

機関番号：14401
 研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21760630
 研究課題名 (和文) ドライプロセスによる四配位金属酸化物種積層型光触媒活性点の創製とその反応特性
 研究課題名 (英文) Design of Tetrahedrally Coordinated Metal Oxides Assembled Catalysts by Applying Dry Process and Their Photocatalytic Performances
 研究代表者
 亀川 孝 (KAMEGAWA TAKASHI)
 大阪大学・工学研究科・助教
 研究者番号：50525136

研究成果の概要 (和文)：

ドライプロセスの一つである化学蒸着 (CVD) 法を用い、金属塩化物・有機金属錯体・金属アルコキシド等をビルディングブロックとし、逐次的に CVD 処理を施すボトムアップ型アプローチにより、各種固体表面上にて原子・分子レベルで異種の四配位金属酸化物種を積層・複合化した光触媒材料を調製した。それらのキャラクタリゼーションを行うと共に、紫外光・可視光照射下で優れた光触媒作用を示すことを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

Tetrahedrally Coordinated Metal Oxides Assembled Catalysts was designed by a stepwise chemical vapor deposition (CVD) method using metal chlorides, organometallic complexes and metal alkoxides as building blocks. Characterizations by XAFS, UV-vis, photoluminescence measurements showed that the metal oxides in these catalysts existed in the highly dispersed state at the atomic level on the surface of catalyst supports. The comparative studies using single component catalyst as reference revealed that these assembled catalysts have unique and higher photocatalytic performances in various reactions such as CO oxidation and polymerization of ethylene under UV and visible light.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：光触媒、シングルサイト光触媒、四配位金属酸化物種、ドライプロセス、化学蒸着(CVD)法、メソポーラスシリカ、ゼオライト、可視光利用

1. 研究開始当初の背景

近年、グリーンケミストリーを志向したプロセスでは、量論反応から触媒反応への、均一系触媒から回収・再利用の容易な不均一系触媒への転換、ならびに高選択的な反応の開発が強く望まれている。その中で、均一な触

媒活性点構造を有する触媒が『シングルサイト触媒』と名付けられ、副反応を伴わない高収率・高選択な反応、立体選択的な反応等への応用が検討されるなど注目を集めている。

申請者らは、各種酸化物表面に固定化、またはゼオライトやメソポーラスシリカの細

孔骨格内に組み込んだ孤立四配位構造を有する遷移金属酸化物種の、特異な局所構造とユニークな反応性に着目し、そのシングルサイト触媒としての応用、活性と構造の相関についての研究を行ってきた。その更なる高性能化を目指すに際し、触媒活性点構造の精密制御に基づく触媒調製法、および異種金属種との複合化を可能とする触媒調製法の確立が重要な課題となる。

一方で、極微の構造・機能を制御する技術としてナノテクノロジーが注目を集めている。原子・分子サイズから機能発現ユニットを組み上げるボトムアップ型的手法では、構成原子・分子の組成と配列制御を通し、多様な機能発現ユニットのデザインが可能になることが期待される。しかしながら、ドライプロセスにおけるボトムアップ型手法での触媒活性点のデザイン、特に異種の四配位金属酸化物種の積層・複合化による二元系光触媒材料の調製に関する研究は積極的には行われてはいない。この様な背景下において、触媒材料の諸物性の飛躍的な向上には、四配位金属種の種類、触媒調製条件の最適化、その特性の系統的な検討が必要であり、本研究課題を行うに至った。

2. 研究の目的

ドライプロセスの一つである化学蒸着(CVD)法を用いた逐次的な処理による、固体表面上での異種の四配位金属酸化物種を積層・複合化した二元系光触媒材料の調製と解析、各種触媒反応への応用を目的とした。

1) 金属塩化物・有機金属錯体・金属アルコキシド等をビルディングブロックに用いた逐次的な CVD 処理による二元系光触媒の調製法の確立

2) クリーンな酸素分子を用いた気相・液相酸化反応プロセスへの応用

3) 太陽光の有効利用を視野に入れ、可視光で駆動する光触媒酸化反応プロセスへの展開

4) 構築した光触媒活性点近傍の構造と触媒機能の相関の明確化

3. 研究の方法

1) 触媒担体としての各種多孔体の調製:

四配位金属酸化物種を積層・複合化した光触媒活性点を構築する際の担体となるゼオライト、メソポーラスシリカを合成した。粉末 X 線回折(XRD)、窒素吸脱着測定による表面積・細孔分布の評価も同時に行った。

2) 逐次的な CVD 処理による四配位金属酸化物種を積層・複合化した光触媒の調製:

