A	6	10	-	10
多木化学	タイノック M-6	ゾル	A	6	5	-	3
多木化学	タイノック H-30	スラリー	A	30	8	-	9
多木化学	タイノック R-30	ゾル	A	30	8	-	5
チタン工業	PC-201	ゾル	A	20	20	硝酸	1.0
チタン工業	PC-251	スラリー	A	10	20	-	7.0
テイカ	TKS-201	ゾル	A	30~35	6	塩酸	酸性
テイカ	TKS-202	ゾル	A	30~35	6	硝酸	酸性
テイカ	TKS-203	ゾル	A	18~22	6	-	中性
テイカ	TKS-251	ゾル	A	18~22	6	非水	-

<sup>a</sup> 石原産業製のうち、ゾルとスラリーはそれぞれ同社製酸化チタン粉体 ST-01 と ST-21 を原料としている。

<sup>b</sup> 結晶型・A：アナターズ、B：ブルカイト

い. 情報は、酸化チタン含量と液性（溶媒の種類や pH など）である。ふるくから、硝酸や塩酸は、解膠剤<sup>108</sup>として知られており、実験室で調製するときでも、硝酸酸性にすると、酸化チタンの2次粒子がばらばらになって1次粒子と

<sup>108</sup> 「かいこうざい」= 膠（にかわ）を溶かして流動性をあたえる、すなわち、ゲルをゾルにもどすための薬品。

なるため、透明なゾルになることが多い。基板が金属の場合には、酸性コーティング液をつかうと腐食することがあるため、中性のコーティング液も開発されている。この場合、酸にかわる「何か」をくわえないと、1次粒子が安定化せず、大きな2次粒子となって沈殿が生じる。したがって、中性コーティング液には、「何か」が入っていると考えたほうがよい。

#### ■実例：スラリー状コーティング液の調製

酸化チタン粉末をつかうスラリー状のコーティング液調製の一例をしめす。これをつかって、スプレー法や刷毛塗りによって不透明な薄膜をつくることができる。ただし、強度はそれほど高くなく、「さわらなければ大丈夫」という程度である。いろいろな種類の光触媒の活性試験には十分利用できる。

- 1) 三角フラスコあるいはビーカーに入れた 50 cm<sup>3</sup> の 2-プロパノール<sup>109</sup> を磁気攪拌しながら、1 g 程度のチタン(IV)テトラ-2-プロポキシドをゆっくりと滴下し、パラフィルムなどで封をして、室温で一週間攪拌をつづける。
- 2) すこし白濁した溶液に 50 cm<sup>3</sup> の 2-プロパノールをくわえて2倍にうすめる。
- 3) 酸化チタン 4 g 程度をくわえて、数時間攪拌する<sup>110</sup>。

チタン(IV)テトラ-2-プロポキシドは、調製中に空気中や 2-プロパノール中の不純物としての水分、あるいは酸化チタン表面の吸着水(表面水酸基)と反応して一部加水分解されるが、一部はもとのチタン-アルキル基の結合をのこし

---

<sup>109</sup> 2-propanol (isopropyl alcohol) は、「2-プロパノール」あるいは「イソプロピルアルコール」が正しく、「イソプロパノール (isopropanol)」や「2-プロピルアルコール (2-propyl alcohol)」(後者はあまり聞くことはないが……) は誤称である。イソプロピル (isopropyl) 基という呼称は IUPAC の規則では、慣用名として認められているが、isopropane というアルカンが存在しないために、それに「ol」をつけることはできない。同様に、「2-propyl」という遊離基(ラジカル)は存在しない(ラジカルは位置番号がかならず1になるので、もし呼称するとすれば、「1-メチルエチル」)ので、それに「alcohol」をつけることはできない。IPA と略称されることも多いが、単なる通称(工業製品名としてはよくつかわれている)であり、定義なしにはつかえない。

<sup>110</sup> 超音波洗浄器に数分程度かけると、粒子の分散が速くなる。

ている。コーティング後に、空気中の水分と反応したり、熱処理時に熱分解して、酸化チタンのネットワークを形成<sup>111</sup>し、くわえた酸化チタン粒子どうし、あるいは酸化チタンと基板を接着するはたらきをする。チタン(IV)テトラ-2-プロポキシドに由来する有機物を薄膜から除去するためには、空气中 300℃程度で焼成するか、酸素飽和の水中で光を照射して、光触媒反応により酸化分解する必要がある。

### 基板の前処理

コーティング液が水溶液の場合には基板表面を親水的（水に濡れる）に、水と混じらないような有機溶媒をつかう場合には基板表面を疎水的（油に濡れる）にする必要がある。ほとんどの金属板やガラスでは、表面最外層が金属酸化物で、水酸基や物理吸着水が存在するため親水的であるが、油脂分などのよごれによって疎水性をしめすこともある。この場合には、水酸化ナトリウム水溶液などで洗浄し、水でよくリンスする。親水性が不足する場合には、テトラエトキシシラン（tetraethoxysilane）などの試薬で処理したのち、還流水中で加水分解処理して、表面の親水性を上げることもある。また、高分子素材が基板である場合には、水系コーティング液をはじくので、酸化処理や硫酸処理によって表面を荒らして<sup>112</sup>親水的にすることもある。逆に、基板表面を疎水的にする必要があるときは、オクタデシル基などの長鎖アルキル基をもつシリル化剤（オクタデシルトリエトキシシラン（octadecyltriethoxysilane）など）で処理する。

基板がプラスチックなどで、光触媒反応による分解が起こる場合、あるいは、ナトリウムイオンを多くふくむソーダガラス（並ガラス）上に酸化チタンをコーティングして熱処理してからつかう場合には、光触媒層にさきだって、バッファ層とよばれる一種の絶縁層をつくることが多い。バッファ層はシリカ

---

<sup>111</sup> 厳密に言えば、このネットワークも酸化チタンであり、光触媒活性をしめすことになるが、低温の熱処理では、ほとんどがアモルファス状態となり、その活性は低いとみなすことができる（「第3章 Section 1 アモルファス酸化チタンの光触媒活性」参照）。

<sup>112</sup> 有機物の表面を酸化処理すると、水酸基やカルボン酸基ができて、親水性になる。

(酸化ケイ素) がほとんどである。後者の場合、ソーダガラスの上に直接酸化チタン層を成膜しないのは、光触媒活性が低下するためで、理由として、ソーダガラス中のナトリウムイオンが熱処理時に酸化チタン層中に移動し、不活性なチタン酸ナトリウムが形成することが考えられている<sup>113</sup>。

### 器具によるコーティング

スライドガラス<sup>114</sup>のように、装置や固定物に固定されていない<sup>115</sup>基板では、基板を水平に保持した状態で、一定量のコーティング液をスポイトやピペットなどでとって、基板表面上に塗りひろげ、基板が動かないように注意して風乾させるだけで薄膜を作成できる。この場合には、コーティング液の粘度が比較的低いものがよい<sup>116</sup>。ただ、基板の「ふち」の内側がもりあがる傾向にある。刷毛塗りでもいいが、コーティング液の量（結果的にはコーティングの厚さ）を一定にするのがむずかしい。

ドクターブレード法は、水平面に対して一定の厚みのすきまをたもったまま刃（ブレード）を移動させて、コーティング液を押しひろげる器具である。膜厚の精密な制御のためには、ブレード面の平滑性が要求され、簡単な器具ながら、高価である。当然ではあるが、コーティング液の粘度がある程度あって、基板上にコーティング液を垂らした状態で、ブレードと基板のすきま以上にもりあがっている必要がある。また、基板全面に塗布することはできないので、均一な膜が必要な場合には、大きめの基板に塗布してから、必要なサイズのも

---

<sup>113</sup> 最近の報告では、ソーダガラス中から移動したナトリウムイオンによって、膜中の酸化チタンの結晶サイズが増大するために活性が低下するのではないか、という指摘もある [南 = 貞 (Hyun-Jeong NAM), 雨宮隆, 村林眞行, 伊藤公紀, *Electrochemistry*, **72**, 544-549 (2004)]。

<sup>114</sup> スライドガラスはきわめて平坦性の高いガラスで、購入したままの状態では、スライドガラスどうしが密着していて、はがすのが困難なほどである。生産量が多いので安価。光触媒の実験をするのにつごうのいい形と大きさをもっている。

<sup>115</sup> 自由に操作できる、という意味。建物の壁などでは、動かすことができない。

<sup>116</sup> 粘度が高いと、コーティング液が水平にひろがる前にゲル化して厚さが不均一になるから。



のを切りだす<sup>117</sup>ことになる。ドクターブレードのかわりに寸切りボルト<sup>118</sup>をつかってもよい。ねじの山と谷のすきまの分のコーティング液を塗ることができる。塗布量は、ねじの太さをかえることによって調節可能。実際に、ねじではなく、丸棒に細線をまきつけた（ねじのように山がとがっていない）「バーコーター」が、塗膜形成用に市販されている。

比較的粘度の低いコーティング液では、スプレーによる塗布も可能。また、光触媒の前駆体をふくむ溶液を、加熱した基板にスプレーし、前駆体の熱分解によってコーティングする方法<sup>119</sup>を、スプレーパイロリシスとよぶ。いずれの場合でも、基板の加熱には化学実験用のホットプレートが利用できる<sup>120</sup>。

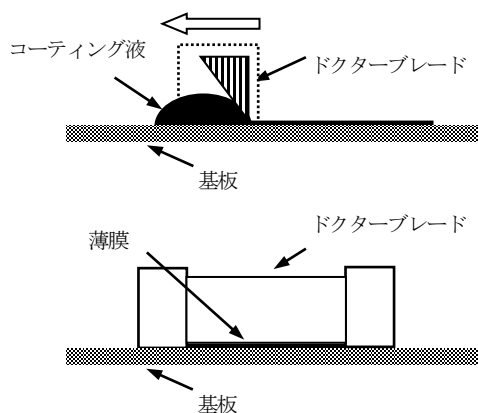


図 1-9 ドクターブレードによる薄膜の調製

(上) 横から (下) うしろから見たところ

<sup>117</sup> ガラス切り（ダイヤモンドカッター）をつかう。きれいに切るコツは、手首を動かさずガラス切りを水平に（ダイヤモンド片がついている面をつねにガラス面に平行にする）動かすことと、押しつける強さを一定にすること。切るときに「チーツ」というような一定の音が聞こえるように練習する。

<sup>118</sup> 「ずんぎり」と読む。頭のないボルト（ねじ）のこと。化学実験につかうにはステンレス製がよいが、ステンレスは塩素イオンをふくむ溶液中で腐食されやすいことに注意する。使用後によく洗浄する。

<sup>119</sup> たとえば、酸化チタン薄膜を調製するために、チタン(IV)テトラ-2-プロポキシドの 2-プロパノール溶液を、300~400℃程度に加熱した基板に噴霧する。

<sup>120</sup> 噴霧した液体は、基板のそとにもかかるので、処理後には目を覆いたくなるような惨状になる。段ボールの箱などで装置を囲んで、よごれたら捨ててとりかえるようなくふうが必要。

## 引きあげ法による薄膜のコーティング

基板 (substrate<sup>121</sup>) をコーティング溶液 (あるいは懸濁液) に浸し、一定速度で引きあげることによって付着させる方法<sup>122</sup>。基本的には基板の表面がコーティングに濡れることを利用する方法なので、基板表面の性質とコーティング溶液の組みあわせによってはうまくいかないことがある。

コーティング液から基板を引きあげると、コーティング液が基板の表面に引きつけられて液面より上に上がる<sup>123</sup>ので、溶媒が揮発してゲル (流動性がなくなった状態) に変化して薄膜となる。したがって、薄膜の厚さは、コーティング液の溶媒組成および粘度と引きあげ速度によってきまる。粘度は高いほど膜厚がますのは直感的に理解でき、膜厚を大きくするために増粘剤とよばれるものを添加する場合もある。増粘剤の多くは、比較的高分子量、高沸点の有機化合物である。ただし、粘度は液中の物質と溶媒との相互作用の大きさを反映し、高粘度の場合には溶媒が揮発しにくくなるので、ゲル中の残存溶媒量 (および増粘剤などの添加物) も増大する。このため、膜を焼成 (熱処理) して溶媒や有機化合物を酸化分解するときに、ひびわれ<sup>124</sup>が生じたり、膜の均一性がわるくなる可能性がある。これをさけるためには、低粘度の液からのコーティング操作をくりかえすことになる。

ひびわれをふせぎ、多孔性の膜を調製するには、光触媒の骨格構造が結晶化する比較的高温領域まで液体で、かつ蒸発しない添加剤をつかうのがよいとされている。

いっぽう、引きあげ速度は大きいほど膜厚は大きくなる<sup>125</sup>。これは一見逆の

---

<sup>121</sup> 「substrate」は化学の世界では、「反応基質」という意味と、ここで説明する「基板」の意味でつかわれることが多い。生化学では酵素反応の反応原料分子をさす。

<sup>122</sup> 「dip coating」。dip は、「浸す」でも「引きあげる」でもなく、「浸して引きあげる」という動作をさす。いちばんちかい意味の日本語は「くぐらせる」である。液に浸かりっぱなしの場合は「immerse」となる。

<sup>123</sup> コーティング液に濡れない基板の場合には、基板を引きあげてもコーティング液は液面より上には上がらないので、薄膜は調製できない。

<sup>124</sup> 水がかれた田んぼのような状態 (といっても通じないかもしれないが……)。

<sup>125</sup> エバポレータでも、回転フラスコの内壁に液膜ができることを利用している。回転速度が速いほど揮発しやすいと勘ちがいしている人がいるが、実際には膜が薄いほど揮発しやすい

