

平成 21年 3月 31日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560773  
 研究課題名（和文） 分子篩機能付き光触媒および強力な水素結合応用リアクターの開発と評価

研究課題名（英文） Development of photocatalyst with molecular sieve and reactor with hydrogen bond available to photoreaction

研究代表者 橋本 圭司 (HASHIMOTO KEIJI)  
 近畿大学・理工学部・シニアサイエンティスト  
 研究者番号：70425073

研究成果の概要：亜鉛含有する粘土鉱物を分子篩機能を有する薄膜の前駆体として用い、この薄膜を稀塩酸水溶液で部分的に Zn を溶出することにより分子篩機能を持つ細孔を開けた。この細孔の分子篩機能評価を分子サイズの異なる 2-プロパノールとシクロヘキサノールの光触媒酸化反応を使って行い、前者の光酸化は起こるが後者の酸化が進行しないことを見出した。この結果、この粘土薄膜で被覆、酸処理することにより、光触媒に分子篩機能を付与できた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
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：(1) 粘土 (2) 分子篩 (3) 光触媒 (4) Potassium zinc aluminum silicate hydroxide

(5) 2-プロパノール

(6) シクロヘキサノール

(7) TiO<sub>2</sub>

(8) 光酸化反応

## 1. 研究開始当初の背景

酸化チタンは代表的半導体型光触媒であり、紫外光照射により励起され、正孔-励起電子対が生成する。この正孔-励起電子対において、前者は有機化合物から電子を奪い取る酸化反応に、後者は電子を相手有機化合物に供与する還元反応に利用できる。正孔-励起電子対それぞれの酸化力および還元力は強力であることから、余計な酸化剤や還元剤を使用しなくても難分解性または希薄濃度の環境汚染物質を分解除去できる環境にや

さしいクリーンな技術として精力的に応用研究が行われている。しかし、環境にやさしいクリーンな技術にも関わらず、これら強力な酸化力および還元力を有機合成反応など社会生活に必要な有用物質合成に積極的に利用した研究は非常に少ない。これは強力な酸化力および還元力は有機化合物に対し非選択的に作用するため、反応が環境汚染物質の分解除去のように最終目的生成物が水や炭酸ガス、窒素である場合以外は光触媒を適用できないことにある。したがって、快適な

社会生活を次世代に継承するためのグリーンケミストリーの観点から、代表的光触媒の酸化チタンに分子篩機能を付与することは上記課題を解決し、環境にやさしいクリーンな光触媒を精密有機合成プロセスに導入する重要なステップとなる。

## 2. 研究の目的

酸化チタン光触媒は強力な酸化力および還元力を有しているが、非選択的に作用するため、現状では精密有機合成など工業的に有用な合成プロセスに導入されるに至っていない。本研究は導入のネックとなっている選択性の課題を解決する糸口を提供するものと考えている。今後、種々の分子についても分子篩機能を確認し、精密有機合成への適用に加え、化学的および熱安定性が比較的高い Zn-Mica の分子篩膜機能を活かし、希薄な環境汚染物質を濃縮することによる省エネ汚染物質除去処理技術にも展開する予定である。まず、強力な酸化力および還元力を持ち、余計な酸化剤や還元剤が不要で環境にやさしいクリーンな TiO<sub>2</sub> 光触媒に分子篩機能を付与することにより、有用な化合物が生産される精密有機合成反応に使用することができる高選択性、高活性の光触媒を開発する。

## 3. 研究の方法

層状化合物である粘土鉱物がもつ基本的性質（平面的に配向し、単分子膜を生成し易い）を利用し、この粘土鉱物を分子篩機能を有する薄膜の前駆体として使用することを試みた。特に、粘土鉱物の中で鉱酸による溶出が可能な酸化亜鉛を含有する Potassium Zinc Aluminum Silicate Hydroxide,  $K^+[Zn_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]^-$ （以下 Zn-Mica と記す）を使用した。この Zn-Mica は 4 面体の aluminosilicate 層 2 枚と 8 面体の酸化亜鉛層 1 枚からなり、酸化亜鉛層は 2 枚の aluminosilicate 層にサンドイッチ状に挟みこまれた構造をしている。また、aluminosilicate 層は aluminosilicate の 6 員環で形成され、例えば酸化亜鉛の窓ガラスが 6 員環型の窓枠でしっかりと固定された構造をしている。したがって、この窓枠が壊れない程度に酸化亜鉛層を鉱酸で溶出すれば 6 員環の口径をもつ細孔を穿つことが可能と考えた。そこで、Zn-Mica の薄膜を調製し、酸化チタンをこの薄膜で完全に被覆した後、鉱酸で酸化亜鉛層を一部溶出することにより分子篩機能をもつ細孔を Zn-Mica 薄膜に穿つことを試みた。こうして調製した光触媒を分子サイズの異なるアルコールの光触媒酸化反応に適用し、開いた細孔の分子篩機能を評価する。

