

光触媒を用いた最近の応用研究

荒 川 裕 則

工業技術院化学技術研究所 〒305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1

(1985年2月12日 受理)

Recent Application Studies of Photocatalytic Reaction with Semiconductor Particles to Organic Synthesis and Water Treatment

Hironori ARAKAWA

National Chemical Laboratory for Industry
Yatabe, Ibaraki 305

(Received February 12, 1985)

Recent researches and developement on particulate semiconductor photocatalytic reactions are reviewed. First, several important factors that have influence on photocatalytic performance of semiconductor particles are pointed out. These factors are as follows, band-gap energy of photocatalyst and photo-excitation, efficiency of $h^+ - e^-$ separation and charge transfer to catalyst surface, band-edge locations of photocatalyst and redox potential of substrate, stability of catalyst and so on. Addition to these, fundamental studies concerning improvements of photocatalytic property of semiconductor particles are described in terms of these factors. Next, application studies of photocatalyst to organic synthesis and water treatment are introduced for amino acid synthesis, dehydrodimerization reaction, secondary amine synthesis from primary amine, phenol derivative synthesis, degradation of halo-carbon compound contaminants and removal of heavy metal ions in water.

1. はじめに

光触媒反応は、固体触媒を用いる不均一系の反応から錯体触媒を用いる均一系の反応まで、実にさまざまな反応が見い出されている。光の果たす役割も一様でなく、そのかわり方により、光触媒反応をいくつかに分類することができる。その中でも、近年最も注目を浴びているのは言うまでもなく、水の光分解反応を中心とした、粉末半導体触媒を用いる光触媒反応である。

無尽蔵な太陽光エネルギーによる水の接触の光分解に関する研究は、本多一藤嶋らによって示された、 TiO_2 電極による水の光分解を契機として、また、エネルギー問題の高まりや光合成サイクルの一つのモデル研究としての重要性などから、多くの研究者によって検討されている。これらの研究の進展に伴い、半導体触媒を、その光照射下での強力な酸化還元作用を利用して、有機合成反応や分解反応等に応用しようとする試みも多くなってきた²⁾。

ここでは、粉末半導体光触媒反応での最近の触媒性能向上の試みと、有機合成反応を中心とした応用研究につ

いていくつか紹介してみたい。

2. 半導体触媒の性能を支配する因子と性能向上の試み

半導体による光触媒反応は、①半導体が光を吸収し、励起して電子—正孔対を生じる光励起過程と、②生成した電子および正孔が、半導体粒子内電位勾配や拡散により各々表面に移動する電荷分離と移動の過程、③表面に移動した正孔および電子が、触媒に吸着した基質と電子移動を起こし、各々酸化還元反応を行う表面反応過程にわけることができる。これらの過程に影響を与える因子について述べよう。

2.1 半導体の触媒バンドギャップと光応答性

半導体触媒が光励起を起すかどうかは、当然のことながら、そのバンドギャップの大きさと照射光の波長の長さ依存する。よく用いられる TiO_2 触媒のバンドギャップは 3.0 eV であり、その光励起には 413 nm より短い波長の光、紫外光が必要となる。CdSe 触媒では、そのバンドギャップは 1.7 eV であり、713 nm より短波長の光が、光励起に有効であり、充分可視光応答性がある

ことになる。このようにバンドギャップは、個々の半導体個々の値であるが、Cr や Mn などの遷移金属イオンをドーピングしたり酸化物や硫化物などのカルコゲナイド半導体を複合化したりして、特定のバンドギャップを持つ半導体を設計し、光応答性と反応をコントロールしようとする試みがなされている。Kambe らは、CdS と CdSe の組成比の異なる 1.2~1.4 eV の任意のバンドギャップを持つ固溶体半導体 $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ を合成し、おのおの、光触媒活性を検討している³⁾。また半導体の表面を修飾して光応答性を変える試みもある。Grätzel らは、Pt/TiO₂/RuO₂ の表面に Ru 錯体を固定化 (Ru-O-Ti 結合の生成) して、可視光応答性 (max480 nm) を付加し、それによる水の可視光分解を検討している⁴⁾。

2.2 電荷の分離と移動

光励起により生成した電子および正孔は、再結合することなく、反応サイトである表面へ移行しなければならぬが、この電荷分離、移動の効率向上の為、通常 Pt, RuO₂ などの金属や金属酸化物が半導体に担持される。担持による電位勾配の生成と、分離電荷の受け入れサイトの形成などにより効率が上がるものとされている。この処理により光触媒活性は 10~1000 倍向上するとい⁵⁾。

担持する金属種⁶⁾ や、その担持量によって活性は大きく異なる。Nakamatsu らは、TiO₂ に Pt を担持させる方法として光沈着法を用いる際、メタノールやギ酸など

径や Pt 粒子間距離が異なること、さらにこれらの大きさや間隔が、エタノール-水からの H₂ 発生性能に大きな影響を与えることを見出した⁷⁾。Pt の担持形態が重要因子であることを示している。

半導体そのものの結晶構造や結晶子の大きさも触媒活性に影響する。TiO₂ では、アナターゼの方がルチルより活性が高い⁸⁾。CdS では、 β -CdS の方が α -CdS より活性が高いという⁹⁾。アナターゼでは結晶子の大きいほど良い¹⁰⁾。

半導体を微粒子化することにより、活性が向上することも示されている。微粒子化による表面積の増大 (反応サイトの増大) 効果も含めて微粒子効果と呼ばれている¹¹⁾。ルチルでは粒子が細かいほど活性が高いことが報告されている¹²⁾。