ように感じられるが、ゆっくり引きあげると、溶媒が揮発して膜の流動性がなくなる前に、重力によって落ちてしまうからだと思われる。

板状のものにコーティングする場合には、両面に薄膜が形成する。片面だけにコーティングする必要があるときには、引きあげ後に風乾してから、不要な面のゲルをキムワイプなどでふきとるか、あらかじめ、コーティングしたくない面に粘着テープを貼っておき、引きあげ後にはがせばよい。また、多数の基板を平行に保持できるホルダを用意すれば、複数枚の基板を同時にコーティングすることもできる。なお、基板表面の下端付近にはコーティング液がもりあがって付着するので、不均一になる。乾燥後にふたたび引きあげるときに、粉末粒子がコーティング液に入ることがあるので、下端部分に付着したゲルは、かきとっておいたほうがよい。

### 引きあげ装置

装置の要件は、基板を保持する部分と、それを一定速度で引きあげる駆動部分である。駆動部分については、引きあげ速度が正確で、かつ適当な値に調整

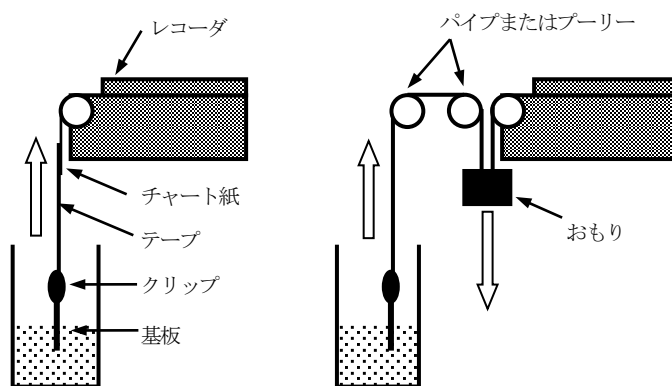


図 1-10 ペンレコーダを利用する引きあげ装置

(左) 逆方向 (右) 正方向の紙送り

いので、むやみに速く回転させても意味はない (図 1-6 参照)。

できる，という意味で，ロール紙送り式のレコーダ<sup>126)</sup>にまさるものはない．この目的のために新規に購入するには高価だが，ある程度の歴史のある研究室なら，実験室のすみに不要なものが眠っているはずである．レコーダに正・逆転の切り替えスイッチがついている場合には，紙をまきとる方向（逆方向）につかい，紙の先端からテープをぶらさげて，テープ先端につけたクリップで基板を保持すればよい．逆転ができない場合には，記録紙の先端におもりをぶらさげ，パイプかプーリーを介して基板をぶらさげれば，正方向の紙送りで引きあげることができる．

#### 自動運転型の引きあげ装置

自動的に基板が上下するようにしておくと，基板をセットするだけで，後は装置まかせにできるので簡単である．著者の研究室には15年ちかく稼働している装置がある<sup>127)</sup>．基本になるのは，電動アク

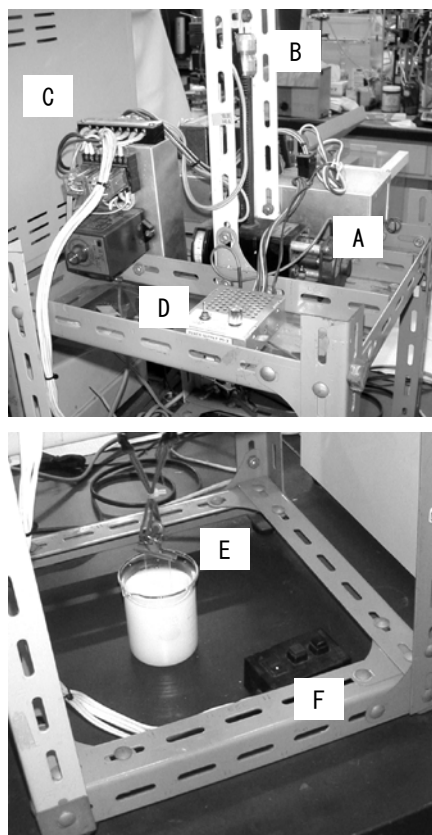


図 1-11 自動引きあげ装置

(上) A: 駆動用超音波モータ，B: リニアヘッドの上下動部上端（上部リミットスイッチ），C: モータ制御部（電源），D: モータのドライバ．（下）E: コーティング液と基板保持部，F: スイッチボックス（起動と緊急停止ボタンがある）

<sup>126)</sup> もちろんシート状の記録紙をつかう x-y/t-y レコーダでもよい．ペンの保持部分から，基板をつるす．

<sup>127)</sup> 2004年11月現在，他研究室に貸しだし中．

チュウエータ（リニアヘッド<sup>128</sup>を超音波モータ<sup>129</sup>で駆動）である。引きあげ速度は、 $0.5\sim 5\text{ mm min}^{-1}$ 程度の範囲で制御できる。標準的な引きあげ速度は、 $2\text{ mm min}^{-1}$ である。

図 1-12 に配線<sup>130</sup>をしめす。ここでは、上下のリミットスイッチと 2 個のリレー、およびタイマーをつかっている<sup>131</sup>。モータ運転リレーの接点（NO<sup>132</sup>）を介してモータを電源と接続し、正逆転用リレーの NO 接点で下降、NC<sup>133</sup>接点で上昇するように配線しておく<sup>134</sup>。上がりきった状態で、スタートスイッチ（ばねつき押しボタン）を入れる（上部リミットスイッチが解除されるまで押しつづける）とモータ運転リレーが作動し、スタートスイッチを離しても下降する。下がりきって下部リミットスイッチが作動すると、モータ

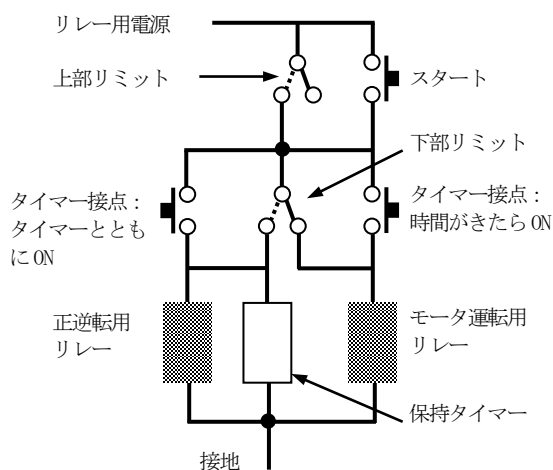


図 1-12 リレーとタイマーを用いる引きあげ装置

自動運転用制御の配線図例

<sup>128</sup> オリエンタルモーター（台東区上野 6-16-17 電話 03-3837-5311）製。モータの回転を直線運動に変換する装置。

<sup>129</sup> 新生工業（世田谷区粕谷 2-1-8 電話 03-3302-7677）超音波モータ USR-60

<sup>130</sup> 速度調節はべつにおこなう（モータの種類に依存する）。

<sup>131</sup> リミットスイッチ動作のドグはリニアヘッドのオプション部品。上下リミットスイッチ（マイクロスイッチ）、リレーとタイマーはオムロン製。タイマーの保持時間は 10 s 程度（コーティング液面が静止するのに要する時間）で十分だが、製作当時は数分のものしか入手できなかった。現在はソリッドステート型で数秒程度のものも入手可能。

<sup>132</sup> ノーマリーオープン。リレー作動 [オン] 時に接続する接点。

<sup>133</sup> ノーマリークローズ。リレー非作動時 [オフ] に接続する接点。

<sup>134</sup> モータの種類によって接続法はことなる。

運転用リレーが停止するとともに、保持タイマーが作動する。保持タイマーの作動と連動する接点により、正逆転用リレーが作動（タイマーの電源が切れるまでそのまま停止）し、モータは上昇モードになる。設定時間がくると、タイマー接点が閉じて、モータ運転用リレーが作動し、上昇をはじめる。上部リミットスイッチが作動すると、すべてのリレーとタイマーが切れて停止する。ステッピングモータとドライバーをつかい、パソコンで制御するのも容易と思われる<sup>135</sup>。

### コーティング後の熱処理

引きあげ法によるコーティングでは、一定時間風乾後、溶媒の沸点以上の温度で乾燥させ、ふたたびコーティングすることをくりかえして膜厚を上げ、さいごに500℃程度の電気炉中で熱処理（焼成）して結晶化させることが多い。乾燥や焼成の温度および時間は最適化する必要がある。くりかえしてコーティングする場合には、一定温度にたもった電気炉中にコーティングした基板を出し入れする。このような処理では、高価な研究用の電気炉でなくても十分である<sup>136</sup>。著者の研究室では、



図 1-13 熱処理をおこなう電気炉

七宝焼用の電気炉に PID 制御の温度調節器をつけた（左下）。もともとついていた電圧調整器はそのままついている。電力調節部はカバー内（炉体の下）。

<sup>135</sup> この装置のためにパソコン 1 台をつかうかどうかは判断がわかれるところである。

<sup>136</sup> 電気炉の精密な温度調整は、一定の熱の出入りがある場合だけ可能である。短時間のうちに何度も入れたり出したりをくりかえす場合には、精密な温度調節器をつかってもあまり意味はない。

七宝焼用の比較的安価な電気炉<sup>137</sup>に、デジタル温度調節器<sup>138</sup>をとりつけて使用している。

### スピコーティング

基板を水平に回転させ、回転の中心付近にコーティング液をたらし、遠心力によって基板全体にひろげるとともに溶媒を揮発させる方法。引きあげ法と同様に基板とコーティング液のなじみも重要で、疎水的な表面に水系のコーティング液をつかっても均一な膜はえられない。スピコーティングするための装置をスピコータとよび、市販品もあるが、モータを購入して基板ホルダをつければ、十分に機能する。ホルダへの基板の保持は、市販品では真空吸引するタイプのものもある。実用的には、モータ軸にとりつけられるようなハブをつけた円板を旋盤加工で作製し、その上に両面テープで固定するだけでもよい。基板の前処理や熱処理も引きあげ法と同様である。ただし、引きあげ法とちがって、よぶんなコーティング液が飛び散るので、それに対する何らかの対策が必要である。著者の研究室では、台所用品のステンレス製ボウル<sup>139</sup>のなかで基板ホルダが回るようにしたものを自作した<sup>140</sup>。これをつかうと、使用後のふきとりが簡単である。

膜厚の制御は、おもに、操作手順、コーティング液の溶媒組成や粘度、コー

---

<sup>137</sup> 電気炉は、外観を気にしないのなら、炉体さえ入手できれば自作は簡単である。耐熱性のセラミックのチューブは比較的多くの製品があるが、箱状のものはないと考えてよい。電気炉などの自作については、ユニークな解説書がある[加藤誠軌「研究室の Do It Yourself 手づくり実験のすすめ」内田老鶴圃(1995)]。七宝焼用の電気炉は、東急ハンズなどでも販売している。低価格の電気炉の難点は、温度調節がないこと以外では、外装部分がかかり熱くなることである。

<sup>138</sup> シマデン (<http://www.shimaden.co.jp>) などのメーカーがある。温度をプログラム制御(温度を一定速度で上昇させたり、一定時間温度を保持するなどのプロセスを設定すること)する必要はなく、一定温度に調節するタイプで十分である。安価なものでも、PID(比例/積分/微分)制御ができ、制御パラメータの設定も自動である。制御ユニットで電力調節する(ゼロクロスタイプのもので雑音が出ない)か、無接点リレーによるオン/オフ制御をする。

<sup>139</sup> 写真のボウルは2代目。コーティング液にふくまれる酸などの影響ですこしずつ腐食されるので、必要に応じて新しいものと交換する。

<sup>140</sup> 2004年11月現在、他研究室に貸しだし中。

ティング液の流下速度，および回転数，回転時間による．操作手順としては，

- 1) 静止した基板の中央付近にコーティング液をのせてから，回転させる
- 2) 低速（たとえば 500 rpm）で回転させながらコーティング液をのせ，その後で高速回転させる（たとえば 3000 rpm）
- 3) 一定速度で回転させながらコーティング液をのせる

などがあり，2) 3) の場合には，コーティング液の流下速度（およびその時間あるいは全流下量）も膜厚に影響をあたえる可能性がある．粘度が大きいほど，あるいは回転数が高いほど，回転時間が長いほど，膜厚が小さくなるのはほぼ直感のとおりだが，その精密な制御は実際にやってみないとわからない．

### ドライプロセスによる透明薄膜調製法

前述のように，ドライプロセスによっても透明薄膜をつくることができるが，比較的高価で特殊な装置を必要とすることが多い．詳細については，参考



図 1-14 自作のスピコータ

(上) モータ軸をボウルの底に通し，基板ホルダ（中央の小円盤）をつける．アクリル板のフタ（写真では開いた状態）にあけた穴から，コーティング液を流す．  
(下) モータのとりつけ穴4つのうち2つをつかってボウルごと台座に固定．中央下はデジタルの回転数計，右はモータのドライバ．



書をあげておく<sup>141</sup>.

