

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4469975号
(P4469975)

(45) 発行日 平成22年6月2日(2010.6.2)

(24) 登録日 平成22年3月12日(2010.3.12)

(51) Int. Cl.		F I		
BO1J 35/02	(2006.01)	BO1J 35/02		J
BO1J 31/38	(2006.01)	BO1J 31/38		M
CO2F 1/32	(2006.01)	CO2F 1/32		
CO2F 1/72	(2006.01)	CO2F 1/72	1 O 1	

請求項の数 10 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-85082 (P2004-85082)</p> <p>(22) 出願日 平成16年3月23日 (2004. 3. 23)</p> <p>(65) 公開番号 特開2005-270734 (P2005-270734A)</p> <p>(43) 公開日 平成17年10月6日 (2005. 10. 6)</p> <p>審査請求日 平成19年2月27日 (2007. 2. 27)</p> <p>特許法第30条第1項適用 2003年10月25日 2003年日本化学会西日本大会実行委員会発行の「2003年日本化学会西日本大会講演予稿集」に発表</p>	<p>(73) 特許権者 504136568 国立大学法人広島大学 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号</p> <p>(74) 代理人 110000338 特許業務法人原謙三国際特許事務所</p> <p>(74) 代理人 100080034 弁理士 原 謙三</p> <p>(72) 発明者 犬丸 啓 広島県東広島市鏡山1丁目4番1号 広島 大学大学院工学研究科内</p> <p>(72) 発明者 山中 昭司 広島県東広島市鏡山1丁目4番1号 広島 大学大学院工学研究科内</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒複合体およびこれを用いた有機物質変換方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔体の細孔表面に、光触媒活性をもつ光触媒物質と、有機基とが固定されており、かつ当該有機基は、多孔体の細孔表面において、光触媒物質とは別の領域に固定されていることを特徴とする光触媒複合体。

【請求項2】

上記多孔体がシリカ系多孔体であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒複合体。

【請求項3】

上記光触媒物質が金属酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載の光触媒複合体。

【請求項4】

上記光触媒物質が二酸化チタンであることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の光触媒複合体。

【請求項5】

上記有機基がアルキル基であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の光触媒複合体。

【請求項6】

上記アルキル基が炭素数が1から18の飽和アルキル基であることを特徴とする請求項5に記載の光触媒複合体。

【請求項7】

上記飽和アルキル基が n - オクチル基であることを特徴とする請求項 6 に記載の光触媒複合体。

【請求項 8】

上記多孔体が、直径 5000 nm 以下の細孔を有することを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の光触媒複合体。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の光触媒複合体を試料液と接触させ、当該光触媒複合体に上記光触媒物質を活性化する波長領域の光を照射することにより、当該試料液中の有機物質を反応させることを特徴とする有機物質変換方法。

【請求項 10】

上記有機物質が一分子中に親水基と疎水基を併せ持つ化合物であることを特徴とする請求項 9 に記載の有機物質変換方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光触媒複合体およびこれを用いた有機物質変換方法に関し、特に環境浄化や水中の有機物質変換に有用な光触媒複合体および有機物質変換方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

環境問題への関心が高まり、地球規模での環境保全が叫ばれる中、産業活動に伴い廃棄される種々の有害化学物質が問題となっている。上記有害化学物質としては、例えば、内分泌攪乱物質（以下、環境ホルモンという。）や有機塩素化合物などの難分解性物質が挙げられ、これらは河川等の水環境から検出されている。特に、環境ホルモンであるノニルフェノールなどのアルキルフェノール群は、微量でも内分泌攪乱性を有するため、生態系に対する影響が懸念されている。そこで、廃水処理、浄化プロセスにおいて高性能な浄化を行い、これらの物質を除去することが求められている。

【0003】

従来の浄化技術としては、有害物質を分解する方法や、多孔体等で吸着して除去する方法がある。有害物質を分解する方法としては、活性汚泥を用いる方法、触媒を用いた湿式酸化法、オゾンによる酸化除去法、光触媒法による浄化が挙げられる。