2.3 伝導帯・価電子帯の位置と基質の酸化還元電位

半導体表面に移動した電荷が吸着基質と電子移動を行うかどうかは、半導体の伝導帯、価電子帯の位置と基質の酸化還元電位の位置関係により決まる。反応の進行には、基質の酸化還元電位を半導体の伝導帯、価電子帯の間には、はさみ込むことが必要である。坂田らは水の分解を例にとり、半導体のバンドギャップと伝導帯、価電子帯の位置から、半導体の酸化還元能力を評価し、半導体を三つに分類している⁶⁾ (Fig. 1)。酸化力、還元力とも強く H₂, O₂ 発生が可能なものとして SrTiO₃, TiO₂, CdS などがある (OR 型)。還元力のみが強く H₂ 発生

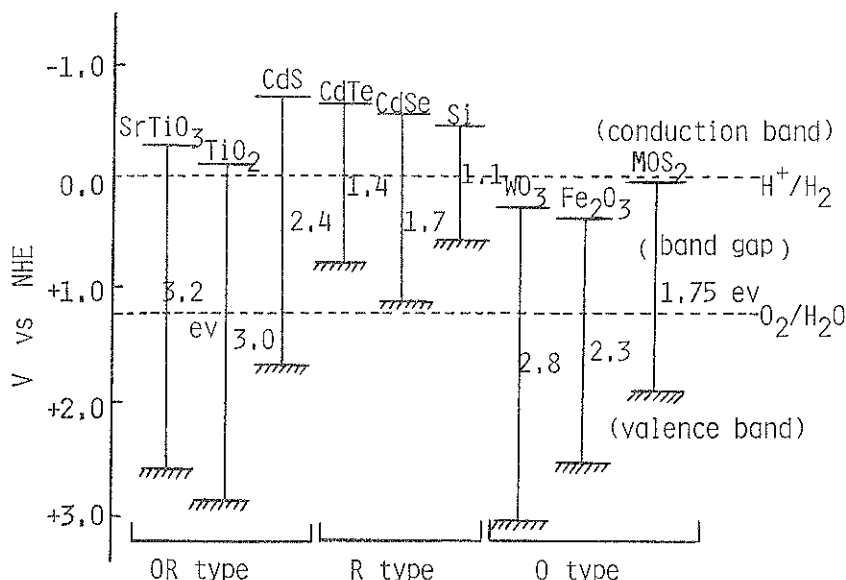


Fig. 1 Energy level diagram indicating the energy positions of the conduction and valence bands for various semiconductors in aqueous solution at pH 0.⁵⁾

CdSe, Si などがある(R型)。逆に酸化力のみが強く O_2 発生は可能であるが, H_2 発生は困難なものとして WO_3 , Fe_2O_3 , MoS_2 などがある(O型)。このように, 半導体のバンドギャップや伝導帯・価電子帯の位置と反応基質の酸化還元電位を知ることにより, 反応の進行の目安をつけることができる。半導体のこれらのエネルギーレベルは, 反応溶液の pH や, 光照射などにより, 多少変化することがあるが, Fujii らによると, 各種半導体触媒の光照射下でのエネルギーレベルと, それらの触媒による, エタノール水からの H_2 発生活性は, よく対応するという¹³⁾。

2.4 触媒の安定性と性能向上の試み

半導体の基本性能のほかに, 反応の効率を維持するためには触媒の安定性が問題となる。よく使用される TiO_2 は比較的安定であるが, ZnO や CdS などは光照射により溶解し, 性能が低下する。かなでも CdS は可視光応答性が良く水の分解にすぐれた性能を示すので, この光溶解が問題となっている。Frank らは, CdS 電極に導電性のポリピロール膜をコートし, CdS の光溶解を抑制している¹⁴⁾。さらに改良を重ね, Fig. 2 のようなフォトダイオードを作り活性の向上と CdS の溶解防止を達成している¹⁵⁾。これらの試みは粉末半導体触媒にも応用できよう。

CdS を Nafion¹⁶⁾ やポリウレタン¹⁷⁾ などの膜に埋め込み, 触媒の性能を向上しようという試みもある。Memming らは, 40μ 程度の CdS 粒子をポリウレタン膜に固定し膜の一方の側に Pt や RuO を蒸着させ, これにより, 電荷分離の向上や, 反応サイトの分離を検討している¹⁷⁾。Fig. 3 に示すように, RuO_2 サイトからの H_2 発生が著しく, その量子収率は 450 nm の光照射で 25~30% であるという。

このように, 半導体触媒の, 光応答性, 電荷分離効率, 安定性などの触媒性能の向上や高機能化のために,

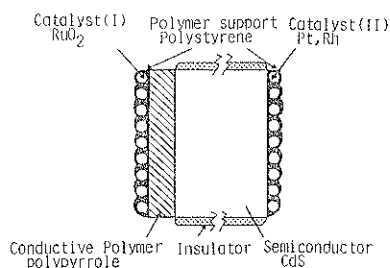


Fig. 2 Surface-modified photochemical diode: single-crystal CdS coated on one side with polypyrrole overlaid with RuO_2 powder immobilized in polystyrene film and on the other face with Pt black immobilized in polystyrene film.¹⁴⁾