### 透明膜の膜厚測定法

膜厚や試料の形状、大きさ、測定精度などによりさまざまな方法が考えられる。ほとんどの方法は、小さな試料片を対象とするので、切断して小片をえることができない場合には、おなじ条件で作成したものを利用することになる。ここでのべるもの以外にも、共焦点レーザ顕微鏡や X-TEM（断面透過顕微鏡分析）などがあるが、これらの詳細は専門書<sup>142</sup>を参考にされたい。

- (1) マイクロメータによる方法： もっとも簡便な方法。マイクロメータは、1/1000 mm (1  $\mu$ m) まで測定できる<sup>143</sup>測長器で、基板ごとにはさんで測定し、基板だけの厚さをさしひけば、数マイクロメートル以上の薄膜の厚みを測定できる。
- (2) 重量測定による方法： 基板上の薄膜が均一に付着していると仮定し、薄膜の重量 ( $w$ g) を、基板だけの重量をさしひくことによってもとめ、薄膜が付着した基板のみかけの面積 ( $A$ cm<sup>2</sup>) と薄膜成分の密度 ( $\rho$ g cm<sup>-3</sup>) をつかって、厚さ ( $t$ cm) を以下の式からもとめる。

$$t = \frac{w}{A\rho} \quad (1.17)$$

薄膜成分の密度は、結晶のデータをつかうことになるが、多孔質の薄膜<sup>144</sup>

---

<sup>141</sup> 青山学院大学理工学部重里有三氏（スパッタ法による酸化チタンなどの薄膜調製を中心に研究）の推薦による。1) 吉田貞史「応用物理工学選書3 薄膜」培風館（1990）2) 金原繁「物理工学実験 薄膜の基本技術 第2版」東京大学出版会（1987）3) 小林春洋「スパッタ薄膜—基礎と応用」日刊工業新聞社（1993）

<sup>142</sup> たとえば、権田俊一監修「21世紀版 薄膜作製応用ハンドブック」エヌ・ティー・エス（2003）。

<sup>143</sup> 目盛が1/100 mm (10  $\mu$ m) きざみなので、その1/10は目視で読みとる。アナログの測定器では、目盛の1/10が最小読みとり値である。

<sup>144</sup> この多孔構造に対する補正をおこなう、すなわち、薄膜のみかけ比重をもとめるためには、吸着測定装置などをつかってえられる細孔分布から算出する必要がある。かなりめんどうな話である。



図 1-15 マイクロメータ

右端の細いつまみは一定のトルク以上になると空回りする(太いところはその機構はない)。中央部の目盛は 0.01 mm きざみで、その 1/10 を読むと、0.001 mm まで測れる

の場合には、小さく見積もることになる。この問題を無視すれば、重量を測定できるどんな試料にも適用できる。

- (3) 段差の測定による方法： 薄膜が付着していない基板表面と、薄膜表面の段差を測定する方法。段差がない、すなわち、基板全面が薄膜で覆われている場合には、機械的にかきとったり、酸などで溶解させて段差をつくる必要がある。専用の膜厚測定装置も市販されている。また、原子間力顕微鏡 (AFM) によっても測定可能である。装置に水平においた試料にそって探針 (tip) を動かし、上下動を記録して段差の高さを測る。測定可能な膜厚の最小値は、たとえば、AFM なら原理的に 1 nm 以下であるが、実際に、そこまで高精度の測定をするためには、基板の平滑性も問題になる<sup>145</sup>。

---

<sup>145</sup> 基板がガタガタなら、どこが基板で、どこが薄膜なのかわからないので、膜厚をどうとっていいのかわからない、ということである。

- (4) 走査型電子顕微鏡による方法： 試料を破断して，断面を走査型電子顕微鏡<sup>146</sup> (SEM) で観察し，薄膜部分の厚みを測る．SEM では，試料に電子線を照射するので，試料が絶縁体のときは，だんだんと負に帯電して像がとれなくなる．このため，測定前に試料に金属を蒸着 (スパッタ) するなどの方法がとられる．倍率は低くなるが，低真空 SEM (LV-SEM<sup>147</sup>) では，この帯電の問題がないので，絶縁体試料もそのまま測定可能である．
- (5) 干渉 (多重反射) 測定による方法： 膜厚が均一な酸化チタンの薄膜を調製すると，青や緑，赤などの着色が見られる<sup>148</sup>ことがある．これを干渉色とよび，光の波長が膜厚と同程度の場合に，屈折率が変化する膜の両側の界面で反射をくりかえすことによって生じる．酸化チタンのように屈折率が比較的大きい場合に見られる現象といえる．着色した薄膜の透過あるいは反射スペクトルには，**図 1-16**<sup>149</sup>のような干渉フリッジ (干渉縞) が現われる．となりあう山と山，あるいは谷と谷<sup>150</sup>の波長 $\lambda_1$ と $\lambda_2$  (nm)，および薄膜の屈折率 $n$ を次式にあてはめて，膜厚 ( $d$ nm) をもとめる<sup>151</sup>．

$$d = \frac{1}{2n} \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)^{-1} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n (\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (1.18)$$

となりあう山と谷の波長をつかう場合には，右辺の「 $2n$ 」が「 $4n$ 」とな

<sup>146</sup> 「Scanning Electron Microscope」．通常は「そうさでんけん」あるいは「せむ」と呼称されている．「第2章 Section2-4 走査型電子顕微鏡分析」参照．

<sup>147</sup> 低真空走査電顕 SEM の略語として，「LV (Low Vacuum)-SEM」がつかわれることが多いが，すでに，これは，低加速電圧 (Low Voltage) SEM でもつかわれているので，「LVP (Low Vacuum Pressure)-SEM」としたらどうかという提案がある (日立ハイテク 田中 SEM 研究所 通信 <http://www.hitachi-hitec.com/device/tanaka/toral.html>)．

<sup>148</sup> 水面上の油膜が着色して見える現象とおなじ．この現象をつかえば，膜の厚さの均一性を評価できる．「……調製した膜は全面均一な干渉色をしめした……」など．

<sup>149</sup> 産業技術総合研究所のウェブページ (<http://unit.aist.go.jp/emtech-ri/14photog/p/negishi/>) の図をトレース．

<sup>150</sup> 多数の縞があっても，となりあう山と山 (谷と谷) であれば，どれをとっても値はおなじ (になるはず) である．

<sup>151</sup> たとえば，吉田貞史，矢嶋弘義「薄膜・光デバイス」東京大学出版会 (1994) p. 67．

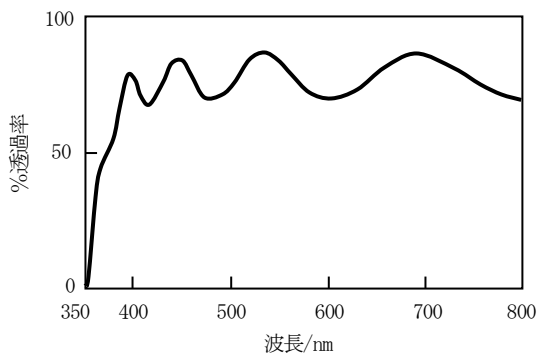


図 1-16 酸化チタン薄膜の透過スペクトルの一例

約 400 nm 以下の吸収はバンドギャップ励起によるもの。フリンジが見られる。

る。屈折率は、結晶のデータをつかうことになる<sup>152</sup>。酸化チタンの場合、アナターズ、ルチル、ブルカイトでそれぞれ、2.52, 2.72, および 2.63 である<sup>153</sup>。膜厚が大きいほど、縞の間隔は小さく、逆に膜厚が小さいほど、縞の間隔は大きくなる。化学の実験室における紫外可視分光光度計では、800~900 nm あたりが長波長側の限界であり、うすい膜の場合には、2つの山あるいは谷が観測できない。たとえば、屈折率が 2.5 であるとするとき、山と山、あるいは谷と谷が、400 および 800 nm に現れるとき、膜厚は 160 nm となるので、これよりうすい膜は、さらに長波長域の分光光度計（近赤外 (NIR) 分光光度計）が必要となる。

<sup>152</sup> おなじ物質の結晶と薄膜で屈折率がおなじであるという保証はない。もともと式 1.18 は、薄膜についてべつの方法で膜厚を測定し、それをつかって薄膜の屈折率を算出するための式である。

<sup>153</sup> 清野学「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1991）p. 52. 屈折率は光の電場の振動方向と結晶軸の関係や波長に依存して変化するので、この方法で見積る場合には 2桁程度の有効数字を見たほうがよい。

## 不透明膜

膜を構成する粒子（2次粒子）が大きい場合や、表面の凹凸が大きい場合には、素材そのものが透明であっても、膜は不透明になる。一般的に、不透明膜は、機械的強度が低く、耐久性におとるが、試験試料としては問題ない。粉末を水などの分散媒に懸濁させ、スライドガラスなどに滴下してひろげるか、筆などをつかって塗ればよい。

## グラスファイバークロスへの担持

グラスファイバー<sup>154</sup>とよばれるガラス繊維で編んだ布がグラスファイバークロスあるいはファイバークロスである。ガラスは光触媒によって反応しない不活性物質なので、光触媒の担体としてはよいのだが、通常のガラス板などでは、表面がきわめて平滑なので実表面積<sup>155</sup>が小さいのが難点である。極細のガラス繊維をつかって布をつくと、みかけより大きい実表面積をもつ<sup>156</sup>。これを担体にして、光触媒を担持すると、大きな光触媒の比表面積をもち、流通性のよい光触媒膜<sup>157</sup>をつくるのが可能である。グラスファイバークロスには、たとえば、セントラル硝子の製品を入手することが可能<sup>158</sup>である。刷毛（筆）塗りやスプレーコーティングで光触媒を担持させる。

---

<sup>154</sup> 「グラスファイバー」と「ファイバークロス」はまったく区別なくつかわれているようで、検索エンジンで両者をキーワードとして AND 検索すると、相当数のヒットがある。会社や商品名前に「ファイバークロス」が入っていて、商品説明は「グラスファイバー」をつかっているなどというはざら。

<sup>155</sup> 実際の表面積をみかけの表面積でわったものを「roughness factor（表面粗さ）」とよび、これが1にちかいかほど表面が平滑である。スライドガラスなどの表面粗さはほぼ1であると考えられている。Corning社の製品でPorous Vycor Glass (PVG)という多孔性のガラスがあり、実表面積が大きいので、超微粒子の光触媒の担持につかわれることがあるが、これはガラスのなかでは特別な例である。

<sup>156</sup> ただし、ガラス板のような透明性は失われ、白色になる。

<sup>157</sup> ここでの「膜」は0.1 mm以上の厚膜となる。

<sup>158</sup> 著者の研究室で使用しているのは、「EGW110TH-153」で厚みは0.24 mm。

## 2-3 反応系の設計と準備

### 条件の選択

光触媒反応について実用化の段階ならば、必要な条件は自動的にさだまるので、それにそった反応条件とすればよい。基礎的な研究や、応用のための光触媒探索などのためには、より定量性の高い化学分析ができ、効率よく実験できる条件をえらぶことになる。おもな実験条件の選択は、

- (1) 光源の選択と調整： どのような種類の光源をつかい、反応系に対してどのように光を照射するか。光源の光のうちの波長、強度の選択など。
- (2) 反応を液相系、気相系のいずれでおこなうのか。液相系の場合には、気相部分も共存することがほとんどなので、その雰囲気はどうするのか。温度はどうか。
- (3) 光触媒は、懸濁（液相系の場合）や粉末（気相系の場合）なのか、あるいは固定化しておこなうのか。液体や気体を循環、攪拌、あるいは流通させるのか。

などがポイントとなる。

### 光源の選択

光源の選択の条件はおおざっぱに言って3つある。(a) 光源の発光スペクトルの波長分布、(b) 光量（強度）、および (c) 寿命と経済性である。

- (1) 太陽光<sup>159</sup>： 無料の光源だが、光量、波長分布ともに変動がはげしい。とくに問題なのは、受光する場合のエネルギー密度が低いことである。このため、反射鏡やレンズをもちいて集光したり、太陽の動きを追いかける（追尾する）ための装置をつかうこともある。ただし、受光面積を十分に確保でき、装置が大型になってもかまわない、ということであれば、それは

---

<sup>159</sup> 著者は研究用としてはつかったことがない。

それでよい。逆に、この低い光エネルギー密度のおかげで、実験室で窓をとおして直射光が当たらないかぎり、間接光（迷光）による光触媒反応は無視できる<sup>160</sup>。

波長分布はきわめてひろいが、300 nm 以下の波長の紫外光はほとんどふくまれていない。酸化チタンが吸収できる約 400 nm 以下の紫外光は全体の 3%（あるいは 4%）と言われている<sup>161</sup>。赤外線がかなりふくまれているので、反応系の温度上昇について対策をたてる必要がある。

- (2) 低圧水銀灯（低圧水銀ランプ<sup>162</sup>）：水銀ランプは、内部の水銀蒸気の圧力によって分類されている。日本では、低圧-高圧-超高圧（low-high-ultra high pressure）と分類<sup>163</sup>される。このうち、低圧水銀灯は、点灯時のランプ内水銀蒸気圧が約 0.8 Pa（およそ  $0.8 \times 10^{-6}$  atm）<sup>164</sup>のもので、グロー放電を利用している。特定の波長の光がとくに強い線スペクトルをしめす。おもな発光波長は 253.7（あるいはまるめて 254<sup>165</sup>）nm と 184.9（あるいは

<sup>160</sup> 積雪地はべつである。雪はとくに紫外光の反射率が高く、70~80%、新雪ならほぼ 100%といわれている（コンクリートやアスファルトで 10%程度）。実際に、札幌で晴れた冬の日に窓際に反応容器を置くと、直射光がなくても光触媒反応が起こる。