【0004】

活性汚泥法は、汚泥中の微生物の作用を利用して有機物を分解し除去する方法である。湿式酸化法は、貴金属触媒などの共存下、酸素又は他の酸化剤を用いて有機物を酸化し分解するものである。オゾン酸化法は、オゾンの酸化力を利用して有機物を水中で酸化し分解して除去する。光触媒法は、半導体系の光触媒に光を照射し触媒表面で水から生成するヒドロキシラジカル等の作用により有機物を分解して除去する。

【0005】

しかし、上述のような従来の方法では、接触した有機物を非選択的に分解除去していくため、多種多様な有機物が比較的高濃度で存在する排水中を浄化する場合に非効率的であった。すなわち、従来の方法では、高濃度で存在する有機物の分解除去が先行し、これだけで系の分解除去機能が飽和してしまうため、微量濃度で存在する有害化合物を除去することが難しかった。

【0006】

したがって、環境ホルモン等の微量濃度でも有害性が高い物質は、その濃度の何千倍、何万倍もの高濃度の他の有機物や阻害物質により、浄化が効率的に行われず、目標濃度の ppb レベル以下にまで浄化することはほとんど不可能であった。

【0007】

そこで、本願発明者らは、有機基が、ある有害物質と選択的に結合することを見出し、これを利用して有害物質を選択的に除去する方法を提案している。その 1 つの方法は、シリカ多孔体表面に有機基修飾を施し、有害物質を選択的に吸着除去する方法である（非特

10

20

30

40

50

許文献 1、3)。また、光触媒の表面に有機物を修飾することで選択的に有害物質を分解する方法も提案している(特許文献 1)。

【特許文献 1】特開 2003-245558 (公開日: 2003 年 9 月 2 日)

【非特許文献 1】「ケミストリーレターズ」("Chemistry Letters"), 2003 年, 第 32 巻, 第 12 号, p. 1110-1111

【非特許文献 2】「ケミストリーオブマテリアルス」("Chemistry material"), 1997 年, 第 9 巻, p. 2842

【非特許文献 3】「ケミカルコミュニケーションズ」, 2000 年, p. 903

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、非特許文献 1、3 の方法は、有害化合物を単に吸着する作用しかないため、一定時間使用後に吸着飽和した多孔体を高温加熱処理などにより再生する必要があり、多量のエネルギー消費、コスト増、設備の複雑化が避けられない。

【0009】

また、特許文献 1 の方法は、選択的に有害物質と結合して除去することができるが、ある程度の期間使用すると、光触媒が修飾された有機基を分解するおそれがある。この場合、有機基による選択的吸着の効果が見込めなくなるため、長期間安定した浄化作用を保持することが難しかった。

【0010】

本発明は、上記問題点を鑑みなされたものであり、その目的は、有害物質を選択的に除去でき、かつ長期間安定した除去作用を示す光触媒複合体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らはこのような課題を解決するために、低濃度の有害物質を選び出して吸着する機能と、その吸着した有害物質を分解除去する機能とを、多孔体に付すことで、安定して有害物質を選択的に分解する光触媒複合体が製造できることを見出した。

【0012】

すなわち、本発明の光触媒複合体は、多孔体の細孔表面に、光触媒活性をもつ光触媒物質と、有機基とが固定されていることを特徴としている。

【0013】

これによれば、多孔体の細孔表面に有機基を固定することで、細孔表面に疎水部が形成される。そして、この疎水部により目的の有機物質を多孔体細孔に選択的に吸着できるので細孔内に有機物質が濃縮される。さらに、多孔体の表面には光触媒物質が固定されているので、有機基が選択的に吸着した有機物質を光触媒物質が変換するので、吸着飽和することがない。したがって、再生の作業をすることなく、長期間有害な有機物質を取り除く、あるいは有機物質から有用な他の物質へ変換することができる。

【0014】

また、光触媒物質と有機基とのそれぞれが、多孔体の細孔表面に固定されていることで、相互に作用し合うことなく近接して配置できるので、有機基を安定に保持しつつ、吸着・変換を効果的に行える。したがって、有機物質の選択的変換を、長時間安定して行うことができる。なお、有機基は、多孔体細孔表面において、光触媒物質とは別の領域に固定されている。

