

金属担持酸化チタン粉末を用いた 飽和ジカルボン酸の光触媒反応

——反応性及び反応選択性に対する担持金属効果及び

固—固光触媒反応の試み——

原田久志*

PHOTOCATALYTIC REACTIONS FOR ALIPHATIC DICARBOXYLIC ACIDS USING METAL-LOADED TITANIUM OXIDE

by Hisashi HARADA

(Summary)

Photocatalytic reactions of the series of aliphatic dicarboxylic acids were carried out using metal-loaded TiO_2 . As reactants, oxalic acid (methylene number, $\text{XCH}_2=0$), malonic acid(1), succinic acid(2), glutaric acid(3), adipic acid(4), and pimelic acid(5) were used. Photocatalysts were prepared by mixing a powdered TiO_2 (Nippon Aerosil, P-25) with metal powder in an agate mortar.

In this paper, I have reported on three subjects; the first is the dependence of the methylene number as regards the reactivity which was estimated by decarboxylation rate, the second is the effect of loaded metal on photocatalytic reaction products and/or reactivity, and the third is the reactivity and/or the selectivity of photocatalytic reaction in the solid-solid system compared with the solid-liquid (suspension) one.

The results are the following. For the first, it was concluded that the reactivity decreased as the number of methylene increased.

In order to examine the second subject, the dependence of the products from malonic acid on loaded metal was observed. There was a difference in products between Pt/TiO_2 and the others. In the case of Pt/TiO_2 , hydrogen was obtained in the suspension system. So two step reactions were assumed as follows;

1st step: $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \cdots \cdots (\text{a})$

2nd step

without water: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4 \cdots \cdots (\text{b})$

or with water: $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \cdots \cdots (\text{c})$

In the case of Pt/TiO_2 , eq. (c) followed the first step.

In order to confirm this assumption, the effect of water as regards products was observed. Thus, as the third subject, photocatalytic reaction was carried out in the solid-solid system. In this system, powdered (solid) malonic acid could be reacted without solvent using a powdered (solid) photocatalyst.

The ratio of products drastically changed because of the lack of water. Evolution

*理工学部化学科教授 物理化学

rate of hydrogen decreased and that of methane increased.

This solid-solid system could be applied to many compounds and the effect of solvent (water) regarding reaction could be also discussed.

1. はじめに

二酸化チタン (TiO_2) は光応答性物質として知られており、この粉末を光触媒として反応溶液中に懸濁し光照射すると反応が進行する。この光触媒を各反応に利用する場合、活性を高めるために各種の金属や化合物を担持することがある。著者らも、これまで担持物として主に白金 (Pt) 及び銅 (Cu) について検討してきた^{1)~4)}。その結果、水素発生反応については、逆反応が顕著でなく又反応中に被毒したりしなければ、Pt 担持は極めて有効であった。

一方 Cu 担持については、担持物が安価であることや調製法により価数の違う化合物 (Cu, Cu_2O , CuO) を担持できる等の特徴があり、水素発生速度については、Pt 担持に比べ見劣りするものの、調製法を工夫すれば活性をかなり高くすることができた²³⁾。とはいっても、Cu 担持光触媒は水素発生能がそれほど高くないと思われるので、主反応に水素発生過程が含まれない反応に用いることがこの光触媒の効果的な利用法である。その例として、飽和ジカルボン酸の一つであるマロン酸からの脱炭酸反応について検討したところ、Cu/ TiO_2 でも Pt/ TiO_2 に匹敵する活性が得られた⁴⁾。同様の脱炭酸反応であっても、シュウ酸の場合は主反応に水素発生過程をもつので Pt/ TiO_2 の方が高い活性を示した。そこで、反応初期は脱炭酸が主反応と考えられる一連の飽和ジカルボン酸の反応について Pt/ TiO_2 及び Cu/ TiO_2 光触媒を用いて検討することにした。

これら二種類の光触媒の反応性については、脱炭酸速度といった反応活性の差の他に、生成物に対する選択性も考えられる。Cu/ TiO_2 の反応選択性についてはこれまでも蟻酸 (塩) からの選択的 CO 生成についての報告がある⁵⁾。今回のマロン酸を出発物質とした光触媒反応の場合、両光触媒の脱炭酸活性は同様であったが生成物が若干異なっていた。そこで、Cu 担持又は Pt 担持について更に検討するとともに、これら二種の金属以外の金属を担持して光触媒を調製し、生成物の担持金属依存性について検討することにした。

