

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26708027

研究課題名(和文)高性能SiO₂が引き出す高活性なTiO₂光触媒選択酸化研究課題名(英文)Highly effective photocatalytic partial oxidation by TiO₂ boosted with high-performance SiO₂

研究代表者

井出 裕介(Ide, Yusuke)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：40449327

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化チタン光触媒とシリカ系吸着材を巧く組み合わせ、有機物の部分酸化による化成品合成(回収)システムを構築するために、酸化活性の高い光触媒、吸着性能に優れた吸着剤の探索・開発を行った。研究成果のハイライトとして、もっとも困難な部分酸化反応の一種であるトルエンからの安息香酸の合成を、二酸化チタンとマガディイトを用いて、従来にない高い収量、かつ、100%の選択性で実現した。

研究成果の概要(英文)：To synthesize (recover) fine chemical via a titanium dioxide photocatalytic system combined with silica-based adsorbent, high-performance photocatalysts and adsorbents have been developed. As a highlight of this project, 100% pure benzoic acid was recovered at a significantly high yield by using magadiite as an additive capable of separating/accommodating the product in a titanium dioxide photocatalytic system oxidizing toluene.

研究分野：無機工業材料

キーワード：光触媒 化成品合成 吸着材 層状ケイ酸塩

1. 研究開始当初の背景

半導体光触媒による有機物の部分酸化は、太陽光エネルギーを駆動力とし、酸素分子や水分子を酸化剤として反応が進行することから、環境調和型の基礎化学品合成プロセスとして古くから期待されている。TiO₂は資源としての豊富さや人体への安全性、優れた安定性から理想的な光触媒ではあるが、強い酸化力を有する活性酸素種を生成するため、有機合成反応に用いると有機物の逐次・完全酸化が進行し、目的の部分酸化生成物の選択性が著しく低い。そこで近年では新規光触媒の合成が精力的に行われているが、貴金属や希少金属、有害元素を含む触媒を用いてさえも実用レベルの選択性や効率が得られた報告例はなかった。

2. 研究の目的

TiO₂系光触媒でも実用レベル(ラボスケールで sub-mmol 以上の収量, 100%近い選択性)の基礎化学品合成を達成するために、TiO₂によって有機物を酸化させる光触媒系に、目的の酸化物を分離・蓄積できる SiO₂系吸着材を組み込んだシステムを構築する(図1)。反応後、吸着材を洗浄することで、目的の部分酸化物を回収する。そのために、酸化活性の高い光触媒、吸着性能の高い吸着材の探索、新規開発を行う。

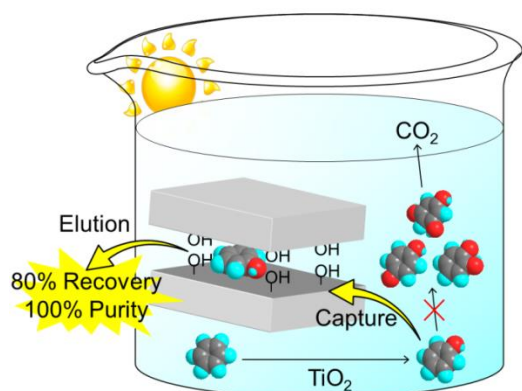


図1. TiO₂光触媒系に吸着材を組み込んだシステムの例。ベンゼンから生成したフェノールは吸着材中に分離・蓄積されるために逐次酸化されないため、大容量かつ高純度に回収できる。

3. 研究の方法

光触媒、吸着材をそれぞれ個別に調製、新規開発し、目的の反応に応じて、性能をスクリーニングした。その結果を踏まえ、両者を組み合わせて用い、有機物の部分酸化に用いた。

4. 研究成果

光触媒と吸着材とを組み合わせる系に固執せず、光触媒単独でも高い性能が得られた場合は、材料設計を最適化し、性能評価を詳細に行った。研究範囲が広範囲に及び、予想

外の成果も得られたため、以下、(1)光触媒と吸着材とを組み合わせる系による化成品合成、(2)新規光触媒材料による化成品合成、(3)新規光触媒による水質浄化、に絞り、ハイライトを述べる。

