

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：34533

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24590067

研究課題名(和文)規則性ナノ空間光触媒の創製とラジカル化学的CO<sub>2</sub>固定化反応への展開研究課題名(英文)Preparation of a highly ordered nano-porous photocatalyst and its application to CO<sub>2</sub> fixation based on radical chemistry

研究代表者

甲谷 繁 (KOHTANI, Shigeru)

兵庫医療大学・薬学部・准教授

研究者番号：00242529

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ナノ細孔構造を有する光触媒を創製し、通常の熱反応では起こり得ない新規な化学反応を光で誘起することを目指した。まず、メソポーラス型タンタル酸光触媒(m-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を調製し、二酸化炭素とエタノールから乳酸への一段階合成を試みた。しかし、疎水性の二酸化炭素はm-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の親水性ナノ細孔内へ吸着されにくく、反応効率は向上しないという問題点が判明した。そこで、既報に従ってメソポーラスシリカ表面の一部をフッ素化して疎水性を持たせたナノ細孔構造体に酸化チタンを担持した光触媒を作成した。これについてUV照射下でOHラジカル発生能を検討したところ、優れた光触媒能を有することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to prepare a highly ordered photocatalyst possessing a unique nano-porous structure in which a novel reaction would proceed under irradiation condition but not proceed under ordinary thermal condition. A highly ordered nano-porous photocatalyst (m-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) has been prepared and applied to a one-pot synthesis of lactic acid via a radical CO<sub>2</sub> fixation with ethanol. However, since m-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> had a hydrophilic surface, the hydrophobic CO<sub>2</sub> molecule hardly adsorbed to nano-pores of m-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, resulting in the inefficient reactivity for the synthesis of lactic acid. In order to solve this problem, hydrophobic modification was adopted into a mesoporous silica (m-SiO<sub>2</sub>) using a fluorine-containing silylation agent and then titanium dioxide nanoparticles were loaded on the modified m-SiO<sub>2</sub>, namely TiO<sub>2</sub>/m-F-SiO<sub>2</sub> was prepared. It has been proved that TiO<sub>2</sub>/m-F-SiO<sub>2</sub> has a great ability to produce OH radical species in aqueous solution under UV irradiation.

研究分野：触媒化学

キーワード：光触媒 ナノ細孔 CO<sub>2</sub>固定化 メソポーラスシリカ 酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) に代表される不均一系光触媒は近年、抗菌や防臭、防汚および防曇を目的として様々な材料の表面に塗布されて、生活環境中で広く利用されている。その表面では、光照射で発生する励起電子(e<sup>-</sup>)と正孔(h<sup>+</sup>)が引き起こす酸化還元反応によって、様々な活性種(ラジカル)が発生し、上述の機能を発揮している。光触媒反応は、図1に示すように酸化反応と還元反応が触媒表面の近接したサイトで同時に起こることに特徴があり、生じるラジカル同士の反応をうまく誘導できれば、有用なCO<sub>2</sub>固定化反応を1段階で達成できると我々は考え、本研究を開始するに至った。

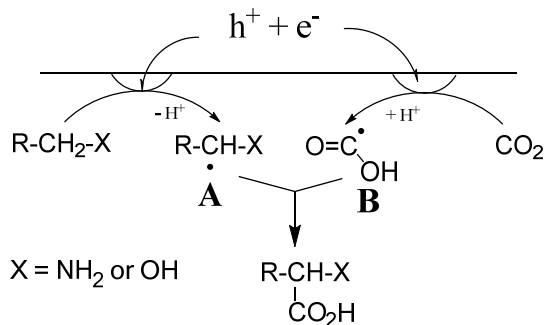
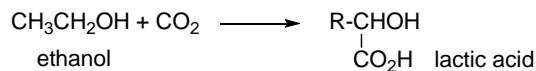


図1 光触媒表面での特異的なラジカル反応

2. 研究の目的

本研究は、図1に示す光触媒による酸化反応と還元反応から生じるラジカルAとBが散逸しないよう、ナノ空間細孔を有する光触媒を創製し、その細孔内で熱反応では起こり得ない独特な化学反応を光で誘起することを目指して行なった。具体的には、二酸化炭素とアミン、あるいはアルコールとの熱反応では、直接、アミノ酸あるいはヒドロキシ酸を与えることはないが、ナノ空間細孔を有する光触媒を用いれば、上記の反応を起こしうると考えた。