【0015】

上記多孔体としてシリカ多孔体を用いれば、より安定に光触媒物質と有機基とを保持でき、吸着・変換の機能も良好に発揮できる。

【0016】

また、上記光触媒物質としては金属酸化物であることが好ましく、二酸化チタンであることがより好ましい。これによれば、上記有機基とともに多孔体に良好に固定され、吸着された有害物質を良好に変換することができる。

10

20

30

40

50

【0017】

また、上記有機基は、アルキル基であることが好ましく、炭素数が1から18の飽和アルキル基であることがより好ましく、炭素数が4から14の飽和アルキル基であることがさらに好ましい。ノニルフェノール類を吸着する場合は、n-オクチル基である事が最も好ましい。これによれば、有機物質として、環境ホルモンとして問題となっている有機物質を選択的に吸着することができる。したがって、試料液に本光触媒複合体を作用させることで、環境ホルモンやそれに類する有害化学物質を選択的に除去できる。

【0018】

本発明の有機物質変換方法は、上記光触媒複合体を試料液と接触させ、光触媒物質にその光触媒を活性化する波長領域の光を照射することにより、試料液中の有機物質を反応させることを特徴としている。

10

【0019】

これによれば、上記光触媒複合体が試料液に接触することで、試料液中の有機物質が有機基に吸着され、光触媒物質に光をあてて活性化することで、吸着した有機物質が変換される。したがって、有害物質を長期間安定して変換することができる。

【0020】

なお、ここで言う「変換」とは、有機物質に何らかの化学反応を起こさせることを言い、試料中の有害な有機物質を除去するために分解することも、有機物質から有用な化合物を合成することをも含んでいる。

【0021】

また、上述したように、光触媒物質と有機基とが、多孔体に固定されていることで、相互に作用し合うことが防がれ、有機基が安定に保持される。したがって、有害物質の選択的分解を、長時間安定して行うことができる。

20

【0022】

また、上記有機物質変換方法によって、一分子中に親水基と疎水基とを併せ持つ化合物を変換することができる。

【0023】

変換する有機物質が一分子中に親水基と疎水基とを併せ持つ化合物であれば、有機物質の疎水基が有機基の疎水基に吸着し、有機物質の親水基が、親水性を持つ光触媒表面に強く相互作用する。よって、本有機物質変換方法により効率的に変換される。

30

【発明の効果】

【0024】

本発明の光触媒複合体は、以上のように、多孔体の細孔表面に、光触媒活性をもつ光触媒物質と、有機基とが固定されているので、細孔に選択的に吸着され、高濃度で濃縮された有機物質を、光触媒反応により変換できる。それゆえ、有機物質を選択的に変換できる。また、光触媒物質と有機基とが、多孔体に固定されていることで、相互に作用することが防がれ、有機基が安定に保持される。したがって、長時間安定して有機物質の選択的変換を行え、有害な有機物質の除去あるいは有機物質からの有用物質の合成ができる。

【0025】

また、本発明の有機物質変換方法は、上記光触媒複合体を試料液と接触させ、前記光触媒複合体にその光触媒を活性化する波長領域の光を照射することにより、前記試料液中の有機物質を変換している。これによれば、上記光触媒複合体が試料液に接触することで、試料液中の有害物質が有機基に吸着され、光触媒に光をあてて活性化することで、吸着した有機物質が変換される。したがって、有害な有機物質の除去あるいは有機物質からの有用物質の合成を長時間安定して行うことができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明の光触媒複合体は、光触媒活性をもつ光触媒物質を担持した多孔体の表面に有機基が固定されているので、有機基が選択的に有害化合物を吸着し、光触媒物質が有機化合物を変換する。また、多孔体にて光触媒物質および有機基を保持することで、互いが作用

50

することなく、安定した有害化合物の除去ができる。

【0027】

上記多孔体としては特に限定されるものではないが、アルミナ、シリカ、シリカゲル、多孔質ガラス、シリカアルミナ、マグネシア、ジルコニア、活性炭、リン酸アルミニウム、リン酸ジルコニウム、リン酸バナジウム、酸化タングステン、酸化マンガン、粘土鉱物でもあるモンモリロナイトおよびそれから誘導される多孔体等が挙げられ、特にシリカアルミナの多孔体が好ましい。