触媒担体として用いるゼオライトとメソポーラスシリカの昇温排気などの前処理条

件、CVD 処理による複合・積層型の触媒活性点構築時の蒸気圧・温度・水和処理時間などの各種パラメーターを詳細に検討し、最適化を図った。ガス導入順序の異なる試料、および参照として単一成分からなる触媒の調製も行った。

3) 各種分光学的手法によるキャラクタリゼーション:

CVD 処理により四配位金属酸化物種を固定化した触媒の構造に関する知見を得るため、種々の分光学的手法を用いて解析を行った。用いた手法は、粉末 X 線回折(XRD)、X 線吸収微細構造(XAFS)、赤外分光法(IR)、ホトルミネッセンス測定、電子スピン共鳴(ESR)、透過型電子顕微鏡(TEM)である。

4) 各種気相反応系における光触媒性能の評価:

調製した光触媒の性能を、クリーンな酸素を酸化剤に用いる気相酸化反応系により評価した。反応として一酸化炭素の二酸化炭素への酸化・無害化、プロピレンのプロピレンオキシドへの部分酸化反応を試みた。エチレンの光重合反応についても検討した。同時に反応条件の最適化(ガス組成、圧力、触媒量等)を行った。また、太陽光の有効利用を視野に入れ、その大部分を占める可視光を用いた反応も試みた。

5) クリーンな酸素分子を用いた液相酸化反応系における光触媒性能の評価:

廃棄物を副生しないクリーンな酸化剤として酸素を用いた液相酸化反応を検討した。紫外光・可視光照射下におけるシクロヘキサンのシクロヘキサノンへの選択酸化反応やスチレンのスチレンオキシドへの部分酸化反応をターゲットとして性能評価を行った。同時に反応条件の最適化(溶媒、酸素流量、触媒量等)も検討した。

4. 研究成果

ドライプロセスの一つである CVD 法を駆使した逐次的な処理により、四配位金属酸化物種を積層・複合化した光触媒活性点の構築、それらのキャラクタリゼーション、紫外・可視光照射下での光触媒反応特性について検討した。得られた結果は以下の通りである。

1) シリカ、アルミナ、ゼオライトやメソポーラスシリカへの CVD 処理時の蒸気圧・温度・水和処理時間などの各種パラメーターを制御することで、四配位構造の遷移金属酸化物種(例えば、Ti-Me: Me= Cr, V, Mo, Sn など)を積層・複合化した二元系光触媒の調製に成功した。

2) 一酸化炭素の二酸化炭素への酸化反応において、積層・複合化した二元系光触媒が四配位構造の Ti 種・Cr 種を単独で固定化した系に比べ高い光触媒活性を示すことを見

いだした。また、可視光照射下においても駆動することを明らかにした。

3) 四配位構造のCr種を活性種として反応が進行するエチレンの光重合反応において、四配位構造のTi種との積層・複合化により、反応の誘導期が短縮すると共に、反応速度も大きく向上することを見いだした。

4) 紫外光・可視光照射下における液相酸化反応においても、逐次的なCVD法により調製した二元系光触媒が優れた光触媒作用を示すことを明らかにした。

5) XAFS、ホトルミネッセンス、紫外・可視吸収測定などによるキャラクタリゼーションから、四配位構造の酸化物種の積層・複合化がそれらの電子状態に摂動を与える事を示唆するデータが得られ、本触媒系が特に四配位構造の酸化物種のレドックスの関与する反応系にて有効であることを明らかにした。

以上のように、本研究課題では、逐次的にCVD処理を行うことで、四配位構造の遷移金属酸化物種を積層・複合化した二元系光触媒の調製に成功し、それらが紫外光・可視光照射下で優れた光触媒作用を示すことを明らかにできた。

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 18 件)

1. T. Kamegawa, N. Suzuki, and H. Yamashita
“Design of macroporous TiO₂ thin film photocatalysts with enhanced photofunctional properties”
Energy & Environmental Science, **4**, 1411-1416 (2011.4) 査読：有

2. Y. Horiuchi, Y. Shimizu, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita
“Design of Superhydrophobic Surface on the Ti-Containing Mesoporous Silica Thin Film by the Synthesis of Carbon Nanotube over Co-Mo Nanocatalyst Deposited under Microwave Irradiation”
Physical Chemistry Chemical Physics, **13**, 6309-6314 (2011.3) 査読：有

3. T. Kamegawa, N. Suzuki, M. Che, and H. Yamashita
“Synthesis and Unique Catalytic Performance of Single-Site Ti-Containing Hierarchical Macroporous Silica with Mesoporous Frameworks”

