

高活性二酸化チタン光触媒の開発と応用

Development of High Performance Photocatalysts and their Applications

九州工業大学工学部
物質工学科応用化学コース
教授

横野 照尚

Teruhisa Ohno



1. 緒言

二酸化チタン電極による水の光分解は、いわゆる本多-藤嶋効果の出発点となったものであり、太陽エネルギー利用の観点から、今も多くの関心を集めている。この系を粉末懸濁系に展開できれば、応用的には大きな発展であり、その実現に向けた研究も多く行われ、いくつかの成功例が報告されている。しかし、その中には再現できないものも多く、粉末系での水分解の実現は、電極系よりはるかに難しい。粉末系での水分解の困難さの原因の一つは、二酸化チタンに外部から電位を印加できないので、粒子内の電荷分離の効率が低いためと考えられる。このような困難さはあるが、水分解の成功例として、佐藤らの高アルカリ条件や荒川らの炭酸塩を含む溶液系の研究がある。これらの系での水素及び酸素の発生は、我々も確認している。

二酸化チタンよりさらに短波長の光を必要とするが、ニオブ酸塩やタンタル酸塩等を光触媒として用いた水の分解も報告されている。また我々およびいくつかのグループで、水を一段階で分解するのではなく、酸素発生系と水素発生系に分割した水の分解も研究されている。

また二酸化チタン光触媒は、有害物質の分解処理の触媒としても大きな注目を集めている。光触媒は、光エネルギーを利用することにより、大きな吸熱変化を伴う反応過程を進行させることも可能であることから、有機合成的に新規な反応経路を提供することも考えられる。

以上のような観点から、ここでは水分解について最適な二酸化チタン光触媒の条件を紹介する。また、この研究の中で、結晶構造が極めて発達した二酸化チタン粒子の開発に成功し、この粒子を用いて、原子レベルでの二酸化チタン粒子上の酸化サイトや還元サイトを明らかにした。更にこの知見を参考にして、工業的に有用な合成中間体であるエポキシ化合物、ナフタレンの部分酸化化合物(アルデヒド誘導体)、アダマンタンの水酸化物、あるいはピリジンの部分酸化物に着目し、二酸化チタン光触媒を用いた酸化反応についての検討も

行った。これらの有機合成反応は、特殊な酸化剤は必要とせず、酸素あるいは水を酸素源とした、二酸化チタンと光エネルギーによる環境調和型の反応システムと考えている。

2. 二酸化チタンによる水分解反応および二酸化チタン粒子上での活性サイト

2-1. 実験

二酸化チタンの粉末は、市販のもの他、触媒学会から提供された二酸化チタン参照触媒、および東邦チタニウム(株)と共同開発した二酸化チタン粉末を用いた。光源には500W水銀ランプを用いた。

2-2. 結果と考察

2-2-1. 種々の二酸化チタン光触媒による水素発生および酸素発生活性の比較

白金を担持した二酸化チタンの光触媒を用いると、多くの系で容易に水素の発生を確認することができる。たとえばアルコールを犠牲試薬(電子ドナー)として加えた水溶液では、極めて高い効率(100%近い量子収率)で水素発生が起こる。その際、二酸化チタンの純度がある程度高ければ、反応の効率は粒径や結晶系にはほとんど依存しない。一方、酸素発生に関しても、鉄三価イオンや銀イオン等の電子アクセプターを加えると、高い効率(量子収率20%程度)を達成することができる。ただしこの場合には、用いる二酸化チタン粒子に対する依存性は極めて大きく、高効率を示す粉末の多くは、ルチル結晶構造を持ち、粒子系が大きいという傾向がある。

一般的に二酸化チタン光触媒において酸素発生の方が水素発生より難しいことはよく知られており、その原因は電気化学的な酸素発生の加電圧が大きいことによると理解される。二酸化チタン粒子においても、酸素分子の発生に必要な4ホール移動反応を実現するためには、粒子内に電位勾配(バンドの曲がり)が必要であると考えられる。更にそのような電位勾配は、微粒子内部には形成することができず、大きな粒径の粒子が酸素発生に関して、高活性を示す原因がそこにあると考えら

れる。

2-2-2. ルチル、アナターゼ構造の問題

一般にアナターゼ粒子の粒径は小さい。そこで、粒径が大きなアナターゼ粒子を用いれば、アナターゼ粒子でも水の酸化に高活性を示すかという問題が残る。この問題を解決するために、東邦チタニウム(株)と協同開発した大粒径のアナターゼ粒子を多く含み(85%)、結晶構造が発達した二酸化チタン粒子を用いた。図1に、ここで得られたアナターゼ及びルチル粒子のSEM写真を示す。この粉末は粒子径が大きいだけでなく、個々の粒子が低指数面の単結晶構造を取るために、SEM観察により容易にルチルとアナターゼ粒子を識別することができる(どちらも1ミクロン程度の粒径)。

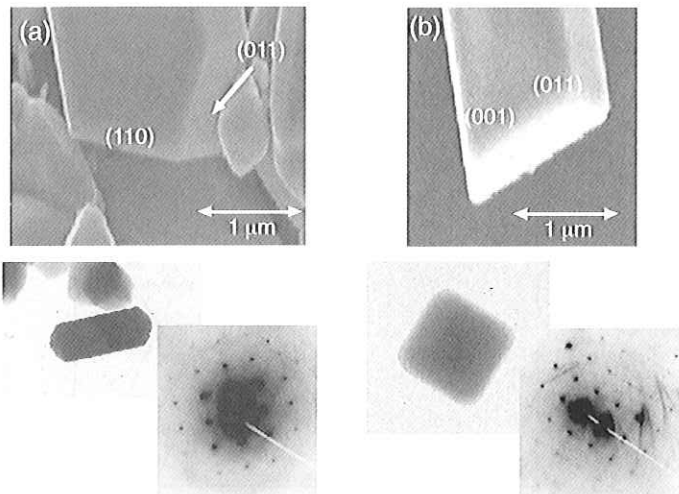


図1. 結晶構造が発達した二酸化チタン粒子
(a)ルチル粒子、(b)アナターゼ粒子

この粉末を用いて、白金イオンを含む水溶液中で光照射をすると、効率良く酸素発生が起こる。光照射後の粉末をSEM観察すると、図2に示すようにルチル粒子状に選択的に白金粒子の析出が認められ、水の酸化においてアナターゼ粒子は、粒径が大きくてもその活性が低いことがわかる。

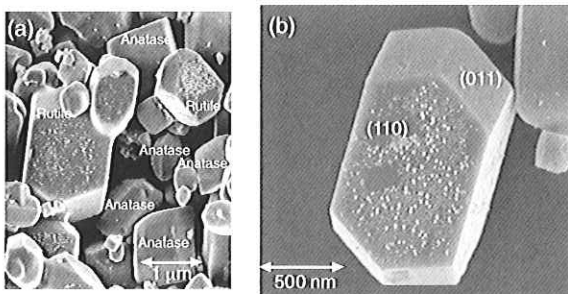


図2. 銀粒子が析出した二酸化チタン粒子のSEM写真
(a)混合粒子状態、(b)ルチル粒子の拡大

図3はルチル、アナターゼのそれぞれの粒子上への白金と二酸化鉛を、それぞれ還元のおよび酸化的に析出させた後のSEM像である。この結果によりルチル粒子上の還元サイトと酸化サイトが、

