

第 3 章

光触媒の設計と調製

Section 1 光触媒活性を決定する因子

Section 2 主要因子の制御

Section 3 さまざまな光触媒調製法

Section 1

光触媒活性を決定する因子

1-1 光触媒活性

光触媒活性の定義

「光触媒活性 (photocatalytic activity)」は多用されることばであるが、誰もきちんと定義していない¹。通常の使用状況では、粉末や薄膜（コーティング）状の光触媒がもつ本質的な (intrinsic) 特性という意味（ニュアンス²）をふくんでいるように思われるが、そのような本質的なものを測定しているようなようすはない³。誰がさいしょに、この活性ということばをつかったのかはわからない。著者の想像では、触媒の分野における活性を転用したのではないかと思われる⁴。統計をとったわけではないが、ほとんどの論文において、反応速度をそのまま、あるいは、反応速度の基質濃度依存性（あるいは経時変化曲線）からもとめた反応速度定数を光触媒活性としている⁵。これは本当に活性と

¹ 誰もがきちんと定義しようとしなくて、という点では「光触媒反応」とおなじである。

² このことばには「ニュアンス」がある。広辞苑 [新村出「広辞苑 第5版」岩波書店 (1998)] によると、「色・音・調子・意味・感情などの微細な差異。陰影。濃淡。『微妙な一が伝わらない』」なので、すでに「微妙」とか「ちがひ」というのがふくまれている。「微妙なニュアンスのちがひ」は「ニュアンス」でよいことになる。

³ もちろん著者の研究室からの論文もふくめての話である。著者のさいしょの光触媒関連論文 [S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwara, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 2685-2694 (1983)] では、「photosensitizing activity」ということばをつかっている。

⁴ 第1章で紹介した、加藤、増尾の論文 [加藤真市, 増尾富士雄, 工業化学雑誌, **67**, 1136-1140 (1964).] では、すでに「光酸化触媒活性」ということばがつかわれている。生化学の分野において、酵素の活性という表現もあるが、酵素も触媒の一種であり、後述するように活性点が存在するという意味ではおなじである。

⁵ さらにこれらを光触媒の質量あるいは表面積でわって、単位質量あるいは単位表面積あた

言えるのだろうか。

触媒活性

触媒には活性点 (active site) が存在すると考えることが多い。これは、そこで触媒反応が進行する化学構造のことで、数えることができるものである。不均一系触媒反応⁶において活性点が明らかになっている例としては、白金などの貴金属上⁷での水素添加反応がある。

この系では、表面に露出している白金原子が活性点と考えられている。この活性点における反応が律速段階⁸である場合には、露出している白金原子数を2倍にすれば反応速度は2倍になる。担持金属触媒において、金属を高分散化⁹することをめざすのは、おなじ質量の金属をつかって、大きな表面積をえたいからである。また、均一系触媒反応の一種である金属錯体による触媒反応では、ほとんどの場合、錯体の中心金属が活性点である。さらに、生体触媒である酵素にも、

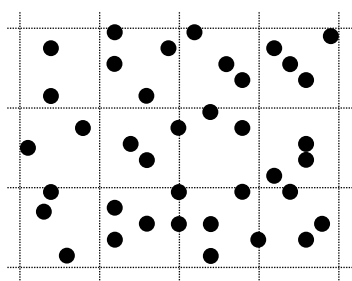


図 3-1 触媒表面における活性点と化学反応

● : 活性点
破線 : 仮想的な表面の区分 (たとえば1区画が1平方ナノメートルなら、活性点の密度は平均約3個)

りとする場合もある。これについては、佐藤真理 (しんり) 氏が「意味のないこと」と指摘している (『光触媒のページ』<http://www.d7.dion.ne.jp/~shinri/essay.html#E2>) が、考えようによっては、まったく意味のない話でもない。これについては、後述する [第3章 Section 1 光触媒活性の支配因子]。

- ⁶ 「heterogeneous catalysis」。相が不均一であること。固体触媒系をさす。「不均一触媒反応」とすると、触媒が不均一の意味になるので (誰もそうは考えない。逆に清浄表面に不均一性をあたえることによって表面反応を促進しようというところみもある) 注意せよ」というのが触媒の講義のきまり文句である。英語で書けばどちらとも言えない。
- ⁷ とくに固体触媒によって反応が起るとき、「～上」と表現することが多い。英語でも「on」をつかうので、これの翻訳かもしれない。
- ⁸ わかっているようでわからない化学用語。「第1章 Section 4 光触媒反応における律速段階」参照。
- ⁹ 粒径が小さい粒子にすること。「分散」には、分布のひろさという意味もある。

活性点が存在し、活性点のまわりの構造が反応の選択性を決定している。触媒によっては、はっきりとした活性点構造がわかっていないものや、反応途中に活性点の構造が変化する場合もあるが、いずれにしても、仮想的にはその数をかぞえることができる。これらの触媒反応の速度をもとめ、触媒活性点の個数（あるいは物質量¹⁰）でわりつけると、活性点あたりの速度を算出できる。これが（触媒）活性である。もうすこし厳密に言うと、活性点を一種の化学物質としてあつかって、反応速度式に組み込み、活性点における素反応の速度定数をもとめることもできる。

上記のような「触媒活性点」を想定すると、その触媒活性点への反応基質の供給が十分におこなわれる条件、すなわち、原料供給ではなく、触媒活性点における反応（触媒反応）が律速になっていれば、触媒活性点の数を増すと、その数に比例して触媒反応速度が増えることになる。したがって、固体触媒上に活性点が分布しているとする、触媒質量と速度は比例することになる。つまり、触媒質量あたり（あるいは表面積あたり）の速度は一定となる。触媒反応の速度を質量や表面積でわりつけたものは、活性点1つあたりの反応速度に比例した量であり、これを「触媒活性」とよぶことは意味があることと思われる。

触媒と光触媒のちがいは——触媒化学の視点

触媒反応と光触媒反応のちがいは、よく指摘されるのは、触媒反応ではつかった触媒がすべて利用できると考えられるのに対し、光触媒では、光が照射された部分だけで反応が起こる点である。これは、たしかに大きなちがいはあるが、本質的な問題ではない。

触媒は、ほんらい自発的にすすむ反応（反応のギブス自由エネルギー変化

¹⁰ 大学入試の化学の出題委員にあたったことのある人はこの「物質量」ということばに敏感である。ほんとうは実際につかっているとおり「モル数」としたいところだが、このことばは学習指導要領にないので、つかってはいけないのである。そのため「……の物質量はいくらか」と言うかわりに、「……は何モルか」という表現が多用される。そもそも英語には「物質量」に相当することばはなく、「molar amount」がつかわれる。その意味では「モル数」ではなく「モル量」というのは正しい表現とも言える。

$\Delta G < 0$) の活性化エネルギーを低下させて、その速度を大きくするものであるから、外部からのエネルギーの投入はない¹¹ のがふつうである。これに対して、光触媒反応は、光触媒が光エネルギーを吸収して起こる反応なので、その反応速度のなかには光の強度に関係する項がふくまれている。光触媒反応では、光吸収によって生成した電子と正孔が出発点であるが、これが光触媒表面のどこで反応するかは特定できない。すなわち、電子や正孔が反応するサイトであるとわかったとしても、実際の反応において、複数のサイトのうちのどこで反応するかはわからない。また、電子と正孔は再結合するので、光強度（正確には光吸収量）に比例して速度が増大するとはかぎらない。これらのことを総合的に考慮すると、光触媒には活性点を考えても意味がない¹²。仮に現在より研究がすすんで、電子あるいは正孔が反応する表面の位置、すなわち反応サイトが特定されたとしても、そのサイトが機能するかどうかは、光吸収がどれだけかによってきまるので、活性点という数をかぞえてもしかたがない¹³。

べつの立場から言えば、通常の触媒反応系における反応条件（たとえば、反応基質の濃度など）にくわえて、光触媒反応では、光強度や再結合などの多く

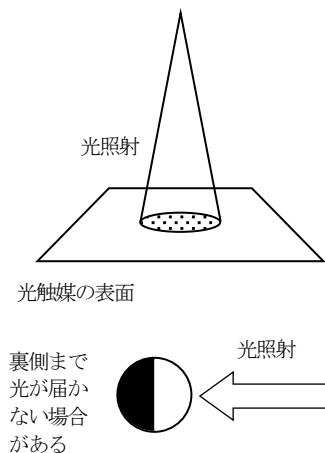


図3-2 光触媒反応の特徴

光触媒反応では光が吸収されたところでしか反応が起こらない

¹¹ 反応系の温度をたもつために、熱エネルギーを投入することはある。触媒反応は発熱反応なので、系全体としてはエネルギーを投入する必要はないが、触媒層部分の保温は必要である。

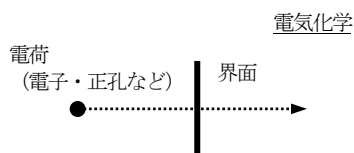
¹² ただし、酸化チタンに担持した貴金属微粒子が、励起電子による反応の触媒となることはほぼまちがいないが、この場合、「貴金属微粒子が還元活性サイト（点）」という表現はおかしくはない表現である。ただし、光触媒反応の活性点ではない。

¹³ 反応サイトの数 n がもとめられたとしても、速度 r と光吸収速度 I の関係式（たとえば、 $r = nI$ ）の係数をあたえるだけであり、後述する量子収率をもとめることにひとしい。

の因子が反応速度を左右することになる。活性点数を数えられない光触媒について、何を基準にして比較するのかが問題となる。したがって、触媒とはべつの視点から解析する必要がある。

光電流——電気化学の視点

電気化学では、電極に出入りする電流を測定することが多い。電流は、その単位が [クーロン毎秒 ($C s^{-1}$)] であることから明らかなように、電荷が流れる速度である。電気化学とは、「界面を電荷が通過する現象」である¹⁴から、その電荷によって引き起こされる酸化還元反応の速度は、電流を測定することによって知ることができる¹⁵。



半導体電極の光電流

酸化チタンの単結晶あるいは粉末の焼結体、あるいは金属や導電性ガラスなどの表面に酸化チタンの薄膜をコーティングしたものを作用極（あるいは動作極 = working electrode）¹⁶とし、電解質溶液¹⁷中でポテンショスタット¹⁸をつかって電

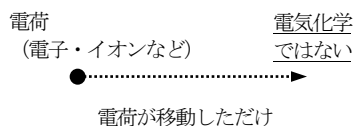


図 3-3 電気化学とは

電荷が界面を通過して移動すること

¹⁴ 出典不明（著者がそう信じているだけかもしれない）。

¹⁵ 厳密に言えば、「回路のどこで測っても電流はおなじ」という前提に立って、外部の導線中の電流から、界面を通過する電荷量を知ることができる。

¹⁶ 電極としてつかえるかどうかは、電解液に浸し、対極（できるだけ実表面積が大きいもの）と比較電極（電位の基準）とともにポテンショスタットに接続し、レストポテンシャル（浸漬するだけで電流を流さない状態での電極の電位）が測定できること、および、電位を任意の電位に設定できればよい。電極の抵抗が大きい場合には、ポテンショスタットのもつ最大電位差（作用極—対極間電圧）をかけても、作用極を設定電位にすることができなくなる。

¹⁷ 希硫酸や硫酸ナトリウム水溶液などがよくつかわれる。

¹⁸ 作用極と参照極の間の電位差（この2つの電極の間には電流は流れない）が設定値になる

位を走査¹⁹すると、通常の条件下ではカソード²⁰電流が流れ、アノード²¹電流は流れない²²。しかし、光を照射すると、アノード電流が流れる²³。これは、正孔が溶液中の化学物質を酸化し、のこった励起電子が電極内部に流れ、対極に移動することに対応する(図 3-4)。したがって、光アノード電流は、正孔による酸化の効率を反映する。通常の(光を照射しない)電極反応系では、電位をアノード方向に走査すると、しだいに電流が増加

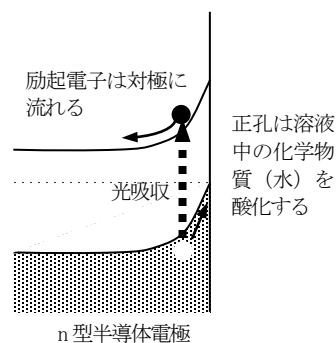


図 3-4 n 型半導体電極における光電流の発生

し、ある一定の電位で飽和する。これは、正孔による反応によって電極上の化学物質がすべて反応してしまい、電流は溶液の沖合いからの拡散速度によってきまる(拡散律速)からである。酸化チタン電極における光電流も、電位をアノード方向に走査すると、同様の電流飽和が認められるが、これは、正に分極することによって、正孔の利用効率が高くなり、飽和状態では、量子収率が 100%に達するからであると考えられている。このため、光強度を増すと

ように、作用極と対極の電位差を制御する装置。たいていは、作用極と対極間の電流が一定になるように制御するガルバノスタットと一体になっている。

¹⁹ えられるのが「電流-電位曲線」(でんりゅうでんいきよくせん)である。電流と電位はそれぞれ、「 i 」「 V 」であらわされることが多いので、「 $i-V$ 曲線(あいぶいかーぶ)」とよばれることも多い。

²⁰ 「cathodic」。電極から電解質溶液の方向に電子が流れる(電流は逆)。溶液中の成分は還元される。

²¹ 「anodic」。電解質溶液から電極の方向に電子が流れる(電流は逆)。溶液中の成分は酸化される。

²² 流れるべき電子が存在しないから。

²³ 酸化チタンの単結晶電極をもちいたときに、水の電解酸化による酸素が起こらないような電位で光を照射すると、酸素が発生し、対極で水素が発生する、というのが「本多-藤嶋効果」[K. Honda, A. Fujishima, *Nature*, 238, 37 (1972)]である。「第4章 Section 1 本多-藤嶋効果と光触媒反応」参照。

それに応じて光電流が増大する²⁴。すなわち、飽和光電流は光量と光吸収効率を反映しているだけで、電極中の正孔の反応効率とは無関係である。したがって、光電流をもちいて正孔の反応効率を評価しようとするれば、飽和しない電位領域での光電流を光電極の「活性」として評価する必要がある²⁵。ただし、この場合には励起電子の反応性はまったく関与しない²⁶。また、系内に添加する有機化合物の種類によっては、図 1-45（第 1 章 Section 5）にしめすような電流 2 倍効果の寄与もふくむことになる。

スラリー電極

スラリー電極系とよばれる反応系でも光電流（あるいは光誘起²⁷電位変化）の測定ができる。懸濁液やゾルに白金網などの電極を浸漬して²⁸光を照射すると、電流や、電位の変化が観測される。酸化チタンの場合、電流はアノードイック（電極への電子の流れ込み）であり、電位はカソードイック（負側）にシフトする。これは、電極とおなじように、粉末粒子に生成した正孔が何かの化学物質を酸化し、のこった励

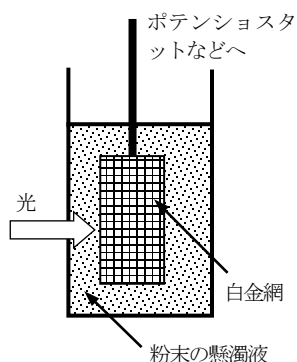


図 3-5 スラリー電極系の構成

対極と参照電極は描いていない

²⁴ 光量を 2 倍に増すと、飽和光電流も 2 倍となることが報告されている（たとえば、上記の「Nature」²³）。どこまでも光量に比例するというわけではなく、拡散律速になって、光量依存性がなくなる可能性もあるが、通常の光源ではそのようなことは起こらないようである。

²⁵ しかし、その電位をどこにするか、という問題がのこる。

²⁶ 後述するように、光触媒による有機化合物の酸化反応は、正孔の反応性より、むしろ励起電子の反応性によってきまっていると思われる（「第 4 章 Section 1 アクセプタとしての酸素」参照）。

²⁷ 「誘起」は「induced」の訳語。「光誘起～」は「photoinduced」（接頭語「photo-」はハイフン不要 [誰がきめたのかは不明]）。

²⁸ 対極は、懸濁液が入っていない電極室に入れるか、スラリーのうちで光が当たらない場所に設置する。

起電子が電極に注入されるためと考えられている。光を吸収して生じる正孔の反応効率が高ければ、光電流や光誘起電位変化が大きいという考え方もあるが、もし、光触媒が非常に高活性で、正孔と同時に励起電子も反応するなら、スラリー電極では何も検出しない。これは、励起電子と正孔がぜんぶ再結合した場合とおなじである。したがって、光触媒粉末の粒子のうちで、光子利用率（あるいは量子収率）が中程度のものだけを検出することになる。

光電流は何を見ているのか

じつは、このような問題は、スラリー電極だけで起こることではなく、単結晶以外の多結晶電極でも起こりうる。多結晶電極では、いちばんうしろの導電面に接している粒子より外側の粒子で生じた電子が光電流に貢献するためには、光電流が流れるためにべつの粒子内（あるいは表面）²⁹を電子が通過する必要がある。もし、十分な電気伝導性がないと、電極上には固定されているが、電極反応には関与しない部分が生じることになり、そこでは、それぞれの粒子（あるいは粒子群）上で、ほかの部分とは独立して光触媒反応が起こっておかしくない。したがって、このような場合には、

- (1) 励起電子と正孔による反応が起こって、電流に寄与する部分
- (2) 電子と正孔の反応は起こるが、電流とは無関係な絶縁部分³⁰
- (3) 反応基質との接触がないため、電子と正孔の反応が起こらない不活性部分

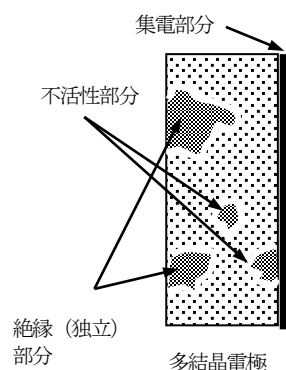


図 3-6 絶縁（独立）部分をもつ多結晶電極の模式図

²⁹ 粒子間を電子が通過するときには、粒子の内部と表面のどちらを電子が通過するのか、についての結論は出ていない。

³⁰ 「独立部分」とも言えるが、これらの用語はここで説明のためにつかっただけである。

に区分されることになる。(3)は平均値としての電極の応答性を低下させているだけ、とも言えるが、(2)については、光電流を観測するだけではわからない。溶液中の生成物を光触媒反応と同様に定量する必要がある。

以上のことを考慮すると、電流測定は、生成物の定量分析より高感度であることが多いが、残念ながら、光触媒を材料にして、あるいは固定化光触媒を電極としてつかって、その光電流から光触媒活性を評価するのはむずかしいと言える。

光触媒活性再考

光触媒活性を、結果ではなく、その原理から考えてみる。光触媒反応が起こるしくみは、もっとも単純化して考えると、

- (1) 光触媒が光を吸収して、励起電子と正孔を生じる
- (2) 励起電子と正孔による酸化還元反応が起こる
- (3) 化学反応を起こさなかった励起電子と正孔は再結合し、正味の化学反応は何も起こらない

と書ける。光触媒の機能は、光によって化学反応を進行させることにあるから、(1)と(2)の効率がよく、(3)がすくないものが「活性が高い」光触媒である。価電子帯から伝導帯への励起であるかぎり³¹、光触媒が光を吸収すること、励起電子と正孔が生成することは等価であり、また、量子収率とは、吸収した光子数(光束)あたりの反応分子数(反応速度)である³²

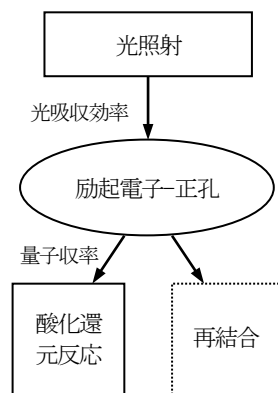


図3-7 光触媒反応の効率を考える

³¹ たとえば、価電子帯と伝導帯とはべつに準位をつくり、そこから、あるいは、そこへ電子が励起する場合には、伝導帯の励起電子あるいは価電子帯の正孔が生じない可能性がある。

³² 「第1章Section5 量子収量・量子収率・量子効率」参照。

から、光源が一定の条件では、

$$(\text{光触媒活性}) = (\text{光吸収効率}) \times (\text{量子収率}) \quad (3.1)$$

と考えることができる。このうち、右辺第1項が上記の(1)に、第2項が(2)と(3)に対応する。従来から、光触媒の能力をしめすために、量子収率をもとめ、これを比較することがおこなわれてきたが、ただ単にある実験条件下での反応速度を光触媒活性とすることよりは、光触媒活性のほんらいの意味にずっとちかい。ところで、式3.1の右辺は、光子利用率(みかけの量子収率)、すなわち、入射光束あたりの反応速度に相当する。したがって、光触媒活性としては、量子収率よりは光子利用率のほうが適当であると言える。なお、光触媒活性が光触媒のもつ能力であると考え、そのなかに、光源の強度やそのほかの実験条件が入らないのは当然と言える。