<sup>161</sup> 言われているし、著者も講演の緒言でつかうこともあるが、誰が計算したのかは知らない（おそらく太陽光のスペクトル AM1.5 ではないかと思う。実際のデータにあたってみると、305~380 nm の範囲では全エネルギーに対して 3.39%、390 nm までなら 4.11%、400 nm までなら 5.12%である）。だいたい、その割合が光子数によるものなのか、エネルギーによるものなのかもはっきりしない。この割合を、じぶんで本気でもとめることを考えるとかなりむずかしい。

<sup>162</sup> 村山精一編「日本分光学会測定法シリーズ9 光源の特性と使い方 インコヒーレント光源」学会出版センター（1985）によれば、「照明関係の用語としては独立した発光管球部は『ランプ』と呼び、点灯器具をふくめたものを『灯』と呼ぶ」そうである。

<sup>163</sup> 欧米では、「低圧-中圧（medium pressure）-高圧」と分類され、日本での超高圧が「高圧」、高圧が「中圧」に対応しているようである。国際純正応用化学連合の定義によれば [IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997) (<http://www.iupac.org/goldbook/L03447.pdf>)], 点灯時の圧力が 8 MPa（およそ 80 atm）以上のものが高圧、100~数百キロパスカルのものが中圧と定義されていて、1 MPa 付近なら何なんだ、という疑問もあるが…… 日本での呼称が、欧米のそれとことなる理由は不明。

<sup>164</sup> およそ 40℃における水銀の蒸気圧である。したがって、蛍光灯をはじめとする低圧水銀灯は、低温の場所では点灯しない。

<sup>165</sup> なぜか「にーごーよん」と発音することが多い。以前の俗称は、「にーごーさんなな」とか「いちちちよんきゅー」と有効数字が1桁多かった。おそらく、ナノメートルではなく、オ

まるめて 185) nm である。用途によって、ランプのガラスの材質をかえたり、蛍光物質をつかって、スペクトルを調整している。点灯器具は、定格出力<sup>166</sup>がおなじなら、おなじ器具をつかって点灯できる。点灯方式はいろいろあるが、パーツとして購入しやすく、かつ安価<sup>167</sup>なのは、点灯管（グロー管）方式である。ハンダづけさえできれば、低圧水銀灯を組み込んだ照射装置の自作は簡単である。図 1-17 は、著者の研究室で使用している装置で、同時に 5 本点灯でき、10 個のサンプルに照射可能。目的に応じて、蛍光ランプ、ブラックライト、あるいはケミカルランプをつかうことがで

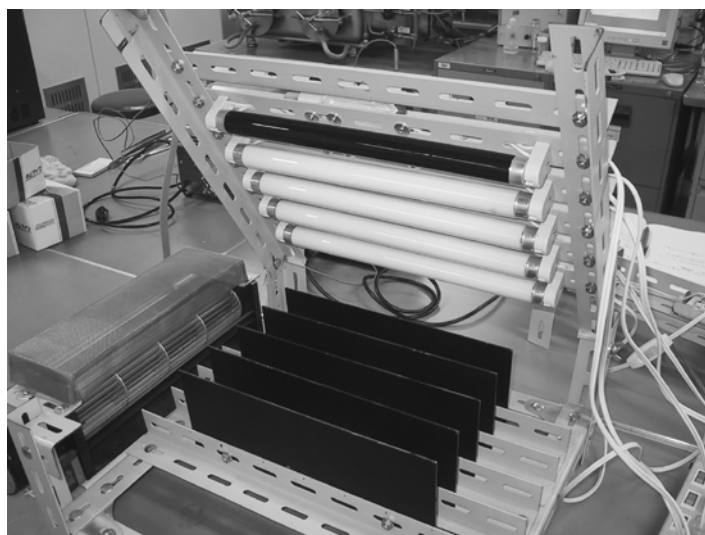


図 1-17 低圧水銀灯照射装置

上部を開いたところ。いちばん上がブラックライト、あとの 4 本は照明用蛍光ランプ。下の黒いしきりの間にサンプルピンを入れる。左側は冷却用のシロッコファン。

---

ングストロームでの表示が主体であったからと思われる。

<sup>166</sup> たとえば、「20 W 型で 18 W」というような表示がある。「20 W」が点灯器具の定格、「18 W」が実際の電力。

<sup>167</sup> ランプの両側の接点部 2 個がつながったものは比較的高価。アングルなどに、接点部をとりつければよい（図 1-17）。



きる。蛍光灯をのぞくと、電気-光の変換効率はそれほど高くないので、熱の発生は無視できない。このため、冷却用にシロッコファンを装着している。

オゾンランプは、純度の高い合成石英ガラス<sup>168</sup>をつかって 184.9 nm の光が透過するようにしたもので、点灯すると空気中の酸素がこの光を吸収してオゾンが発生するため、こうよばれる。特殊なガラスを使用しているため、価格は高い。光反応と同時に、オゾンによる化学反応も進行させよう、という場合以外には、光触媒の実験においてほとんど用途はない。

殺菌ランプ（記号：GL）は、253.7 nm の光をとおすが、184.9 nm の光をとおさない、ふつうの石英ガラス製である。したがって、ほとんどが、253.7 nm の波長の光である。入力電圧の約 20% に相当する光出力がえられる。すなわち、電気-光変換効率は 20% 程度である。

ブラックライト（ブラックライト蛍光灯・BLB）は、一種の蛍光灯で、ガラス内部に 350 nm 付近に発光極大をもつ蛍光体<sup>169</sup>を塗り、253.7 nm の光をより波長の長い光に変換する<sup>170</sup>とともに、着色ガラス<sup>171</sup>をつかって、可視光を遮断したもので、300~400 nm の光だけがえられる。着色ガラスをつかわないで、ふつうのガラスをつかったものは、光化学用蛍光灯（ケミカルランプ・BL）として市販されている。このランプの紫外部の波長分布と強度<sup>172</sup>は、ブラックライトとほぼおなじで、すこしの可視光がふくまれているかどうかのちがいだけである。ガラスの材質によって値段がきまるので、ケミカルランプのほうがずっと安価である。

照明用蛍光灯（蛍光灯・D,W,N など）は、さまざまな蛍光体を

---

<sup>168</sup> Suprasil（すぶらじる）と呼称されている。

<sup>169</sup> おそらく、BaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Pb と思われる。

<sup>170</sup> 波長の長い光はエネルギーが小さいので、波長の短い光を蛍光体に吸収させ、より波長の長い光を放射させることが可能。逆は無理である。

<sup>171</sup> 透過スペクトルから考えて、紫外透過用色ガラスフィルター（たとえば、旭テクノグラス（旧東芝硝子）製 UV-D シリーズ）と、おそらくおなじ材質である。

<sup>172</sup> カタログ値を見ると、いずれも紫外光出力は約 15% で、たとえば、定格電力が 20 W なら、3 W 程度の紫外光が出ていることになる。

塗ったものが市販されている<sup>173</sup>が、おもに可視光領域の波長分布がことなるだけである。可視光域の出力は入力<sup>174</sup>の 55~60%とされている。400 nm 以下の紫外光はほとんどふくまれていない。逆に言えば、ほんのすこしではあるが、紫外光もあるわけで、「照明用蛍光灯で照射したときに光触媒反応が起こった」としても、「可視光で反応が起こった」ことの証明にはならない。

- (3) 高圧水銀灯 (高圧水銀ランプ) : 一般的には、水銀ランプといえ、この高圧水銀灯をさす。低圧水銀灯とおなじく放電現象を利用するが、こちらはアーク放電である。点灯時の水銀の圧力は数気圧程度で、低圧水銀灯よりも相対的に圧力が高いという意味である。この程度の圧力では、破裂する危険性はすくなく、とくに保護容器をつけることはない。超高圧水銀灯とちがって、点灯方向に制限はない。発光部は石英製で、ここからの発光は紫外から可視部にかけて、多数の輝線 (254, 303, 365, 405, および 436 nm 付近に極大) があり、中間の波長の光はややすくない<sup>175</sup>。照明用の市販品のほとんどは空冷型<sup>176</sup>で、数千円程度で購入できる。水銀灯安定器が不要のセルフバラスト型のもや、外管の内側に蛍光体をつけたものもある。外管の材質によっては、紫外線がすくないことがあるので注意。光化学用のものは、石英製の外管がついていて、発光部と外管の間に冷却水を流すタイプのものが多い。価格は、著者の研究室で使用している 400 W

---

<sup>173</sup> かつては、「白色」か「昼光色」しかなかった。おつかいをたのまれて、ちがう種類の蛍光灯を買ってきて叱られたものである。

<sup>174</sup> 蛍光体の励起光である 253.7 nm の光を出す殺菌灯の変換効率が約 20%なら、いくら発光効率の高い蛍光体をつかっても、それをうわまわるはずはない、と思うが、おそらく石英ガラスの 253.7 nm における透過率がさほど高くないため、内部で蛍光を出すほうが効率がよくなると考えられる。

<sup>175</sup> 光源のカタログや教科書、ハンドブックの類には、これらの光源の発光の波長分布の図 (スペクトル) がのっているが、強度の表示法がまちまちである。とくに困るのは、対数スケールなのに、それを表示していない (あるいは気づかずに転載した) 図である。高圧水銀ランプのスペクトルは輝線が強いが、これを対数スケールで描くと、輝線以外の部分も「そこそこ」あるように見える。光源のスペクトルについては、「第 1 章 Section 5 光源のスペクトル測定」参照。

<sup>176</sup> 強制通気は不要。

(アーク長約 100 mm) のもので、20～30 万円。数千時間の寿命がきたら、発光部のみを交換してもらおう。水銀灯安定器<sup>177</sup>は、専用のものがあるが、規格があえば、照明用の安価なものを流用できる。冷却の問題や、高圧水銀灯を組み込んだ照射装置については、「第0章 Section 1 研究と技術——攪拌装置」を参照のこと。

使用上の注意点として、点灯後、一定の輝度になるまでに数分を要することと、消灯後、10 min 程度は再点灯できないことである。電源電圧が不安定で、べつの機器が起動するときの突入電流などの影響で電源電圧が低下すると、その時点でいったん消灯してしまい、電圧が回復しても点灯しない。また、石英製品の共通の注意として、ガラスに指紋をつけると、高温時にやきついて失透することがあるので、素手でさわらないようにするか、指紋がついたらメタノールをつけたキムワイプなどでぬぐいとる必要がある。

- (4) 超高压水銀灯：水銀灯の内部圧力がさらに高く（10～100 atm 程度）なると、発光のピークがひろがって、連続スペクトルとなるとともに可視光域の強度が上がる<sup>178</sup>。輝度も非常に高い。市販品は空冷のものが多いようである。管球内が高圧になるため、管が破裂する危険があり、空冷用のファンがついたランプハウス内に固定したものが市販されている。点灯方向がたて位置で、対称ではない電極の上下の向きがきまっていることが多い。ランプハウス内にはミラーなどを入れて、光が一方向に射出するようになっている<sup>179</sup>。最近では、液晶プロジェクタの光源としての利用が多いようだが、これを実験用に入手できるかどうかは不明。

---

<sup>177</sup> さいきんの電気器具は、50/60 Hz の周波数とは無関係であることが多いが、水銀灯安定器は、電源周波数によって影響を受ける。1996 年に京都から札幌に引っ越したときに、高圧水銀灯が点灯しなくなって大あわてした。

<sup>178</sup> 低圧や高圧水銀灯では、赤色部分の発光が弱いため、照明につかうと赤色のものが灰色に見えるという欠点があったが、超高压にすると、赤色の発光も多くなる。

<sup>179</sup> このため、1つのサンプルしか照射できないことになる。その点で、周囲に照射試料をならべることができる高圧水銀灯のほうが、実験の効率はよい。

低圧、高圧、あるいは超高圧水銀灯のいずれの場合でも、内部に電極（低圧水銀灯ではフィラメント）がつかわれており、寿命の主因となっている。最近、無電極点灯方式水銀灯<sup>180</sup>が開発されている。これは、ガラス球に水銀蒸気を封入し、内部から高周波磁界を発生させて放電・発光させるもので、60,000 hの寿命をもつとされている。電気-光変換効率も従来の水銀灯より高い。ただし、これも照明用として、内部に蛍光剤がつかわれているようなので、紫外光域が除去されている可能性もあり、化学実験用として使用できるかどうかは不明である。



図 1-18 超高圧水銀灯

集光して手前にあるセルに照射する。

- (5) キセノン灯（キセノンランプ）<sup>181</sup>： キセノン中でのアーク放電を利用するランプ。高輝度で、スペクトルが平坦なことが特徴。およそ 400~800 nm において強度がほぼ一定（800 nm 以上には強い輝線が何本かある）である

<sup>180</sup> たとえば、松下電工照明器具「エバーライトシリーズ」の一部の製品は表面に光触媒が塗布されている (<http://www.mew.co.jp/Ebox/okugai/01everlight/>) ので、光触媒の実験にはつかえない。

<sup>181</sup> 元素名としての「xenon」をどう読むかは、日本化学会「化合物名日本語表記の原則」や文部省「学術用語集化学編」による日本語名できまっていて、「キセノン」である（英語の発音は「ジノン」に近い。たとえば、[<http://www.m-w.com/cgi-bin/audio.pl?xenon002.wav=xenon>]）が、通称としての「クセノン」や「ゼノン」もつかわれている。このランプの国内の主要メーカーの1つは、商標名（呼称）として「クセノン」をつかっているらしく、「……クセノンショートアークランプはキセノンガスを封入した高輝度・点光源で……」という表記がある。

