

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2011

課題番号：20560637

研究課題名（和文）メソポーラスシリカの光機能性発現メカニズムの解明と光触媒への応用

研究課題名（英文）Investigation of the mechanism for photo-functional property of meso-porous silica and application for photo-catalysts

研究代表者

高橋 雅也（TAKAHASHI MASANARI）

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：90416363

研究成果の概要（和文）：シリカは広い波長域に対して透明だが、メソポーラスシリカには常識では考えられない光触媒機能のある事を見出した。メソポーラスシリカの細孔サイズの制御により、揮発性有機化合物（VOC）を選択的に光分解できる事を見出した。さらにエタンからエタノールの合成、一酸化炭素の酸化など、環境浄化や工業的に価値ある現象を見出した。これらは、メソポーラス構造が原因ではなく、シリカ表面のシラノールの活性が、大きな比表面積により強調されたものである事を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Meso-porous silica is considered inert for UV-Vis light. We found, however, that meso-porous silica showed photo-catalytic property and selectivity for volatile organic compounds. The meso-porous silica showed activities to synthesize ethanol from ethane and oxidize carbon mono-oxide. But these phenomena is not based on meso-porous structure which is periodically controlled in nm scale but on absorption of light of silanol formed on the silica with extremely large surface area.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1400000	420000	1820000
2009 年度	1000000	300000	1300000
2010 年度	500000	150000	650000
2011 年度	500000	150000	650000
年度			
総計	3400000	1020000	4420000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：機能性ガラス 光触媒 メソポーラスシリカ

1. 研究開始当初の背景

シリカは広い波長域に対して透明であることから常識的には光に対して不活性と考えられる。同じ組成ながら規則的なナノ細孔構造を持つメソポーラスシリカにおいても、光に対して不活性と考え、多くの研究者は光触媒の基材として用いていた。ところが、メソ

ポーラスシリカにトルエンやキシレン等の揮発性有機化合物（VOC）を吸着した後、紫外光を照射する事によって、これらが光酸化、光分解する事を見出した。

一方で、環境省では 2000 年度を基準として 2010 年までに VOC 排出量を 30%削減する目標を設定している。VOC 低減技術の開

発が強く望まれていた。

2. 研究の目的

(1) メソポーラスシリカの光機能性の特徴を明らかにするとともに、光触媒機能に及ぼす細孔径や細孔壁厚の影響を調べる。

(2) メソポーラスシリカの細孔径と、光触媒作用により分解されるVOCの分子サイズの関係性を明らかにする。

(3) メソポーラスシリカの表面状態が光触媒機能に及ぼす影響を解明する。

(4) 酸化チタンの持つ光触媒機能との差異、反応種やラジカル、反応中間体を調べ、メカニズムを検討する。

(5) メタンなどのアルカンの部分酸化光触媒反応によりアルコールを合成する。

3. 研究の方法

(1) 細孔径や細孔壁厚の制御を行なったメソポーラスシリカを作製し、光触媒機能を評価する。細孔径の制御は界面活性剤を複合化し、ゾル液に超音波を照射して形成するミセルのサイズを制御して行う。また、メソポーラスシリカの細孔の内壁にシリカの超薄膜をコーティングし、壁厚を制御する。これらにより、光触媒機能に有効な波長と細孔径との関係、光分解するVOCの選択性などを明らかにする。

(2) メソポーラスシリカの細孔径と光触媒作用を受けるVOCの分子サイズの関係性を明らかにし、どのようなVOCが選択的に反応するかを示す指針を導く。また、メソポーラスシリカの表面構造を疎水性や親水性にした場合の光触媒活性や、吸着過程、光触媒反応過程、脱着過程について、それぞれ分けて検討する。

(3) シリカに光触媒機能が発現する原因を解明する。酸化チタンとメソポーラスシリカの光触媒機能の差異を調べ、さらに光生成する反応種やラジカル、反応中間体などをGCMSなどを用いて解明し、メソポーラス化することにより光触媒機能が新たに付与される原因や本光触媒反応の特徴を明らかにし、光触媒能力を増大する手法を構築する。