【0028】

多孔体の有する細孔直径についても、特に限定されるものではないが、有機物質の濃縮効果の観点からは、好ましくは細孔直径が5000nm以下、さらに好ましくは0.5nm - 500nmである。実施例に用いたような比較的小さい分子が吸着対象であれば、直径0.5nm - 500nm、さらに好ましくは1nm - 50nmの範囲にある細孔を有する多孔体が通常用いられる。また、溶液の拡散を促進したり流路を確保する観点からは、上記より大きな細孔を含んでいた方が有利であり、上記のような細孔に加えて直径1マイクロメートル以上の大きな細孔を含む多孔体を用いることもできる。

【0029】

光触媒物質としては、光触媒活性を有する有機金属化合物や、半導体としての特性を有し光触媒特性を持つとされるものであれば、あらゆるものが使用可能である。なかでも、金属硫化物や金属酸化物が好ましく、金属酸化物が最も好ましい。具体的なものとしては、 TiO_2 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 Bi_2O_3 、 MoS_2 、 CdS 、 $CdSe$ 、 GaP 、 $GaAs$ 、 $MoSe_2$ 、 $CdTe$ 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Nb と Ta の複合酸化物の他、 $H_3PW_{12}O_{40}$ や $H_3PMo_{12}O_{40}$ などのヘテロポリ酸及びそれらの塩などを挙げることができる。なかでも、光触媒活性が高いことが知られている TiO_2 （二酸化チタン）が好ましい。

【0030】

また、有機基としては、除去対象となる有機物質（目的分子）の分子構造を吸着するような分子構造を設定すればよい。このとき、目的分子の疎水基の大きさ、疎水性の強さによって、上記有機基の種類、長さ、表面密度（単位表面積あたりの有機基の数）を最適化することが好ましい。

【0031】

このような有機基により、親水性と疎水性を併せ持ち水中に溶解している分子ならば多様な分子を選択的に吸着できる。特に一分子中に親水基と疎水基を併せ持つ分子には高い分子認識性を発現する。この中には環境ホルモンとして問題になっているノニルフェノールなどのアルキルフェノール群やビスフェノールAを初め、一般に界面活性剤と呼ばれている物質群が含まれる。

【0032】

例えば、光触媒を二酸化チタン、有機基をアルキル基とした場合には、アルキルフェノール系の分子を選択的に認識し、除去することができる。有機基のアルキル基の炭素数は、除去しようとする目的分子のアルキル基の炭素数に応じて設定することができる。一般的な有機物の除去には、有機基のアルキル基の炭素数を1～18の範囲とすることが好ましい。現在特に問題となっている有機物質を目的分子とすること考えると、有機基としてアルキル基の炭素数が4～14の飽和アルキル基を採用することが特に適当である。例えば、有機基を炭素鎖長が8のオクチル基とした場合、代表的な環境ホルモンである極低濃度のノニルフェノールを、極めて高い選択性で吸着濃縮でき（非特許文献1および3）、また、ノニルフェノールの原因物質であるノニルフェノールポリエトキシレート（以下、PEG-NP）を効率的に吸着濃縮し分解除去できる（後述の実施例参照）。

【0033】

このような有機基を固定した光触媒複合体の分子認識機能を調べる目的で、本発明の光触媒複合体への分子吸着を測定すると、アルキル基をもたないフェノールは吸着がほとんど観測されなかった（後述の実施例2参照）。

10

20

30

40

50

【0034】

また、本発明の光触媒複合体により、目的分子として、疎水部分であるアルキル基の炭素数が7である4-n-ヘプチルアニリン、アルキル基の炭素数が9であるノニルフェノールの除去効率を観察したところ、炭素数が増えるに従い、吸着量が増大した。このことは、この光触媒複合体が、分子の疎水性を認識して吸着分子を取り込んでいることを示す。

【0035】

多孔体に光触媒や有機基を固定する方法は、通常用いられる方法を適用すればよい。例えば、光触媒と有機基とが細孔表面に散在するように固定してもよい。また、多孔体に光触媒と有機基とを固定する順番も限定されない。

10

【0036】

具体的には、シリカ系のナノ多孔体に塩化チタンを付与して、加熱、焼成することで、二酸化チタンを担持させ、さらに、二酸化チタンを担持したナノ多孔体に、アルキル基をシランカップリング剤で固定する方法が挙げられる。