先にも記したが、Pt/ TiO_2 は水素発生能に優れた光触媒であるので、主反応に水素発生過程をもたなくても水素発生することがあった^{4b)}。これについては、溶媒として用いる「水」が反応に関与しているとの報告⁷⁾はあったが、水の無い系で直接実験し検証していたわけではなかった。そこで今回、溶媒の関与を除いた「無溶媒光触媒反応」を試みることにした。この反応は、固体光触媒を用いて固体反応物を光触媒反応させるので、固-固光触媒反応系 (固-固系) と呼ぶことにする。又従来の、溶液中へ固体光触媒を懸濁させた系は、固-液光触媒反応系 (固-液系) とする。この固-固系が実現すれば、

- a. 溶媒の反応に対する関与が抑制され、
- b. 固-液系とは異なった反応性及び反応選択性を持つ可能性があり、
- c. 固体で反応するものとしないうえで反応選択性をもたせることができる、

などの利点の他に、固体-固体間の電子移動についての知見を得ることも可能になるであろう。従って、固-固系での反応を検討・可能にすることによって光触媒反応の将来に対してインパクトを与えることができるだろう。

今回の報告では以上三点、すなわち

- ①各飽和ジカルボン酸水溶液からの脱炭酸速度
- ②マロン酸の光触媒反応並びに生成物の担持金属依存性
- ③固-固光触媒反応

について、これまでの報告も含めて更に検討した結果について記すことにする。

2. 実験方法

光触媒は光応答半導体にメノウ乳鉢混合法⁸⁾により金属粉を担持し調製した。この調製法は、調製操作が簡単であり、なおかつ他の方法の様に光触媒調製時に還元剤等として用いる有機化合物が光触媒上に微量残留し反応することがほとんど考えられない、という長所を持っている。光応答半導体粉末としては二酸化チタン (TiO₂ 日本アエロジル, P-25) を用い、担持物としては銅粉 (Cu 和光 1 級), 白金黒 (Pt エヌ・イー ケムキャット), 金粉 (Au 添川理化学 4N), 銀粉 (Ag 三津和化学薬品 99.9%up) 及びパラジウム黒 (Pd 添川理化学 98-99%) を使用し、銅の場合 10%その他は 5% 担持した。

光触媒反応は、固-液系の場合、調製した光触媒粉末 (300mg) を反応溶液中に懸濁させ光照射した。固-固系の場合は光触媒粉末 (300mg) と所定量の反応物をメノウ乳鉢中でよく混合し反応容器内で光照射した。光源には、100W 超高压水銀ランプ (東芝 SHL-100UV-2 又は UVQ-2) を用い、反応容器 (パイレックス製) 下方より光照射した。光照射に先立ち、系内を脱酸素する為に Ar 又は N₂ ガスで置換した。反応は常圧で行い、光照射時間は特に断わらない限り 24h とした。

反応物としては、メチレン (>CH₂) 数=0~5 の飽和ジカルボン酸、すなわちシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸の各粉末及び水溶液を用いた。反応物固体である各ジカルボン酸は市販特級試薬をそのまま用い、特に乾燥処理などは行わなかった。

生成物の分析はガスクロマトグラフィー (気体生成物については、島津 3BT TCD 検出器、カラムは Molecular Sieve 5A 及び Porapak Q を用い、キャリアーガスとしては H₂ 分析の場合には Ar, それ以外には He を使用した、液体生成物については、島津 8A 及び 15A FID 検出器、カラムは Thermon-3000 5% SHINCARBON A, キャリアーガス N₂) 及び液体クロマトグラフィー (日本分光 PU-980, UV-970 検出器、カラムは クレストパック C18S, 溶離液 0.5%リン酸) にて行った。