4. 研究成果

(1) メソポーラスシリカを作製する際、鋳型として用いる界面活性剤の鎖長やミセル形成時の超音波照射の有無などにより、細孔径が1.5~7nmのメソポーラスシリカを作製した。これらのメソポーラスシリカに対して、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族や、メタン、エタン、酢酸、ノニルアルデヒドなどの脂肪族の分子サイズの異なるVOCを吸着させて、細孔径と光触媒活性との関係、酸化チタン光触媒との差異をGC-MSを用いて調べた。その結果、①

トルエンやキシレンは、波長250~380nmの照射によりベンズアルデヒドや酢酸、最終的に二酸化炭素まで分解されることが分かった。また、②光触媒反応には細孔径の制御が重要で、光触媒反応には最適な細孔径が存在する。③メソポーラスシリカにVOCが吸着されないと光触媒反応は起こらない。④エタンを吸着させたメソポーラスシリカに、光を照射すると、エタノールを生成する光触媒反応が見られた。(図1) これにより部分酸化反応が進み、有用な中間体を形成できる事が分かった。⑤メソポーラスシリカと酸化チタン光触媒とは生成物が異なり、反応メカニズムが異なっている。(表1) 等の成果を得た。これらは、分子サイズに応じた選択性のある光触媒として、あるいは、次世代アルコール製造技術として、また、従来の光触媒の活性向上のための知見として応用可能な重要な知見と考えられる。

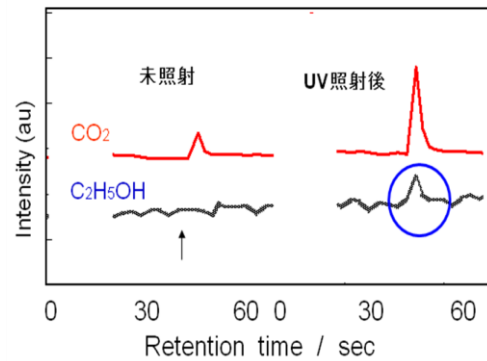


図1 エタンを吸着させてUV照射後の熱抽出質量分析図

表1 メソポーラスシリカとチタニアの光触媒反応生成物の違い

試料	細孔径 (nm)	生成物				
		酢酸	4-メチルベンズアルデヒド	4-メチル安息香酸	p-フォルミル安息香酸	ピフェニル
メソポーラスシリカ	2.7	0	0			0
	3.3	0	0			0
	7.1	0	0	0	0	
TiO ₂	-			0		

(2) 細孔径や細孔壁厚を厳密に制御したメソポーラスシリカを作製し、光触媒反応により分解される各種VOCの分子サイズと細孔径の関係性を明らかにした。また、光触媒活性と紫外可視吸収スペクトルの関係について解析し、触媒活性に有効な吸収波長の傾向を明らかにした。さらに、細孔壁を疎水性や親水性に修飾した場合の触媒反応の違いについて検討し、光触媒活性に及ぼすシリカの形状、

表面状態の影響について解析した。

①メソポーラスシリカ細孔内が親水性の場合、乾燥重量に対し同重量の水を吸着させても、トルエンやキシレンなどのVOCを吸着・光分解できた。光照射により生成したOHラジカルが吸着水の分子層を通してメソポーラスシリカの細孔内に束縛されているVOC分子と反応し、光分解が起こっていることが示唆された。また、図2では、p-キシレンだけの場合、光分解の際に中間体としてビフェニルが複製するが、水が存在するとビフェニルの生成は抑えられている。メソポーラスシリカの細孔内は、光化学反応として働き、水などの吸着分子があると、光化学反応を加速もしくは減速。抑制することが分かった。(図2)