それぞれ(110)面及び(011)面に明瞭に分離していることがわかる。一方、アナターゼ粒子については、白金と二酸化鉛の析出に関してルチル粒子のような反応サイトによる明瞭な分離が見られない。このようなルチル粒子の場合の反応サイトの明瞭な分離が、電子・正孔の効果的な分離を可能にし、高効率な水の酸化の原因になっていると考えられる。

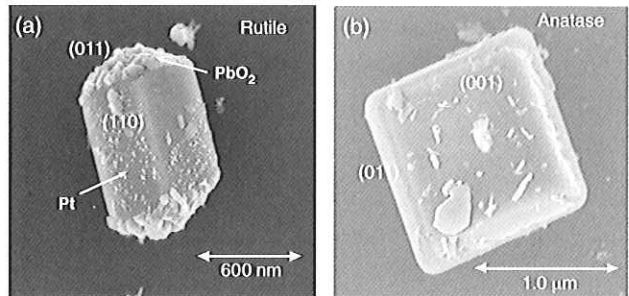


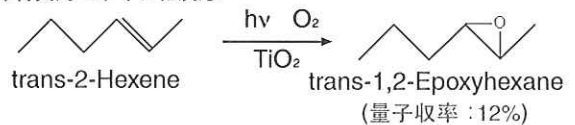
図3. 白金と二酸化鉛を堆積させた二酸化チタン
(a)ルチル粒子、(b)アナターゼ粒子

3. 二酸化チタンを用いた有機化合物の部分酸化反応

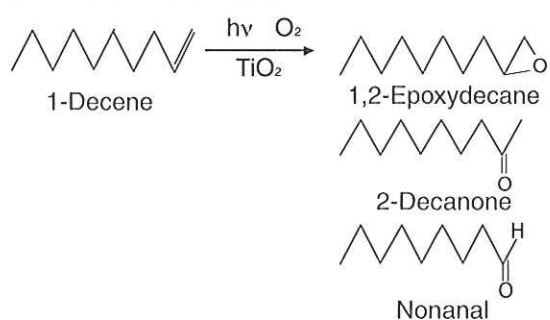
3-1. 分子状酸素によるオレフィン類のエポキシ化反応

3-1-1. 実験

立体特異的エポキシ化反応



末端オレフィンのエポキシ化反応



種々の長さの直鎖状末端オレフィン液体に、二酸化チタン粉末を懸濁させ、酸素を一定流量で流しながら(2ml/min)500Wの超高压水銀ランプにより光照射を行った。

3-1-2. 結果と考察

オレフィンのエポキシ化反応では、アルデヒドやカルボニル化合物の副生成物として得られるものの、主鎖の長さによらず全ての場合で、エポキシドが主生成物として得られることがわかった。反応速度は用いる二酸化チタン粉末の性質に依存し、表面積の大きなものが高活性を示す傾向が見

られた。このような条件下での1-ヘキセンからのエポキシドの生成収率は79%に達し、反応の量子収率は2.2%であった(図4)。

また、反応の中間体の荷電の状態が反映される溶媒効果を調べるために、種々の有機溶媒中に1-デセンを溶解して反応を行わせた。その結果、ドナーナンバー(電子供与性)は大きな溶媒中において比較的エポキシドが高い収率で得られることがわかった(図5)。この結果は、中間体としてオレフィンのカチオンラジカルが生成しており、それを安定化させる条件でエポキシドの収率が向上することを示唆している。

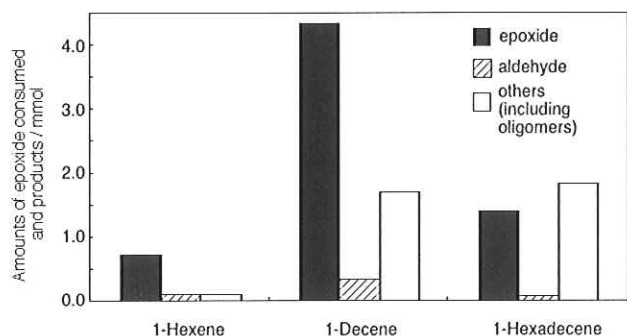


図4. 種々のオレフィンの二酸化チタン粉末による酸化反応

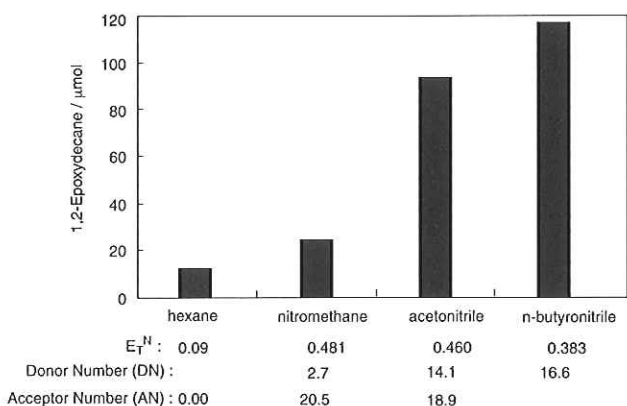


図5. 種々の溶媒中での1-デセンのエポキシ化反応

エポキシ化反応の立体選択性を調べるために基質として2-ヘキセン(トランス:シス=1.7:1)を用いて、酸化反応をおこなわせたところ、2,3-エポキシヘキサンが主生成物として得られた。反応の経時変化を図6に示す。反応が進行するにつれて基質である2-ヘキセンが減少して、2,3-エポキシヘキサンが主生成物として得られた。副生成物としては1,2-エポキシヘキサンやn-ブチルアルデヒドなどが生成した。エポキシドの生成速度は時間とともに増大していく傾向がみられた。

このことは、おそらく光照射とともに二酸化チタン上に過酸化水素などの反応活性種が蓄積されるためと考えられる。光照射19時間後における反応の量子収率は11.4%に達した。出発物質として用

いた2-ヘキセンのトランス/シス比が1.7であるのに対して、光触媒反応で生成したエポキシドのトランス/シス比は、二酸化チタン粉末に多少依存するものの、全ての場合で4以上となり、トランス体が優先的に生成することがわかった。PT-101粉末(石原産業製、ルチル型結晶)を用いた場合にトランス体の生成比は、最も高くなり、その生成比は約7に達した。この原因を明らかにするために、トランス-2-ヘキセンおよびシス-2-ヘキセンをそれぞれ出発物質として用いて酸化反応を行わせたところ、生成するエポキシドの立体構造は、ほとんど出発物質と同じものが得られ、反応が立体保持で進行していることが明らかになった。