3. 結果及び考察

3. 1 各飽和ジカルボン酸水溶液からの脱炭酸速度

図 1 に Cu/TiO₂ 光触媒を用いた場合の各飽和ジカルボン酸からの脱炭酸速度を示す。カルボキシル基間にメチレン (>CH₂) が 1 つ入ったマロン酸の脱炭酸速度が最も大きかった。又、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸とメチレン数の増加に伴って反応性は低下した。この反応性の低下はカルボキシル基間のメチレン数増加により、カルボキシル基間の相互作用が段階的に解消され脱炭酸しにくくなったものと思われる。2 つのカルボキシル基が直接つながっているシュウ酸の場合、相互作用が最も大きく反応性が高いと思われたが、実際にはマロン酸に比べて低くなってしまった。これ

図1 各飽和ジカルボン酸からの脱炭酸速度 (Cu/TiO₂)

Dependence of decarboxylation rate on the number of methylene in photocatalytic reactions for dicarboxylic acids

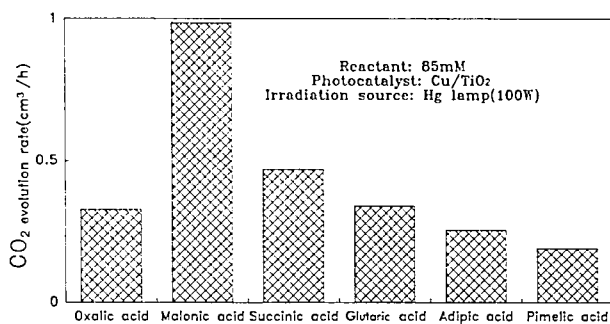


図2 各飽和ジカルボン酸からの脱炭酸速度 (Pt/TiO₂)

Dependence of decarboxylation rate on the number of methylene in photocatalytic reactions for dicarboxylic acids

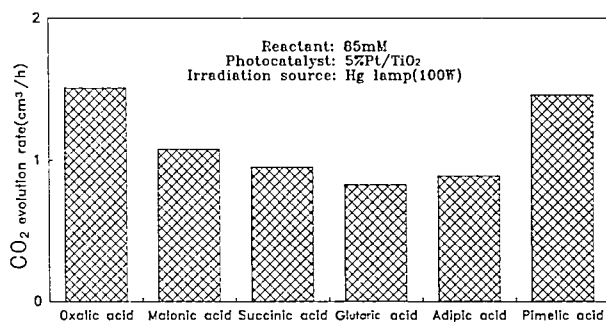


図3 各飽和ジカルボン酸からの脱水素速度 (Pt/TiO₂)

Dependence of hydrogen evolution rate on the number of methylene in photocatalytic reactions for dicarboxylic acids

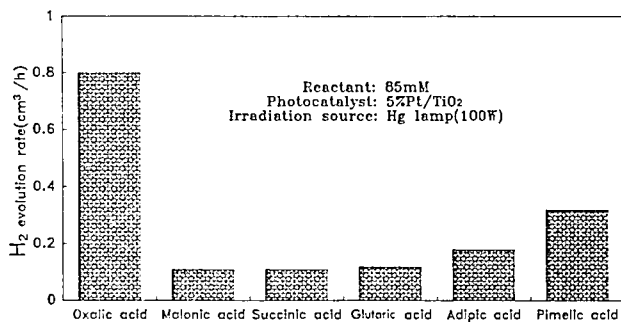
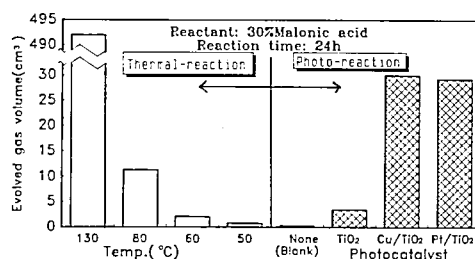


図4 マロン酸の熱反応速度に対する温度効果及び光照射時の光触媒添加効果
Comparison between the rate of photocatalytic reaction and that of thermal- or photo-reaction