1-2 光触媒活性の支配因子

光触媒活性の支配因子

量子収率のなかみは現実的にはかなり複雑だが、上記の(2)、(3)のように単純化すると³³、

$$(\text{量子収率}) = \frac{(\text{励起電子-正孔による反応速度})}{(\text{励起電子-正孔による反応速度}) + (\text{再結合速度})} \quad (3.2)$$

とあらわされる。したがって、光触媒反応の支配因子は、(1)光吸収特性、(2)励起電子-正孔による反応の速度、および、(3)再結合の速度、の3つとなる。

³³ この議論は、「第1章 Section 4 定常状態近似による素反応式から反応速度式の導出」参照。ここでは、連鎖反応は無視しており、もし連鎖反応について考える場合には、この式における量子収率は、連鎖反応を開始する段階までの「真の量子収率」である。酸素存在下の酸化反応における光触媒活性の議論については後述する[第4章 Section 1 自動酸化反応(autooxidation)]。

(1) 光吸収特性： 光吸収特性は、励起電子-正孔を生じる光吸収波長の領域、および、各波長領域における吸光率によってきまる。これらをあわせてしめすものが、光触媒の吸収スペクトルである³⁴。スペクトルの形状は、おもに、結晶構造や不純物量など、光触媒の組成によってきまるが、真の吸収効率については、粒子表面での反射・散乱も大きく影響する。また、光触媒以外の成分が存在すると、これらが光を吸収してしまうので、光触媒成分のみによる吸収が問題になるのは言うまでもない。

(2) 励起電子-正孔の反応： 非常に多くの因子をふくんでいる。まず考慮する必要があるのは、光触媒表面において励起電子-正孔と反応する化学物質の吸着量である³⁵。吸着量は、それぞれの光触媒がもつ表面の性質（構造）と表面積に依存する。定性的には、比表面積が大きい光触媒の活性が高いという傾向をしめす反応系が多い³⁶。一定量の十分な光触媒をつかって³⁷いれば、系全体で生成する励起電子-正孔の量は比表面積にかかわらず一定である（図 3-8）。仮に、吸着量が比表面積に比例すると考えると、比表面積が大きいほど、生じた励起電子-正孔のちかくに存

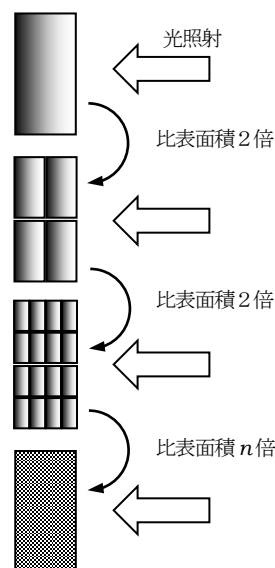


図 3-8 光触媒粒子の表面積と光吸収量

光吸収量は光触媒の質量によってきまる＝粒径がかわってもおなじ

³⁴ あらためて言う必要もないが……

³⁵ このため、吸着量を考慮する速度式の議論がさかんである。「第 1 章 Section 4 ラングミュア-ヒンシェルウッド機構」参照。

³⁶ 酸素存在下における有機化合物の光酸化反応がそうである。光触媒反応に関するさいきんの研究がほとんどこの系なので、「光触媒は比表面積が大きいほどよい」と認識している人が多い。

³⁷ 入射した光が反応系外に通過することがない条件。「全吸収条件」とよぶこともある。

在する反応基質量が大きく、より効率よく励起電子-正孔と反応する。式 3.2 において、右辺分母の再結合の項が相対的に大きい場合には、量子収率は、励起電子-正孔の反応に比例することになる。

$$\begin{aligned} (\text{量子収率}) &= \frac{(\text{励起電子-正孔による反応速度})}{(\text{再結合速度})} \\ &= \frac{(\text{励起電子-正孔の反応性})(\text{表面吸着量})}{(\text{再結合速度})} \quad (3.3/3.4) \end{aligned}$$

したがって、吸着量が表面積に比例すると仮定すると、量子収率（反応速度）を比表面積（あるいは反応につかった光触媒の実表面積）でわりつけたものは、反応する化学物質量を規格化した相対反応性、すなわち、生成した励起電子-正孔の化学反応と再結合反応の速度の相対比をあたえることになる。つまり、このようなことを理解した上であれば、比表面積でわりつけることは、まったく意味がないというわけではない³⁸。なお、吸着量そのものは、反応物質の供給量や濃度などによっても変化する。

2 番目は、白金などの助触媒担持の効果である。これは後述するように、光吸収や再結合速度にも影響をあたえると考えられている。

- (3) 再結合：これが何によってきまっているかは、まだ不明な点が多い。定性的には「結晶欠陥などの再結合中心の量」が支配するが、その再結合中心がどんな構造で、どのように再結合するのかは、完全には解明されていない。これに対するこたえをあたえるのかどうかは不明だが、光化学反応による酸化チタン中の結晶欠陥量の見積もりが可能である³⁹。結晶欠陥は、表面とバルクの両方に分布しているようで、比表面積が大きいと結晶欠陥量が増加し、再結合を促進することが考えられる。

³⁸ 実際には、このような表示法は誤解を生じやすいので、使用することを「おすすめ」するわけではない。

³⁹ 「第2章 Section 3-4 光触媒の結晶欠陥」参照。

白金などの貴金属を担持させると、光触媒反応速度が向上することが多い。担持量の依存性の典型例を図 3-9 にしめす。担持量がすくない領域では、担持量とともに反応速度は増大するが、最大値⁴⁰をへて、担持量とともに減少する。ある一定量以上の担持で反応速度が減少するのは、a) 担持した貴金属が再結合中心としてはたらく、b) 担持させた貴金属が光を遮蔽して、光触媒に到達する光量が減る、などの理由が考えられており、貴金属の担持は、(1)～(3) のすべてに関係することになる。

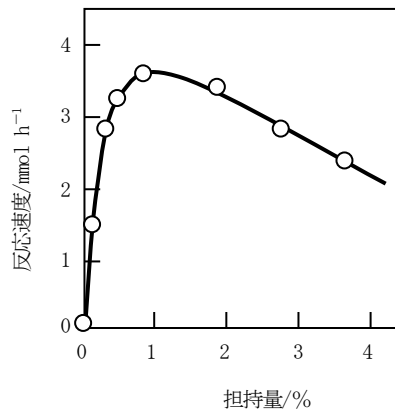


図 3-9 白金担持量依存性の典型例

内部因子と外部因子

上記のなかで光触媒の本質的な特性（内部因子）とそれ以外（外部因子）に区分を考えてみる。光吸収効率には内部因子ではあるが、光源のスペクトルなどの外部因子もふくまれている。たとえば、光源が発光ダイオードなどのような単色光なら、光触媒の吸収スペクトルの変化はほとんど影響しないという場合もある。光触媒上への反応物質の吸着量は、内部因子である比表面積と外部因子である濃度や圧力の関数となる。再結合速度の問題は、内部因子であると想像される再結合中心の量（数あるいは密度）によっておもに支配される。

光触媒活性を考えるときには、ほんらいなら内部因子だけの関数として表現

⁴⁰ 図のような状況では、1～2%程度の担持量で最大値があるように思われるが、著者の経験では、「さいしょの実験が最大活性」の法則があり、いくらこまかく追加実験をしてもさいしょの最大値はこえられない。この図の場合なら、1%あたりが最大である。と、はじめからあきらめて実験しないと、べつの研究グループが最大値を出したりする。実験に関する「マーフィーの法則」と言える。

するのがのぞましいが、それは相当にむずかしいことが予想される。

主要な構造因子が光触媒活性に与える影響

著者の経験から、光触媒活性に大きな影響をあたえるのは、(1) 表面積（粒径）、(2) 結晶化度、(3) 結晶型、および、(4) 金属などの担持である。前項の議論と重複する部分もあるが、これらの構造因子について説明する。なお、(4) については、前々項（光触媒活性の支配因子）でのべた。

(1) 表面積（粒径）： 基本的には、表面積と粒径は連動して変化する。これ

表 3-1 主要因子が光触媒活性に与える影響のまとめ

因子	変化	活性増大効果	活性減少効果	備考
表面積	大きくなったとき	反応基質の増加により、励起電子と正孔の反応効率が向上	表面に存在する結晶欠陥により再結合確率が高くなる	粒径と連動して変化
粒径	小さくなったとき	量子サイズ効果による励起電子と正孔の還元、酸化力の増大	量子サイズ効果による吸収波長領域の減少（短波長化）	表面積と連動する部分をのぞく
結晶性	高くなったとき	再結合中心が減少し、再結合確率が低くなる	欠陥部分での反応基質の吸着量の減少	結晶欠陥量の大小を結晶性の尺度とした場合
金属などの担持量	大きくなったとき	金属上での励起電子（正孔）の反応が起こって、反応効率が向上	金属部分が再結合中心となり、再結合確率が高くなる・金属が光を遮蔽して光触媒による光吸収量が減少	金属の光吸収による反応は除外

については後述する⁴¹。一般的な認識としては、表面積が大きいほど光触媒活性が高いとされている。単純な表面積の効果としては、**図 3-8** で説明したように、質量によってきまる一定の励起電子-正孔の生成量に対して、ちかくにある反応基質の量（濃度）が多いというメリットがある。この「ちかくにある」という効果は、光触媒以外の材料表面への吸着でもよく、光触媒と吸着剤を組み合わせた系では、吸着剤が適当な吸着力をもつ場合⁴²に、光触媒活性が向上する。

粒径が小さくなると、表面積の効果以外に粒径変化単独による効果が生じる場合がある。量子サイズ効果 (quantum-size effect)⁴³である。これは、半導体や金属の粒径が小さくなって、電子と正孔のボーア半径 (Bohr radius) の2倍程度になると、これらの固体物質がもつバンド (半導体なら、価電子帯と伝導帯) が、連続的なものから離散的 (discrete) になる⁴⁴とともに、最高被占準位 (highest occupied level, バンド構造なら価電子帯上端) と最低空準位 (lowest unoccupied level, 伝導帯下端) がそれぞれ、低下、上昇してその差が大きくなる⁴⁵ものである。このため、サイズが小さくなると励起電子の還元力と価電子帯の酸化力がともに向上する⁴⁶ことになる。量子サイズ効果が発現する粒径の領域は、半導体の種類によ

⁴¹ 「第3章 Section 2 単分散粒子の比表面積と粒径」参照。

⁴² 吸着力が弱すぎると、反応基質を濃縮するという効果がすくなく、強すぎると、光触媒のほうへ移動しないことになる。「強くもなく、弱くもなく」がよい [H. Yoneyama, T. Torimoto, *Catal. Today*, **58**, 133-140 (2000)]. なお、吸着力という場合には、各吸着サイトの結合の強さ (吸着平衡定数) と吸着量 (ラングミュア式では極限吸着量 (飽和値)) の両方をさすことが多いが、ここでは前者についての話である。

⁴³ 「微粒子効果」とよばれることもあるが、これでは内容がはっきりしない。英語では、「size-quantized effect」というものもある。[野坂芳雄, 野坂篤子「入門光触媒」東京図書 (2004) p. 59] に比較的くわしい解説がある。

⁴⁴ 「縮退 (エネルギーレベルが重なっていること) が解ける」という言い方もある。

⁴⁵ 実験的に両者の位置をきめるのはかなりむずかしい。そのため、実際には吸収端位置からバンドギャップをもとめ、拡大分を両方に均等に配分するようである (たいていの概念図はこのようになっている。根拠については著者は知らない)。

⁴⁶ バンドギャップが大きくなり、よりエネルギーの大きい短波長の光で励起するわけであるから、能力が向上するのはある意味で当然である。

ってことなる⁴⁷。何らかの方法で粒径を制御する⁴⁸と、吸収端が短波長側にシフト⁴⁹するので、この粒子をつかって光触媒反応をおこなったときに、活性変化が生じたとしても、上記の表面積の効果と切りはなして議論するのはむずかしい。

- (2) 結晶化度 (crystallinity) : 表面積や粒径は実測できるが、結晶化度を定量するのは容易ではない。一般的には、この用語は、(a) アモルファスではない結晶部分の分率、(b) 結晶欠陥の量 (すくないほど結晶化度が高い)、あるいは、(c) 結晶の歪み⁵⁰の大小 (歪みがすくないほど結晶化度が高い) の意味がふくまれているようである。(a) は DSC⁵¹あるいは XRD⁵²により、(b) は光化学的還元法⁵³により、さらに、(c) は XRD の回折ピークのウイリアムソン-ホールプロット⁵⁴などにより評価することができる。しかし、これらは相互に関連しており、光触媒反応に対する影響はケースバイケースである。ただし、(b) についてだけ考えると、表 3-1 にあるように、おもに再結合の起こりやすさに関連すると思われる。

⁴⁷ アナタース酸化チタンでは、6 nm 程度で 0.02 eV 程度のバンドギャップのひろがりがあるとされている (前掲「入門光触媒」p. 60) が、酸化チタンでは換算有効質量が大きいため、1 nm 以下の粒径でないと量子サイズ効果が発現しない、という話も聞いたことがある。

⁴⁸ 量子サイズ効果が発現するようなナノメートル領域の超微粒子は、たんに粒子どうしが衝突するだけでも、結晶が融合してより大きなサイズの粒子になる傾向があるので、粒子を小さくするだけでなく、粒子間の接触を阻害するための方策が必要である。これは、たいていは、表面を化学修飾することになるので、結果的に光触媒活性に影響をおよぼすことが考えられる。したがって、量子サイズ効果だけを論じるのはむずかしい。

⁴⁹ 短波長側にシフトすることを「ブルーシフト=blue shift」、逆に長波長側にシフトすることは「レッドシフト=red shift」と言う。可視光の長波長側の端っこは赤なのでいいが、短波長は「紫」ではなく、「青」らしい。

⁵⁰ 「ひずみ」とも「ゆがみ」とも読めて、しかも意味がほとんどおなじという不思議なことば (どちらかの読みが誤読なのかもしれない)。これを「たわみ」と読むのを聞いたことがあるが、これはちがうようである。

⁵¹ 「第 2 章 Section 3 示差走査熱量分析 (DSC)」参照。

⁵² 「第 2 章 Section 2 ■実例：アモルファス酸化チタン中のアナタース結晶の定量」参照。

⁵³ 「第 2 章 Section 3 ■実例：光化学反応による酸化チタンの還元」参照。

⁵⁴ 「第 2 章 Section 2 格子の不整ひずみによるピーク幅のひろがり」参照。

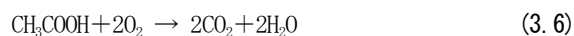
- (3) 結晶型： 光触媒が多形をとる場合、結晶型によって光触媒活性が大きく変化する。酸化チタンでは、天然の結晶として、アナターズ、ルチル、およびブルカイトという3種の結晶型が知られている。これらの構造と合成法については後述する。ブルカイトは合成が比較的むずかしいため、あまり比較されることはすくないが、これまでの報告では、アナターズと同様の活性をしめすようである。アナターズとルチルの活性については、多くの議論がある。

表面積と結晶性のバランスと「反応電子数」⁵⁵

上記の(1)と(2)が、光触媒活性におよぼす影響の度合いは、反応系によってことなる。著者らの経験では、反応が完結するのに必要な電子(正孔)の数である「反応電子数⁵⁶」が大きいものほど、(2)の結晶化度の影響が大きく、逆に、反応電子数が小さいものほど、(1)の表面積の影響が顕著になる。たとえば、銀塩水溶液からの酸素発生反応では、ほとんど、(2)だけによって光触媒活性はきまり、比表面積は小さくても(たとえば2~5 m² g⁻¹でも)よい。



この反応では、4個の正孔によって1分子の酸素が生成するので、反応電子数は4である。いっぽう、酢酸の酸化分解反応、



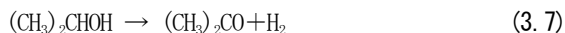
では、ほとんど(1)の表面積だけで活性がきまっている。この反応は、量論式では8電子の過程⁵⁷であるが、実際には、1分子の酢酸と1つの正孔の反応に

⁵⁵ この考え方は、著者と近畿大学理工学部計良(善也)/古南(博)研究室との共同研究によるものである。中心となって実験をおこない、計良/古南研究室で博士の学位を取得した村上伸也氏は、博士研究員として、著者の研究室で研究をつづけていたが、2004年2月に急逝した。道なかばにしてたおれた村上伸也氏の冥福をいのりたい。

⁵⁶ 著者らが名づけたもので、一般的に受け入れられてはいないようである。[H. Kominami, S. Murakami, Y. Kera, B. Ohtani, *Catal. Lett.*, **56**, 125-129 (1998)]

⁵⁷ 酸素分子1つを還元して水にするのに4つの電子が必要なので、式3.6から8ともとめら

よってラジカル種が生じると、後は連鎖反応によって進行するので、反応電子数は 1 と考えてよい。メタノールや 2-プロパノールの脱水素反応では、(1) と (2) の因子がどちらも効いているようで、比較的表面积が大きく、結晶性の高いものが高活性という結果が出ている。この反応系では、酸素がない条件なので、連鎖反応はなく、アルコールの逐次的な酸化が起きている。



このため、たとえば、2-プロパノールからアセトンが生じる反応では反応電子数は 2 となる。

アナタースとルチル

アナタースとルチルでは、アナタースのほうが活性が高いと信じられているが、科学的には根拠が薄弱である。というのは、結晶型がちがうだけで、ほかの物性・特性がおなじ、という試料がえられない⁵⁸からである。現象論的には、酸素存在下での有機化合物（あるいは硫化水素やアンモニアなど）の分解反応では、アナタース粉末の活性が高い⁵⁹。一般的には、特殊な条件でなければ、酸化チタンを調製するとアナタースが生じ、高温で熱処理するとルチルとなることが多い⁶⁰。したがって、アナタースは比較的表面积が大きいものが、ルチルは焼結した小表面积のものがえられやすい。アナタースの活性が高いとされているのは、これが影響している可能性もある。

アナタースとルチルの両結晶の大きなちがいは、バンドギャップであり、前

れる。

⁵⁸ 粉末状の化学物質については、液体や気体の場合とはちがって、物性・特性のほとんどは平均値にすぎない。したがって、その物性値の分布がことなっているにもかかわらず、おなじ平均の物性値をあたえる可能性は否定できない。また、どの物性値をつかえばその試料を特定できるのか、という点もはっきりしない。このような意味で、ある 2 つの粉末試料を比較して、それがおなじであると結論することは不可能である。「第 2 章 Section 1-2 構造特性・物性の分析と解析」参照。

⁵⁹ 正確には、「ルチルだけをふくむ酸化チタンはほとんど活性がない」である。

⁶⁰ 「第 3 章 Section 3 加水分解-焼成法」参照。

者が 3.2 eV, 後者が 3.0 eV である⁶¹. それぞれ吸収端波長が, 388 nm, 413 nm である⁶²ので, 約 25 nm の差があることになっている⁶³. 伝導帯と価電子帯の位置がそれぞれどこにあるのかは, あまりきちんとした報告がない. Grätzel らの報告⁶⁴によると, 価電子帯の位置はほぼおなじで, 伝導帯位置がアナタースのほうが 200 mV 卑 (マイナス) 側にあるとされている. 200 mV の差はあまり大きなものではないが, pH が 0 の条件で, ほぼ 0 V (水素電極基準) であり (図 3-10), 光触媒反応で関連が深い水からの水素発生 (0 V) や, 酸素の還元によるヒドロペルオキシラジカル ($\text{HO}_2\cdot$) の標準電極電位 (-0.046 V) などがちかいところにある.

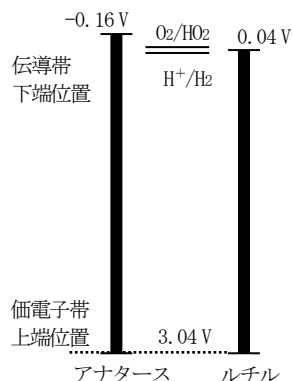


図 3-10 アナタースとルチル伝導帯・価電子帯位置と標準電極電位 (pH=0)

作用スペクトル解析⁶⁵によるアナタースとルチルの活性比較

アナタースとルチルでは, その光触媒反応生成物にちがいはないので, 両者の混合物を光触媒としてもちいる場合, 反応生成物の分析をおこなっても, えられた活性がどちらの結晶相に由来するかを知ることはできない. 現在のところ, 唯一可能と思われる方法は, 作用スペクトルの解析である. これは, アナタースとルチルの吸収波長が 30~40 nm ことなることを利用し, 反応の作用ス

⁶¹ ……と書いてあることが多いが, 正確にバンドギャップをきめるのはむずかしい.

⁶² 「第1章Section 5 光強度と光子数」参照.