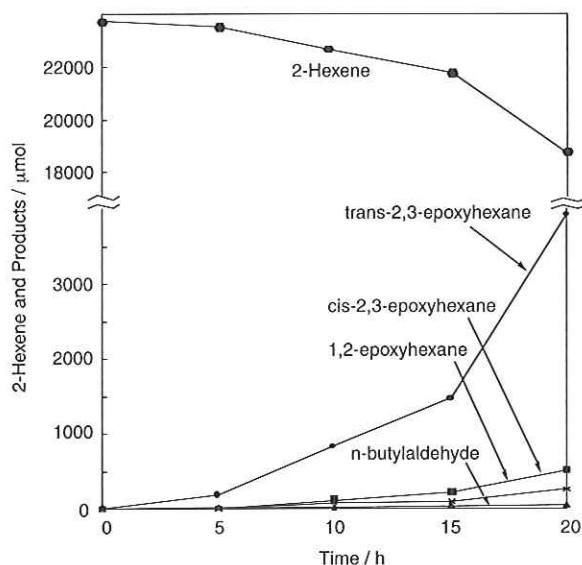
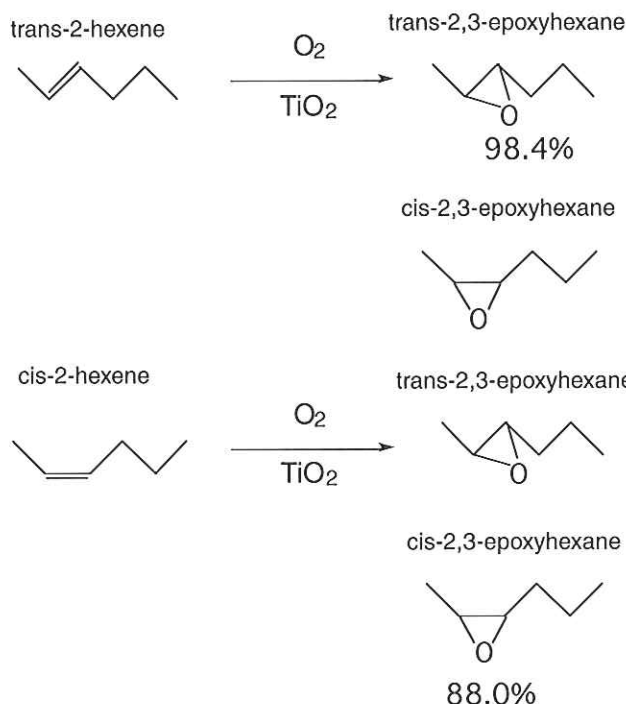


図6. 2-ヘキセンのエポキシ化反応の経時変化



3-2. 二酸化チタン光触媒を用いた可視光照射によるオレフィンのエポキシ化

3-2-1. 実験

1-Decene(0.5g)をAcetonitrileとButyronitrile(6:5)の溶液(3.3g)に溶解し、30%過酸化水素水溶液(0.2g)と、TiO₂粉末(0.2g)を加えて、酸素をバブリングしながら、500Wキセノンランプで光を4時間照射した。シャープカットフィルターを用いて、照射光の波長を調整した。また生成物の同定と定量は、ガスクロマトグラフィーを用いて行った。さらにATR-FTIR、XPSを用いて、二酸化チタン表面上にできる触媒活性種の同定を行った。

3-2-2. 結果および考察

結晶系の違う二酸化チタン粉末を用いた、1-Deceneのエポキシ化反応において、反応系に過酸化水素を添加すると、ルチル型の結晶構造をもつ二酸化チタン粉末のみに、触媒活性の向上が見られた(図7)。逆にアナターゼ型の粉末では、触媒活性の向上は見られなかった。

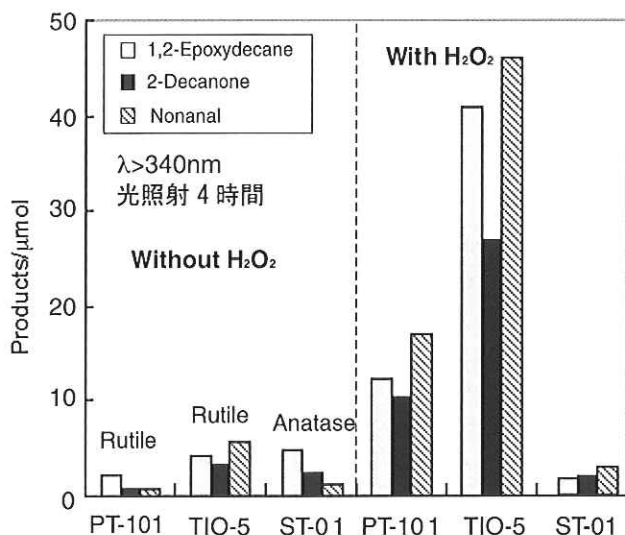


図7. 1-デセンのエポキシ化反応における過酸化水素水添加効果

さらにこの反応において、可視光領域のみの光照射によっても、触媒活性が発現することを見出した。通常、二酸化チタンによる光触媒反応を効率よく進行させるためには、390nm以下の紫外光を照射する必要がある。そこで過酸化水素添加により触媒活性が向上したルチル型二酸化チタン(JRC-TIO-3)を用いて、可視光照射下での触媒活性の波長依存性について実験を行った(図8)。

420nm以下の光をカットしたときは、二酸化チタン粉末不在下、又は過酸化水素を添加しないときには、生成物が得られない。ところが反応系に過酸化水素を添加することにより、440nm以上の可視光照射でも、触媒活性の発現が観測された。これはこの反応がバンドギャップ励起でないことから、二酸化チタン表面上にできた活性種が反応に関与

していることが予想される。そこでXPS,ATR-FTIRを用いて、これらの活性種を調べた。その結果から二酸化チタン表面上に、以下に示す2種類のチタン過酸化物の存在することが示唆された。

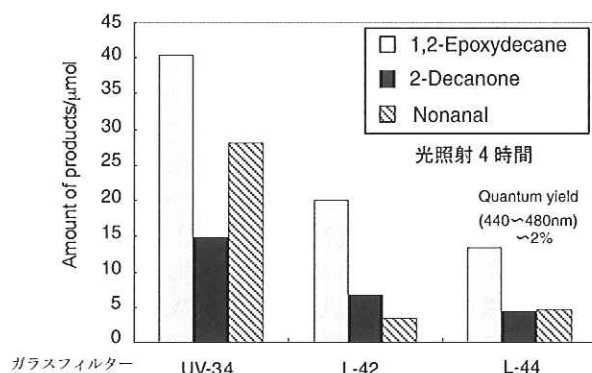
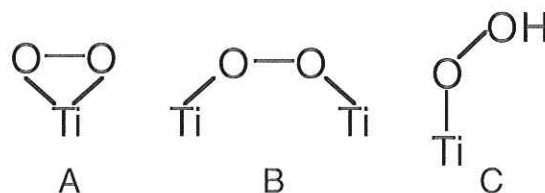
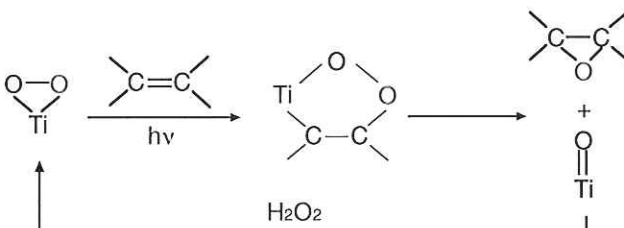