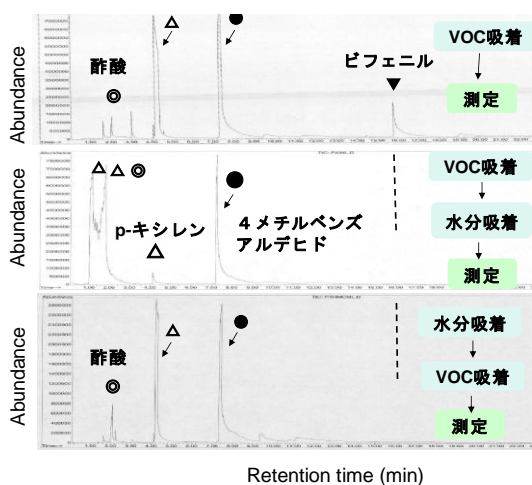


図2 p-キシレンの光分解に及ぼす吸着水の影響

②メソポーラスシリカの細孔内部をトリメチルメトキシシランで疎水性にした場合、トルエンとメチル基の反応物が検出された。メソポーラスシリカが反応場として作用している事を示している。

③吸収、拡散反射スペクトルの測定より、メソポーラスシリカは光触媒反応の進行に有効な波長 250~380nm の光を、完全に散乱・透過せず、細孔表面や内部で屈折を繰り返して起こし、それによって活性種が形成され触媒反応が進行したものと考えた。これらの光触媒反応は、酸化チタンやレーザ改質したものと異なっていると考えられる。

(3)メソポーラスシリカの光触媒機能の発現メカニズムの解明を目的として、メソポーラスシリカの規則性が光触媒機能の発現にどのように関与するかを明らかにするため、メソポーラスシリカと同等のメソ孔の細孔径を持ち、3次元規則性を持たないシリカゲルに対して、VOCガスに対する光触媒機能を検討した。また、メソポーラスシリカや酸化チタン光触媒にレーザー照射によって酸素

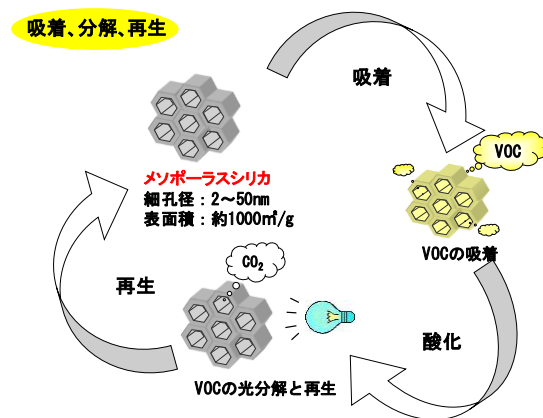
欠損を導入することにより、光触媒機能がどのような影響を受けるか検討した。

①平均細孔径が7nmのシリカゲルを用いて各種VOCの光触媒機能性試験を行った結果、トリメチルベンゼン、キシレン、トルエンなどメソポーラスシリカと同様に光触媒活性を示した。また、メソポーラスシリカと同等の反応性、および選択性を示した。これらのことから、メソポーラスシリカに見られる光触媒機能性はメソポーラスシリカ特有の3次元周期構造によるものではなく、多孔性シリカの持つ性質であることが分かった。

②酸素欠陥の導入のため短パルスレーザー照射をおこなったところ、メソポーラスシリカの光触媒機能は特に影響を受けないが、酸化チタン光触媒は黒色に着色し、可視光に対しても光触媒機能を示すことが分かった。これはメソポーラスシリカではケイ素の原子価は4価から変動しにくい、酸化チタンは容易に3価のチタンが形成され、新たな吸収帯の形成により可視光が光触媒作用に影響したものと考えられる。

これらは、分子サイズに応じた選択性のあるVOC除去用光触媒として、あるいは、次世代アルコール製造技術として、また、従来の光触媒の活性向上のための知見として応用可能な重要な知見と考えられる。

この技術は、従来活性炭でVOCを吸着除去して焼却処分していたシステムを、多孔性シリカでVOCを選択的に吸着し、紫外線照射により、中間体を生成させ、不要物は炭酸ガスまで分解し、最後に再利用できるシステムに改善できる技術となる。今後実証プラントの開発の検討を行う予定である。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

①M. Tsukamoto, T. Shinonaga, N. Abe, M. Takahashi, M. Yoshida, H. Nakano, M. Fujita, Rewriting Process of Lower

Electrical Resistance Lines on TiO₂ Film using Methods of Whitening with Electric Furnace and Darkening with Femtosecond Laser、Journal of Laser Micro / Nanoengineering, 6, 2 (2011), pp.164-167.