本研究では、まず(1)メソポーラス型タンタル酸光触媒 (*m*-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) に着目し、*m*-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のナノ空間細孔内の反応場を利用した二酸化炭素とエタノールからの乳酸合成(スキーム1)を検討した。続いて(2)既報<sup>1)</sup>に従ってメソポーラスシリカの表面の一部をフッ素化して疎水性を持たせたナノ細孔構造体を作製し、その表面にTiO<sub>2</sub> ナノ粒子を担持した多孔性光触媒 (TiO<sub>2</sub>/*m*-F-SiO<sub>2</sub>) を作製して水からのOHラジカル発生能を検討した。



スキーム1 乳酸の一段階合成

3. 研究の方法

(1) *m*-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の調製と各種特性評価

*m*-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末は、共重合体 P123 と無水エタノールを攪拌させた溶液中に、五塩化タンタルと水を加えると透明なゾルができるの

で、このゾルをシャーレに展開して40 一週間熟成させた後、500~650 で5時間焼成して得た。今回の実験では、水の添加量と焼成温度を変えながら *m*-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の様々な評価を行なった。まず、得られた *m*-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末は、透過型電子顕微鏡 (TEM) によって細孔の大きさを評価した。また、規則性細孔構造の面間隔および細孔の大きさは、小角 X 線散乱法 (SAXS 法) で評価した。光触媒活性は、室温で *m*-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のエタノール懸濁液に CO<sub>2</sub> ガスを通気しながら Xe ランプからの紫外線 (> 200 nm) を照射し、生成する乳酸とギ酸および酢酸を蛍光性試薬 AABD-SH (4-アセトアミド-7-メルカプトベンゾフラザン) を用いた蛍光検出 HPLC で定量して評価した。

(2) TiO<sub>2</sub>/*m*-F-SiO<sub>2</sub> 調製とラジカル発生評価

MCM-41 またはシリカゲルの粉末を真空中 150 で予備加熱し、物理吸着水を取り除いた。それらの粉末をトリエトキシフルオロシランを含んだ無水エタノールに混合し、アルゴンガス下で室温にて一晩攪拌させた。懸濁液を蒸発乾固、110 で乾燥させて粉碎したのち、空气中 500 で5時間焼成した。ここで得られた粉末をチタノテトライソプロポキシドを含む無水 2-プロパノールに混合し、アルゴンガス下で室温にて4時間攪拌させた。懸濁液を蒸発乾固、110 で乾燥させて粉碎したのち、空气中 500 で5時間焼成し、目的の TiO<sub>2</sub>/*m*-F-SiO<sub>2</sub> 光触媒粉末を得た。*m*-F-SiO<sub>2</sub> 上の TiO<sub>2</sub> 微粒子の存在は X 線回折により確認した。OH ラジカル発生能は、3-カルボキシクマリン (3CC) 水溶液に光触媒粉末を懸濁させて UV 光 (> 340 nm) を照射し、発生する OH ラジカルとの反応で生成する 7-ヒドロキシ-3-カルボキシクマリン (7OH-3CC) を蛍光法で定量して評価した。

4. 研究成果

(1) *m*-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の調製と各種特性評価

図2は、550 で焼成して得られた *m*-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末の TEM 画像であり、細孔が規則正しく並んでいる様子が観察されている。細孔の直径は約 3 nm と見積もることができた。また、規則性構造の周期(面間隔)は約 5 nm と見積もることができた。

