

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750145

研究課題名(和文) 二酸化炭素を巧く利用したTiO₂と太陽光による光触媒研究課題名(英文) TiO₂ photocatalysis under sunlight utilizing CO₂

研究代表者

井出 裕介 (IDE, Yusuke)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA研究者

研究者番号：40449327

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：有機物の部分酸化、すなわち基礎化学品合成が、太陽光照射下において、TiO₂系光触媒によっても、反応をCO₂雰囲気で行うことで選択的かつ高効率に進行することがわかった。一方、TiO₂系光触媒による水中の有機化合物の完全酸化、すなわち光触媒による水質浄化が、太陽光照射下においても、反応容器気相にCO₂吸着剤を設置することで高効率に進行することがわかった。

研究成果の概要(英文)：Partial oxidations of organic compounds, namely fine chemical syntheses, over TiO₂-based photocatalysts under solar light were promoted selectively and efficiently when the reactions were conducted under a CO₂ atmosphere. On the other hand, Complete oxidations of organic compounds in water, namely organic pollutants removal from water, over TiO₂-based photocatalysts were promoted efficiently even under solar light in the presence of CO₂ adsorbents placed in the gas phase of the reaction container.

研究分野：無機工業材料

キーワード：二酸化チタン 光触媒 太陽光 使用環境

1. 研究開始当初の背景

光触媒を用いた有機物の部分酸化およびCO₂への完全酸化はそれぞれ、基礎化学品合成および環境浄化のための“グリーンかつ安価な”なプロセスとして期待されている。TiO₂は安価かつ安全で、長期安定性も相まって、理想的な材料ではあるが、強い酸化力を有する活性酸素種を生成するため有機物の完全酸化が進行するので、目的の部分酸化生成物の選択性および収率が低い。一方同材料は太陽光に3%程度しか含まれない紫外光にしか応答しないため、太陽光照射下での有機物分解活性は低い。そこで近年では、貴金属や希少元素を主成分とする非TiO₂系光触媒の合成も活発化している。

2. 研究の目的

本研究では、光触媒材料の「一見突拍子もない使用環境」を独自に開発することで、既存の光触媒材料、またはTiO₂でも、有機物の部分酸化、完全酸化に対して高い活性を発現させる。

3. 研究の方法

有機物の部分酸化に対しては、反応容器中にCO₂を充填することで、完全酸化に対しては、CO₂吸着材を設置して反応容器気相CO₂を減少させることで行った。

4. 研究成果

(1)有機物部分酸化

良く知られているようにフェノールは最も重要な基礎化学品の一つであるが、現在は主にクメン法を用いてベンゼンから多段階プロセスで合成されており、高温を要するだけでなく、フェノール収率が低く副生物が生成するため、クメン法を代替しうるベンゼンから一段階でフェノールを合成するための光触媒プロセスが盛んに研究されている。我々は、ベンゼン/フェノール部分酸化に対して活性を示すことが知られている金微粒子担持TiO₂(本研究ではTiO₂として市販の

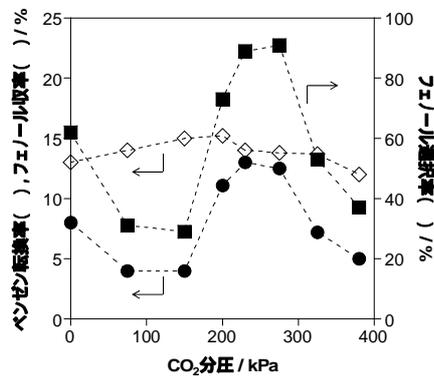


図1 金微粒子担持TiO₂上でのベンゼン転換率(●), フェノール収率(■), およびフェノール選択率(◇)のCO₂分圧依存性

P25を使用した)を触媒として用い、水中のベンゼンの酸化を太陽光照射下、反応容器にCO₂を充填して行ったところ、フェノールの選択率と収率が空気中(CO₂を充填しない)で反応を行った場合と比べ劇的に向上することを発見した。実験操作としては、パイレックスガラス窓の付いたステンレス製密閉容器に触媒とベンゼン水溶液、ドライアイスを加え、ドライアイスが昇華後、混合液に疑似太陽光を照射しただけである。金微粒子担持TiO₂の触媒活性(フェノール収率、選択率)はCO₂分圧に依存し、250 kPa程度までは向上した(図1)。フェノール/ヒドロキノン変換もベンゼン/フェノール変換と同様工業的に重要な反応であるが、光触媒による研究は殆ど行われていない。同反応においても、ベンゼン/フェノール変換と同様の操作で反応を行うと、CO₂雰囲気下で金微粒子担持TiO₂による活性が著しく向上した。