Langmuir, **27**, 2873-2879 (2011,3) 査読：有

4. Y. Horiuchi, H. Ura, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita
“Low-temperature Synthesis of Highly Hydrophilic Ti-containing Mesoporous Silica Thin Films on Polymer Substrates by Photocatalytic Removal of Structure Directing Agents”

Journal of Materials Chemistry, **21**, 236-241 (2011,1) 査読：有

5. Y. Horiuchi, H. Ura, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita
“Design of Superhydrophilic Surfaces on Metallic Substrates by the Fabrication of Ti-containing Mesoporous Silica Thin Film”

Applied Catalysis A: General, **387**, 95-99 (2010,10) 査読：有

6. T. Kamegawa, D. Yamahana, and H. Yamashita
“Graphene Coating of TiO₂ Nanoparticles Loaded on Mesoporous Silica for Enhancement of Photocatalytic Activity”
Journal of Physical Chemistry C, **114**, 15049-15053 (2010,9) 査読：有

7. S. Shironita, M. Goto, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita
“Preparation of Highly Active Platinum Nanoparticles on ZSM-5 Zeolite Including Cerium and Titanium Dioxides as Photo-assisted Deposition Sites”
Catalysis Today, **153**, 189-192 (2010,8) 査読：有

8. M. Narisawa, Y. Satoh, R. Sumimoto, T. Kamegawa, and H. Yamashita
“Synthesis of SiOC Base Fibers from Silicone Resin with Low Carbon Content and Control of Surface Functionality by Metal Chloride Treatment in Vapor”
Materials Science Forum, **658**, 400-403 (2010,8) 査読：有

9. J. Sonoda, T. Kamegawa, Y. Kuwahara, K. Mori, and H. Yamashita
“Hydrophobic Modification of Ti-containing Zeolite (TS-1) and Their Applications in Liquid-phase Selective

Catalytic Reactions”
Bulletin of the Chemical Society of Japan,
83, 592-594 (2010,5) 査読：有

10. Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa,
K. Mori, H. Yamashita
“A Novel Conversion Process for Waste
Slag: Synthesis of Hydrotalcite-like
Compound and Zeolite from Blast Furnace
Slag and Evaluation of Adsorption
Capacities”
Journal of Materials Chemistry, **20**,
5052-5062 (2010, 5) 査読：有

11. T. Kamegawa, T. Shudo, and H. Yamashita
“Preparation of Cr-Ti Binary Oxide
Anchored Mesoporous Silica by CVD Method
and Their Photocatalytic Activities”
Topics in Catalysis, **53**, 555-559 (2010,4)
査読：有

12. Yasutaka Kuwahara, Takashi Kamegawa,
Kohsuke Mori, and Hiromi Yamashita
“Design of new photocatalysts for
degradation of organics diluted in water
and air”
Current Organic Chemistry, **14**, 616-629
(2010,3) 査読：有

13. Takashi Kamegawa, Joji Sonoda, Kazuaki
Sugimura, Kohsuke Mori, and Hiromi
Yamashita
“Degradation of Isobutanol Diluted in
Water over Visible Light Sensitive
Vanadium Doped TiO₂ Photocatalysts”
Journal of Alloys and Compound, **486**,
685-688 (2009,11) 査読：有

14. Yasutaka Kuwahara, Tetsutaro Ohmichi,
Takashi Kamegawa, Kohsuke Mori, and Hiromi
Yamashita
“A novel synthetic route to
hydroxyapatite-zeolite composite
material from steel slag: investigation of
synthesis mechanism and evaluation of
physicochemical properties”
Journal of Material Chemistry, **19**,
7263-7272 (2009,10) 査読：有

15. Yu Horiuchi, Makoto Shimada, Takashi
Kamegawa, Kohsuke Mori, and Hiromi
Yamashita
“Size-controlled synthesis of silver

nanoparticles on the Ti-containing
mesoporous silica thin film and
photoluminescence enhancement of
rhodamine 6G dyes by the surface plasmon
resonance”
Journal of Materials Chemistry, **19**,
6745-6749 (2009,9) 査読：有

16. Takashi Kamegawa, Kazuaki Sugimura,
Keiichi Maki, Kohsuke Mori, and Hiromi
Yamashita
“Hydrothermal Synthesis of Visible Light
Responsive Vanadium Doped TiO₂
Photocatalysts and their Applications for
the Degradation of Isobutanol Diluted in
Water”
Journal of Physics: Conference Series, 165,
012038 (2009,6) 査読：有

17. Yasutaka Kuwahara, Tetsutaro Ohmichi,
Takashi Kamegawa, Kohsuke Mori, and Hiromi
Yamashita
“Synthesis of Hydroxyapatite-Zeolite
Composite Material from Disposed Steel
Slag and Investigation of Its Structural
and Physicochemical Characteristics”
Chemistry Letters, **38**, 626-627
(2009,6) 査読：有