については、シュウ酸の反応では脱炭酸とともに水素発生する為に脱水素能の低い銅担持では十分に反応できなかったことが考えられる。

このことは、水素発生能の高いPt担持の場合(図2)にマロン酸よりシュウ酸の方が反応性が高いことから示唆される。Pt担持の場合も、マロン酸からコハク酸、グルタル酸とメチレン数増加に伴って脱炭酸速度は減少した。しかし、メチレン数=4のアジピン酸からは逆に増加しはじめた。このことについてはよく分からないが、図3に示されている様に、水素発生速度の増加も観測されることから、脱水素能の高いPt上で水素発生反応が進行し、それにより脱炭酸し易くなって反応が進んだことも考えられる。

ところでジカルボン酸は加熱により分解することが知られており、特にマロン酸水溶液は分解し易い⁹⁾。今回用いた光化学反応装置は空冷である為、光照射面の温度上昇は避けられず、従って光触媒反応生成物として分析されたものが熱反応生成物である可能性もある。そこで、マロン酸の熱反応に対する空試験を行った。結果を図4に示す。図4の左側には熱反応、右側には光反応及び光触媒反応を行って発生した気体量を示した。マロン酸水溶液では確かに加熱により反応(主に脱炭酸)が進行することが分かった。しかし、光照射のみではほとんど反応は進まず、光源からの熱は反応にほとんど影響しなかった。又これらの結果から同様に、光化学反応はほとんど起こらず、光応答半導体(TiO₂)を添加してはじめて反応が進行することも分かった。さらに光応答半導体に金属を担持することにより反応性は増大した。

3.2 マロン酸の光触媒反応並びに生成物の担持金属依存性¹⁶⁾

前節に示した飽和ジカルボン酸の内、メチレン数=1のマロン酸についてさらに詳しく光触媒反応生成物を検討した。表1にPt/TiO₂光触媒を用いて反応させた場合の生成物を示す。気体生成物は大部分CO₂であり、これはカルボキシル基からの脱炭酸反応により生成したものであろう。液相中には、ほぼCO₂量に相当する酢酸が検出されており、この物質はマロン酸の一脱炭酸したモノカルボン酸に対応する。考えられる反応を(1)式に示す。ジカルボン酸の反応において、2つのカルボキシル基から同時に脱炭酸するのではなく、この様にカルボキシル基の内1つから脱炭酸した後、さらに反応が進むことについては、Foxらによって報告¹⁰⁾されている。マロン酸の一脱炭酸生成物である酢酸の光触媒反応については種々検討^{7), 11)~14)}されているが、(2)~(4)式に集約されると考えられる。

表1 Pt/TiO₂ 光触媒を用いたマロン酸 (0.4M, 10 cm³) からの反応生成物
Photocatalytic reaction products from 0.4M malonic acid
aqueous solution (10 cm³) using 5%Pt/TiO₂.

Irrad.time (hr)	Reactant (mmol) CH ₂ (COOH) ₂	Products (mmol)				
		CH ₃ COOH	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
0	4.0	0	0	0	0	0
24	1.8	2.2	0.02	2.0	0.2	—

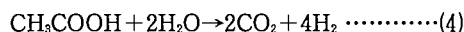
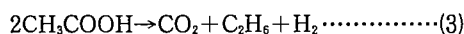
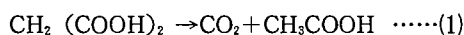


表1に示した生成物の内 CO₂ 以外の気体成分は(2)–(4)式で示した酢酸の反応によると思われるが、C₂H₆ がほとんど検出されていないことから、(3)式の反応は進んでおらず、生成物に CH₄ 及び H₂ が含まれることより(2)及び(4)式の反応が進行していると思われる。

一方 Cu 担持の場合、脱炭酸速度は Pt 担持に匹敵したが水素発生はほとんどしていないことが分かった。図5にはマロン酸各濃度における、水素/メタン比 (H₂/CH₄) をとった。この比により(2)式に対して(4)式がどのくらいの割合で進行しているかが推定できる。Pt/TiO₂ の場合、この比はマロン酸濃度に依存しており、濃度が高くなるにつれて H₂ の割合も増加し、つまり(4)式の反応が優先して起こることが分かった。しかし Cu/TiO₂ では、いずれの濃度でもほとんど水素発生しておらず、(4)式の反応はほとんど進行していないことが分かった。Cu/TiO₂ で水素発生反応が進行しないことについては、前節でのシュウ酸の反応について考えた通り、Cu の水素発生能の低さに由来するのではないかと考えられる。

