



多孔質シリカシェル内包酸化チタン光触媒：合成と機能 Titanium(IV) Oxide Encapsulated in A Hollow Silica Shell with High Porosity: Fabrication and Photocatalytic Functions

大阪大学太陽エネルギー化学研究センター 池田 茂

1. はじめに

酸化チタンによる光触媒反応は、消臭、抗菌、防汚などへ応用されている。これらは、酸化チタンの酸素存在条件での非選択的な酸化分解作用を利用したものであるが、対象物質だけを選択的に分解除去する機能が実用面で必要とされる場合も多い。一方、光触媒の常温で温和な環境で反応が進行する特徴を活かした物質変換型の反応への応用も期待されており、反応物に対して選択的に作用するなどの機能をもたせることが求められている。これらの観点から、1) 非表面積の大きな吸着剤等に高分散担持させた酸化チタン [1]、2) 多孔質のシリカで被覆した酸化チタン [2] や、3) 表面に有機基や配位子を導入した酸化チタン [3] などがこれまでに検討されており、いくつかの系において、反応基質選択的な反応が進行することなどが確認されている。しかし、1) では、吸着剤上に反応物質が滞留し、2) では、光触媒表面が部分的に被覆剤で覆われることが避けられないため、このような方法では、元の（被覆前の）酸化チタンが本来もつ光触媒活性は必ず低下する。また、3) は光触媒作用によって導入した有機成分が分解されるというデメリットがあり、有効な手法ではない。酸化チタンのもつ光触媒機能を保持したまま、選択的な光触媒反応を効率よく進めるためには、担持型や表面修飾などとは別のアプローチで機能の複合化を行なう必要がある。

われわれはこれまでに、光触媒を多孔質の中空シリカ粒子に内包させた新奇コア-シェル型構造体（コア-中空シェル構造体）を新たな光触媒形態として提案してきた [4-5]。この構造では、「はだか」の高い反応性をもつ酸化チタン光触媒コアが、分子サイズの「ふるい」作用をもつ多孔質シェルおよびシェル内部の空隙部に形成される空間反応場のナノサイズ特殊空間に覆われている。このため、これらシェル-ナノ空隙部-光触媒コアの三つの機能が協奏的に作用する新しい光触媒反応系を構築することが期待される。

本年度は、このコア-中空シェル構造体光触媒のシリカシェル部の細孔制御に取り組んだ。また、これを使っていくつかの基質を対象とした気相系光触媒反応光触媒をおこなったところ、ユニークな反応性を示すことを見いだした [6,7]。

2. 実験

グルコース水溶液に懸濁させたアナタース型酸化チタン粉末（石原産業 ST-41, $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）を、テフロン製内筒をもつステンレス耐圧容器に入れ、 180°C で水熱処理して、炭素被覆酸化チタン (C/TiO_2) とした。原料の酸化チタンが二次粒子を形成しているため、炭素被覆されている TiO_2 も凝集体である。これをテトラエトキシシラン (TEOS) およびオクタデシルトリメトキシシラン (ODTS) と反応させて表面を長鎖アルキル基を含むシリカで被覆させた後、空気中で熱処理して有機成分を除去し、コア-中空シェル構造体 ($\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$) を得た。気相中でのアセトンおよび 2-プロパノールの分解反応により光触媒活性を評価した。光触媒粉末を敷き詰めたシャーレを密閉ガラス容器中に静置し、上方から紫外光 (Xe ランプ, 300 W) を照射した。所定時間毎に系内の気体をガスクロで測定し、光照射時間に対する基質および生成物 (CO_2 など) 量を求めた。

3. 結果と考察

3-1 構造キャラクタリゼーション

図1に得られた $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ の TEM 写真を示す。期待どおり、中空シリカシェルの中に酸化チタン凝集体を内包したコア-中空シェル構造が形成されていた。ここで行った反応条件では、シリカシェルの厚さが 70 nm 程度、空隙部分も数 10 nm 程度の厚さを有していた。また、ICP 測定から Si 含有量を見積もると、 $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ にはシリカとして約 40%含まれることが確認された。