シクロヘキサンの部分酸化も、生成物であるシクロヘキサノンおよびシクロヘキサノールがナイロン樹脂合成の原料となるため重要な反応である。現在は主に高温・高圧下での空気酸化によって行われているため、代替光触媒プロセスの開発が活発に研究されている。我々はCO₂雰囲気下であれば、金微粒子担持TiO₂よりもさらに安価で汎用的な

表1. シクロヘキサンのシクロヘキサノン(CHone), シクロヘキサノール(CHnol)への酸化^a

触媒	CO ₂ 添加量 /μmol (kPa)	収量/μmol			選択率
		CHone	CHnol	CO ₂	[CHone + CHnol] / % ^b
TiO ₂ (P25)	0	39.7	13.6	126.0	71.7
	909 (51)	24.6	8.0	183.0	51.7
	1818 (102)	47.1	15.1	252.4	59.6
鉄修飾 TiO ₂	0	3.6	trace ^c	trace	>99
	909 (51)	6.3	trace	n.d. ^d	>99
	909 (51) ^e	4.3	trace	n.d.	>99
	0 ^f	9.2	trace	154.7	26.2
鉄架橋型層状チタン酸塩	0	15.4	10.5	n.d.	>99
	350 (20)	18.8	21.2	trace	>99

^a疑似太陽光照射時間, 6h; 触媒, 30 mg; O₂飽和シクロヘキサノン(2 mL)アセトニトリル溶液(18 mL).

^b[CHone生成量] + [CHnol生成量] / [CHone生成量] + [CHnol生成量] + 1/6[CO₂生成量] x 100.

^c極微量(検出限界以下)検出された.

^d検出されなかった.

^e420 nmより短波長の太陽光を遮断.

^fArバージ.

触媒を用いても同反応が選択的かつ効率的に進行すると考え、触媒を模索した。その結果、最も汎用的な鉄錯体である、鉄(III)アセチルアセトナート錯体とTiO₂とを混合、焼成して得られる鉄修飾TiO₂を用いると、太陽光照射下、アセトニトリル中のシクロヘキサンの部分酸化がほぼ100%の選択率で進行し、さらに反応をCO₂雰囲気下で行うと、100%選択率を維持したまま部分酸化生成物の収率が向上することがわかった(表1)。注目すべきことに、ただのTiO₂であっても、CO₂分圧によってはある程度選択性を維持したまま収率が向上した(表1)。改めて光触媒物質変換におけるCO₂雰囲気添加の汎用性と有用性が確認できた。

アセトニトリル中で行った同実験では、水中と違いpHなどの影響を受けにくいと、反応機構の考察も行った。図2に示すように、CO₂分圧(添加量)に対する触媒活性依存性と、CO₂分圧に対する部分酸化生成物吸着量依存性との間に鏡像関係が確認された。CO₂は酸化物表面に表面水酸基との相互作用で吸着することが知られている。また、TiO₂による部分酸化反応において、溶媒を変えることで部分酸化生成物の選択性が向上した報告例があり、これは液相の極性によって触媒からの部分酸化生成物の脱着が制御されたためであると説明された。つまり本系では、CO₂分圧によって液相に溶解するCO₂量、即ち触媒表面へのCO₂吸着量(吸着サイト被覆量)と液相の組成とが変化し、部分酸化生成物の吸脱着に影響を与えたと考えられ、この仮説はアルゴン雰囲気下で反応を行った際は活性向上が見られなかったことから示唆された(表1)。

以上のように汎用的な触媒であっても、CO₂雰囲気下で反応を行うと、通常では困難な物質変換がきわめて選択的に進行することがわかった。そこでより効率的な(収量の高い)触媒プロセスを構築するために新規触媒

