

第 4 章

光触媒反応系の開発と 成果の発表

Section 1 光触媒反応の応用

Section 2 光触媒反応研究の発表

Section 1

光触媒反応の応用

1-1 有機物の酸化分解

空気中の有機化合物の分解

現在、光触媒の研究がさかんにおこなわれ、たくさんの企業が光触媒の実用化に向けて開発をすすめている¹。このような状況が生じたのは、東京大学の藤嶋昭²、橋本和仁両教授によるところが大きい。光触媒反応は、かなり以前から知られていたし、酸素存在下で酸化チタンに光を照射することによって、有機化合物が酸化分解されることは、すでに1960年代に論文がある。したがって、室内外の汚染物質としての有機化合物を、建材や内装材に塗布（コーティング）した光触媒によって太陽光や室内光で分解させることを考えた³ことが、両教授の卓見であったというべきであろう⁴。このような応用が提唱されるより前の1985年ころにドイツの有名な酸化チタンメーカーの技術者が研究室に来てディスカッションしたときに、「壁に酸化チタンを塗っておけば悪臭成分を分解できるのではないか」と提案したところ、彼らは「そんなことをしたら壁に黄色や

¹ 光触媒製品フォーラム（事務局：世田谷区池尻 2-33-16 太陽工業研究開発本部内 電話 03-3714-3392）の統計「2003年度版 光触媒事業市場調査」によれば、2003年度の光触媒関連製品の国内売上高は、約250億円となっている。ただし、この売上額は、光触媒関連製品の本体価格を積算したものである。たとえば、光触媒フィルターを組み込んだエアコンディショナでも、光触媒関連部品であるフィルターの価格ではなく、本体価格を積算。

² 現 神奈川科学技術アカデミー理事長。

³ 自然光を利用するタイプではなく、人工光源（低圧水銀灯）とファンを組み込んだ、酸化チタン光触媒の空気清浄機は、1980年代前半にすでに実用化されていた（筆者は、東急「大井町」駅のトイレについているのを見た記憶がある）。

⁴ 光による超親水化現象の発見もふくめた実用化への道のりは、[岸宣仁「光触媒が日本を救う日」プレジデント社（2003）]にくわしい。

茶色のシミができるだろうから話にならない」と一笑に付した。思えば残念な話である。

酸化還元反応——光触媒反応の初期反応

光触媒反応が起こるのは、光吸収により生じる励起電子と正孔⁵⁾による還元・酸化反応にもとづく化学反応であり、それ以上でも、それ以下でもないが、酸化還元反応が非常に重要な反応であることに疑いはなく、実際に、酸化還元反応を引き金にしてすすむ重要な化学反応は多い。地球上で起こっている化学反応のうちで、何らかの意味でエネルギーのやりとりにかかわる反応はほとんど酸化還元反応と言ってよく⁶⁾、なかでも空気中の酸素分子が関与する酸化反応が多い。

「酸化チタンによる光触媒反応によってほとんどの有機化合物は酸化される」ということが、光触媒の宣伝文句としてよくつかわれる。熱力学的な側面から考えた場合⁷⁾、酸化チタンの価電子帯上端は十分に深い⁸⁾ので、正孔のもつ酸化力によって、どんなものでも酸化することが可能⁹⁾、と

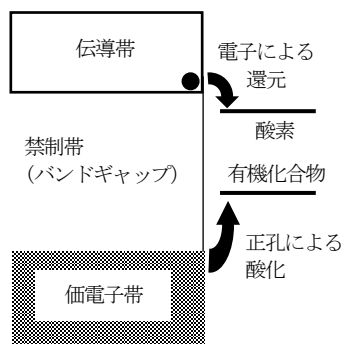


図4-1 伝導帯と価電子帯の位置と酸化還元力

- ⁵⁾ 「電子が励起電子だから、正孔もおなじだろう」という水平思考(?)で、「励起正孔」とよぶ人がいる。正孔には基底状態も励起状態もない。
- ⁶⁾ エネルギーにかかわるもので、酸化還元でないものとして思いうかぶのは、原子力発電(核分裂を利用)と生体内でのエネルギー源としてのATP(アデノシン三リン酸-リン酸化によるエネルギーの授受をおこなう)などである。
- ⁷⁾ 以下のように、伝導帯と価電子帯のバンド端の位置と、反応する化学物質の酸化還元電位を比較するのは、「熱力学的」であるが、そのなかでも「電気化学的」なアプローチであると言える。
- ⁸⁾ 通常、エネルギーの大小(高低)をあらわす図では、下に行くほどエネルギーが小さく、安定であるように描く。電子のエネルギー準位をのべる場合には、下に行くほど「深い」と表現する。上のほうの準位にある電子が、下の準位に落ちるというイメージである。逆に、それほど深くないものは「浅い」となる(当然か……)。
- ⁹⁾ 一般に酸化還元電位とよばれているのは、標準電極電位である。知られているさまざまな

いうことである。前述のように、金属酸化物の価電子帯位置は、酸素の 2p 軌道の寄与が大きいため、金属の種類がかわってもほとんど変化しないことが明らかになっている¹⁰。したがって、酸化チタンの価電子帯だけがとくに深いというわけではなく、ほとんどすべての金属酸化物はほぼおなじ正孔の酸化力をもっていることになる。しかし、実際には、酸化チタンや酸化亜鉛をのぞくとほとんどの他の金属酸化物は、その光励起に十分なエネルギーをもつ光を照射しても、低い光触媒活性しかしめさない、という結果がえられている。このことは、「酸化チタンの価電子帯の位置が深いから光触媒活性が高い」というよりは、「酸化チタンの伝導帯のエネルギーが高く¹¹、酸素を還元できる¹²ので光触媒活性が（他の金属酸化物に比べて）高い」ということを示唆している。すなわち、価電子帯位置が深ければ深いにこしたことはないが、伝導帯位置が十分に高く、酸素を還元することができないと、光触媒反応は進行しないということである¹³。

化学物質（酸化還元対）の標準電極電位は±3 V（標準水素電極基準，pH=0，以下同様）程度の範囲内にあり、酸化チタンの価電子帯上端が、約+3 V 程度であることから、「何でも酸化できる」ということになった。標準電極電位をふくめて、電気化学の基礎については、[渡辺正，中林誠一郎「電子移動の化学—電気化学入門」朝倉書店（1996）]の解説が非常にわかりやすい。標準電極電位の値については、たとえば、電気化学会編「第5版 電気化学便覧」丸善（2000）などに掲載されている。

¹⁰ 「第3章 Section 2 Scaife のプロット」参照。Scaife の有名な論文 (D. E. Scaife, *Solar Energy*, **25**, 41 (1980)) によれば、金属酸化物の価電子帯上端は 2.94 V (NHE 基準) であり、伝導帯下端 (フラットバンド電位: V NHE 基準) は $2.94 - E_g$ (バンドギャップ) でもとめられる。Fe₂O₃, CdO, WO₃, In₂O₃, SnO₂, Nb₂O₅, TiO₂, ZnO, あるいは SrTiO₃ などがこの式にしたがうことがしめされている。

¹¹ こういう場合には「浅い」とは言わないようである。つまり、「浅い/深い」は何らかの基準点があって、そこと比べてときのエネルギー差が問題となる。

¹² 酸化チタンの結晶型のうち、アナターズがルチルより高活性であるとよく言われる（「活性が高い酸化チタンにルチルだけをふくむものはほとんどない」という意味で、現象論としてはそのとおりだが、学問的な意味では何とも言えないところ）が、1つの可能性として、ここであげたように、アナターズのほうがルチルよりも酸素の還元を起しやすいうことが原因であることが考えられる。ただし、還元力の問題ではなくて、たとえば、アナターズのほうが酸素を吸着しやすいというような原因である可能性もやはり否定できない。「第3章 Section 1 アナターズとルチル」参照。

¹³ このあたりの議論は、「第1章 Section 4 光触媒反応における律速段階」も同様である。光触媒反応が励起電子による還元と正孔による酸化であるという認識があっても、どちらか whichever に特徴をもとめようとする論議が多い。酸化と還元の両者はおなじように重要で

光触媒反応における酸素のはたらき

酸素¹⁴が存在する系としない系では、そこで起こる光触媒反応の様相は大きく異なる¹⁵。酸素分子が存在するときには、全体 (overall) の反応が、酸化反応になることがほとんどである。つまり、反応の量論式 (stoichiometry) を書くと、酸素が消費されるとともに、何らかの化学物質が酸化される反応¹⁶となる。個々の反応機構をのぞいて、全体として酸素酸化反応になるのは、それがエネルギー的により安定な方向 (ギブス自由エネルギー変化: $\Delta G < 0$) であるからである。したがって、光触媒による酸素酸化反応は、「もともと勝手にすすむ化学反応が、光触媒を引き金として進行する¹⁷」と言える。光触媒反応そのものを決定するという意味で、この酸素のはたらきは大きい。

反応機構のなかでの酸素のはたらきは、大きく分けると2つある。1つは、励起電子を受けとる電子受容体 (electron acceptor・(電子) アクセプタ) としてのはたらきと、酸素酸化反応における連鎖担体を生成するはたらきである。

酸素の電子構造

酸素分子 (O_2) は、たとえば周期表で左どりの窒素の分子 (N_2) と比較してきわめて特異な反応性をもっている。これは、酸素分子の電子構造による。酸素原子は、K 殻に2個、L 殻に6個の電子があり、価電子は6個である。単純に

ある。

¹⁴ 酸素 (oxygen) という用語には3つの意味がある。酸素という元素、酸素分子 (O_2)、および酸素原子 ($O\cdot$) である。それぞれを、文脈から区別する必要があるが、元素名であることはまれであり、また、酸素原子をしめす場合には、そう明記することが多いので、通常「酸素」と言えば酸素分子をあらわすと考えてよい。

¹⁵ 光触媒の実用化を考えるときには、空気中での利用がほとんどなので酸素のことを意識しないが、学問的な意味では、酸素の有無は重要である。

¹⁶ 「酸素酸化反応」という用語も定義がはっきりしない上、対応する適切な英語がない。「oxidation」でも「oxygenation」でもない。

¹⁷ これはまさしく「触媒作用 (自発的に進行するが、活性化エネルギーが大きいために進行しない (あるいは速度が小さい) 反応の活性化エネルギーを低下して、反応を起こさせる)」である。ただし、「触媒成分」は光触媒ではなく、『光触媒と光』あるいは『光を吸収した光触媒』とする必要があり、この点が通常の触媒とはことなる。

考えれば、それぞれの酸素原子に2つずつの非共有電子対（合計8個）があり、2つずつの電子を出しあって、単結合を2つつくることになり、「酸素分子の結合は二重結合¹⁸⁾」ということの説明ができる¹⁹⁾。しかし、これは誤りで、以下にのべるような酸素分子の化学反応性は理解できない。

量子化学の分子軌道の概念によれば、酸素分子の電子構造は、それぞれの酸素原子の原子軌道の結合によって分子軌道が形成され、それぞれの分子軌道を占める電子の数によって決定される。酸素の原子軌道は、エネルギーの低いほうから、1s, 2s, および2pである²⁰⁾。酸素原子では、それぞれの軌道に、2, 2, および4個の電子が入っている。酸素分子では、それぞれの原子の1s, 2s, および2p_x軌道²¹⁾から、1s σ と1s σ^* , 2s σ と2s σ^* , および2p σ と2p σ^* 軌道が、2p_xと2p_z軌道からそれぞれ縮退した2個ずつの2p π と2p π^* 軌道ができる²²⁾。これらの分子軌道のうち、*がついた²³⁾ものは、2つの原子核の間に節面²⁴⁾がある反結合性軌

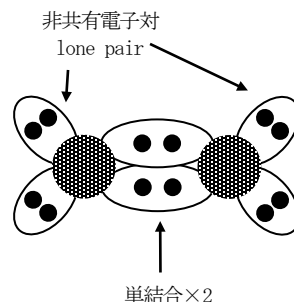


図4-2 酸素分子の構造
(あやまったイメージ)

¹⁸⁾ 酸素分子の結合解離エネルギーが二重結合なみであるという実験事実による。

¹⁹⁾ 酸素分子の電子構造を説明するのは、じつはかなりむずかしく、量子化学をあつかわない高校レベルではほぼ不可能である。かなりつつ込んだ議論をしている高校生向けの参考書（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））でも、他の2原子分子については電子構造の説明があるのに、酸素分子については一切触れていない。大学入試には絶対出ないので大丈夫、というところであろう。酸素の特異な電子構造は、地球上で起こっている生命現象をふくむ自然現象に深くかかわっているにもかかわらず、むずかしいという理由でそれが説明されないのは、本末転倒である。

²⁰⁾ もっとエネルギーが高い軌道もあるが、電子が収容されていないので関係ない。数字はエネルギーを、s や p は軌道の対称性をあらわす。p 軌道は p_x, p_y, および p_z の3種類あるが、エネルギーはひとしい（この状態を「縮退している」とよぶ）。

²¹⁾ 原子核をむすぶ直線を x 軸とする場合。この直線を y 軸、あるいは z 軸にとっても意味はかわらない。

²²⁾ σ 結合は、原子核どうしをむすぶ直線まわりに回転対称、 π 結合は2個の原子核をふくむ平面に対して対称な軌道。

²³⁾ 「*」は「アスタリスク」あるいは「アスター」と読む。慣例的には「スター」。

道、ついていないものは、原子間に節面がない結合性軌道である。酸素分子の場合、これらの分子軌道のエネルギーは、

$$1s\sigma < 1s\sigma^* < 2s\sigma < 2s\sigma^* < 2p\sigma < 2p\pi = 2p\pi < 2p\pi^* = 2p\pi^* < 2p\sigma^* \quad (4.1)$$

の順²⁵である。これらの分子軌道に、合計 16 個の電子をエネルギーの低いものから入れていくと、2pπまでの軌道に 2つずつ、縮退している 2つの 2pπ*軌道に 1つずつ収容²⁶される。結合性軌道に 2つの電子が入ると、単結合に相当し、逆に反結合性軌道に 2つの電子が入ると、反発になる²⁷ため、両者は打ち消すことになる。したがって、1s軌道と 2s軌道からできる分子軌道は実質的に結合に参与しない。2p軌道からできる分子軌道は、結合性の 3つの軌道が 2つずつの電子で満たされているが、反結合性の 2pπ*に 1つずつ入っていて、1つの反結合性軌道分に相当するので、3-1=2 で、酸素原子間の結合は二重結合となる（結合次数が 2）。縮退した 2つの 2pπ*軌道は互いに直交していて、それぞれに 1つずつの電子が入っている。これを不対電子とよぶ。このように、電子

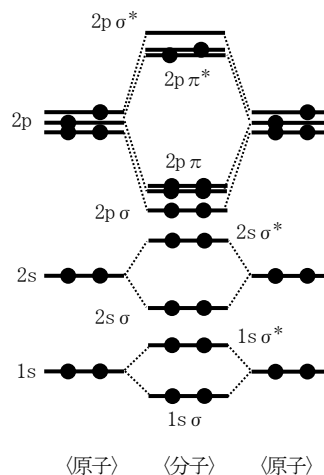


図 4-3 酸素分子の分子軌道

分子軌道の記号はいろいろな書き方がある。図は一例。

²⁴ 「せつめん」と読む。波動関数が 0、すなわち電子の存在確率が 0 である面。3次元空間で考えるので面となる。1次元や2次元で考える場合にはそれぞれ、節点と節線になる。

²⁵ 2pσと 2pπ（およびそれぞれの反結合性軌道）のどちらのエネルギーが上になるのか、すなわち、原子の 2p軌道の分裂の度合いの大小は、酸素とフッ素分子ではこの図の順だが、ホウ素、炭素、および窒素分子では、逆転するとされている。

²⁶ 原子軌道、分子軌道には、スピン量子数がことなる 2個の電子を入れることができる。また、縮退した軌道には、まず、それぞれに 1つずつ電子を入れていく（Hund（フント）の規則）。

²⁷ 「結合がない」というゼロのイメージではなく、「反発を生じる」というマイナスのイメージを考える必要がある。

の総数が偶数で、安定な分子であるにもかかわらず、不対電子をもっている²⁸のはめずらしく、これが酸素分子の化学反応性が特異である原因となっている。不対電子の軌道には、もう1つ電子を収容しようとする傾向があるため、電子を受けとってアニオンラジカルとなったり、他のラジカル種と反応したりしやすい。

アクセプタとしての酸素

化学物質としての酸素は、上記のように「分子としては」電子を受けとりやすいが、化学物質として見たときには、熱力学的な観点からは、それほど強いアクセプタではない。酸素の電子受容能が、次式でしめす、酸素とヒドロペルオキシラジカル ($\text{HO}\cdot$) の酸化還元対の標準電極電位²⁹ (-0.046 V (標準水素電極³⁰基準)) であらわされると考えると、とびぬけて高い電子受容能があるというわけではない。



金属イオンのなかで、電子受容能が高い鉄(III)イオン ($\text{Fe}^{3+} \cdot 0.771\text{ V}$) や銀(I)イオン ($\text{Ag}^+ \cdot 0.7991\text{ V}$) と比べると、かなり卑な電位³¹である。ただ

²⁸ 不対電子はラジカル (radical) とよばれる。酸素分子は2個の不対電子をもっているで、ビラジカル (biradical) である。それぞれの不対電子は、2つの酸素原子のどちらかにかたよることなく存在する。ビラジカルとして、それぞれの酸素原子上に電子を描いた図を見ることがあるが、厳密な意味ではあやまりである。通常の状態では、酸素分子の2つの不対電子はおなじスピンをもつ三重項状態なので、常磁性体である (……というような話は、大学における教養課程の化学の必須課題である)。

