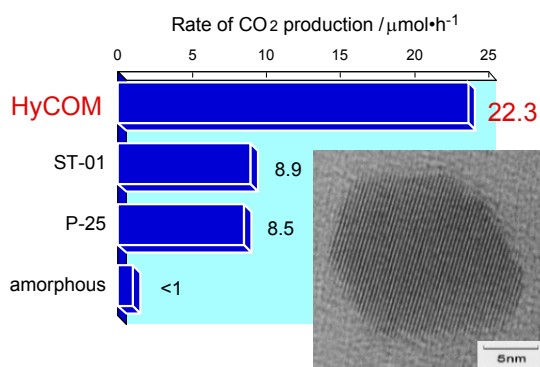
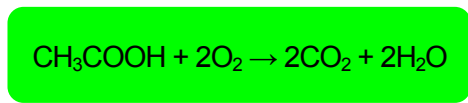


ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー

大項目	2. グリーンケミストリー
中項目	2-3. 新規触媒材料
小項目	2-3-4. 超高活性半導体光触媒

#### 概要（200字以内）

不均一系光触媒反応は、触媒の分離が容易である、溶媒に水が使用できる、室温で反応が進行する、などグリーンケミストリーの観点において有利な要素を多く兼ね備えている。さらに、酸化チタンは、触媒の「元素戦略」上、優位にたつ物質である。ソルボサーマル法を駆使することにより、市販高活性触媒の3倍の光利用効率をもつ酸化チタンが得られた。今後、新規光触媒—熱触媒作用による選択的酸化反応や酸化—酸協奏反応などの開拓により、「グリーン度」のさらなる向上が期待できる。



#### 現状と最前線

触媒はグリーンケミストリーの実践に大きく貢献し、とくに不均一系触媒反応は反応後の触媒の分離が容易であるなどの特徴を有している。さらに光触媒反応には、溶媒に水が使用できる、室温で反応が進行する、光遮蔽により反応を制御できる（暴走を回避できる）など、グリーンケミストリーの観点において有利な要素を多く兼ね備えている。光触媒、とくに酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）を用いた物質変換反応に関する研究が精力的に行われており、光触媒の高活性化は「グリーン度」のさらなる向上のための重要な項目である。光触媒反応の原理にもとづいて考えれば、高い活性を有する半導体光触媒を得るためには、表面反応と電子—正孔対の再結合に関連する少なくとも二つのパラメーターを最適化する必要があると考えられる。高活性半導体光触媒を調製するための作業仮説として、大表面積と高結晶化度が最小限の条件であると提案されている。表面積が大きくなると電子と正孔の表面反応速度が大きくなり、また、結晶性が高い、つまり欠陥が少ないと再結合速度が小さくなると考えられる。しかしながら、通常の合成手法では大表面積と高結晶化度を両立させることはかなり難しい。例えば、沈殿法やゾル—ゲル法を用いると代表面積を有する無定形（含水）酸化チタンが得られるが、この酸化チタンは光触媒活性をほとんど示さない。一方、Degussa社が提供している酸化チタンP-25は多くの光触媒反応系に対して高い触媒活性を示す。これは、結晶性が高く、比表面積も比較的大きく（50 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>）、先の高活性条件を比較的良好に満たしているためであると理解できる。

近年、様々なソルボサーマル法を用いることで高活性な光触媒材料が合成できることが報告された。水を溶媒として耐圧容器中、100°C以上で様々な物質を合成する手法を水熱法と呼び、ゼオライト合成などで多くの研究例がある。溶媒を限定せず、その溶媒の沸点以上で合成する手法をソルボサーマル法と呼び、有機溶媒の多様性を活用することで合成条件を多様化させることができる。たとえば、有機溶媒中でチタンアルコキシドを加水分解すると同時に水熱結晶化させる手法である HyCOM (Hydrothermal Crystallization in Organic Media) 法によりアナタース型酸化チタンのナノ結晶が得られた。酸素共存下における酢酸の分解反応において、HyCOM 法  $TiO_2$  は P-25 に比べて約 3 倍の反応速度を示した。また、含浸法により少量 (0.5wt%) の白金を担持させて光触媒反応に用い、その活性を P-25 と比べると、2-プロパノールの脱水素反応では、2~3 倍の大きな反応速度が得られ、無酸素下、酸素下いずれの光触媒反応系においても高い光触媒活性を確認することができた。これまで、P-25 が「高活性」と報告されてきたことを考えると、HyCOM 法  $TiO_2$  は「超高活性」と称することができる。また、チタンアルコキシドを有機溶媒中で熱分解させる TD (Thermal Decomposition) 法においてもアナタース型酸化チタンのナノ結晶が得られ、同様に高い光触媒活性を示した。さらに、TD 法における  $TiO_2$  合成系にシリカ ( $SiO_2$ ) を共存させることによりアナタース型  $TiO_2$  ナノ結晶 (結晶子径 9 nm) とシリカの複合材料が得られた。 $TiO_2$ -シリカ複合材料の光触媒特性を窒素酸化物 ( $NO_x$ ) の光触媒酸化的除去反応を用いたところ、TD 法で調製した複合材料は  $TiO_2$  単独試料よりも高い  $NO_x$  除去率を示すとともに、中間体で毒性の高い二酸化窒素 ( $NO_2$ ) の生成も極めて低かった。光触媒活性の高い TD- $TiO_2$  と  $NO$  および  $NO_2$ 、水分 ( $H_2O$ ) に対する吸着能力が高いシリカを直接隣接複合化させることが  $NO_x$  酸化的除去反応において効果的であることが明らかになった。また、この方法により高性能な  $TiO_2$ -活性炭複合材料も調製できた。このように、ソルボサーマル法を駆使することにより、非常に高活性な光触媒材料を合成することが可能になった。このことにより、化学反応に投入するエネルギー消費が小さくなり、グリーンケミストリーをさらに推進していることを示している。

文献：

橋本・藤嶋監修、図解光触媒のすべて、工業調査会。

山下他、触媒・光触媒の科学入門、講談社サイエンティフィック。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題：クラーク数 10 位のチタンの単純酸化物である  $TiO_2$  は、「元素戦略」上、非常に優位な物質である。光触媒反応 (とくに選択的酸化反応) の実施例を増やし、グリーンケミストリーとしての有効性を明確にする。高活性化も重要である。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題：光触媒-熱触媒作用による酸化-酸協奏反応など、新規反応系を開拓し、既存のダーティープロセスからの変換を目指す。

#### キーワード

グリーンケミストリー・触媒・光触媒・酸化チタン・ソルボサーマル法

(執筆：古南 博)