## 4. 研究成果

### 4-1. Zn の溶出条件

Zn-Mica の Hendricksite 構造を維持した状態で細孔を開ける適切な条件を確立するため、各種濃度の希薄塩酸水溶液 100 cm<sup>3</sup> を使用して Zn-Mica 約 150 mg を処理し、溶出 Zn 量を ICP で定量した。これらの結果を図 1 に示した。

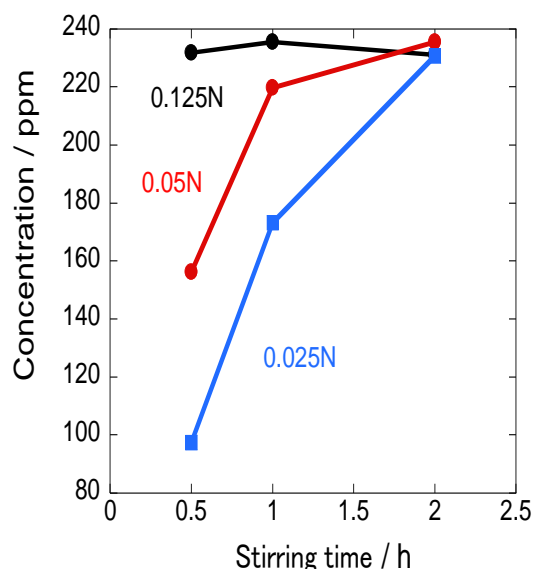


Figure 1 Dissolution of Zn in Zn-Mica with dilute HCl solution

図 1 から使用した 0.025N-、0.050N-、0.125N-のいずれの塩酸濃度においても処理時間 2 時間では、処理塩酸水溶液中に溶出した Zn 濃度は約 240 ppm となることが分かった。この濃度から求められる Zn 溶出量は、Zn-Mica 中のほぼ 90% であることが明らかとなった。また、0.125N-HCl 水溶液による処理時間が 30 分の Zn 溶出処理の場合、同様に Zn-Mica 中のほぼ 90% の Zn が溶出することが明らかとなった。

つぎに、0.025N-、0.050N-、0.125N-の塩酸水溶液で 30 分間 Zn の溶出処理した Zn-Mica について、これら試料の Hendricksite 構造維持の程度を粉末 X 線回折測定することにより調べた。これらの結果を図 2 に示した。

図 1 と 2 から 0.025N-HCl 水溶液による 30 分間の処理では、Zn 溶出量が 100 ppm (Zn-Mica 中の含有 Zn の約 40% に相当) となり、Hendricksite 構造が維持される。しかし、0.050N-HCl 水溶液、30 分処理では溶出量がこのレベルを超える 160 ppm (Zn-Mica 中の含有 Zn の約 60% に相当) に達し、Hendricksite 構造の崩壊が進行することが分かった。

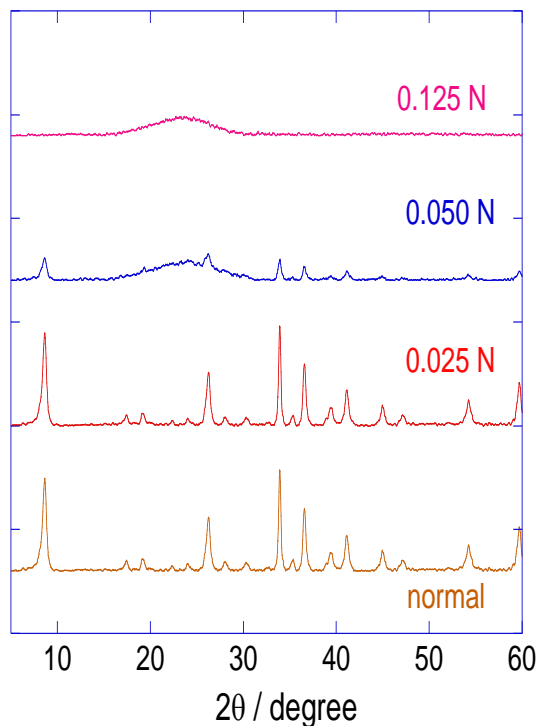


Figure 4 XRD patterns of the samples treated for 0.5h with aq. dilute HCl solution