²⁹ 標準電極電位にかかわる酸化還元反応の式にプロトン (H^+) や水酸化物イオン (OH^-) がふくまれている場合、きまりにより、その濃度 (活量) は1である。たとえば、上式のようにプロトンがふくまれていれば、pHは0となる。pHが1増加すると、約59 mV マイナス側にシフトするので、pH 7の場合の値は、約400 mV マイナス側である。

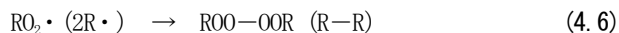
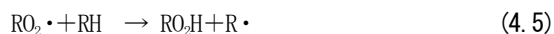
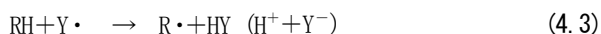
³⁰ standard hydrogen electrode (SHE) あるいは normal hydrogen electrode (NHE)。この章での標準電極電位は、ことわらないかぎりこれを基準としてしめす。

³¹ 「ひなでんい」と読む。よりマイナス (negative) 側にある (電子のエネルギーを上向きにとれば、上方向) こと。逆は「貴な電位 (きなでんい)」。貴と卑というのは、金属の腐食に関係していて、腐食されにくい貴金属の標準電極電位はよりプラス側 (positive) に、腐食されやすい卑金属のそれはよりマイナス側にあることに由来する、と著者は想像して

し、実際の化学反応の速度は、このような熱力学（平衡論）的な検討にくわえて、速度論的な問題にも大きく影響される。たとえば、メチルビオロゲン³²は電子受容体として多用される化学物質であるが、これと1電子還元体（カチオンラジカル）の酸化還元対の標準電極電位は-0.45 V (vs. NHE)³³である。したがって、酸素の電子受容能の問題ではなく、酸化チタン粒子、そのなかでもアナタース型結晶のものは、その表面の酸素吸着能が高いのではないか、という見方もだいじである。

自動酸化反応³⁴ (autooxidation)

ふるくから、酸素存在下での有機化合物 (RH) の酸化反応の機構としてよく知られている自動酸化反応は、以下のようにすすむ。



最初の反応は、「開始反応 (initiation)」とよばれる。ラジカル (R·) 水素引き抜き反応でも、1電子酸化とプロトン脱離でもよい。光触媒反応では、正孔による1電子酸化とプロトン脱離、あるいは正孔から生じた水酸ラジカルによ

いる。「貴」金属なのに「卑」というのが悩ましいところ。電気化学になじみにある場合をのぞくと、こう説明しないとわからないので、著者は「プラス (マイナス) 側」と言うことが多い。ちなみに、日本化学会編「標準化学用語辞典」丸善 (1993) では、「貴」の説明はあるが、「卑」の項目はない。英語では、noble (貴), base (卑) だが、noble はともかく、base はますますわかりにくい。

³² 商標名：パラコート (Paraquat). IUPAC 名：1,1'-ジメチル-4,4'-ビピリジニウムジクロリド (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride). 慣用名：メチルビオロゲン (methyl viologen) あるいはビオロゲン (「ビオローゲン」とよぶ人もいる)。

³³ "Standard potentials in aqueous solution", eds. A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, Marcel Dekker, New York (1985) p. 49. メチルビオロゲンの酸化還元反応には、プロトンや水酸化物イオンは関与しないので、pH がかわっても電位はおなじである。

³⁴ 「自動」という語感はずこし変である。「勝手にすすむ」ということなら、ギブス自由エネルギー変化 (ΔG) が負の自発的反応が対応するはず。「ラジカル連鎖型酸化反応」か？

る水素引き抜きによって、このラジカルが生じる。R・ラジカルの寿命は短い
が、酸素があるとすばやく反応し、ペルオキシ (peroxy) ラジカル ($RO_2\cdot$) と
なる。これはもとのラジカルに比べて寿命が長い。ペルオキシラジカルは、基
質から水素を引き抜いて、あらたにラジカルを生成するとともに、みずからは
ヒドロペルオキシド (hydroperoxide) となる (「成長反応 (propagation)」)。
ヒドロペルオキシドは、自発的 (勝手) に分解して、酸化生成物をあたえる³⁵。
したがって、さいしょに1つのラジカルが生じると、酸素があるかぎり、反
応が連鎖的にすすむ。ペルオキシラジカルを「連鎖担体 (radical chain
carrier)」とよぶ³⁶。いっぽう、系内に発生するラジカルどうしの反応 (radi-
cal coupling), あるいは、ラジカルと正孔あるいは電子の反応が起こると、
あらたに連鎖担体を生じないため、連鎖がとぎれる。これを「停止反応
(termination)」とよぶ。1つのラジカル ($R\cdot$) を起点として生じるヒドロペ
ルオキシドの数が「連鎖長 (chain length)」である。

以上のことから、酸素が存在する条件下では、酸素が関与する反応が支配的
となり、とくに正孔, あるいはそれから生じる何らかの活性種が基質分子から
ラジカルをつくる場合には、自動酸化反応が起こることが考えられる。逆に言
えば、酸素があるかぎり、このような反応をさけることはむずかしい。

酸素供給の制御

ラジカル連鎖反応の効率, すなわち連鎖長を大きくすることができれば, 反
応の量子収率が向上する。空気中の反応では, よほど大型の装置でないかぎ
り, 酸素が消費されて光触媒表面への到達量がすくなくなる可能性は低い
が, 液相系では酸素が溶存する必要があるため, ずいぶん状況がことなる。
水に対する酸素の溶解度は, 20°C (293 K) において, 1 dm³ あたり 0.004339 g
(=155 μmol)³⁷にすぎない。これは, 水と接している気体中の酸素の分圧が

³⁵ ……ということになっている。詳細な分解機構は, 基質によってことなる。

³⁶ R・ラジカルも, 水素引き抜きが可能だが, 起こっても RH を再生するので実質的な反応は
ない。また, 寿命が短いので, 連鎖担体にはならない。

³⁷ 電気化学会編「第5版 電気化学便覧」丸善 (2000) p.66.

760 mmHg (101325 Pa \approx 0.1 MPa) の場合なので、ヘンリーの法則³⁸が成り立つと仮定すれば、空気中ならその 1/5 であり、さらに温度が高くなればさらに減る。連鎖反応を期待する場合には、溶存酸素が、反応させる化学物質よりずっと多くなるような条件をたもつ必要がある。このためには、つぎのような対策が考えられる。

- (1) 気相との界面を大きくとり、界面から光触媒までの深さを小さくする：
こうすれば、空気中からの酸素の溶解速度が大きくなり、また、光触媒のちかくまで到達するために要する時間が短くなる。反応（分解）させる化学物質が揮発性の場合には、この条件は、より揮発量が大きくなる条件でもあり、揮発したものを回収するためのシステムが必要となる。
- (2) バブリング： 反応容器はそのまま、空気あるいは酸素をバブリングするというやり方。もっともかんたんで、よりこまかい泡をつくるための「バブラ」も開発されているが、これは「曝気（ばっき）」操作とおなじであり、(1) よりもさらに効率よく揮発性化学物質を追いだしてしまうという問題がある。
- (3) 酸素富化（酸素透過性）膜による酸素供給³⁹： テフロンやシリコーン⁴⁰膜は、酸素を選択的に透過し、水などの液体はとおさないという特性をもっている。図 4-4 にしめすように、酸化チタンを担持させたグラスファイバークロス⁴¹をテフロン膜に接して配置し、テフロン膜のうら側から微加圧（約 0.11 MPa）すると、テフロン膜をとおして酸素が供給され、溶液中の溶存酸素濃度が低くても光触媒反応が進行する。膜の酸素透過性は膜厚に

³⁸ 気体の液体への溶解量が、気体の分圧に比例する。[第1章 Section 4 固体表面への化学物質の吸着] 参照。

³⁹ R. Villacres, S. Ikeda, T. Torimoto, B. Ohtani, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **160**, 121-126 (2003)

⁴⁰ 「silicone（シリコーン）」で、-Si-O-Si-O-結合をもつ有機高分子化合物の総称。ケイ素（silicon（シリコン））とはまったくことなる。

⁴¹ 「第1章 Section 2 グラスファイバークロスへの担持」参照。

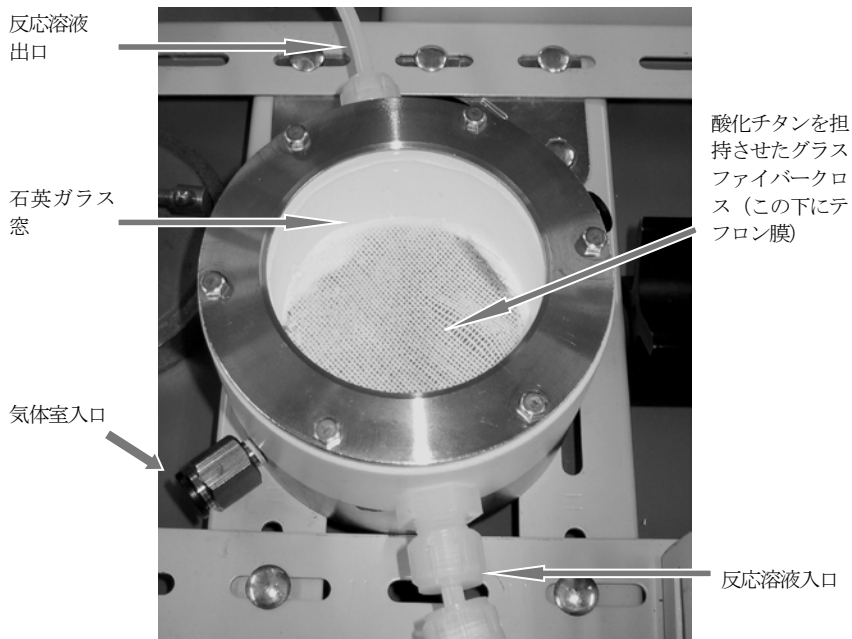


図 4-4 酸素透過性膜による光触媒系への酸素供給

テフロン膜をとおして光触媒のちかくに酸素が供給される。

反比例すると考えられるので、水溶液と気相部分を分ける「しきり」としての機械的強度がたもたれるかぎり、テフロン膜などはうすいほうがよい。

- (4) 水面上に浮遊させた光触媒粒子による反応： 酸化チタンなどの光触媒の粒子の表面を処理すると、粒子の親水性・疎水性を変化させることができる。粒子の片面が親水性、もういっぽうが疎水性になるように処理すると、粒子は水面上に集合する⁴²。これを利用すると、気相からの酸素供給

⁴² 「界面光触媒 (phase-boundary photocatalyst)」とよぶ。「第 4 章 Section 1 逆反応の抑制」参照。粒子表面をぜんぶ疎水化しても水面上に浮遊するが、この場合には粒子の表面

がつねに確保される状態で光触媒反応を進行させることができる。

光触媒は万能か——反応の必要条件

光触媒反応は光化学反応であるから、光照射と光触媒、さらに反応に関与する化学物質の3つがそろわない場合には絶対に起こらない。したがって、「光のいない光触媒」⁴³では光触媒反応は起こっていない。光照射についてももう少し厳密に言えば、照射される光は光触媒が吸収する波長範囲のものである必要がある。このため、光触媒反応を起こしうる光触媒を用意して、それに光を当てても、そのなかに光触媒が吸収する波長の光がふくまれていなければ、光触媒反応は起こらない⁴⁴。

光触媒の実用化を積極的にすすめている藤嶋氏も、金魚の水槽の浄化を光触媒でおこなうことを考えたものの、照射光量から考えてフンや藻をすべて分解することがむずかしいことに気づいたという談話がある⁴⁵。

が水（水溶液）に接していないため、反応は起こらない。一部を疎水化することがだいじである。

⁴³ 検索エンジンで調べると、これがすでに市販されていることがわかる。「光のいない化学反応」が起こることは否定しないが、それは光触媒反応ではない。「無光触媒」というものもあるが、この表現は、それが何なのか定義されるのであれば、「光のいない光触媒」とはちがって、コメントのしようがない。

⁴⁴ 自動車の車内に光触媒（酸化チタン）をコーティングするというビジネスがあるようだが、さいきんの自動車は、太陽光のうちの日焼け（および室内各部位の光劣化）を防止するために、ほとんど紫外線をとおさないガラスをつかっている。また、室内灯としては、水銀を使用する蛍光灯ではなく、電球がつかわれるので、紫外線はほとんどない。したがって、可視光を吸収しない通常の酸化チタン上で光触媒反応が進行することを期待するのは無理である。「窓をあけて走るように」と注意書きをつけるように提案したいところである。

⁴⁵ 藤嶋昭「私の苦笑い」日本経済新聞 2004年6月7日。

1-2 超親水化によるセルフクリーニング

超親水化現象

この用語の定義もはっきりしない点があるが、通常認識としては、「酸化チタンなどをコーティングした表面に光を照射すると、水が液滴ではなく、うすい膜状になる現象」である。親水性・疎水性の定量的な評価法は、接触角測定である。上記のような状態では、接触角が「ほぼ 0」であり、接触角が何度以下なら超親水性なのか、を決めることがむずかしい⁴⁶。

光触媒にかぎらず、固体の表面は多かれすくなかれ有機化合物で汚染されている⁴⁷。また、光触媒薄膜などを調製する際に、有機溶媒、あるいは添加物として有機化合物を使用し、後処理（たとえば熱処理）で有機物成分が完全には除去されていないこともある⁴⁸。いっぽう、酸化チタンなどの金属酸化物の表面は、基本的には親水的である⁴⁹と考えられる。表面の有機化合物は光触媒反応により分解され、ほんらいの親水的な表面が露出するため、表面の濡れ性が向上する。超親水化現象は、これをこえてさらに親水化し、接触角がほぼ 0°の状態になることとされている。その原因としては、光触媒中に生成した正孔の反応によって、表面に高密度の水酸基が生じるためと考えられている⁵⁰。この表面状態は不安定であるため、時間とともに通常の表面に変化するが、それは時間単位の変化であり、光照射をとめても、ただちに疎水化するわけではない。

⁴⁶ 逆に言うと、「接触角何度以下が超親水性である」ということが決まると、既存の関連特許に抵触するかどうかという問題が生じて、事態が複雑になるとの予想もある。

⁴⁷ X線光電子分光法（XPS）のような高感度の表面分析では、測定チャンバー（試料室）内で固体試料を機械的に劈開させるような操作をしないかぎり、どんな試料でも、その表面に炭素（有機化合物）が検出される。

⁴⁸ 調製直後は、接触角として 50～60° という、比較的疎水的な性質をしめすことが多い。

⁴⁹ 金属酸化物の表面には、表面水酸基（surface hydroxyl）が存在する。また、結晶格子中の酸素イオンが露出している場合には、その部分に、水分子が水素結合することが可能である。

⁵⁰ たとえば、[橋本和仁，坂井伸行「光誘起親水性の反応メカニズム」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. 40].

光触媒をコーティングした表面が、光照射により親水化すれば、表面は水に濡れるようになり、表面がうすい水の膜に覆われた状態となる。汚れの成分が、油分のような疎水的な有機化合物と砂埃のような無機化合物であるとする、疎水的な表面には、有機化合物が付着しやすいだけでなく、油分が接着剤のようにはたらいで、無機化合物も付着させると考えられる⁵¹。表面を親水的にすると、このような汚れの付着が起こりにくくなると同時に、もし付着したとしても、雨水などで流れることが期待される。これが、外装建材などに光触媒コーティングが応用されている理由である。

熱力学的に安定な金属酸化物をつかうことを想定した場合、上記のように、光照射によって、表面の性質は親水的な方向に変化する。逆に、光によって疎水化するという例は報告されていない⁵²。

1-3 水の分解

水の分解による水素と酸素の生成⁵³

1970年代後半から1980年代においては、光触媒の研究は、エネルギー問題と関連しており、太陽光をつかって水を分解し、水素という化学エネルギーを生産することを目的としたものが多かった⁵⁴。現在も、この研究はつづけられ

⁵¹ たとえば、[藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也「入門ビジュアルサイエンス 光触媒のしくみ」日本実業出版社(2000) p. 16].