窒素吸着測定から得られた $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ の BET 表面積は約 $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。試料に含まれる TiO_2 コアの表面積はきわめて小さい ($8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ことから、シリカシェルが大きな表面積をもつ細孔構造を形成していることが示唆される。実際、BJH 法を用いて吸着等温線の解析を行うと、 $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ が発達したナノサイズの細孔を有していることが確認された (図2)。

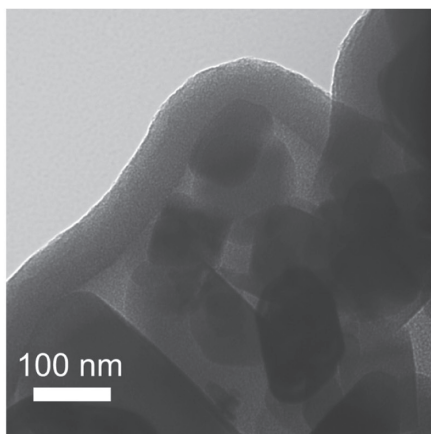


図1 $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ の TEM 像

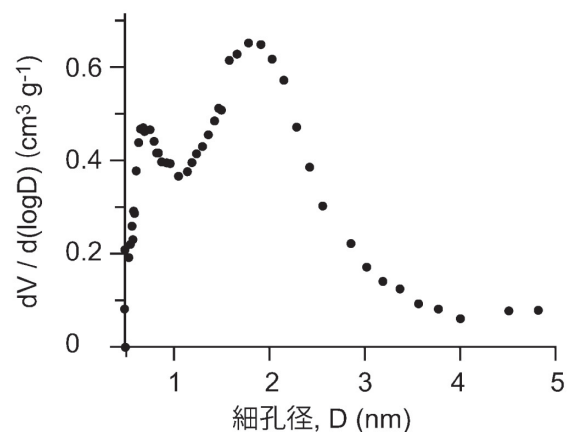


図2 $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ の細孔分布曲線 (BJH 法)

3-2 光触媒活性

得られた $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ を用いてさまざまな濃度の気相アセトンの分解反応を行った結果を表1に示す。比較のため、酸化チタン単味 (bareTiO_2) で行った反応結果も示した。アセトン濃度が比較的高い条件で反応を行うと、 $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ は bareTiO_2 に相当する活性を示した。コアの酸化チタン表面がシリカで直接被覆されていないため、 bareTiO_2 とおなじ程度に表面活性サイトが反応に利用できることが示唆さ

表1 bareTiO_2 および $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ のアセトン分解活性

| 光触媒 | アセトン導入量 (μmol) | 気相アセトン (初期)* (μmol) | CO_2 生成速度 ($\mu\text{mol min}^{-1}$) |
|---|-----------------------------|----------------------------------|---|
| bareTiO_2 | 26.0 | 24.2 | 1.8 |
| bareTiO_2 | 5.2 | 4.3 | 1.3 |
| bareTiO_2 | 1.3 | 1.0 | 0.3 |
| $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ | 26.0 | 10.9 | 1.7 |
| $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ | 5.2 | 0.4 | 1.4 |
| $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ | 1.3 | 0 | 1.0 |

*吸着平衡時・光照射前の気相アセトン量

れた。また、アセトン濃度が低い条件で反応を行うと、 $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ は bareTiO_2 に比べて3倍程度大きい CO_2 生成速度を示した。低濃度条件においては、 bareTiO_2 ではアセトンのほとんどが気相に残っている一方、 $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ ではシリカシェルに吸着する。コアの酸化チタン表面に非常に近接（平均自由行程程度の距離）して存在するこのような吸着アセトンは、気相中に存在する希薄なアセトンに比べて酸化チタン表面との衝突頻度が高くなる。この「濃縮効果」によって、 $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ が bareTiO_2 に対して高い光触媒活性を示したと推察される。