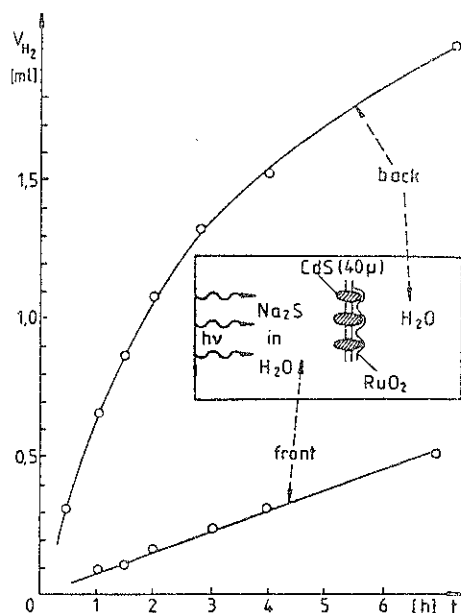


Fig. 3 Volume of H_2 evolved versus illumination time in the presence of Na_2S (0.3 M); insert: cross section of membrane showing also catalyst and illumination.¹⁷⁾

半導体の複合化, 薄膜積層化や, 錯体・クラスターによる表面修飾など種々の試みが検討されている。

3. 電子供与体を含む水溶液からの水素発生

金属などを担持した粉末半導体触媒で水の光分解による H_2 , O_2 の生成は可能であることが明らかにされているが, 一般に効率は悪い。そこで酸化されやすい電子供与体を添加し, 正孔側の電子移動をスムーズにすることにより発生の効率を高めようとする研究がなされている。

3.1 水と有機物からの水素発生

水と有機物からの H_2 発生に関しては, 川合, 坂田らにより精力的に研究されており, その総説⁵⁾等を参照されたい。得られた結果を簡単にまとめる。

○石炭, 炭化水素, アルコール, セルロース等の炭水化物, 蛋白質, 脂肪, バイオマスなどあらゆる炭素資源(有機物)を含む水溶液からの発生が可能である。これらの有機物は酸化され, アルコール, 有機酸となり最終的に CO_2 となる¹⁸⁾。

○半導体光触媒としては, Pt/TiO_2 (アナターゼ) がすぐれている。可視光応答性光触媒では, Pt/CdS , Pt/GaP が活性が高い。半導体に担持する金属としては, Pt のほかに Rh, Pd, Ni などが良い⁶⁾。

○ H_2 発生速度は, 水のみからの発生速度の 50~2000 倍

となる。 H_2 発生の量子収率は、アルコールで数 10%，糖、アミノ酸で 5～6%，セルロースで 1～0.1% である。

○ H_2 発生は水溶液の pH により影響を受ける。基質や半導体によりその傾向が異なる。例えば、有機酸では、低 pH で H_2 , CH_4 が発生し、高 pH では H_2 のみが発生する⁶⁾。分解活性も pH の影響を受ける¹⁰⁾。ギ酸は低 pH でよく分解するが、メタノールは高 pH で分解する。一方ホルムアルデヒドはあまり影響を受けない。

3.2 無機イオンを含む水溶液からの水素発生

電子供与体として、 I^- , Fe^{2+} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , などの無機イオンを含む水溶液からの H_2 発生も検討されている。これらの無機イオンは、イオン化ポテンシャルがメタノールなどの有機物にくらべ小さく、酸化されやすいので多量の H_2 発生が期待されるが、実際は非常に少ない。無機イオンでは、有機物にくらべ、逆反応の還元反応の進行がスムーズで可逆性が大きいと考えられている⁶⁾。

しかし無機イオン系においても、 H_2 発生を高める試みがなされている。Reber らは、光エッチングした Pt/CdS 触媒を用いた、 S^{2-} 水溶液からの H_2 発生において、 SO_3^{2-} や $H_2PO_4^-$ イオンを共存させると、 H_2 発生が促進されることを見出した²⁰⁾。 SO_3^{2-} や $H_2PO_4^-$ が

還元剤として働き、活性低下の原因である S_2^{2-} の生成を抑制し、 S^{2-} を再生するためである。

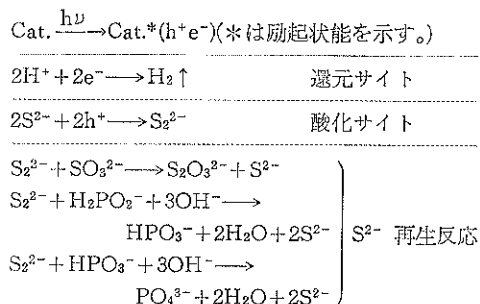
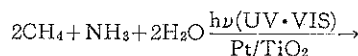


Fig. 4 に H_2 発生の経時変化を示す。450 nm の光照射での H_2 発生量子収率は、0.2 M Na_2S 水溶液で 16%，0.36 M Na_2SO_3 水溶液で 6% であるが Na_2S と Na_2SO_3 の混合水溶液では 25%， Na_2S と H_3PO_4 の混合水溶液では 35% と高い値を示している。

彼らは、太陽光による H_2 発生も検討している。正午近くの高い太陽光照射下では、 S^{2-}/SO_3^{2-} 溶液からは、4.2 l/m²/h の速度で H_2 が発生するという。石炭、石油の採掘精製の際に副生する、大量の S^{2-} や SO_3^{2-} は、この光触媒反応により、水から H_2 を得るとともに、より害の少ない SO_4^{2-} に転化できることを強調している。ZnS 触媒についても同様の効果が検討されている²¹⁾。

4. アミノ酸・ペプチドの合成

光触媒反応によるアミノ酸の合成は、Bard らによって、報告されている²²⁾。Pt/TiO₂ 触媒により CH_4 と NH_4Cl 水溶液から光照射下、グリシン、アラニンなどのアミノ酸が 0.5 μmol/6 h 程度生成した。生成量は少ないが、生命の起源と関連して興味深い。水から生成した強力な酸化剤 $\cdot OH$ ラジカルによるものと推定されている。