図8. 過酸化水素水を添加したときの可視光による触媒活性 (UV-34,L-42,L-44はそれぞれ340, 420,440nm以上の波長を透過)



また過酸化水素によって、二酸化チタン表面上にできる過酸化物種がルチルとアナターゼとでは違い、ルチル粉末の表面上に多く存在するチタンの過酸化物はAであり、アナターゼ型二酸化チタン上には、BあるいはCが多く存在することがわかった。従って二酸化チタン光触媒を用いた可視光照射下でのエポキシ化反応では、以下のようなスキームで反応が進行していることが示唆された。



3-3. 二酸化チタン光触媒を用いたナフタレンの部分酸化反応

3-3-1. 実験

用いた二酸化チタン粉末は、市販のもの、及び触媒学会から提供された二酸化チタン参照触媒を用いた。

光照射は、500W水銀ランプを用いて行った。

A) ナフタレンの部分酸化反応

ナフタレンのアセトニトリル溶液 (適当量の水を添加) に、種々の二酸化チタン粉末を添加した。

結晶構造の異なる種々の二酸化チタン粉末、あるいはST-01とNS-51を種々の割合で混合した後、溶液中で超音波処理を30分行った粉末の溶液に、酸素を一定の流量(2.0ml/min)で流しながら、500Wの超高圧水銀ランプを用いて光照射を行った。ナフタレンを直接励起することによる光化学反応を防ぐために、340nm以下の光をカットするフィルターを光源と反応器との間に設置した。光強度は、必要に応じて金属メッシュを用いて調整した。生成物の分析および同定は、高速液体クロマトグラフィによる標準物質との保持時間の比較、及び単離した生成物の核磁気共鳴スペクトルを用いて行った。また反応の条件として、アセトニトリルに種々の容量の水を添加して、主生成物であるジヒドロキシナフタレン類の生成速度の変化を調べた。

B) アナターズ型粉末とルチル型粉末を混合した場合の微細構造の解析

アナターズ型粉末とルチル型粉末を混合あるいは熱処理触媒を調製し、その粉末を用いて、ナフタレンの水酸化反応の触媒活性を調べた。この粉末の結晶構造や混合状態の粒子像及び粒度分布を、フィリップスX'Pert-MRD粉末X線回折計、日立S-5000H走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

C) 二酸化チタン焼結体電極を用いた電気化学測定

触媒学会の参照触媒のTIO-5を直径1cmのペレットにした。このペレットを1100℃で焼成し、冷却後550℃で水素還元を行った。このペレットを用いて電極を作製し、0.1mol硫酸溶液中で、1時間光エッチングを行って活性化した。この電極を用いて、0.1mol硫酸溶液中で酸素の還元電流を測定した。さらに電極上にアナターゼ微粒子を担持した後、同様の測定を行った。

3-3-2. 結果と考察

A) ナフタレンの部分酸化反応

光触媒反応の生成物としては、2-ホルミルシナムアルデヒドが主生成物として得られた。

種々の二酸化チタン光触媒のうちアナターゼ型とルチル型(7:3の割合で混合)が混合した結晶構造を持つP-25が、最も高い反応活性を示した(図9)。そこで粒子径の異なる純粋なアナターゼとルチル型の粉末を、種々の組み合わせと割合で混合した粉末を用いて、触媒活性を調べた(図10)。

その結果、アナターゼ型とルチル型、あるいはルチル型とルチル型粉末を混合すると、元の粉末と比較して、触媒活性が大きく向上した。これは酸化力が高いルチル型粉末に、アナターゼあるいはルチルの微粒子を担持することによって、酸素への電子移動が効率よく行われるようになるために、触媒活性が向上したと考えられる。

B) 二酸化チタン電極による酸素の還元電流の観測

上述の反応活性の向上の原因を明らかにするために、二酸化チタン焼結電極を用いて、二酸化チタン微粒子を担持した場合の酸素の還元電流の変化を調べた。その結果を図11に示す。ルチル粒

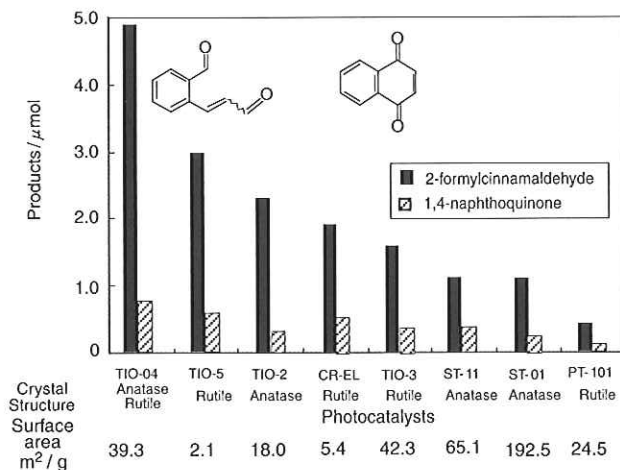


図9. 種々の二酸化チタン粉末を用いたナフタレンの部分酸化反応

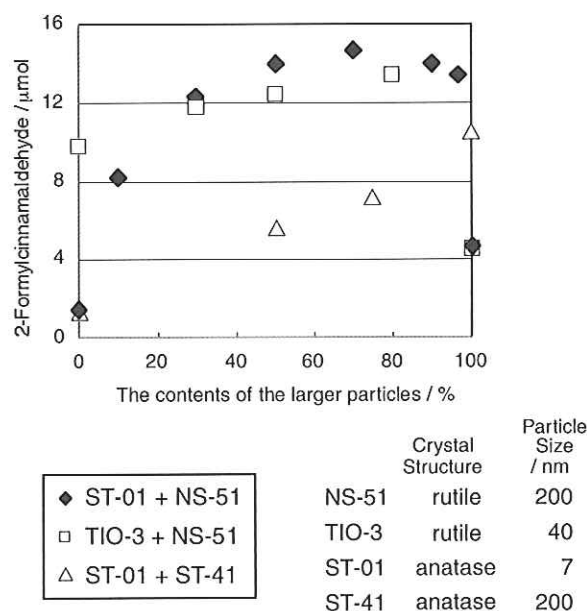


図10. 種々の二酸化チタン粉末の混合効果

子(TIO-3、表面積48.1m²g⁻¹)を電極上に担持することによって、電流値が大きく増大した。またルチル粒子と同程度の表面積を有するアナターゼ粒子(ST-21、表面積56.1m²g⁻¹)を担持した場合も、同程度の電流値の増大が観測された。これは二酸化チタン微粒子を電極表面に担持したことにより、電極の表面積が増大し、酸素の吸着面積が増えたので、酸素の還元電流が増加したためと考えている。