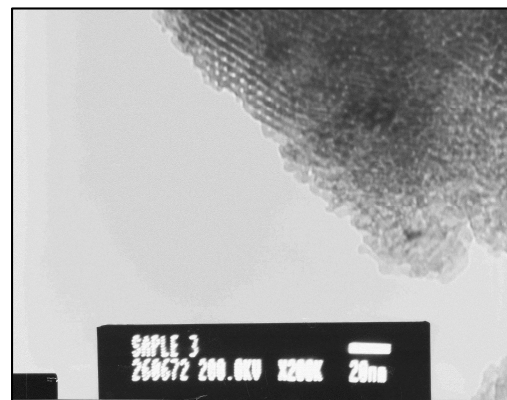


図2 *m*-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の TEM 画像

図3は、SAXS法によって得られた代表的な  $m\text{-Ta}_2\text{O}_5$  粉末の小角 X 線回折データを示す。このデータは、2次元ヘキサゴナル構造内にメソ細孔が配列した MCM-41 と回折パターンが類似しており、今回作製した  $m\text{-Ta}_2\text{O}_5$  のナノ細孔配列は、2次元ヘキサゴナル構造を有することが確認できた。従って、最も大きな回折ピークを示す回折角を  $2\theta_1$  とすると、ブラッグの回折条件  $2d\sin\theta = \lambda$  ( $\lambda = 0.154\text{ nm}$ , CuK 線) から、ヘキサゴナル構造の  $d(100)$  面の面間隔  $d_1$  を算出することができる。ここで得られた面間隔  $d_1$  は  $5.9\text{ nm}$  であり、TEM 像による面間隔約  $5\text{ nm}$  の値とほぼ一致していることから、SAXS法によって細孔の大きさを簡単に見積もることができた。

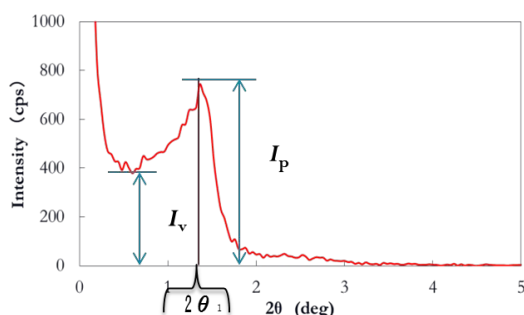


図3  $m\text{-Ta}_2\text{O}_5$  の小角 X 線回折データ

残念ながら今回作製した  $m\text{-Ta}_2\text{O}_5$  粉末からは目的の乳酸は得られず、また、細孔の大きさ、または、細孔構造の規則性と、副生成物の酢酸とギ酸の生成における光触媒活性との相関（関連性）もなかったと結論づけられる。この結果の意味するところは、 $m\text{-Ta}_2\text{O}_5$  粉末の光触媒作用は  $m\text{-Ta}_2\text{O}_5$  の細孔内になく、光触媒表面でのみ起こっていると考えられる。つまり、今回作製した  $m\text{-Ta}_2\text{O}_5$  粉末では、細孔内で中間体として生成するラジカルAとラジカルBのカップリング反応を期待した細孔構造の役割は全く果たせておらず、目的の乳酸が生成しなかったものと推定される。これはおそらく  $m\text{-Ta}_2\text{O}_5$  の表面が親水性なので、疎水性である  $\text{CO}_2$  が  $m\text{-Ta}_2\text{O}_5$  のナノ細孔内へ吸着されにくく、反応効率が向上しないためと推定した。

## (2) $\text{TiO}_2/m\text{-F-SiO}_2$ 調製とラジカル発生評価

研究成果(1)の問題を解決するために、メソポーラスシリカの表面を一部フッ素化して疎水性を持たせたナノ細孔構造体  $m\text{-F-SiO}_2$  を作製し、その表面に酸化チタン微粒子を担持した多孔性光触媒 ( $\text{TiO}_2/m\text{-F-SiO}_2$ ) を作製した。この光触媒は疎水性の高い有機物や二酸化炭素を吸着しやすいという特徴を有することが期待される。

図4は  $\text{TiO}_2/m\text{-F-SiO}_2$  の X 線回折データである。  $2\theta = 25.2^\circ$  の角度において、アナターゼ相の  $\text{TiO}_2(101)$  面に由来するピークが観測されており、 $m\text{-F-SiO}_2$  への  $\text{TiO}_2$  微粒子の担持が確認できた。  $\text{TiO}_2$  微粒子の担持は  $m\text{-F-SiO}_2$

の他、真空乾燥処理をしていない MCM-41 やシリカゲルにおいても認められたが、真空乾燥処理をした MCM-41 やシリカゲルでは  $\text{TiO}_2$  微粒子は担持できなかった。