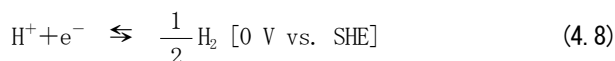
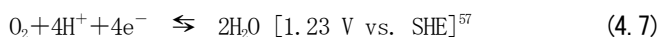
⁵² 金属酸化物をつかうかぎり、かなりむずかしいであろうことは想像できるが、親水性・疎水性は、化学構造(組成)だけではなく、表面形状のような物理構造によっても左右されるので、光触媒による疎水化が実現する可能性は否定できない。

⁵³ 水素と酸素が2:1のモル比で発生する場合には、「水の完全分解」あるいは「水の量論分解」とよばれることが多い。

⁵⁴ おなじように、二酸化炭素を光触媒反応によって還元し、燃料となりうる有機化合物を生産する研究も一時期さかんに研究された。[電気化学会編「第5版 電気化学便覧」丸善(2000) p. 93]によれば、二酸化炭素からギ酸、ホルムアルデヒド、およびメタノールができる平衡反応(それぞれ、2, 4, および6電子還元)に対応する標準電極電位は、それぞれ0.311, 0.197, 0.209 V(標準水素電極基準)であり、熱力学的には、酸化チタン光触媒

ており、太陽光のなかの可視光も利用できるような「可視光応答型」の光触媒の開発⁵⁵とそれをつかった高効率の水素製造をめざした検討がすすめられている。

エネルギー（平衡論）の立場から言えば、光触媒材料の価電子帯上端が、水の酸化による酸素の発生の標準電極電位より貴（ポジティブ）側、伝導帯下端が、水の還元による水素発生の標準電極電位より卑（ネガティブ）側にあれば、水の分解が可能⁵⁶である。



酸化チタンは、両反応を進行しうるとされている。酸素発生に対しては十分な正孔のエネルギーをもっているが、水素発生に対しては、励起電子のエネルギーはぎりぎりである。

本多-藤嶋効果と光触媒反応

このような光触媒による水の分解の原点と言えるものが、この本多-藤嶋効果⁵⁸ (Honda-Fujishima Effect) である。これは、光触媒ではなく、光電極

によって起こりうる。

⁵⁵ 「第1章 Section 1 電子-正孔と酸化還元」「第3章 Section 2 バンド構造と状態密度」参照。

⁵⁶ 標準電極電位は、関与するすべての化学物質の活量 (activity) が 1 の場合のものである。ここにしめす2つの標準電極電位の式では、いずれも水素イオン (プロトン) がふくまれているので、この濃度 (正確には活量) が 1 mol dm^{-3} となり、水素イオン濃度 (pH) が 0 である。実際の電位は、pH が 1 だけ変化すると、約 59 mV 卑側にシフトする。いっぽう金属酸化物は、その表面水酸基の酸解離があるため、バンド全体が pH によって上下する。その度合いは電極電位とおなじく、1 pH あたり約 59 mV であり、結果的には平行移動するので、おなじ pH 条件で比較するかぎり、問題は生じないとされている。

⁵⁷ SHE は「Standard Hydrogen Electrode=標準水素電極」。水素イオンが関与する反応の標準電極電位の場合、上述のように pH は自動的に 0 となるので、条件として「pH=0」と書く必要はない。

⁵⁸ K. Honda, A. Fujishima, *Nature*, **238**, 37 (1972)

(光電気化学) 反応で、酸化チタン電極と白金電極の系において、両電極がおなじ電解液 (electrolyte⁵⁹) に浸漬されている場合には、酸化チタン電極にアノードイックバイアス (プラス側の電位) をかけて光を照射すると、白金電極から酸化チタン電極へ電流が流れ (電子の流れは逆)、酸化チタン電極上で酸素、白金電極上で水素が発生する⁶⁰現象である。また、酸化チタン電極と白金電極をそれぞれ浸漬する電解液の pH をかえると⁶¹、バイアスをかけなくても光電流が流れる。前項の脚注でのべたように、pH を変化させることは電位を変化させることとおなじ意味であるから、このように電解液の pH をかえることなどを「化学バイアス (chemical bias)」をかけるという。酸化チタンに白金などの微粒子を担持させたものは、この光電気化学反応系を小さくしたものであると考えて、「短絡光電池 (short-circuited photoelectrochemical cell)」とよばれたこともあった。この場合、条件さええらべば、バイアスなし⁶²で水の酸素と水素への分解が起こる。酸化チタン電極系でバイアスが必要なのは、電極内と外部回路、および電解質溶液系の抵抗により、よぶんなエネルギーが必要なためと考えられる。光触媒系では、この点が有利であるが、電極系とはちがって発生する水素と酸素の分離が必要となる。

逆反応の抑制

実際に、白金などの担持金属は水素と酸素の反応 (暗反応) を進行させるので、光を遮断すると、いったん生成した水素と酸素が減少する。これを抑制す

⁵⁹ 「electrolyte」には、「電解質」と「電解質溶液＝電解液」の両方の意味がある。電解質 (溶媒にとけてイオン解離するもの) をくわえないと電流は流れない。

⁶⁰ アノードイックバイアスがないと、光を当てても電流は流れない。また、アノードイックバイアスは、光を当てない場合には水の電解は起こらない程度である。このため、「光を当てなければ電解が起こらない程度のバイアスをかけた状態で光を当てると、水の電解が起こった」ということになる。本多-藤嶋「効果」であって、本多-藤嶋「反応」ではないのはこのためである。

⁶¹ 2つの電解液はイオン交換膜などを介して接触させる必要がある。学会で、「……電解液の pH をかえてあげると……」というような表現をよく耳にする。「……かえてやる……」をていねいに言うつもりなのかもしれないが、気色わるい。

⁶² もともとと微粒子系では、電氣的にも、化学的にもバイアスのかけようがない。

るには、白金などの表面に酸素が接触しないようにするか、逆反応する前に気相に逃がすなどのくふうが必要となる。前者については、層状の結晶構造をもつ光触媒をもちいて、酸素と水素が発生する場所を分離するところ⁶³が知られている。後者の例としては、懸濁系に、よこからではなく上から光を照射すると速度が向上するという報告⁶⁴がある。これは、液体（水）中を通過して気相に出るまでの気体の移動距離が短くなって、逆反応が起こりにくくなるためと説明されている。この原理から考えれば、粒子が小さく、光吸収する懸濁液の層の厚さが小さいほうが効率が良い。また、光触媒粒子の片面を親水的、もういっぽうの面を疎水的にすると、水面に浮遊するものを調製することができる。このような「界面光触媒」⁶⁵をつかう水分解もところみられている。

■実例：水の光触媒分解のための反応装置⁶⁶

ガラス製閉鎖循環系をもちいることが多い。閉鎖循環系とは、ガラス管などをつないでつくる閉鎖容器（真空ライン）で、循環ポンプ、光触媒を入れるセル、真空排気系、および気体試料採取部などからなる。だいたいなことは2つある。1つは、有機化合物による汚染があると、それが電子供与体としてはたらいで水素を発生させる原因となるので、化学物質に触れる部分はパイレックス⁶⁷およびテフロンのみとし、グリースなどはつかわないこと⁶⁸。2つめは、酸素

⁶³ 1) A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, K. Aika, T. Onishi, *J. Catal.*, **111**, 67-76 (1988) 2) T. Takata, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **106**, 45-49 (1997) 3) T. Takata, Y. Furumi, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.*, **9**, 1063-1064 (1997)

⁶⁴ 1) S. Tabata, H. Nishida, Y. Masaki, K. Tabata, *Catal. Lett.*, **34**, 245 (1995) 2) H. Kominami, S.-y. Murakami, M. Kohno, Y. Kera, K. Okada, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4102-4106 (2001)

⁶⁵ S. Ikeda, Y. Kowata, K. Ikeue, M. Matsumura, B. Ohtani, *Appl. Catal. A Gen.*, **265**, 69-74 (2004).

⁶⁶ ほんらいなら、「第1章 Section 2 反応容器」の範疇である。実験の詳細についてはそちらを参照。

⁶⁷ パイレックスは商標名、すなわち固有名詞なので、英語で書くときは「Pyrex」とキャピタライズする。

⁶⁸ 反応装置にどれだけ注意をはらっても、光触媒そのものに付着している有機化合物によつ

の定量の誤差となる空気の混入をさけること。光触媒を入れた反応系内を排気するのは当然であるが、水や水溶液を系内に入れる場合には、溶存空気を除去するために、凍結脱気などの操作が必要となる。

- (1) バルブ⁶⁹： パイレックスとテフロン製のグリースレスのものがよい。代表的な製品は Young 社のもの。高真空では、微量の漏れはさけられないが、閉鎖循環系では十分である。
- (2) 循環ポンプ： 鉄芯を封じ込めたガラス管（プランジャー）をひとまわり太いガラス管（すりあわせ）のなかで上下させる方式が一般的。外側に置いたコイル⁷⁰に断続的に電流を流して、プランジャーを引き上げる。コイルの電流を切ってプランジャーが下がる時に装置を破損しないように、テフロン製のコイルバネを入れておくとよい。逆流防止には、テフロン板（あるいは、すりガラス板）をつかったバルブを使用する。図 4-5 にプランジャー型循環ポンプの一例をしめす。4つの逆流防止弁をつかって、上下動の両方で気体が流れるようになっている⁷¹。凝った装置だと、プランジャーのなかに逆流防止弁がついているもの⁷²があり、これだと、プランジャー部以外には弁は必要ないが、気体の流れは、脈流（プランジャーが上昇するときだけ流れる）となる。
- (3) 光触媒セル： 気相反応の場合には太鼓型、液相反応の場合には試験管あるいはナス型フラスコをつかうことが多い。要点は、光照射方法の選択、

て水素だけが発生することが多い。[第1章 Section 2 粉末の前処理] 参照。

⁶⁹ 日本語では「コック (cock)」とよぶことが多いが、アメリカではおなじつづりの隠語があり、かつて、触媒に関する国際会議で日本人研究者が発表したときに、このことばをつかってアメリカ人の触媒研究者に揶揄されたという話がのこっている。

⁷⁰ プラスチックパイプの芯にエナメル線を巻いてつくる（これをつくってもらうと、几帳面さがよくわかる）。市販のタイマーとリレーなどで断続間隔の制御が可能。

⁷¹ 著者は利用したことがないが、ガラス製の真空ラインについては、有限会社幕張理化学硝子製作所（千葉県千葉市花見川区幕張町 5-144 電話 043(273)8111）が有名。

⁷² プランジャーが下がる時には、プランジャーのなかに気体がとおり、上がるときは、フタ（弁）がしまって、上に押しだす。

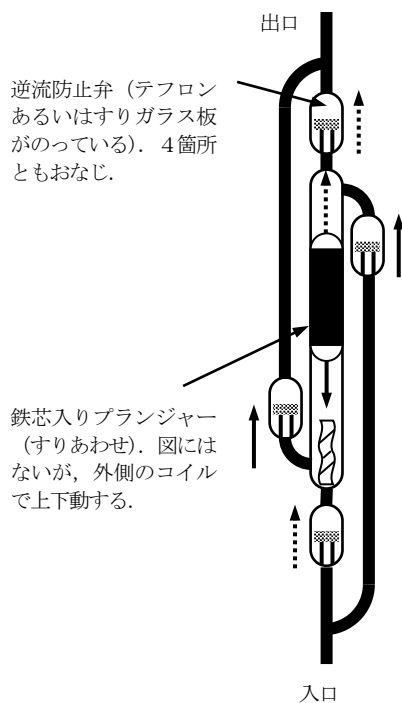


図 4-5 プランジャー型ポンプ

(左) 逆流防止弁をつかうタイプの模式図。鉄芯をガラス管に封入したものがプランジャー。

(右) プランジャーじしんに逆流防止弁を組み込んだもの。鉄のパイプをプランジャーとし、プランジャーの内部を気体が流れる。下部に見えるのはテフロン製のパネ。

試料の出し入れのしやすさ、および接続部の選択である。パイレックスの透過波長である約 290 nm 以下の波長の光を照射する必要がある場合には、石英製のものをもちいる。閉鎖循環系との接続は、グリースレスのジョイント（Young 社製のものがある）が理想だが、O-リングをつかう場合には、ゴム製のものにテフロンをうすく被覆したものをつかうことになる

- (4) 気体試料採取部： ガスクロマトグラフに接続する場合には、市販のガスサンプラ（6方バルブ⁷⁴）を接続すればよい。ガスサンプラの金属配管とガラス部分の接続は、光触媒セルの場合とおなじ。ガスクロマトグラフの設定や注意事項については、「第1章 Section 3 ガスクロマトグラフィーによる無機ガス分析」参照。
- (5) 真空排気系： 光触媒の前処理で高真空をつかう場合以外には、油回転ポンプでよいが、ポンプ油からの有機化合物の侵入をふせぐために、閉鎖循環系とポンプの間には液体窒素のトラップをつける。圧力計は、排気の到達真空度の確認にはピラニ型、閉鎖循環系内の圧力測定にはダイヤフラム型のもの（たとえば「バラトロン」）がよい。

十分に注意をはらって、有機化合物と空気の混入を排除すれば、信頼性のある水素と酸素の定量が可能である。さいきんの傾向としては、水素と酸素が量論比 (stoichiometric ratio) である 2 : 1 で生成していることをしめさなければ、「水の分解」とは認められないようである。

エネルギー変換系としての水の分解

水を分解して水素と酸素を生成させる反応は、ギブス自由エネルギー変化 ΔG が正、すなわち、エネルギー蓄積型の反応であるから、光エネルギー（の一部）を化学エネルギーに変換したことになる。したがって、無尽蔵と言える水と太陽光をつかってエネルギーをえることが可能である。ただし、これは原理としての可能性をしめしているだけで、実用化のためにはいろいろと問題がある。1つは、水素を分離して濃縮、貯蔵保管、および運搬するコストが高いことがあげられる。実際に、現在の水素の価格のうちでは、製造コストより保

⁷³ 封止性という点では、テフロンはゴム類よりおとる。このため、ジョイントを締めすぎて破損させることが多い。

⁷⁴ 構造については、「第2章 Section 2 図 2-8」参照。

管と運搬の経費のほうが大きいと考えられている。また、改良がすすめられているとはいえ、太陽電池による水の電気分解⁷⁵と比べて、エネルギー変換効率が低い。試算⁷⁶では、光触媒が600 nm以下の光を吸収し、量子収率が30%で1年の耐久性があればメタンの改質（リフォーミング）による水素製造に匹敵するので実用化できる可能性があるとされている。ケイ素（シリコン）系の太陽電池にはない利点は、光触媒材料が安いことがあるが、開発がすすんでいる色素増感型太陽電池⁷⁷と比べるとメリットは小さい。

1-4 有機合成反応

光触媒による有機合成反応

光触媒反応は、励起電子による還元と正孔による酸化であるから、これらを利用して化学物質を変換すること、とくに有機化合物を合成することが原理的に可能である。光触媒反応による酸化還元は、通常酸化剤、還元剤によるも

⁷⁵ 太陽電池系の利点は、1つのセルの発生電圧が低くても、直列につなぐことで、必要な電圧がえられることである（内部抵抗があるのでいくつでもつなげるわけではない）。光触媒反応でも、複数の光触媒材料を複合化させて2段階励起させるころみがあるが、太陽電池系にはおよばない。

⁷⁶ 堂免一成「可視光応答型光触媒開発の原理」国際高等研究所研究会『ナノ空間の動的光プロセス』京都（2003年6月6日）。

⁷⁷ 「DSC=Dye-sensitized Solar Cell」。開発者の名前をとって「グレッツェル（Grätzel）セル」ともよばれる。酸化チタンなどの多孔質電極に金属錯体や色素を吸着させ、ヨウ素をふくむ電解質溶液をはさんで対極（透明電極）を組みあわせた湿式電池。酸化チタンじたいは光を吸収せず（しないようにする）、金属錯体や色素の励起電子が酸化チタンに注入されて起電力を生じる。ちなみに、講義でDSCについて説明したところ、「大人になるまでに実用化されればいいと思う」という感想があった。大学1年生が対象の講義だから、どんなに若くても18歳である。「大人になるまでには……」というのは、ふつう2~3年さきのことは言わない。この学生にとって大人になるというのは何歳のことだろうか。なお、子どもがいそうな学生はいなかったので、自分の子どもが大人になるまで、というわけではないと思われる。

のちがって、酸化剤、還元剤からの副生物⁷⁸が生じないというメリットがあり、光触媒反応はクリーンであると言える。同様に電子の授受だけで酸化還元を起こす電解合成もクリーンな化学反応と位置づけられているが、電解反応系では、溶液中に電気を流す⁷⁹ために電解質（イオン種）が必要であり、反応生成物を取り出すときには、この電解質と分離する必要がある。光触媒反応では、このような電解質は必要ない。この意味では、電解反応よりさらにクリーンであると言える。ただし、光（触媒）反応で、電源を必要とする人工光源を利用する場合や、電解反応では、「電気をつくる段階がクリーンなのか⁸⁰」ということも考える必要がある。これについての試算はかなりむずかしいので、言及されることはすくない。

光触媒のメリットとデメリット

有機合成にかぎらず、光触媒の応用を考える場合には、メリットとデメリットを考える必要がある。科学的な見地から、光触媒反応による有機合成反応がほかの反応系と比べてすぐれている点といえば、

- (1) 室温、常圧という温和な環境下で反応が進行する。
- (2) 酸化剤/還元剤をつかわない酸化と還元の一両反応が同時に進行する。
- (3) 水を溶媒としてつかうことができる。
- (4) 光触媒はくりかえして使用できる。

⁷⁸ 酸化剤として有名な（「よくつかわれている」という意味ではない）過マンガン酸カリウム（ KMnO_4 ）では反応後にマンガニオン（ Mn^{2+} ）が、還元剤として有名な水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）ではホウ酸がのこる。

⁷⁹ 電気が流れるとは、「電荷をもった何かが空間を移動すること」である。電解反応系では、導線のなかを電子が、溶液中はイオンが移動することによって電気が流れている。講義で、「電気はどこを流れていますか」と質問すると、導線中だけを考えるこたえが多い。電気化学の基本については、さきあげた〔渡辺正，中林誠一郎「電子移動の化学—電気化学入門」朝倉書店（1996）〕がわかりやすい。

⁸⁰ 同様のことは燃料電池にも言える。水素を燃料として空気中の酸素をつかう燃料電池はたしかにクリーンなエネルギー源だが、水素は何らかの原料から、何らかの方法で製造する必要があり、その過程がクリーンかどうかを考える必要がある。ガソリンから水素を取り出すのであれば、どこかで二酸化炭素が排出されている。

(5) 光照射をやめれば反応が停止するので、暴走する危険がない。

などがあげられる。ただし、実用化という立場から見た場合には、これらのことはかならずしもメリットとはならない。

- (1) 工場では、廃熱があるので、200℃程度までの比較的低温の加熱はコスト的には問題にならない場合がある。
- (2) 実用的に、酸化/還元の両方を利用することはまれである。また、分子状酸素をもちいる酸化や水素をもちいる還元は、光反応に比べると設備的にはかんたん。
- (3) 水は安全な溶媒ではあるが、蒸発潜熱が大きいので、留去⁸¹させるためのエネルギーが大きい。
- (4) 懸濁液からの触媒の回収はむずかしいので、回収がかんたんになるように光触媒を固定化させると、反応させる化学物質の拡散がわるくなる、というジレンマがある。
- (5) 光触媒反応設備⁸²を開発する必要がある。

両者を比較すると、前者は「化学」、後者は「化学工学」の問題であることがわかる。これまで、光触媒反応による有機合成反応を提案してきたのは、おもに化学者であり、光触媒プロセスについて化学工学的な検討がくわえられることがなかった。今後は、化学工学の専門家の協力をあおいでいくことが重要である。

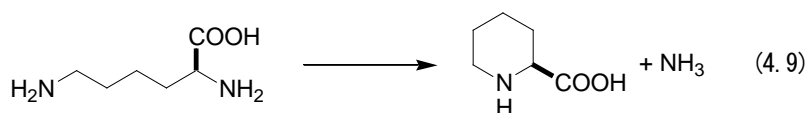
L-リシンを原料とするL-ピペコリン酸の合成

L-リシン⁸³はタンパク質にふくまれるアミノ酸の一種で、ヒトの体内で合成

⁸¹ 蒸留によって溶媒を除去すること。もともとは「溜」だったのが漢字の使用制限で「留」になっただけ。「留まる」のか「去る」のかはっきりさせてほしいところである。

⁸² 光反応についてはすでに実用化されており、たとえば、ナイロンの原料となるε-カプロラクタムの前駆体であるシクロヘキサノンオキシムは、年間50万トン程度の規模で光合成(光ニトロソ化法)されている[水木栄一, 谷忠昭, 林美樹, 安場博, 長谷川正木, 小門宏, 伊藤昌寿, 赤松昂, 平島恒亮, 生駒俊明「共立化学ライブラリー17 光化学の利用」共立出版(1978) p.119].