ルチル型二酸化チタンはアナターゼ粉末とは異なり、水を酸化するだけの高い酸化力を示すため、ナフタレンの酸化等の酸化反応には、高い活性を示すと考えられる。しかし一般に粒子の表面積が小さいために、触媒表面への吸着酸素量が少なく、還元側の反応である酸素への電子移動が極端に進行し難く、結果的に活性が低下している。従ってアナターゼ型やルチル型の微粒子を、より大きな粒径のルチル粒子上に担持することにより、触媒

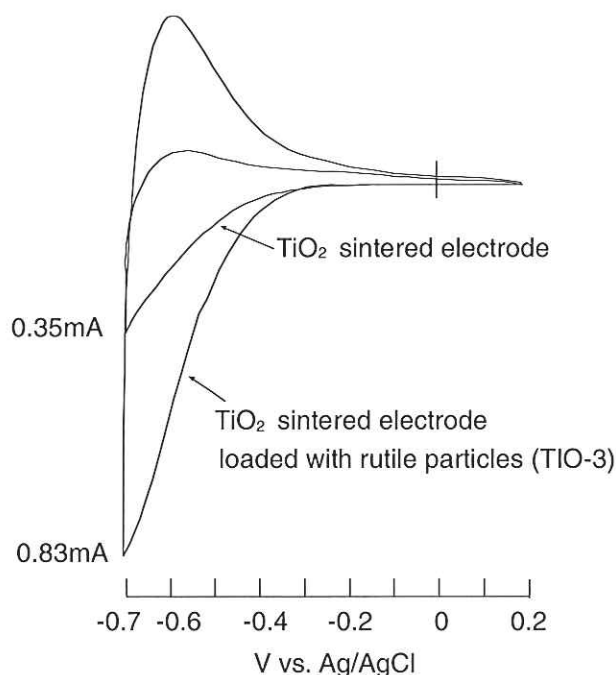


図11. 種々の酸化チタン焼結体電極のI-V特性

の表面積が見かけ上増大し、酸素の吸着量が増加したために、酸素の還元反応が促進されたと考えられる。これにより反応効率が飛躍的に増大したと考えられる。

3-4. 二酸化チタン光触媒を用いたアダマンタンの酸化反応

本反応系を他の有機合成反応に拡張するために、工業的に一般の化学酸化剤では合成が困難なアダマンタンジオールの二酸化チタン光触媒を用いた合成を検討した。アダマンタンの水酸化物は、フォトレジスト素材として付加価値は高いが、原料であるアダマンタンは、極めて酸化されにくい化合物であり、通常の化学酸化剤では、極めて厳しい条件下でしか水酸化物が得られず、多くの副生成物が生成する。そこで光触媒反応によって、生成物の選択性および収率向上を目指した。これらの反応もナフタレンの酸化の場合と同様に、高選択的に反応生成物が得られることがわかった。しかも種々の二酸化チタン光触媒のうち、表面積が小さく、粒子径の大きなアナターゼ型二酸化チタン(ST-41)が最も高い反応活性を示した。反応系の最適化を行って、更に活性の高い条件について探索した。

3-4-1. 実験

アダマンタン40mgをアセトニトリルに溶解させ、必要な場合には適量の水あるいは過酸化水素水(30~35%)を加えた。この溶液に二酸化チタン粉末を懸濁させ、シリコーン栓で密閉した。反応前に酸素ガスを2ml/minの速度で15分間流して、反応系内を酸素で飽和させた。また反応系から酸素を

除去する場合は、反応器の真空脱気を繰り返した後、反応器を融封して、完全に系を密閉した。

光照射は500W超高压水銀ランプを用い、反応物質の直接励起を防ぐために、UVカットフィルターで、340nm以下の短波長の光を除去した。生成物の同定は、キャピラリーガスクロマトグラフ及びGCMSを用いて行った。

3-4-2. 結果と考察

A) 反応生成物

主生成物として1-アダマンタノールが得られ、他に2-アダマンタノール及び2-アダマンタノンが得られた。さらに過酸化水素添加などの反応条件の最適化により、少量の1,3-アダマンタンジオール等の生成が確認できた。また2-アダマンタノールを出発物質として反応させると、2-アダマンタノンを生成することが分かった。2-アダマンタノンは2-アダマンタノール経由で、生成していることが考えられる。

B) 二酸化チタンの結晶構造による触媒活性の比較

表面積や結晶構造の異なる二酸化チタン粉末を用いて、アダマンタンの酸化反応を行った。アナターゼ結晶構造を有する二酸化チタン粉末が最も活性が高く、アナターゼとルチルの混合粉末、ルチル粉末の順に低下した。ここで注目すべきことは、アナターゼ型の粉末場合に最も活性型が高かった粉末が表面積の小さなST-41ということである(図12)。この結果は有害物質の分解の場合に、表面積の大きな粉末が高い活性を示すのとは、全く逆の傾向である。このことからアダマンタンの酸化反応には、バンドの曲がり重要であることがわかった。

C) 酸素分子の役割

光触媒反応において酸素分子は、電子アクセプターとしての働きとともに、励起電子を補足して、その還元体であるスーパーオキシドイオン($O_2^{\cdot-}$)となり、反応に関与することが考えられる。そこで反応系を真空脱気により酸素分子を完全に除いて、反応を行ったところ、生成物は全く得られなかった。また真空脱気により酸素を除いた系に、電子アクセプターとして鉄三価イオン($Fe_2(SO_4)_3$)を加えて反応を行うと、酸素のある系に比べて、1-アダマンタノールの生成量が減少した。鉄イオン存在下で生成物は、減少したものも反応が進行したことから、酸素は電子アクセプターとして機能していることが明らかになった(図13)。

D) OHラジカルの役割

OHラジカルは、光触媒反応の反応活性種の一つと考えられている。アダマンタンの酸化においてOHラジカルの役割を調べるために、Fenton試薬を用いてフリーのOHラジカルを生成して、アダマンタンと反応を行ったところ、生成物はほとんど得られなかった(図14)。従ってこの反応は、OHラジカル経由で進行していないことが示唆された。