⁶³ 実際に粉末の拡散反射スペクトルを比較すると, 30~40 nm のちがいがあのように見える. 「第1章Section 1 図 1-3」参照.

⁶⁴ L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6716 (1996)

⁶⁵ 「第1章Section 5 作用スペクトル」参照.

ペクトルを吸収スペクトルと比較する⁶⁶ものである。

液相系の3反応（メタノールの脱水素反応，銀塩水溶液からの酸素発生反応，および，酸素存在下の酢酸の酸化分解反応）⁶⁷の作用スペクトルを解析した結果，それぞれ，アナタースとルチルの両方，ルチルだけ，およびアナタースだけが活性な結晶相であることが明らかになった⁶⁸（表 3-2）。ただし，これは，混合結晶のうちで，どちらが活性相かという相対的なものであり，それぞれの反応系で，アナタース単独とルチル単独結晶の光触媒活性の大小ではない

表 3-2 アナタース-ルチル混合結晶酸化チタンによる光触媒反応の作用スペクトル解析によって確認した活性結晶相

反応系	条件	活性結晶相	励起電子による還元	正孔による酸化	備考
メタノール脱水素	無酸素・白金担持	アナタース・ルチル	水素イオン（水）からの水素生成	メタノールの酸化	白金無担持では反応しない
銀塩水溶液からの酸素発生	無酸素	ルチル	銀イオンの還元による銀析出	水の酸化による酸素生成	銀イオン吸着量に依存
酢酸の酸化分解反応	空気	アナタース	酸素の還元	酢酸の酸化分解による二酸化炭素生成	酸素の還元生成物は不明

⁶⁶ 半導体の光吸収はピークがないので，吸収端位置を比較する必要があるが，これをもとめるのがまたむずかしい（第2章 Section 2 光触媒による光吸収）。しかたがないので，ある波長における値（光吸収，あるいは，みかけの量子収率）の半分の値をあたえる波長（ $\lambda_{1/2}$ ）をつかって比較した。

⁶⁷ 「第1章 Section 2-4 標準的な実験操作例」参照。

⁶⁸ T. Torimoto, N. Nakamura, S. Ikeda, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5910-5914 (2002)

ことに注意. 1つの結晶相だけが活性である反応系, たとえば, 酢酸の酸化分解反応系では, XRD のピーク強度からもとめたアナタース分率⁶⁹が 5%以下というような, ほとんどルチル酸化チタンとよばれる結晶でも, そのなかのアナタースだけが光触媒として機能している. したがって, このようなケースでは, 光触媒の諸特性を測定して光触媒活性と比較する場合には, 活性相だけの情報をとりだして考える必要がある.

このように, 活性結晶相が反応系に依存する理由は, さまざまである. 2つの結晶相の価電子帯と伝導帯の位置から考える (図 3-10) と, メタノール脱水素反応系では, 励起電子による還元, 正孔による酸化のどちらの反応も, 両結晶で起こりうるものと思われる. いっぽう, 酢酸の酸化分解反応系では, どちらの結晶でも酸化は起こるが, 上述のようにルチルの伝導帯下端のエネルギーがやや低く, 酸素の還元によるヒドロペルオキシラジカルの生成がむずかしいため, 活性が低いと考えることもできる. ただし, 酸素や酢酸の表面吸着量がことなるために, 活性に差が生じることも否定できない. 銀塩水溶液では, 酸化還元の両反応とも, 十分に起こりうる標準電極電位をもっているため, 熱力学的な説明⁷⁰は不可能である. ルチルのほうが, (1) 酸素発生に対して活性が高い, あるいは, (2) 銀イオンの吸着量が多い, などの理由が考えられる. (1) については, ルチルのほうが結晶性が高く, 再結合がすくないのがおもな原因であるが, 微結晶では, 1つの粒子が同時に⁷¹吸収する光子数がすくないため, 4つの正孔を必要とする酸素生成反応が起こりにくいという説明も成り立つ.

⁶⁹ より正確な定量には, 「第2章 Section2 結晶相の定量」にあるような, 標準物質をもちいる必要があるが, ここでは, 単にピークの積分強度比をつかっている.

⁷⁰ 標準電極電位や伝導帯, 価電子帯の位置など, 平衡のエネルギーから考えるのを, 熱力学的 (あるいは平衡論的) な説明とよぶ. 吸着などをふくむ実際の反応機構 (途中の経路) とは関係がないので, ある反応が「起こりうる」という程度の情報しかあたえないことが多い.

⁷¹ 通常の連続光源 (高圧水銀灯) をつかって照射する場合, 粒径が 300 nm の酸化チタン粒子が光吸収する光子数は 10 ns の時間で1個程度であり, これより長い寿命をもった中間体が存在しないと, 複数個の正孔 (あるいは電子) による反応は起こらないことになる.

アナタース-ルチル混合結晶は高活性か

比較的高活性と考えられる酸化チタン粉末にアナタース-ルチル混合結晶のものが多くということは事実である。たとえば、AEROXIDE TiO₂ P 25 (Degussa P-25, 以下「P-25」) は、さまざまな系で高い活性をしめすことが、ほとんど共通認識になっているが、これもアナタースとルチルの混合物⁷²である。人情としては、アナタースとルチルの共存による相乗効果 (synergistic effect) を期待するところであるが、科学的な観点から言えば、この相乗効果を粉末系で証明することは容易ではない。P-25 のアナタースとルチルを分離して、それぞれ単独で使用するよりも活性が高い、あるいは、単独でつけたときの和より活性が大きい⁷³という結果がえられれば、相乗効果をしめすことになるが、実際には、両結晶相を分離できない⁷⁴し、もし、アナタースのまわりをルチルが覆っている⁷⁵、というような構造だと、もともと分離不可能である。

アナタースとルチルの両結晶を混合したときに、両者の間で電子移動が起こることが示唆されている⁷⁶が、これは、比較的大きなルチルの粒子表面にアナタースの微小粒子をつけた場合である。P-25 は、アナタースとルチル (およびアモルファス) がそれぞれが集合したドメインをもっていると報告されている⁷⁷。光触媒反応中に、アナタースとルチルの両結晶がどの程度うまく接触するの

⁷² 多くの論文では、「アナタースとルチルが 7 : 3 の比率である」と引用なしで書かれているが、これをどうやって測定したのかが不明である。引用がくりかえされるうちに、根拠が不明になってしまうおそろしさの典型例と言える。「第 4 章 Section 2 結果と考察 (Results and Discussion)」参照。

⁷³ 光触媒反応では、入射する光量に制限があるため、相乗効果があるときに単独系の活性の和をこえるかどうかは不明である。

⁷⁴ アナタースだけを溶解させて、ルチルをのこすことは可能である [T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2417-2420 (2001)]。

⁷⁵ Degussa は一時期、このような構造であることを主張していたことがある。根拠を明らかにするように要求したことがあるが、明解な回答はえられなかった。[A. K. Datye, G. Riegel, J. R. Bolton, M. Huang, M. R. Prairie, *J. Solid State Chem.*, **115**, 236-239 (1995)] では、そのような複合粒子はないと報告している。

⁷⁶ 松村道雄「ルチル・アナターゼ複合光触媒」橋本和仁、藤嶋昭監修『図解 光触媒のすべて』工業調査会 (2003) p. 68。

⁷⁷ 「第 1 章 Section 2 粉末の前処理」参照。ただし、TEM 試料をつくるときに、懸濁液と粉末のままグリッドにのせるのでは結果がことなり、前者では均一に混合されたものが、後

かもよくわからない。いずれにせよ、ルチルからアナタース（あるいは、その逆方向）に電子が移動する⁷⁸ことを直接証明するのはむずかしい。前項の作用スペクトルの解析をおこなうと、P-25 は（それ以外のアナタース-ルチル混合結晶も同様に）反応系によって、スペクトルが変化し、アナタース、ルチル、あるいは両方の光吸収によって光触媒反応が起こる場合があることがわかっている。作用スペクトル解析は、どちらの結晶表面で反応が起こっているのかについては何も情報をあたえないが、ルチルからアナタースへ電子が移動し、これがさらに酸素分子を還元するという機構を考えれば、ルチルの吸収に相当する作用スペクトルをあたえると予想される。しかし、実際には酸素が還元される酢酸の酸化分解反応系において、ルチルの光吸収はまったく反応に寄与していない。すくなくとも、P-25 については、両結晶間の電子移動はないものと考えられる。

P-25 の活性が高いのは、おそらく、両結晶とも、比較的大表面積で結晶化度が高いため、アナタース結晶で起こりやすい反応系ではアナタース結晶の部分が、ルチル結晶で起こりやすい反応系ではルチル結晶の部分がはたらくためであると思われる⁷⁹。また、市販品でアナタース-ルチルの混合物の場合には、P-25 と同様の理由にくわえて、すべてがルチルに転移するよりすこし低温で処理されており、アナタースの結晶性が高いことが光触媒活性を向上させている可能性がある。

アモルファス酸化チタンの光触媒活性

結晶は、結晶構造が規定されているから結晶である。アモルファスは「結晶ではないもの」がその定義なので、構造が規定されていないことになる。した

者ではドメイン構造をたもったままである〔横野照尚, 松村道雄「構造面から見た二酸化チタン粉末 P-25 (デグッサ) の高い光触媒活性の原因」触媒, 45, 35-37 (2003)〕とされているので、光触媒反応中では均一に混合されているのかもしれない。

⁷⁸ アナタースのほうが伝導帯下端のエネルギーが高いので、ルチルから電子が移動するのはむずかしいが、「0.2 eV 程度のちがいなら問題ない」という説明もある。もしそのとおりなら、電位の問題は厳密には議論できないことになる。

⁷⁹ つまり、相乗効果はないということになる。

がって、さまざまなアモルファス酸化チタンがあるときに、それらがおなじ構造かどうかはわからない。この意味で、アモルファス酸化チタンの光触媒活性を論じるのはむずかしいと言わざるをえないが、経験的には「まったく活性がない」ようである⁸⁰。一般的に、アモルファスの微粒子は小さな粒径（大きな比表面積）であることが多いので、光触媒活性に影響をあたえる因子のうち、反応基質量は十分であると考えられるが、再結合が起りやすいことが、低（無）活性の原因であると思われる。結晶でないアモルファスに結晶欠陥は存在しないが、結晶ならば結晶欠陥と考えられるような構造がアモルファス固体中に多くふくまれることは容易に理解できる。

⁸⁰ B. Ohtani, Y. Ogawa, S. -i. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3746-3752 (1997). この論文は、「アモルファス酸化チタンが活性がない」ことの文献としてよく引用されている。2004年11月現在で、87回（じぶんの論文で引用しているのもふくむ）。考えてみれば、アモルファス酸化チタンについて調べたものがほかにはない。

Section 2

主要因子の制御

2-1 組成

光触媒の組成

光触媒の性能は、まず組成、つぎに結晶型や粒子径などの因子が影響とすると考えられている。無機物であろうと、有機物⁸¹であろうと、あるいは有機-無機複合体であろうと、それが光を吸収するかぎり、その活性の大小はともかく光触媒になりうるので、組成は何でもよい。というか⁸²、どのような組成の光触媒をもちいるかについては、この項だけで論じることは不可能である。

d 電子の数

ただし、金属酸化物にかぎって言えば、基本組成についてだいじな経験的指標がある。それは、金属酸化物のうちで、水の分解⁸³において活性をしめすが、金属カチオンの電子状態のうちで、d 軌道⁸⁴に電子がない (d^0)、あるいは

⁸¹ 有機化合物の半導体、たとえば、ポリパラフェニレンをもちいる光触媒反応も研究されたことがあった。モノマーの構造を変化させると、半導体としての構造を変化しうることと、高分子と基質の相互作用により、光触媒反応の選択性が期待できるが、調製の手間とコスト、光触媒反応による自己分解の問題からか、今は研究されていない。

⁸² 「というか」という一種の接続詞は、書きことばではないと思っていたのだが、村上春樹が、[村上春樹、柴田元幸著「翻訳夜話2 サリンジャー戦記」文春新書 (2003)] の冒頭でつかっている。「てか」はまだ口語か。

⁸³ 厳密に水素と酸素の物質質量 (モル) 比が 2 : 1 かどうかはべつにしての話である。

⁸⁴ d 軌道とは、方位量子数 l が 2 の軌道関数である。 l は (n (主量子数) - 1) 以下という制限があるので、主量子数 n が 3 以上の場合だけに限られ、3d, 4d, 5d, ……軌道を考えることになる。d 軌道には 5 種類あり、それぞれに 2 個ずつの電子を収容できるので、1 つの殻の d 軌道の最大の合計電子数は 10 個である。

表3-3 第3周期 / 第4周期の金属元素^aの電子配置^b

番号	記号	元素名	分類 ^c	d ⁰ /d ¹⁰	色 ^d	3d	4s	4p	4d	5s	5p
19	K	カリウム	s	K ⁺	白	0	1	0	0	0	0
20	Ca	カルシウム	s	Ca ²⁺	白	0	2	0	0	0	0
21	Sc	スカンジウム	d	Sc ³⁺	白	1	2	0	0	0	0
22	Ti	チタン	d	Ti ⁴⁺	白	2	2	0	0	0	0
23	V	バナジウム	d	(V ⁵⁺)	茶褐	3	2	0	0	0	0
24	Cr	クロム	d	(Cr ⁶⁺)	暗赤	5	1	0	0	0	0
25	Mn	マンガン	d	-	-	5	2	0	0	0	0
26	Fe	鉄	d	-	-	6	2	0	0	0	0
27	Co	コバルト	d	-	-	7	2	0	0	0	0
28	Ni	ニッケル	d	-	-	8	2	0	0	0	0
29	Cu	銅	d	(Cu ⁺)	赤	10	1	0	0	0	0
30	Zn	亜鉛	d	Zn ²⁺	白	10	2	0	0	0	0
31	Ga	ガリウム	p	Ga ³⁺	白	10	2	1	0	0	0
32	Ge	ゲルマニウム	p	Ge ⁴⁺	白	10	2	2	0	0	0
37	Rb	ルビジウム	s	Rb ⁺	淡黄	10	2	6	0	1	0
38	Sr	ストロンチウム	s	Sr ²⁺	白	10	2	6	0	2	0
39	Y	イットリウム	d	Y ³⁺	白	10	2	6	1	2	0
40	Zr	ジルコニウム	d	Zr ⁴⁺	白	10	2	6	2	2	0
41	Nb	ニオブ	d	Nb ⁵⁺	白	10	2	6	4	1	0
42	Mo	モリブデン	d	(Mo ⁶⁺)	白	10	2	6	5	1	0
43	Tc	テクネチウム	d	-	-	10	2	6	6	1	0
44	Ru	ルテニウム	d	-	-	10	2	6	7	1	0
45	Rh	ロジウム	d	-	-	10	2	6	8	1	0
46	Pd	パラジウム	d	-	-	10	2	6	10	0	0
47	Ag	銀	d	Ag ⁺	白	10	2	6	10	1	0
48	Cd	カドミウム	d	Cd ²⁺	赤褐	10	2	6	10	2	0
49	In	インジウム	p	In ³⁺	白	10	2	6	10	2	1
50	Sn	スズ	p	Sn ⁴⁺	白	10	2	6	10	2	2
51	Sb	アンチモン	p	Sb ⁵⁺	黄白	10	2	6	10	2	3

^a 第5周期以降は省略。

^b 3p以下の軌道はすべて(18電子)うまっている。この表の元素では4fはすべて空。

^c ブロックによる分類・s:s ブロック元素(典型元素)/p:p ブロック元素(典型元素)/d:d ブロック元素(遷移元素)。

^d d⁰あるいはd¹⁰状態のカチオンをふくむ金属酸化物の色。「白」は無色のものをふくむ。

すべてうまくしている (d^{10}) 場合だけ⁸⁵ということである。これについては、さまざまな説明が考えられる。1つの理由としては、 d 軌道に空きがあると、さまざまな原子価をとりうるため、光触媒としてもちいたときに、励起電子や正孔のトラップサイトとしてはたらいで再結合を促進する可能性が考えられる。

表 3-3 に第3および第4周期の金属元素（それ以上の原子番号のものは省略）の電子配置、および、 d^0 あるいは d^{10} 状態になるイオン種、およびそのカチオンをふくむ金属酸化物の色をしめす⁸⁶。金属酸化物を考えたときに、酸化チタン (IV) は d^0 状態である。遷移金属をふくむ化合物が多様な色をしめすのは、 d 電子による⁸⁷ことが多いが、これらの d^0 あるいは d^{10} 状態のカチオンをふくむ金属酸化物の色は、白（あるいは無色）がほとんどである。

Scaife のプロット

金属酸化物のバンド構造については、Scaife の有名な報告⁸⁸がある。これは、金属酸化物あるいは複合金属酸化物について、そのバンドギャップとフラットバンドポテンシャル⁸⁹をプロットしたもの（**図 3-11**）で、ほとんどのものが、傾き-1 の直線上にのる。フラットバンドポテンシャルが伝導帯下端の位置をあらわすとすると、このことは、価電子帯の位置が一定であること、および、バンドギャップがひろがると、その分だけ伝導帯位置が上昇することをし

⁸⁵ たとえば、[井上泰宣「 d^{10} 電子状態の水分解用典型金属酸化物光触媒」橋本和仁、藤嶋昭監修『図解 光触媒のすべて』工業調査会（2003）p.290] や、[工藤昭彦「光触媒反応の基礎」岩本正和監修『環境触媒ハンドブック』エヌ・ティール・エス（2001）p.843] に解説がある。

⁸⁶ 可能性があるという程度である。「-」については d^0 あるいは d^{10} 状態をとることがかなりむずかしいという意味。

⁸⁷ d 電子のエネルギーは、もともと五重に縮退しているが、配位子場分裂によって縮退が一部解けて2つの縮退した準位をもつ。これに電子が不完全に入った場合には、この2つの準位間での電子遷移（励起）が起こる。これを、「 $d-d$ 遷移」とよぶ。遷移金属化合物がそれぞれ特有の色をしめすことが多いのは、このためである。

⁸⁸ D. E. Scaife, *Solar Energy*, **25**, 41-54 (1980)

⁸⁹ 半導体試料を電極とし、インピーダンス測定をおこなって、モット-ショットキー解析によりもとめることができる。空間電荷層がなく、バンドがフラット（電位勾配がない）状態に対応し、 n 型半導体では、伝導帯下端にほぼひとしいと考える。

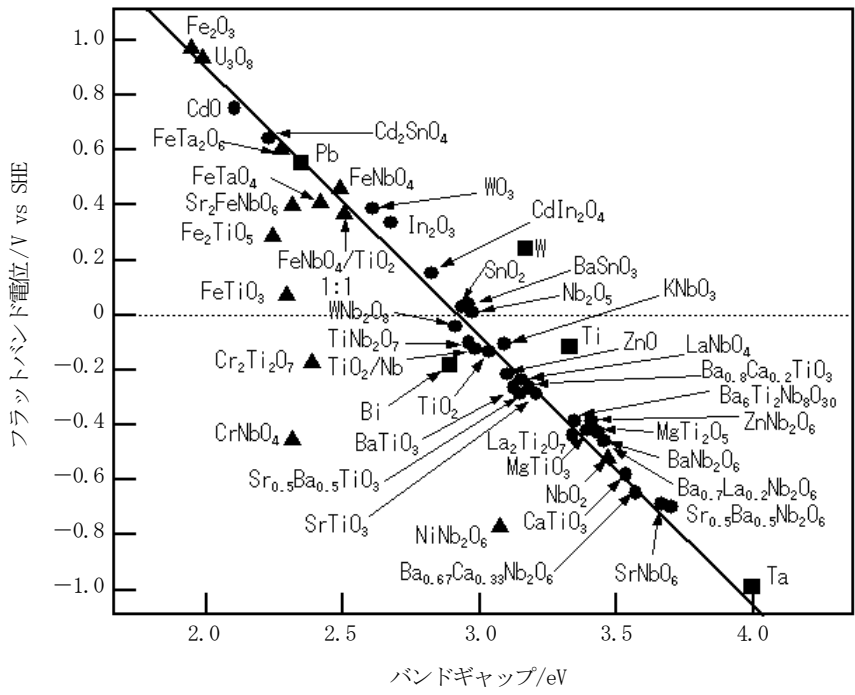


図3-11 各種金属酸化物のバンドギャップとフラットバンド電位の関係

Scaife のプロットをトレース。ただし、シンボルは変更した。■：金属の電解酸化被膜，●： d^0 あるいは d^{10} 状態のもの，▲：部分的にみだされたd軌道をもつ酸化物

めしている。価電子帯はおもに酸素の 2p 軌道によって、伝導帯は金属の軌道によって構成されているためと説明されている⁹⁰。したがって、このプロットにある金属酸化物については、目的の還元反応の標準電極電位より卑（マイナ