また、Zn 溶出量が 220 ppm (Zn-Mica 中の含有 Zn の約 80% に相当) に達する 0.125N-HCl 水溶液による 0.5 時間処理では Zn-Mica の Hendricksite 構造が完全に崩壊することが分かった。

以上から Zn-Mica から Hendricksite 構造を維持した状態で Zn を溶解するには Zn-Mica 中の Zn 量の約 40% にすることが良いと結論できた。

#### 4-2. 触媒のキャラクタリゼーション

Zn の溶出条件が明らかとなったので、Zn-Mica 膜で被覆した光触媒の調製をした。ガラス基板に酸化チタンを塗布し、表面疎水化のため、シラン化処理した。この試料を h-TiO<sub>2</sub>/G と記す。この h-TiO<sub>2</sub>/G を粘土鉱物である Potassium zinc aluminum silicate dihydroxide の薄膜で被覆した。この試料を Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub> と記す。この Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub> 試料から、Zn-Mica 薄膜の構成元素の一つである Zn を稀塩酸水溶液で溶解処理することにより、この薄膜に細孔を穿つことを試みた。この試料は Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>(HCl) と記す。また、比較のため、シラン化処理をしない試料 (以後 TiO<sub>2</sub>/G と記す) に同様に Zn-Mica 膜により被覆した。この試料を Zn-Mica/TiO<sub>2</sub> と記す。これら光触媒および Zn-Mica 試料を粉末 X 線回折分析し、それらの結果を図 3 に示した。

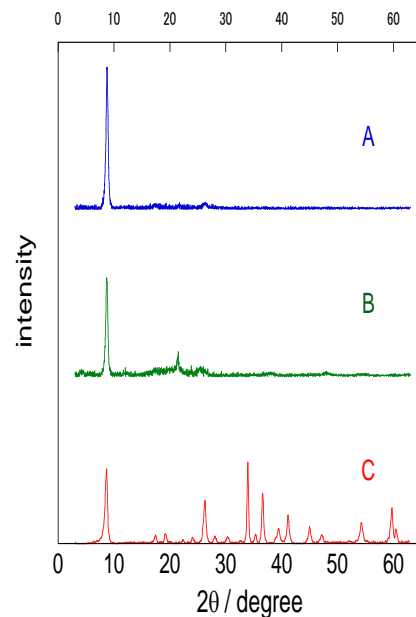


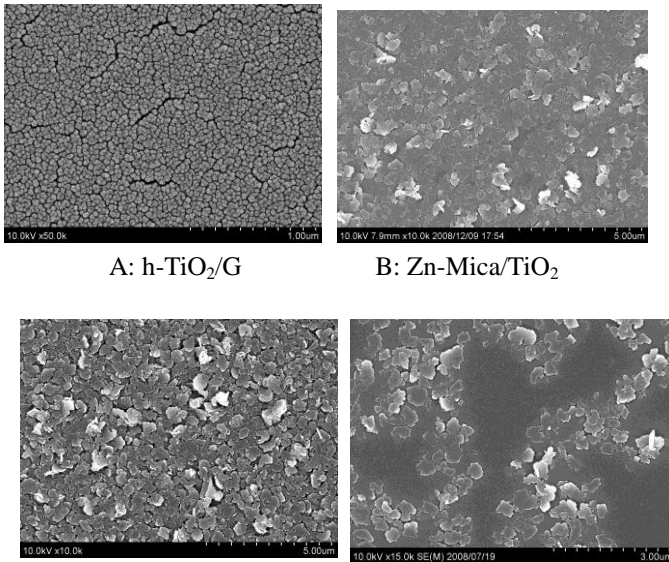
Figure 3 XRD patterns of the photocatalysts

A: Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>, B: Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>(HCl)  
C: Zn-Mica

Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub> および Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>(HCl) の X 線回折像は両者とも唯一の回折ピーク  $2\theta = 9^\circ$ 、Zn-Mica の (001) 面に帰属される回折像が認められた。これは Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub> および Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>(HCl) 両試料上の Zn-Mica は薄膜状に配向していることを支持する結果である。同時に Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>(HCl) 試料においても Zn-Mica の Hendricksite 構造が確認できる。このことは、稀塩酸による薄膜からの Zn の溶出処理によっても Zn-Mica の Hendricksite 構造が維持されていることを示している。