(1)トルエンからの安息香酸などの合成は、トルエンの酸化が遅い、さらに、逐次酸化などによって多くの副生物が生成することから、もっとも困難な部分酸化の一つであった。本研究では、TiO₂に層状ケイ酸塩(マガディアイト)吸着材を組み込んだところ、100%純度の安息香酸を0.5 mmol以上の収量で回収することができた^①。

マガディアイトは天然にも産出する層状ケイ酸塩であり、合成が容易なことも相俟って、最も頻りに研究されている層状ケイ酸塩の一種であり、吸着剤や触媒など様々な応用が検討されてきたが、構造が解かれていなかったため、物性に関して不明な点も多かった。今回、マガディアイトの結晶構造解析に成功したことで、安息香酸の回収機構も図2に示すように明らかとなった: マガディアイトは、そのシリケート層内に、ゼオライトのようであり、一方柔軟なマイクロ細孔をもち、これには、トルエンやトルエン酸化物中の安息香酸のみフィット・吸着するため、選択的に回収でき、TiO₂表面への安息香酸(あるいはその反応生成物)の吸着によるTiO₂の触媒失活が抑制されたため、大容量にも回収できた。

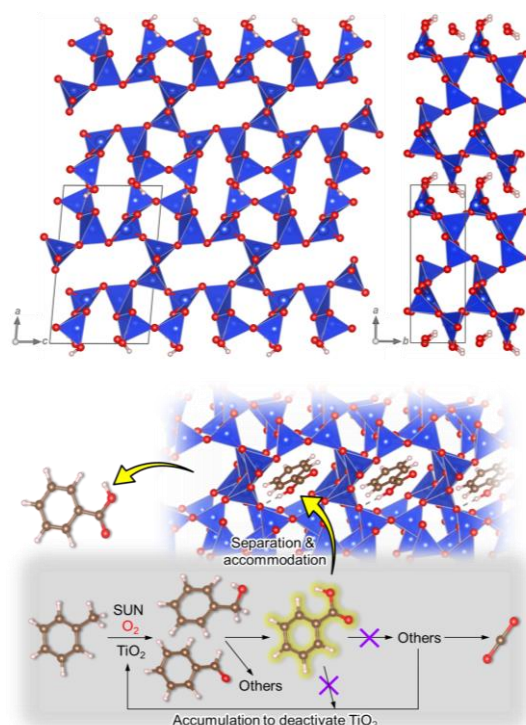


図2. (上)本研究で明らかとなった層状ケイ酸塩マガディアイトの構造。層内にマイクロ細孔を有するユニークな構造であった。(下)TiO₂によってトルエンを酸化させる光触媒系にマガディアイトを組み込んだシステムによる安息香酸の合成・回収スキーム。

同様の手法で、ベンゼンからのフェノール合成にも成功した。ベンゼンからのフェノール合成も、最も困難な部分酸化の一つであり、酸化をフェノールの段階で止めることが難しいことが工業的にも問題となってきた。さらに、フェノールではなくカテコールを認識する層状ケイ酸塩を組み込めば、ベンゼンからカテコールを合成することも可能であり(図 3), 吸着材次第で化成品が作り分けられること、本手法の汎用性も示された^{②,③}。