⁹⁰ 光触媒の分野では、「さまざまな半導体光触媒の伝導帯と価電子帯の位置」として、伝導帯下端と価電子帯上端をよこ線でしめし、これをたて線につないだ「I」字型で表示した図があって、さまざまな解説にくりかえし引用されている（著者も何度かつかったことがある）。この図のルーツは不明だが、Scaife のプロットから考えれば、金属酸化物はすべて、価電子帯上端位置がおなじはずなのに、そうはなっていない。Scaife のプロットといっしょにしめている解説もある。読者に判断をもとめるということか……

ス) 側のフラットバンド電位をもつものをえらばよい。励起電子によって水を生成させる場合には、約 2.9 eV 以上のバンドギャップが必要である。

このプロットで直線からはずれているものを考えてみる。図の上側にはずれているのは、タングステンとタンタル、チタンの電解酸化被膜⁹¹である。下側にはずれているのは、すべて、 d^0 あるいは d^{10} 以外の電子状態の金属をふくむものである⁹²。後者の場合には、酸素の 2p 軌道にくわえて金属の軌道が価電子帯を構成するために、価電子帯の上端が上昇するためと思われる⁹³。一定である価電子帯上端のエネルギー（約 +3 V（標準水素電極基準））は十分すぎるほど深いので、バンドギャップを小さくして、より波長の長い光によって反応が起こるようにするには、伝導帯を下げずに価電子帯を上昇させるのがよい。この意味でこれらの例外は、理想的ではあるが、みたされていない d 軌道のために、残念ながら光触媒活性をほとんどしめさない⁹⁴。

不純物の制御

ここでは、量論組成からはずれるものを不純物とよぶことにする。半導体中の不純物制御の例としては、原子価がことなる原子を混入（ドーパ/ドーピング）させることが多い。たとえば、ケイ素（シリコン）に、価数の大きい 5 価のリンをドーピングすることにより n 型の半導体に、逆に 3 価のヒ素をドーピングすることにより p 型の半導体をえることができ、これによってさまざまな半導体素子が開発されてきた。金属酸化物などの化合物半導体では、異種元素のドーピングだけでなく、どちらかの成分を過剰にする、あるいは不足にすることによっても、半導体としての特性が変化することが知られている。とくに、金属酸化物では、酸素欠陥がよく知られている。このようなドーピングを、光

⁹¹ プロットからはずれる理由は不明だが、チタン板の酸化では、白色にはならず、一部が Ti^{3+} 状態になっている。このような低次の（不完全な）酸化物の影響が考えられる。

⁹² 逆に、d 軌道がみたされていない金属の酸化物でも直線にのっているものはある。

⁹³ 図 3-11 で言えば、直線上の点が水平方向に移動したと考えればよい。

⁹⁴ 著者の未発表データ。当時の光触媒の研究者なら誰でも、この例外化合物を合成したようである（光触媒として有効だったという話はきかない）。著者の研究室にも残骸がのこっている。重金属をふくむので捨てにくいからである。

触媒に適用しようとするところみはふるくからあった。ドーピングによって、より長い波長領域に吸収が生じ、この波長領域でも光触媒活性をしめすが、ドーピングしない場合の吸収領域における光触媒活性が低下することが多い。

触媒の場合には、このような不純物や結晶欠陥が反応活性点になることがあり、このために触媒活性が向上することもあるが、光触媒では、かならずしも活性向上にむすびつかない。不純物が、吸着や反応に関係するサイトとして機能するとともに、再結合を促進するからである⁹⁵。結晶中の励起電子-正孔を利用する以上、結晶中、あるいは、その表面に不純物や欠陥を導入することは、再結合を促進する可能性があることを覚悟しなければならない。

酸化チタンの純度と光触媒活性の関係については、松村らが報告⁹⁶している。水の酸化による酸素の発生反応では、酸化チタンとしての純度が高いほど活性が高いというものである。当然、純度以外のたくさんの因子も同時に変化しているため、活性がすべて純度できまっているとは思えないが、純度が低いものは再結合中心となるサイトが多いことは容易に想像される。前述のように、 d^0 と d^{10} 状態の金属イオンの酸化物が水分解に活性をしめすのは、再結合を促進する d 電子がないことが1つの理由として考えられており、水の分解による酸素発生のように、4電子（正孔）の移動が必要な光触媒反応では、再結合の制御が重要であることがわかる。

結晶欠陥

酸化チタンの結晶欠陥についてはすでに解説した⁹⁷。欠陥は表面とバルクの両方に存在し、両者の量比は、比表面積の増大とともに大きくなる。したがって、ことなる種類の酸化チタン光触媒を比較する場合には、結晶欠陥量とも

⁹⁵ 著者の研究室の報告としては、[S. Ikeda, N. Sugiyama, B. Pal, B. Ohtani, H. Noguchi, K. Uosaki, G. Marci, L. Palmisano, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 267-273 (2001)] がある。超高速レーザによる実験の結果、金属イオンのドーピングが再結合を促進することをしめした。

⁹⁶ たとえば、[松村道雄「合成反応への応用研究から見てきた二酸化チタン光触媒の諸特性」第92回触媒討論会（徳島）3C18（2003年9月20日）]。

⁹⁷ 「第2章 Section 3-4 光触媒の結晶欠陥」参照。

に比表面積も変化しているので、欠陥量と光触媒活性の関係についての解析は単純ではない。これについては後述するが、前項の議論とおなじように、酸素生成反応系、



においては、結晶欠陥量が多い酸化チタンほど活性が低い⁹⁸。

2-2 光吸収

基礎吸収

光触媒の光吸収特性はその組成と電子構造（電子エネルギー準位）によってきまる。一定組成であれば、光吸収できる光の最低エネルギー値は、最高被占準位と最低空準位の差である。半導体であれば、これらのそれぞれがバンド（価電子帯と伝導帯）を形成しているため、その間の禁制帯幅をこえるエネルギーをもつ光を吸収することはすでに説明した。このような吸収を基礎吸収とよび、不純物や結晶欠陥による光吸収とは区別する。この固体物質の基礎吸収特性は、物質の組成と結晶構造によって一義的にきまるものであるが、あたえられた結晶構造から電子構造を予想する方法はまだ完全には確立されていない⁹⁹。現在つかわれているのは、ほとんどが実測値である。

量子化学計算

電子構造を予測する方法の1つが量子化学計算¹⁰⁰である。計算化学は著者の専門外であり、また、経験も乏しいので、表層的な説明しかできないが、量子

⁹⁸ S. Ikeda, N. Sugiyama, S.-y. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, H. Noguchi, K. Uosaki, T. Torimoto, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 778-783 (2003).

⁹⁹ ……ように思われる。

¹⁰⁰ 固体材料の電子構造を知るための量子化学計算を「バンド計算」とよぶ。

化学計算の概略をしめすと以下ようになる。

- (1) 原子から構成される化学物質の物理的、化学的な性質は、化学物質中の電子の挙動（状態）によって決定される。
- (2) 分子内の電子の挙動（状態）を分子軌道（Molecular Orbital）¹⁰¹であらわす。これをもとめるには、電子に関するシュレジンガー（Schrödinger）の波動方程式¹⁰²を解く。分子軌道は1個の電子の位置と時間の関数で、その2乗（ $\Psi^* \Psi$ ）が電子密度の確率的分布をあらわす。
- (3) シュレジンガー方程式を近似なしで解こうとするのが第一原理計算（第一原理¹⁰³にもとづく計算）、あるいは *ab initio*¹⁰⁴計算である。原理的には、電子が2個以上ある場合には、解析的には解けない¹⁰⁵ので、まったく近似なしというわけではない。したがって、その定義はつかう人によってことなるが、一般的には、経験的パラメータ（実験値）をつかわないことにす

¹⁰¹ 正確には「1電子分子軌道関数（Molecular Orbital Function）」。「 Ψ 」（ギリシャ文字「ぷさい」の大文字）をつかうことが多い。

¹⁰² 通常は、「シュレジンガー（Schrödinger）方程式」と略される。この式は、電子の粒子性と波動性という2面性をあらわすものである（らしい＝著者の理解力の程度を示している）。

¹⁰³ 第一原理（first principles [複数である]）ということばは、第1から第 n まで原理があつて、そのうちの1番目、というわけではなくて、根本という意味でつかわれているようである（そのため、本書では漢数字の「一」をつかっている）。「第一原理」と「*ab initio*」がまったくおなじものなのかどうかをしらべてみても、たいがいは「ほぼおなじ」とされている。しかたがないので、ここでは、ほぼおなじとしておく。なお、化学系の人には「*ab initio*」、(固体)物理系の人には「第一原理」とよぶことが多いように思う。

¹⁰⁴ ラテン語で「はじめから」の意味。ラテン語はイタリック（斜字体）にするというきまりがある（ようだ。が、英語化しているものはなくてもいいという投稿規定もある [日本応用物理学会誌]）。著者はずっと「アピニシヨ」あるいは「アブイニシヨ」だと思っていたが、調べてみると、「アブイニシヨ」、「アブイニシオ」と読むと解説しているものが多い。ちなみに、小学館ランダムハウス英和大辞典第2版編集委員会編「ランダムハウス英和大辞典 第2版」では、発音記号は【:・↓ □□□□□□□】（Microsoft WORDでの発音記号の入力については「<http://www.onosho.ed.jp/info/phoneticsymbol/phoneticsymbol.htm>」を参照）なので英語読みなら後者となる。*ab* のラテン語読みも調べたかぎりでは、「アブ」であった。

¹⁰⁵ 電子間のクーロン相互作用があるため。

る，と考えることが多い。

- (4) シュレジンガー方程式を（近似的¹⁰⁶）解く方法として代表的なものが，分子軌道法と密度汎関数法¹⁰⁷である．基本的には，分子軌道法（Hartree-Fock や MP, CI 法）では1電子軌道を組みあわせて，全体の解を組み立てる．いっぽう，密度汎関数法は1電子軌道をもちいないで，全電子密度のみでエネルギーなどを計算する．

密度汎関数法によるバンド計算については，産業技術総合研究所の小林一昭氏のサイト¹⁰⁸に詳細な記述があるので紹介しておく．また，光触媒の電子構造については，「入門光触媒」¹⁰⁹に比較的くわしい解説がある．

バンド構造と状態密度

バンド計算をおこなった結果は，**図 3-12** にしめすようなバンド構造図（ E - k 曲線）をつかって表示して議論することが多い．ここにしめすのはケイ素（シリコン）のものである¹¹⁰．たて軸はエネルギーを電子ボルト単位でしめたもので，曲線でしめすバンド¹¹¹に低いエネルギーから電子を入れていったときに，もっとも高いエネルギーのバンドの位置をゼロにあわせている．それより

¹⁰⁶ ここでの「近似的」とは，解析的には解けないので，第一原理計算をもふくめて，何らかの計算によって分子軌道をもとめるという意味．

¹⁰⁷ 「密度+汎関数」である．英語では「Density Functional Theory」なので「DFT」とも呼称されるが，Theoryなら理論にちかい．

¹⁰⁸ <http://www.geocities.co.jp/Technopolis/4765/INFO/guidej.html>

¹⁰⁹ 野坂芳雄，野坂篤子「入門光触媒」東京図書（2004）p. 35.

¹¹⁰ [石井昇「物性論入門」共立出版（2001）p. 86 の図 6.9] をトレースしたもの（「だいたいの形」をしめすため，多少のずれがあるのはご容赦ねがいたい）．ほんとうは酸化チタンのものをあげたかったが，結晶構造が複雑なため，トレースするのをあきらめた．たとえば，ルチルのものについては，[K.-H. Hellwege, O. Madelung eds., "Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series", Vol. 17 (Semiconductors) Springer-Verlag, Berlin (1984) p. 414] にある．状態密度曲線は，[大成誠之助「固体スペクトロスコピー」裳華房（1994）p. 56 図 3.19] をトレースした．

¹¹¹ それぞれの曲線がバンドである．ふつうは，内殻電子をのぞき価電子以上のものをしめす．それぞれに2個ずつの電子を収容できる．

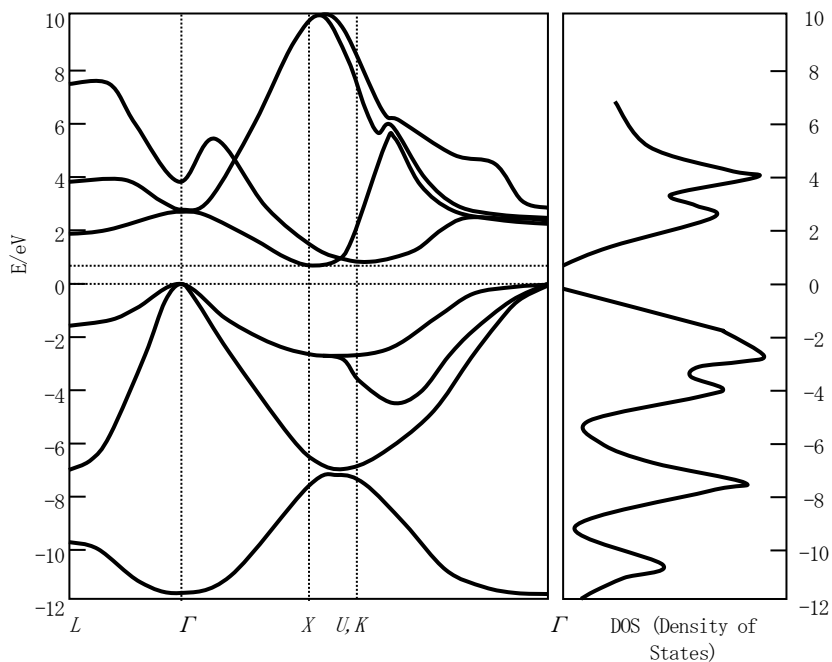


図3-12 ケイ素（シリコン）のバンド構造（左）と状態密度曲線（右）

上のバンドには電子は入っていない。したがって、エネルギーが負のバンド (filled band) は価電子帯に、正のもの (empty band) は伝導帯に対応する。よこ軸は、電子の（運動量の）波数（波数ベクトル： \mathbf{k} ）で、対象とする結晶の逆格子空間を考えたときに、第1ブリルアン（ブリュアン）ゾーンの逆格子ベクトルをしめしている¹¹²。このうちで対称性のよい点に名前がついていて、それぞれ1文字の記号であらわされる¹¹³。各点の間を適当に分割して計算し、そ

¹¹² といっても著者はあまり理解していないから説得力はない。このあたりの勉強は、たとえば、[金持徹編著「固体電子論」裳華房（1995）]などで……

¹¹³ それぞれの定義が書いてある本が意外にない。おそらく、群論の専門書にあると思うが、著者の書棚にはなかった。かならず出てくるのは「 Γ （がんだま）」で、これは $\mathbf{k}=0$ の点（[000]）。ほかには、 X （[100]）、 L （[111]）、 W 、 M 、 R 、 U 、 Z 、 S 、 A 、 V 、 Y 、 T 、 A 、 Σ 、 Δ などが出てくる（かっこ内は \mathbf{k} の逆格子空間での方向）。上記の“Landolt-Börnstein”には

れをつないで曲線としている．そのため、おなじ点が現れることになる（図では Γ ）．

filled band と empty band のエネルギー差がバンドギャップ¹¹⁴であるが、図のケイ素の場合には、前者の上端と後者の下端では波数がずれている．このようなバンド構造における光吸収を間接（バンドギャップ）遷移とよび、励起ともなって結晶格子の振動励起（フォノン）が必要となる¹¹⁵．これに対して、おなじ k 点で励起が起こるものを直接（バンドギャップ）遷移とよぶ．酸化チタンのルチルとアナタースの結晶の計算結果¹¹⁶では、filled band の上端はどちらも Γ 点、empty band の下端はそれぞれ、 M および Γ 点であるので、この結果だけを見れば、前者は間接遷移、後者は直接遷移ということになる．直接遷移と間接遷移のちがいは、吸収端ちかくの立ち上がり、前者が後者より急峻であるとされている¹¹⁷．

バンドを k について積分した（よこに足しあわせた）のが、状態密度（分

ルチル結晶の逆格子空間での第1ブリルアンゾーンの各点の名称をしめした図がある．

¹¹⁴ たいがいの計算値は実測値とあわないが、「なぜあわないのか」ということの原因はいつも用意されていて、そのことを質問しても議論にはならない．バンドギャップがあわなくても、それ以外のことは「あっている」とすることが多い（という誤解であることをのりつつ……）．

¹¹⁵ 逆に、励起電子と正孔が再結合する場合、直接遷移型では光を出す（発光する）確率が高いが、間接遷移型ではフォノンを放出するので発光しにくい．ケイ素は間接遷移型であり、発光しないため、電解処理をして作製する「ポーラスシリコン」が発光することがわかったときに注目をあつめた．

¹¹⁶ 同一の計算ではない．ルチルは上記の“Landolt-Börnstein”，アナタースは「入門光触媒」¹⁰⁹（もとの文献は、R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **61**, 7459-7465）．

¹¹⁷ が、実感としては、逆である．アナタースのほうがなだらかに吸収が増大するように思える．じつは上記の Asahi らの論文でも、計算の出発点である格子定数（第一原理計算でも格子定数のような経験的パラメータはつかわれるらしい）をすこしいじると、 $M \rightarrow \Gamma$ の間接遷移になる、とのことなので、現段階では、計算によって直接遷移と間接遷移のいずれであるか、という判断はむずかしいと言える．OLCAO (Orthogonalized Linear Combination of Atomic Orbitals) 法による計算 [S. D. Mo, W. Y. Ching, *Phys. Rev.*, **B51**, 13 023-13 032 (1995)] では、ルチル、アナタース、ブルカイトは、それぞれ、直接遷移 (Γ)、間接遷移 ($M \rightarrow \Gamma$)、および直接 (Γ) という結果が出ている．なお、酸化亜鉛 (ZnO) は直接遷移型であるとされており、酸化チタンより近紫外領域での吸収が大きいと考えられている．

布) 曲線である。ここでは、よこに DOS¹¹⁸ (Density Of States) をたてにエネルギーを描いてあるが、これはバンド構造図にあわせているからで、たてとよこが逆のプロットもある。この状態分布曲線について、結晶中の各原子の寄与を見積もることも可能で、それを表示することもある¹¹⁹。さらに、計算結果にもとづいて、複素誘電率をもとめ、さらに、光学特性をもとめることができる¹²⁰。

このバンド構造解析にもとづいて議論されることが多いのは、バンドギャップがどれだけか(可視光が利用できるのか)、添加した不純物や第3成分の原子軌道が、孤立したバンドを形成するのか、あるいは、価電子帯、伝導帯の幅をひろげるのか、などである。

2-3 結晶構造

熱力学のおよび速度論的安定性

結晶は、アモルファス(無定形)状態よりエネルギー的に安定であることは、熱分析のところでのべたとおりである。したがって、加熱して原子の配置の変化が起こりやすい状態にすれば、最終的にはかならず結晶状態になる。また、同一組成の化学物質で、ことなる結晶構造が存在する(これを多形 = polymorph とよぶ)場合には、もっとも密度が高い結晶が最安定であり、熱処理等によりその結晶状態に変化する。これを熱力学的支配とよぶことがある。これに対し、アモルファスや最安定以外の結晶でも、実際には合成することが可能であり、事実上安定なものとしてとりあつかうことができる。これは、平

¹¹⁸ 「どす」と読む。DOSの単位は、「1原子あたりの電子数」あるいは、実際的に「単位体積あたりの数」になるように思われるが、きちんと書いてある解説が見つからなかった。

¹¹⁹ 「価電子帯は、やはり酸素の2p軌道からできていますが……」というような会話がなされる。

¹²⁰ 物理の領域の論文ではこのような光学特性に関する議論が多いが、光触媒関連の論文や発表ではあまり出てこないようである。理由は不明。

平衡として最安定の構造に変化するべきものではあるが、平衡にいたる速度が非常におそく、実際には無視できるほど小さいことによる。このような状況を速度論支配とよび、最安定ではないが、実際上安定な状態を「準安定」とよぶ。酸化チタンを例にとれば、ルチル結晶がもっとも密度が高く安定であり、アナターズやブルカイトなどの結晶、およびアモルファスの酸化チタンは、加熱によりルチルに変化するが、それぞれを選択的に調製することもできるし、常温で使用するかぎりこのような結晶転移は無視できる。