$\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ および bareTiO_2 を用いて 2-プロパノールを用いて、気相酸化分解反応を行った。この反応では、中間生成物としてアセトンが生成することが知られることから、アセトンおよび CO_2 生成に経時変化を追跡した。結果を図3に示す。 bareTiO_2 と比較すると、 $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ では、アセトン中間体の生成が抑えられ、さらに CO_2 生成が促進されている。 $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ では、2-プロパノールの酸化により生成したアセトンがシリカシェルによって中空部分に捕捉される、すなわち、 TiO_2 に比べて $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ では、アセトンが酸化チタンコア近傍に濃縮され、その後の効率的な CO_2 への完全酸化が実現したと考えられた。

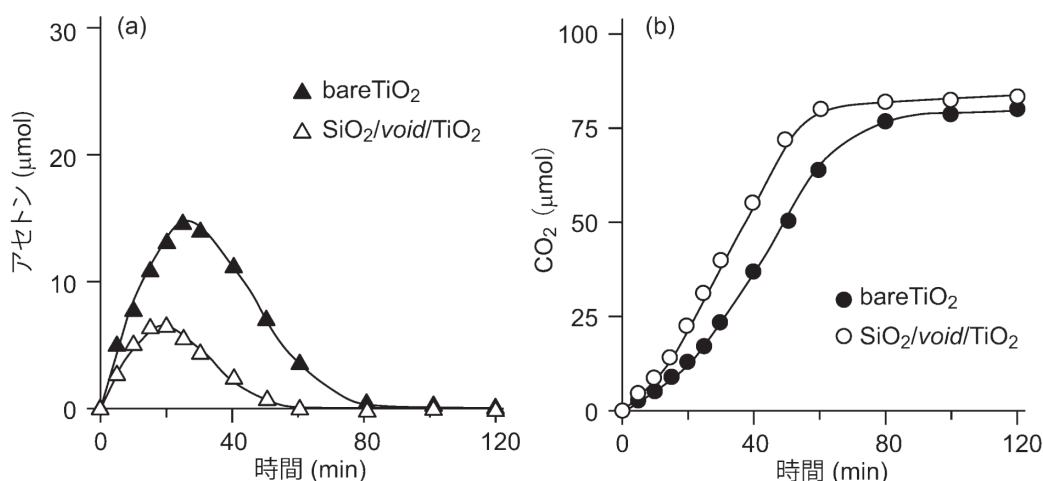


図3 bareTiO_2 および $\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$ による 2-プロパノール分解反応
(a) アセトン中間体および (b) CO_2 生成の経時変化

4. 参考文献

- (1) Xu, Y. M.; Langford, C. H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3115.
- (2) Shanmugam, S.; Gabashvili, A.; Jacob, D. S.; Yu, J. C.; Gedanken, A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2275.
- (3) Ikeda, S.; Kowata, Y.; Ikeue, K.; Matsumura, M.; Ohtani, B. *Appl. Catal. A* **2004**, *265*, 69.
- (4) Ikeda, S.; Ikoma, Y.; Kobayashi, H.; Harada, T.; Ohtani, B.; Torimoto T., Matsumura, M. *Chem. Commun.* **2007**, 3753.
- (5) Ikeda, S.; Kobayashi, H.; Ikoma, Y.; Harada, T.; Torimoto T., Ohtani, B.; Matsumura, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 6319.
- (6) Ikeda, S.; Kobayashi, H.; Sugita, T.; Ikoma, Y.; Harada, T.; Matsumura, M. *Appl. Catal. A* **2009**, *363*, 216.
- (7) Ikeda, S.; Kobayashi, H.; Ikoma, Y.; Harada, T.; Yamazaki, S.; Matsumura, M. *Appl. Catal. A* **2009**, *369*, 113.

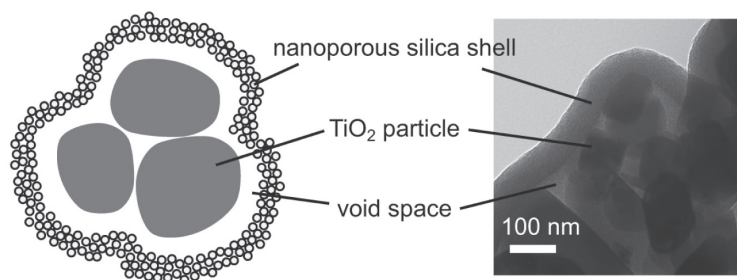
Titanium(IV) Oxide Encapsulated in A Hollow Silica Shell with High Porosity: Fabrication and Photocatalytic Functions

