

酸化チタン系粉末半導体を用いた 固－固光触媒反応

原田久志*

SOLID-SOLID PHOTOCATALYTIC REACTIONS OF ORGANIC COMPOUNDS USING TiO_2 -BASED PHOTOCATALYSTS

by Hisashi HARADA

Summary

This paper discusses photocatalytic reactions without solvents. In the "solid-solid photocatalytic reaction system", reactions for a solid reactant using powdered photocatalyst without solvent were conducted. This system is thus "non solvent photoelectrolysis."

Solid-solid photocatalytic reactions of various reactants were carried out using a Pt-loaded TiO_2 photocatalyst. Reaction failed to occur in some cases.

The relation between the ratio of reactant(R) to photocatalyst(PC), R/PC, and reactivity estimated by the rate of CO_2 evolution from malonic acid were examined. This relation may reflect the dependence of reactivity on concentration in a solid-liquid system. Reactivity increased with R/PC and was saturated at $\text{R/PC} > 1$. The features of saturation differ according to the mixing method.

Overall gas evolution rates from malonic acid in the solid-solid system and in solid-liquid(suspension) system in dilute solution were essentially the same. Product distribution and particularly so the production ratio of CH_4 to CO_2 differed. For the solid-solid system, much CH_4 was produced at the initial stage of the reaction. Evolution rate of CH_4 decreased with increase in R/PC. The rate of CH_4 to CO_2 was 0.36 at $\text{R/PC} = 0.25$ for 24hrs. irradiation. It increased with irradiation time and was 0.5 at 50hrs. irradiation.

Solid-solid photocatalytic reactions of malonic acid and mandelic acid were carried out using the Reference TiO_2 which supplied by the Catalysis Society of Japan.

1. 緒言

二酸化チタン (TiO_2) は光応答物質として知られており、この粉末を光触媒として系内に存在させ光照射することにより反応が進行する。これまで、この TiO_2 をはじめとする固体粉末光触媒を用いた反応の場合、反応物は気体または液体状態が多く、固体反応物についてはほとんど報告されていなかった。

そこで既報¹⁾²⁾において、反応物としてジカルボン酸粉末を用いた光触媒反応を試み、反応の進行を確認した。そして固体反応物を固体光触媒で反応させるという意味で「固－固光触媒反応」と命名した。

しかしこれまで、反応物が固体である光触媒反応が皆無であったわけではなく、主にペイント・塗装関連業界で検討されてきた白亜化（チョーキング）現象は固－固光触媒反応の結果と考えられる³⁾。ここでいう白亜化とは、ペイント中に白色顔料として含まれているTiO₂が光応答反応し、まわりの有機化合物（樹脂などのペイント成分）を分解し、残ったTiO₂が白く粉をふいたようになる現象のことである。このように白亜化は塗装部分が侵食された結果として起こる現象であるので、この現象は望ましくないこととして、抑制するべく研究が続けられてきた。すなわち、これまで固－固光触媒反応について検討が行われてきた白亜化関連分野では、固－固光触媒反応は抑制されるべき反応として取り扱われてきたのである。

それに対して私達は、固－固光触媒反応を進行させる立場で、又この系を光触媒反応過程を解明する手段として検討を続けてきた。この固－固光触媒反応の特徴の一つとして、溶媒（多くの場合「水」）の反応に対する関与を抑制できるということが上げられる。このことは、反応物によっては、懸濁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るということである。例えば、水の関与による水素発生が抑えられたり¹⁾²⁾、担持金属が水に溶解しサイクルしながら触媒となるといった反応が抑制されるようになる⁴⁾。

又水の関与が抑制できるということは、水溶液中では避けられない、水に由来する・OHラジカルの生成が抑制され、つまり・OHラジカルの反応に対する関与が抑制され、正孔による直接酸化が観察できる可能性があるということである。従って反応系によっては「無溶媒光触媒反応」として、これまで懸濁系では観察されたことの無い反応が進行する可能性もある。又この反応を検討することにより、光触媒粉末と反応物がどのように接触し反応するのか、ということが解明できる可能性もありその点でも非常に興味深い。

このような固－固光触媒反応について、本報ではまず反応物と光触媒の混合方法などの前処理条件や、反応物／光触媒量比などの反応条件について検討を行った結果を示す。そして、これまでの報告で固－固光触媒反応の特徴として観察された、マロン酸の光触媒反応初期におけるメタン発生について検討した結果について示す。さらに、各種反応物について白亜化関連分野で検討されてきた結果も考慮しながら、各種TiO₂（触媒学会参照触媒五種類）で反応させ、反応性などについて検討した結果について報告することにより、固－固光触媒反応が特別の場合にのみ進行するのではないということを示すことにする。