最近、坂田らや川合・河合らのグループは、有機酸やグルコースなどの炭水化物からアミノ酸ができることを報告している。

河合らによると、プロピオン酸と NH_3 水溶液から各種半導体触媒の存在下、選択的にアラニンが合成できるという²³⁾。Fig. 5 に示すようにアミノ酸の生成量は、半導体価電子帯の深さと関係があり深いほど生成量は多く、例えば、 In_2O_3 , $SrTiO_3$ では 200 μmol/10 h 以上の高い収率を示すという。 $CH_2\dot{C}HCOOH$, $\dot{N}H_2$ などのラジカルが生成して反応が進行するとしている。

ケト酸、ヒドロキノン酸、不飽和脂肪酸と NH_3 水溶液からもアミノ酸が生成する²⁴⁾²⁵⁾。

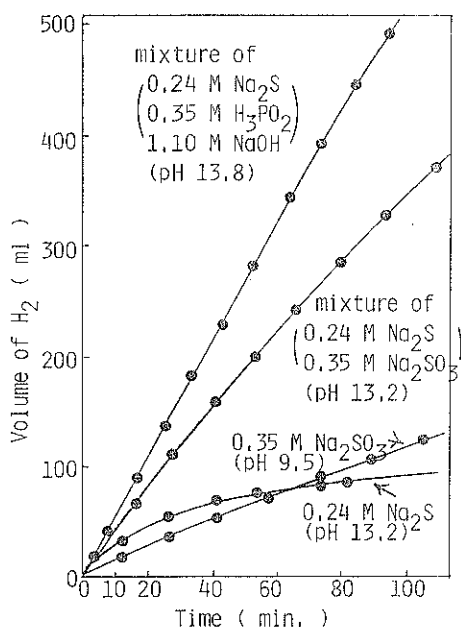
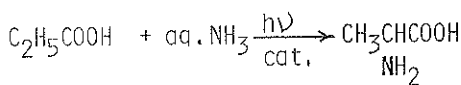


Fig. 4 Hydrogen evolved (ml) versus illumination time (min) for a CdS powder containing 2.4 wt, % Pt; reaction temperature: 60°C.²⁰⁾



(Propionic acid)

(Alanine)

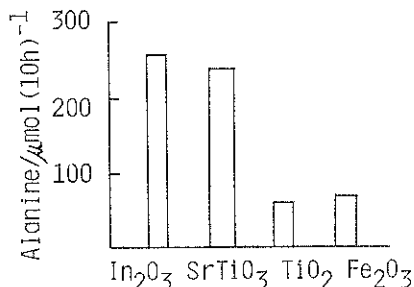
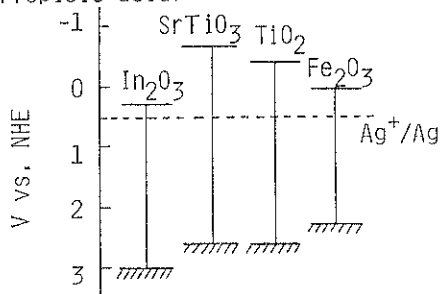
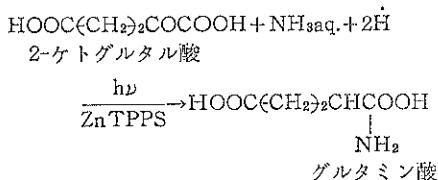
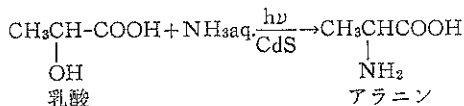


Fig. 5 Production of alanine from propionic acid and valence band position.²³⁾



(2Hは電子供与体より供給される。)

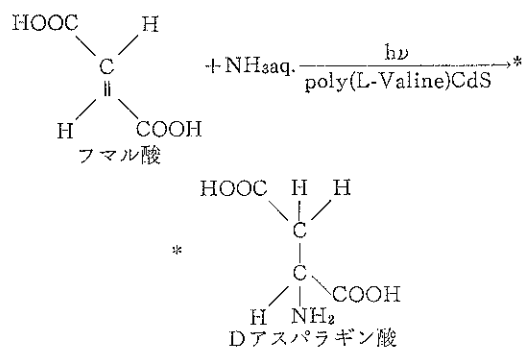


(430 nm の光照射で量子収率は 18%)

これらの反応は可視光で充分高い量子収率を示す。酸化力の強い TiO_2 などでは脱炭酸が進行し、収率が悪くなる。坂田らは次のような反応経路を推定している。

ヒドロキシ酸は酸化されてケト酸となり、 NH_3 と反応してイミノ酸が生成する。イミノ酸は光触媒の存在下水素化されアミノ酸となる。これを光 Knoop 法と呼んでいる²⁴⁾

不飽和脂肪酸の二重結合に対する NH_3 の付加反応でもアミノ酸が合成できる。この反応も可視光が効率よく進行する。アクリル酸と NH_3 から、アクリジニイエロー（色素）を触媒として選択的に β -アラニンが生成する。その量子収率 (450 nm) は 42% である²⁴⁾。川合らは、ポリ(L-バリン)被覆 CdS を用いてフマル酸から光学活性アミノ酸 D-アスパラギン酸（光学収率 60%）を得ている。光不斉合成と呼んでいる²⁵⁾。