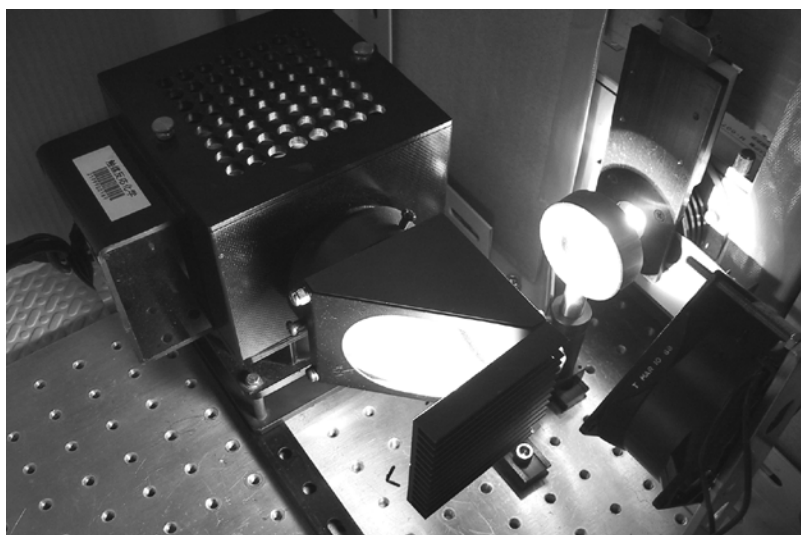


図 1-19 キセノンランプのランプハウスとコールドミラー

左上のランプハウスから出た光のうち、赤外光は中央で光っているコールドミラーを通過して、手前の放熱板に吸収される。紫外・可視光は反射して、右上の分光器に入射する。

ことと、発光部の形状が点に近い（点光源）ので、波長ごとに分けて照射する分光器の光源として最適<sup>182</sup>である。紫外部の強度は、ランプによってことなり、オゾンが発生するような 20 nm 以下の光を放射するタイプもある。冷却は空冷式で、ランプハウスをつかうものが基本である。ランプそのものに反射鏡を組み込んだものもあり、効率よく集光できる。著者の研究室では、後者のタイプのキセノン灯<sup>183</sup>が 3 台あり、いずれも、コールドミラー（紫外・可視光を反射し、近赤外・赤外光を透過するダイクロイツ

<sup>182</sup> 作用スペクトル測定用の多波長分光照射装置や、光音響スペクトル測定装置（「第 2 章 Section 2 光音響スペクトルの測定と解析」参照）の分光光源もキセノン灯である。

<sup>183</sup> 「サーマックスキセノンイルミネータ」だが、キセノンランプ本体は、現在はウシオ電機製を使用。購入は、イーグル商事（川崎市麻布区百合丘 3-25-1 電話 044-965-1090）。

クミラーの一種)をつかって赤外光を除去している。

波長分布が太陽光のそれに似ていることから、疑似太陽光照射装置(ソーラーシミュレータ<sup>184)</sup>の光源につかわれている。ちなみに、ソーラーシミュレータの強度表示でよく出てくる「AM」というのは、「Air Mass」のことで、AM 0 なら大気圏外(約 1,400 W m<sup>2</sup>)、AM 1 なら赤道直下で地表に垂直に入射するときのスペクトル、AM 1.5 なら地表の鉛直線に対して約 37° 傾いた方向(大気層の通過距離が AM 1 の場合の 1.5 倍)からの入射光(約 1,000 W m<sup>2</sup>)<sup>185</sup>のスペクトル<sup>186</sup>である。実際にどの程度までシミュレートしているかは、装置によって大きくことなると思われる。

キセノンと水銀を同時に封入した「水銀-キセノンランプ」も市販されている。紫外光域の強度が高いとされている。

- (6) 発光ダイオード(LED=Light Emitting Diode): 電子と正孔の再結合によって発光する素子。可視光域のものでは、電気-光のエネルギー変換効率は 90%に達する<sup>187</sup>が、紫外光域のものは、現状ではまだ低い。発光のスペクトル幅は比較的狭い(10~20 nm)ので、ひろい波長領域の照射には、複数の種類のを混合してつかうことになる。寿命は 30,000~60,000 h とされている。紫外光領域の製品の開発もすすんでおり、たとえば、発光中心波長 365 nm(半値幅 10 nm)、出力 100 mW のものもある<sup>188</sup>。光触媒関連の研究発表や論文でも、青色 LED をつかった実験が報告される例が増加

---

<sup>184</sup> 「シミュレータ」を「シュミレータ」とよぶ人がいるが、「simulator」なのでまちがいが(FEPのATOKは親切にも「《「シミュレータ」の誤読》と指摘する)。

<sup>185</sup> 正確な値は、963.66 W m<sup>2</sup>。

<sup>186</sup> 実際のスペクトル(Air Mass 1.5 Standard Reference)はつぎのサイトにある。「<http://wire0.ises.org/wire/glossary.nsf/0/606725c2e49dd83bc125664b004d8dfb?OpenDocument>」

<sup>187</sup> 最近では、交通信号機への使用が増加してきた。ただし、積雪地での使用には問題があるとの指摘もある。電球だと発熱が大きいので、信号機は自動的に保温されている(著者の札幌市内での観察では、赤黄青の電球がよこにならんでいるタイプでは、点灯時間が短い黄色の上のこる雪が多いという傾向がある。ただし札幌市内には「たて型」が多い)が、発光ダイオードでは、温度が上がらないので雪が融けない。

<sup>188</sup> 日亜化学工業(徳島県阿南市上中町岡 491-100)製 NCCU033 型(開発中の製品・<http://www.nichia.co.jp/specification/jp/SMD/PowerLedSeries/NCCU033.pdf>)。

している。実験用としては、今後しだいに発光ダイオードにおきかわっていくものと予想される。

- (7) レーザ<sup>189</sup> (LASER=Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)：反転分布（負の温度）をつくるという、光化学の基本を勉強するにはちょうどよい原理をつかった装置。基本的には、波長と位相がほぼ完全にそろった高強度のひろがりのない光（平行光）がえられる。連続発振か、パルス発振か、パルス発振ならどんな周期か、などをふくめて千差万別である。紫外光域のレーザーは高価である。可視光域なら、たとえばアルゴンイオンレーザーで、いくつかの発振波長を選択できるものがある<sup>190</sup>。計測をべつにすると、光触媒反応の光源としてレーザーをつかうメリットとしては、その単色性のほかに、ほかの光源ではえられない高強度と、それにとまって多光子吸収が可能になる点があげられるが、そのメリットをいかした反応系は、著者が知るかぎりにおいて報告されていない。

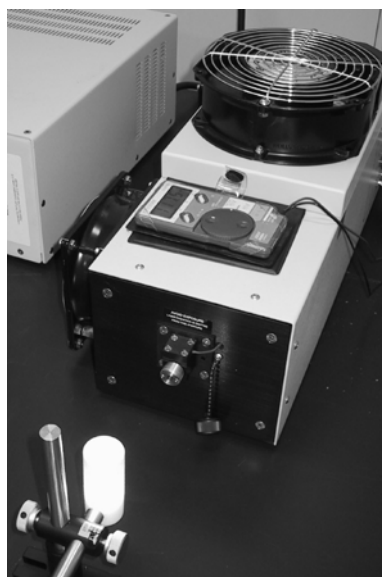


図 1-20 アルゴンイオンレーザー

左上は電源装置。手前側の端面中央から出射された光がセルに照射される。

- (8) その他の人工光源：白熱電球、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、あるいはナトリウムランプなど

<sup>189</sup> 「レーザー」派と「レーザ」派がいるが、あまり気にしている人はいないようである。

<sup>190</sup> 著者の研究室にあるのは、Ion Laser Technology Model 5500A（日本レーザー [新宿区西早稲田 2-14-1 電話 03-5285-0861]）で、514, 501, 488, 476/473, および 458 nm の発振線を利用できる。このうち、514 と 488 nm の発振線は約 100 mW の出力がある。

があるが、著者はつかったことがない。紫外光の強度が低く、赤外光の強度が高いのでつかいにくいことがおもな理由である。光触媒の光吸収領域が長波長側にある場合には利用できるはずだが、これらの光源の電気-光のエネルギー変換効率はそれほど高くない（白熱電球・ハロゲンランプで 15～30%）ので、より高効率で短波長の光を放射する光源のほうがよい、という議論も生じる。実際に使用する場合には、赤外光の除去が課題になると考えられる。

### 波長の選択——回折格子分光器

ほとんどの分光器 (monochromator)<sup>191</sup>は回折格子 (grating) をつかっており、入り口スリットと出口スリットをそなえていることが多い。回折の原理は、X線回折測定<sup>192</sup>の項で解説するX線の場合とおなじである。さまざまな波長をもつ光を、表面にこまかい溝をきざんだ板 (格子) に入射し、回折条件をみたく光だけが射出される。とりだす波長を調節するには、回折格子を動かして光の入射角度を変化させる。計測用の分光器はさまざまなものが市販されているが、光化学反作用、すなわち高強度の入射光に対する耐久性があるものはわずか<sup>193</sup>である。

分光器からの出力を稼ぐためには、スリットをひろげる必要があるが、スリットをひろげると波長精度 (射出光の波長分布の半値幅) が低下する。一般的なツェルニー・ターナー型のものでは、射出 (出口) スリット 2 mm で半値幅が 15～20 nm となる。光源としては、波長分布が平坦なキセノン灯がよく、できるだけ赤外光を除去してから分光器に入射させる。高圧水銀灯などの輝線を多くふくむ光源を分光する場合には、実際の射出波長が、設定値よりも輝線の波

---

<sup>191</sup> 「単色器」とよぶ人もいる。たしかに、「monochromator」の訳ではあるが、著者は違和感をおぼえる。

<sup>192</sup> 「第2章 Section 2-2 X線回折による構造解析」参照。

<sup>193</sup> たとえば、分光計器 (八王子市高倉町 4-8) (<http://www.bunkoukeiki.co.jp/products-catalog.html>) から、高強度の単色光を射出する分光装置が市販されている。著者の研究室では、これの分光器部分だけを (無理矢理) 購入した。現在でもそれが可能かどうかは不明。



長にひっぱられることがあるので注意<sup>194</sup>。回折格子分光器では、高次の回折があるため、原理的に、設定値の  $1/2$ ,  $1/3$ ,  $1/4$ , ……、 $1/n$  の波長の光<sup>195</sup>も混入することがさげられない。これらを、適当なフィルターで除去する必要がある。

### 波長と強度の選択——光学フィルター

光源からの光のうち、必要とする波長の光だけを通過させたり、強度を減少させるもの。市販品の多くは、ガラス製で、5 cm (2 インチ) 角の板状か、円板型である。後者は、カメラ用のとりつけ枠<sup>196</sup>に入ったものもある。

- (1) 色ガラスフィルター： ガラス板に光吸収剤を配合したもの。多くは、長波長側の光をとおり、短波長側の光を除去するカットオフフィルター（「シャープカットフィルター」）<sup>197</sup>である。ただし、境界の波長には幅があるため、長波長側の透過率の半分になる波長をカット波長として表示することが多い。実際には、カット波長より短波長側の光もすくなくながらも透過しているので、光（触媒）反応の波長依存性の解析につかう場合には、透過限界波長を考えたほうがよい<sup>198</sup>。透過しない光は、熱あるいは光に変換される。フィルターの一部に集光すると、局部的に加熱されることになり、われる<sup>199</sup>ことが多い。水槽中に浸してつかうという手もあるが、ガラスの熱伝導がわるいため、破損を完全に防止できるわけではない。また、光に変換される場合には、透過しない光の波長範囲の蛍光を発するこ

---

<sup>194</sup> たとえば、高圧水銀灯では 365 nm の輝線が強い。分光器の入射、出射のスリットをひろげて波長精度が 20 nm とすると、分光器の波長設定を 385 nm にしても、おもに 365 nm 付近の光が射出することになる。

<sup>195</sup> 波長が 200 nm 以下になると、空気中の酸素や反応容器によって吸収されるので問題は生じない。

<sup>196</sup> カメラレンズの口径にあわせた「ねじ」つきの枠に入っている。

<sup>197</sup> これとは逆に、短波長側をとおして長波長側の光を除去するものはない。

<sup>198</sup> 紫外・可視分光光度計で透過スペクトルを描かせればよい。

<sup>199</sup> われたフィルターをテープでつなぐなどしてつかうと、われ目から光が漏れる。こんなところでケチらないほうがよい。

とになるので注意が必要<sup>200</sup>。フィルターや分光器にかぎらず、照射をおこなうときには、どんな光が入射しているのかを確認する必要がある。

カットオフフィルター以外には、ブラックライトのガラスとおなじように紫外光だけを透過するものや、可視光域の一部だけを透過するものも市販されている<sup>201</sup>。

