

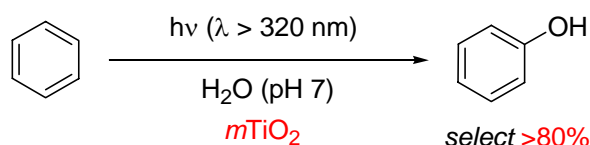
# メソポーラス酸化チタン光触媒 - 吸着依存型活性とその選択的物質変換への応用 -

大阪大学太陽エネルギー化学研究センター / 大阪大学大学院基礎工学研究科  
白石康浩、齋藤直哉、平井隆之

光触媒により選択的な物質変換を行う方法<sup>1-4)</sup>の開発は、現在最も注目されている課題の一つである。この課題に対しては、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を用いる研究が盛んに行われているが、酸化力の強いヒドロキシル ( $\cdot\text{OH}$ ) ラジカルを酸化剤とするため選択性が低く、物質変換反応への応用は非常に困難である。本研究では、メソ細孔を有する酸化チタン (メソポーラス酸化チタン:  $m\text{TiO}_2$ ) が、水中での照射により、触媒表面に吸着しやすい化合物の反応を選択的に触媒する「**吸着依存型活性**」を発現することを見出した<sup>5)</sup>。

アナターゼ含量の異なる  $m\text{TiO}_2$  (平均細孔径  $> 3 \text{ nm}$ )、および従来のノンポーラス酸化チタン ( $n\text{TiO}_2$ ) を触媒として水中の有機化合物の光分解を行った。触媒への化合物の吸着しやすさの指標である分配比  $D$  に対する化合物の転化率を調べたところ、 $n\text{TiO}_2$  の場合には、アナターゼ含量の多少に関わらず  $D$  値と転化率の間には全く関係は見られない。これに対して  $m\text{TiO}_2$  の場合には、 $D$  値の低い化合物の転化率は低く、 $D$  値の高い化合物の転化率は明らかに高くなる。すなわち、**触媒上へ吸着しやすい化合物ほど分解されやすい**「吸着依存型活性」を発現する。 $\cdot\text{OH}$  ラジカルの生成は表面の大部分を占めるメソ細孔内で起こる。ところが、生成した  $\cdot\text{OH}$  ラジカルはすぐに細孔内表面のチタン種によりトラップされ失活してしまう。一方、化合物の吸着も表面の大部分を占めるメソ細孔内で起こる。そのため、触媒へ吸着しやすい (メソ細孔へ拡散しやすい) 化合物ほど  $\cdot\text{OH}$  ラジカルによる酸化を受けやすく、逆に、触媒へ吸着しにくい (メソ細孔へ拡散しにくい) 化合物ほど酸化されにくくなる。これが、吸着依存型の光触媒活性の発現する原因である。

このような吸着依存型の光触媒機能を利用すると、**触媒表面へ吸着しやすい化合物を吸着しにくい化合物へ選択的に変換**することができる。例えば、ベンゼンを  $n\text{TiO}_2$  により反応させるとフェノールが生成するが、逐次的に芳香環の分解を受けるため選択性は非常に低い。ところが、 $m\text{TiO}_2$  を用いると**ベンゼンは触媒表面へ吸着しやすい**ためフェノールを生成するが、生成した**フェノールは表面へ吸着しにくい**ためそれ以上の分解は進行しない。そのため、ベンゼンからフェノールへの高難度の合成反応を**80%以上の選択率**で進行させることが可能となる。このような特異な光触媒活性は、吸着特性をもとにした様々な物質変換反応への応用が期待できる。また本研究は、 **$\cdot\text{OH}$  ラジカルの反応性を制御**した初めての例である。



- 1) Shiraishi, Y.; Saito, N.; Hirai, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8304. 2) Shiraishi, Y.; Teshima, Y.; Hirai, T. *Chem. Commun.* **2005**, 4569. 3) Shiraishi, Y.; Morishita, M.; Hirai, T. *Chem. Commun.* **2005**, 5977. 4) Shiraishi, Y.; Saito, N.; Hirai, T. *Chem. Commun.* **2006**, 773. 5) Shiraishi, Y.; Saito, N.; Hirai, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12820.