Shigeru Ikeda

A composite of titanium(IV) oxide (TiO_2) core particles and nanoporous silica shell ($\text{SiO}_2/\text{void}/\text{TiO}_2$) was prepared by successive coating of a carbon layer and an octadecyl-functionalized silica layer on TiO_2 followed by heat treatment to remove the organic components. Transmission electron microscope (TEM) observation and nitrogen (N_2) sorption analyses showed that the composite has a unique rattle-type structure, *i.e.*, TiO_2 particles were encapsulated in the hollow silica shell having well-developed porosity.

When the photocatalytic activity for gas phase decomposition of acetone over the composite was compared with that over bare TiO_2 without the lateral silica shell, the activity over the composite was tended to be higher than that over bare TiO_2 as the initial amount of acetone in the system was reduced. The porous silica shell was likely to act as an efficient adsorbent of acetone, leading to a high-concentration environment around the TiO_2 core even under diluted conditions of acetone, resulting in showing such a high decomposition activity in comparison with bare TiO_2 .

The presence of lateral nanoporous silica shell was also found to be beneficial for the overall photodecomposition of gaseous 2-propanol into CO_2 : the composite induced a high level of activity compared to the activity of bare TiO_2 even at a high concentration of the 2-propanol substrate. The enhancement of activity for this reaction was due to condensation of the intermediate product of acetone in the silica shell, leading to an increase in the collision probability between acetone and the surface of the TiO_2 core.



References

- (1) Ikeda, S.; Kobayashi, H.; Sugita, T.; Ikoma, Y.; Harada, T.; Matsumura, M. *Appl. Catal. A* **2009**, *363*, 216.
- (2) Ikeda, S.; Kobayashi, H.; Ikoma, Y.; Harada, T.; Yamazaki, S.; Matsumura, M. *Appl. Catal. A* **2009**, *369*, 113.

1. 論文

- (1) Morphological Control of Carbon Carrier in Pt-Carbon Nanocomposites Derived from Photocatalytic Reactions on Titanium(IV) Oxide Powders, Ng, Y. H.; Ikeda, S.; Park, S.; Morita, Y.; Harada, T.; Matsumura, M., *Top. Catal.*, **2009**, 52, 627-633. S. Ikeda, H. Kobayashi, Y. Ikoma, T. Harada, S. Yamazaki, M. Matsumura, “”, *Appl. Catal. A: Gen.*, 369, 113-118 (2009).
- (2) Efficient Photodecomposition of Gaseous Organics Catalyzed by Titanium(IV) Oxide Encapsulated in a Hollow Silica Shell with High Porosity, Ikeda, S.; Kobayashi, H.; Sugita, T.; Ikoma, Y.; Harada, T., Matsumura, M., *Appl. Catal. A*, **2009**, 363, 216-220.
- (3) Origin of the High Activity of Porous Carbon-Coated Platinum Nanoparticles for Aerobic Oxidation of Alcohols, Ng, Y. H.; Ikeda, S.; Morita, Y.; Harada, T.; Ikeue, K.; Matsumura, M., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 12799-12805.
- (4) Structural Effects of Titanium(IV) Oxide Encapsulated in a Hollow Silica Shell on Photocatalytic Activity for Gas-phase Decomposition of Organics, Ikeda, S.; Kobayashi, H.; Ikoma, Y.; Harada, T.; Yamazaki, S.; Matsumura, M., *Appl. Catal. A*, **2009**, 369, 113-118.

2. 講演

- (1) 池田 茂、“ナノ・マイクロ構造制御と触媒機能：コアシェルナノ粒子からシリコン微細加工まで”、47回触媒研究懇談会、2009年7月31日、富山、依頼講演
- (2) Takashi Harada, Shigeru Ikeda, Michio Matsumura, “Synthesis and Photocatalytic Properties of TiO₂ Particles Encapsulated in Silica Shell”, The 14th International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, (2009.10.6), New York, 依頼講演