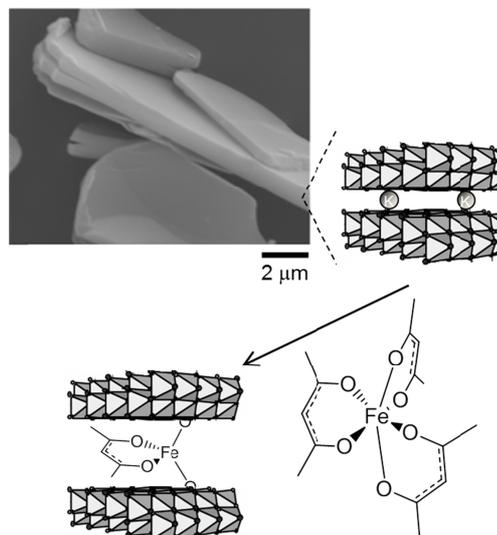


図3 層状チタン酸塩の層間への鉄(III)アセチルアセトナート錯体の固定

の開発を行った。粘土鉱物やグラファイトなどの層状無機結晶は、ゲストを大容量に吸着できる層間をもち、層(最近ではナノシートと呼ばれることが多い)表面の化学的反応性(イオン交換やグラフティング)を巧く使ってナノシート表面に自在に機能ユニットを組織化し分子認識機能を設計できるため、吸着剤や触媒(触媒担体)として古くから盛んに研究されている。我々は酸化チタン組成のナノシートの積層よりなる層状チタン酸塩と鉄(III)アセチルアセトナート錯体とを反応させることで、酸化チタンナノシートが鉄原子で架橋された材料を合成することに成功した(図3)。この材料を太陽光照射下でのシクロヘキサンの部分酸化の触媒として用いたところ、空気中での反応でも100%の選択率を示すとともに、同条件下で反応させた上述の鉄修飾TiO₂よりも遥かに高い部分酸化生成物収量を示し(表1)、それはTiO₂による値にも匹敵し、さらにCO₂雰囲気下で反応を行うことでさらに向上した(表1)。この鉄架橋型層状チタン酸塩の優れた触媒活性は、吸着実験(シクロヘキサン/シクロヘキサノン混合溶液からシクロヘキサンをより選択的かつ効率的に吸着)の結果より、ナノ構造に由来するシクロヘキサンの分子認識によるものと説明できた。つまり、同触媒は鉄原子で三元化されたゼオライトのような構造をとっており(図3)、ナノシート表面のチタノール基は鉄原子によって効率的に被覆されているので層間は疎水化されているため、シクロヘキサンを層間に効率的に吸着するが、生成したシクロヘキサノン、シクロヘキサノールを脱着し易いわけである。構造の最適化によって、今後更なる触媒活性向上が期待できる。一方、鉄架橋型層状チタン酸塩は鉄修飾TiO₂とは異なり可視光には応答せず(太陽光に僅かに含まれる紫外光で効率的な合成反応を実現したことにな

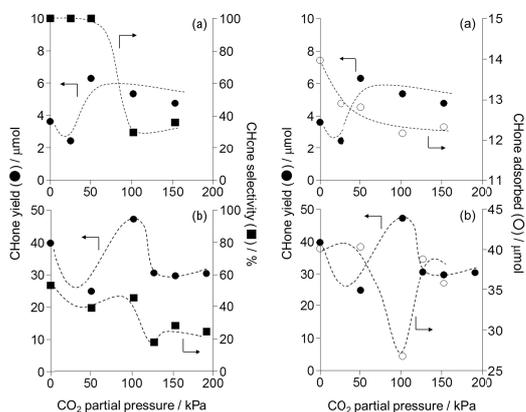


図2 (左)(a)鉄修飾TiO₂および(b)TiO₂上でのシクロヘキサノン収量(●)およびシクロヘキサノン選択率(○)のCO₂分圧依存性; (右)(a)鉄修飾TiO₂および(b)TiO₂上でのシクロヘキサノン収量(●)のCO₂分圧依存性とシクロヘキサノンのアセトニトリルからの(a)鉄修飾TiO₂および(b)TiO₂へ吸着量(○)のCO₂分圧依存性との比較