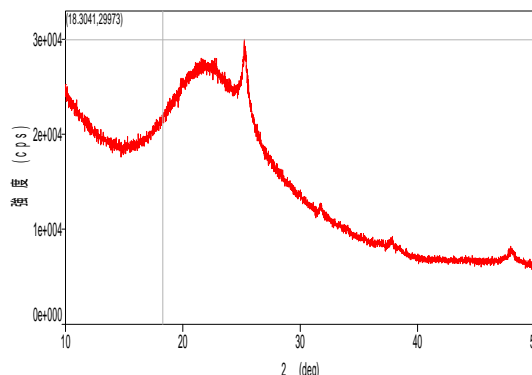


図4  $\text{TiO}_2/m\text{-F-SiO}_2$  の X 線回折データ

$\text{TiO}_2$  微粒子を担持した各粉末試料について、7OH-3CC の生成量をもとに OH ラジカル発生量を比較した結果を図5に示す。これより  $\text{TiO}_2/m\text{-F-SiO}_2$  は、UV照射下で  $\text{TiO}_2$  (rutile 型)、 $\text{TiO}_2$  (anatase 型) よりもラジカル発生能において優れた特性を有することが明らかとなった。また、 $\text{TiO}_2$  微粒子担持シリカゲル ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) や  $\text{TiO}_2$  微粒子担持フッ素化シリカゲル ( $\text{TiO}_2/\text{F-SiO}_2$ ) においてもかなりのラジカル発生能があることが分かった。

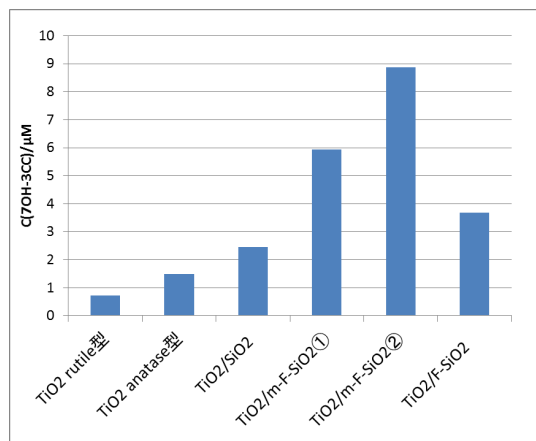
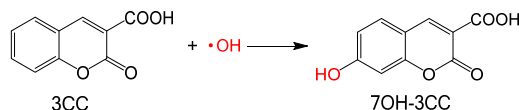


図5 各光触媒の OH ラジカル発生能の比較

$\text{TiO}_2/m\text{-F-SiO}_2$  と  $\text{TiO}_2/\text{F-SiO}_2$  光触媒は、 $\text{CO}_2$  吸着や  $\text{CO}_2$  とアルコールあるいはアミンとの光触媒反応について大いに期待が持てることが分かった。本研究期間内にこれらの検討課題を実施できなかったが、今後引き続きこれらの課題を詳しく調べていく予定である。

## <引用文献>

1) Y. Kuwahara, K. Maki, Y. Matsumura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 1552-1559.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

S. Kohtani, Y. Kamoi, E. Yoshioka, H. Miyabe, Kinetic study on photocatalytic hydrogenation of acetophenone derivatives on titanium dioxide, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 1084-1091. 査読あり  
【DOI】10.1039/c3cy00879g

S. Kohtani, S. Nishioka, E. Yoshioka, H. Miyabe, Dye-sensitized photo-hydrogenation of aromatic ketones on titanium dioxide under visible light irradiation, *Catal. Commun.*, **2014**, 15 (1), 61-65. 査読あり  
【DOI】10.1016/j.catcom.2013.09.006

S. Kohtani, E. Yoshioka, K. Saito, A. Kudo, H. Miyabe, Adsorptive and Kinetic Properties on Photocatalytic Hydrogenation of Aromatic Ketones upon UV Irradiated Polycrystalline Titanium Dioxide: Differences between Acetophenone and Its Trifluoromethylated Derivative, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116 (33), 17705-17713. 査読あり  
【DOI】10.1021/jp3056174