【0037】

多孔体に光触媒を固定する方法は、この他に、金属塩水溶液を多孔体に含浸させ、乾燥、焼成して金属酸化物微粒子を分散担持する方法や、有機金属化合物の溶液または蒸気と多孔体を反応させる方法などが考えられる。

【0038】

また、多孔体に有機基を固定する方法は、この他に、多孔体合成時にシランカップリング剤を添加する方法が考えられる。

20

【0039】

また、光触媒が、光触媒複合体全体に対する含有量で2重量%以上50重量%以下が好ましく、5重量%以上20重量%以下がより好ましい。これより光触媒が少ないと光触媒活性が低くなり、これより多いと必要量の有機基を安定した細孔内に保持できなくなる。なお、光触媒物質を加熱焼成する場合は、10重量%程度とすることが好ましい。

【0040】

また、有機基は、多孔体表面に0.1~6分子/nm²以上固定することが好ましく、0.5~2分子/nm²固定することがより好ましい。これより有機基が少ないと分子の選択的吸着がうまく行われなくなる。また、有機基がこれより多いと、光触媒物質が有機物質に接触しにくくなり、分解が良好に行われなくなる。

30

【0041】

本発明の光触媒複合体は、試料液に接触させながら光触媒を活性化する波長領域の光を照射されることで、試料液中の有機物質を変換できる。このとき、有機物質としては、親水基と疎水基とを一分子内に有するもの、特に、親水性および疎水性が強いものが挙げられ、このような分子であれば選択的な吸着・変換がしやすい。また、パラ位に親水基を持つアルキルフェノールであればより良好に選択的な吸着・変換ができる。

【0042】

また、光触媒による有機物質の変換は、試料液中に含まれる有機物質を除去するために行われるものであってもよく、試料液中に含まれる有機物質から有用物質を合成するために行われるものであってもよい。

40

【0043】

なお、本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【実施例】

【0044】

以下に、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0045】

50

〔製造方法〕

本実施例の光触媒複合体の製造方法を説明する。なお、本実施例の製造方法は非特許文献2に記載の TiO_2 を担持する多孔体の製造方法にしたがっている。

【0046】

まず、シリカ多孔体の製造について図1(a)を用いて説明する。26% TMAOH()を22.6g、 Na_4SiO_4 を28.6g、 $C18TMABr$ を24.4g、 H_2O を182.7g混合した溶液を準備し、アルミ源として $AlO(OH)$ (ペーマイト)を0.268g添加した。そして、pHを10.5に保ちながら、100 で96時間加熱することで、水熱合成を行った。反応後の溶液をろ過・水洗浄した後、乾燥させることで、鑄型となった界面活性剤が細孔に詰まった状態の*as-synthesized MCM-41*を得た。

10

【0047】

次に、図1(b)を用いて、得られた*as-synthesized MCM-41*に、光触媒としての TiO_2 と有機基とを固定する方法を説明する。

【0048】

ヘキサン溶媒60ml中に $TiCl_4$ 0.42gを溶解した溶液を、250 で真空乾燥した上記*as-synthesized MCM-41*に窒素雰囲気中含浸させ、7.5時間攪拌する。攪拌後、混合溶液をろ過して真空乾燥する。乾燥後の生成物を、窒素中550 で2時間加熱した後、空气中550 で10時間過熱焼成することにより、シリカ多孔体に TiO_2 が固定された TiO_2 -MCM-41を得た。この TiO_2 -MCM-41中の TiO_2 含有量を原子吸光により求めると、8.7重量%であった。

20

【0049】

得られた TiO_2 -MCM-41、0.36gを、*n*-オクチルトリエトキシシラン2.6gとともに、アルゴン環境下でトルエン溶媒に混合し、140 48時間で還流した。得られた生成物を、洗浄・乾燥することで、シリカ多孔体に TiO_2 および有機基(8Cの炭素鎖)が付加されたC8- TiO_2 -MCM-41を得た。このC8- TiO_2 -MCM-41の炭素含有量を元素分析測定し、これから単位面積あたりのオクチル基の数を計算すると、0.60分子/ nm^2 となった。