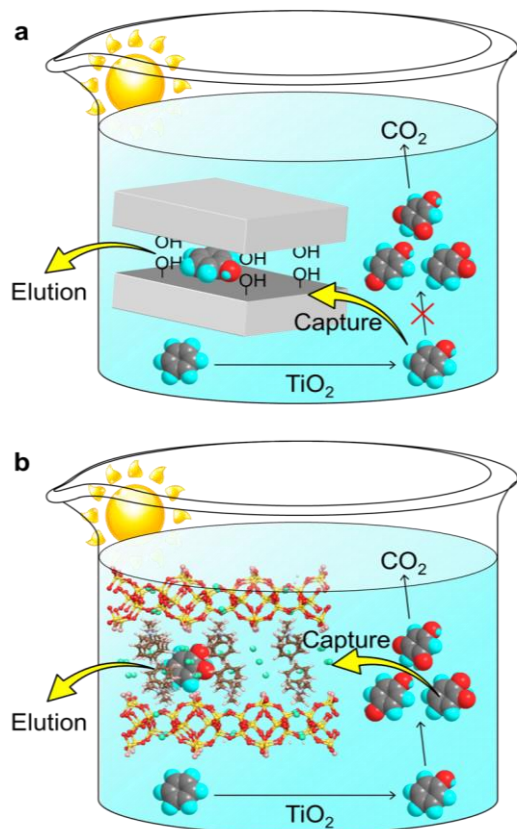


図 3. ベンゼンを酸化させる TiO₂ 光触媒系による化成品の作り分け。(上)フェノールを認識する吸着材を組み込めばフェノールを、(下)カテコールを認識する吸着材を組み込めばカテコールを選択的に回収できる。

(2)シクロヘキサンからのシクロヘキサノン、シクロヘキサノール合成も、通常の半導体光触媒では逐次酸化が進行しやすく、困難な部分酸化反応の一つであった。一方、Ti 含有メソポーラスシリカや Ti 含有ゼオライトに代表されるシングルサイト光触媒は、特異な光触媒特性により、部分酸化生成物の選択性は高いものの、収量が低いことが課題であった。そこで本研究では、メソポーラスシリカ (SBA-15) の細孔表面に Ti を固定し、Ti にさらに酸化鉄微粒子を固定した材料を合成し(図 4), 同材料を太陽光と O₂ を用いたシクロヘキサノンの部分酸化の光触媒として用いたところ、従来の光触媒系に比べずっと高い収量および選択性(100%)を示した。反応条件

を最適化することで、100%の選択性を維持したまま、収量を 430 μmol 以上まで向上させることができ、上述のトルエンの部分酸化同様、安価で安全な材料だけと用い、sub-mmol ~mmol レベルの化成品合成を達成できた^④。

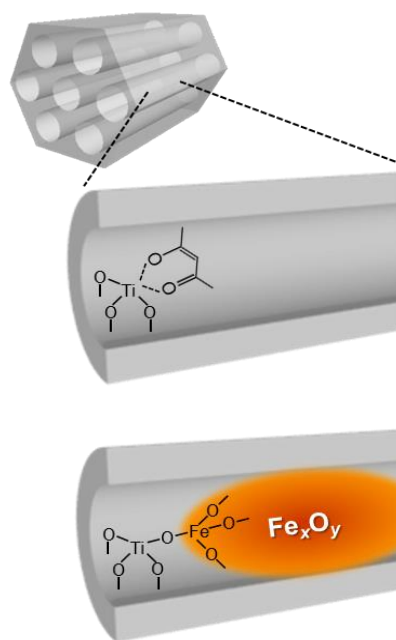


図 4. Ti 系シングルサイト光触媒に酸化鉄微粒子を連結させた新規光触媒の構造スキーム。Ti-O-Fe 結合の形成によって、i)結合上で電子が非局在化することで Ti 活性種が長寿命化する、ii)酸化鉄微粒子は Ti 活性種へ電子を受け渡せるので可視光応答活性が発現することが、超高活性の一因と考えられた。

(3)TiO₂ 光触媒は、有害有機物の除去や水の分解、色素増感太陽電池などへの応用も期待され、より高活性な TiO₂ 粒子の合成が盛んに研究されている。しかしながら、P25 に代表される市販の TiO₂ よりも高い活性を示す新規材料の合成は困難であった。

粒子間電子移動による電荷分離の促進は、新規 TiO₂ 粒子設計指針の一つである。P25 はアナターゼ、ルチルおよび非晶質 TiO₂ 粒子から構成され、アナターゼ、ルチル凝集粒子中での粒子間電子移動が高活性の一因と指摘されている。そこで、非晶質 TiO₂ 成分が選択的に結晶へと転換し、これがバインダーとなり巨大な凝集粒子が形成すれば、P25 を更に高活性化できると考えた。

P25 を、他の研究プロジェクトで開発したアナターゼやルチルは安定であるが、より低密度、不安定な TiO₂ 系材料は溶解・分解する条件で、水熱処理した(生成物を Hyd-P25 と略)。Hyd-P25 は P25 と比較し、一次粒子の形状とサイズは同様であった一方(図 5 a-e), 凝集粒子サイズは大きかった(図 5 e, f). TEM より、Hyd-P25 は非晶質 TiO₂ を殆ど含まず、また、一次粒子がより多く接合している