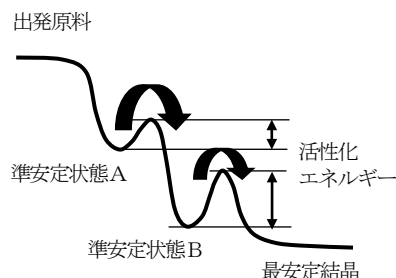


図 3-13 結晶の安定性と転移のモデル

結晶のつくり分け

最安定以外の結晶型¹²¹が速度論的に安定であるということは、最安定構造へと変化する反応の活性化エネルギーによってきまることが意味している。したがって、平衡論的安定性が、出発物と生成物の2つの構造だけできまると対して、速度論的安定性は、中間状態（活性化状態あるいは遷移状態）のエネルギーによってきまるので、どうすれば目的の構造をつくることができるかはそれぞれの結晶構造によってことなり、一般的な法則は存在しない。すなわち、結晶のつくり分けは、経験的にえられるノウハウだけがたよりになる。酸化チタンについては後述する。

¹²¹ 「けっしょうけい」には、「結晶形」「結晶型」「結晶系」の3つの書き方があり、あまりきちんとした区別の認識がないままつかわれているようである。著者の認識としては、「～形」は、結晶（あるいは微結晶）の肉眼や顕微鏡で見たときの外形：たとえば、アナターズの『十面体形状』や水晶の『とがった六角柱』など、「～型」は、多形の区別：たとえば『アナターズ』や『ルチル』など。「～系」は結晶の構造的分類の名称：たとえば『立方晶系』や『正方晶系』など、であるがこれが常識というわけではないので注意。

酸化チタン結晶の多形

よく知られているように酸化チタンには、アナターズ¹²²、ルチル¹²³、およびブルカイト¹²⁴の3種の結晶が『天然に存在』する。人工的な結晶は、これら以外にも、TiO₂(B)、あるいはTiO₂(H)などが知られている。後者が、一見組成式のような名称をもっているのは、anataseなどの名称が天然の鉱物についてあたえられるためである。天然結晶の3種類は和名もあり、それぞれ、鋭錘石、金紅石、および、板チタン石であるが、ゼオライトが一般に「沸石」と呼称されないのとおなじように、天然の鉱石そのものをさす以外はカタカナ表記（あるいは英語表記）がつかわれる¹²⁵。

ルチルの結晶構造

ルチルの結晶構造は、X線回折に関する解説¹²⁶の中にしめした。図3-14にべつの表示をしめす。これと図3-16（アナターズ）、図3-21（ブルカイト）の図は、アメリカのCenter for Computational Material Scienceのウェブページにある「Crystal Lattice-Structure」から転載したものである¹²⁷。このサイト

¹²² 「anatase」。「アナターゼ」は「anatase」のドイツ語読みからきているものと思われる。標準化学用語辞典（日本化学会編「標準化学用語辞典」丸善（1993））では「アナターズ」と表記されているが、「アナターゼ」の表記も多い（小野嘉夫・御園生誠・諸岡良彦編「触媒の事典」朝倉書店（2000）や長倉三郎・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）など）。なお、欧米人の発音は「アナテイス」にちかい（<http://www.yourdictionary.com/ahd/a/a0283100.html>）。

¹²³ 「rutile」。欧米人の発音は「リユーティユ」にちかい（<http://www.yourdictionary.com/ahd/r/r0359000.html>）。アメリカ人は、「i」を「アイ」と発音するのがすき（「semiconductor」でさえ「せまいこんだくた」である）なようで、「リユータイユ」。なお、この鉱物名はラテン語の「rutilus（『赤、輝く、赤み、金紅色』の意味）」に由来する。

¹²⁴ 「brookite」。「ブルッカイト」とつづる場合もある。この名称は、イギリスの鉱物学者 Henry James Brooke（1771-1857）にちなんでつけられたとされている（<http://69.1911.encyclopedia.org/B/BR/BROOKITE.htm>）が、発見者なのかどうかは不明。

¹²⁵ すべての結晶についてあてはまるわけではない。カタカナ表記が定着していない場合には、べつのよび方をするところがある。

¹²⁶ 「第2章 Section2 結晶構造」参照。

¹²⁷ Crystal Lattice Structures Web page, <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>, provided by the Center for Computational Materials Science of the United States Naval Research Laboratory.

は、「内容がまちがっていても責任はとらない」が、「引用を明記すれば転載は自由」というもので、さまざまな結晶について、座標の数値データやここに示したような図、さらに、アプレット¹²⁸をつかえば、ウェブ上で結晶図形を回転してながめることができるなどの機能がある（後述）。結晶についての情報をえるには最適のサイトである¹²⁹。

前掲の図（第2章 Section 2 結晶構造 図 2-11）とはちがって、図 3-14 では紙面が結晶の xy 平面とほぼ平行になっている。各原子（イオン）

をそのまま表現¹³⁰すると見づらいので、このように小さめのサイズで描くことが多い（この図の場合には、酸素とチタンをおなじサイズで表現）が、実際のパッキングでは隣接する酸素とチタンは接触しているものと考えられる。中心にあるチタンは6個の酸素原子に囲まれており、その6個の酸素の中心が正八面体¹³¹を形成している。頂点にあるチタンもやはり正八面体の中央に存在する。いっぽう、酸素は、3つのチタンからなる正三角形の中心（重心）に位置する。なお、これらの結晶構造の図については、ふるい文献ではまちがいが多い¹³²。

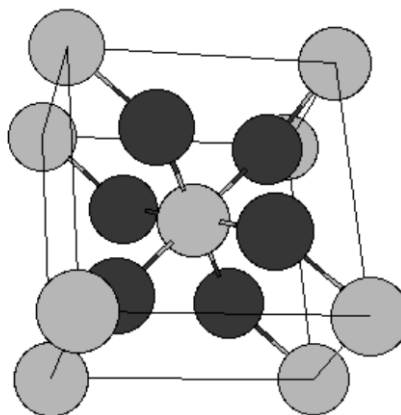


図 3-14 ルチルの単位格子

濃色：酸素・淡色：チタン

¹²⁸ ウェブブラウザ（Internet Explorer など）上で動くソフトウェア。

¹²⁹ 驚くべきことに、このサイトでは結晶型の追加要求も受けつけるという念の入りようであり、内容に対する自信が感じられる。日本にはこういうサイトはない（さがしても見つからない）。

¹³⁰ とはいってもその大きさは厳密な意味では測ることはできないが……

¹³¹ octahedron=square bipyramid（2つのピラミッド構造を底面をつないだという意味。厳密に正八面体であるかどうかは確認していないが、ルチルの場合にはほぼ正八面体=すべての面が正三角形）。

¹³² たとえば、[清野学「酸化チタン」技報堂出版（1991）p.48]。てもとにあるのは、1版1刷（1991年6月25日）。

ルチル結晶中の正八面体配置を図 3-15 にしめす。正八面体の中心をはさんで対称の位置にある 2 つの辺（どの組みあわせでもまったくおなじ）で稜共有して直線上にならんだ列（カラムとよぶ）があり、共有する稜の向きが、 xy 平面上で 90° 回転したカラム（上下方向に $c/2$ だけずれている）と接している。この共有稜の向きが互いちがいのなったカラムがつまっている構造である。この構造は、 TiO_6 八面体の充填構造としてはもっとも高密度¹³³であり、これがルチルの熱力学的安定性の理由¹³⁴となっている。

前述したように、ルチル結晶の XRD パターンでは、110 の回折がもっとも強度が大きい。結晶の (110) 面において原子の密度がもっとも高いことを考えると納得できる。

共有の数

TiO_6 八面体では、チタンのまわりに 6 個の酸素があるが、組成は TiO_2 であるので、八面体どうしがその酸素を共有する必要がある。酸素はそのまわりに 3 個のチタンを必要とするので、八面体 1 個あたり全部で 18 個のチタン-酸素の隣接配置が必要である。そのうち、6 個は八面体の中心のチタンでまかなわれるので、のこりは 12 個となる。八面体どうしが稜共有すると、となりの八面体のチタンに 2 個の酸素が配位できる。ルチルでは稜共有が 2 つなので、合計 4

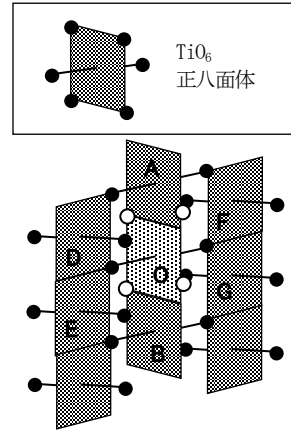


図 3-15 ルチル結晶中の正八面体の連結状態

0 の正八面体は A と B の 2 つと稜共有・DEFG の 4 つと頂点共有・○の頂点において他の 4 つの正八面体と頂点共有している。

¹³³ 八面体構造を集合して結晶をつくる場合、頂点共有と稜共有はあるが、面共有はない。単位格子をつくれなからだと思われる。

¹³⁴ イオン結合では、アニオンとカチオンのそれぞれの最近接イオンがカチオンとアニオンであるかぎり（かならずそうなる）、両者の距離がちがいに安定である（両者を引きはなすのにエネルギーを投入する必要があることを考えれば理解できる）。したがって、密度が高いほど安定である。

個。頂点共有（点共有）1つについて、チタンへの配位が1つ生じる。図 3-15 の A の正八面体では、正方形の各頂点が点共有し、黒丸でしめす2個の頂点がそれぞれ2個の正八面体と頂点共有しているので、合計8個の頂点共有があり、合計18個分の酸素-チタン結合があることが理解できる。

アナターズの結晶構造

アナターズの結晶系はルチルとおなじ正方晶系だが、ルチルとは逆に a および b 軸に比べて c 軸が長い¹³⁵。組成はルチルとおなじく TiO_2 なので、チタンは6個の酸素に、酸素は3個のチタンに囲まれる構造になっている。このため、すべてのチタンについて、それを囲む酸素が八面体配置をとるが、アナターズではルチルとちがって正八面体ではなく、すこし歪みがある。すなわち、 c 軸方向の酸素-チタン-酸素は直線上にあるが、八面体の中心のチタンから見て、 a および b 軸方向の酸素は、直線上にはない。

アナターズ結晶中の八面体の配列を図 3-17 にしめす。ジグザグ状に連結したよこ向きの列が互いちがいにならんでおり、細いみぞ状の空隙がよこにとおっている（実際には酸素イオンは大きいので、みぞそのものは狭い）。図の構造を紙面上の垂直線（ c 軸方向）を軸として 90° 回転させてもおなじ配列である。このみぞのために、アナターズの密度はルチルよりも小さい。

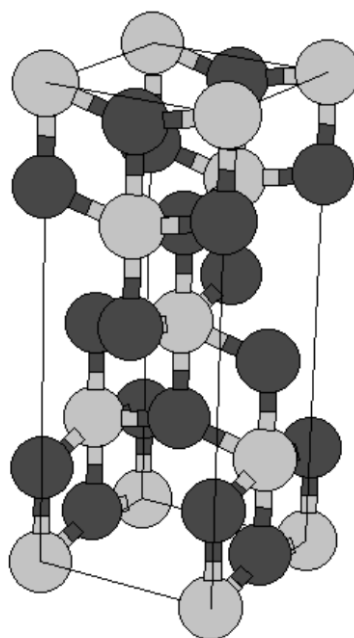


図 3-16 アナターズの単位格子

濃色：酸素・淡色：チタン

¹³⁵ ただし単位格子中にふくまれるのが、ルチルでは 2TiO_2 であるのに対して、アナターズでは 4TiO_2 であるので、単位格子の体積が2倍強になっているだけである。

アナターズのX線回折パターン（第2章 Section 2-2 表 2-1）では、101の回折がもっとも強い。アナターズ結晶において、(101)面はそれほど原子密度が高いわけではないにもかかわらず、その強度が大きいのは、これと平行な多数の面が存在するからではないかと考えている¹³⁶。実際に、天然のアナターズ結晶では、たてに長いピラミッドを2つ、底面をつないだような形状をしめすことが多い¹³⁷が、これは、(101)面のみが露出¹³⁸しており、この(101)面が安定であることが理解できる。

アナターズ微結晶の形状

天然アナターズ単結晶では、その形状が、結晶構造を反映したものとなる。これは微結晶の場合でも同様である。たとえば、後述するように気相法によって、結晶性の高いアナターズ微結晶を調製すると、図 3-18 にしめすような形状のものがえられる。これは、上記

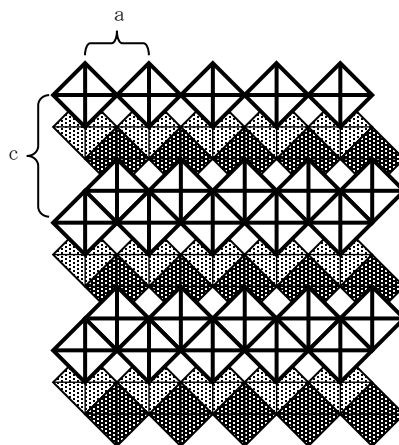


図 3-17 アナターズ結晶中の正八面体の連結状態

うすく着色した八面体は単位格子の(020)面上に中心が、白い八面体は(010)面上、濃く着色したものは、単位格子の中心のチタンイオンをふくむ。

¹³⁶ アナターズのX線回折の強度についてはあまり論じられていないようなので、単なる類推である。ひょっとするとリートベルト解析が有効かもしれない。

¹³⁷ おそらく、その鋭い四角錐の形状から「鋭錐石」と名づけられたと思われる。鉱物名の「anatase」もおそらくおなじように命名されており、語源は、ギリシャ語の anatais（「延長=extension/elongation」の意味）である。ふるくは、八面体形状からオクタヘドライトとよばれたこともあったようだが、現在ではこの名前は隕石の一種にもちいられている。

¹³⁸ ある物理化学の教科書中で、結晶と表面を論じた部分に「1種類の結晶面だけが露出している結晶は存在しない」とあった。そんなものか、とあまり深く考えなかったが、アナターズの結晶をいろいろと考えてみて、その説明があやまりであることに気づいた。

天然結晶の四角錐の上部を、底面に平行に切ったものである¹³⁹。微結晶でも、結晶性が高い場合には、結晶構造を反映した形状となることが多い。

TiO₆八面体構造の由来

上記のように、ルチルでもアナターズでもチタンを囲む酸素の八面体構造が基本的なユニットであり、これが組みあわさることによって結晶構造が形成されている¹⁴⁰。八面体が生じる理由は、結合がイオニックであることと、酸素とチタンのイオンとしての半径の比が八面体を構成するのに適当であるからである。イオンは、まわりに反対の符号のイオンが多く、かつ、よりちかくにあるほうが安定であるが、同符号のイオンどうしが衝突（接触）するので、とり囲むイオンの数には限りがある。酸化チタンの場合に、結晶の結合がイオニックであると考え、酸素イオン(O²⁻)の数がチタンイオン(Ti⁴⁺)より多い(2倍)ことと、チタンイオンのほうが酸素イオンより小さいことから、考慮すべきは、チタンイオンをとり囲む酸素イオンである。

カチオンにアニオンが接していて、かつ、アニオンどうしがぶつからないような組み合わせは、カチオンとアニオンの大きさの比によって、2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, およびそれ以上がある。これらの数を配位数(coordination number)とよぶ。配位数2は多面体をつくらないが、アニオンとカチオンの相互作用でもっとも簡単なものなので、説明には現れることが多い。また、配位数が5および7のものが考慮されないのは、とり囲むアニオンが互いに接した状態にある正多面体¹⁴¹が存在しないこと¹⁴²と、多面体が結晶のくりかえし構造

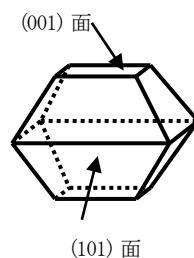


図 3-18 結晶性の高いアナターズ微結晶の典型的な十面体形状

¹³⁹ かつて、McDonald のハンバーガーが入っていた箱（現在は紙でラッピングしているようである）の形状と似ている。発泡スチロールのパッケージは、環境保護というような理由で廃止されている。

¹⁴⁰ ただし、正八面体構造は仮想的なユニットであり、これが独立して存在しているわけではない。

¹⁴¹ 多面体の中心〔重心〕と各頂点の距離がひとしいもの。

になじまないためではないかと思われる。現実的には、3 以下の場合はほとんど起こらず、8 をこえるものは検討する意味があまりない。

半径 r の球が互いに接し、それらの中心が頂点にある正多面体について、その中央の空隙に入ることができる球のサイズをもとめるのは、算数の問題である。いくつかの無機化学の教科書にはその計算法が書かれている¹⁴³が、その考え方の基本がわからないと手のつけようがない¹⁴⁴。空隙に入る最大の球の半径 (r_c) は以下の式でもとめられる。

$$r_c = (\text{多面体の中心と頂点の距離}) - r \quad (3.9)$$

配位数 3 の場合は、そのまま平面上で考えればよい。配位数 6 の場合も同様 (ななめの線でしめす断面もまったくおなじ形となる)。配位数 4 の場合の計算はやっかいであるが、もっと簡単な方法があるかもしれない。この三角形は底辺の長さが $2r$ の二等辺三角形で、その辺の長さは、一辺の長さが $2r$ の正三角形の中線の長さに対応し、 $\sqrt{3}r$ である。ここから二等辺三角形の中線の長さは $\sqrt{2}r$ となる。いっぽう、上の頂点からおろした垂線の長さは、二等辺三角形の面積 s をつかって以下のように $2\sqrt{6}r/3$ ともとめられる。

$$s = \frac{1}{2}(2r)(\sqrt{2}r) = \sqrt{2}r^2 = \frac{1}{2}(\sqrt{3}r)\left(\frac{2\sqrt{6}}{3}r\right) \quad (3.10)$$

¹⁴² 球が正三角形に配置したもの上下に1つずつおけば5配位の六面体であり、錯体のなかにはこのような構造をもつものがあるが、多面体の中心と各球の中心までの距離が2種類あるので正多面体ではない。

¹⁴³ たとえば、小倉興太郎「化学教科書シリーズ 無機化学演習」丸善 (1993)。大学生より高校生用の化学の参考書に比較的くわしく解説されていたりする (たとえば、河合塾化学科編「河合塾シリーズ 理系化学精説」河合出版 (1996))。ゲラ校正中に、[渡邊正義，米屋勝利編著「物質科学入門」化学同人 (2002) p.82] にきちんとした説明があるのを発見した。やはり本書よりスマートだった。

¹⁴⁴ すくなくとも著者はそうだった。

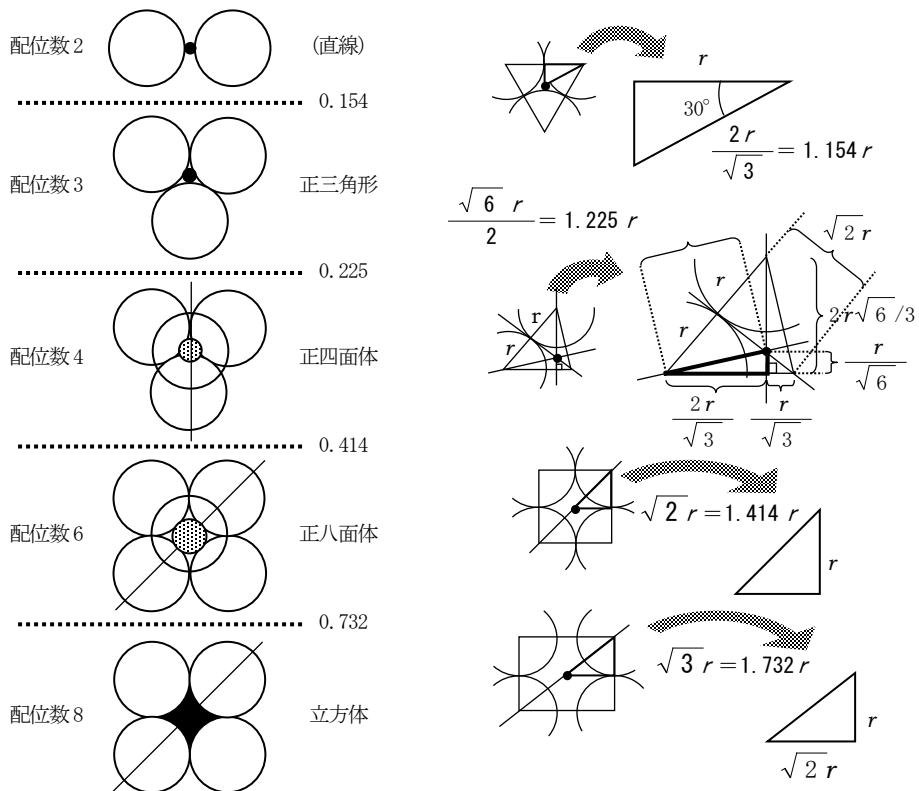


図3-19 イオン半径比と配位数, 構造, および配位数の境界のもとめ方

太線でしめた三角形の高さ h は,

$$\sqrt{2} : 1 = \left(\sqrt{3} - \frac{2}{3}\sqrt{3} \right) : x \quad \text{より,} \quad h = \frac{1}{\sqrt{6}}r \quad (3.11/3.12)$$