Pt/TiO₂ 光触媒による水素発生については、Pt の水素過電圧の低さ (水素電極反応の進み易さ)¹⁵⁾¹⁶⁾ に依存すると考えられる。そこで Pt 同様に水素発生し易いと考えられる Pd 担持を含め各種の金属を各々担持して検討した。その結果及び金属の水素発生能の尺度として log *i*₀ をまとめて表2に示す。なお、ここに示した反応の場合、大部分は光

図5 各光触媒のマロン酸各濃度水溶液からの水素発生反応に対する選択性
Dependence of hydrogen production rate on loaded metal

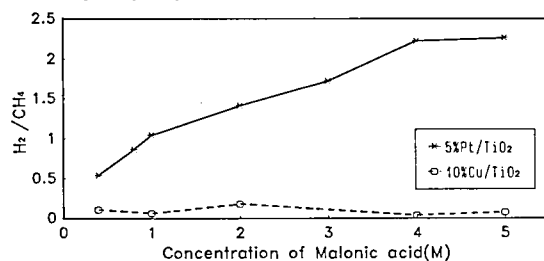


表2 マロン酸(30%)の光触媒反応生成物に関する担持金属依存性
Photocatalytic reaction products from 30% malonic acid aqueous solution using M/TiO₂ photocatalyst (M=Cu, Ag, Au, Pt, and Pd). Pyrex filter was inserted for removing the radiant heat.

Loaded Metal	Irrad. time (hr)	Products (cm ³)			log i_0^{*1} (A/cm ²)
		H ₂	CO ₂	CH ₄	
Blank ^{*2}	24	—	0.4	—	
TiO ₂ ^{*3}	24	—	3.5	—	
Cu	24	—	12.1	—	-7.4
Ag	25	—	6.2	—	-6.4
Au	25	—	5.5	—	-5.7
Pt	24	0.24	11.3	—	-3.3
Pt ^{*4}	24	0.48	45.6	—	-3.3
Pd	25	—	12.5	—	-2.4
Pd ^{*4}	24	0.29	44.2	0.19	-2.4

— Below 0.1cm³

^{*1} Ref. 16

^{*2} Without photocatalyst

^{*3} No loaded TiO₂

^{*4} Without Pyrex filter

照射時に光源と反応容器の間にパイレックス製のフィルターを挿入し反応物の加熱を防いだ。前節の図4で、マロン酸水溶液は光照射時の熱ではほとんど反応が進行しないことは確認されていたが、60℃を越えると熱分解が進むことも分かったので気体発生量が少ない場合は熱反応の影響が無視できないこともあるかもしれない、と考え念のためフィルターを使用した。いずれの金属を担持しても、又無担持 TiO₂ でも、発生気体の大部分は先の(1)式に示した一段の脱炭酸反応による CO₂ であり、酢酸の光触媒反応による CH₄ も微量検出 (0.1cm³ 以下) された。水素は Pt 以外の担持物では微量 (0.1cm³ 以下) しか生成しなかった。Pd 担持では光触媒反応が充分に進むので、フィルターを取り外して検討した。結果を Pt 担持フィルター無しとともに表2に示す。Pd 担持でも水素発生が起こっていたが、Pt 担持より少量であった。従って Pt 担持の時に、より水素生成反応が進行し Pd 担持ではほとんど水素が発生しないことが分かった。これらの結果から、確かに水素過電圧は必要条件と思われるが他に Pt 独特の作用も考えなければならないと思われる。

3. 3 固-固光触媒反応⁶⁾

前節において、Pt/TiO₂ 光触媒を用いたマロン酸の光触媒反応では生成物として H₂ が検出され、その生成過程として水の関与した(4)式の反応が仮定された。この、光触媒