ことがわかった (図 5 c, d の矢印). さらに XRD や HRTEM などから, Hyd-P25 は, 元々のアナターゼ, ルチル粒子が, 非晶質 TiO_2 成分が選択的に溶解・再結晶化した粒子によって連結された巨大凝集粒子であることがわかった。

ESR 分析より, Hyd-P25 は P25 に比べ多量の Ti^{3+} をアナターゼ中に生成することが示され, ルチルからアナターゼへの電子移動によって電荷分離がより促進されることが示された。期待通り, Hyd-P25 は P25 に比べはるかに高い光触媒活性を示した。P25 は水中の酢酸の CO_2 への酸化分解に対して最も高活性な TiO_2 の一つとして知られているが, Hyd-P25 は同反応に対して P25 の 5 倍もの高活性を示した。また Hyd-P25 は, 水中のメチレンブルーの退色に対しても P25 に比べ 3 倍高い活性を示した⁵⁾。

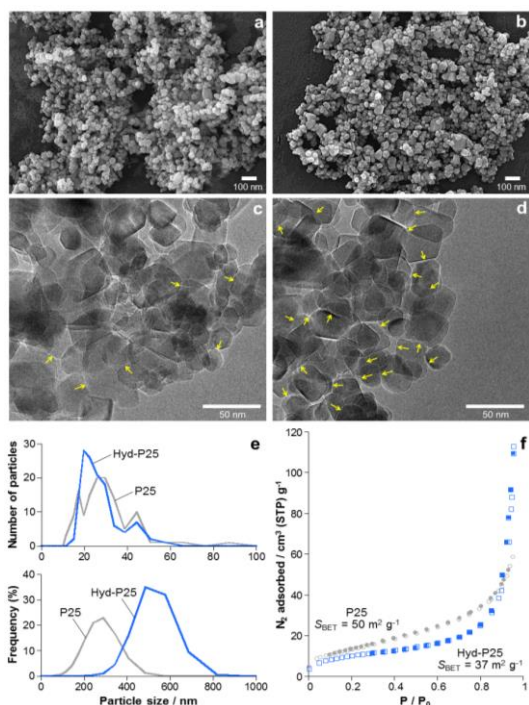


図 5. (a, c) P25 および (b, d) Hyd-P25 の SEM, TEM 写真, (e) P25 および Hyd-P25 の TEM (上), DLS (下) による粒度分布, (f) P25 および Hyd-P25 の N_2 吸脱着等温線。

Hyd-P25 は色素増感太陽電池としても, P25 に比べ優れた性能を示し⁶⁾, 改めて, 簡便な水熱処理ではあるが, 粒子界面を精密に設計できることが分った。この手法を様々な酸化チタンナノ構造体に応用することで, 化学的に弱い箇所が選択的に溶解・再析出し, 光触媒や太陽電池として有用なヘテロ構造が設計できることも分った。

<引用文献>

- ① Yusuke Ide, Satoshi Tominaka, Hiroyuki Kono, Rahul Ram, Akihiko Machida, Nao

Tsunoji, Zeolitic, but Flexible Intralayer Pores of Magadiite, a Natural Layered Silicate, to Boost Green Organic Synthesis, manuscript under consideration.