これより正四面体の中心と頂点の距離は, $\sqrt{6}r/2$ ともとまる. 配位数 8 の場

合は、図のななめの線での断面を考えると簡単にもとめられる。

1種の元素（原子）だけをふくむ金属結晶の場合とはちがって、カチオンとアニオンがイオン結合で集合した固体中における各イオンの大きさは、厳密な意味ではもとめることができない。これは、アニオンとカチオンの大きさの比がわからないからである。そのため、酸素 (O^{2-}) のイオン半径を 0.140 nm, フッ素イオン (F^-) のイオン半径を 0.133 nm と定義して各種のイオンの大きさをきめた有効イオン半径 (effective ionic radius¹⁴⁵) がよくつかわれる。この値は、実際の結晶データをつかっているので、結晶の成り立ちがイオン結合だけでなく、一部共有結合をふくむ場合も、その影響を経験的に考慮していることになる。Ti⁴⁺の有効イオン半径は 0.075 nm なので、上記の酸素の値から、半径比は 0.536 である。したがって、 $0.414 < 0.536 < 0.732$ から、酸化チタン TiO₂ は、チタンのまわりに酸素が6つある TiO₆ 八面体構造をとることが理解できる。

ブルカイトの結晶構造

ルチルやアナタースくらいの結晶構造では、単位格子にふくまれる TiO₂ ユニットの数が 2 あるいは 4 程度であるので、単位格子を見て、それを連結したときのようなすを想像することは何とかできるが、ブルカイトでは、ユニット数が 8 であり、図 3-20 にしめすようにとても全体像を把握することはできない¹⁴⁶。多くの解説書でもブルカイトについては単位格子がしめされておらず、また、TiO₆ 八面体の連結状態についても「3稜共有である」という程度の情報しかわからない。さきにのべたウェブ上の結晶構造データベースである Center for

¹⁴⁵ R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976)

¹⁴⁶ すこしおかしいので調べてみると、「Crystal Lattice-Structure」(図 3-20)にあるのは、単位格子 4 個分であった。図のよこ幅が 0.916 nm で *a* 軸、奥行きが 1.086 nm で *b* 軸、高さが *c* 軸で 1.023 nm である。*b* 軸と *c* 軸の長さを 2 でわった、0.543 nm と 0.513 nm が格子定数 *b* と *c* に相当するが、この軸のえらび方は、他の表記とはちがっている。たとえば JCPDS (ICDD)-PDF (Card no. 291360) では、*a*, *b*, *c* の順に、0.545580, 0.918190, 0.514290 であり、*a* と *b* が入れかわっている。したがって、この Section で議論するときの結晶軸は、「第 2 章 Section 2 表 2-1」のデータ (JCPDS (ICDD)-PDF no. 291360) と比べると、*a* 軸と *b* 軸が入れかわっている。

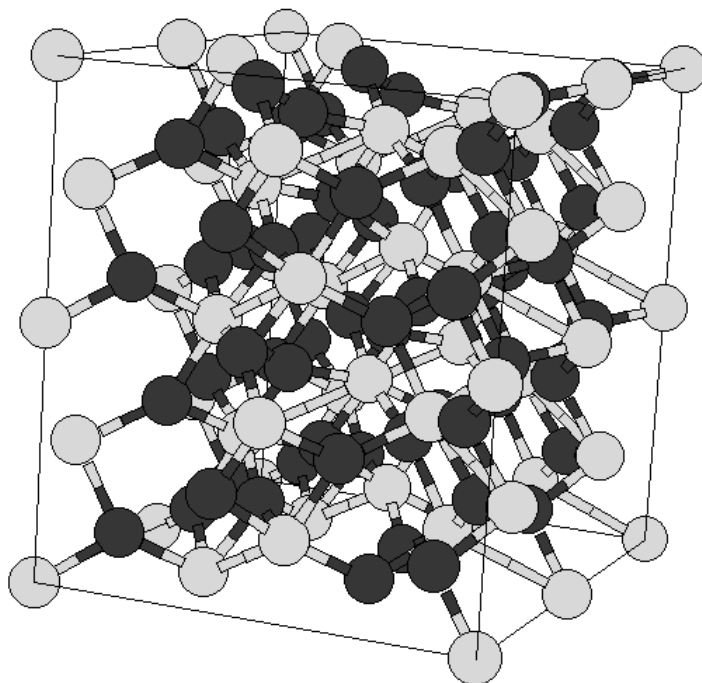


図 3-20 ブルカイトの単位格子

と思っていたら、じつは単位格子4個分であった。濃色：酸素 / 淡色：チタン。

Computational Material Science のウェブページにある「Crystal Lattice-Structure」のデータをつかって可視化ソフトで3次元表示させると、複雑な結晶でも構造をある程度把握することができる。

■実例：MDL「Chime (チャイム)」による結晶構造の3次元表示

結晶や分子構造の可視化にはいろいろなものが知られているが、プラットフォーム（コンピュータの機種やオペレーティングシステム）に依存せず、てがるにあつかえる（フリー=no fee）ソフトウェアの1つが「Chime」である。多

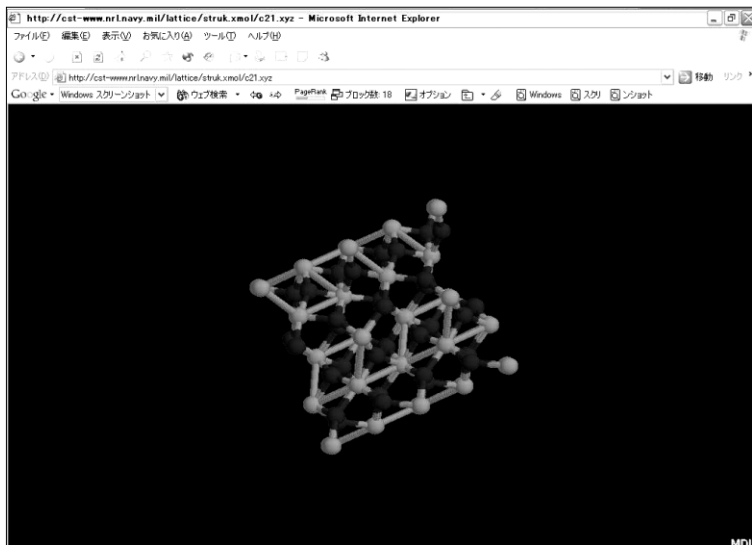


図 3-21 可視化ソフトウェア「Chime」をつかってブラウザ上に表示させたブルカイトの単位格子

淡色：チタン / 濃色：酸素。マウスをつかって回転させたり，表示法をかえる（たとえば球状にする/図は「Ball & Stick」）ことも可能。じつは，単位格子4個分であった¹⁴⁴。

くの利用者があり，ダウンロードやつかい方に関する情報がウェブ上にたくさんある¹⁴⁷。利用するには，まず MDL のウェブページ¹⁴⁸にアクセスして registration（登録）をおこなう¹⁴⁹。登録が完了すると，パスワードが電子メールで送られてくる¹⁵⁰。パスワードは意味のない文字列で，利用者が変更する

¹⁴⁷ たとえば「MDL Chime」をキーワードとして Google などの検索エンジンで検索する。

¹⁴⁸ <http://www.mdlchime.com/>

¹⁴⁹ 日本語ページもあるのでそこから登録してもよいが，後で送られてくる電子メールがマックintoshでは文字化けすることがあるので，マックユーザは英語ページを利用したほうがよい。

¹⁵⁰ ほぼ完了と同時に発信されるが，メールシステムによっては受けとりしばらくかかる場合もある。

ことはできない。再度、MDL のウェブページにアクセスし、プラットフォームに応じて必要なファイルをダウンロードする。Windows XP ではダウンロードしたファイルをダブルクリック（実行）するとインストールが完了する。Macintosh ではダウンロードしたファイルを実行すると、途中で使用するウェブブラウザのプラグインファイルのフォルダを選択するようになっているので、ふだんつかっているブラウザのプラグインのフォルダを指定する。ブラウザが立ち上がっている場合にはいったん終了して、もういちど起動し、Chime のプラグインをとり込ませる。

「Crystal Lattice-Structure」をつかう場合には、表示させる結晶をえらんでそのページへすすみ、「examine the structure」のリンクをクリックすれば、3次元表示される。デフォルトでは「Wireframe」で表示されるので、マウスの右ボタンで Display から「Ball & Stick」にすると見やすくなる。この場合、stick、すなわち原子間の結合はもとのデータにはない¹⁵¹ようなので、ある程度の距離以下のものに結合があるとするようである。したがって、2つのチタン原子間に結合の stick が入ることもあるので注意。

ブラウザのプラグインである「Chime」が読んでいるのは、サーバ上にある結晶のデータファイルなので、べつの結晶についてこのファイルをダウンロードして、コンピュータに保存し、ブラウザの「ファイルを開く」からそのファイルをえらべば、同様に3次元表示させることもできる。逆に、表示したものを右クリックして「file」から保存することも可能¹⁵²。画像をクリックして回転させ、いろいろな角度から見ることによって構造を理解する。基本的には、画面の平面の中に単位格子の中心をとる垂直と水平の線を想定し、それらを回転軸として回転させることができる。画面の平面内で回転させる場合には、マウスを小さく回転させる¹⁵³。

¹⁵¹ 各原子の3次元座標が入っているだけと思われる。

¹⁵² 保存したファイルを「Chem3D」で表示させることをこころみたが、今のところ成功していない。

¹⁵³ ただし、回転する方向は感覚的には逆になる（時計まわりに回転させるには、マウスの回転は反時計まわり）。

可視化してわかった結晶の特徴としては、図 3-21 のような位置から見ると、チタンだけをふくむ平面と、酸素だけをふくむ平面が存在することである。後者はすべての酸素が同一平面にあるわけではなく、すこし凸凹がある。また、酸素は3つのチタンに囲まれているが、3つのチタンがつくるほぼ正三角形の重心ちかくにある場合と、T字型にちかい配置のもの2種類あるようである。これは、アナターズの場合と同様で、ルチルと大きくことなる点である。

■実例：「VICS」によるブルカイト結晶構造中の TiO_6 八面体配列の解析

「Crystal Lattice-Structure」をつかってブルカイト結晶中の TiO_6 八面体の配列を解明しようところみた (図 3-20) が、かなりむずかしい。この可視化ソフトウェア「Chime」では多面体表示ができないからである。そこで、多面体表示ができる「VICS」をためしてみた。このソフトウェアは「泉 富士夫の粉末回折情報館」というウェブサイト¹⁵⁴からダウンロード¹⁵⁵できるフリーウェア¹⁵⁶である。もっとも簡単な手順では、「Crystal Lattice Structures」のブルカイトのページにある『download the coordinates of the atoms in these pictures in XYZ format.』を右クリック (Windows の場合) して、『対象をファイルに保存』する。このとき、拡張子として「.xyz」をつけたファイル名にしておく。VICS の『Open』で『XMOL xyz (*.xyz)』形式のファイルとして保存したファイルを開くと、3次元表示される。ただし、この状態だと単位格子が正しく表示されず、このため、隣接する単位格子も考えた結合の表示ができないので、多面体表示をおこなってもわかりにくい¹⁵⁷。VICS の『Edit』で変更を

¹⁵⁴ 「<http://homepage.mac.com/fujioizumi/>」から「3D Visualization System VENUS」へのリンクをたどる。Windows 用のみを提供されている。

¹⁵⁵ 「tar」形式で圧縮されており、「StuffIt Expander」などの解凍ソフトウェアはつかえない。解凍するためのソフトウェアについても、ページのなかにリンクがある。泉氏の「好み」が感じられる。解凍すると、「VENUS」のフォルダのなかにいくつかのプログラムファイルができるので、このうち「VICS」を起動する。

¹⁵⁶ プラットフォームは Windows に限られている。つかい方の簡単な解説としては、上智大学理工学部物理学科桑原研究室のウェブページ「<http://www.ph.sophia.ac.jp/~kuwa-ken/crystal/venus.html>」がある。

¹⁵⁷ 単位格子内の原子 (イオン) だけからなる多面体はごく一部に限られる。

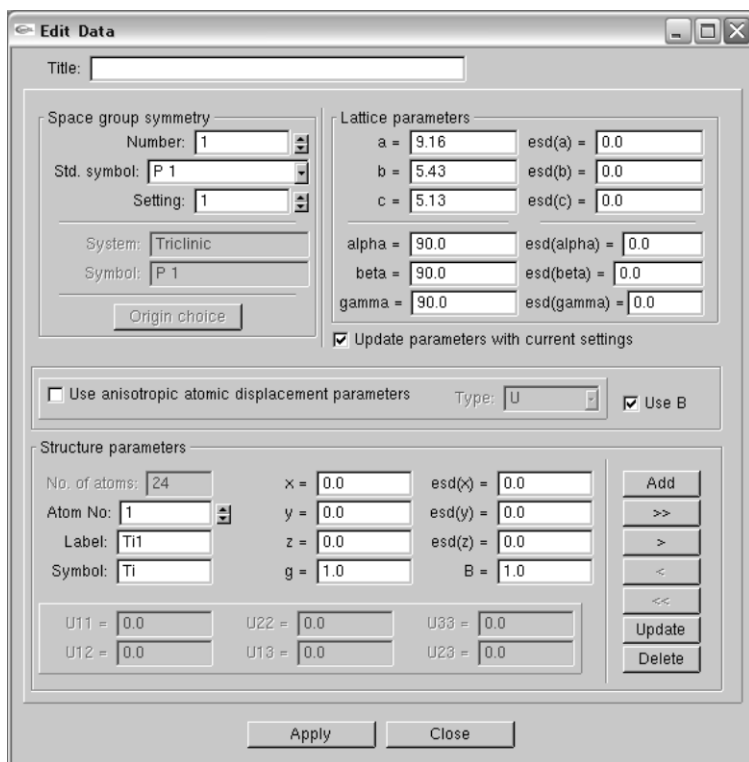


図 3-22 VICS での格子定数と各原子の相対座標値の入力

こころみたがうまくいかない。どうも、「Crystal Lattice Structures」の形式がマッチしていない¹⁵⁸ようである¹⁵⁹。また、単位格子4つ分のデータがふくまれている。そこで、

¹⁵⁸ XYZ 形式とは、1行目が原子数、2行目がコメント行で、3行目以下に「元素名 x 座標 y 座標 z 座標」が書かれている。この座標は通常の直交座標系（Cartesian 座標）なので、かならず「Ti 0 0 0」という原点があるはずだが、見あたらない。

¹⁵⁹ 無料のデータをつかおうとするからこうなるだけで、きちんとした結晶パラメータのデータベースから入手すれば、こんな苦勞をする必要はない。また、リートベルト解析のデータをつかえば、そのままつかえる（はずである）。

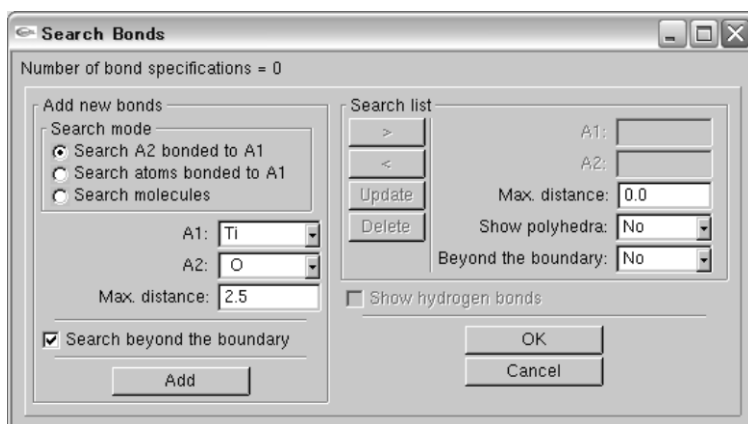


図 3-23 VICS での結合の設定

A1 として「Ti」、A2 として「O」、Max distance を「2.5」に設定して『Add』をクリックすると、チタンと酸素の中心間距離が 2.5 オングストローム以下の場合に結合の線が描かれる。

- (1) XYZ ファイルのうち、*xyz* 座標の部分（ブルカイトなら 118 行分）をコピーし、適当なファイルエディタで処理して、データ間のくぎりを 1 つのスペースにする。もともとのファイルでは、各座標間は複数のスペースでくぎられているので、たとえば、連続するスペースを 1 つのスペースに置換する処理をくりかえせばよい。これをファイルとして保存する。
- (2) Excel などのソフトウェアから、ファイルを開く（元素名・*x* 座標・*y* 座標・*z* 座標の 4 列になるように入力形式をえらぶ）。各座標の最小値をさがす。ブルカイトなら、それぞれ、1.09920000, 0.59730000, -0.61560000 である。これを、それぞれの列の各データから引き算して、原点を (0 0 0) にする。
- (3) 各列の最大値をさがす。これはほんらいは、格子定数 (*a*, *b*, *c*) であるが、ブルカイトの場合には、*b* と *c* が 2 倍になっているので、*a*=9.16, *b*=5.43, *c*=5.16 (オングストローム単位) となる。各列の値をこれでわ

りつけて相対座標に変換する． 1つの単位格子の分だけを取りだすために，1をこえる値をふくむ行を削除する．

(4) VICS の『New』をクリックすると，データを編集する画面になるので，

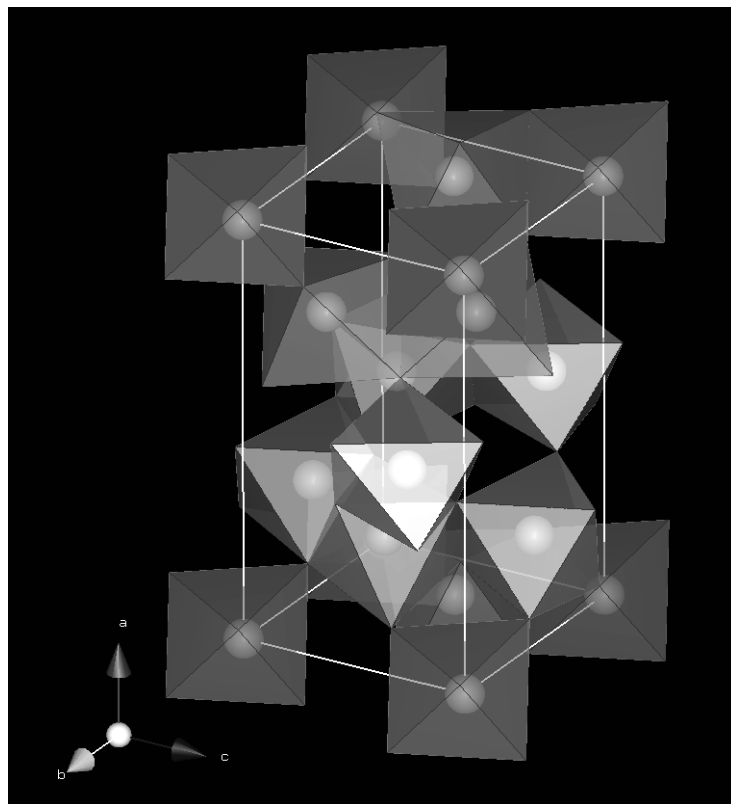
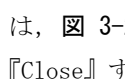




図 3-24 可視化ソフトウェア「VICS (VENUS)」をつかって3次元表示させたブルカイトの単位格子

TiO₆ 八面体・中心の球がチタン．マウスを使って回転させたり，表示法をかえる（たとえば「Ball & Stick」）ことも可能．画面の平面上で回転させる場合は，マウスを小さく回転させるが，回転方向は「Chime」は逆の感覚があるのに対し，「VICS」はふつうの感覚にちかい．

「Lattice Parameters」¹⁶⁰に前記の a , b , c を入力する。「Structure Parameters」にデータを1行分ずつ入力する。「Label」は適当なものでよいが、「Symbol」は元素記号を入れ、 xyz の各座標値を入れて、『Add』をクリックする。格子点は、原点1つだけを入力するだけでよい。また、単体格子の各面上にあるものは、それぞれ1つだけ入力する。ブルカイトの場合には、 3-22 にあるように、24種類ある。入力しおわったら、『Apply』、『Close』すると、3次元表示される。

- (5) 『Bonds』を 3-23 のように設定し、表示を『Polyhedra』とすると、 3-24 のような表示となる。メニューから『Save』をえらび、適当なファイルフォーマット（たとえば、「VICS(*.vcs)」）で保存する¹⁶¹。ダイアログをつかって、さまざまな表示のパラメータ（原子の大きさや、多面体の表示法、透け方、あるいは色など）を自由に変更可能である。

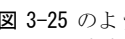
1つの単体格子には、18個のチタンイオンがある。格子点にあるものが8個（格子内にあるのは、それぞれ1/8個分なので、計1個）、格子面状に中心があるものが各面1つずつで6個（格子内にあるのは、それぞれ1/2個分なので、計3個）、全部が格子内に入っているのが4個である¹⁶²。