図6 Pt/TiO₂を用いた固-固光触媒反応における反応条件の検討（光触媒量に対する反応物量の変化と反応性）

Effect of content of reactant (malonic acid) on reactivity

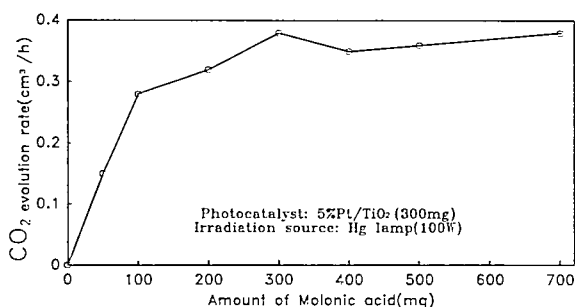


表3 マロン酸の固-固系及び固-液系光触媒反応生成物の相違
Photocatalytic reaction products from malonic acid for 24 h
using 5%Pt/TiO₂ photocatalyst in the solid-solid (300mg-400
mg) and solid-liquid (300mg-10 cm³) systems.

System	Products (cm³)				Ratio of products	
	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂ /CH ₄	CH ₄ /(CO ₂ -CH ₄)
Solid-Solid	0.23	15.4	6.70	—	0.034	0.77
Solid-liquid (0.1M)	1.46	23.7	1.75	—	0.83	0.08

— Below 0.1cm³

反応過程における水の関与を説明するために、反応物を水溶液とせず固体状態のまま反応させることを試みた。

まず反応条件を定めるために、光触媒を一定量（300mg）として反応物量を変化させて脱炭酸速度を求めた。結果を図6に示す。反応物量が少ないと反応性は悪かったが、300mgあたりから脱炭酸速度は飽和しており、反応物量は400mg（光触媒300mgに対して）として実験を行った。

表3には、Pt/TiO₂光触媒を用いた、固-固系及び固-液系（0.1M）における生成物を示す。固-固系ではH₂発生量がきわめて少ないことが分かった。固-固系で水素発生が抑制されたのは、反応に関与できる水がほとんど存在しないため(4)式の反応が進行しなかったことが原因と考えられる。その他両方の系を比較して分かることは、固-固系の方が固-液系よりもメタン生成率が大いということである。このことを確認するために、固-固反応を48h行ってから水を少量加えた場合の変化を図7に示す。水を添加することにより水素及び二酸化炭素の生成速度が増加し、メタン生成速度は減少した。この結果は先ほどの固-固系の特徴（メタンが多く水素が少ない）を裏付けており、従って、固-固系と固-液系では生成物の比が異なることが分かった。この様に固-固系では、溶媒（水）の影響を除いて光触媒反応を行うことができ、固-液系とは異なった結果が得られることがある、ということが分かった。

図7 マロン酸の固-固光触媒反応に対する水の添加効果
Effect of water on ratio of products for solid-solid photocatalytic reaction system of malonic acid

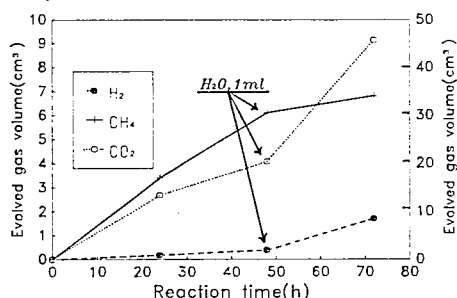
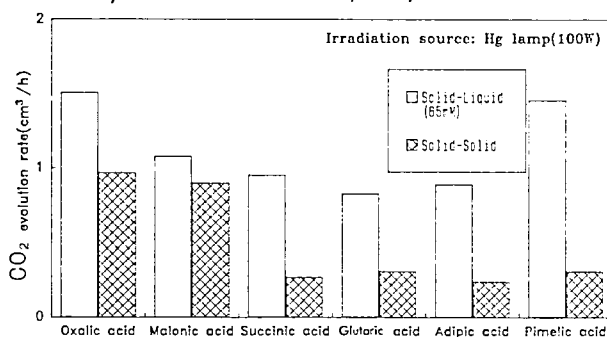


図8 固-固系及び固-液系における各飽和ジカルボン酸からの脱炭酸速度の比較
Decarboxylation rates from dicarboxylic acids using Pt/TiO₂ in the solid-solid system and the solid-liquid system