グルコースやセルロースなどの炭水化物と NH_3 からグリシン、アラニンなどのアミノ酸が生成する²⁵⁾²⁷⁾。 TiO_2 の活性が高く Pt 担持を必要としない。 CdS では Pt 担持が必要である。酸素雰囲気下で活性が上昇し、炭水化物は、酸化分解され有機酸となり、これが NH_3 と反応してアミノ酸となる。セルロースの場合、量子収率 (380 nm) は、0.1~0.3% 程度である。

アミノ酸を重合させて、ペプチドを合成することもできる。Pt/TiO₂, Pt/CdS 触媒で、グリシンから、オリゴマーであるジグリシン、トリグリシンが生成する。酸化サイトの TiO₂ と還元サイトの Pt が協奏的に働いて脱水縮合が進行する。中性領域での活性が高い²⁸⁾。

今後の発展が期待される分野である。

5. 二量反应

半導体の強力な酸化作用を利用して、有機化合物の二量化生成物も合成することができる。

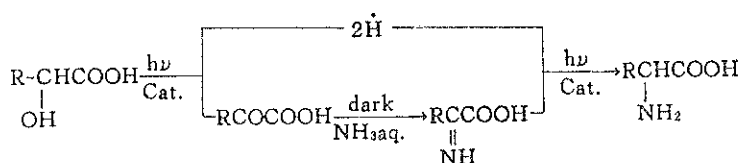
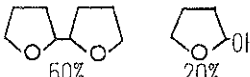
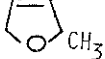
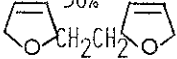
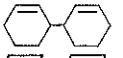
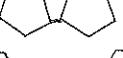
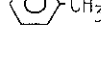
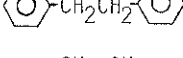
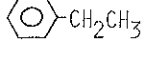
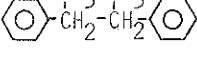
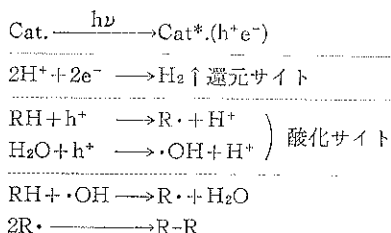


Table 1 Dehydro-dimerition reaction over photocatalyst

Substrate	Product	Photocatalyst	Ref.
CH_3OH	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	colloidal ZnS	31
t-BuOH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	$\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ Colloidal ZnS	29 31
	 60% 20%	$\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ colloidal ZnS	29 31
		$\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$	29
		Pt/TiO_2 Metal dithiolene	30
	 25% 50% 25%	colloidal ZnS	31
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	$\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$	29
		colloidal ZnS	31
		colloidal ZnS	31
		Pt/TiO_2 colloidal ZnS	39 33
		colloidal ZnS	33
CH_3CN	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$	29
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCHCHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	colloidal ZnS	31

5.1 C—C結合生成反応

半導体の酸化サイトで生成した有機ラジカルをカップリングさせる方法である。炭素—炭素結合生成反応として興味深い。反応は次式でまとめることができる。



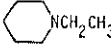
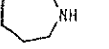
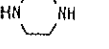
種々の基質から、その二量化生成物が合成されている (Table 1)。に示す。有光らは、 Pt/TiO_2 、 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ などを触媒として、アルコール、エーテル、エステル類

の二量化を報告している²⁹⁾。Kischらは金属ジチオーレンを触媒としてフuran誘導体の二量化を検討している³⁰⁾。柳田らは、in situで合成したコロイド状ZnSを触媒として種々の基質が二量化することを報告している³¹⁾。基質のイオン化ポテンシャルと二量化生成物生成量は相関があるという³²⁾。反応の主生成物は同一ラジカル種のカップリング生成物であるが、ラジカル反応であるため、基質により種々の副生成物や副反応が進行する。例えば、マイクロペンテンなどのオレフィン類では、オリゴメリゼーションの割合が多い³³⁾。有機合成法として確立するためには、活性の向上とともに選択性の制御が問題となろう。

5.2 C—N結合の生成(一級アミンから二級アミンへ)

大谷らは、 Pt/TiO_2 触媒下、一級アミン水溶液から二級アミンが、ジアミン水溶液から環状アミンが生成する

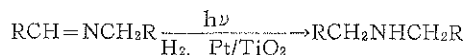
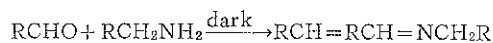
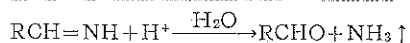
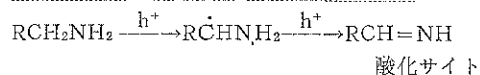
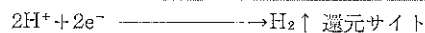
Table 2 Products of photocatalytic reactions of primary monoamines and diamines in aqueous solution by $\text{TiO}_2\text{-Pt}$, ^{a,34)}

Run	Substrate	Product	Yield ^b /%	S ^c /%
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	33	68
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	24	55
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	9	22
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	7	18
		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	12	30
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	8	30
			5	22
5	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$		67	93
6	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$		33	87
7	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$		20	67
8	$(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$		8	16
9	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	59	83

^a On irradiation of Ar-purged suspensions of $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (50 mg) in aqueous amine solutions (60–120 μmol , 5.0 cm^3) for 20 h at $\lambda_{\text{ex}} > 300 \text{ nm}$ and room temperature.

^b GLC yields based on starting amines. ^c Molar ratio of product amines to liberated NH_3 .