できない必須アミノ酸である。家畜類にとっても L-リシンは必須⁸⁴であり、飼料とする穀類中の含有量がすくないため、飼育のためにはべつに L-リシンを添加する必要があり、発酵プロセスにより 100% L 体のものが大量に合成されている。この L-リシンを水に溶かし、光触媒をくわえて無酸素下で光を照射すると、ピペコリン酸が生成する⁸⁵。量論式を以下に示す⁸⁶。



ピペコリン酸は医薬品の間接原料であるが、光学活性体を合成するのはむずかしく、L-リシンを原料として、その光学活性をたもったまま L-ピペコリン酸に変換できればメリットは大きい。実際に、遺伝子組み換え大腸菌による生物化学的手法をつかって、日本のメーカーが L-ピペコリン酸を合成するプロセスの開発にとり組み、成功している⁸⁷。光触媒反応によるピペコリン酸合成は、これまでで報告されているもののうちで、唯一の「1段階（光）触媒プロセス」である。

この光触媒反応では、L-リシンの2つのアミノ基のうち、どちらかが正孔によって酸化され、これから生じるシッフ塩基中間体が、励起電子によって還元されてピペコリン酸を生じる⁸⁸。この意味で、酸化と還元を同時に利用できる

⁸³ 「lysine」。「リジン」とごるの、化学物質名をドイツ語読みしたもの。「文部科学省、日本化学会『学術用語集 化学編 増訂2版』南江堂(1986)では「リシン」。なお、おなじ読みで「ricin」があり、こちらはヒマの種子（ヒマ子）にふくまれる毒性タンパク質 [日本化学会編「標準化学用語辞典 縮刷版」丸善(1993) p. 655]。

⁸⁴ 動物の種類によって必須アミノ酸の種類はことなるし、おなじヒトでも、年齢によってことなるそうである。たとえば、[味の素編「アミノ酸ハンドブック」工業調査会(2003) p. 88]。

⁸⁵ さいきんの文献として、[B. Pal, S. Ikeda, H. Kominami, Y. Kera, B. Ohtani, *J. Catal.*, **217**, 152-159 (2003)] がある。

⁸⁶ 図の太線は、これにつらな部分の紙面の手前であることをしめす。省略した水素は紙面の向こう側にある。

⁸⁷ メルシャン (<http://www.mercian.co.jp/indexed.html?ir/index.html>)。

⁸⁸ 関連の実験については、「第1章 Section 3 ■実例：GC-MS による ¹⁵NH₃ と ¹⁴NH₃ の分別

光触媒反応のメリットは大きいなど、前項 (1)～(4) のメリットがすべてあてはまる反応プロセスである。いっぽう、化学工学的な面から見れば、生成物や光触媒の分離が問題になると思われるが、溶媒を留去させたり、光触媒粉末を分離するという発想を転換すれば、解決可能である。この反応系では、基本的に生成するのは、ピペコリン酸とアンモニア、および副生物であるピペリジンであり、すべてアミノ基 (-NH₂ または -NH-) をもっているが、ピペコリン酸だけがカルボン酸基 (-COOH) をもつ。L-リシンをすべて反応させた後の懸濁中にアニオン交換樹脂膜を浸漬させると、ピペコリン酸だけを抽出でき、さらにカチオン交換樹脂膜で処理すると、のこりの成分をとりのぞくことができ、これらの成分をすべて回収することができる⁸⁹。すなわち、光触媒懸濁液を再生使用するという考え方である。

グリーンケミストリー

さいきん、グリーンケミストリー (green chemistry)⁹⁰ということばがよくつかわれる。グリーンは「クリーン」より一歩踏み込んだ表現で、「環境」という意識が強い。グリーンケミストリーをさいしょに提唱したと考えられる Anastas らの本⁹¹によれば、『グリーンケミストリーの 12 箇条』⁹²は、

(1) 廃棄物は『出してから処理』ではなく、出さない。

定量)「第 1 章 Section 4 反射赤外分光法による光触媒反応の解析・同位体をもちいる反応機構の解析」参照。これらの実験結果にもとづいて反応機構を推定した。

⁸⁹ 著者の未発表データ。

⁹⁰ このことばも、きちんと定義されていない。ほとんどおなじ意味で、「sustainable chemistry」もある。「green」は、自然科学の分野では『環境負荷がすくない』というような意味で定着しているようで、たとえば、従来の方法より副産物がすくないとか、重金属をつかわなくてすむというような場合に、比較級「greener」もつかわれることがある [Chem. Eng. News, 79, 27-34 (2001)]。

⁹¹ Paul T. Anastas, John C. Warner 著・日本化学会・化学技術戦略推進機構訳編・渡辺正, 北島昌夫訳「グリーンケミストリー」丸善 (1999)

⁹² たしかにここにあげられていることは重要なのだが、項目それぞれのレベルがちがうことと、(3) のように生成物を決めるような項目や (11) のように意味がやや不明な項目がある点で、まったく違和感がないわけではない。

- (2) 原料をなるべく無駄にしない形の合成をする。
- (3) 人間と環境に害のすくない反応物・生成物にする。
- (4) 機能がおなじなら、毒性のすくない反応物・生成物にする。
- (5) 補助物質はなるべく減らし、使うにしても無害なものを。
- (6) 環境と経費への負荷を考え、省エネを心がける。
- (7) 原料は枯渇性資源ではなく再生可能な資源からえる。
- (8) 途中の修飾反応はなるべくさける。
- (9) できるかぎり触媒反応をめざす。
- (10) 使用後に環境中で分解するような製品をめざす。
- (11) プロセス計測を導入する。
- (12) 化学事故につながりにくい物質を使う。

たとえば、光触媒反応による L-リシンからの L-ピペコリン酸合成では、それぞれの項目に対して、以下のようにすべてあてはまる。

- (1) 量論的に生成するアンモニア以外の廃棄物はない。
- (2) アンモニア以外はすべて生成物にふくまれる。
- (3) 反応物・生成物ともに自然界（生体内）に存在する。
- (4) 反応物・生成物ともに毒性はほとんどないと言ってよい。
- (5) 誘導體化が不要で、光触媒と水以外の補助物質はない。
- (6) 反応させるのに加熱の必要がない⁹³。
- (7) 原料は発酵反応によってえられる安価、大量にえられる再生可能資源。
- (8) 修飾反応は必要ない⁹⁴。
- (9) 『光触媒』は半永久的に再使用できる。
- (10) 植物などにふくまれる成分であり環境中で分解する。

⁹³ 光源に電気エネルギーを使うことになるので、電気-光のエネルギー変換効率が問題となる。また、化学工場で、コージェネレーション（熱電供給）をつかう場合には、比較的低温の加熱は省エネルギーとも言え、単純な試算はできない。

⁹⁴ リシンの N_ε 位（式 4.9 左辺の左側のアミノ基）を修飾（誘導體化）すれば、収率や選択性、光学純度が向上することが明らかになっており、修飾するかしないかの判断が必要。

(11)原料の消費さえ追跡すればよい⁹⁵。

(12)化学事故の可能性は低い。光反応は光を遮断すればとまる。

したがって、光触媒反応は、グリーンケミストリーであると言える。

1-5 高活性光触媒の開発

ABO 式血液型による性格分類

日本では ABO 式血液型による性格の分類⁹⁶がさかんで、もうほとんど常識の部類だと考えている人もいるほどである。著者は AB 型なので、たずねられてそう話すと「やっぱりね」という人がほとんどである。大学の研究室でも、グループ分けに血液型をつかっている教授がいるそうである⁹⁷。ものごとにはかならず例外があって、「この人は A 型にしては〇〇だ」としたら、もともとの分類がまちがっているのではないかと考えるのが科学的な立場なのだが、たいていは、例外は忘れられる。

心理学の分野では、クレッチマーは精神病の病形と体型の関係について分類をおこない、シェルドンは、気質と体型の関係についてしらべている⁹⁸。現

⁹⁵ この項目の意味ははっきりしないが、光触媒反応では、温度はあまり大きな影響をあたえないので、バッチ系（反応容器をつかって中身を流通させないで反応させる）で計測するとすれば、原料の消費がどこまですすんだかだけを知ればことは足りる。

⁹⁶ 「血液型性格分類」というらしい。これについては、インターネット上のフリー百科事典『ウィキペディア(Wikipedia)』にかなりくわしい解説がある (<http://ja.wikipedia.org/wiki/血液型性格分類>)。これによると、さいきんは、日本だけでなく韓国や台湾にも広がりがつつあるそうである。

⁹⁷ 「出典は不明」ということしておく。血液型性格分類をこのような形で利用するのは、人種や肌の色によるものとおなじ「差別」であるとの指摘もある⁹⁶。著者じしんは、「雨男・雨女」がいると思っている。これも科学的な根拠はないが、何ごとにも標準値からの偏差や変動があるので、確率的に「雨がふりやすい人」が存在してもふしぎではない。ただし、それを何かの判断につかうわけではない。

⁹⁸ たとえば、[長谷川寿一、東條正城、大島尚、丹野義彦「はじめて出会う 心理学」有斐閣アルマ (2000)].

在，これらが専門分野のなかで，どのような評価をえているのかは不明だが，何らかの集団のなかでの統計的処理によって導かれたものと思われ，なぜそうなるのかが解明されているわけではない．

アナタース・ルチル・アモルファス

酸化チタンの結晶型と光触媒の活性の関連についてはすでにのべた⁹⁹．実験科学としては当然のことではあるが，これまでの研究成果は，帰納的なものであり，極端に言えば，血液型性格分類とあまりちがわない．たとえば，アナタースを「A」，ルチルを「B」¹⁰⁰，アモルファスを「O」とすれば，酸化チタンは，「AA」「AO」「BO」「BB」「AB」「OO」に大別できる．何となく，光触媒活性もこのように分類できるとも言えるし，たしかに「AB」は『二重人格』¹⁰¹である．しかしなぜ，それぞれの結晶型がことなった光触媒活性をもつのか，という議論がなければ，血液型性格分類とおなじである．

光触媒の研究において，結晶型のちがいははじめとして，光触媒の構造と活性の相関関係の解明は重要な研究テーマであることはまちがいないが，「血液型性格分類」ではなく，科学的な根拠にもとづいた議論がのぞまれる．

⁹⁹ 「第3章 Section1-2 光触媒活性の支配因子」参照．

¹⁰⁰ もし，ルチルがブルカイトと命名されていて，アモルファスは結晶でないという意味で「O」とするとすれば，ABO式血液型と合致してしまう（だからどうなんだ……）．

¹⁰¹ 実際にアナタースとルチルの両方がふくまれているから当然である．ここでは，AB型の間が「二重人格（解離性同一性障害）」であると言っているわけではない．血液型性格分類のAB型の特徴にはかならず，このことばが出てきて差別となる危険性がある〔たとえば，「血液型占いの科学」（http://www2s.biglobe.ne.jp/~hiroshin/blood_type/blood_type.html）〕．

Section 2

光触媒反応研究の発表

2-1 光触媒関連の発表と論文

研究成果を発表する

科学研究は発表してはじめて完結する¹⁰²。何か実験や計算をして結果が出ればただちに発表できるかという点、そうでもなく、「オリジナリティ¹⁰³」が問われることになっている。このことばの意味は、理解がむずかしい面もあるが、基本的には、「これまでにない」ということである¹⁰⁴。「これまでにない」ことを材料にもとめるとすると、自然科学のなかでは化学の分野が有利である。ある程度の制限があるとはいえ、100以上ある元素の組みあわせはほぼ無限にあるし、光触媒のように固体材料だと、おなじ化学組成でも、構造がことなれば「あたらしい」材料になりうる¹⁰⁵。逆に言うと、化学の分野では、何か実験すれば「オリジナリティのある結果」が出てしまうわけで、ある意味では問題であるとも言える¹⁰⁶。

発表は、おもに学会や研究会などでの発表（口頭あるいはポスター）と論文によっておこなわれる。さいきんは、特許の出願件数が研究者の業績のなかに

¹⁰² ということになっている。大学院生に学会発表や論文執筆をさせるための常套句。

¹⁰³ 「originality」.[「小学館ランダムハウス英和大辞典 第2版」小学館(1994)]によれば、(1)本物(原物)であること；本物、(2)独創の才、創造力、(3)(考え・方法・演奏などの)新しさ、新鮮味、新奇さ、奇抜さ、風変わり、新機軸、独創性、創意、とある。ここで言うオリジナリティとは、(3)に相当すると思われるが、(1)にある「本物(ほんもの)」という日本語がもっとも原語の意味にちかひように感じるのは著者だけか。

¹⁰⁴ したがって、「つまらなくてもオリジナリティがある」ことがある。

¹⁰⁵ 「第2章 Section 1-1 光触媒の評価」参照。

¹⁰⁶ 電気化学の分野の人が、「卒論の研究でデータが出なかったら『電極に光を当ててみる』ことにしている」と言っていた。何かが起こるのである。

入りつつある。研究成果が多ければ特許を出願できる可能性も高まるから、研究とすすみぐあいに関係しないわけではないが、科学研究の本質ではない¹⁰⁷。まず学会発表をおこなって、いろいろな人の批判をあび、意見を聞いてから、論文を書いて発表する、ということになっているが、業績評価が学術論文によっておこなわれることと、参加できる学会の範囲が限られていることから、さきに論文を発表してしまうことも多い¹⁰⁸。

光触媒研究のオリジナリティ

前述のように、学会発表や論文のオリジナリティを化学物質にもとめるとすると、光触媒ではいくらかでも論文が生産できることになる。はっきりとわかっていることは、おなじ組成でも、つくり方や条件がちがえば、べつの光触媒ができるということである¹⁰⁹。何らかの方法で光触媒をつくり、その構造をしらべ、何か適当な化学物質の反応について光触媒活性をもとめた、という論文がきわめて多い。構造や特性と光触媒活性の関係がはっきりしないかぎり、すくなくとも現時点では、ほとんど役に立たないが、それでも論文として発表することになるのは、科学の宿命である¹¹⁰。いっぽう、オリジナリティを「あたら

¹⁰⁷ こう言うと、「科学研究は社会に役に立たないといけない。特許はその1つの指標である」と真顔で言う人がいるが、これは誤解である。経済効果だけが社会への還元ではなく、この意味で特許は科学の本質にはなりえない。批判を承知で言えば、「役に立つかどうかかわからない」から科学なのであり、科学研究を推進することと、社会の役に立つことはすこし方向（ベクトル）がちがう。科学の成果が役に立たないこともあり、だからといって、そのことが科学としての評価に関係しているわけではない。

¹⁰⁸ このような場合、たいていは「速報・レター・コミュニケーション」とよばれる形式の短い論文にする。「フルペーパー」とよばれるものより審査がきびしいが、後から内容をつけ足して「フルペーパー」にして発表することもできるので、『1粒で2度おいしい』ということになる。ただし、どのような分野でもこういう認識があるわけではなく、どこかの大学の教授会で、「化学の分野では『手紙』が業績になるんですか」と発言した教授がいたとか。

¹⁰⁹ ……ということが審査意見に書いてあったら、著者がその論文を審査した可能性が高い。ただし、さいきんは、海外からの論文を審査することのほうが多いので、掲載を却下された論文の著者がこの本を読む可能性は低いのではないかと、とたかをくくっている。

¹¹⁰ 「役に立たないことがわかった」というのはりっぱな科学の研究成果である。「役に立たないこと」に気づいていなかったり、わかっていながら、「役に立つかもしれない」結果だと何とか言いくめるめようとするから話がおかしくなる。

しい概念や考え方」にもとめると、事態はもっと複雑になる。科学というのは完全に論理的に構成されているという誤解があるが、実験科学やフィールド科学の領域では、こまかくしらべれば、いくらでも話がこまかくなり、ある程度のところで「こんなところでやめておくか」とあきらめないと、前にすすめない。したがって、極端に言えば、1つの実験データや観察データから、まるで正反対の結論が出てくる可能性もある¹¹¹わけで、これを判断するのはきわめてむずかしい。

今、光触媒の研究はターニングポイントをむかえていると思われる。論文の質をある程度のレベルでたもっていくことが、とくに重要である。そのためには、いい審査員（レフェリー）を確保することがいちばんであると言われつけている¹¹²。では、どうすればいい審査員を確保できるだろうか。「風がふけば桶屋がもうかる」方式で言えば、研究者が研究に専念できる環境をつくる、ということになる。ただし、「小人閑居して不善を為す」ということもあり、原則論だけではとても解決しそうにない。著者の意見としては、1つの方策として、編集者が審査員に原稿をおくる前に、「その論文と類似の内容がすでに発表されていないか」「その著者の以前の報告と重複、類似していないか」、あるいは「引用されている文献の内容が著者の表記のとおりであるか」程度のことを事務的にチェックする体制をつくることを提案したい。雑誌の種類が増え、出版される論文が加速度的に増加している現状では、1人の目の届く範囲は限ら

¹¹¹ 「Nothing either good or bad (善悪は主観の問題)」はハムレットの一節「There is nothing either good or bad, but thinking makes it so. (世のなかには、善もなければ悪もない。ただ、そう考えるからそうなるだけだ) (2幕2場 259-260 行)」にある [安西徹雄「丸善ライブラリー 英和対訳 シェイクスピアの名せりふ 100」丸善 (2001) p.192].