なお、固-固系でメタンが多かったことについては、(2)式の反応が水溶液系よりもよく進んでいるためと思われる。(1)式の反応に対して(2)式の反応がどのくらい進んでいるかについて検討するために、(1)式の二酸化炭素量に対するメタン量 ($\text{CH}_4 / (\text{CO}_2 - \text{CH}_4)$) の比を求めると 0.77 となり、固-液系の値 0.08 に比べてかなり大きかった。これは光触媒表面上で生成した酢酸又はマロン酸からの反応中間体が、溶媒(水)がないために水溶液中に溶解できず生成サイトに留まり、次の反応に消費されたからだと思われる。この比は反応時間により変化する。固-固系の場合、反応初期の方が小さく(6hで0.56, 2hで0.32)、このことは反応初期に一脱炭酸が進み、その後光触媒表面に蓄積した酢酸(又は中間体)が反応していくためと考えられる。

この固-固光触媒反応系では、光触媒粉末(固体)と反応物固体の接触(なじみ)の悪さ及びフィルター効果(反応物に光が遮られる現象)が原因で反応があまり進行しないのではないかと予想したが、マロン酸の場合気体発生が確認され反応は進行した。又マロン酸以外の他のジカルボン酸でも反応の進行が確認された(図8)。従って、固体反応物を粉末光触媒で直接反応させることが充分可能であった。光触媒反応はよく光電極反応と対比され、支持電解質のいらぬ光電極反応と考えられている。今回固-固光触媒反応系での反応が可能であることにより、光触媒反応では溶媒も必要ない場合のある

ことが分かった。これにより、化合物そのものの反応が分かるので、光触媒反応に対する水やその他の各種溶媒の影響（効果）について検討し易くなるであろう。

4. 謝辞

二酸化チタンサンプルを提供して頂いた日本アエロジル株式会社に感謝申し上げます。

生成物の分析に当たり、高分解能分析電子顕微鏡センターのガスクロマトグラフを使用させていただき感謝申し上げます。

本研究をまとめるに当たって、平成4年度大学院修士課程 柳生征宏君、平成3年度四年生 梅田雅司君、平成4年度四年生 直井俊秀君並びに山本忠幸君の実験結果を使用致しました、ことを記し感謝の意を表します。

なお本研究は明星大学教員研究助成金により遂行致しました、ことを記し感謝の意を表します。

参考文献

1. H.kanno, Y.Yamamoto and H.Harada, *Chem.Phys.Lett.*, **121**, 245 (1985) .
2. a) 原田久志, 清水恒久, 関口祐一, 八木瑞枝, 化学と教育, **36**, 508 (1988) .
b) 原田久志, 今村雅行, 小林知己, 清水公敏, 西村靖人, 峰 俊二, *Chemistry Express*, **4**(5), 297 (1989) .
3. 原田久志, 電気化学, **57**, 1159 (1989).
4. 原田久志, *Chem.Express*, **6**(12), 961 (1991) .
5. 原田久志, 1989年電気化学秋季大会, 2A21; 1990年電気化学第57回大会, 1118.
6. 原田久志, 梅田雅司, *Chemistry Express*, **7**(5), 361 (1992) .
7. T.Sakata, T.Kawai and K.Hashimoto, *J.Phys.Chem.*, **88**, 2344 (1984) .
8. T.Kawai and T.Sakata, *J.C.S.Chem. Commun.*, 1980, 695.
9. 小竹無二雄監修, 「大有機化学」第4巻(脂肪族化合物Ⅲ), p319, 朝倉書店(1959) .
10. J.L.Mizyka and M.A.Fox, *J. Org. Chem.*, **55**, 209 (1990).
11. B.Kraeutler and A.J.Bard, *J.Am. Chem.Soc.*, **99**, 7729 (1977); **100**, 2239 and 5985 (1978) .
12. H.Yoneyama, Y.Takao, H.Tamura, and A.J.Bard, *J.Phys.Chem.*, **87**, 1417 (1987) .
13. 坂田忠良, 「化学総説, No.39 無機光化学」, p129, 日本化学会編, 学会出版センター(1983) .
14. T.Sakata, "Photocatalysis", p329, ed. N.S.Serpone and E.Pelizzetti, John Wiley and sons (1989) .
15. 米山宏, 「電気化学」, p110, 大日本図書(1986) .
16. 喜多英明, 魚崎浩平, 「電気化学の基礎」, p239, 技報堂出版(1983) .