2. 実験方法

光触媒はTiO₂をそのまま、あるいはめのう乳鉢混合法⁵⁾により金属粉を担持し調製した。光応答半導体粉末としては粉末二酸化チタン（TiO₂日本アエロジル、P-25）を主に用い、触媒学会参照触媒TiO₂、JRC-TIO-1～5も反応性比較のために用いた。担持物としては白金黒（Ptエヌ・イー ケムキャット）を使用し重量比で5%担持した。

固－固光触媒反応は、反応混合物に光照射することにより行った。反応混合物は、光触媒粉末（300mg）と所定量の反応物をめのう乳鉢中でよく混合するか、又は反応容器内に光触媒及び反応物を入れ振動混合器（ヤマト科学MT-31）で混合することにより調製した。なお、反応物固体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が、

粉末が塊状になっている物質については、光触媒と混合するのに先立ちのう乳鉢で粉碎した。光触媒反応を行うのにあたっては、特に断わらない限り照射に先立ち反応混合物の入った反応容器内の空気をAr又はN₂ガスで置換した。酸素下での反応の場合は、同様に酸素ガス置換するか空気雰囲気中で反応を行った。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)下方より照射した。反応は常圧で行い、照射時間は特に断わらない限り24時間とした。

反応物としては、メチレン(>CH₂)数=1の飽和ジカルボン酸であるマロン酸を主に用い、その他メチレン数=0~5のジカルボン酸すなわち、シュウ酸・コハク酸・グルタル酸・アジピン酸・ピメリン酸、又蟻酸及び酢酸のナトリウム塩、グリコール酸、ぶどう糖、安息香酸、フマル酸、マレイン酸、そしてマンデル酸の各粉末を用いた。

気体生成物の分析はガスクロマトグラフィー(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)。各参照触媒TiO₂の結晶形定量にはX線回折法(リガクGeiger flexを使用)を用い、次式によりルチルをまず求め、残りをアナターゼとした⁶⁾。

$$X_r = (1 + (I_a/I_r)2.18)^{-1}$$

(但し I_a; アナターゼ(101)の回折強度, I_r; ルチル(110)の回折強度)

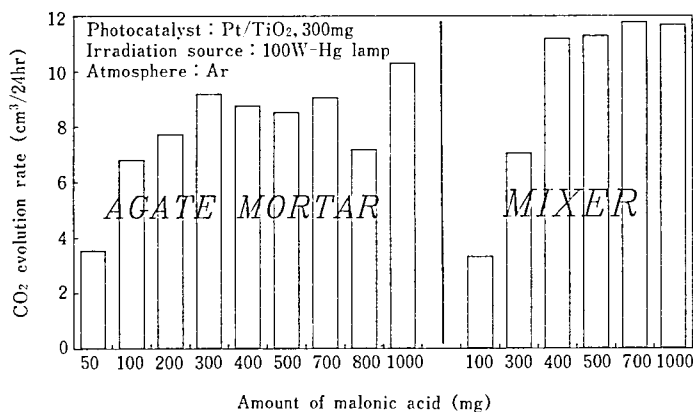
3. 結果及び考察

3.1 マロン酸の固-固光触媒反応

まず光触媒粉末と反応物固体との混合方法について検討した。既報¹⁾²⁾では光触媒と反応物を乳鉢中で混合していたが、この方法では大量の試料を扱う上で不利である。そこで、より簡便な振動混合法についても検討し乳鉢法と比較した。又反応物量/光触媒量比を変えることによる反応性の比較を行い、最適な反応条件を求めた。

光触媒量を一定(300mg)として、反応物量を変化させた場合の反応性を図1に示す。この場合用いたTiO₂は市販品(日本アエロジル, P-25)である。反応性の尺度としてはマロン酸からの脱炭酸速度を用いた。この反応物量/光触媒量比を変化させることは、光触媒付近の反応物量を増減させることになり、懸濁系における反応性の濃度依存性に相当する