ことを見出した³⁴⁾ (Table 2)。アミン転化率も光触媒反応としては高く、基質により高い選択率を示すものもあり有機合成法として注目される。反応機構は次式のよう考えられている。



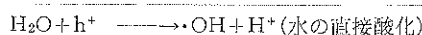
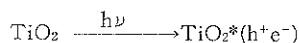
CH_3CN 溶媒中ではシッフ塩基が生成することから、アミンが酸化分解を受け、ケトンが生成し、それがアミンと反応しシッフ塩基を生成し、水素化されて二級アミンとなると考えられている³⁵⁾。前述した、ケト酸と NH_3 からのアミノ酸合成と同様な反応機構である。この反応は、 ZnS 触媒でも進行するという³⁶⁾。

6. 芳香族炭化水素のヒドロキシル化

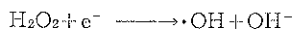
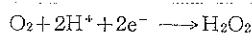
Izumi らは、 Pt/TiO_2 触媒によるベンゼンの光酸化の過程で CO_2 の生成と共にフェノールが生成することを報告している³⁷⁾。フェノールの生成には、水と酸素が不可欠でありヒドロキシル化の活性種は $\cdot\text{OH}$ ラジカルであるという。

芳香族化合物からのフェノール誘導体の合成は、工業的に重要であり、その需要も多い。現行合成法が、エネルギー、資源多消費型であることなどから、光触媒反応による、基質と水と空気からの高収率、高選択的な合成が期待される。

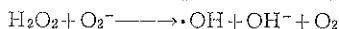
藤平らは、 TiO_2 触媒によるトルエンの光酸化を詳しく検討している。反応溶液の pH や CuSO_4 , FeSO_4 などの添加物が、反応の活性や生成物選択性に大きな影響を与える。例えば、 H_2SO_4 と CuSO_4 の添加により量子収率は、0.3% から 2~5% へと上昇した³⁸⁾。 TiO_2 触媒 1 g, 500 W キセノンランプ 2 時間照射でトルエンの転化率は 2% 程度である。酸性溶液ではベンズアルデヒドが主生成物となる。中性溶液ではクレゾールが、アルカリ性溶液ではビベンジルが主生成物となる³⁹⁾。活性種の $\cdot\text{OH}$ ラジカルの生成は、水の直接酸化でも生成するが、反応中に生成する H_2O_2 の分解による生成の寄与が大きいと考えられる。



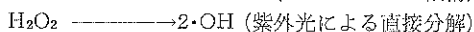
酸化サイト



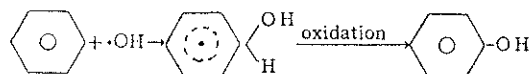
(光 Fenton 型反応)



(Haber-Weiss 機構)



ベンゼンとの反応



寺谷らは、ベンゼンからのフェノール合成を、その収率向上の立場から、酸の添加効果、硫酸塩の添加効果、ケトンの添加効果、 TiO_2 (アナターゼ) に対する金属、酸化物の担持効果など詳しく検討している⁴⁰⁾。結果を Table 3 に示す。副生成物としては、ビフェニルやヒドロキノンが生成する。酸の添加により H_2O_2 の生成が促進される。硫酸やヘテロポリ酸が良い。 CuSO_4 の添加

Table 3 Effects of promoter for phenol formation over TiO_2 (anatase) photocatalyst.⁴⁰⁾

Photocatalyst	Additive	Phenol formation	
		Yield (μmol)	Selectivity (%)
TiO_2 (a)	— (pH 5)	33	10
TiO_2 (a)	12-Tungstophosphoric acid	62	
TiO_2 (a)	H_2SO_4 (pH 1.5)	41	18
TiO_2 (a)	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$	64	22
1%Pt/ TiO_2 (a)	H_2SO_4	73	
1%Pd/ TiO_2 (a)	H_2SO_4	73	38
1%PdO _x / TiO_2 (a)	H_2SO_4	74	
1%RuO _x / TiO_2 (a)	H_2SO_4	83	29
1%RuO _x / TiO_2 (a)	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{-methyl-2-pentanone}$	90	38

Reaction conditions; 30°C, 1 atm., O_2 atmosphere, 20 of cat., 0.4 ml of benzene, 10 μmol of additive, solvent: mixture of H_2O (1 ml) and CH_3CN (10 ml), irradiation with 500 W Xe-lamp (λ 330 nm) for 3 hr. (a): anatase

による活性の向上は、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ サイクルによる、 H_2O_2 の $\cdot\text{OH}$ への分解促進や、中間体であるヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルの酸化脱水素を促進するためと考えられている。ケトンの添加は、生成 H_2O_2 とケトンから生成する、ヒドロペルオキシド経由でのフェノール生成を期待している。担持金属は Pd や Pt が良く、酸化物では RuO_x や PdO_x が良い。最適条件では、ベンゼンの転化活性は5倍上昇し、フェノールへの選択性は10% から38% へと向上している。20 mg の触媒、500 W キセノンランプ3時間照射でベンゼンの2% がフェノールへ転化したことになる。活性、選択性とも、不充分であるが、今後の触媒性能の向上が期待される。

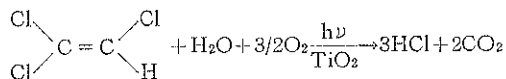
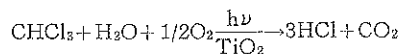
7. 汚染物質の除去

半導体光触媒の酸化還元作用を利用して、廃水処理や汚染物質を分解除去する試みも検討されている。前述のように、ほとんどの有機物が、光触媒により分解され、 H_2 , CH_4 や CO_2 になるので廃水中に含まれる、有機溶剤、界面活性剤、洗剤などの有機物の除去にこの方法が適用できる。また有害な CN^- , SO_3^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ などの無機イオンも酸化あるいは還元して取り除くことができる。