¹¹² たとえば, [R. Prins, 「Message to the Japanese Researchers-On the Other Side of the Fence, or What Happens to a Manuscript after Submission」触媒, 43, 627-630 (2001)] この翻訳は, [触媒, 44, 549-553 (2002)] にある。しかし, 現在のピア・レビュー制度は, 科学論文の正しさを証明するものではないという指摘もある [山崎茂明「科学者の不正行為—捏造・偽造・盗用—」丸善 (2002) p.106]. 後者の本も読みごたえのある本で, 「こんな不正があるのか」とおどろくとともに, 不正がそれほど特別なことでないことに気づかせてくれる本である。12章「本書への歩み—あとがきに代えて—」が印象にのこった。

れているからである。この作業を、編集者と審査員のどちらがやるべきかがはっきりしていないし、なぜか日本では、このようなしごとをする立場の人がいないのが問題である。アメリカでは、大学生のレポートがインターネット上の情報のコピー・ペースト¹¹³かどうかをチェックするためのデータベース¹¹⁴があるくらいだから、できないことはない。

2-2 学会発表

光触媒関連の学会発表

光触媒と銘打ったセッションがある学会は、日本化学会、電気化学会（「光電気化学」のなかにふくまれている）、触媒学会などで、それ以外でも光触媒の関連発表は、光化学討論会（光化学協会¹¹⁵主催）やコロイド・界面化学討論会などがある¹¹⁶。光触媒を中心とする討論会としては、「光がかかわる触媒化学シンポジウム」（毎年6月ころ・触媒学会光触媒研究会¹¹⁷主催）や「固体・表面光化学討論会」（毎秋・日本化学会主催）、「光触媒シンポジウム」「光触媒研究討論会」（それぞれ毎年12月、7月ころ・いずれも光機能材料研究会¹¹⁸主催）などがある。これら以外にも、それぞれの専門領域における学会で発表する機会

¹¹³ 学生は「コピペ」と略している。むかしなら、「まる写し」であったが、キーボードにさわらなくても、マウスだけでコピペはできる。

¹¹⁴ 「turn it in（「ばかなことは言わないでくれ、やめてくれ」という意味・tunitin・<http://www.turnitin.com/static/home.html>）」というウェブサイト。筆者の研究室のウェブサイトにも、このサーバから毎日のように検索ロボットがやってくる（と言っても、ロボットが現れるのではなくて、サーバからアクセスしてページをダウンロードしている）。

¹¹⁵ ウェブページ「<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/jpa/J/index.html>」

¹¹⁶ [はじめに]に記したように、かつては、光触媒の研究者は、それぞれの専門領域の学会を中心に活動していたが、「光触媒」が専門ということになってくると、いろいろな学会にぜんぶ参加することになってしまう。

¹¹⁷ ウェブページ「<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~k15391/pc/>」

¹¹⁸ ウェブページ「<http://www.chem.t.u-tokyo.ac.jp/appchem/labs/fujisima/pccm/PFMA/index.htm>」

がある。

発表形式は、口頭発表とポスター発表のいずれかである。口頭発表では、もち時間の 30% くらいを質疑応答にあてることが多い¹¹⁹。ポスター発表では、1 時間程度のもち時間の間にじぶんのポスターの前に立ち、やってきた人に説明する。

OHP と液晶プロジェクタ (LCD¹²⁰)

著者がさいしょに学会発表したときはスライド¹²¹だった。そのうち、OHP (オーバーヘッドプロジェクタ) が主流となり、今は、ほとんど液晶プロジェクタに移行しつつある。この変化にともなって、発表のどれくらい前までに準備を完了しなければならないか、が 2 日前 (スライド作製を外注する場合¹²²)、出かけるまで、発表直前¹²³、というように短縮されてきた¹²⁴。

¹¹⁹ たとえば、「7 分発表 3 分質疑」とか「15 分発表 5 分質疑」であるが、触媒討論会 B (触媒学会 [http://www.shokubai.org/] 主催) では「10 分発表 15 分質疑」というのもある。これは、予稿集を会員に事前配布しているので、会場に来る前に内容はわかっていることが原則となっているからである。このため、予稿集に書いたこと以外のことは発表してはいけないことになっている。

¹²⁰ 「Liquid Crystal Display=液晶表示装置」で、パソコンの液晶モニターも LCD となる。ここで言うのは液晶プロジェクタで、英語では「LCD projector」(『Display』はどこに行ったのか?)

¹²¹ プレゼンテーション用ソフトウェア (PowerPoint など) で、1 つの画面を「スライド」とよぶのはこのなごりである。じつは、スライド「以前」もあって、図や表を描(書)いた模造紙をカレンダーのようにつるし、1 枚ずつやぶりとりながら(時間がなくなったら 2 枚いちどとか……) 発表したそうである。これをつるすための T 字型(正確には漂標[みおつくし]型)の用具を見たことがある。

¹²² 著者が所属していた研究室では写真店に依頼してつくっていた。その店ではたのんだ翌日の夕方のできあがることになっており、写真店は受けつけたものを店舗に 1 晩置いておき、翌朝開店するときに工場にもっていく。スライドの原稿がまにあわなかった場合は、朝早くに店の前でまっけて、その日のうちにつくってもらよう頼むのがふつうだった。大きな学会の前には、まだ開いてない店の前に行列ができていた。青地に白抜きタイプの「ブルーライド」というのが正式な名前だが、若い女性店員に「ブルーフィルム」と言ってしまうと汗をかいた、と言っても若い人にはわかるまい。

¹²³ 発表時に、まっさらのフィルムを OHP プロジェクタの上に置き、ペンで書きながら説明した、という猛者も光触媒の分野にはいるが……

¹²⁴ いつから準備をはじめてもいいはずだが、通常は、締切りから逆算したぎりぎりの時間にしかはじめられない。このため、軽量のノートパソコンが売れている。この目的(つま

時間的な問題もさることながら、スライド・OHP と液晶プロジェクタによる発表で決定的にちがうのは、スライドの配置である。OHP の時代までは、画面は「たて」でも「よこ」でもよかったが、液晶プロジェクタでは「よこ」に限られる。通常の発表会場では、天井の高さの制限があるから、スクリーンは「よこ」に置いたほうが大きく映写できる。したがって「よこ」のほうが見やすいのだが、OHP をずっとつくってきた人間にとっては、「たて」で考えていたものを「よこ」にするには、発想の転換が必要である。たとえば、グラフ（プロット）を中心とするスライドをつくることを考える。棒グラフをのぞけば、グラフは正方形にちかい形が見やすく、極端によこが長いものはつかわれない。スライドが「たて」配置の場合、グラフを置いて、その下にキャプション¹²⁵を書くと、ほとんど無駄なく画面を使用できるが、これを「よこ」配置にすると、キャプションをグラフのよこにもってくることになる。キャプションをたて書きにすることはないから、これはおさまりがわるい。このため、液晶プロジェクタで発表する場合のスライドは、論文の図とは発想をかえて、キャプションをやめ、必要な情報を図のなかに配置するなどのくふうが必要である。ほんらいの見やすさという観点からは、キャプションはないほうがよい。また、さいきんの発表を見ていると、「よこ」配置ではスライド中の文字列が長くなる傾向がある¹²⁶が、ポイントだけを箇条書きにするなどのやり方が基本である。

液晶プロジェクタとパソコンの接続

スライドの時代には、ほぼ世界共通（global）のきまりがあつて、スライドが読めるように置いたときに、おもて面の下に赤い線を入れることになつてい

り、出張の交通機関のなかでスライドをつくる）では、(1) アナログ RGB ミニ D-sub15 ピンのメスコネクタがついている（外部モニター接続用のアダプターは忘れるかもしれないので）、(2) CD-RW ドライブがついている（CD-R に焼けば、ほかのパソコンで発表できる/インストールがかんたん）、(3) PC カードスロットがついている（PHS/データ通信用カードが装着でき、データが足りないときは研究室から電子メールで送ってもらう）、(4) 軽い（パソコンをもち歩くには、電車のなかでの迷惑を考えなければデイクパックがよい。軽いにこしたことはない）の条件がだいじである。

¹²⁵ 通常、キャプション（caption）は、図（figure）では下、表（table）では上に置く。

¹²⁶ その長い文字列をぜんぶ読みあげる講演者もいてうんざりする。

た。スライドプロジェクタのホルダにセットするときに、プロジェクタのうしろから見て赤い線が上になるようにセットすれば、正しく映写される¹²⁷。液晶プロジェクタによる発表は、まだそのような「きまり」が確立されていないので、いろいろとトラブルが起こる。もっとも困るのが、液晶プロジェクタが映写してくれない、というものである。学会によっては、この手のトラブルによって発表時間が短くなっても救済しない、という場合もある。あらかじめ、会場にそなえつけのパソコンに発表データ（ファイル）をコピーする¹²⁸きまりになっていることもあるが、インストールされているフォントのちがいなどによって表示がおかしくなることもあり、これも万全というわけではない。いちばん確実なのは、じぶんでパソコンをもって行って、それを液晶プロジェクタに接続してつかうことである。

ポイントは、「パソコンを再起動させないこと」である¹²⁹。Windows の場合、ファンクションキーに「表示の切り替え」がある。ケーブルを接続して（あるいは切り替え器にケーブルを接続して、スイッチを切り替えて）、（「Fn」と同時に）このキー（図 4-6 参照）を押すと、モニターの出力が、1 回押すごとに「内蔵のみ→両方→外部のみ→内蔵のみ」¹³⁰の順で切り替わる。液晶プロジェク

¹²⁷ 学会会場には、すくなくとも、計時係とスライド係、電灯係が必要であった。このうちでスライド係がいちばん緊張する役割で、発表者に「つぎのスライドお願いします」と言われたら、つぎにすすめなければならない。なかには、「3 枚もどれ」というような指示を出す大先生もいてあわてることになる。会場はかなり暗い上、ランプの冷却ファンからの生あたたかい風にあたるためか、1 枚のスライドで講演者が話す時間が長いと、うとうとする。「つぎ」と声がかかっても気づかないため、会場中の視線を集めることになる。発表がおわると、講演者が「スライドありがとうございました」とスライド係に感謝するのがあたりまえだったことが、今となってはなつかしい。

¹²⁸ 発表データが後で勝手に利用されないように、ファイルを消す必要がある。「事前に CD-ROM を郵送するように」というケースでは、データの漏出はある程度覚悟する必要がある。

¹²⁹ ケーブルを接続して再起動させればたいはいは映写されるが、おもしろくもない起動画面（とくに Windows の場合。トラブルを起こすのはたいはいふるいパソコンなので、起動時間も長い）や、かなしいほど未整理のデスクトップをながながと鑑賞するはめになる。液晶プロジェクタの使用については、「北関東医学会総会 液晶プロジェクターの使用について」(<http://www.showa.gunma-u.ac.jp/~kitakan/lcd.html>) に比較的くわしい説明がある（高分子学会が紹介しているページ）。

¹³⁰ 「内蔵のみ→外部のみ→両方→内蔵のみ」というのもあるらしい。じぶんのパソコンがどのようにかわるのか試しておく（何か外部モニターを接続しないと試せないが……）。

タとパソコンの相性によっては、切り替わるのに時間がかかることがある。このため、あわてて何度も押すと、外部モニターだけになってしまったりするので、ファンクションキーを1回押したら、一呼吸おくこと。Macintosh には、このようなモニター出力切り替えのファンクションキーはない。VGA アダプターをつかう機種では、これを接続すると、外部モニターを認識して液晶プロジェクトに信号が出力されるようである。また、ケーブルを接続しても映写され



図 4-6 モニター表示切りかえ用ファンクションキー

(上) F3, (中) F4, (下) F5 が対応している。これ以外にも F7 に割りあててあるパソコンを見たことがある。
(下) の表示がいちばんわかりやすい。

ないときは、スリープ/解除をおこなうと、外部モニターを認識する¹³¹。
Windows でも Macintosh でも、これらの操作によって液晶プロジェクタが表示
しないときは、プロジェクタの入力切り替えがパソコン (RGB) になっているか
をチェックする。

PowerPoint のつかい方のヒント

PowerPoint のつかい方¹³²で意外と知られていないのが、番号によるスライド
のジャンプである。発表後の質疑応答のときに、とちゅうのスライドを表示さ
せる場合、「スライド表示モード」を解除しスライドの一覧から目的のスライド
をえらぶことが多いが、「スライド表示モード」のまま¹³³、数字キーでスライド
番号を入力して『Enter (Return)』を押すと、その番号のスライドにジャンプ
する¹³⁴。1つのスライドでたくさんアニメーションを設定していると、その
アニメーションの数だけ『Enter』をたたかないとつぎにすすまないが、この番
号入力方式ならその必要はない。たくさんスライドをつかっているときは、
節目になるスライドの番号をおぼえておくとかんたんである。また、それぞ
れのスライドに番号を表示させるように設定¹³⁵しておく、ジャンプ先のスライ
ド番号のだいたいの見当をつけることができる。

¹³¹ 著者はずっと Macintosh をつかってきた (さいしょは、Macintosh Plus)。再起動しなくてもスリープ/解除で表示されることを知らなかったので、発表でのパソコンの使用をためらっていたが、この方法を知って、OHP から液晶プロジェクタにのりかえた。ただし、Macintosh は重いので、出張にもっていくのは Windows 機¹²⁴である。

¹³² これに関する本は多数発売されているが、Windows と Macintosh のどちらについても書いてあるものはすくない。たとえば、[内田整、讃岐美智義、橋本悟「デジタルプレゼンテーション PowerPoint と関連ソフト/ハードの完全理解」秀潤社 (2002)] がある (著者の1人は高校の同級生)。実際につかっている研究者が書いているので、実践的。

¹³³ さいごのスライドから「つぎのスライド」への操作をしたときに、スライド表示を終了しないようにするには、『スライドショー→スライドショーの設定→「Esc キーが押されるまで繰り返す」をチェック』しておく、さいごのスライドからつぎにすすむと、さいしょにもどることになる。

¹³⁴ その番号のスライドが「非表示」の設定であっても表示される。また、「0」なら先頭スライド、実際にはない数字ならさいごのスライドが表示される。

¹³⁵ たとえば、『表示→マスター→スライドマスター』でフッターの数字領域にスライド番号を入れておく。

アニメーションや動画、写真なども、かんたんに入れることができるため、使用されることが多い。たしかに訴求力は高いが、本質的に発表に必要なことか、図や表のほうがより科学的に正しい情報となるのではないか、ということをもまず考えてみるのがよい。

よい発表のためのヒント

もっともだいじなことは、内容がよいことである¹³⁶、と言われるが、ではどんなものが「内容がよい」ことになるのかがはっきりしない。著者の基準は、論理構成がはっきりとしていることである。おおざっぱに言えば、

- (1) 研究の背景とこれから話そうとする研究の目的は何なのか
- (2) そのためにどんな実験をおこなったのか
- (3) えられたデータをどう処理して結果としたのか
- (4) そこから何がわかり、それがさいしょにのべた目的と比べてどのような位置づけとなるのか
- (5) 今後はどういう方向にすすむのか

となる¹³⁷。ほんらいは、このような筋書きは、発表前ではなく研究をしながら考えているはずだが、発表用の原稿を書くことによって意識化することがだいじである。その意味で、学会発表するという行為は重要である。発表原稿を考えているうちに「論理の穴」が見つかってしまい、発表までにその穴をうめられないこともある¹³⁸。対応法はケースバイケースだが、経験的には、むりに隠そうとせず正直にそのとおりのべるのがよい。

スライド1枚で1~1.5分くらいが適当である。それ以下だと、聴いている人

¹³⁶ 「内容がよければ、発表が少々まずくても大丈夫」という意味をふくんでいる。やはり発表のこまかい注意点は、技術であり、本質ではないということを前提としているように思える。