このように表示したものを¹⁶³をながめてみる¹⁶⁴と、たしかに TiO_6 八面体は3稜共有している。また、多面体表示をすると、トンネル状の空孔も見えるが、実

¹⁶⁰ たとえば、ブルカイトなら、「Space Group Symmetry」はちゃんとある (61 : P b c a) のだが、これを入力するとうまくいかない。デフォルトのままにしておく。

¹⁶¹ ファイルは、この本のウェブページからダウンロードできるようにする予定。

¹⁶² 合計で、格子内のチタンイオンは8個であり、「 TiO_2 」として8個分ふくまれている。

¹⁶³  3-25 のように、紙細工でつくってみてもよい（けっこうな手間である。製作に協力してくれた研究室の大学院生、橋谷雅幸、村上昌義両氏に感謝する）。この場合、正八面体は展開図を印刷してつくったが、[安部恒「すごいぞ折り紙 折り紙の発想で幾何を楽しむ」日本評論社(2003)]を参考にすれば折り紙でつくすることも可能。

¹⁶⁴ ブルカイトについて多面体表示をしたものは、ほとんど見あたらない。[野坂芳雄、野坂篤子「入門光触媒」東京図書(2004) p. 9]の 1-2 は、出版されたものとしては著者が知るかぎり唯一のものだが、残念ながらまちがっている（各格子点にはチタンがあるはずだが、図では格子点に酸素もチタンも存在しない）。

際には酸素イオンの大きさから考えてそれほど大きなものではない。また、ブルカイトの微結晶では、紡錘状のものがえられることがある¹⁶⁵。これが、結晶構造を反映したものかどうかは、現在のところ不明である。

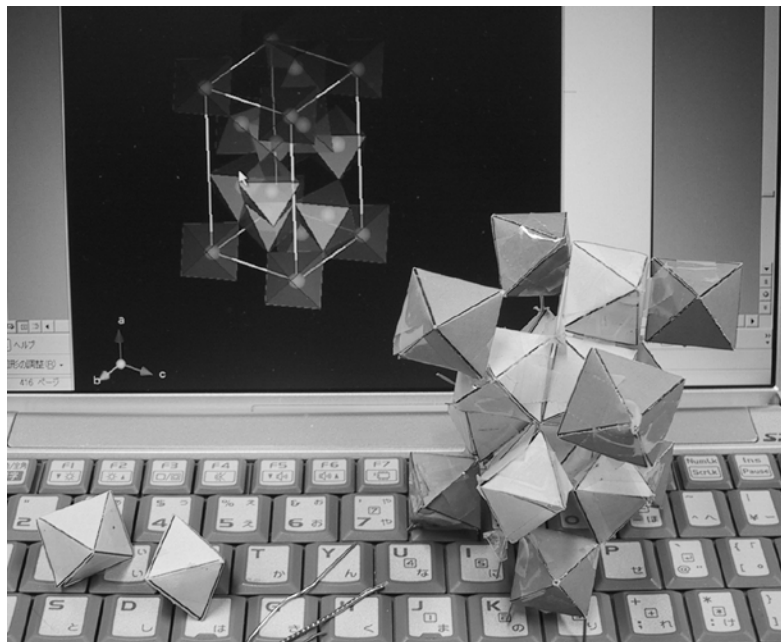


図 3-25 VICS での表示と手づくり模型

紙を切って粘着テープで正八面体（左下）をつくり、VICS の表示を見ながら組み立てたブルカイト単位格子の結晶模型。色の濃いものが格子点のチタンをふくむ。稜共有の場合は粘着テープで、頂点共有のところは、クリップをのばしたもの（中央下）をつかった。

¹⁶⁵ [H. Kominami, Y. Ishii, M. Kohno, S. Konishi, Y. Kera, B. Ohtani, *Catal. Lett.*, **91**, 41-47 (2003)] の Figure 1 (TEM 像)。

酸化チタン結晶のつくり分け

およそ 600 °C 以下の比較的低温での調製では、特別な条件を設定しないかぎりにはアナターズが生じ、これを高温で処理するとルチルに変化することがよく知られている。このとき、硫酸イオンやリン酸イオンが共存すると、アナターズからルチルへの転移温度が上昇する。硫酸チタンを加水分解してえられるスラリーは、洗浄をくりかえしても硫酸イオンがのこっており、このため、800 °C 程度の高温で焼成すると、結晶がよく成長したアナターズがえられる。硫酸イオンをふくむアナターズを焼成し、赤外分光法 (IR) によって硫酸イオンの挙動を見ると、1000 °C 程度までの焼成では、硫酸イオンは完全にはとりきれない¹⁶⁶。硫酸イオンは、アナターズ表面を安定化させるとされているが、硫酸イオンの吸着について、結晶面の原子配列¹⁶⁷をも考慮に入れた研究は見あたらない。

100 °C 以下の低温で調製する場合には、チタン源がどのような化合物でも、加水分解してえられるのはアナターズの微粒子であるとされている。これは、X 線回折パターンにアナターズしか現れないことを理由としているが、アモルファスの酸化チタンや、酸化チタンになっていない水酸化チタン類がふくまれていても検出できない。このため、比較的結晶性¹⁶⁸が高いアナターズの微粒子をえるのは、通常の加水分解/焼成のやり方ではむずかしい。

いっぽう、塩素イオンが存在するとルチルの結晶が生じやすいことも経験的に知られていて、塩化チタンを塩酸酸性溶液中で加水分解すると、ルチルの微粒子がえられる¹⁶⁹。ただし、これもアナターズの微粒子の場合とおなじで、純

¹⁶⁶ 西本清一, 大谷文章, 坂本章, 鍵谷勤, 日本化学会誌, 246-252 (1984)

¹⁶⁷ アナターズ結晶で表面に露出しやすいのは (101) と (001) 面だが、このうち (101) 面はさまざまな切断面が想定でき、その原子配列をきめることがむずかしい、というのが著者の認識である。

¹⁶⁸ 結晶性ということばは多用されているが、それをどうやって評価するのか、あるいは、そのイメージがどんなものなのかはっきりしないことが多い。このため、「結晶性」ということばを討論のなかでつかうと混乱を生じることが多い。通常の、結晶性の意味は、1) 結晶がよく成長している (粒径が大きい)、2) 欠陥がすくない、のどちらかである。ここでつかっているのは後者の意味。

¹⁶⁹ (1) 杉村献, 電気化学, 30, 900-906 (1962). (2) H. Harada, T. Ueda, *Chem. Phys. Lett.*,

粹にルチルだけという保証はない。市販品では、カタログなどではルチルと称していても、実際には、アナターズのX線回折ピークもあたえる場合がほとんどである¹⁷⁰ことから、工業的にはルチルの単一相をえるのがむずかしいようである。

ブルカイトについては、酢酸イオンの共存下で生じやすい傾向にある。三塩化チタン溶液の空気酸化による方法で、共存する化学物質を選択することによってアナターズ、ルチル、およびブルカイトの3種類の結晶をつくり分けた例がある¹⁷¹が、実際にためしてみると、ブルカイトの単一相をえることはかなりむずかしい¹⁷²。酢酸イオン共存下でのブルカイトの単一相の合成とその光触媒活性の評価は、著者らによる1例¹⁷³しかない。オートクレーブをもちいるこの(HyCOM)合成法については後述する¹⁷⁴。

2-4 表面積と粒径

単分散粒子の比表面積と粒径

粒子径の分布がない一定の大きさの粒子の場合、その直径¹⁷⁵を d (m)、粒子の真密度（見かけではなく、それぞれの粒子の密度）を ρ (g m^{-3}) とすると、1 gあたりの粒子数 N と、1個の粒子あたりの表面積 σ は、それぞれ以下のように

106, 229-231 (1984). 後者では、低温で合成してもルチルはアナターズより結晶性が高く、比較的高い光触媒活性をしめすことを報告している。

¹⁷⁰ 場合によっては、アモルファスもふくむ。

¹⁷¹ M. Kiyama, T. Akita, Y. Tsutsumi, T. Takada, *Chem. Lett.*, 21 (1972)

¹⁷² B. Ohtani, J.-i. Handa, S. Nishimoto, T. Kagiya, *Chem. Phys. Lett.*, **120**, 292-294 (1985)

¹⁷³ H. Kominami, Y. Ishii, M. Kohno, S. Konish, Y. Kera, B. Ohtani, *Catal. Lett.*, **91**, 41-47 (2003). ブルカイトの合成（ただし、光触媒活性の評価はない）に関しては、この文献中にもいくつか引用されている。

¹⁷⁴ 「第3章 Section 3 有機溶媒中での反応」参照。

¹⁷⁵ 「粒径」は、通常、粒子の直径をさす。

なる。両者を掛けあわせたものが比表面積 S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) であるので、

$$N = \frac{1}{\rho \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3}, \quad \sigma = 4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad \text{より}, \quad S = \frac{6}{\rho d}$$

(3.13/3.14/3.15)

したがって、比表面積と粒径は反比例の関係にある。酸化チタンの密度はおよそ 4 ($\times 10^{-6} \text{g m}^{-3}$) であるので、表面積を [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$], 粒径を [nm] の単位で表示すると、

$$S \text{ (m}^2 \text{g}^{-1}) \times d \text{ (nm)} = 1500 \quad (3.16)$$

となる。

たとえば、粒径が 7.5 と 15 nm の 2 種類の単分散¹⁷⁶の酸化チタン粒子があるとする。上式から、それぞれの比表面積は 200 および $100 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ である。粒径が 2 倍ちがうので、1 つの粒子の質量は 8 倍ことなる。したがって、両者をおなじ粒子数になるように混合して 1 g にすると、重量分率は $0.11 : 0.89$ となる。混合物の表面積は、

$$\begin{aligned} S &= 200 \times 0.11 + 100 \times 0.89 \\ &= 111 \text{ (m}^2 \text{g}^{-1}) = \frac{1500}{13.5 \text{ (nm)}} \end{aligned} \quad (3.17)$$

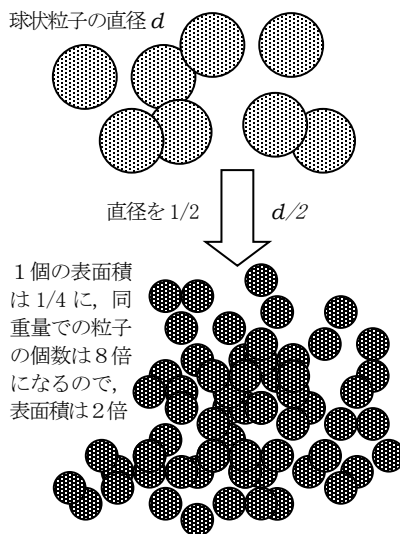


図 3-26 単分散球状粒子の粒径と表面積

¹⁷⁶ 粒径に分布がないこと。

であるから、逆にこの混合物の比表面積から粒径を推定すると、13.5 nm となる。これは、重量平均値の 14.2 ($=7.5 \times 0.11 + 15 \times 0.89$) よりやや小さく、数平均値の 11.3 ($=7.5 \times 0.5 + 15 \times 0.5$) より大きい。じつは、この値は、表面積平均値である。両者の表面積の分率は 0.2 : 0.8 ($=200 \times 0.11 : 100 \times 0.89 = 22 : 89$) なので、表面積平均値は、

$$D_s = 7.5 \times 0.2 + 15 \times 0.8 = 13.5 \text{ (nm)} \quad (3.18)$$

である。したがって、比表面積をもとにして粒径を推定する場合には、粒径の分布が大きいと、重量平均よりもやや小さい値がえられることが予想できる。

Section 3

さまざまな光触媒調製法¹⁷⁷

3-1 金属酸化物

気相・液相・固相法

金属酸化物を調製するためには、金属を酸素と結合させればよい。酸素源としては、(1) 空気中の酸素分子、(2) 水分子中の酸素、あるいは、(3) 金属の原料となる物質中にふくまれる酸素、などが考えられる。それぞれの例として、(1) 塩素法による酸化チタンや酸化ケイ素の調製、(2) 塩化チタンの加水分解と焼成、(3) 金属アルコキシドの熱分解があげられる。また、反応の場所が、気相、液相、あるいは固相のいずれかであるかによって分類することもできる。

金属の種類が複数の場合、すなわち複合酸化物の合成についても上記と同様であるが、単純に複数の金属種を混合するだけでは、各金属酸化物に相分離することがある。これをさけることを目的として、複数の金属種を所定の比率でふくむ錯体を合成し、これを分解する方法¹⁷⁸もある。

以下に代表的な製法¹⁷⁹についてのべる。

¹⁷⁷ 光触媒上への金属などの担持については、「第1章 Section 2-1 光触媒の準備」参照。調製した光触媒の固定については、「第1章 Section 2-2 固定化光触媒」参照。

¹⁷⁸ 「錯体重合法」とよばれている。たしかに局所的には量論がたもたれるが、反応途中で相分離の可能性を完全に否定することはできない。

¹⁷⁹ ……のうちで著者が理解しているもの（著者が知っているものが「代表的」というわけではない）。

加水分解-焼成法

酸化チタンを例にとると、塩化チタン、硫酸チタン、あるいはチタンテトラ-2-プロポキシド¹⁸⁰などの原料を水と反応（加水分解）させてえられた沈殿を空气中で加熱処理（焼成）することによって、酸化チタンをえる方法である。えられる沈殿の構造は複雑であり、水酸化チタン ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) あるいはオキシ水酸化チタン ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) とよばれる場合もあるし、両者を含水酸化チタン ($\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) あるいはチタン酸¹⁸¹ (H_4TiO_4 , H_2TiO_3) とする場合もある。多くの分析手法において水が測定を妨害することが多い上、分析のために水を除去しようとするとき構造が変化するので、話はやっかいであり、実体はよくわかっていないようである。

沈殿を焼成すると、脱水と酸化チタンへの結晶化が同時に進行して、酸化チタンが生じる。熱処理方法（温度や上昇速度など）を制御して、両過程を分離することは、出発原料や条件によって「可能な場合がある」という程度である。熱分析¹⁸²をおこなうと、200℃程度までの加熱で、重量減少（TG）と吸熱過程（DTA または DSC）が観測される。重量減少が一段落したところで、XRD をとるとアナタースのピークが観測されることが多い。アモルファスからアナタースへの結晶化が起こる場合には、350～400℃付近に発熱ピークが観測される。アナタースからルチルへの結晶転移熱は、その値が小さいためか、観測されたという話は聞いたことがない。結晶転移温度は、加水分解条件、とくに、共存あるいは残留するアニオンの種類に依存することが知られており、無機イオンをふくまない場合には600℃前後でルチル化がはじまるのに対して、硫酸イオンやリン酸イオンがあると、800～900℃以上でないともルチルへの転移が起こらない。

酸化ケイ素（シリカ=silica）も同様の方法で調製できるが、ケイ素（シリ

¹⁸⁰ 著者の報告としては、[(1) S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwara, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 61-68 (1985). (2) B. Ohtani, S.-W. Zhang, S.-i. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **64**, 223-230 (1992)] などがある。

¹⁸¹ 前者を「 α -チタン酸」あるいは「オルトチタン酸」、後者を「 β -チタン酸」あるいは「メタチタン酸」ともよぶ。

¹⁸² 「第2章 Section 3-2 熱分析 (Thermal Analysis)」参照。

コン) 化合物の加水分解速度はチタン化合物と比べてきわめておそく、水と反応させてもすぐには沈殿が生じない。生じたシリカの粒子が安定なゾルとなり、これがゆっくりと流動性を失って透明なゲルとなることが多い。

焼成は、電気炉をつかって空気中でおこなえばよいので簡単であるが、加熱時の温度分布のために「焼きムラ」が生じないようにふうが必要である。たとえば、回転式電気炉¹⁸³をつかうのも1つの手である。

チタンの低次化合物の酸化

市販の塩化チタン(III) (TiCl_3) 水溶液に酸素(あるいは空気)をふき込みながら加熱することによって酸化チタンがえられる¹⁸⁴。共存させるイオンによって、結晶型をつくり分けることが可能である。不純物として亜鉛などをふくむ¹⁸⁵ことがあるため注意が必要。

有機溶媒中での反応

金属のアルコキシド、たとえば、チタン(IV)テトラ-2-プロポキシド¹⁸⁶を有機溶媒に溶解させ、これをオートクレーブ中で加熱することによって、金属酸化物を合成する方法が開発されている。酸化チタンについては、原理がことなる3種類の方法¹⁸⁷がある。えられる酸化チタンは、大表面積・高結晶化度であり、光触媒活性が高い。また、これらを応用して、酸化タンタル¹⁸⁸や酸化タン

¹⁸³ 「第1章 Section 2 回転式電気炉」参照。

¹⁸⁴ (1) M. Kiyama, T. Akita, Y. Tsutsumi, T. Takada, *Chem. Lett.*, 21 (1972) (2) B. Ohtani, J.-i. Handa, S. Nishimoto, T. Kagiya, *Chem. Phys. Lett.*, **120**, 292-294 (1985)

¹⁸⁵ おそらく、チタン(IV)イオンを還元するために、亜鉛などの金属をつかっているものと思われる。これらの不純物によって、酸化チタンの生成速度や結晶型が影響を受けるようである。

¹⁸⁶ 「オルトチタン酸イソプロピル」という通称もある。「加水分解-焼成法」で解説したように、水酸化チタン ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) は「オルトチタン酸」ともよばれる。これとイソプロピルアルコールのエステル(酸とアルコールが脱水縮合したもの)という意味である。

¹⁸⁷ 総合的な解説として、[古南博, 村上伸也, 計良善也, 大谷文章「高活性酸化チタンの設計と調製」岩本正和監修『環境触媒ハンドブック』エヌ・ティー・エス(2001) p. 851]がある。

¹⁸⁸ H. Kominami, M. Miyakawa, S.-y. Murakami, T. Yasuda, M. Kohno, S.-i. Onoue, Y. Kera, B.

グステン¹⁸⁹なども合成可能である。

- (1) HyCOM¹⁹⁰ (Hydrothermal Crystallization in Organic Media) 法¹⁹¹: 水と相溶性のないトルエンなどの有機溶媒にチタンのアルコキシドを溶解させ、これを、オートクレーブ内のガラス容器に入れる。オートクレーブの内壁とガラス容器のすきまに水を入れ¹⁹²、オートクレーブ内を窒素で置換してから、加熱する(最高 300 °C程度)。加熱により、水は高圧の水蒸気となり、トルエン中に少量溶解し、アルコキシドを加水分解させる。通常の条件での加水分解とはことなり、この場合には、加水分解が起こったときに、まわりを高温のトルエンによって囲まれているため水酸化物とはならず、脱水されて酸化チタンの微粒子となる。また、酸化チタンの微粒子はトルエンにはほとんど溶解しないため「溶解-再析出機構¹⁹³」がはたらかず、粒子が小さいままで結晶化する。結果として、粒径が 10~20 nm (比表面積が 100 m² g⁻¹) 程度で結晶性の高いアナタース微粒子がえられる。とりだして洗浄後、空気中で焼成すると、比較的高温でも大きな比表面積をたもち、かつルチルへの転移がすくないという特徴がある。これは、未焼成の状態ですでに結晶化度が高いことをしめしている。

Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2697-2703 (2001)

¹⁸⁹ H. Kominami, K.-i. Yabutani, T. Yamamoto, Y. Kera, B. Ohtani, *J. Mater. Chem.*, **11**, 3222-3227 (2001)

¹⁹⁰ 「はいこむ」と読む(ことにしている)。「y」だけが小文字である。

¹⁹¹ さいしよの合成に関する報告は、[H. Kominami, Y. Takada, H. Yamagiwa, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 197 (1996)]. 光触媒活性については、[(1)H. Kominami, T. Matsuura, K. Iwai, B. Ohtani, S.-i. Nishimoto, Y. Kera, *Chem. Lett.*, 693 (1995). (2)B. Ohtani, K. Iwai, H. Kominami, T. Matsuura, Y. Kera, S.-i. Nishimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 315 (1995). (3) H. Kominami, J.-i. Kato, M. Kohno, Y. Kera, B. Ohtani, *Catal. Lett.*, **56**, 125 (1996)].