【0050】

このようにして製造されるMCM-41、 TiO_2 -MCM-41、C8- TiO_2 -MCM-41について、窒素吸着測定により比表面積、細孔直径について測定すると、図2のような結果が得られた。図2によると、C8- TiO_2 -MCM-41では、MCM-41と同様の比表面積を持つことから、MCM-41にその細孔構造を保ったまま TiO_2 が固定されていることが分かる。

30

【0051】

〔実験例1〕

上記のように製造した TiO_2 -MCM-41(比較例)とC8- TiO_2 -MCM-41とについて、吸着特性の違いを測定した。

【0052】

吸着性は、 TiO_2 -MCM-41またはC8- TiO_2 -MCM-4を10mg、300mlのフェノール溶液または4-*n*-ヘプチルアニリン溶液に投与した後の、溶液中の有機化合物の濃度の変化を測定することで判定した。結果を図3(フェノール溶液)、図4(4-*n*-ヘプチルアニリン溶液)に示す。

40

【0053】

図3によれば、フェノール溶液の場合は2時間後にもフェノール溶液の濃度は変化しておらず、 TiO_2 -MCM-41およびC8- TiO_2 -MCM-4はほとんどフェノールを吸着しておらず、分解も起こしていないことが分かる。

【0054】

一方、図4によれば、 TiO_2 -MCM-41による4-*n*-ヘプチルアニリンの吸着はごくわずかで、しかも遅い。一方、C8- TiO_2 -MCM-41には4-*n*-ヘプチ

50

ルアニリンがよく吸着し、かつ吸着速度も速く、2時間後には半分近くまで減少する。したがって、有機基を細孔内に植え付けることにより、大きな疎水基を持つ4-n-ヘプチルアニリンを細孔内へ効率的に吸着濃縮できることがわかった。

【0055】

〔実験例2〕

上記した製造方法で製造したTiO₂-MCM-41(比較例)とC8-TiO₂-MCM-41とについて、吸着性と光触媒活性を測定した。

【0056】

まず、TiO₂-MCM-41またはC8-TiO₂-MCM-41を、5~50mgの範囲で、ノニルフェノールポリエトキシレートC₉H₁₉C₆H₄O(C₂H₄O)_nH(以下、PEG-NP、n=8.5)水溶液に投与し、その吸着性を測定した。ここでは、PEG-NPは6~300ppmの濃度範囲として、各平衡濃度に対する吸着量を測定した。なお、吸着性は、多孔体複合体1gあたりのPEG-NP吸着量で示している。結果を図5に示す。

10

【0057】

これによれば、TiO₂-MCM-41は、PEG-NPの濃度が高い場合は効果的に吸着するものの、低濃度では吸着が起こりにくかった。一方、C8-TiO₂-MCM-41では、1ppmの極微量のPEG-NP濃度であっても高い吸着性を示していた。これは、TiO₂-MCM-41に有機基を修飾することで、多孔体細孔内のナノ空間に疎水場が形成され、PEG-NPの疎水部分を選択的に捕捉したためと考えられる。

20

【0058】

次に、PEG-NP水溶液にTiO₂-MCM-41を10mg、またはC8-TiO₂-MCM-41を30mg添加して、多孔体が吸着平衡した後、多孔体に300Wキセノンランプにより紫外線を照射し、溶液中のPEG-NPの濃度変化を調べた。結果を図6に示す。また、図6には同様の系のPEG-NP水溶液に、二酸化チタン粉末(P-25(商品名):アナターゼ型二酸化チタンとルチン型二酸化チタンの両方を成分として含む)を30mg添加したもののPEG-NPの濃度変化を参照のために示している。

【0059】

これによると、TiO₂-MCM-41を添加しても、PEG-NP水溶液の濃度は4ppmからほとんど変わらないのに対し、C8-TiO₂-MCM-41を添加するとPEG-NP濃度の減少が認められ、添加量が多いことを考慮しても光触媒活性によりPEG-NPをより効率的に分解していることが分かる。これは、有機修飾することによって、低濃度であっても溶液中のPEG-NPを効果的に吸着し、細孔内に濃縮されたPEG-NPをTiO₂が分解することで、効率的にPEG-NPを分解できたためと考えられる。