図1. Pt/TiO₂を用いた固-固光触媒反応における反応混合物調製法と反応性

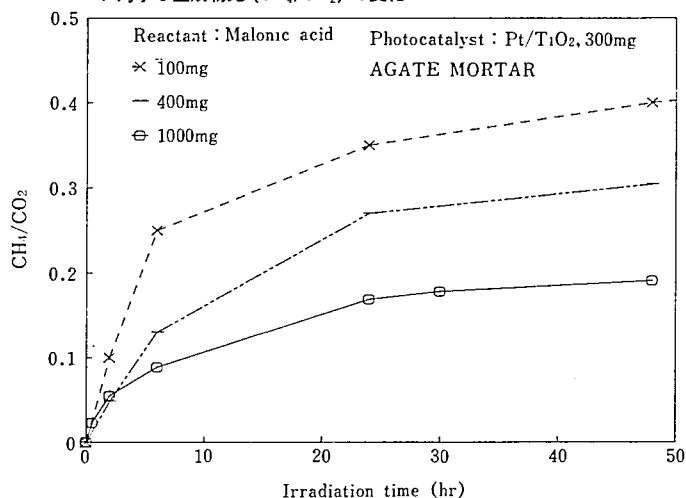


と考えられる。図の左半分に示したための乳鉢中での混合の場合、光触媒量に対して反応物量が同量 (300mg) 以上で活性が飽和していることが分かった²⁾。混合方法を振動法に変えたところ、図の右半分のような結果になった。活性が飽和する反応物量は400mg以上となっており、反応性飽和に達するためには反応物量/光触媒量比がめのう混合法に比べて大きい値でなければならなかった。しかし、飽和領域での反応性は大きく、又めのう法に比べて大量の反応物を容易に混合できることとあわせて、ある量以上の反応物を扱う場合は振動混合の方がより適当であると思われる。なお反応物を増加させた場合の反応性の低下については、今回検討した範囲 (反応物量 1 g, 反応物量/光触媒量比3.3まで) では見られなかった。

次に振動混合法で混合時間と反応性について検討したところ、1分～10分間の範囲で反応性に有為な差は見いだせなかった。以上の結果、振動混合法の場合光触媒を大量の反応物とともに数分間混合するだけで充分反応が進行することが分かった。なおマロン酸の場合に振動をこれ以上長時間行くと、振動に伴う発熱のために分解が始まってしまった。これは、マロン酸が熱反応により分解し易い²⁾⁷⁾ためである。従って、マロン酸での反応に限って言えば振動混合法を用いる場合は混合時間をあまり長くしてはいけないことが分かった。

ところでこれまでの結果によれば、固-固光触媒系は懸濁系に比べて反応初期からメタン (CH_4) の発生割合が多いという特徴があった¹⁾²⁾。今回、以上に記した反応条件の最適化を行っている過程で、この CH_4 に注目して観察したところ、反応物量/光触媒量比を変えて反応させると、この CH_4 生成の割合も変化することが分かった。図2にはメタン/二酸化炭素生成比 (CH_4/CO_2 比) の時間変化を、各々反応物量が光触媒量に比べて少ない場合 (100 mg), ほぼ同量の場合 (400mg), そして多い場合 (1000mg) について示した。混合はいずれも乳鉢混合法を採用した。これらの CH_4 と二酸化炭素 (CO_2) はマロン酸の光触媒反応が主として次式に示した二段階で進行すると考えた場合⁸⁾の生成物である。マロン酸の割合

図2. マロン酸の固-固光触媒反応における反応物量/光触媒量比変化
に対する生成物比 (CH_4/CO_2) の変化



を増やしていくとメタン生成量が減り、第二段階の反応が進み難くなっているのが分かる。400mgと1000mgではCO₂生成量が飽和している（図1より）ので、つまりマロン酸量が多いほど(1)式の反応が優先して起こることが分かった。これは光触媒反応第一段階生成物(酢酸)に対して、反応物（マロン酸）が多いほど第一段階の反応が優先して起こることを意味している。又この結果から反応物の割合が多くなると、CH₄/CO₂比に関して水溶液懸濁系の結果に近づくことになる。