¹⁹² この状態では、チタンアルコキシドのトルエン溶液と水は接触していないので、加水分解反応は起こらない。

¹⁹³ 微粒子を溶媒中に置くと、溶解の平衡が成立する。一般的に、粒径が小さいほど溶解しやすいので、粒径の分布がある場合には、粒径が小さいものが溶解して、より大きな粒子上に析出すると、大きな粒子の溶解性がますます低くなり、その結果として、小さい粒子はしだいに減少して、より大きな粒子が成長する。

光還元法によって結晶欠陥量をもとめる¹⁹⁴と、他の酸化チタンと同様に、比表面積とともに欠陥量が増加する傾向をしめしたが、その傾き（比表面積あたりの結晶欠陥量）は、市販の酸化チタン試料のそれより小さいことが明らかになっている。これも、HyCOM 法酸化チタンの高い結晶化度を反映しているものと思われる。

チタン源として、アルコキシドのかわりに酸化チタン(II)アセチルアセトナート (titanium(II) oxide acetylacetonate) をもちい、酢酸ナトリウムとともに、1,2-エタンジオール（エチレングリコール）に溶解させ、ガラス容器に入れて上記と同様に反応させると、ブルカイト型の酸化チタンがえられる。

- (2) TD (Thermal Decomposition) 法¹⁹⁵： 上記の HyCOM 法において、水を入れないで加熱すると何も反応が起こらないが、アルコキシドとして *tert*-ブトキシドをつかうと、加熱により酸化チタンが生成する。これは、アルコキシドの熱分解によるものである。HyCOM 法と同様に、高結晶性のアナターズ微粒子がえられる。
- (3) THyCA¹⁹⁶ (Transfer Hydrolytic Crystallization in Alcohols) 法¹⁹⁷： 上記の HyCOM 法において、トルエンのかわりに、2-ブタノールや 2-プロパノールなどのアルコールをつかい、水をつかわないで加熱する方法。アルコールをオートクレーブ中で加熱すると、脱水反応が起こってオレフィンが生成する。この際に遊離する水をつかって、アルコキシドを加水分解する。後は、HyCOM の場合とおなじである。この方法でも、アナターズの微結晶が生成する。

有機溶媒をつかってオートクレーブ中で金属酸化物を調製するときの注意点

¹⁹⁴ 「第2章 Section 3-4 光触媒の結晶欠陥」参照。

¹⁹⁵ H. Kominami, J.-i. Kato, Y. Takada, Y. Doushi, B. Ohtani, *Catal. Lett.*, **46**, 235-240 (1997)

¹⁹⁶ 「さいか」あるいは「たいか」と読む（ことにしている）。これも「y」だけ小文字。

¹⁹⁷ H. Kominami, J.-i. Kato, S.-y. Murakami, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui, B. Ohtani, *J. Mol. Catal., A. Chem.*, **144**, 165-171 (1999)

としては、つぎのようなことがあげられる¹⁹⁸。

- (1) オートクレーブのパッキングの状態を確認する [危険防止：加熱時に有機溶媒の蒸気が噴出する可能性がある]
- (2) オートクレーブ内を窒素置換する [酸化反応防止]
- (3) オートクレーブのボルトは、対角線上のものをトルクレンチをつかって締めていく [危険防止：片締めによりもれる可能性がある]
- (4) 加熱は防爆壁内でおこなう [危険防止]
- (5) PID 型¹⁹⁹の温度調節器をもちいる [再現性の確保]
- (6) 温度と圧力のチェックと記録をこまめにおこなう [危険防止と再現性の確保]
- (7) アルコキシドは試薬で購入したものを 1 回でつかいきる [再現性の確保]

なお、オートクレーブ内の圧力は、理想気体であれば「揮発成分がきまれば、内容量や使用量にかかわらず、温度だけできまる」はずだが、実際には「揮発成分と充填率（空間率）がきまれば、温度だけできまる」ので、内容積がことなるオートクレーブを使用すると、反応条件が変化することになるので注意が必要である。

固相法： 金属窒化物の酸化

金属酸化物調製法の 1 つとして、金属窒化物の酸化がある。金属窒化物を空気（酸素）中で焼成すると、窒素原子が酸化されて、揮発性の窒素酸化物となり、金属は酸化物に変化する。たとえば、窒化チタン（TiN）を 800℃程度の温度で焼成すると、酸化チタン（TiO₂）がえられる。熱処理時に少量の添加物を

¹⁹⁸ 著者には経験がないので、専門家である共同研究者の古南博氏（近畿大学理工学部応用化学科助教授）の教示による。

¹⁹⁹ P：比例（設定値と実際の温度の差（＝偏差）に比例する出力），I：積分（偏差の時間積分に比例する出力），および D：微分（偏差の時間微分に比例する出力）を組みあわせた制御方法。ちなみに、「PID 制御で歴史を読む」というウェブページ（<http://www.ise.chuo-u.ac.jp/TISE/kyouyou/4ohmaet1997080/>）があり、豊臣秀吉、徳川家康、織田信長がそれぞれ、P, I, D に対応するとしている。

混合することによって、えられる酸化チタンのアナタース-ルチルの結晶組成を制御することができる²⁰⁰。後述するように、窒化チタンは、酸化チタンの窒化によって合成できる。出発物としてルチル酸化チタンをつかってこれを窒化し、再酸化すると、アナタース酸化チタンを調製できることになる²⁰¹。

気相法

実験室で気相法によって合成することはまれである。酸化チタンについて言えば、工業的に「塩素法」とよばれるプロセスが開発されている²⁰²。塩素法における最終段階は、塩化チタン (TiCl₄) の酸化反応である。



予熱した塩化チタン（必要なら何らかの添加剤と混合する）と酸素（空気）をそれぞれ炉内に吹き込んで燃焼させる。生じる酸化チタンは煙（ヒューム）状であり、急冷して粉末を回収する。反応温度は 1000°C 以上であると考えられる。いずれにせよ、気相法での合成でのポイントは温度管理であり、外部からの加熱、反応原料の温度、さらに、反応による発熱²⁰³をいかに制御するかが、えられる微粒子の構造に大きな影響をあたえる。「**アナタース-ルチル混合結晶は高活性か**」でのべた P-25 もこの方法で合成されており、さいしょに生成したアナタースの微小な粒子の表面が高温の炉内でルチルに変化して、アナタース-ルチルの「コア-シェル状微粒子」になるという、まことしやかな説明もあった

²⁰⁰ 結晶組成が変化する詳細な機構は不明な点が多い [渡辺篤, 池田茂, 鳥本司, 大谷文章「酸化チタンの窒化-再酸化処理による結晶構造と光触媒活性の制御」第 92 回触媒討論会 (徳島) 3C22 (2003 年 9 月 20 日)]. 特許としては, [テイカ株式会社, 大谷文章「酸化チタンの製造方法」特願 2003-322472 (2003)] がある。

²⁰¹ たとえば, 塩素や硫酸で酸化チタンを分解・溶解させてから加水分解すれば, 同様にルチルからアナタースをえることが可能であるが, 窒化-再酸化では, 固相状態のまま反応が進行する (というのがメリットかどうかはよくわからないが……)。

²⁰² [清野学「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版 (1991) p. 24] によれば, 日本ではほとんど硫酸法によって酸化チタンが生産されており, 塩素法はおもに欧米でつかわれている。

²⁰³ 酸化反応はいつでも発熱反応である。

が、これは否定されている。

酸化チタンの気相法が塩化チタンの燃焼にきまっているわけではなく、原料となるチタンの化合物が気体としてつかわれるのであれば、それも気相法での合成となる。1つの例としては、予熱した塩化チタンと水蒸気を炉内に吹き込んで加水分解・脱水させるという反応も可能である。



液相法は条件設定や制御が比較的容易であるが、高活性な光触媒を合成をめざすときに限界があることもたしかである。気相法をはじめとするべつの合成技術に関する研究も重要である。

3-2 金属硫化物

金属酸化物とのちがい

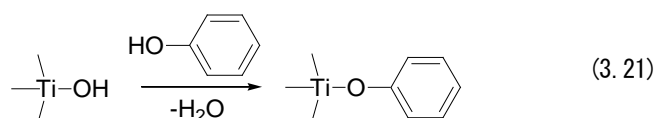
金属酸化物では、空気中の酸素や水分子にふくまれる酸素が原料となるが、金属硫化物では、硫黄源をべつに用意する必要がある。この点が大きくことなっており、硫黄源となる化学物質が十分でない場合には、金属酸化物が不純物として混在する可能性もある²⁰⁴。また、金属酸化物と硫化物（あるいは、カルコゲナイド²⁰⁵）の大きなちがいは、結晶を形成しやすい点である。金属酸化物では、微結晶が集合して凝集体をつくっても、加熱（焼成）しなければ、結晶そのものが大きくなることはほとんどないが、金属硫化物では、室温でも、微結晶どうしが融合して10~20 nm程度の結晶に成長する。いずれにしても、金属硫化物を調製する場合は、粒径が数~数十ナノメートル程度の超微粒子であ

²⁰⁴ 実際には、市販の硫化カドミウムをX線光電子分光法（「第2章 Section 3-3 X線光電子分光法(xps)」参照）で分析すると、表面には多くの酸素種が存在し、酸化カドミウムと同様の化学シフト値をしめす。

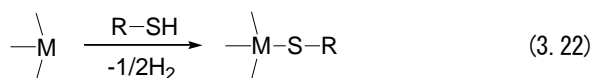
²⁰⁵ 「chalcogenide」。酸素をのぞく16族の元素（硫黄、セレン、テルルなど）の化合物。

ることがほとんどで、100 nm 以上の大粒径のものについては市販品をつかった研究が多い。

もう1つの特色は、表面を修飾しやすい点にある。金属酸化物でも、表面水酸基があるので、これをつかって有機物を結合させることができる。たとえば、フェノールの水酸基との脱水縮合によるエーテル型結合の形成²⁰⁶があげられる。



しかし、金属酸化物表面上の水酸基の密度はそれほど大きくない²⁰⁷。これに対して、金属硫化物の表面には、たとえば、チオール基をもつ有機化合物が高密度で付着する。表面に露出する金属サイトに硫黄原子が結合すると考えられている²⁰⁸。



これをうまく利用すると、粒子表面をうすくコーティング²⁰⁹することによって、粒子どうしの衝突による融合をふせいだり、吸着性・反応性を制御することができる。

²⁰⁶ たとえば, [S. Ikeda, C. Abe, T. Torimoto, B. Ohtani, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **160**, 61-67 (2003)].

²⁰⁷ アナタース型酸化チタンで, 1 nm²あたり 1~2 個程度と考えられている。「第2章 Section 3 酸塩基特性」参照。

²⁰⁸ チオール基の水素がどうなるかは不明な点が多い。

²⁰⁹ 有機物だけでなく, ケイ素をふくむチオール化合物を表面に固定したのち加水分解すると, 酸化ケイ素(シリカ)の膜とすることも可能である。たとえば, [T. Torimoto, J. P. Reyes, S.-y. Murakami, B. Pal, B. Ohtani, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **160**, 69-76 (2003)].

金属硫化物ナノ粒子²¹⁰

金属硫化物の溶解度積は小さいので、金属イオンと硫化物イオンを混合すれば金属硫化物の沈殿が生じる。硫化物イオンは、溶媒が水なら硫化ナトリウムの水溶液を、有機溶媒なら何らかの方法で硫化水素²¹¹を発生させて、気体を打ち込むことが多い。何もくふうをしなければ、ほとんどの場合に粗大な粒子が生成する。これをふせいで目的の粒径の硫化物を調製するためには、粒子間の凝集を防止するために、ミセルをつかうなどの方法がとられる。よくつかわれているのは、界面活性剤であるエーロゾル OT²¹²をもちいる逆ミセル (water-in-oil)²¹³である。これは、有機溶媒の中に水滴がうかんでいるもので、その水滴の大きさは、界面活性剤分子と水の量比によってきまる。数~10 nm 程度の任意の大きさの逆ミセルをつくることができ、金属イオンと硫化物イオン (とそれぞれの対イオン) をふくむ逆ミセルをそれぞれ調製し、両者を混合すれば、サイズを制御した金属硫化物をつくることができる。生じた金属硫化物はミセルで保護されているので、会合して大きくなることはない。

前述の表面修飾、および、いったん固定した有機物の化学変換を利用すると、粒子間や基板との結合を制御することができる。たとえば、金基板の表面を、両端にチオール基をもつジチオールで修飾して、外側にチオール基を露出させておき、これを、エーロゾル OT 逆ミセル法で調製した硫化カドミウムのナノ粒子の溶液²¹⁴に浸漬すると、基板の表面に1層だけ、硫化カドミウムの粒子が付着する。このナノ粒子の表面をさらにジチオールで修飾して、ナノ粒子溶液に浸漬するという操作をくりかえすことによって、任意の層数のナノ粒子層

²¹⁰ くわしく書かれた解説としては、[F. Caruso ed. "Colloids and Colloid Assemblies", Wiley-VCH, New York (2004) Chapter 2.] や [G. Schmid ed. "Nanoparticles" Wiley-VCH, New York (2004)] がある。

²¹¹ 猛毒である。当然ドラフト (スクラバー [洗浄装置] つき) 内でとりあつかう。

²¹² 商標名。「AOT」と略されることが多い。

²¹³ 「reversed micelle」。通常ミセルは、水のなかに油滴がうかんでいる。これが「逆」になっているという意味。

²¹⁴ 正確には、溶液ではなく、「粒子の均一分散液」であるが、にごりがなく透明で均一な状態になっている場合には、溶液とよばれることが多い。

を形成させることが可能である²¹⁵。

サイズ選択的光エッチングによる金属カルコゲナイド粒子の粒径制御

金属カルコゲナイドのナノ粒子は、さまざまな方法によって調製可能であるが、その粒径には多少の分布がある。ナノメートルサイズの粒径の場合には、量子サイズ効果が発現するので、すこしの粒径のちがいが、特性や反応性、光触媒活性などに大きな影響をあたえる。したがって、できるだけ粒径分布の小さいものがのぞまれる。これを達成するための1つの手法として、サイズ選択的光エッチング法がある。これは、粒径が小さくなると量子サイズ効果によりバンドギャップが拡大するため、吸収端波長が短波長側にシフト（ブルーシフト）することと、ほとんどの金属カルコゲナイドが、溶存酸素をふくむ水溶液中で光溶解することを利用し、単色光（一定の波長成分のみをもつ光）²¹⁶を照射して一定サイズの粒子を調製するものである。粒径分布をもった粒子の水溶液に単色光を照射すると、その光を吸収することのできる、ある粒径以上の粒子だけが光溶解して、その粒径が小さくなるが、照射する単色光より短波長側に吸収がシフトすると、それ以上反応はすすまない。したがって、粒径分布のうちで、単色光波長に対応する粒径以上の成分がなくなって、それよりすこし小さいものが増えることになる。これが、サイズ選択的光エッチング法（size-selective photoetching technique）²¹⁷である。

これを、シリカで被覆した硫化カドミウムのナノ粒子に適用すると、シリカと硫化カドミウムの間空隙をもつ「ジングルベル」²¹⁸型の粒子を調製することができる。これは、使用中に粒径が増大することなく、かつ、内部の硫化カド

²¹⁵ たとえば、[T. Nakanishi, B. Ohtani, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1571-1577 (1998)].

²¹⁶ 単色光照射のための装置については、「第1章 Section 2 光源の選択」参照。

²¹⁷ たとえば、[T. Torimoto, H. Kontani, Y. Shibutani, S. Kuwabata, T. Sakata, H. Mori, H. Yoneyama, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6838-6845 (2001)].

²¹⁸ 日本語で言えば「鈴」のことである。さいしょの論文を投稿したときに、タイトルに「jingle-bell shaped」と入れたら、エディターから「非科学的なことをタイトルにつかってはならない」と削られた [T. Torimoto, J. P. Reyes, K. Iwasaki, B. Pal, T. Shibayama, K. Sugawara, H. Takahashi, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 316-317 (2003)].

ミウムの表面が露出した光触媒として利用可能である。

3-3 金属窒化物

金属酸化物の窒化

金属酸化物をアンモニア気流下で熱処理するのが一般的な合成法である。アンモニアはヘリウムや窒素で希釈することもできるが、アンモニアのみを少量流すこともある。処理温度は 800 °C 以上であることが多い。このような高温で処理すると、粒径が小さいものを調製するのはむずかしい。ボールミルなどをつかって機械的に粉碎するところみもあるが、実際には、よわく結合していた 2 次粒子が分解する程度で、1 次粒子がさらに小さくなるとは考えにくいので、合成してから微粒子化するのはむずかしい。光触媒として利用できる金属窒化物を溶液中で合成する方法（ソフトプロセス）は開発されていないようなので、現時点では、金属窒化物の微粒子（かつ、結晶欠陥量がすくないもの）の調製は困難である。金属酸化物の微粒子を担体に担持させ、微粒子だけを窒化するところみもある²¹⁹が、大きな表面積の担体はやはり微粒子から構成されており、担体の窒化をさけて、担持させた微粒子だけを窒化するのはやはり容易ではない。

²¹⁹ 加藤恵美, 佐藤淳也, 高田剛, 野村淳子, 原亨和, 小林久芳, 井上泰宣, 堂免一成「担持型 Ge₃N₄ 光触媒の合成と評価」日本化学会第 84 春季年会 (西宮) 4L2-37 (2004 年 3 月 29 日).

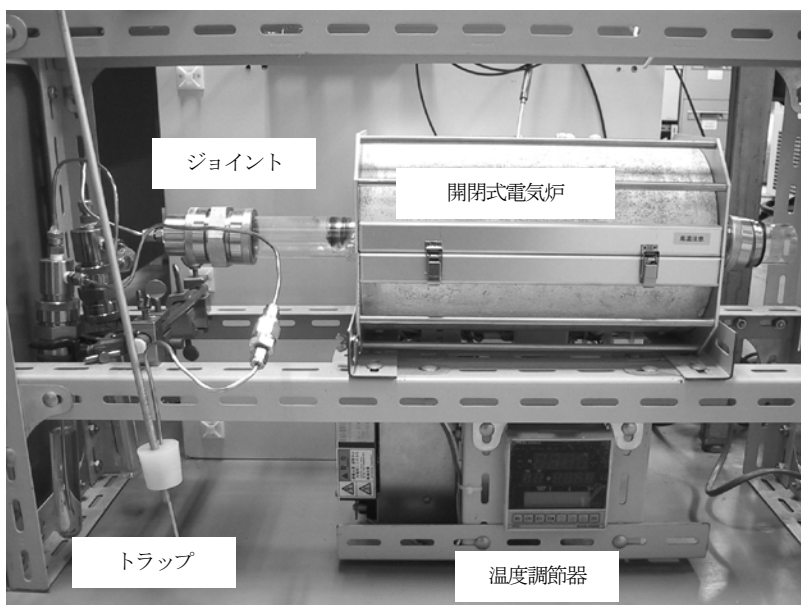


図3-27 アンモニア気流下で熱処理する窒化装置

石英ガラスの反応管は市販ジョイントをつかってステンレス配管に接続する。トラップ部分には水の入ったフラスコをとりつけ、スリップしたアンモニアを吸収させる。

アンモニア気流下で熱処理する装置として著者の研究室でつかっているのは、石英ガラス管²²⁰にバイトンのパッキングを介してステンレス製のアダプタをとりつけ、これにステンレスパイプを配管したものである。窒素とアンモニアのガスを混合して供給し、出口からの配管を水が入ったトラップに導いて、過剰（スリップ）のアンモニアを吸収させている。アンモニアは腐食性が強いが、水分がなければ、反応はおそい。使用後に放置すると、空気中の水分が配

²²⁰ 窒化物の組成や条件によっては石英ガラス中の酸素が生成物中に混入することもある，らしい [堂免一成，原享和「TiN_xO_yF_z の調製とその光触媒活性」第2回光触媒研究討論会（東京）11（2002年7月11日）。

管内に侵入して、腐食を促進することになる。アンモニアの調圧器は、パージ用のバルブがついたものをつかい、使用後は、ここから水分のすくない窒素やアルゴンなどを流して、内部のアンモニアを追いだすことによって装置の寿命をのばすことができる。

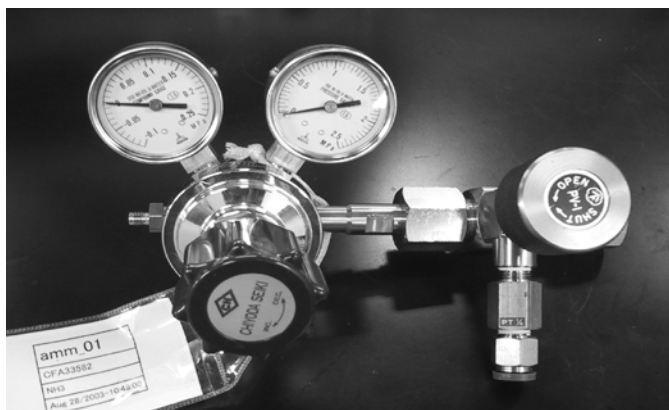


図 3-28 パージ用のバルブがついたアンモニアボンベ用の調圧器

右側をボンベに、右下のジョイントには窒素やアルゴンなどのパージ用のボンベをつなぐ。使用後は、調圧器以降の配管内のアンモニアを追いだす。アンモニアだけでなく、硫化水素などでもおなじようにパージすると、調圧器寿命がのびる。左下のラベルはボンベ識別用。