つぎに調製した光触媒の SEM を測定し、それらの SEM 画像を図 4 に示した。

SEM 画像から酸化チタン微粉末がガラス基板上に塗布されていることが分かった (図 4-A)。また、Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub> において、Zn-Mica の隣辺が平面上に配向していることが確認できた (図 4-B)。この結果は XRD から得られた結論とよく一致する。これに対し、シラン化未処理の TiO<sub>2</sub>/G に Zn-Mica 薄膜を被覆した Zn-Mica/TiO<sub>2</sub> は Zn-Mica の隣辺が不均一に付着していることが分かった (図 4-D)。さらに、Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>(HCl) において、稀塩酸水溶液による Zn 溶出処理操作後も Zn-Mica の薄膜配向は維持されることが確認できた (図 4-C)。以上から、酸化チタン光触媒を緊密に Zn-Mica 薄膜で被覆するにはシラン化処理済みの h-TiO<sub>2</sub>/G を用いるのが良いことが分かった。

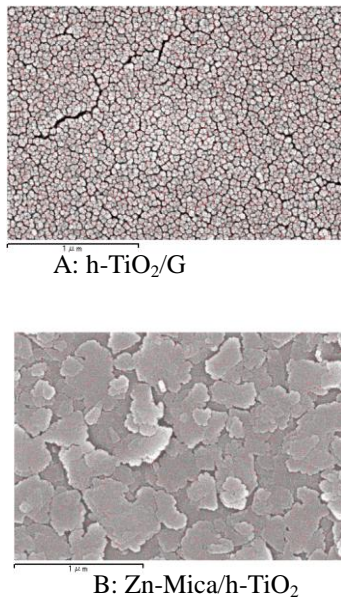


A: h-TiO<sub>2</sub>/G B: Zn-Mica/TiO<sub>2</sub>

C: Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>(HCl), D: Zn-Mica/TiO<sub>2</sub>

Figure 4 SEM images of the photocatalysts

さらに、h-TiO<sub>2</sub>/G および Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub> の Ti および Zn の分布状況を SEM-EDX により、それぞれ測定した。これらの結果を図 5 に示した。



A: h-TiO<sub>2</sub>/G

B: Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>

Figure 5 SEM-EDX images of h-TiO<sub>2</sub>/G and Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub>/G 上に Ti が均一に存在することが認められた(図 5-A)。このことはガラス基板に酸化チタンが均一に塗布できていることを示している。また、Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub> について、Zn が触媒上に均等に存在することが確認できた(図 5-B)。このことから、Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub> 試料は均質に被覆されていることを強く示唆した。

以上、XRD および SEM、SEM-EDX 測定から Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>(HCl) および Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub> の Zn-Mica 膜は Hendricksite 構造を維持し、薄膜で酸化チタン光触媒を被覆していることが明らかとなった。また、Zn-Mica 薄膜の被覆法は TiO<sub>2</sub>/G をシラン化処理した方が緊密に被覆されることが分かった。

#### 4-3. 2- 光触媒による propanol および cyclohexanol の酸素酸化反応

光触媒の活性基準となる h-TiO<sub>2</sub>/G および緊密に被覆できた Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>、Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>(HCl) 光触媒を用いて分子サイズが異なる 2-propanol および cyclohexanol について、それらの酸素酸化反応を試みた。この結果を図 6、7 に示した。

Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>、Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>(HCl) における 2-propanol の光触媒酸化の光酸化活性および活性の相対比は

$$h-TiO_2/G, 1.0, > Zn-Mica/h-TiO_2(HCl), 0.4, > Zn-Mica/h-TiO_2, 0.0$$

であった。また、図 7 からそれらの cyclohexanol の光触媒酸化の光酸化活性および活性の相対比は

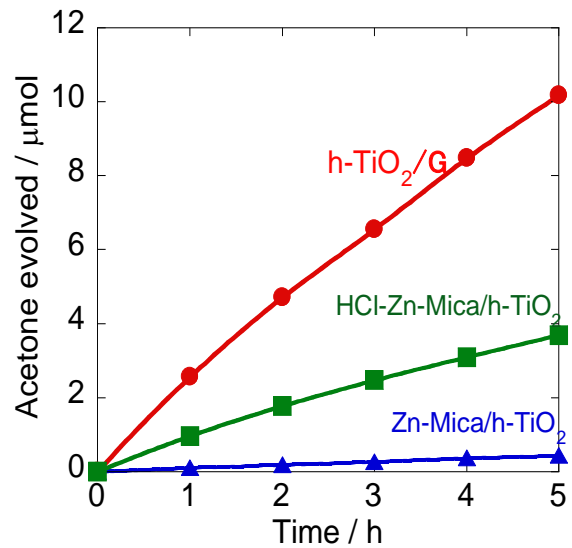


Figure 6 Photooxidation of 2-propanol to acetone over the photocatalysts

図 7 から分かるように h-TiO<sub>2</sub>/G および h-TiO<sub>2</sub>/G, 1.0, ≫ Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>(HCl) ≫ Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>, 0.0 であった。上記細孔を開ける前の未処理試料 Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub> は 2-propanol および cyclohexanol の酸素酸化に対し光酸化活性が