〔学会発表〕(計 10 件)

甲谷 繁、松瀬真菜美、吉岡 英斗、宮部 豪人、重水素化メタノール中における酸化チタン上でのアセトフェノン誘導体の光触媒的還元反応、日本薬学会第 135 年会、神戸学院大学・兵庫医療大学(兵庫県神戸市)、2015 年 3 月 26-28 日

甲谷 繁、西岡早希、森みづ穂、吉岡 英斗、宮部 豪人、色素増感酸化チタン光触媒による芳香族カルボニル化合物の可視光水素化反応、2014 年光化学討論会、北海道大学(北海道札幌市)、2014 年 10 月 11-13 日

甲谷 繁、黒川 拓哉、吉岡 英斗、宮部 豪人、酸化チタン上で起こるフッ素化アセトフェノン誘導体の光水素化反応と光脱フッ素化反応に関する考察、2014 年光化学討論会、北海道大学(北海道札幌市)、2014 年 10 月 11-13 日

甲谷 繁、吉岡 英斗、宮部 豪人、酸化チタン上での芳香族カルボニル化合物の光触媒的水素化反応、第 33 回光がかかわる触媒化学シンポジウム、東京理科大学葛飾キャンパス(東京都葛飾区)、2014 年 7 月 18 日

甲谷 繁、森 みづ穂、吉岡 英斗、宮部 豪人、クマリン系色素による光増感 TiO<sub>2</sub> 光触媒上でのアセトフェノンの水素化反応、日本薬学会第 134 年会、熊本大学(熊本県熊本市)、2014 年 3 月 28-30 日

甲谷 繁、西岡早希、吉岡英斗、宮部豪人、色素増感 TiO<sub>2</sub> 光触媒による芳香族ケトン類の可視光水素化反応、第 63 回日本薬学会近畿支部総会大会、同志社女子大学(京都府京田辺市)、2013 年 10 月 12 日

津田亮地、本井秀、甲谷繁、吉岡英斗、宮部豪人、メソポーラス型タンタル酸光触媒の CO<sub>2</sub> 還元能と小角 X 線散乱データとの関連、第 63 回日本薬学会近畿支部総会大会、同志社女子大学(京都府京田辺市)、2013 年 10 月 12 日

甲谷 繁、鴨井佑奈、吉岡英斗、工藤昭彦、宮部豪人、酸化チタン表面での芳香族ケトンの光水素化反応初期過程 - 表面捕捉準位を介した電子移動機構 -、第 31 回固体・表面光化学討論会、大阪大学吹田キャンパス銀杏会館(大阪府吹田市)、2012 年 11 月 21-22 日

S. Kohtani, Y. Kamoi, E. Yoshioka, A. Kudo, H. Miyabe, Dependence on Reduction Potential in the Photocatalytic Hydrogenation of Acetophenone Derivatives on Titanium Dioxide. (P -06), 7th Asian Photochemistry Conference 2012, November 12-15, 2012, Ichō Kaikan in Osaka University (Osaka, Japan).

甲谷 繁、鴨井佑奈、吉岡英斗、工藤昭彦、宮部豪人、酸化チタン上での芳香族ケトンの光触媒的水素化反応における基質還元電位依存性、2012 年光化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)、2012 年 9 月 12-14 日

〔図書〕(計 1 件)

S. Kohtani, and H. Miyabe, Titanium Dioxide-Induced Photocatalytic Reduction for Organic Synthesis, In "Titanium Dioxide", (ed. J. Brown), Chap.8, Nova Science Publishers Inc., pp.157-176, 2014.

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://www2.huhs.ac.jp/~h070012h/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

甲谷 繁 (KOHTANI, Shigeru)  
兵庫医療大学・薬学部・准教授  
研究者番号: 00242529

(2) 研究分担者

宮部 豪人 (MIYABE, Hideto)  
兵庫医療大学・薬学部・教授  
研究者番号: 10289035

吉岡 英斗 (YOSHIOKA, Eito)

兵庫医療大学・薬学部・助教  
研究者番号： 80435685

(3)連携研究者

工藤 昭彦 (KUDO, Akihiko)  
東京理科大学・理学部・教授  
研究者番号： 60221222