- (2) ニュートラルデンシティ (ND) フィルター： 吸収剤を配合した吸収型のものが多い。さまざまな透過率のものが市販されている。カタログデータを見ると、可視光領域ではほぼ表示どおりの値であるが、紫外光領域の透過率は、表示とずれがあることが多い。酸化チタンのように、紫外光しか吸収しない場合には、注意が必要。著者はつかったことがないが、金属の薄膜を蒸着した反射型のもの<sup>202</sup>もあり、吸収型に比べて透過率が平坦である波長範囲がひろいとされている。
- (3) 干渉フィルター： 市販品<sup>203</sup>の多くは、特定の狭い波長範囲だけを透過させるバンドパスフィルターである。この場合、透過光のスペクトルは分光器で単色化したものとほぼ同様となり、一種の安価な分光器であるとも言える。上記の2種類のフィルターとちがって寿命があるので、透過特性が変化したら交換する必要がある<sup>204</sup>。
- (4) 金網 (ステンレスメッシュ)： 安価な ND フィルターとして利用できる。とくに照射面が大きい場合には有効で、吸収型 ND フィルターとちがい、波長依存性がすくないという特徴がある。目のあらさ<sup>205</sup>で透過率を調節でき

---

<sup>200</sup> ……と書いてある解説書が多いが、著者じしんはそのような例に出くわしたことはない。

<sup>201</sup> たとえば、旭テクノグラス光学薄膜事業部 (旧 東芝硝子) (<http://www.atgc.co.jp/div/kougaku/hbin/fj00000.html>) のもの。

<sup>202</sup> たとえば、シグマ光機 (墨田区緑 1-19-9) ([http://www.sigma-koki.com/B/Filters/DensityFilters/dr\\_NeutralDensityFilters/dr\\_NeutralDensityFilters.html](http://www.sigma-koki.com/B/Filters/DensityFilters/dr_NeutralDensityFilters/dr_NeutralDensityFilters.html)) のもの。

<sup>203</sup> たとえば、オプトライン (豊島区東池袋 4-6-10) (<http://www.optonics.co.jp/bo/ad/optoline/optoline7/optoline7.html>) のもの。

<sup>204</sup> と考えられている (著者には経験がない)。

<sup>205</sup> 著者の研究室では、100~200 メッシュのステンレス製メッシュを使用。メッシュとは 1 イ

る。重ねて使用するとき、一種のモアレによって、透過率の不均一性が生じることがあるので、目がななめに交差するように置くこと。

- (5) 水あるいは水溶液： 化学物質を溶解させた（水）溶液を、石英やガラス製のセル、あるいは小型水槽に入れたものを溶液フィルターとよび、おもに特定の波長の光を通過させるのに使用される。水は赤外光をよく吸収するので、単独でもフィルターとしてつかわれるが、放置すると温度が上昇し、場合によっては沸騰することになる。したがって、水あるいはフィルター溶液は循環させるのがよい<sup>206</sup>。著者が使用したことのある溶液フィルターは、硫酸銅五水和物の 5 wt% 水溶液で、高圧水銀灯からの光のうち、365 nm 付近だけをとりだす<sup>207</sup>ためにつかった。

## 反応容器

光触媒にかぎらず、化学分析によって反応を解析する場合には、反応容器（あるいは「反応系」）が必要であり、その容積は、研究の段階や応用の目的によってことなる<sup>208</sup>。ここでは、実験室レベルでの研究について、反応条件のもっともだいじな要素の 1 つである反応容器について考える。反応容器に関する主要な因子は、(1) 光の透過特性、(2) 容器の形状と照射面積、および (3) 化学物質と光触媒の出し入れ、があげられる。

---

ンチ (=2.54 cm) 中の線の数だが、線の太さがきまらないと穴の口径はわからないので、光の透過率はメッシュだけでは一義的にきまらない。

<sup>206</sup> ……が、循環できるセルをつくるのがけっこうむずかしいところである。溶液フィルターより光源側に水フィルターを用意し、こちらだけを循環させるのが簡単だが、光路長が長くなる。通常の光源は拡散光（距離がのびると光密度が低下する）なので、光源と照射試料間の距離の増大は、試料に到達する光量が低下することになり致命傷である。

<sup>207</sup> 杉森彰「化学新シリーズ 光化学」裳華房（1998）p. 133. この文献にほかの溶液フィルターの組成に関する参考書があげられている。1) 日本化学会編「新実験化学講座 14 有機化合物の合成と反応 V」丸善（1978）pp. 2617-2620. 2) J. G. Calvert, J. N. Pitts, "Photochemistry", Wiley (1996). 「第 0 章 Section 2 実験ハンドブック」で紹介した「Handbook of Photochemistry」にもある。

<sup>208</sup> 小さければ試験管、大きければ、たとえば建物 1 つということもありうる。

- (1) 光の透過特性： 光化学の分野では、光源を反応容器のなかに入れるか、そとに置くかによって、内部照射・外部照射型という分類<sup>209</sup>をする。しかし、光源じたいの容器の外壁も反応容器の一部であると考えれば、真の意味での内部照射型は、容器内の化学物質が発光するようなケース以外は、ありえないことになる。ここでは、光源の発光部と光触媒（光を吸収する化学物質）を隔てる境界部の材質について考えることにする。これは、場合によっては反応容器であるし、場合によっては光源の外壁あるいは出射部である。

まず、光触媒の光吸収領域において透過率が高い必要がある。光源の発光部と光触媒の間に存在する材料が複数あれば、すべてを透過する光だけが光触媒に到達する。光透過性の素材としては、硬質ガラス<sup>210</sup>（約 300 nm 以上の光を透過）、パイレックス（Pyrex<sup>211</sup>・約 290 nm 以上）、石英ガラス（約 20 nm 以上）などがあげられる。これら以外にもプラスチック、たとえば、アクリル樹脂（PMMA = poly(methyl methacrylate)）やテフロン（PTFE = polytetrafluoroethylene）なども光を透過する。

つぎに考慮する必要があるのは、反応物質や生成物、あるいは反応中間体の光吸収である。これらの光吸収によって、反応が目的の方向にすすむのであれば吸収させればよいが、そのために光触媒が吸収する光の量が減少したり、目的外の反応が起こったりするのがのぞましくない場合、あるいは、光触媒の反応性だけを観測したい場合には、光触媒以外の化学物質

---

<sup>209</sup> さまざまな光化学の解説書を読むと、この分類は、じつは「内部・外部」ということではなくて、光源を反応容器内の液体に浸漬させるかどうか、あるいは、光源と反応物質の距離がちかいかどうか、を議論しているように思われる。

<sup>210</sup> この用語の定義がまたはつきりしない。ここでは、ソーダ（ライム）ガラス（軟質ガラス）より熱膨張率が低く、パイレックスではないガラスをさしている。材質は、ホウケイ酸（塩）ガラスだが、パイレックスとは組成がちがう。パイレックスを1級硬質ガラス、それ以外のホウケイ酸ガラスを2級硬質ガラスとよぶこともある。問題は、加工するとき「つながる」かどうかだけである。

<sup>211</sup> Pyrex は Corning 社の商標なので、固有名詞であり、さいしょの「P」を大文字にする（capitalize）必要がある。歴史は長く、ふるい Pyrex 製の食器はコレクションの対象になっている。

が光を吸収しないようなくふうが必要となる。このうち、比較的不安定な反応中間体が光を吸収する場合には、話はかなりやっかいで、その反応中間体の光吸収スペクトルを測定しなければならないようなケースも出てくる。一般的な低分子の有機化合物では、300 nm 以上に光吸収があるものはすくないので、ガラスをつかえば、光触媒だけを励起することが可能であるが、300 nm ぎりぎりの波長での反応のために、硬質ガラスとパイレックスのどちらをつかうかによって、反応性や生成物分布が大きく変化することもある。色素分子など、可視光域に吸収をもつ物質の反応では、反応容器の素材の選択だけによって色素の光吸収をさけるのはむずかしい。

- (2) 容器の形状と照射面積： 光触媒が固定されている場合には、吸着による効果をのぞくと、光が当たらない部分の光触媒はまったく反応には関与しないが、逆に照射した光がほとんど吸収されるのであれば、反応の効率をもとめたり、ことなる光触媒についてその活性を比較する場合には、照射した光が全部吸収される条件のほうがごうがよい。一部が吸収されない状況では、「どれだけ吸収されたのか」を正確にもとめないで、反応の解析がむずかしくなる。

液相反応系において光触媒を懸濁させ、横方向から光を照射する場合には、試験管のように底面積が小さく縦長の反応容器が適している。この場合、「第0章 Section 1 研究と技術——攪拌装置」にあるような、高圧水銀灯を装着した照射装置によって、効率のよい実験が可能。また、気相の化学物質を分析する必要があり、気体の強制循環をおこなわない場合には、複雑な装置形状、たとえば、枝管<sup>212</sup> (finger) がついているような反応容器だと、気体の一部が滞留して均一な濃度にならない<sup>213</sup>おそれがあるので、試験管のような単純な形状のほうがよい。マグネチックスターラによ

---

<sup>212</sup> 「えだかん」と読む。むかしは「フィンガー」で通じたものである。

<sup>213</sup> 気体中の化学物質の拡散は意外におそく、また、気体を攪拌して均一な濃度にするのは案外むずかしいものである。液相がある場合には、液体をふり混ぜることによって気体を攪拌することもできるが、この場合でも、装置の形状が複雑だと、光触媒がのぞましくないとこに残留するおそれがある。

る攪拌をおこなわないのであれば、大きな底面積をもつ反応容器で、下方あるいは上方から照射することも可能。気相反応で、粉末状の光触媒をもちいるときには、このようなセットアップ<sup>214</sup>が採用されることがある。気体循環ポンプとガスクロマトグラフのガスサンプラに接続されることが多い。鏡をつかって上方から照射するときには、セルを水浴に浸して一定温度にたもつことも可能。

- (3) 化学物質と光触媒の出し入れ：  
要するに、反応容器のフタの問題である。たとえば、アセトアルデヒドやトリクロロエチレンなどの化学物質の空気中での光触媒分解反応系では、これらの有機化合物の吸着が問題になる。とくに、材質が何であれ「すきま」があると、はげしく吸着されるので、すりあわせのある反応容器だと、たとえば、光を照射しなくてもアセトアルデヒドがほぼ消失してしまう。また、ゴム製のダブルキャップも揮発性の有機化合物が強く吸着されるのでつかえない。ポリエチレン製のフタのついたサンプル



図 1-21 気体反応用ねじりサンプル  
ルビン

穴のあいたフタに、テフロンシートを貼ったゴムパッキングを入れてつかう。

<sup>214</sup> 触媒化学をバックグラウンドとする研究室では、ガラス製の「真空ライン」があるので、たいがいこういう形態の装置になる。ただし、グリースをつかうガラスバルブでは、系内に有機物で汚染されるおそれと、すりあわせ部に有機物が吸着されるおそれがあり、ガラスとテフロンが主体の Young 製のグリースレスバルブの使用が推奨される。

ピンは、吸着はほとんどないが、サンプリング（分析のための試料の採取）ができない。試行錯誤の結果、著者の研究室では、光触媒を固定する基板としてスライドガラス（76 mm×26 mm×1.04 mm）をつかい、これを、100 cm<sup>3</sup>の硬質ガラス製ねじ口サンプルビン<sup>215</sup>に入れ、テフロンライナーを貼ったパッキングを介してフタをすることになっている。ねじフタには、あらかじめドリルで3 mmほどの孔をあけておく。アセトアルデヒドなどの反応基質の打ち込みや分析用のサンプリングは、この孔からパッキングに注射針をさしておこなう。サンプルビンをよこに寝かせ、なかのスライドガラスが水平になるように照射装置に装着し、上部から光を照射する（図 1-17）。粉末や液体なら、比較的小さな開口部があれば十分だが、固定化光触媒の場合には大きなフタを用意することになり、本体とフタとの間のシールが問題になる。大きな開口部をもつ反応容器を製作する場合には、オーリング（O-リング）をはさんで本体とフタを固定する方法が基本となる。サンプリングのための口（サンプリングポート）は前記のようなテフロンライナーつきのゴムパッキングがよい。

光触媒懸濁水溶液系では、試験管などのガラス容器とダブルキャップの組みあわせが簡単で確実、かつ安価<sup>216</sup>で

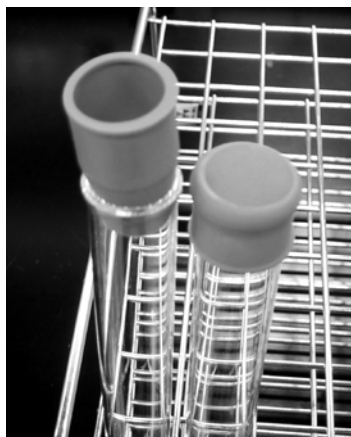


図 1-22 ダブルキャップ

左のようにはめ込んだ後、右のように折りがえす。

<sup>215</sup> 日電理化硝子（神戸市中央区港島南町 5-4-13）強化硬質ねじ口瓶 SV-100（テフロン/ニトリル Teflon-Faced NBR パッキング）を使用。

<sup>216</sup> 硬質ガラス試験管にダブルキャップという組みあわせで、懸濁系光触媒反応の実験をするときに、反応系内でもっとも高価なのは、テフロン被覆のマグネットである。値段からいうと、ダブルキャップをつかい捨てにするなら、試験管もそうしてもいいのだが、「教育」のため、再使用している。

ある。ダブルキャップはつかい捨て<sup>217</sup>である。液体部分をマグネチックスターラで攪拌すれば、液面ちかくの気体もすこし攪拌されているのではないかと思う。