18. Takashi Kamegawa, Norihiko Suzuki, and
Hiromi Yamashita
“Preparation of Thin Macroporous TiO₂
Films Using PMMA Microspheres and Their
Photoinduced Hydrophilicities”
Chemistry Letters, **38**, 610-611
(2009,6) 査読：有

[学会発表] (計 12 件)

1. 2010 International Chemical Congress of
Pacific Basin Societies, Honolulu
(Hawaii) (2010,12,17)

Takashi Kamegawa, Norihiko Suzuki, and
Hiromi Yamashita

“Preparation of Ti-containing Silica
with Hierarchical Macro/Mesoporous
Structure and Enhanced Catalytic
Activities”

2. 第 26 回ゼオライト研究発表会、タワー
ホール船堀 (東京) (2010,12,3)

亀川 孝、鈴木紀彦、山下弘巳

「シングルサイト Ti 種を含有したマクロ・
メソ二元多孔性シリカの調製と液相酸化触

媒反応への応用」

3. 第 40 回石油・石油化学討論会、神戸国際会議場(兵庫) (2010, 11, 25)

亀川 孝、鈴木紀彦、山下弘巳

「マクロ・メソ二元細孔を有するチタン含有シリカ触媒の調製とその反応特性の評価」

4. ICC 3rd International Congress Ceramics, Grand Cube Osaka (大阪) (2010, 11, 15)

Takashi Kamegawa, Norihiko Suzuki, and Hiromi Yamashita

“Design of Structured Macroporous TiO₂ Thin Films and Investigations on Their Photofunctional Properties”

5. 第 106 回触媒討論会、山梨大学 (山梨) (2010, 9, 16)

亀川 孝、鈴木紀彦、山下弘巳

「マクロ細孔を有するチタン含有メソ多孔性シリカの調製とその触媒特性の評価」

6. The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology and The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis (TOCAT6/APACAT5), Sapporo Convention Center (北海道) (2010, 7, 19)

Takashi Kamegawa, Norihiko Suzuki, and Hiromi Yamashita

“Preparation of Macroporous TiO₂ Thin Film Photocatalysts Using PMMA Microspheres and Their Applications for Degradation of Organic Pollutants”

7. XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry Ferrara (Italy) (2010, 7, 14)

Takashi Kamegawa, Daiki Yamahana, and Hiromi Yamashita

“Design of Graphene-coated Titania-Containing Mesoporous Silica and Investigations on Their Photocatalytic Properties”

8. 第 29 回光がかかわる触媒化学シンポジウム、東京工業大学 (東京) (2010, 6, 18)

亀川 孝、鈴木紀彦、山下弘巳

「マクロ細孔構造を有する酸化チタン薄膜光触媒の開発」

9. The 11th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Osaka Prefecture University (Osaka) (2010, 1, 10)

Takashi Kamegawa, Norihiko Suzuki, Hiromi Yamashita (Invited lecture)

“Preparation of Macroporous TiO₂ Thin Films Using PMMA Microspheres and Their

Photofunctional Properties”

10. The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Akita Castle Hotel (Akita) (2009, 10, 15)

Takashi Kamegawa, Norihiko Suzuki, Hiromi Yamashita

“Preparation of Macroporous TiO₂ Thin Films and their Applications for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants”

11. 日本金属学会 2009 秋期 (第 145 回) 大会、京都大学 (京都) (2009, 9, 15)

亀川 孝、鈴木紀彦、山下弘巳

「マクロ細孔を有する TiO₂ 薄膜の調製とその光触媒特性の評価」

12. ICP 2009-XXIV International Conference on Photochemistry, Toledo (Spain) (2009, 7, 20)

Takashi Kamegawa, Norihiko Suzuki, Hiromi Yamashita

“Preparation of Macroporous TiO₂ Thin Films and Their Photofunctional Properties”

〔図書〕 (計 1 件)

1) 山下弘巳、杉村博之、町田正人、森口 勇、田邊秀二、成澤雅紀、齊藤丈靖、古南 博、森 浩亮、亀川 孝 (共著)

「熱力学：基礎と演習」

(執筆代表：山下弘巳) (朝倉書店)、pp. 1-418 (2010, 3).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

1)

名称：疎水性ゼオライトの製造方法及びその方法で得られた疎水性ゼオライト

発明者：山下弘巳、大道徹太郎、森 浩亮、亀川 孝ら

権利者：大阪大学

種類：特許

番号：特願 2010-112108

出願年月日：2010 年 5 月 14 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/msp1/MSP1-HomeJ.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀川 孝 (KAMEGAWA TAKASHI)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：50525136