¹³⁷ つぎにのべる学術論文を書く場合と何らちがいはない。

¹³⁸ 原則としては、「それなら発表を申し込むな」ということであるが、現実にはかなり注意してもしばしば起こる。

が理解しにくい。原稿ができれば、それをおぼえる¹³⁹。うろおぼえだと時間オーバー必至なので、きちんとおぼえることがだいじである。指定時間内で発表をおえることも1つのマナーと考えている。OHPの時代には、プロジェクタの上にフィルム（トランスペアレンシー）を置いたら、フィルムから手をはなさないでスクリーンのほうをふりかえり、全部が映っているか、かたむいていないかを確認する必要があった¹⁴⁰が、液晶プロジェクタになってからはその心配はなくなった。かつては、伸縮式の「さし棒」¹⁴¹が主流だったが、今はほとんどレーザーポインタがつかわれる。いずれの場合でも、しゃべっている項目と、さしている部分がちがうと聴衆はとまどう。また、レーザーポインタを意味もなくスクリーン上で動かしたり、聴衆のほうにビームを向けないこと。

いちばんむずかしいのが質疑応答で、ここだけ聞けば発表者の力量がわかる。著者じしんも、発表したことより質疑応答についての記憶が多い。ほとんどが、「こうこたえればよかった」という類のものである。最低限必要なことは、説明をはじめる前に、質問に対してまずこたえることである。そうすれば、質問を聞きちがえていてもすぐにわかって、時間を無駄にしないですむからである。

ポスター発表

¹³⁹ 著者の研究室では、原稿を手にもって発表することは禁止している。著者じしんは、講演のスライドをえらぶだけで、原稿そのものはつくっていないが、発表時間が極端に短いもの（たとえば日本化学会の7分）については、練習して時間を確認している。経験的には、指定の時間で講演をおえるには60～90分程度の講演がいちばん楽である。

¹⁴⁰ OHPのプロジェクタというのが中途半端なもので、A4判のフィルムの長辺ははみだすし、短辺は短すぎる（アメリカでつかわれるレターサイズ（A4サイズとほぼおなじだが、たてよこ比が小さい）を基準につくったからではないか、と著者はにらんでいる）。その上、たいがいの講演会場のスクリーンは、OHPプロジェクタの投影部分の一部がはみだして見えないセッティングになっていた。ふしぎな話である。

¹⁴¹ かつては、「さし棒」でスクリーンをバンバンと「たたく」人がいた。たたくたびにスクリーンがゆれて、目が疲れた。

学会（シンポジウム/討論会）では、口頭発表（講演＝oral session）とともにポスターセッション（poster session）がもうけられていることが多い¹⁴²。指定された時間帯にポスターの前に立ち、やってきた人に説明，ディスカッションする¹⁴³。必要であれば，結晶模型や，実際の試料，論文別刷り，関連資料のコピー，あるいは名刺を用意する。封筒をピンどめして，質問用紙や聴きに



図 4-7 著者のポスター発表

著者がはじめて参加した国際会議，1984 年に大阪で開催された IPS-5 (The 5th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy) でのポスター発表時のスナップ。いっしょに写っているのは，ドイツ・Erlangen 大の H. Kisch 教授。

¹⁴² 学会の主催者としては，限られた時間のプログラムのなかに多くの発表を配置するためには，一部をポスターにするしかない。「ポスター発表は口頭発表より格下ではない」という類の話は多いが，ポスター発表と口頭発表はべつのものと考えたほうがよい。理想としては，より多くの人にあたらしい成果を聴いてほしいければ口頭発表，より詳細な結果を特定の人に聴いてほしい場合にはポスター発表が向いている。ポスター発表をして，何人かに説明すると，じぶんの発表のポイントがどこなのかがわかってくることが多い。

¹⁴³ 著者がはじめて国際会議で発表したのは，大阪で開催された会議で，ポスター発表だった。会議の案内に「会議の言語は英語」と書いてあったので，さいしょにやってきた日本人（知りあいだったが……）に英語で説明をはじめてしまったのをおぼえている。

きた人の名刺を入れてもらう、というようなくふうも可能。

さいきんは、大型のプリンタでポスター1枚をまるごと印刷したものが多くなってきた。貼りだすのがかんたんで、見ばえもよい¹⁴⁴が、何枚かの紙に分割して作製していたときとおなじ発想でつくるのであれば、大型プリンタをつかう意味はほとんどない¹⁴⁵。せっかく大型プリンタをつかうのであれば、グラフの大きさや配置を、1枚の大きな紙面サイズのなかで考えるべきである。たとえば、もっともだいじなグラフがポスターのまんなか大きく配置されてもいいのである。

2-3 学術論文¹⁴⁶

学術論文の構成

統一的なきまりがあるわけではないが、学術論文は以下のような構成であることが多い。なお、速報ではこれらを区別しないことが多い。

- (1) 題名・著者・所属・連絡先・概要
- (2) 緒言： 背景と目的
- (3) 実験： 結果をえるための方法
- (4) 結果： えられた結果とその説明

¹⁴⁴ ただし、ポスターをまるめて会場までもっていくのに「いれもの」が必要。建築や機械の設計図をいれるプラスチック製のものがよくつかわれている。

¹⁴⁵ 「QuarkXPress (<http://www.quark.co.jp/>・よくつづりがまちがっている)」などの DTP ソフトウェアでは、大型プリンタがなくても、A4 判の紙に分割して（「トンボ」をつけて）印刷する機能があるので、印刷用紙サイズなどとは無関係にグラフや表の配置をすることは、大型プリンタがない時代から可能であった。

¹⁴⁶ [飯田朝子, 町田健「数え方の辞典」小学館 (2004)] によれば、論文は「本, 報, 編」で、論文を個人や研究グループの業績として数える場合は、「本」「編」を用いる。「『本』は始まりと終わりのがひと続きの作品・業績を数える語です。報告論文は『報』でも数えます。複数書くことがまねな学位論文は数える対象となりにくく、あえて数えるなら『つ』『編』を用います。『Aさんは修士論文を2つ書いた』とていねいな解説がついている。

- (5) 考察： 結果から導かれることがら
- (6) 結論： 結果と考察の位置づけと展望
- (7) 文献・ノート・謝辞

これらの構成要素について、論文を書く場合と読む場合の注意点をまとめる。

題名 (Title)・著者 (Author(s))・概要/要旨 (Abstract/Summary)

題名は、インパクトのあるものがもめられるが、すくなくとも概要を読んで題名の意味がわからないと、読者を混乱させることになるので、あまり奇抜なことばや言いまわしを入れるのは逆効果である。また、学術論文のデータベース検索では、全文検索ができることはまれで、ここにあげたものが対象となることが多い。したがって、肝心なキーワードになりそうなものは、これらのなかに入れておくのがよい¹⁴⁷。

著者が誰¹⁴⁸で、どんな順番にするのか、また、Corresponding Author¹⁴⁹ (連絡先) は誰なのかについては、研究室によってきまり¹⁵⁰がある。筆頭著者 (first author) とさいごの著者 (last author), Corresponding Author が、とくに業績評価に影響する¹⁵¹ので、かなり微妙な問題をふくんでいる。著者の研究室で

¹⁴⁷ とは言っても、「出版されてしばらくたってからどんなキーワードで検索されそうか」ということを、書いている段階で想像することはむずかしい。なお、データベース検索では、 α や β などのギリシャ文字や、化学式の上つき (superscript) / 下つき (subscript) などは無視されることが多いので、題名や概要に入れないほうがよいと著者は考えている。

¹⁴⁸ 「オーサーシップ (authorship)」とよぶ。日本では、「何となく」きまっているようだが、欧米ではこれをきちんとしようという動きがあり、各種のガイドラインがしめされている [山崎茂明「科学者の不正行為—捏造・偽造・盗用—」丸善 (2002) p. 113]。

¹⁴⁹ ほんらいは、その論文についての問いあわせ先の意味だが、「責任者」あるいは「指導的立場にある者」というような意味でとらえられている (ように思われる)。多くの論文では、Corresponding Author の右肩に「* (アスタリスク/アスター)」をつけるので、『〇〇にアスターをつける』『アスターを〇〇にする』と表現される。雑誌によってはつけない場合もあるし、著者がつけないケースもある。研究室でのめごとの火種になることが多い。

¹⁵⁰ 実際には、「研究室のきまり」ではなく、「担任する教授がきめる」ことが多いため、いろいろなトラブルが生じることがある (ようである)。

¹⁵¹ たとえば、人事のときに候補者の業績評価の中心になるのが論文であるが、ほとんどの論

は、その論文を書いた人が筆頭著者となることを基本としている。

緒言

これまでにどんな研究がおこなわれてきたか、ということが要領よくまとまっているのがよい¹⁵²。さいきんの光触媒に関する論文では、光触媒反応のルーツが「本多-藤嶋効果」の論文¹⁵³であるとして、さいしょに引用しているものが多い。この論文はたしかに、光触媒反応の研究の火付け役になったことはまちがいないが、基本的には光電気化学反応による水の光分解であり、光エネルギーにくわえて、電気エネルギーあるいは両極間の pH のちがいのような化学エネルギーを供給している点で、光触媒反応とはことなっている。むしろ、固体への光照射による水分解の可能性をしめしたことが大きい。したがって、光触媒による水の分解に関する論文において、その研究の端緒となったという意味で、この「本多-藤嶋効果」の論文を引用するのは適切であるが、有機化合物の光触媒分解反応に関して言えば、ルーツと言えそうな論文はずっとふるいものがあると思われる¹⁵⁴。

インターネット上での文献検索がかんたんになったため、何かのトピックスについてきちんとしらべようとすると、おそろしいほどの論文がヒットする。後述するように、データ処理と結果の考察が適切かどうかを検証しないと、結論が著者の主張するとおりかどうかわからない。この意味で、やはり論文ぜん

文は共著なので、その人がその論文の内容にどれだけ貢献したのかを評価する必要がある。そのために参考になるのが、「著者」欄であると考えられている（ようである）。ところが、著者の順序などをどう解釈するかが評価する人によってことなるので、「どう影響するか」は予測がつかない。

¹⁵² 著者が修士課程の学生るとき、「引用文献が必要ない論文が理想的」という話を先輩がしていた。凡人には無理、ということがわかるまでに、10年ほどかかった。

¹⁵³ K. Honda, A. Fujishima, *Nature*, **238**, 37 (1972). 「第4章 Section 1 本多-藤嶋効果と光触媒反応」参照。酸化チタン以外では、たとえば、[河口武夫「増補版 半導体の化学」丸善(1974) p. 221] に、「ZnO は紫外線を照射するとき特別な触媒作用をあらわすことが知られている（出典は未確認）。このような光触媒反応（photocatalytic reaction）では触媒活性は照射中だけ認められる」という記述がある。

¹⁵⁴ 「第1章 Section 1 「光触媒反応」および「光触媒」という用語の定義」参照。

ぶを見ないと引用するだけの情報はえられない¹⁵⁵。論文を書く場合には、この点を十分に注意する必要がある。同時に、ほかの人が論文を書くときもおなじ状況のはずだから、「ひょっとして、ちゃんと論文を読まないで引用しているのでは」と考えることもあってよい。

実験

「論文の内容がほかの人によって再現性が確認できる」ように実験方法を書くというのが原則である¹⁵⁶が、「ほかの人」というのがどんな環境にいて、どんなバックグラウンドをもっているのかが規定されないと、意味がない。たとえば、フルペーパーでも「比表面積は BET 法により測定した」程度しか書いていない論文があるが、「比表面積は、液体窒素温度における窒素の吸着量を、いくつかの窒素の平衡圧力について定容法によってもとめ、BET 式をつかって算出した表面第 1 層の飽和吸着量と窒素分子の吸着断面積 (0.162 nm^2)、および測定後の試料質量から比表面積をえた¹⁵⁷」と想像できる。少々条件がかわっても、大きなちがいはない。このような材料の分析方法に比べると、試料の調製方法や、反応速度や量子収率の評価法は、ある程度こまかくしめさないと、実験を再現するのはむずかしい。しかし、光触媒の分野では、論文の数が増えすぎたためか、かんたんにしか記述していないことが多い。論文を書くときに、

- (1) じぶんで思考実験をしてみて、その表現で再現が可能であることを確認
- (2) べつの論文を引用することによって記述を省略する場合には、その論文にもういちどあたってみて、きちんと記述されているかを確認

をおこなうことが、最低限必要である。

光触媒の研究でも、それが化学物質の合成をめざす場合、あるいは、これまでに報告されていない化学物質が生成したことを報告する場合には、その化学

¹⁵⁵ あたりまえである。概要だけでわかるなら、論文は必要ない。

¹⁵⁶ 出典不明。著者が学生実験の説明のなかでできたような気がする。

¹⁵⁷ 「第 2 章 Section 2-1 比表面積測定の原理と実験」参照。

物質の同定¹⁵⁸についてしめす。有機合成（有機化学）や無機合成をバックグラウンドとする研究者が光触媒をつかって合成することはまれで、著者もふくめて合成を専門としない人が光触媒による合成を報告することが多い。このときには、「同定」の基準がやや甘くなる傾向が見られる。後で、論文内容を修正しなければならなくなることを考えれば、きちんと同定しておいたほうがよい。

結果と考察 (Results and Discussion¹⁵⁹)

ふるいスタイルでは、両者を分けて書くことが多かったが、重複する表現があることから、いっしょにして書くことが多い。

よくぶつかる問題点としては、

- (1) 結晶分率： 酸化チタンを調製した場合には、たいがいX線回折 (XRD) のデータをしめす。よくお目にかかるつぎの式で、アナターズとルチルの混合物中のアナターズ分率 x_A をもとめていたら要注意である¹⁶⁰。

$$x_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}} \quad (4.10)$$

¹⁵⁸ 「第1章 Section 3-2 定性分析—反応生成物の同定」参照。

¹⁵⁹ 英語では、「結果」は複数形、「考察」は『数えられない名詞』のために単数形である。[飯田朝子, 町田健「数え方の辞典」小学館 (2004)] によれば、「結果」の数え方は「つ」。ちなみに、この本を読んでみると、にぎりずし (軍艦巻をふくむ) は貫で、むかしは2個で1貫だったのに、現在では1個で1貫になっているとのこと。「たしか2個で1貫だったのに」という著者の違和感がようやく解消した。記憶はまちがっていなかったのだ。だいたい、にぎり (北海道では「生ずし (なまずし)」とよぶ) をたのんだら、何も言わなくても2個ずつ出てくるのがあたりまえだったように思う。

¹⁶⁰ この式は、素性のはっきりしない市販品のアナターズとルチルを混合して測定した結果からえられたもので、ピーク強度を面積と高さのどちらでとっているのかさえ不明である。「1.26」という係数は、装置や強度計算のやり方、あるいはアナターズとルチルの標準試料に何を選ぶかなどによって大きく変化するものと思われる。また、標準試料と実際の試料で結晶粒径などの特性がことなる場合には補正が必要になると予想される。と、えらそうなことを言っても、著者じしんがこの文献 (R. M. Spurr, H. Myers, *Anal. Chem.*, **29**, 760-762 (1957)) を引用している (弁解すれば、実際にこの式をつかっているのではなく、考え方をしめしただけである。第2章式 2.20 から式 4.10 を導くことができるが、「1.26」という係数はべつにもとめる必要がある)。「第2章 Section 2 結晶相の定量」参照。

- (2) 表面積と1次粒子径：酸化チタンの場合には、 $[m^2 g^{-1}]$ 単位であらわした比表面積と、 $[nm]$ 単位であらわした1次粒子径の積がおよそ1,500になる¹⁶¹。実験データがこれから大きくことなる場合には、粒径分布が大きいのか、あるいは、比表面積と1次粒子径のすくなくともどちらかの測定に問題があることになる。
- (3) 有効数字：測定値にはかならず有効数字 (significant figures¹⁶² [または, digits]) があり、測定値の解釈に影響をおよぼす。かんたんに言えば、測定の読みとりや、計算に使用する数値のうちで、信頼できる桁数をもっとも小さいものが測定値の有効数字となる¹⁶³。XRDのピーク幅からシェラー式をつかって結晶子の大きさをもとめる場合に、形状因子として0.9をもちいることが多いが、この値は、仮定にもとづいて計算によってもとめたものであり¹⁶⁴、厳密に言えば、0.9をつかうと、えられる結晶子の大きさの有効数字は1桁になってしまう。
- (4) 平衡吸着量：吸着等温式や、平衡吸着量をもちいる速度式では、反応基質は、仕込み濃度ではなく、平衡濃度をもちいる¹⁶⁵。
- (5) 光触媒活性の比較：反応速度や反応速度定数をつかって活性を議論する場合には、質量や表面積でわりつけてあると、議論がすこしややこしくなる¹⁶⁶。量子収率をしめす場合、定義とはちがって、吸収光量ではなく、入射光量をもちいて測定している場合には、「見かけの」とか「apparent」な

¹⁶¹ 「第3章 Section 2 単分散粒子の比表面積と粒径」参照。

¹⁶² 「figure」には、図やフィギュア (単一素材でつくられた人形) 以外に「数」という意味があることをおぼえておくとよい。

¹⁶³ これは、計算が「かけ算」「わり算」の場合で、「引き算」が入っているときは、引き算の結果によって有効数字は変化する。たとえば、「 $1.503-1.500=0.003$ 」なら、もとの有効数字は4桁だが、計算結果は1桁になる。「第2章 Section 3 吸着量の測定」参照。

¹⁶⁴ 「第2章 Section 2 シェラー式の誘導」参照。

¹⁶⁵ 「第1章 Section 4 固体表面への化学物質の吸着」参照。

¹⁶⁶ 「第3章 Section 1 光触媒活性の支配因子」参照。

を明示する必要がある¹⁶⁷。また、単色化していない光源をつかっている場合には、入射光量の測定¹⁶⁸が適切におこなわれたかどうかのポイントになる。

- (6) P-25 は標準 (standard) 光触媒か： P-25 (Degussa・現在の正式名称は「AEROXIDE TiO₂ P 25」¹⁶⁹) である。この酸化チタン粉末は、『高活性光触媒』¹⁷⁰という共通認識が形成されつつある。著者も高い活性をしめすという現象そのものは否定しないが、その理由が『アナタースとルチルが共存することによる相乗 (synergy) 効果』とか、『粒径が 20 nm 程度であることによる量子サイズ効果』などについては、想像されているだけで、著者が知るかぎり、科学的に証明されたことはない。しかし、これらの可能性を示唆した論文がいったん引用されると、その後は、原文献を検証することなく、孫引きがくりかえされる。

著者は、光触媒活性の評価をおこなう場合に、誰でも入手でき、かつその物性がほぼ一定とみなすことができるものを光触媒試料の 1 つにくわえ、それぞれの研究室での実験条件での活性試験の結果を報告するのがよいと考えている。どれだけ厳密に実験条件を規定したとしても、量子収率や光子利用率は、実験条件の影響を受け、かつ、実験条件のちがいをつかって補正することはむずかしい。このような目的のための標準的な試料として、P-25 は、(a) 世界中で入手が容易、(b) 製造ロットごとの活性のバラつきがすくない¹⁷¹、(c) 現在までに知られているさまざまな光触媒反応系において比較的高い活性をしめす (すくなくとも『P-25 がほとんど活性をしめさない』という光触媒反応系は知られていない) などのことから、もっとも適切な試料の 1 つである。したがって、「P-25 was used as a standard

¹⁶⁷ 「第 1 章 Section 5-2 光化学反応の効率」参照。

¹⁶⁸ 「第 1 章 Section 5-3 量子収率・光子利用率の測定」参照。

¹⁶⁹ 「第 1 章 Section 2 触媒学会参照酸化チタン」参照。

¹⁷⁰ 高活性である理由としては、「第 3 章 Section 1 アナタース-ルチル混合結晶は高活性か」参照。

¹⁷¹ 著者の感觸。未発表データ。何らかの系統的な研究がおこなわれているわけではない。

photocatalyst in this study. (本研究では P-25 を標準試料として使った) はよいが, 「A well-known standard photocatalyst, P-25, was used as a reference. (よく知られた標準光触媒である P-25 を参照試料として使った)」はおかしい.