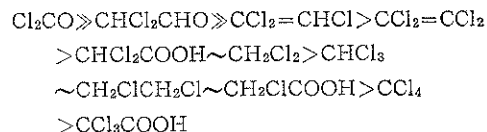
7.1 有機ハロゲン化物の分解除去

Ollis らは、水溶液中の微量のクロロホルムやトリク

ロエチレンなどの有機ハロゲン化物が、 TiO_2 触媒下、300~400 nm の近紫外光の照射により完全に分解し、 HCl , CO_2 として除去できることを報告している⁴¹⁾。



分解のしやすさは次のような序列になるという。



これらの有機ハロゲン化物は溶剤として大量に使用されており、使用後の処理には注意を要する。最近、トリハロメタンやトリクロルエチレンなどが上水道中に検出され、その汚染が指摘されている。一部のものは発ガン性があることなどから、その除去が問題となっている。光触媒反応による除去は、実用化の可能性を含め興味深い。クロロフェノールや臭素化合物の分解も報告されている⁴²⁾。

7.2 重金属イオンの除去

人体に有害な重金属イオンを除去回収することも検討されている。田中らは、水溶液中に含まれる微量の

Mn²⁺, Pb²⁺, Tl²⁺, Co²⁺, Hg²⁺ などの重金属イオンが、光照射下、Pt/TiO₂ 触媒で容易に取り除くことができることを見出した⁴³⁾。特に低濃度領域では、短時間に高い除去率を示す。空気吹き込み下では、Mn²⁺, Pb²⁺, Tl⁺, Co²⁺ イオンの除去率は向上するが、Hg²⁺ イオンの除去率は低下する。Mn²⁺, Pb²⁺, Tl⁺, Co²⁺ イオンは酸化物として、Hg²⁺ イオンは金属として触媒に沈着する。

8. おわりに

半導体粒末触媒を用いる光触媒反応について最近の応用研究からいくつか紹介した。合成反応を目的とした半導体光触媒反応の研究は始まったばかりと言っても過言ではないだろう。その意味で可能性を秘めているが、現段階で実用化を考慮するに足る反応は残念ながらみられない。活性、選択性が充分でなく、触媒性能向上のため、基礎的な研究の発展が望まれる。一方、省資源、省エネルギー的な観点からは、太陽光利用を前提とした、廃棄物からの H₂ 発生や水処理などの光触媒反応は、実用化により近い立場にあると言えよう。

紙面の制約上、紹介できなかったが、この他にも、水を水素源とする CO₂ や N₂ の固定化反応など興味ある反応が報告されている。また、MoO₃, V₂O₅, Nb₂O₅ などの酸化物や錯体を触媒とする光触媒反応も興味深い。あわせて、総説、解説を参照されたい⁴⁴⁾。

文 献

- 1) 森川陽：触媒 24, 418(1982).
- 2) 坂田忠良：化学総説 No. 39 無機光化学, 日本化学会編 (1983) 学会出版センター p. 118.
- 3) S. Kambe, M. Fujii, T. Kawai, and S. Kawai: Chemical Physics Letters 109, 105(1984).
- 4) D. Doanhoug, N. Serpone, and M. Grätzel: Helv. Chim. Acta 67, 1012(1984).
- 5) 坂田忠良, 川合知二：有機合成化学 39, 589(1981).
- 6) T. Sakata, T. Kawai, and K. Hashimoto: J. Phys. Chem. 88, 2344(1984).
- 7) H. Nakamatsu, T. Kawai, A. Koreeda, and S. Kawai: Abstracts of 5th Intern. Conf. of Photochem. Convevssion and Strage of Sol. Energy, Osaka August (1984) p. 187. (I. C. P.-5 p. 187.)
- 8) 山口経一, 佐藤真理：日本化学会誌 (2) 246, (1984).
- 9) A. W.-H. Mau, C.-B. Huang, N. Kakuta, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, J. M. White and S. E. Webber: I. C. P.-5 p. 137.
- 10) 西本清一, 大谷文章, 坂本章, 鍵谷 勤：日本化学会誌 (2) 246(1984).
- 11) 川合知二, 坂田忠良, 橋本和仁, 川合真紀：日本化学会誌 (2) 277(1984).
- 12) H. Harada, T. Ueda: Chemical Physics. Letters 106, 229(1984).
- 13) M. Fujii, T. Kawai and S. Kawai: ibid 106, 517(1984).
- 14) A. J. Frank and K. Horda: J. Phys. Chem. 86, 1933(1984).
- 15) K. Honda and A. J. Frank: ibid 88, 5577(1984).
- 16) M. Krishnan, J. R. White, M. A. Fox and A. J. Bacd: J. Am. Chem. Soc. 105, 7002(1983); J. P. Kuczynski, B. H. Milosovlyevic and J. K. Thomas: J. Phys. Chem. 88, 980(1984).
- 17) D. Meissner, R. Memming and B. Kastening: Chemical Physics Letters 96, 34(1983).
- 18) K. Hashimoto, T. Kawai and T. Sakata: J. Phys. Chem. 88, 4083(1984).
- 19) M. Matsumura, M. Hiramoto, T. Iehara and H. Tsubomura: ibid 88, 248(1984).
- 20) N. Bühler, K. Meier and J.-F. Reber: ibid 88, 3261(1984).
- 21) J.-F. Reber and K. Meier: ibid 88, 5903(1984).
- 22) H. Reiche and A. J. Bacd: J. Am. Chem. Soc. 101, 3127(1979).
- 23) M. Fujii, T. Kawai and S. Kawai: I. C. P.-5 p. 143.
- 24) 坂田忠良, 橋本和仁：光化学討論会講演要旨集, 岡山大学(1984) p. 437.
- 25) 川合知二, 河合七雄：同上 p. 413.
- 26) 神戸士郎, 川合知二, 河合七雄：同上 p. 415.
- 27) 山本達己, 高木定夫, 神戸士郎, 川合知二, 河合七雄：同上 p. 441.
- 28) 尾上順, 川合知二, 河合七雄：同上 p. 439.
- 29) 有光 聰, 今福 司, 塩島 勲：光化学討論会講演要旨集, 三重大学 (1980), p. 292.; 有光聰, 今福 司：光化学討論会講演要旨集, 北海道大学 (1981) p. 197.; 有光 聰：第 14 回酸化反応討論会講演要旨集 (1980) I-5.
- 30) V. J. Bücher, N. Zevg, and H. Kisch: Angew. Chem. 94, 792(1982); I. C. P.-5, p. 161.
- 31) S. Yanagida, T. Azuma, H. Kawakami, H. Kizumota and H. Sakurai: J. Chem. Soc. Chem Commun. 21(1984).
- 32) 川上 洗, 東 隆行, 柳田祥三, 榎井 洸：光化学討論会講演要旨集, 筑波大学 (1983) p. 401.
- 33) S. Yanagida, Y. Midori, C. Pac and H. Sakurai: I. C. P.-5 p. 183.
- 34) S. Nishimoto, B. Ohtani, T. Yoshikawa, and T. Kagiya: J. Am. Chem. Soc. 105, 7180(1983); B. Ohtani, T. Yoshikawa, S. Nishimoto and T. Kagiya: I. C. P.-5 p. 127.
- 35) 大谷文章, 尾崎晴喜, 西本清一, 鍵谷 勤：光化学討論講演要旨集, 岡山大学 (1984) p. 411.
- 36) S. Yanagida, H. Kizumota, Y. Ishimaru, C. Pac and H. Sakurai: I. C. P.-5 p. 141.