30

【0060】

なお、C8-TiO₂-MCM-41の分解速度は、P-25の分解速度には及ばないが、これはC8-TiO₂-MCM-41が多孔体にTiO₂を担持した状態であるのに対し、P-25はTiO₂そのものであり、TiO₂量が非常に多くなるためである。そこで、TiO₂重量あたりの分解速度(1時間で分解するPEG-NPの量)を計算したところ、P-25では $9.5 \times 10^{-5} \text{ mol/h} \cdot \text{g}$ であるのに対し、C8-TiO₂-MCM-41では $14.1 \times 10^{-5} \text{ mol/h} \cdot \text{g}$ となり、P-25よりも速い分解速度であった。

40

【0061】

〔実験例3〕

次に、上記した製造方法で製造したC8-TiO₂-MCM-41について、光触媒を作用させるために紫外線を照射した後も有機基が保持されるかを調べた。

【0062】

C8-TiO₂-MCM-41、30mgを水に分散し、実験例2と同じ条件で紫外線照射し、紫外線照射前のものと、紫外線照射3時間後、10時間後のものについて元素分

50

析を行った。測定された炭素量から修飾されているアルキル基の量を計算した。

【0063】

これによると、紫外線照射前では、アルキル基が $9.4 \times 10^{-4} \text{ mol}$ であったのに対し、紫外線を3時間照射した後では照射前のアルキル基量の18mol%が分解されていた。さらに、10時間照射後は照射前のアルキル基量の27mol%が分解されていた。ここで、紫外線照射3時間後から10時間後までの7時間の間では照射前のアルキル基量の9mol%しか分解されておらず、平均すれば1時間あたり1.3mol%しか分解していない。したがって、3時間以降の紫外線照射では分解が非常に遅い速度でしか起こらないことが示唆されている。

【0064】

また、C8-TiO₂-MCM-41のIR測定を行ったところ、紫外線照射後のサンプルでもC-H伸縮やC-H変角によるピークが見られ、その強度も紫外線照射を行っていないサンプルと比較して約30%減少した程度であり、上記炭素量の分析結果と一致した。

【0065】

一方、比較実験として、二酸化チタン粉末(P-25)の表面に、上記した製造方法と同様の方法でn-オクチルトリエトキシシランを植え付けた試料(C8-P-25)について、30mgを水に分散し、実験例2と同じ条件で紫外線照射した。そして、紫外線照射前の試料と、紫外線照射10時間後の試料について赤外吸収スペクトルを測定した。結果によると、紫外線照射前に修飾されていたアルキル基は、10時間の紫外線照射後には、その約80mol%が反応して、他の物質に変換されていた。

【0066】

以上の結果より、有機基(アルキル基)は、二酸化チタンに直接担持される場合には比較的反応して変換されやすく、多孔体に二酸化チタンとともに固定される場合は比較的長期間保持される事がわかった。

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明の光触媒複合体は、有害物質を選択的に、かつ長期間安定的に分解できる。したがって、有害物質の選択的分解を、長時間安定して行うことができ、水や空気から有害物質を除去することができる。したがって、あらゆる分野での浄化、有害物質除去に利用することができる。特に上水浄化や下水処理等に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】本発明の実施例に係る光触媒複合体の製造方法を示すものであり、(a)は多孔体の製造方法を、(b)は多孔体に光触媒および有機基を固定する方法を示すものである。

【図2】本発明の実施例の製造方法における、多孔体、光触媒のみを固定した多孔体、光触媒および有機基を固定した多孔体の各段階での、比表面積および細孔直径を示す図面である。

【図3】本発明の実施例の光触媒複合体、または光触媒のみを固定した多孔体を、フェノール溶液に添加したときのフェノール溶液の濃度変化を示す図面である。

【図4】本発明の実施例の光触媒複合体、または光触媒のみを固定した多孔体を、4-ヘプチルアニリン溶液に添加したときの4-ヘプチルアニリン溶液の濃度変化を示す図面である。

【図5】本発明の実施例の光触媒複合体および光触媒のみを固定した多孔体を、種々の濃度のPEG-NPに接触させたときのPEG-NPを吸収する量を示す図面である。

【図6】本発明の実施例の光触媒複合体、光触媒のみを固定した多孔体、または二酸化チタンをPEG-NPに接触させたときの、照射時間とPEG-NP濃度の関係を示す図面である。