る), 鉄の存在状態に関しては今後詳しく調査する必要がある。

(2) 有機物完全酸化

TiO₂ によるフェノールの分解, Au 微粒子担持 CeO₂ (Au@CeO₂) によるギ酸の分解など, 水質汚染有機物の CO₂ への完全酸化を, 太陽光照射下, 密閉反応容器の気相に CO₂ 吸着材(ソーダライムやアミノプロピルシランで表面修飾した SBA-15 (NH₂-SBA) など既知の材料) を設置して行くと, 分解速度が加速した。加速効果の機構は不明ではあるが, 分解速度が吸着材の設置量や CO₂ 吸着容量に依存したことから, 吸着材によって気相 CO₂ が減少し, CO₂ の溶解平衡を保つために水中からの CO₂ の発生が促進されたことが一因であると考えた。

そこで, さらに高い加速効果を得るために, より高機能な新規 CO₂ 吸着材を合成した。層状ケイ酸塩の一種, マガディアイトをアミノプロピルシラン, オクタデシルシランと反応させることで, 同一層間にアミノ基とオクタデシル基が固定された誘導体 (NH₂-C₁₈-mag, 図 4 挿図) が得られた。NH₂-C₁₈-mag の CO₂ 吸着等温線 (298 K) を, アミノ基だけで表面修飾したマガディアイト (NH₂-mag, 図 4 挿図), および代表的な CO₂ 吸着材の一つである NH₂-SBA と比較したところ, NH₂-C₁₈-mag は, アミノ基の固定量 (2 mmol g⁻¹) を同じに調整した NH₂-mag が効果的には CO₂ を吸着しなかったのに対して, NH₂-SBA (アミノ基固定量: 1.5 mmol g⁻¹) と同様の吸着容量 (1.2 mmol g⁻¹) を示した (共に I 型の吸着等温線)。また NH₂-C₁₈-mag は NH₂-SBA に比べ N₂ を吸着しにくく, CO₂, N₂ それぞれの吸着等温線より CO₂/N₂ 選択性 (CO₂: 0.15 atm, N₂: 0.75 atm, 298 K) は 101 と算出され, この値は (金属交換型) ゼオライトや金属有機構造体 (MOF) など CO₂ 選択性の高い材料で報告されているものよりも高かった。さらに NH₂-C₁₈-mag は水蒸気も吸着しにくいことがわかった (低相対圧下では効率的に吸着)。つまり同材料は, 大量の N₂ および H₂O を含む混合ガスから低濃度の CO₂ を効率的かつ選択的に吸着する材料とみなすことができ, 上述の光触媒による水質浄化の添加材としてだけでなく, 燃料ガスからの CO₂ の分離・回収材としても有用な材料であると期待できる。

NH₂-C₁₈-mag の優れた CO₂ 吸着容量および選択性は, オクタデシル基だけで表面修飾したマガディアイト (基本層間隔 (3.2 nm) は NH₂-C₁₈-mag (2.6 nm) よりも大きい) が CO₂ を殆ど吸着しなかったことから, アミノ基と長鎖アルキル基との協奏効果によるものと考えた。つまり, 狭い層空間によって N₂ の吸着は制限される一方, アミノ基によって CO₂ と H₂O は吸着し, さらにオクタデシル基の疎水性により H₂O の吸着はある程度制限されるため, 近接して固定されたアミノ基および少量の水の存在によって, CO₂ 吸着が促進され

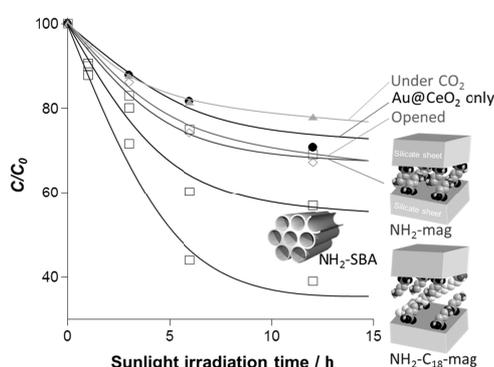


図 4 様々な環境下での Au@CeO₂ による水中ギ酸の分解

る (乾燥状態では, 理論上, アミンは 2 分子が 1 分子の CO₂ と反応する一方, 水の存在下では, CO₂ と 1:1 で反応する) と考えた。実際, 水蒸気存在下での NH₂-C₁₈-mag の CO₂ 吸着容量 (315 K) は 7.4 mmol g⁻¹ にも及び, これは MOF で得られる値にも匹敵した。