- ② Yusuke Ide, Masato Torii, Tsuneji Sano, Layered Silicate as an Excellent Partner of a TiO_2 Photocatalyst for Efficient and Selective Green Fine-Chemical Synthesis, *Journal of the American Chemical Society*, 135, 2013, 11784-11786.
- ③ Yusuke Ide, Masato Torii, Nao Tsunoji, Tsuneji Sano, Selective Catechol Synthesis by TiO_2 Photocatalysis with the aid of a Layered Silicate Adsorbent, HUS-7. *Clay Science* 19, 2015, 59-62.
- ④ Yusuke Ide, Mikayo Iwata, Yuya Yagenji, Nao Tsunoji, Minoru Sohmiya, Kenji Komaguchi, Tsuneji Sano, Yoshiyuki Sugahara, Fe oxide nanoparticles/Ti-modified mesoporous silica as a photo-catalyst for efficient and selective cyclohexane conversion with O_2 and solar light, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 2016, 15829-15835.
- ⑤ Yusuke Ide, Nozomu Inami, Hideya Hattori, Kanji Saito, Minoru Sohmiya, Nao Tsunoji, Kenji Komaguchi, Tsuneji Sano, Yoshio Bando, Dmitri Golberg, Yoshiyuki Sugahara, Remarkable Charge Separation and Photocatalytic Efficiency Enhancement through Interconnection of TiO_2 Nanoparticles by Hydrothermal Treatment, 55, *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 3600-3605.
- ⑥ Kadhim Al-Attafi, Andrew Nattestad, Qijie Wu, Yusuke Ide, Yusuke Yamauchi, Shi Xue Dou, Jung Ho Kim, The Effect of Amorphous TiO_2 in P25 on dye-sensitized solar cell performance, 54, *Chemical Communications*, 2018, 381-384.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 18 件)

- ① Ide Y., Shirae W., Takei T., Mani D., Henzie J., Merging Cation Exchange and Photocatalytic Charge Separation Efficiency in an Anatase/ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ Nanobelt Heterostructure for Metal Ions Fixation, *Inorganic Chemistry*, 査読有, 57, 2018, 6045-6050
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00538
- ② Ide Y., Shirae W. Hydrothermal Conversion of Layered Niobate $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ to Rare Microporous Niobate $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$, *Inorganic Chemistry*,

査読有, 56, 2017, 10848-10851

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01796

- ③ Yusuke Ide, Nozomu Inami, Hideya Hattori, Kanji Saito, Minoru Sohmiya, Nao Tsunoji, Kenji Komaguchi, Tsuneji Sano, Yoshio Bando, Dmitri Golberg, Yoshiyuki Sugahara, Remarkable Charge Separation and Photocatalytic Efficiency Enhancement through Interconnection of TiO₂ Nanoparticles by Hydrothermal Treatment, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, 55, 2016, 3600-3605
DOI: 10.1002/anie.201510000
- ④ Weng Q., Ide Y., Wang X., Wang X., Zhang C., Jiang X., Xue Y., Dai P., Komaguchi K., Bando Y., Golberg D., "Design of BN Porous Sheets with Richly Exposed (002) Plane Edges and their Application as TiO₂ Visible Light Sensitizer", *Nano Energy*, 査読有, 16, 2015, 19-27
DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.06.004
- ⑤ Tsunoji N., Ide Y., Yagenji Y., Sadakane M., Sano T., Design of Layered Silicate by Grafting with Metal Acetylacetonate for High Activity and Chemoselectivity in Photooxidation of Cyclohexane, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 査読有, 6, 2014, 4616-4621
DOI: 10.1021/am500515p

[学会発表] (計 18 件)

- ① 井出裕介, 層状無機結晶の新しい機能設計, 日本学術振興会「先端ナノデバイス・材料テクノロジー第 151 委員会」平成 29 年度 第 4 回研究会 (招待講演), 2017
- ② Ide Yusuke, Smart Functionalization of TiO₂: from Materials Design to Operating Environment Control, Thailand-Japan Joint Research Meeting on Nanomaterials and Nanocomposites (招待講演), 2017
- ③ 井出裕介, TiO₂ 光触媒の高性能化のための材料設計と使用環境制御, 第 27 回フレッシュマンゼミナール (触媒学会) (招待講演), 2016
- ④ 井出裕介, 層状ケイ酸塩およびチタン酸塩の新しい機能設計, 東海カンファレンス (招待講演), 2015
- ⑤ Ide Yusuke, Highly Efficient and Selective Photocatalytic Reactions with the Aid of Layered Material Additives, 7th Korean Clay Science Society Fall Meeting (招待講演), 2015

[図書] (計 2 件)

- ① 井出裕介, S&T 出版, 二酸化炭素を用いた化学品製造技術, 2016, 7 頁

- ② 井出裕介, NTS, ナノ空間材料ハンドブック, 2016, 8 頁

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 光触媒組成物、光触媒活性向上剤及び光触媒活性向上方法

発明者: 井出裕介

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 2015-052136

出願年月日: 2015 年 03 月 16 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・主任研究員

研究者番号: 40449327