- 37) I. Izumi, W. W. Dunn, K. D. Wilbourn, F. F. Fan, and A. J. Bard: J. Phys. Chem. 84, 3027 (1980).
- 38) M. Fujihira, Y. Satoh, and T. Osa: Nature 293, 207 (1981).
- 39) M. Fujihira, Y. Satoh, and T. Osa: Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 666 (1982).
- 40) 寺谷敏介, 高木 弦, 高橋素子, 野田久尚, 生尾光, 田中一範: 日本化学会誌 (2) 283 (1984).
- 41) A. L. Pruden and D. F. Ollis: J. Catal. 82, 404 (1983); C. Hsiao, C. Lee, and D. F. Ollis: ibid. 82, 418 (1983). ; D. F. Ollis, C. Hsiao, L. Budiman, and C. Lee: ibid. 88, 89 (1984).
- 42) M. Barbei, E. Pramauro and E. Pelizzetti: Nouveau Journal de Chemie, 8, 547 (1984); T. Nguyen, and D. F. Ollis: J. Phys. Chem. 88, 3386 (1984); T. Kawai, and T. Sakata: Chem. Lett. (1981) 81.
- 43) 田中啓一, 原田賢二, 村田重夫, 上田 寿: 光化学討論会講演要旨集, 岡山大学 (1984) p. 381.
- 44) 窪川 裕, 安保正一: 触媒 23, 189 (1981); 安保正一, 窪川 裕: 本誌 4, 200 (1983); 荒川裕則, ベトロテック 7, 1092 (1984).

Book Stand

金属基複合材料を知る事典

日本複合材料学会編 発行所: アグネ B 6 版 ¥ 1,700

今世紀後半は, 科学・技術が急進展した時代, あるいは“ハイテクノロジーの時代”であるといわれる。そして, 21 世紀には一挙に開花して, 人類に多大の影響を与えるであろうと予測されている。しかし一方では, 地球資源の枯渇や利用物質 (素材) の性能限界が問題となり, 新しい素材開発に対する期待と願望が日増しに大きくなっている。現在, 新素材開発とその応用技術に関する研究が各方面でおこなわれているが, 本書の金属基複合材料 (MMC), も又, その様な発展途にある材料であり, 次世代産業の中核をなすものと期待される。したがって, 本書はその様な観点からも MMC の現状と可能性を概観する好適の書といえる。

本書の内容は, 260 頁程度のポケットサイズ版であるにもかかわらず, 仲々豊富である。内容としては, 主に 1. 総論—なぜ, 今 MMC なのか—, 2. それぞれの複合材料, 3. 機能性複合材料, 4. 複合材料の応用, 5. 学会・研究機関・参考資料, 6. わが社の自慢, に分けられる。各章は例えば, しなやかな繊維 (カーボン, 炭化けい素およびアルミナ繊維), 花咲爺さん (プラズマ溶射, ガス溶射), いつまでも減りません (Al_2O_3/Al 耐摩耗材料) など, この種の事典に有りがちな通り一辺の語句の収集と解説をやめ, 適切でコミカルな言葉でそれぞれの材料の特性や製法を表現・分類するなどの工夫が見られ, 一つの特色を出している。又, 必要に応じて各章ごとに, 材料の特性表や用語解説が“豆知識”として与えられており, 読者の便宜を計っている。既刊「複合材料を知る事典 (1982 年発行)」と共に, 肩のこらない読物としても楽しめる。 (井村 泰三)