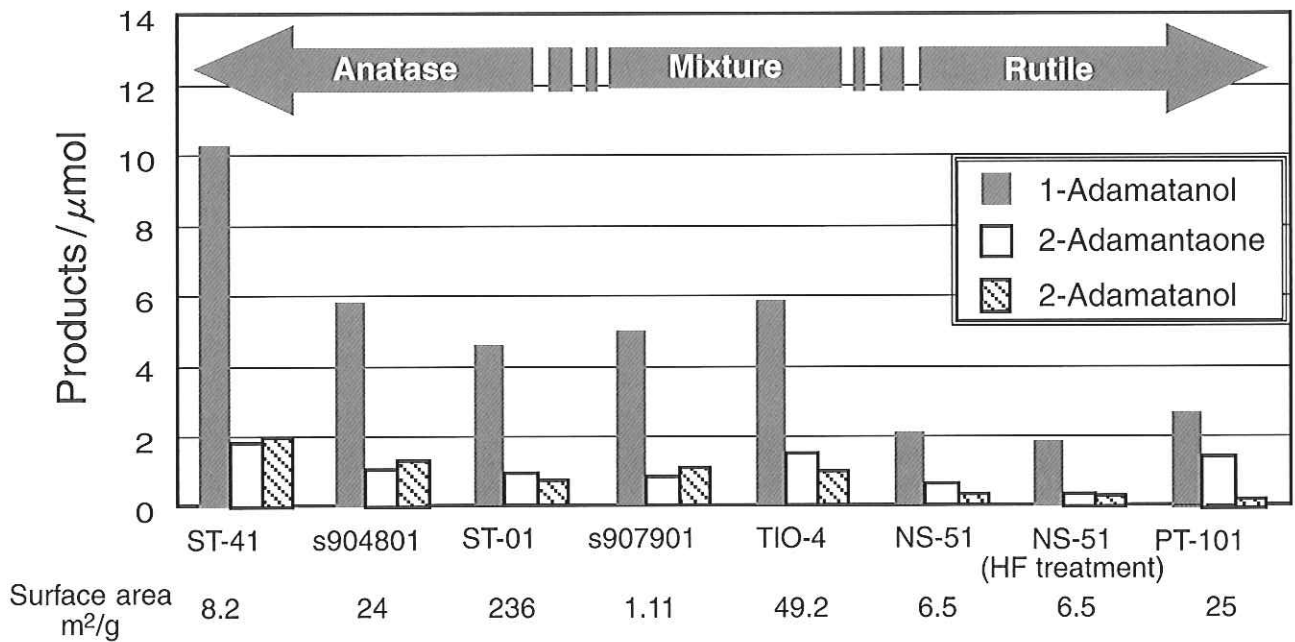


図12. 種々の二酸化光触媒によるアダマンタンの酸化反応

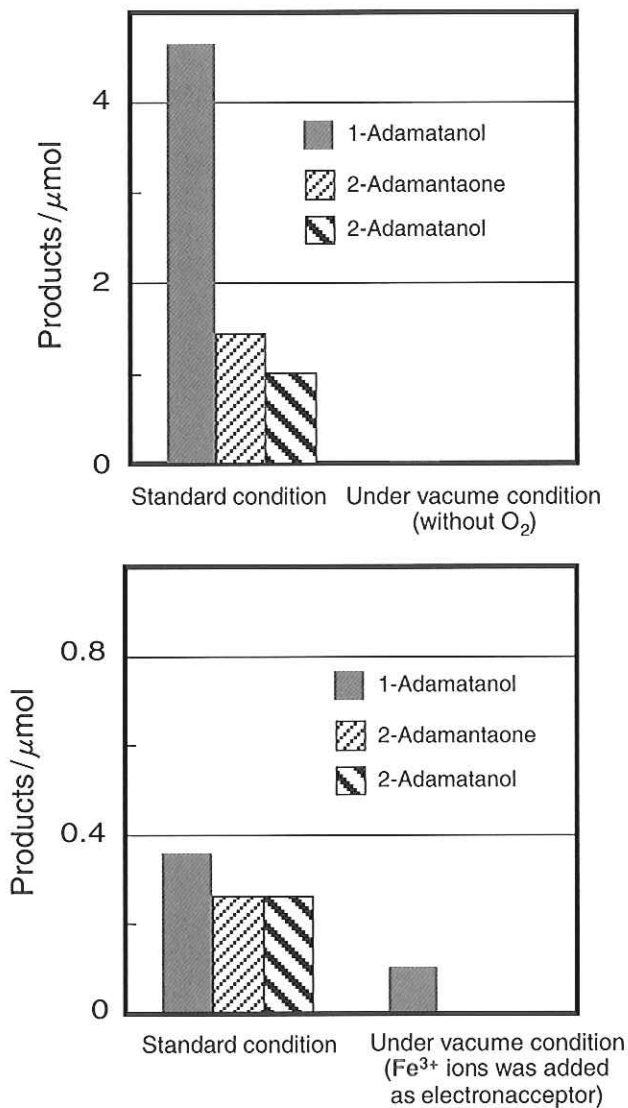


図13. アダマンタンの酸化反応における酸素分子の役割

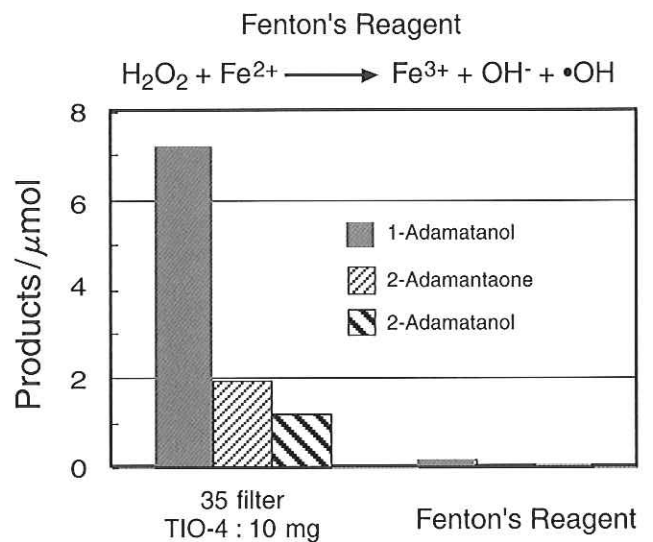


図14. アダマンタンの酸化反応におけるOHラジカルの役割

E) 過酸化水素の添加 (反応系の最適化)

触媒活性の向上を目的として、反応系に過酸化水素水を添加した。添加物の効果だけを見るために、真空脱気処理を行った。一般に過酸化水素は、電子アクセプターとして酸素分子よりも優れており、さらに反応活性種を生成するといわれている。

反応の結果を図15に示す。ルチル相を含む粉末のみ、活性の向上が見られた。

酸素及び過酸化水素の酸化還元電位と、二酸化チタンのコンダクションバンドのエネルギーの関係から、アナターゼ粉末では、分子状酸素への電子の移動が効率よく進行すると考えられる。一方ルチル粉末では、電子移動が律速段階となる。そこで過酸化水素を酸素の代わりに加えることで、電子移動が高効率で進行し、ルチル粉末の本来の