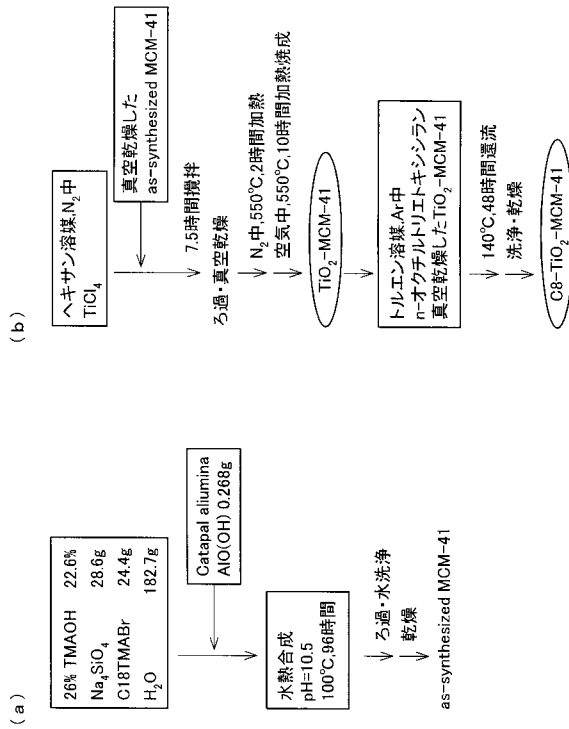
10

20

30

40

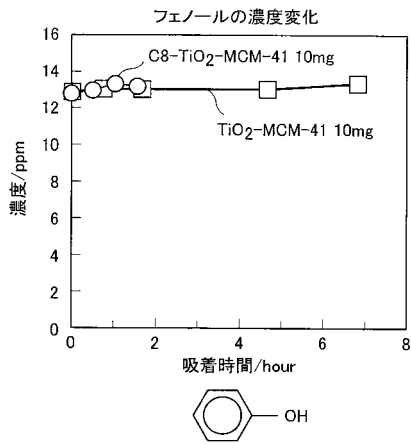
【 図 1 】



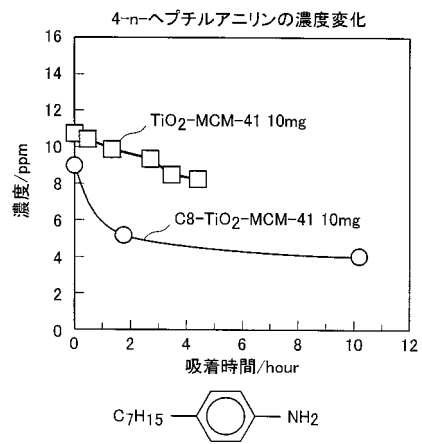
【 図 2 】

	比表面積 [m ² /g]	細孔直径 [nm]
MCM-41	1187	2.84
TiO ₂ -MCM-41	1145	2.61
C8-TiO ₂ -MCM-41	758	2.05

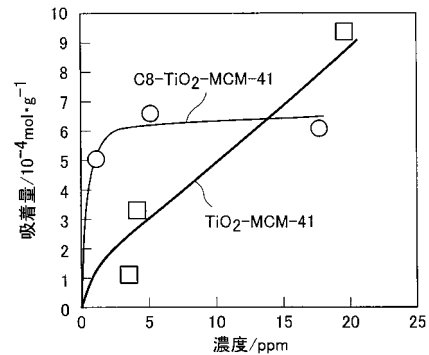
【 図 3 】



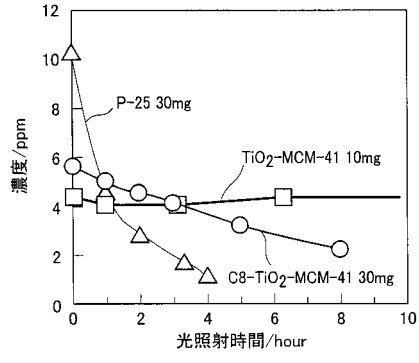
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 笠原 隆

広島県東広島市鏡山1丁目4番1号 広島大学大学院工学研究科内

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開2003-245558(JP,A)

特開2002-095976(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

B01D 53/86、53/94

WPI

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)