② M. Takahashi, Proceeding of 1st International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials “Photo-active property of mesoporous silica for reduction of volatile organic compounds” C1・1・77, 2009

〔学会発表〕(計 1 1 件)

① 山下智史, 野村哲平, 塚本雅裕, 高橋雅也, 藤田雅之, 阿部信行、フェムト秒レーザー照射による酸化チタン膜の材料特性変化 I - 光触媒機能のレーザー波長依存性、レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会、2012/1/9、電気通信大学(東京)

② 木戸博康・高橋雅也・谷淳一・阿部信行・塚本雅裕、Yb ファイバーレーザーによる酸化チタンの改質、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、2011/9/8、北海道大学(札幌市)

③ 木戸博康・高橋雅也・谷淳一、エネルギー変換材料の開発及び高機能化、日本セラミックス協会 関西支部 学術講演会、2011/7/29、イーグレ姫路(姫路市)

④ 山下智史, 野村哲平, 塚本雅裕, 高橋雅也, 藤田雅之, 阿部信行、フェムト秒レーザー照射による酸化チタン膜の材料特性変化 I - 光触媒機能のレーザー波長依存性 -, レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会、2011/1/9、電気通信大学(東京)

⑤ 堀口直人, 塚本雅裕, 篠永東吾, 吉田実, 高橋雅也, 藤田雅之, 阿部信行、酸化チタン膜裏面へのフェムト秒レーザー照射 - 黒色化領域の形成・特性評価 -, レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会、2011/1/9、電気通信大学(東京)

⑥ 高橋 雅也・谷 淳一・木戸 博康, エネルギー変換材料の開発及び高機能化、日本セラミックス協会関西支部第 5 回学術講演会、2010 年 7 月 16 日、滋賀県立大学(彦根市)

⑦ 高橋 雅也・谷 淳一・木戸 博康・林 晃敏・忠永・辰巳砂 昌弘, Thin Film Electrode Materials Li₄Ti₅O₁₂ and LiCoO₂ prepared by Spray Pyrolysis method, 第 3 回セラミックス国際会議、11 月 16 日、大阪国際会議場(大阪市)

⑧ 高橋雅也, エネルギー変換材料の開発及び高機能化、日本セラミックス協会 関西支部 学術講演会、2009/7/23、関西大学(吹田市)

⑨ 宮崎喜昌, 木戸博康, 高橋雅也, 谷淳一, 田畑研二, 薄膜酸化セラミックスの作製と電気特性及び光触媒特性、ニューセラミックス懇話会第 190 回特別研究会、2009/12/11、たかつガーデン(大阪市)

⑩ 高橋雅也, エネルギー変換材料の開発及び高機能化、日本セラミックス協会 関西支部学術講演会、2008/7/24、京都工芸繊維大学

⑪ M. Takahashi, 1st International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Photo-active property of mesoporous silica for reduction of volatile organic compounds, 2009/3/15, Vinci Convention Center (France, Tours)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称: 可視光応答型光触媒の製造方法、及び可視光応答型光触媒

発明者: 木村俊郎、塚本雅裕、阿部信行、高橋雅也

権利者: 株式会社伏見製薬所、国立大学法人大阪大学、地方独立行政法人大阪市立工業研究所

種類:

番号: 特願 2010-171679

出願年月日: 平成 22 年 7 月 30 日

国内外の別: 日本国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 雅也 (TAKAHASHI MASANARI)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号: 90416363

木戸博康 (KIDO HIROYASU)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号: 10416323

H20→H23 : 研究協力者