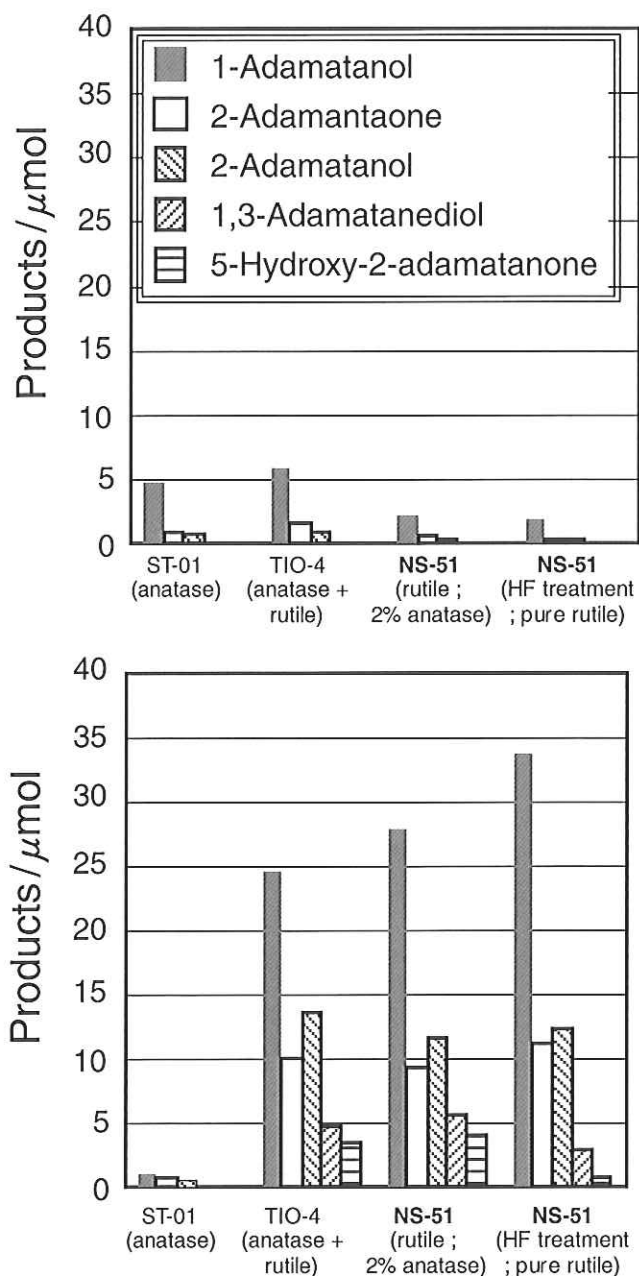


図15. アダマンタンの酸化反応における過酸化水素添加効果

酸化力が発現したと考えている。

これらの結果から、二酸化チタンを用いた酸化反応は、反応条件を最適化することにより、化学酸化剤では困難な酸化反応を、常温常圧で進行させることが期待される。

4. 二酸化チタン光触媒の最適化に向けての表面処理技術の開発

4-1. 序

二酸化チタン光触媒は、エネルギー変換、有害物質の分解、及び有機合成などの触媒として応用的可能性を持つことから、大きな関心が持たれている。光触媒用二酸化チタンとしては、大きな比表面積を持つアナターゼ構造のものが一般的には、活性が高いためによく用いられている。しかし有

名なP-25粉末のように、高い触媒活性を持つものには、アナターゼ及びルチル結晶相が共存した粉末も多い。本研究では、これら結晶相が混合した粉末における各結晶相の混合状態を、TEM及びSEMによって観察した。またフッ酸処理により、アナターゼ相のみを選択的に溶解できることを見出した。フッ酸処理の詳細と、混合粉末からアナターゼ相を除去することによる光触媒活性への影響についても紹介する。

更に前述の東邦チタニウムと共同開発した結晶構造の発達した二酸化チタン粒子を用いて、フッ酸処理による新たな結晶面の露出法について紹介する。

4-2. 実験

TiO₂粉末としては、P-25 (日本アエロジル)、触媒学会参照触媒 (TIO-5)、及び高結晶性二酸化チタン粒子を用いた。フッ酸処理は、TiO₂粉末を10%HF水溶液中に加え、24hr.攪拌を行った。それぞれの粉末の結晶相の組成及び結晶面の同定は、粉末XRD又は、TEMの回折パターンによって行った。

触媒活性の評価は、Fe³⁺イオンを電子アクセプターとする水の酸化による酸素発生反応、及び溶存酸素を電子アクセプターとする2-プロパノール水溶液からのアセトン生成反応によって行った。

4-3. 結果と考察

4-3-1. P-25とTIO-5のフッ酸処理による活性の変化

P-25粉末に関するTEM観察と、電子線回折パターンの結果より、P-25粉末は、比較的大きなルチル粒子の集団と、極めて小さな粒子アナターゼ粒子の集団が分かれて存在していることがわかった。この結果は、粉末の製造時に、アナターゼとルチルが同時に平行して生成することを示唆している。

P-25粒子のXRDパターンを図16に示した。フッ酸処理後の粉末パターンでは、アナターゼ成分が完全に消失しており、アナターゼ相が優先的に溶解することを示している。TIO-5の場合も同様に、アナターゼ相が優先的に溶解することがわかった。

次にP-25とTIO-5のHF処理前後での光触媒反応における触媒活性の評価を行った。水の酸化は起こりにくい反応であるため、触媒内でのバンドの曲がりが必要なる。従って粒径の大きなルチル粒子の方が活性が高いことを、我々は既に報告している。フッ酸処理により取り出したルチル粒子は、活性がやや低下した (図16)。これはアナターゼ粒子の溶解に伴って、ルチル粒子もわずかに溶解するので、その粒子径が減少したために活性が下がったと考えられる。酸素を電子アクセプターとする酸化されやすい2-プロパノールの場合には、P-25、TIO-5いずれの場合でも、アナターゼ相をフッ酸処理により除去すると、活性が低下することがわかった。