Serpone らは, 量子収率にかわる活性比較の概念として, 『relative photonic efficiency』を提案している¹⁷². これは, P-25 を「standard」であると規定した上で, ある実験条件下での P-25 のフェノールの光触媒酸化分解活性を 1 とし, ほかの反応基質の分解効率や, ほかの光触媒の活性をはかるものである. しかし, これは, 「実験結果の表のなかに P-25 によるもの (フェノールの分解) を入れておく」という相対比較のやり方と本質的に何らちがいはない. ある特定の試料の活性を基準とする値を, 『relative photonic efficiency』のような一般的な名称でよぶのは適切とは言えない.

いずれにせよ, 「P-25 を基準とする」ことは何ら問題ないが, はじめから「標準光触媒である」ときまっているわけではない.

- (7) P-25 の特性値: P-25 はアナタースとルチル (およびアモルファスもふくまれているという報告もある¹⁷³) の混合物である. アナタースとルチルの比が「70 : 30」, あるいは, 「80 : 20」¹⁷⁴であるとか, 比表面積が「50 m² g⁻¹」であると引用文献なしで書かれていることが多い. アナタースとルチル比について言えば, 著者の想像では, 本項の (1) にある式をつかって, アナタース分率を計算したものがもとになって, 孫引きがくりかえされている. しかし, XRD のところで解説したように, 標準物質をくわえて XRD 測

¹⁷² [N. Serpone, A. Salinaro, *Pure Appl. Chem.*, 71, 303-320 (1999)] にしめされているが, 説明がわかりづらいため, ここでの説明が提案のものを正しく説明しているという自信はない. ヨーロッパでは, 光触媒活性をこの relative photonic efficiency をつかって比較検討した例があるが, 日本ではほとんど知られていない.

¹⁷³ 「第 1 章 Section 2 触媒学会参照酸化チタン」参照.

¹⁷⁴ 「73 : 27」というようなかなりもっともらしい数値を見ることもある.

定をおこなえば、アナタースとルチルをべつべつに定量することも可能¹⁷⁵で、実際に、大きな粒径（小さい比表面積）の市販アナタースとルチルを標準物質としてつかって、それぞれの分率をもとめると、両者を合計しても100%にははるかにおよばない¹⁷⁶。これは、P-25がアモルファスをふくんでいることにくわえて、両結晶の粒子径が小さく、XRDによる定量に補正が必要なためと考えられる。ということで、はっきりしているのは、「P-25はおもにアナタース」¹⁷⁷という程度である。また、表面積について言えば、カタログデータは「 $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 」であるが、偏差の部分を省略して「 $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 」と表記しているものが多い。実際に測定してみると、これにちかい値がえられるが、このような微粉末試料では、前処理の影響が大きい¹⁷⁸。

- (8) バンド構造： 伝導帯と価電子帯のエネルギー状態をもとめるには、光吸収スペクトル、あるいは、電極にしたときの光電流などの光応答の波長依存性をもとめ、0.5乗あるいは2乗のプロットをつかって、それぞれ間接あるいは直接遷移のバンドギャップをもとめる。さらに、電極をつくってインピーダンスを測定してえられるモット・ショットキー (Mott-Schottky) プロットからフラットバンド電位をもとめ、これを伝導帯下端の位置とするのが基本である。スラリー電極でも測定可能だが、試料全体の情報をあたえるかどうかの問題はこのこる¹⁷⁹。
- (9) 作用スペクトル： 単色光をつかい、光子利用率（みかけの量子収率）をもとめるのが原則である¹⁸⁰が、装置のつごうにより、複数のカットオフ

¹⁷⁵ 「第2章 Section 2 結晶相の定量」参照。

¹⁷⁶ 未発表データ。

¹⁷⁷ 製造元の Degussa も結晶分率の値は公表していない。

¹⁷⁸ 「第2章 Section 2 吸着量データから比表面積の算出」参照。

¹⁷⁹ 「第3章 Section 1 スラリー電極」参照。

¹⁸⁰ 測定方法の詳細については、「第1章 Section 5 作用スペクトル」参照。

フィルター¹⁸¹を使用して反応速度などをもとめ、カット波長に対してプロットし、これを「波長依存性」などとよぶことがある。しかし、光源強度の波長依存性がふくまれており、作用スペクトルとはことなるものである。波長が長くなるにつれて光量が低下するから、ほんとうの作用スペクトルが波長によらず一定の場合でも、波長とともに低下する曲線になる。

グラフによる結果の表示

光触媒にかぎらず、科学論文では、結果をグラフにして表示することが多い。訴求力が高いことと、より小さなスペースにおさまることがその理由である。おなじデータなら、よりわかりやすい形のグラフにする「くふう」をするのは当然とも言えるが、やりすぎるといろいろと問題が生じる¹⁸²。

- (1) 原点を動かす（『上げ底』¹⁸³・図 4-8 参照）： データが正の値である場合、 x 軸、 y 軸ともに、原点を 0 として左下に置くのが基本である。原点ちかくのデータがない、あるいは、あっても無視する場合には、原点を動かして表示することがある。結果として、表示部分が拡大されて相関関係が強調される、あるいは、絶対値としては小さい変動が強調されるなどの効果がある。原点をとおらない直線関係は比例関係ではないが、原点を動か

¹⁸¹ 「第 1 章 Section 2 波長と強度の選択——光学フィルター」参照。

¹⁸² 著者の講義でもこのグラフの問題をとりあげているが、そのときの導入につかうのが、ダイエット関係のチラシである。チラシを論文のアナロジーとしてとらえると、結果にあたるのが、使用前後の写真である。この写真の撮影法には、著者が発見した規則性「ダイエットチラシの法則」があり、使用前で、(A) からだの向き：正面/ややななめ、(B) 足：素足/ハイヒールで前後に組む（全体の高さはおなじ）、(C) 腕：横でひろげる/後ろに組むか上げる、(D) 髪：ひろげてうしろに垂らす/アップ、(E) 口：閉じる/たてに開ける、(F) 表情：無表情/笑顔、である。実際にためすと、おなじ日に撮影しても、かなりちがった印象をあたえることがわかる。

¹⁸³ 著者が子どものころ、観光地のみやげもののインチキが問題になっていた。手口の例としては、(1) 上げ底（底まではっていない）、(2) めがね（フタの窓から見えるところしか入っていない）、(3) 十二単衣（過剰包装？）、(4) 額縁（箱の縁がひろい？）、(5) 波形、(6) 文鎮（べつにおもりをいれておく？）、などがあつたようである（インターネットでしらべてみたが、ある自治体のページ（現在は閲覧不能）に上記の名前が入っている文書が見つかっただけである）。「波形」だけは、どんな手口なのか想像がつかない。

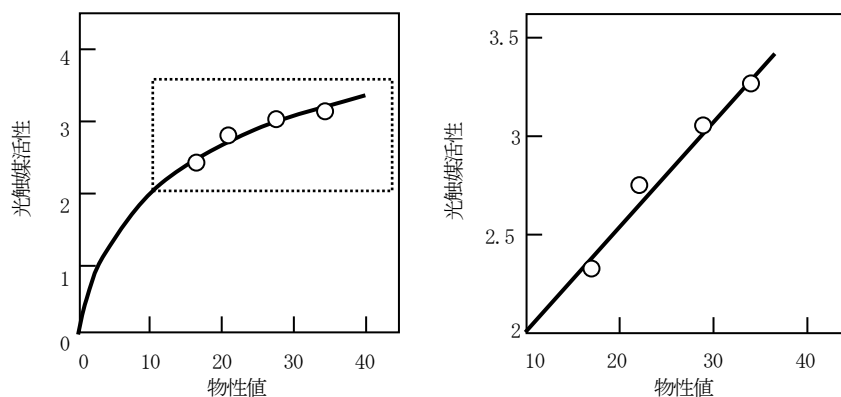


図 4-8 グラフの原点の問題

とても直線とは思えないプロットでも、原点をずらせば、「直線」になる。

して表示すると、「比例関係でない直線関係」でも、いっけん比例関係に見えることが問題である。著者がそのことをきちんと認識していたとしても、読者にあたえる印象は「比例関係」であり、引用がくりかえされるうちに、いつのまにか「比例関係」になってしまうことも起こる¹⁸⁴。

- (2) データの一部だけをプロットする（『めがね』）： 実験データは、ぜんぶの点がなめらかな曲線（直線もふくむ）上にあることはまれで、すこしはずれた点が出てくる。極端にずれている点をはぶくと、印象は大きく変化する。逆に言うと、はずれている点が表示されていると、その実験の誤差が大きいという印象をあたえやすいので、「のっている」点だけがプロットされる¹⁸⁵傾向にある。

¹⁸⁴ 著者の研究室では、「原点が 0 でないグラフは、何かの意図が隠されているから信用するな」と教育している。

¹⁸⁵ データが「はずれる」原因はいろいろあるが、多数派のデータが正しくて、少数派のデータがまちがっている、という科学的根拠はない。何らかのはっきりとした根拠なしにデータを削除すれば、りっぱ(?)な不正行為である。

(3) 過度の近似（『強引』¹⁸⁶）： 実験データにはかならず誤差が存在するので、プロットの各点を再現する曲線（直線もふくむ）が1つだけとはかぎらない。図 4-8 にしめすように、ここにあるデータを再現するのは、左図の曲線のほうが適切のように思えるが、右図のように直線を引くことも可能である。どちらがよいかを論理的にきめる方法はない。線を引いてしまえば、「そのように見える」（図 4-8 を見れば理解できる）ので注意が必要である。

最小2乗近似と相関係数

独立変数 x と従属変数 y の関係式を仮定し、 n 個の測定値 (x_i, y_i) から関係式の係数をもとめるやり方のうち、従属変数の関係式からの偏差 (y 軸方向の距離) の2乗の合計を最小にする方法が最小2乗近似¹⁸⁷である。ほとんどの場合に、以下のような線型近似、すなわち、関係式として1次式がつかわれるため、これを最小2乗近似とと思っている人もいるが、関係式はどんなものであってもよい。 $y = ax + b$ からの測定値 (x_i, y_i) の偏差の2乗の合計 D は、

$$\begin{aligned} D &= \sum_n (ax_i + b - y_i)^2 = \sum_n (a^2 x_i^2 + 2abx_i + b^2 - 2ax_i y_i - 2by_i + y_i^2) \\ &= a^2 \sum_n x_i^2 - 2a \sum_n x_i y_i + 2ab \sum_n x_i - 2b \sum_n y_i + nb^2 + \sum_n y_i^2 \end{aligned} \quad (4.11)$$

D を最小にするには、この式を a と b について偏微分し、これが0になるようにすればよい。

$$\frac{\partial D}{\partial a} = 2a \sum_n x_i^2 - 2 \sum_n x_i y_i + 2b \sum_n x_i = 0 \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial D}{\partial b} = 2a \sum_n x_i - 2 \sum_n y_i + 2nb = 0 \quad \text{より} \quad b = \frac{1}{n} \left(\sum_n y_i - a \sum_n x_i \right) \quad (4.13/4.14)$$

¹⁸⁶ 著者の命名による。

¹⁸⁷ なぜ1乗ではなくて、2乗なのか、は知らない。1乗だと偏差の絶対値をとる必要があるが、2乗をつかうと、上下のどちらにずれても、かならず正になる。

$$\begin{aligned}
 & a n \sum_n x_i^2 - n \sum_n x_i y_i + \left(\sum_n y_i - a \sum_n x_i \right) \sum_n x_i \\
 & = a \left\{ \frac{1}{n} \sum_n x_i^2 - \left(\frac{1}{n} \sum_n x_i \right)^2 \right\} - \frac{1}{n} \sum_n x_i y_i + \frac{1}{n} \sum_n x_i \cdot \frac{1}{n} \sum_n y_i = 0 \quad (4.15)
 \end{aligned}$$

$$a = \frac{\frac{1}{n} \sum_n x_i y_i - \frac{1}{n} \sum_n x_i \cdot \frac{1}{n} \sum_n y_i}{\frac{1}{n} \sum_n x_i^2 - \left(\frac{1}{n} \sum_n x_i \right)^2} = \frac{\overline{(x_i y_i)} - \bar{x}_i \cdot \bar{y}_i}{x_i^2 - \bar{x}_i^2} \quad (4.16)$$

$$b = \bar{y}_i - \frac{\bar{y}_i \cdot \bar{x}_i^2 - \bar{x}_i \cdot \overline{(x_i y_i)}}{x_i^2 - \bar{x}_i^2} \quad (4.17)$$

ただし、上線は平均値をあらわす。1次式以外について、最小2乗近似する場合でも、おなじように係数をもとめることが可能である。たとえば、クロマトグラフィーの検量線のように、想定される関係式が原点をとおることを仮定するときには、 $y = ax$ で近似すればよく、係数は上記と同様の考え方できめることができる¹⁸⁸。

いっぽうピアソンの相関係数は、次式で計算される。

$$r = \frac{\overline{(x_i y_i)} - \bar{x}_i \cdot \bar{y}_i}{\sqrt{x_i^2 - \bar{x}_i^2} \sqrt{y_i^2 - \bar{y}_i^2}} \quad (4.18)$$

電卓や Excel などソフトウェアをつかって最小2乗近似計算をすると、相関係数 r あるいはその2乗値 r^2 が同時に表示されることが多いので、「最小2乗近似によってえられた回帰曲線（直線）と実測値の偏差の指標」と思っている人が

¹⁸⁸ 1次に回帰する最小2乗法の計算プログラムを内蔵している電卓が多いが、回帰直線が原点をとおるようにするには、すべてのデータを入力してから、符号を反転させたデータを入力すればよい（データ数が2倍になる）。こうやって計算した値は、「 $y = ax$ 」についての最小2乗近似によるものと一致することがわかっている。なお、計算して b が 0 にならなければ入力ミスである。

いるが、じつはそうではない。たしかに、「データが直線（曲線）によくのっている」ほど相関係数¹⁸⁹が1にちかくなるが、これは、回帰式が1次式の場合だけである。

光触媒活性の議論

これが論文の核心である。「こうすれば審査にとおる」という書き方があるのかどうかわからない¹⁹⁰が、科学的・論理的であることが第一の条件であろう。その意味で、著者がとくに気をつけているのは、以下の点である。

- (1) 組成がおなじでも、調製法や条件がちがえば、ことなる構造・特性の光触媒がえられる。
- (2) すべての構造・特性のちがいをかならず観測できるとはかぎらない。
- (3) 構造・特性がちがえば、光触媒活性がちがうのは当然である。
- (4) 観測された構造・特性のちがいだけで、光触媒活性のちがいを説明できるとはかぎらない。
- (5) 光触媒反応は、光吸収と、それにより生じた励起電子-正孔による化学反応であるが、複雑な構造の光触媒については、これらがどこで起こるのかを明らかにするのはむずかしい。

じぶんの論文でも、他人の論文でも、これらを検証すると、意外にも多くの「穴」が見つかる。

結論 (Conclusions¹⁹¹)

「論文の書き方」という類の本はたくさん出版されているようであるが、ほとんど読んだことがない。このため、結論の部分をどう書くかについて世間でど

¹⁸⁹ 相関係数は、「 $y=ax+b$ 」型の直線関係があるかどうかの相対的な指標と言える。関係だけを議論するので、式 4.18 を見ても明らかのように、 x と y のデータを入れかえて計算しても値はおなじである。