## 2-4 標準的な実験操作例

### 標準的な光触媒の実験

光触媒の実験については世界基準での標準化をめざして活動がすすめられており、2004年5月に、日本工業規格として、窒素酸化物の酸化除去に関する活性試験法<sup>218</sup>が制定されている。また、光触媒の関連団体においても独自の規格が提案<sup>219</sup>されている。これらについては、ここでは触れない。1つの理由は、これらが光触媒製品の評価を目的としているために、化学反応の速度を直接もとめることができず（あるいは、むずかしく）、その結果、光触媒の反応機構や光触媒活性発現の原理にもとづいて、反応速度を議論するのがややむずかしいと思われることである。ここでは、著者の研究室において、おもに酸化チタンの活性評価につかっているいくつかの反応系について、実験操作を中心に簡単に解説する。内容は、大谷研のオンラインマニュアル<sup>220</sup>に書かれているのをもとにしている。

---

<sup>217</sup> オレンジ色のものにかぎる。シリコーンゴム製のものは高価。

<sup>218</sup> 光触媒の空気浄化性能試験方法（JIS R1701-1 ファインセラミックス—光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第1部：窒素酸化物の除去性能）

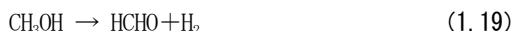
<sup>219</sup> 光触媒製品技術協議会（<http://www.photocatalysis.com/>）：光触媒性能評価試験法Ⅰ（液相フィルム密着法）・光触媒性能評価試験法Ⅱa/Ⅱb（ガスバックA法/B法）。光触媒製品フォーラム（<http://www.photocatalyst.gr.jp/>）：光触媒製品における湿式分解性能試験方法・光触媒製品における親水性性能試験方法、などがある。

<sup>220</sup> マニュアルでは冒頭に「標準の手順（数値はあくまで標準値なので必要に応じて変更もある）」と記されている。



## メタノールの脱水素反応

メタノール水溶液に光触媒粉末を懸濁させ、無酸素下、すなわちアルゴンや窒素などで酸素を追いだした状態で光を照射すると、メタノールが酸化されるとともに、水あるいはプロトン ( $H^+$ ) が還元されて水素が生じる。メタノールが十分にある条件下では、反応の量論式は、



である。メタノール量がすくない場合には、生じるホルムアルデヒド<sup>221</sup>がさらに酸化され、ギ酸をへて二酸化炭素まで酸化されるが、たとえば、ここでしめすように、50%程度の高濃度では、ほとんどホルムアルデヒドでとまっていると考えてよい<sup>222</sup>。正孔がメタノールを酸化できる場合には、この反応が進行すると考えるのがふつうだが、実際には、ほとんどの金属酸化物の価電子帯は十分に深く、この反応は起こしうる。むしろ、水素生成側が問題で、たとえば、酸化チタンでは、貴金属などを表面に担持させないと、この反応はほとんど進行しない<sup>223</sup>。したがって、白金などの貴金属を担持させる必要がある<sup>224</sup>。すでに説明したように、さまざまな貴金属担持法があるが、もっとも簡単に再現性が高く、また、比較的高い光触媒性能が期待できる光析出法をもちいるのがよい。

---

<sup>221</sup> ホルムアルデヒドは「formaldehyde」なので、発音は「フォルムアルデヒド」に近いが、すでに「ホルムアルデヒド」が日本語の用語として定着している。

<sup>222</sup> 低濃度でも、照射時間が短く、反応量がすくなければ、ホルムアルデヒドが主生成物となる [S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **81**, 2467-2474 (1985)]。

<sup>223</sup> 実際には、メタノールの酸化がわずかに進行し、酸化チタンが灰あるいは青灰色に変化する。これは、励起電子によって酸化チタン自身が還元されたものである。この反応を利用すると、酸化チタン中の結晶欠陥量をもとめることができる（「第2章 Section 3 酸化チタンの光化学還元」参照）。

<sup>224</sup> 担持させなくても水素が発生するような光触媒（たとえば、硫化カドミウム）に対しては、貴金属の担持は有効で、反応速度の増大が期待できる。

■実例：白金担持光触媒によるメタノールの脱水素反応

- (1) ガスクロマトグラフ (GC) および光照射装置の準備をする。安定までに約 1h かかるので、よく考えて実験計画をたてる。
- (2) メスシリンダをつかって 50 vol%メタノール水溶液を 50 cm<sup>3</sup>つくる。
- (3) 光触媒 50 mg とテフロン被覆マグネット<sup>25</sup> (10 mm) を光触媒反応用試験管<sup>26</sup>に入れ、50 vol%メタノール水溶液 5 cm<sup>3</sup>をピペッタ<sup>27</sup>をつかって入れる。
- (4) 光触媒に対して白金が金属として 2 wt%になるように塩化白金酸水溶液をくわえる (ピペッタを使用)。
- (5) アルゴンバブリングを 10 min おこなって試験管内の空気を除去し、ダブルキャップで栓をし、さらにパラフィルムでシールする。
- (6) 光照射装置にセットし、高圧水銀灯の光 (波長 300 nm 以上) を 298 K で 20 min 照射する。
- (7) 水素生成量を GC で分析する。20 min ずつ 3 回合計 1 時間照射し、水素生成量の経時変化をグラフ用紙にプロットする。

<sup>25</sup> テフロン被覆のものには、寸胴 (ずんどう) の「俵型」と中央部がふくらんだタイプのものであるが、回転のなめらかさは、これらの形ではなく、磁石の磁力の強さとバランスによってきまる。10 mm 程度の小さいマグネットでは、磁力のバランスが悪いものをつかうと水平ではなく、傾いて回転するので攪拌効率がわるい。著者の研究室では、器具の納入業者からとりよせたものを試験して、バランスのいいものだけを購入している。

<sup>26</sup> 硬質ガラス試験管。著者の研究室では、日電理化硝子製 A-18 強化硬質全自動試験管 18 mm × 180 mm・ニューリップ (50 本入) を使用していた。パイレックス製より透過波長がやや長波長側にずれている。この試験管で実験した場合には、「波長 300 nm 以上の光を照射した」と記述することになっている。さいきん、この製品が廃番になり、代替品である p-18M をしらべるとパイレックスとほぼおなじ光透過性であった。したがって、パイレックス製試験管を使用した場合とおなじく、「波長 290 nm 以上の光を照射した」となる。

<sup>27</sup> ピペッタはオートピペットともよばれ、一定量のピストンを利用して液体を採取する器具 (ガラス製のピペットの吸引・排出のためのゴム球で「安全ピペッタ」(おそらく商標) があるが、これとはべつ)。「ピペッタ (一) の正しい使い方」というウェブページ (<http://www.chuken.co.jp/jobcontents/kiki/salmatew/pipeta.htm>) がある。このページに書かれていることはほぼ正しいが、「チップ外面についた液滴をティッシュでふきとる」のではなく、容器の壁に押しつけてとるのがよい。チップ内の液を吸い出す危険性があるからである。また、吸い上げたときに、チップ先端が液内にある状態で、親指をはなすように習慣づける。これは、ブランジャーがとちゅうでひっかからず上まで上がりきっていることを確認することと、上がりきらないうちに液面からはなれることをふせぐためである。

- (8) 反応後の試験管のフタを開け、マグネットをとりだし、懸濁液をガラス製遠心管に入れて遠心器にかけ、触媒を分離する (3000 rpm/10 min). 上ずみは廃液タンクに入れる. アルミフイルドでフタをして、乾燥機 (80 °C) で一週間乾燥させる.

### 酢酸の酸化分解反応

酢酸水溶液に酸化チタンを懸濁させ、酸素存在下で光を照射すると、二酸化炭素の発生が観測される. 少量の酢酸をつかって実験したときの二酸化炭素発生量の経時変化を見ると、初期の酢酸の2倍の物質に相当する二酸化炭素が発生するまで、直線的に発生量が増大することから、酢酸は段階的ではなく、いっきに二酸化炭素まで酸化されると考えられる. 反応の量論式は、以下のよう書ける.



二酸化炭素は水に溶解するが、炭酸より酢酸のほうが強い酸なので追いだされると考えられるため、二酸化炭素の水への溶解は無視する.

#### ■ 実例：酸素存在下水溶液中の酢酸の酸化分解反応

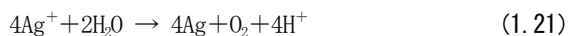
- (1) ガスクロマトグラフ (GC) および光照射装置の準備をする. 安定までに約 1 h かかるので、よく考えて実験計画をたてる.
- (2) メスピペットとメスシリンダをつかって 5 vol% 酢酸水溶液を 50 cm<sup>3</sup> つくる.
- (3) 光触媒 50 mg とテフロン被覆マグネット (10 mm) を光触媒反応用試験管に入れ、5.0 vol% 酢酸水溶液 5.0 cm<sup>3</sup> をピペットをつかって入れる.
- (4) ダブルキャップで栓をし (アルゴンバブリングはおこなわない)、さらにパラフィルムでシールする.
- (5) 光照射装置にセットし、高圧水銀灯の光 (波長 300 nm 以上) を 298 K で 30 min 照射する.
- (6) 二酸化炭素生成量を GC で分析する. 30 min ずつ 3 回合計 1.5 h 照射し、

二酸化炭素生成量の経時変化をグラフ用紙にプロットする。

- (7) 反応後の懸濁液はマグネットをとりだしてから、光触媒（酸化チタン）廃液入れに洗い入れる。

### 銀塩水溶液の光触媒反応

銀イオンをふくむ水溶液に光触媒を懸濁させて光を照射すると、光触媒上に金属銀が微粒子として析出し、同時に酸素が発生する。反応の量論式は、



であることが確認されている<sup>228</sup>。プロトンが生成するので、反応の進行とともに pH が低下する。酸化チタン光触媒では、pH が低下すると表面水酸基がプロトン化して表面が正に帯電し、単純なアクアイオン (aqua ion; 水とイオン) である銀イオンは吸着されにくくなる。このため、酸化チタンの種類によっては、反応速度が低下、あるいは反応が停止する。フッ化銀<sup>229</sup>をつかうと、弱酸の共役塩基であるフッ化物イオンによる緩衝作用のため、pH の低下がゆるやかとなり、反応速度にあたる吸着量の変化の影響が小さくなる。

この反応は、つぎにしめす水の完全分解反応、



の半電池反応<sup>230</sup>と見ることもでき、光触媒の酸素発生能の評価につかわれる<sup>231</sup>

---

<sup>228</sup> S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiura, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 2685-2694 (1983)

<sup>229</sup> 銀の弱酸の塩のうちで水溶性なのは、フッ化銀と酢酸銀であるが、酢酸銀中の酢酸イオンは光触媒によって反応する [B. Ohtani, S.-i. Nishimoto, *J. Phys. Chem.*, **97**, 920-926 (1993)]。

<sup>230</sup> 酸化還元反応はかならず酸化と還元が対になっていて、全体として電池 (cell) 反応ととらえることができる。片方の反応を半電池反応 (half-cell reaction) とよぶ。

<sup>231</sup> もう一方の還元による水素発生能については、メタノールの脱水素反応を利用することが多い。

が、実際には銀イオンの強い酸化力（電子受容能）によって起こる反応であり、光触媒の酸化能力を評価するのに適切かどうかは疑問がのこる。

■実例：銀塩水溶液からの酸素発生・銀析出反応

- (1) ガスクロマトグラフ (GC) および光照射装置の準備をする。安定までに約 1 h かかるので、よく考えて実験計画をたてる。
- (2) 天秤とメスフラスコをつかって硫酸銀<sup>232</sup>あるいはフッ化銀の  $50 \text{ mmol dm}^{-3}$  ( $\text{Ag}^+$ として) 水溶液を  $50 \text{ cm}^3$  つくる。
- (3) 光触媒を 50 mg とり、マグネット (テフロンコート・10 mm) とともに光触媒反応用試験管に入れる。
- (4) 試験管に銀塩水溶液を  $5.0 \text{ cm}^3$  入れる。
- (5) アルゴンバブリングを 10 min おこなって試験管内の空気を除去し、ダブルキャップで栓をし、さらにパラフィルムでシールする。
- (6) 光照射装置にセットし、高圧水銀灯の光 (波長 300 nm 以上) を 298 K で照射し、20 min ごとに酸素生成量を測定する。
- (7) 反応後の試験管のフタを開け、マグネットをとりだし、懸濁液をガラス製遠心管に入れて遠心器にかけ、触媒を分離する (3000 rpm で 10 min)。上ずみは廃液タンクに入れる。イオン交換水による洗浄・遠心分離による上ずみ除去を 3 回くりかえす。アルミフイルドでフタをして、乾燥機 (80°C) で一週間乾燥させる。
- (8) ドラフト中で光触媒に濃硝酸  $1 \text{ cm}^3$  (ガラス製ホールピペットを使用) をくわえ、銀を溶解させる。
- (9) 適当量のイオン交換水にくわえて遠心分離し、上ずみを適当な濃度に調整

---

<sup>232</sup> 一般の化学実験では、硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) をつかうことが多いが、硝酸イオンは、条件によっては、光触媒反応により還元されてアンモニアを生成する [B. Ohtani, M. Kakimoto, H. Miyadzu, S.-I. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5773-5777 (1988)] ため、著者の研究室では使用しない。逆に言うと、光触媒反応によって、硝酸イオンを還元できるということである [H. Kominami, A. Furusho, S.-y. Murakami, H. Inoue, Y. Kera, B. Ohtani, *Catal. Lett.*, **76**, 31-34 (2001)]。

してから原子吸光度計<sup>233</sup>をもちいて銀イオン量の分析をおこなう。銀の析出量は酸素生成量から予想して濃度設定をおこなう。濃度調整がうまくいかなかったときのために、原液は測定がおわるまで保管する。