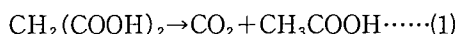


図2より、反応物量／光触媒量比を小さくすると確かにCH₄の生成比は大きくなるが、(1)及び(2)式で反応する場合、マロン酸が完全に分解とされたとするとCH₄/CO₂比は0.5にならない。しかし、24時間の照射では、CH₄/CO₂比は一番大きかった場合(100mg)でも0.34にしかならなかった。そこでさらに長時間反応を行い、マロン酸を完全分解しようと試みた。結果を図3に示す。1600時間反応させるとCO₂発生量は46.2cm³となり、ほぼ完全分解が達成されたと思われる。しかし反応後期に伸びるはずのCH₄量は頭打ちとなり、トータルのCH₄/CO₂比は0.36にとどまった。この長時間反応におけるCH₄量の不足について検討するため、各中間段階毎に比を求めた結果を図4に示す。この図から、50～70時間の照射により既にほぼCH₄/CO₂=0.5になっていることが分かった。この段階では未反応マロン酸がかなり残っているはずであり、光触媒表面で(2)式の反応が素早く進行していると思われる。0.5を越えている場合もあるが、これは副反応（水素やエタンの生成）の影響か又は、光触媒表面に蓄積された酢酸の分解反応が優先して起こったためと思われる。さらに照射を続けると、350時間あたりまでは納得できる値を示したが、それ以降減少し始め、特に600時間を過ぎる頃からかなり小さい値になってしまった。この原因につい

図3. マロン酸の長時間固一固光触媒反応における生成物

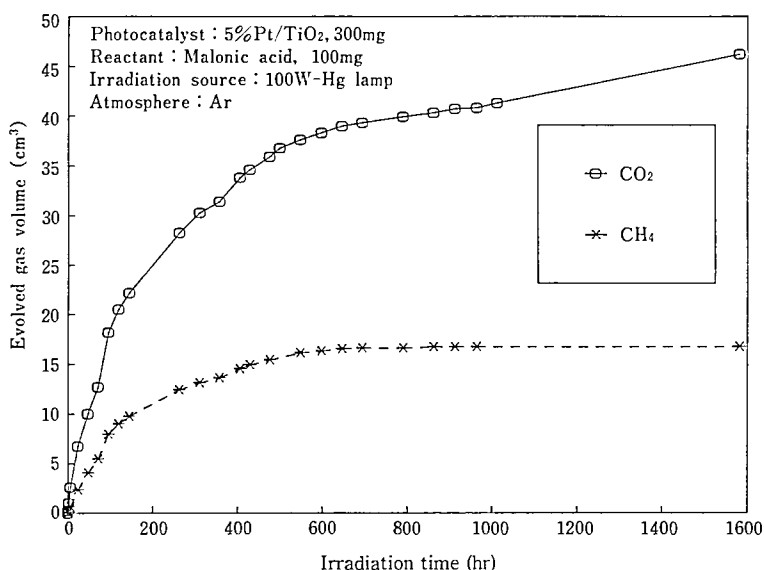
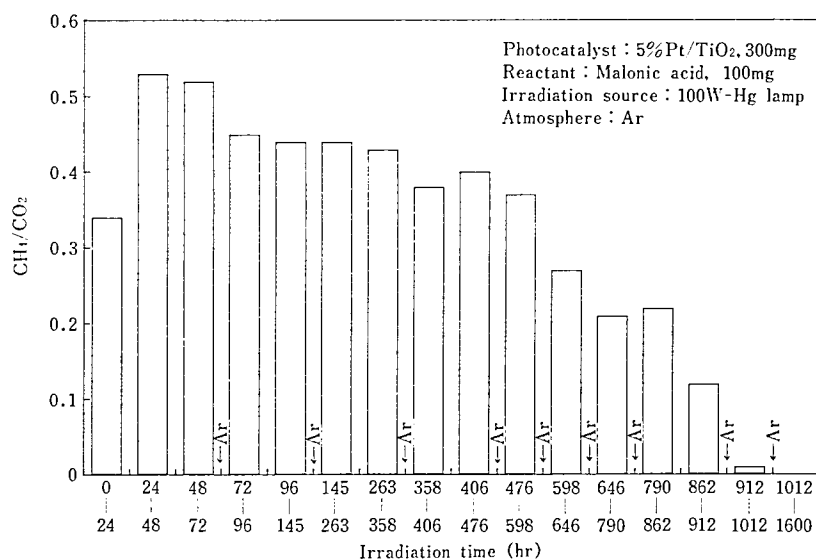


図4. マロン酸の長時間固一固光触媒反応における生成物比
(CH_4/CO_2) の反応時間帯別変化



ては以下の二点が考えられる。

- ① 各中間段階での測定の後系内をArで置換しているが(図4にArマークで示した), その時(1)式で生成した酢酸(気体)も置換されてしまった。従って(2)式の反応が進まない。
- ② フラスコ内の微量酸素(漏れなどによる)が関係した CH_4 の酸化により消費された。