¹⁹⁰ わかっていれば、著者の研究室からの論文が却下 (reject) されることはないはず。

¹⁹¹ 単数にするか複数にするかは、結論にあたることがいくつあるかによってきまるが、通常は複数となる。

う考えられているのかはわからない。著者の勝手な解釈では¹⁹²、結論は緒言でのべた目的と関係しているはずで、「〇〇を目的とする」と緒言に書いてあれば、結論は、「〇〇が達成された」か「〇〇は達成されなかった」のいずれかをふくむのが自然である。さらに、その論文以前の研究ではえられなかったが、「〇〇が達成された」ことによってえられる展望を論じることになる。こう考えると結論が書きやすい。よく見かける例は、結論が、概要 (Abstract) や要旨 (Summary) とほとんどおなじものであるが、これは、情報としては無駄である。

文献・ノート・謝辞

論文の著者名、題目、雑誌名、巻号、ページなどのデータを書誌情報 (bibliographic data/information) とよぶ。これを正確に記述することは、その論文の著者の責任である。しかし、実際には「読みたい引用文献の書誌情報はどこかがまちがっている」とか、「ほかの人が引用してくれたときは書誌情報がまちがっている¹⁹³」、「審査員が書いた論文が引用されたときの書誌情報はまちがっている¹⁹⁴」などのマーフィーの法則がある。論文を書くときに、文献の書誌情報をまちがいないものにするための1つの方法は、引用する論文のコピーをあつめることである¹⁹⁵。

¹⁹² あえて言うまでもなく、この本のいたるところに「勝手な解釈」がある。

¹⁹³ The Thomson Corporation が提供する「Web of Knowledge」のなかに、「Cited Reference Search」という、ある論文がべつどの論文に引用されているか、というありがたいような、ありがたくないようなデータベースがある。引用の書誌情報がまちがっていると、当然のことながら引用回数にカウントされない。データベースを提供して会社に問い合わせたところ、明らかなまちがいであっても、データベース内容の訂正はいっさいおこなわないとのことである。

¹⁹⁴ 論文を審査するときに、じぶんの論文が引用されていて、よく見ると著者名やページ数がまちがっていたとする。ほかの引用文献がまちがっていないときには、審査意見に、「この文献の書誌情報がまちがっているよ」とは書きにくい。審査員が誰なのかがぼれるような気がするからである。しかたがないので、引用番号は特定せず、「文献にまちがいがあるからチェックするように」と書く。出版されたものを見ると案の定まちがったままである。これで引用数を1つ損することになる。

¹⁹⁵ とは言っても、なかなかめんどろな話である。著者のさいしょと2番目の総説については、引用文献のコピーをとじたものがあり、今でもときどき見かえすことがある。ただし、電子出版以前には、ページや巻号の印刷がまちがっているケースもあり、要注意であ

ノートは、この本の脚注のようなもの（これほどの無駄話はゆるされない）であるが、雑誌によっては使用できないものもある。著者じしんは、ほとんどつかったことがない。最終原稿を提出してから、ゲラが送られてくるまでの間に、どうしても言及あるいは追加する必要がある項目が生じたときに、「Note added in the proof」として書き足したことがある程度である。

謝辞は、研究協力や技術的なサポートなどと、研究費の提供者に対するものが多い。たまに、「活発な討論 (discussion)」や「貴重な示唆 (suggestion)」をしてくれた、として誰かに感謝する場合もあるが、その論文の著者に対する影響力をしめすこともあるようで、具体的な内容が想像できないことが多い。なお、日本語の論文は、「です・ます」調ではなく「だ・である」調で書くが、謝辞の部分だけ「です・ます」調にする人がある。謝辞をのべることが重要なのであって、その文体にまで気をつかう必要はないと思う。

英語の問題

日本人は英語がへたなので、論文を外国の雑誌に投稿しても、不当なあつかいを受けている、とよく言われるが、ほんとうのことなのかどうかわからない。この手の議論のなかでかならず出てくるのは、つぎのような意見¹⁹⁶である。

Nucleic Acids Research 誌の編集委員長であるウォーカー博士がコメントのなかで記していたように、科学論文として一番大切な点は英語力というものではなく、なんといっても批判的な考察にあるといった正論は、とても気持ちの良い発言であろう。

とはいっても、すべての論文がすばらしい内容をもっているわけではないし、何かの事情でどうしても追加の実験がかなわないということもある。すくなく

る。

¹⁹⁶ [サミュエル・コールマン著・岩館葉子訳「検証・なぜ日本の科学者は報われないのか」文一総合出版 (2002)] からの孫引き。原典は [山崎茂明「生命科学論文投稿ガイド」中外医学社 (1996)] だが、著者はあたっていない。

ともはっきりしていることは、英語で書いておかないと、多くの人の目に触れにくい、ということである。現代では、国際誌はほとんど電子ジャーナル化されているし、科学のほとんどの学術雑誌は、データベースに登録されて、インターネット上で検索可能であるので、ひとむかし前のように、サーキュレーション（購読者数）の多い雑誌でなくても、英語で書いてあれば、検索にヒットする可能性が高い。また、電子ジャーナルとして出版されていれば、検索で見つけた人が、その論文を読んでもくれるかもしれない。逆に言うと、これだけ雑誌と論文の数が増えている状況下で、データベース検索をしないで、じぶんの知っている論文だけを引用するのはフェアではない、ということができる。そのような意味で、論文は英語で書き、じぶんの研究の解説を日本語で書くというパターンがほとんどである。

英語の論文原稿を書くときに最低限必要なことは、辞書を引くことである¹⁹⁷。英和辞典は文例の多い「大辞典」がよい。和英辞典は、見つけた単語をもういちど英和辞典で引くことを前提とするなら、「小辞典」クラス、あるいは電子辞書やインターネット上の辞書¹⁹⁸でも十分である。英語表現については、科学論文に関係するものに限ってみても、非常に多くの本が出版されている¹⁹⁹。たしかに参考になる点は多いのだが、著者はすぐにわすれてしまうので、いつでも検索できるように、じぶんでデータベースをつくらうとしている²⁰⁰。

¹⁹⁷ 論文を書きながらいつでも辞書（とくに大きな大辞典）を引けるようにするには、ひろげることができるスペースを確保する必要があるが、机上には必要な資料もあるので、なかなかそうもいかない。著者は、辞書や便覧類をまとめ、辞書をひろげることができる天板をつけたワゴン（図 4-9・図書館用のワゴンを改造したもの）をテーブルの横に置いている。

¹⁹⁸ たとえば、「英辞郎 on the Web」（アルク・<http://www.alc.co.jp/>）。

¹⁹⁹ たとえば、[原田豊太郎「ブルーボックス B-1364 理系のための英語論文執筆ガイド ネイティブとの発想のズレはどこか？」講談社（2002）] は内容が明解である。できれば、検索できるようにしているとありがたいのだが……

²⁰⁰ 「つくりはじめた」という程度である。どこからでも入力でき、どこからでも検索できるようにするには、サーバ上にデータベースを置くのがいちばん便利である。



図4-9 辞書/便覧/参考書用ワゴン

英和大辞典を天板にひろげることができる。このワゴンには、「ランダムハウス英和大辞典 第2版」小学館（1994）、北原保雄「岩波 日本語使い方考え方辞典」岩波書店（2003）、研究社辞書編集部編「新リトル英和英辞典」研究社（1989）、飛田茂雄「探検する英和辞典」草思社（1994）、千原秀昭、福富斌夫、原正、橋爪斌、片岡宏、香月裕彦、中崎昌雄編「化学の論文を英語で書くための化学英語の活用辞典」化学同人（1973）、矢野健太郎、茂木勇、石原繁編著「数学小辞典」共立出版（1968）、新村出編「広辞苑 第5版」岩波書店（1998）、長谷川潔、アラン・ターナー、橋本光郎「ニューブロード和英辞典」ベネッセコーポレーション（1995）、勉誠社編集室編「早引き字典 改訂新版」勉誠社（1982）、増田忠編「直感！ ワープロ漢字辞典」日本経済新聞社（1990）、日本表面科学会編「表面分析辞典」共立出版（1986）、畑一夫「有機化学の基礎別巻1 有機化合物の命名一解説と演習— 補訂版」培風館（1973）、D. Dobos「Electrochemical Data - A Handbook for Electrochemists in Industry and Universities」Elsevier（1975）、綿貫陽、淀縄光洋、Mark F. Petersen「教師のためのロイヤル英文法」旺文社（1994）、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）、小野嘉夫、御園生誠、諸岡良彦編「触媒の事典」朝倉書店（2000）、三省堂編修所編「最新コンサイス和英辞典 改訂42版」三省堂（1965）、電気化学会編「第5版 電気化学便覧」丸善（2000）、森口繁一、宇田川銈久、一松信「岩波数学公式I 微分積分・平面曲線」岩波書店（1987）、宮田昇「学術論文のための著作権Q&A 著作権法に則った『論文作法』」東海大学出版会（2003）、国際単位研究会編「SI 単位ポケットブック」日刊工業新聞社（1991）などがのっている。天板左は、指ぬらし用の事務用スポンジ（むかしは海綿だったらしい）。

おわりに

ふつう、この種の本には「あとがき」はない。だいたい、当初の予定の 400 ページを大幅にオーバーし、ぜんぶで 1000 以上の脚注がある原稿を前にして、編集者がこの「あとがき」をゆるしてくれるかどうかは疑問だが、ようやく書きあがったところで、執筆の経過と反省を書いておく。

この本の出版について、さいしょに打ち合わせをしたのが 2003 年の 9 月 25 日の夜。場所は羽田空港到着ロビーの喫茶店。10 月 6 日に目次案をメールで送り、出版がきまったのが 11 月 7 日。市ヶ谷のホテル内の喫茶店である²⁰¹。当初の予定では、2004 年 3 月末が本文の原稿締切りで、完全原稿は 5 月完成のはずだった。正直に告白すれば、本格的に書きはじめたのが 5 月の連休である。それ以来、今日まで、いくどとなく²⁰²、無責任に締切りをのぼしてきた²⁰³が、日誌を見ると、7 月以降はほぼ毎日書いている。1 日平均 4 ページほどという計

²⁰¹ そのときに頂戴した [小林惟司「寺田寅彦と地震予知」東京図書 (2003) p.24] に「人間、えてして枝葉末節にとらわれて無駄な時間を費やすのが普通であるが、(寺田寅彦は) そういう頭の悪さはなく、すばやく問題の本質をつかみ、ものごとにあまりとらわれないう、つまりこだわりのない、きりかえの早い頭の良さが身上であった。」とあるのが皮肉とも思えるところである。

²⁰² ほぼ 1 か月おきに、「締切りをのぼしてください」というメールを送っている。

²⁰³ 「実行するかしないかわからないことでも、とりあえず軽々しく口にする人がいます。あるいは、言っているときには実行するつもりでも、結局やらないでいる人もいます。(中略)『今月中に論文を書き上げます』彼らはこのようなことを言っておきながら、実際は、ずるずると実行を遅らせます。彼らの口からは、いろいろな言い訳が出てきます。(中略)『論文を書き上げようと思っただけでしたが、いろいろ問題が生じまして……』パソコンの調子が悪かった、身体の具合が悪かった、気分が乗らなかった、子供が病気になった…… こうした言い訳をすればするほど、自分に対する信頼が損なわれていくことに、彼らは気づいていません」(宮崎伸治「自己啓発の達人 幸運を引きよせる人の法則 50」ディスカヴァー・トゥエンティワン (2003) p.54) だそうである。「見てたんかい」と訊きたくなる。

算になる。ようやく、このさいごのパートを出版社のサーバにアップロードしたのが、10月23日である。

さいしょの打ち合わせのときに、後で削るのではなく、「書き足す」やり方で書くように念を押された。こうすれば、もっと簡潔で、バランスのとれた本ができたと思う。しかし、性格が曲がっているためか、まず大きな枠組みになるところを書いて、それから間をうめていく、などという器用なことはできなかった²⁰⁴。逆に、この本を書くまでは疑問にも思っていなかった「常識」にずいぶんひっかかってしまい、いろいろと勉強しなければならないはめに陥った。時間はかかったが、無駄であったとは思っていない。おかげで骨身にしみた（と思っている）のは、「引用のこわさ」²⁰⁵である。本や解説の引用をさかのぼっていくと、ルーツと思っていたものがかなり怪しいものだと判明したことがたびたびであった。測定法に関して、本ではなく論文²⁰⁶を引いているのは、たいてい孫引きで、これは用心したほうがいい。極端に言えば、「引用番号をつけないと論文にならないので引用している」ような文献もある。引用については、シェークスピアも「ベニスの商人」のなかでこう言わせている²⁰⁷。

悪魔が、自分勝手な目的で聖書を引用することもある。邪悪な魂の持主が聖句を証言に持ち出すのは、悪党が顔にほほえみを浮かべているのと同様。外観は立派でも、芯の腐ったリンゴだ。

²⁰⁴ 子どものころ、「おかずの皿を1つずつ空けるのではなくて、すこしずつまんべんなく食べなさい」と言われたのがなおっていない、ということである。

²⁰⁵ [日本化学会編「ブルーバックス B747 化学史・常識を見直す 教科書の誤りはなぜ生まれたか」講談社（1988）]によれば、「常識のウソ」を生み出す土台としては、(1) 化学はたえまなく段階的に進歩発展する、というウソ、(2) 化学の法則はつねに実験から帰納的に導かれる、というウソ、(3) 法則の発見者は自分の発見の内容を後代の人が理解する（の）とおなじ形で理解している、というウソ、(4) 化学史とは天才たちの逸話の集積である、というウソ、にくわえて、(5) 不注意によって発生し、無反省な孫引きによって増幅されるウソ、があるとのことである。

²⁰⁶ それも、光触媒関連のもの。仲間うちの論文しか読まないこうなる。

²⁰⁷ 1 幕 3 場 90-93 行 [安西徹雄「丸善ライブラリー 英和対訳 シェイクスピアの名せりふ 100」丸善（2001）p.188]と、わたしがここで引用することを、「自家撞着（自己撞着）」と言う。

じぶんではかなりがんばったつもりだが、本書に書いたことに、孫引きがないとは言えないし、きちんとルーツを確認しなかったまちがいもあるかと思う。こんなふうに言うのは無責任かもしれないが、「『疑え』と書いてあるこの本も疑え」である²⁰⁸。脱稿まぢかに装幀をきめる段になって、どんなふうにしてもらおうかと迷っていたら、「画伯²⁰⁹の版画がいいんじゃない」と妻のアドバイス。そういえば「けんきゅう」²¹⁰のなかで小石をしらべて「文句あつか」と言われるあらいぐまげんは、窒素の吸着断面積²¹¹やシェラー式の誘導²¹²、ブルカイトの結晶構造²¹³のところで筆がとまったじぶんの姿のようでもある。思い立ってすぐに連絡し、工藤直子氏と画伯にも快くご了解をいただいた。

研究室の秘書の村太信恵氏には、章が書きあがるたびに原稿を読んでもらった。実験操作の写真のモデルは実験室にいた院生諸氏である。忍耐ぶよく原稿をまっていたいただいた須藤静雄氏、図表のレイアウトや用字の統一など、著者のいい加減な原稿をていねいに修正してくれた高橋順子氏に感謝したい。

さいごに、ディルバート²¹⁴のこぼ²¹⁵を引用して、筆を置くことにする。

エンジニアの生活は、誰も読まない技術文書を書くだけじゃないんだよ。たまに誰かがそれを読むことがあってね。そしたら、誰かスケープゴートをみつけるか、休暇をとってほとぼりが冷めるのを待つんだ。(There's more to

²⁰⁸ 「何でも疑え」と教えて、「はい、わかりました」と言われるのは、ある意味でとまどいをおぼえるところである。「わたしは嘘つきです」の話と似ている。

²⁰⁹ 妻の実兄である保手浜孝氏は、うちでは「画伯」とよばれている。

²¹⁰ くどうなおこ詩、ほてはまたかし画「版画のはらうたII」童話屋(1996) p. 49.

²¹¹ 「第2章 Section 2 吸着量データから比表面積の算出」参照。

²¹² 「第2章 Section 2 シェラー式の誘導」参照。

²¹³ 「第3章 Section 2 ブルカイトの結晶構造」参照。

²¹⁴ 65 か国、2000 以上の新聞に掲載されている人気漫画 (cartoon)。以前3 か月ほど滞したアメリカカンザス州の片田舎の町 Lawrence の地方新聞にもものっていた。作者の Scott Adams の公式サイトは、「<http://www.unitedmedia.com/comics/dilbert/>」。このサイトのなかで著者がいちばんすきなのは、Dogbert の「Thinking about you makes me wag!」の E-Card である。

²¹⁵ スコット・アダムス著・山崎理仁訳・デーブ・スペクター解説「ディルバートの法則」アスキー出版局(1997)

being an engineer than just writing technical memos that nobody reads. Once in a while, somebody reads one. Then you have to find a scapegoat, or use some vacation time and hope it all blows over.)

■ 著者紹介

大谷文章 (おおたに ぶんしょう)

- 1956年 大阪府に生まれる
1979年 京都大学工学部石油化学科卒業
1984年 京都大学大学院工学研究科博士課程石油化学専攻単位取得退学
1985年 京都大学工学部助手
1996年 北海道大学大学院理学研究科化学専攻助教授
現在 北海道大学触媒化学研究センター教授・北海道大学大学院地球環境科学研究科教授 (兼担)
京都大学工学博士
著書 『光触媒のしくみがわかる本』 技術評論社 (2003)
光触媒や新材料に関する本の分担執筆多数
訳書 D. Ball 『物理化学 (上, 下)』 化学同人 (2004, 2005) [共訳]

ひかりしよくばいひょうじゅんけんきゅうほう
《復刻版》光触媒 標準研究法

2017年12月15日発行 © Bunsho Ohtani, 2017

著者 大谷文章

本書は2015年1月25日に東京図書株式会社から出版された「光触媒標準研究法」を復刻したもので、内容の修正などは加えていません。