### 光触媒反応によるピペコリン酸の合成

アミノ酸の一種である L-リシンの水溶液に光触媒を懸濁させ、無酸素下で光を照射すると、ピペコリン酸が生成する<sup>234</sup>。酸化チタン系光触媒では、白金などを担持したものが有効である<sup>235</sup>。副生物としては、ピペリジンや水素などがあるが、この例では定量していない。

#### ■実例：白金担持光触媒による L-リシンからのピペコリン酸合成

- (1) 高速液体クロマトグラフ (HPLC) および光照射装置の準備をする。安定までに約 1 h かかるので、よく考えて実験計画をたてる。
- (2) 白金担持光触媒<sup>236</sup>を 50 mg とり、テフロン被覆マグネットとともに光触媒反応用試験管に入れる。触媒がかたまりになっている場合には秤量するときに、スパチュラで触媒をよく粉砕しておく。
- (3) 天秤とメスフラスコをつかって L-リシン塩酸塩の  $20 \text{ mmol dm}^{-3}$  水溶液を  $50 \text{ cm}^3$  つくる。これに、塩酸をちょうど中和するだけの  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  水酸化ナトリウム水溶液をくわえる。
- (4) ピペッタをつかって試験管に L-リシン水溶液を  $5.0 \text{ cm}^3$  入れる。
- (5) 必要なら超音波洗浄機で粉末をほぐして懸濁させる。

<sup>233</sup> 「第 2 章 Section 3 ■実例：原子吸光法による光触媒上の銀の析出量の定量」参照。

<sup>234</sup> さいしよの報告：B. Ohtani, S. Tsuru, S.-i. Nishimoto, T. Kagiya, K. Izawa, *J. Org. Chem.*, **55**, 5551-5553 (1990). 詳細は「第 4 章 Section 1 L-リシンを原料とする L-ピペコリン酸の合成」参照。

<sup>235</sup> 1) B. Ohtani, K. Iwai, S.-i. Nishimoto, S. Sato, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3349-3359 (1997)  
2) B. Pal, S. Ikeda, H. Kominami, Y. Kera, B. Ohtani, *J. Catal.*, **217**, 152-159 (2003)

<sup>236</sup> ここでは、メタノールの脱水素反応によって白金を析出させ、反応後に回収したものをつかうことを前提としている。50 mg (正確には、2 wt%の白金が担持されているので 51 mg) の全量を回収することはできないので、複数本の実験をおこなって、そこから、この実験にもちいる 50 mg を秤取することになる。

- (6) アルゴンバブリングを 10 min おこなって試験管内の空気を除去し、ダブルキャップで栓をし、さらにパラフィルムでシールする。
- (7) 光照射装置にセットし、高圧水銀灯の光（波長 300 nm 以上）を 298 K で 1 h 照射する。
- (8) 照射後栓を開け、触媒を遠心分離した後（ここでは触媒を洗い入れる必要はない。水をくわえると濃度が変わってしまう）、上ずみを前処理フィルターで処理してサンプルビンに入れる。
- (9) オートピペットでサンプル 0.10 cm<sup>3</sup> をべつのサンプルビンにとり、HPLC の溶離液で 10 倍に希釈し、HPLC に打ち込む。
- (10) DL-ピペコリン酸標準溶液と反応にもちいた L-リシン水溶液も同様に希釈してから分析する。
- (11) この実験でもちいる分析カラム（Daicel Chiralpak MA(+) 4.6 mm × 50 mm)<sup>237</sup> と溶離液（2.0 mmol dm<sup>-3</sup> 硫酸銅水溶液）では、原料の L-リシン、生成物の D および L-ピペコリン酸が、この順にピークとして現れる。これらのピーク高さを  $x$ 、アッテネーションを  $y$  とし、標準の L-リシンおよび DL-ピペコリン酸溶液を注入したときのピーク高さを  $x_0$ 、測定時のアッテネーションを  $y_0$  とすると、5.0 cm<sup>3</sup> の反応混合物中のそれぞれの物質質量  $a$  は、標準溶液 5.0 cm<sup>3</sup> 中にふくまれる物質質量  $b$  をつかって、つぎの式であらわされる。

$$a = b \cdot \frac{x}{x_0} \cdot 2^{(y-y_0)} \quad (1.23)$$

- (12) 下の式をつかって、L-リシン転化率、ピペコリン酸選択率、およびピペコリン酸の光学純度を、それぞれの触媒についてもとめる。L-リシンの転化率が小さくてもとめられない（反応後のモル数が仕込み量をうわまわる）場合には、転化率は「0」とし、選択率は L-リシンの仕込量（100 μmol）に対する生成量の割合をもとめる。

<sup>237</sup> 住化分析センター スミキラル (Sumichiral) 0A-6000 も同様の条件で分析でき、DL-リシンと DL-ピペコリン酸の 4 本のピークはこちらのほうが良好。ただし分析時間はやや長い。

$$(\text{L-リシン転化率}) = \frac{(\text{L-リシン減少量} / \mu\text{mol})}{(\text{L-リシン仕込み量} [100] / \mu\text{mol})} \cdot 100 \quad (1.24)$$

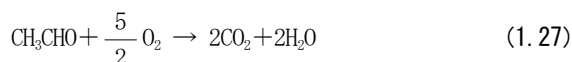
$$(\text{ピペコリン酸選択率}) = \frac{(\text{D,L-ピペコリン酸生成量} / \mu\text{mol})}{(\text{L-リシン減少量} / \mu\text{mol})} \cdot 100 \quad (1.25)$$

$$(\text{ピペコリン酸光学純度}) = \frac{(\text{L体生成量} / \mu\text{mol}) - (\text{D体生成量} / \mu\text{mol})}{(\text{L体生成量} / \mu\text{mol}) + (\text{D体生成量} / \mu\text{mol})} \cdot 100 \quad (1.26)$$

### 空気中のアセトアルデヒドの酸化分解

アセトアルデヒドは典型的な悪臭物質であり、空気中での光触媒反応による分解反応がさかんにおこなわれている。ただし、シックハウス症候群の原因物質と考えられているのは、炭素数が1つすくないホルムアルデヒドであるが、ホルムアルデヒドは、検出に還元 FID などの特殊な分析装置を必要とすることと、ホルムアルデヒドの純品を入手できないため、ホルムアルデヒドを対象とする研究はほとんどない。著者の経験では、アセトアルデヒドは、酸化チタンによく吸着されるが、吸着平衡に達する時間は、時間のオーダーであり、吸着平衡に達したのを確認してから光照射を開始する必要がある。

反応の量論式は、



であらわされる。吸着によってもアセトアルデヒドは減少するが、二酸化炭素は光触媒反応によってのみ増加すると考えられるので、吸着平衡に達していなくても、二酸化炭素生成を追跡することによって、光触媒反応の経時変化をとることも可能であるが、えられた結果の解釈はむずかしい。

#### ■実例：アセトアルデヒドの気相光触媒分解反応

(1) ガスクロマトグラフの準備をする。アセトアルデヒドは、キャピラリーカラム・FID、二酸化炭素は、パックドカラム・還元 FID が標準である。



- (2) 光触媒の準備をする。通常はスライドガラスの片面に光触媒を固定する。
- (3) 反応管の準備をする。100 cm<sup>3</sup> のガラスねじロサンプルビンで、フタの内側のパッキングはテフロンシートをはったゴム製。フタには、シリンジの針をとおす穴をあけ (図 1-21 参照)、内容積を測っておく。光触媒を固定したスライドガラスをなかに入れる。光触媒そのものや、固定時につかっただ有機化合物の残留が問題になる場合には、この状態で光を照射して、光触媒作用によって分解させる。
- (4) アセトアルデヒドの採取は、容積 1 dm<sup>3</sup> のテフロンバッグ<sup>238</sup>とキャヌラ<sup>239</sup>をつかっておこなう<sup>240</sup>。まず、バッグのなかをロータリーポンプなどをつかって排気する。空気がのこっていないことをたしかめてから、バルブを閉じる。キャヌラをダブルキャップ (18 mm 用<sup>241</sup>) に差し込み、アセトアルデヒドのビンに片方を入れる。この時点では、キャップは押し込まないこと<sup>242</sup>。キャヌラのもう一方を、テドラーバッグのサンプリング用の注入口に差し込む<sup>243</sup>。アセトアルデヒドのビンの口にキャヌラがとおったダブルキャップを押し込む。バッグ内にすこしずつ (1 滴ずつ) アセトアルデヒ

---

<sup>238</sup> 商標名：テドラーバッグ。デュボン社のポリフッ化ビニール製の袋 (ジエールサイエンス扱い)。ここでは、排気用とサンプリング用の 2 口のもの (CEK-1) を使用。

<sup>239</sup> 「cannula」。両方が「針先」である針。外科用語では「かぬーれ」と読むらしい。

<sup>240</sup> 凍結脱気でき、シリンジ用の採取口がついた容器をつかう手もある。容器に少量のアセトアルデヒドを入れ、液体窒素をつかって凍結脱気をおこなう。使用時は、容器をぬるま湯で 25℃程度 (アセトアルデヒドの沸点よりすこし高い温度) に保温しながら、気体部分のアセトアルデヒドをシリンジで採取する。使用後は冷蔵庫に保存する。アセトアルデヒドの分解反応の作用スペクトルを測定してきた他大学の大学院生に、このアセトアルデヒドの採取法の説明をしたところ、その研究室では 1000 ppm のボンベからとりだしてつがっているとのことだった。ボンベで買うという発想が浮かばないじぶんの貧乏性加減に、いささかおどろいた。

<sup>241</sup> アセトアルデヒドが入った試薬ビンにちょうど入るサイズ。通常はこのサイズとなる。

<sup>242</sup> アセトアルデヒドが揮発して内部圧力が高くなると、キャヌラのもう一方からアセトアルデヒドが噴きだす。

<sup>243</sup> へたをするとバッグに穴をあける。誰かが実験しているときに、アセトアルデヒドが臭ってきたら、穴をあけたと考えてまちがいない。いったん穴があいたら修理する方法はなく、捨てるしかないので、くれぐれも注意すること。針を入れるときのめやすとしては、針のさが数ミリメートルだけバッグのなかに入っている状態。

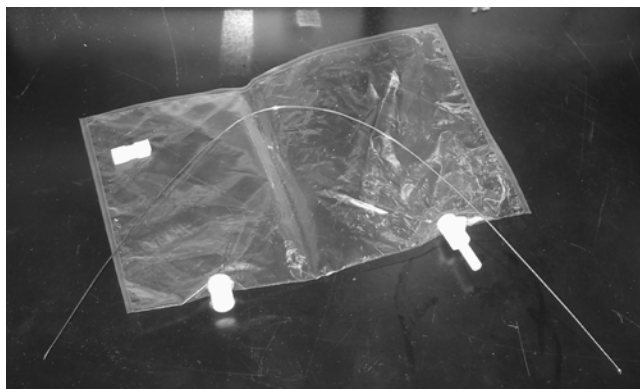


図 1-23 アセトアルデヒド採取用テドラーバッグ

右側はバルブ付きの排気口，左側はパッキングのついた注入口。上についているのがステンレス製カメラ。

ドが注入される。バッグの内面が，すべてアセトアルデヒドの液体のうすい膜で覆われ，すこしバッグがふくらんできたら，試薬ビンのダブルキャップをゆるめ，カメラをバッグから抜く。バッグにヘアドライヤの温風をかけてアセトアルデヒドを揮発させ，バッグをふくらませる<sup>244</sup>。ガスタイトシリンジでバッグ内の気体を必要量採取し，光触媒反应用のサンプルビンに注入する。ブランクとして，何も入れない（あるいはスライドガラスだけを入れた）サンプルビンも用意し，同量のアセトアルデヒドを注入しておく。

- (5) 10 min 程度放置<sup>245</sup>した後，気体部分から注射器で採取してガスクロマトグラフィー分析をおこなう。数時間（たとえば 12 h）暗所で放置した後，もういちど定量して，変化を見る。さらに，1 h 後に定量して，大きな変化がなければ，吸着平衡に達したとみなして光照射をおこない，アセトアル

<sup>244</sup> この時点で，バッグのなかにある気体は，すべてアセトアルデヒドである（はず）。

<sup>245</sup> サンプルビン内の濃度分布がなくなるのをまつ。

デヒドの濃度を測定する。約 500 ppm のアセトアルデヒドを入れ、20 W ブラックライトをスライドガラス面から 80 mm の距離で照射する場合、活性が高い光触媒では、数分程度の照射で濃度が大きく減少する。必要に応じて二酸化炭素の定量もおこなう。

- (6) テドラーバッグやキャヌラ内にのこったアセトアルデヒド<sup>246</sup>をとりのぞく。テドラーバッグ内にメタノールを注入して洗浄する操作をくりかえし、廃液は所定の廃液ビンに入れる。空の試薬ビンにダブルキャップを装着し、使用したキャヌラの一端を差し込む。もう一端は、メタノールが入ったサンプルビンやピーカなどに入れる。ダブルキャップに注射針を差し込み、これにホースをつないで排気する。メタノールがキャヌラをとおして吸い込まれて、試薬瓶に流れ込む。100 cm<sup>3</sup> 程度のメタノールを流したら、メタノールを入れた容器からキャヌラを抜き、吸引したままの状態、ヘアドライヤーで加熱する。

---

<sup>246</sup> アセトアルデヒドは重合するようで、アセトアルデヒドをのこしたまま放置すると、キャヌラがつまってしまう。