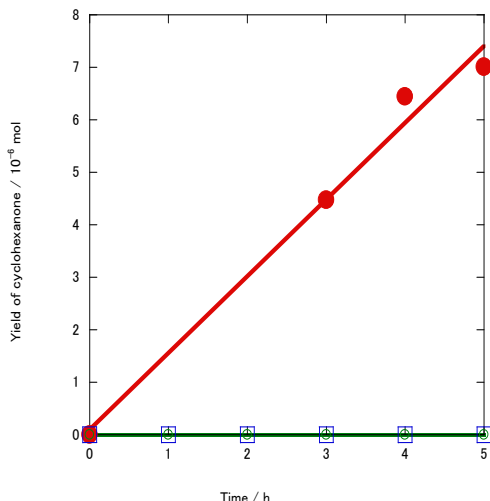


Figure 7 Photooxidation of cyclohexanol to cyclohexanone over the photocatalysts

● ; h-TiO<sub>2</sub>/G, ○ ; Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>, □ ; Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>(HCl)

認められなかった。一方、細孔を開けた試料 Zn-Mica/h-TiO<sub>2</sub>(HCl) では 2-propanol の酸化反応では裸の酸化チタン光触媒 h-TiO<sub>2</sub>/G の約 40% まで光触媒活性が回復した。しかし cyclohexanol の酸化では光触媒活性の回復は全く認められなかった。このことから稀塩酸による Zn 溶解処理で薄膜に開けられた細孔は分子サイズが小さな 2-propanol は通過できるがその短径サイズが約 0.65 nm の cyclohexanol は拒絶される大きさであることが分かった。

以上から酸化チタン触媒を Zn-Mica 薄膜で覆い、上記酸処理することにより酸化チタン光触媒に分子篩機能を付与できることが分かった。

#### 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 4 件)

1. K. Hashimoto, K. Sumida, S. Kitano, K. Yamamoto, N. Kondo, Y. Kera, H. Kominami, *Catal. Today*, DOI: 10.1016/j.cattod.2008.12.025
2. A. Kamiouji, K. Hashimoto, H. Kominami, S. Ito, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1464 (2008)
3. A. Kamiouji, K. Hashimoto, H. Kominami, S. Ito, *Topics Catal.*, DOI 10.1007/s11244-009-9238-9
4. A. Kamiouji, K. Hashimoto, H. Kominami, S. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2009, 82(4), 509-513

[学会発表] (計 6 件)

1. K. Hashimoto, K. Sumida, K. Yamamoto, N. Kondo, Y. Kera, H. Kominami  
Photo-oxidation of NO over PtCl<sub>6-x</sub>/TiO<sub>2</sub> and RhCl<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> under irradiation of visible light or UV  
5<sup>th</sup> European Conference on Solar Chemistry & Photocatalysis: Environmental Applications (Palermo, Italy) October, 2008
2. 月向仁志、嶋田祐美子、橋本圭司、古南博  
Pd-Ag 担持酸化チタン光触媒による水中窒素酸化物イオンの還元無害化—光触媒—日本化学会第 89 回春季年会 (千葉) 2009 年 3 月 27 日
3. 今村和也、岩崎伸一、前田剛志、橋本圭司、古南博  
芳香族ニトロ化合物の光触媒還元：水相—油相分離系の利用—光触媒—日本化学会第 89 回春季年会 (千葉) 2009 年 3 月 28 日
4. 北野翔、角田勝俊、西村愛子、橋本圭司、古南博  
可視光応答型光触媒 Rh<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> による揮発性有機化合物の分解—光触媒—日本化学会第 89 回春季年会 (千葉) 2009 年 3 月 27 日
5. 田中淳、橋本圭司、古南博  
可視光応答酸化セリウム光触媒による有機化合物の完全無機化—光触媒—日本化学会第 89 回春季年会 (千葉) 2009 年 3 月 27 日
6. 中野尚貴、岩崎伸一、橋本圭司、古南博  
懸濁擬固定床光触媒反応器の設計と評価—光触媒—日本化学会第 89 回春季年会 (千葉) 2009 年 3 月 28 日

[その他]

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本圭司 (HASHIMOTO KEIJI)

近畿大学・理工学部・シニアサイエンティスト

研究者番号：70425073

(2) 研究分担者

無

(3) 連携研究者

無