3.2 各種TiO₂による様々な反応物の固一固光触媒反応

これまでの結果は、マロン酸を反応物として、P-25というTiO₂を用いた固一固光触媒反応について検討してきたものである。この項では固一固光触媒反応が、ある特殊な条件下で進行する特異なものではなく、通常の光触媒反応と同様(反応性や反応選択性は別にして)に進行することを示すことにする。

表1には各反応物について、Pt/TiO₂(P-25)を光触媒として固一固光触媒反応を試みた結果を示す。反応性の優劣はあるが、固一固光触媒反応が特定の反応物の時だけに進行するわけではないことが確認された。もちろん、かなり反応性の悪い化合物もあり表には示さなかったが、サリチル酸・安息香酸ではほとんど反応が進行しなかった。ただし、非常に反応性の悪いぶどう糖の場合でも、空気雰囲気(酸素存在下)では反応速度が増加したので、反応条件を検討することにより反応が進行する可能性もある。

表1を見ると、これら各反応物の中でやはり反応性の高い化合物はマロン酸であった。そこでこのマロン酸とマンデル酸を反応物として参照触媒TiO₂(五種類)を用いて、酸素存在下で固一固光触媒反応を行った。マンデル酸は先に記した、白亜化の指標化合物として検討された物質である⁹⁾¹⁰⁾。結果を表2に示す。又表2には各TiO₂の活性とともにX線回折法により求めたルチル/アナターゼ比も示した。参照触媒については、各々物性・結晶形などが表3のように公表されているが、結晶形の存在比及び結晶化度について、さらに

表1 各種有機化合物の固一固光触媒反応

反応物	生成物 (cm ³ /24~29hr)			
	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
酢酸	11.0	22.3	-	-
マロン酸	0.45	19.6	4.2	0.05
コハク酸	0.25	6.7	2.1	2.1
グルタル酸	0.35	8.6	-	-
アジピン酸	0.24	6.1	-	-
ピメリン酸	0.44	7.5	-	-
鐵酸ナトリウム	1.7	0.6	-	-
酢酸ナトリウム	0.57	0.1	0.55	-
マロン酸ナトリウム	0.44	0.55	-	-
グリコール酸	12.4	14.3	0.44	-
フマル酸	-	1.1	-	-
ぶどう糖	0.39	0.28	-	-
ぶどう糖* ¹	-	4.2	-	-

* 1 酸素存在下 (他はアルゴン雰囲気)
 光 触 媒: 5 %Pt/TiO₂(P-25);
 照 射 光 源: 100W Hg-lamp

表2 参照触媒の結晶形存在比及び酸素存在下での固一固光触媒反応における光触媒活性¹⁾

TiO ₂	R/A * ¹	CO ₂ 発生量(cm ³ /24hr)	
		マロン酸	マンデル酸
JRC-TiO1	0/100	27.0	6.65
JRC-TiO2	0/100	23.1	2.43
JRC-TiO3	100/0	7.76	1.32
JRC-TiO4	39/61	26.3	7.12
JRC-TiO5	93/7	14.2	1.79

* 1 ルチル/アナターゼ
 照射光源: 100W Hg-lamp

情報を得るためにX線回折を実行した。というのは、各TiO₂の反応性と物性について考える場合、活性の決定因子として結晶形の違い及び結晶化度を上げることができるからである*。

* TiO₂の光触媒活性を支配する因子については、これまで様々な方面から検討されており、結晶形や結晶化度だけが支配因子ではない。しかし市販TiO₂に限って言えば、経験的にアナターゼは活性が高くルチルは低く、又混合物の場合、アナターゼにルチルが少量混合している場合に活性が高いと判断できる(単にルチルが混ざっているから高活性というのではなく、ルチルを