特にこの傾向は、TIO-5の場合に顕著であった。

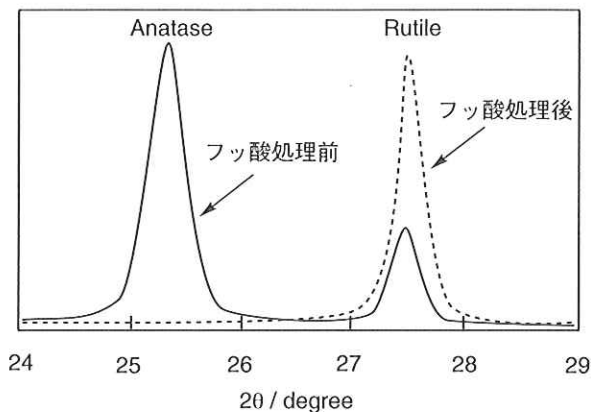


図16. P-25のフッ素処理前後のXRDパターン

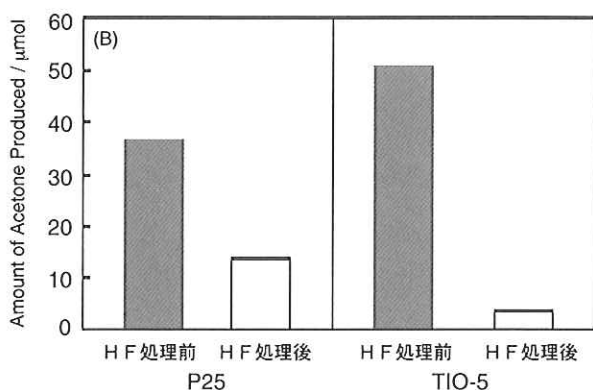


図16. 水の酸化反応における二酸化チタン粉末のフッ酸処理による触媒活性の変化

の原因は、酸素の還元には少量のアナターゼ相の存在が必要であることを示唆している。

4-3-2. 高結晶性二酸化チタン粒子のフッ酸処理による表面構造変化

第2章で高結晶性の二酸化チタンのアナターゼ及びルチル結晶に関して、酸化サイトと還元サイトとなる結晶面が存在することを紹介した。ここでは、この二酸化チタン粒子を用いてフッ酸処理を行い、新たに露出する結晶面の同定を行った結果を紹介する。

10%のフッ酸で24時間処理した粉末を、水洗して完全にフッ素を除去した後、SEM及びTEMを測定してアナターゼ及びルチル粒子それぞれについて、新たに露出した結晶面を同定した。フッ酸処理前後のSEM写真を図17に示す。

図17からアナターゼ粒子は、フッ酸処理することにより(112)面が、ルチル粒子はフッ酸処理することにより(021)面が新たに露出することがわかった。このようにフッ酸処理の条件を適度のコントロールすることにより、新たな結晶面が露出することが可能であることが明らかになった。更に溶解条件を厳しくするか、反応時間を延ばすことにより、別の結晶面を出す手法を開発中である。他の溶解法についても現在検討している。また反応性との関わりも、引き続き検討する予定である。

この結果をもとに、高結晶性二酸化チタン粒子を用いて、その表面構造を原子レベルでコントロールし、目的とする反応に対して、最適化する手法の開発が可能になると考えている。

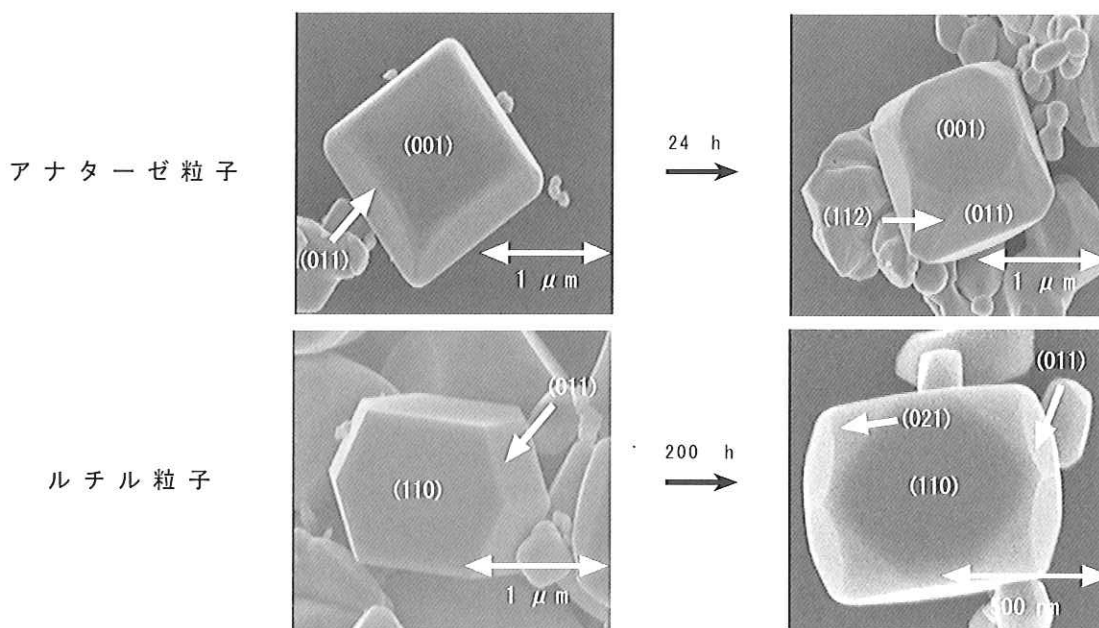


図17. 高結晶性二酸化チタン粒子のフッ酸処理による溶解

5. 参考文献

- 1) T. Ohno, K. Nakabeya, and M. Matsumura, *J. Catalysis*, 176, 76-81 (1998)
- 2) T. Ohno, K. Nakabeya, K. Fujihara, and M. Matsumura, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 117, 143-147 (1998)
- 3) T. Ohno, T. Kigoshi, K. Nakabeya, and M. Matsumura, *Chem. Lett.*, (9), 877-878 (1998)
- 4) T. Ohno, F. Tanigawa, K. Fujihara, S. Izumi, and M. Matsumura, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* 118, 41-44 (1998).
- 5) K. Fujihara, T. Ohno, and M. Matsumura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 3705-3709 (1998)
- 6) T. Ohno, K. Fujihara, K. Sarukawa, F. Tanigawa, and M. Matsumura, *Z. Phys. Chem.*, 213, 165-174 (1999).
- 7) T. Ohno, F. Tanigawa, K. Fujihara, S. Izumi, and M. Matsumura, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 127, 107-110 (1999).
- 8) T. Ohno, S. Izumi, K. Fujihara, and M. Matsumura, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 129, 143-146 (1999).
- 9) T. Ohno, S. Izumi, K. Fujihara, and M. Matsumura, *J. Phys. Chem., B*, 104, 6801-6803 (2000).
- 10) K. Fujihara, S. Izumi, T. Ohno, and M. Matsumura, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 132, 99-104 (2000).
- 11) J. Jia, T. Ohno and M. Matsumura, *Chem. Lett.*, 2000, 908-909.
- 12) Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, and Michio Matsumura, *J. Phys. Chem., B*, 105, 2417-2420 (2001).
- 13) Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, Koujiro Tokieda, and Michio Matsumura, *J. Catalysis*, 203, 82-86 (2001).
- 14) Teruhisa Ohno, Yuji Masaki, Seiko Hirayama and Michio Matsumura, *J. Catalysis*, 204, 163-168 (2001).
- 15) Michio Matsumura, Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, *J. Phys. Chem., B*, 105, 2417-2420 (2001)
- 16) Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, and Michio Matsumura, *New J. Chem.*, 26, 1167-1170 (2002)
- 17) Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, and Michio Matsumura, *New J. Chem.*, 26, 1167-1170 (2002)
- 18) Teruhisa Ohno, Koujiro Tokieda, Suguru Higashida, Michio Matsumura *Applied Catalysis, A:General*, 244 issue2, 383-391 (2003)