NH₂-C₁₈-mag, NH₂-mag, および NH₂-SBA をそれぞれ Au@CeO₂ による水中のギ酸の分解に用いると (図 4), 触媒だけを用いた場合に比べ分解速度は加速し, 期待通り, NH₂-C₁₈-mag を添加した際に最も高い分解速度が得られた。注目すべきことに, NH₂-C₁₈-mag を設置した場合, 吸着材を用いずに反応容器を開放して行った場合に比べ, 分解速度が相当早く (図 4, opened), 気相中の CO₂ を吸着材によって効率的に (作為的に) 除去する本手法のメリットが示された。ゼオライトやアミン担持シリカ・シリケート, MOF など固体 CO₂ 吸着材の開発には目覚ましい進歩があり, その性能次第では TiO₂ でも高いソーラ分解活性が大いに期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

Ide Y., Torii M. and Sano T., Layered Silicate as an Excellent Partner of a TiO₂ Photocatalyst for Efficient and Selective Green Fine-Chemical Synthesis, Journal of the American Chemical Society, 査読有, 135, 2013, 11784-11786

DOI: 10.1021/ja406855e

Ide Y., Kagawa N., Sadakane M. and Sano T., Precisely Designed Layered Silicate as an Effective and Highly Selective CO₂ Adsorbent, Chemical Communications, 査読有, 49, 2013, 9027-9029

DOI: 10.1039/c3cc44516j

Hattori H., Ide Y., Sadakane M. and Sano T., Efficient and Selective Photocatalytic Cyclohexane Oxidation on a Layered Titanate Modified with Iron Oxide under Sunlight and CO₂ Atmosphere, ACS Catalysis, 査読有, 2,

2012, 1910-1915
DOI: 10.1021/cs300339f
Ide Y., Hattori H., Ogo S., Sadakane M. and Sano T., Highly Efficient and Selective Sunlight-Induced Photocatalytic Oxidation of Cyclohexane on an Eco-Catalyst under a CO₂ Atmosphere, Green Chemistry, 査読有, 14, 2012, 1264-1267
DOI: 10.1039/c2gc16594e
Ide Y., Kagawa N., Ogo S., Sadakane M. and Sano T., Sunlight-Induced Effective Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Aqueous Organic Pollutants to CO₂ Assisted by a CO₂ Sorbent, Amine-Containing Mesoporous Silica, Chemical Communications, 査読有, 48, 2012, 5521-5523
DOI: 10.1039/c2cc31981k

〔学会発表〕(計 10件)

井出裕介, チタニアを巧く利用した光触媒反応, ゼオライトフォーラム 2014 (招待), 2014, 20 June, 九州工業大学

Ide Y., Materials Design of Layered Titanates and Silicates for their Useful Applications, Asian International Symposium-Inorganic Chemistry-(Invited), 2014, 29 March, Nagoya University

Ide Y., Photocatalytic Organic Synthesis using New Materials and under Controlled Reaction Environments, CC3DMR2013 (Invited), 2013, 24 June, Jeju Island (South Korea)

井出裕介, 不均一系光触媒の機能を最大限に引出す反応環境の開発, 日本化学会第 93 回春季年会若い世代の特別講演 (招待), 2013, 22 March, 立命館大学

Ide Y., Ogawa M., Sadakane M. and Sano T., Efficient and Selective Sunlight-Driven Heterogeneous Photocatalysis using New Materials and under Controlled Reaction Environments, NanoThailand (Invited), 2012, 9 April, Khon Kaen (Thailand)

〔図書〕(計 1件)

井出裕介, 定金正洋, 佐野庸治, NTS, 二酸化炭素の直接利用最新技術, 2013, 141
〔産業財産権〕

出願状況 (計 1件)

名称: 酸化反応方法と有機合成方法, 並びに酸化反応触媒組成物
発明者: 井出裕介, 定金正洋, 佐野庸治
権利者: 同上

種類: 特許
番号: 特許願 2013-113068
出願年月日: 2013年5月29日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井出 裕介 (IDE, Yusuke)
物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク
トニクス研究拠点・MANA 研究者
研究者番号: 40449327