表3 酸化チタン参照触媒リスト

物質名		酸化チタン				
記号		JRC-TiO-1 ^a	JRC-TiO-2	JRC-TiO-3	JRC-TiO-4	JRC-TiO-5
外観		粉状	粉状	粉状	粉状	粉状
化学組成	TiO ₂	95.0	98.5	99.7	> 99.5	> 99.9
	Al ₂ O ₃			0.00	< 0.3	Al < 10ppm
	SiO ₂		0.02	0.00	< 0.2	Si < 10ppm
	Fe ₂ O ₃		10ppm	0.0196	< 0.01	Fe < 10ppm
	SO ₃	3.64	300ppm	0.04		SO ₄ < 20ppm
	P ₂ O ₅		0.18	0.007		
	Nb ₂ O ₅		0.4	0.00		Nb < 10ppm
	Cl			0.001	HCl < 0.3	Cl < 70ppm
	その他	—	K ₂ O 0.01 Na ₂ O 60ppm	Na ₂ O 0.14	重金属 < 5ppm	Ca < 20ppm Cu < 10ppm Mg < 10ppm Sn < 10ppm
	lg loss(%)	H ₂ O 1.66	0.6	1.10	< 2	0.09%
物性名	粒子経		0.4μ	0.03~0.05μ	~21nm ^b	0.64μ
	真比重				3.8	
	見掛け比重		0.99g/cc ^c		0.13g/cc	
	圧縮密度					2.4g/cc
製造法	比表面積	72.6m ² /g	18m ² /g	40m ² /g	50±15m ² /g	2.6~2.7m ² /g
	pH		3.6(10%)		3~4(水中4%)	
	等電点(pH)				6.6	
		チタン鉱石を硫酸溶解、加熱、メタチタン酸にして濾過、洗浄後ロータリーキルンで500~600°C焼成 アナターゼ	液相法 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800-850°Cで焼成 アナターゼ	液相法 ルチル	気相法 TiCl ₄ +O ₂ +H ₂ →TiO ₂ +HCl 主として アナターゼ	気相法 TiCl ₄ +O ₂ →TiO ₂ ルチル;93.9%

a:従来からのサンプル, b:一次粒子平均径, c:充填比重

含むTiO₂を生み出す製造工程を経ることが高活性につながると思われる)。又結晶化度についても、充分結晶化していながら結晶成長していない(微粒子)ということが、高活性発現の目安となる。これらのことについては反応物が異なるので一概には比較できないかもしれないが、以前の報告の中で示したことがある¹²⁻¹⁴⁾。又、工業製品の酸化チタン顔料でもアナターゼの方が光化学活性が強いとされている¹⁵⁾。現在さらにデータを集積中であり、今のところこの経験則に矛盾はでない。もちろん活性支配因子については経験則でなく、今後結晶形なども含め、活性の本質をとらえ体系的にまとめられるべきだと思う。

この経験則は、もちろん溶液中での反応(懸濁系)についてのものであるが、固-固光触媒反応の場合でも、今回検討した五種類のTiO₂については概ねこの経験則と合致していることが分かった。

謝辞

参照触媒を提供していただいた触媒学会、又二酸化チタン粉末サンプルを提供していただいた日本アエロジル株式会社に感謝申し上げます。

本研究をまとめるに当たって、平成5年度大学院修士課程 柳生征宏君、平成4年度四年生 島根勝君、山本忠幸君、平成5年度四年生 辻中文字さん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。

X線回折にあたっては、本学高分解能分析電子顕微鏡センターの装置を使用させていた

だき感謝申し上げます。

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. 原田久志, 梅田雅司, *Chem. Express*, **7**(5), 361(1992).
2. 原田久志, 明星大学研究紀要 (理工), No.29, 27(1993).
3. 清野学, 「酸化チタン」, p.175, 技報堂出版(1991).
4. 原田久志, 直井俊秀, 柳生征宏, 日本化学会第66秋季年会, 2F226(1993).
5. T. Kawai and T. Sakata, *J. C. S. Chem. Commun.*, **1980**, 695.
6. Y. Daiqi, A. Satsuma, T. Hattori and Y. Murakami, 第12回参照触媒討論会要旨集, p. 35(1988). より
Criado et. al., *J. C. S. Faraday Trans I*, **79**, 2765(1983).
7. 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).
8. 原田久志, *Chem. Express*, **6**(12), 961(1991).
9. A. E. Jacobsen, *Industrial & Engineering Chem.*, **41**, 523(1949).
10. 清野学, 「酸化チタン」, p.196, 技報堂出版(1991).
11. 原田久志, 柳生征宏, 辻中文子, 直井俊秀, 第12回固体・表面光化学討論会要旨集, p.95(1993).
12. 原田久志, 日高久夫, 上田豊甫, 明星大学研究紀要 (理工), No.20, 45(1984).
13. 原田久志, 日高久夫, 上田豊甫, 明星大学研究紀要 (理工), No.21, 45(1985).
14. H. Harada and T. Ueda, *Chem. Phys. Letters*, **106**(3), 229(1984).
15. 清野学, 「酸化チタン」, p.177, 技報堂出版(1991).