

平成19年3月9日

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

**天然有機酸-チタン錯体の水熱分解により酸化チタン多形の選択的合成に成功  
水を溶媒とした安全なグリーンプロセスへの道を拓く**

(チタンと天然有機酸を化合させることでチタンの水溶化が可能、従来法では合成が至難であったブルカイト型酸化チタン及び TiO<sub>2</sub>(B)型酸化チタンを容易に合成可能、高活性な光触媒を提供可能)

(説明)

本学多元物質科学研究所の垣花真人教授の研究グループは、先端光触媒材料として注目される酸化チタン多形を、天然有機酸-チタン錯体の水熱分解により選択的に合成する技術を開発しましたのでお知らせします。

近年、酸化チタンは有害物質の分解や脱臭、防黴や殺菌、あるいは防曇を可能にする環境光触媒としての用途開発が期待されており、一部では実用化もされている。酸化チタンの多形のうちアナターゼ型とルチル型の結晶構造を有する酸化チタンの合成は容易であるが、より高い光触媒活性が期待されているブルカイト型と TiO<sub>2</sub>(B)型酸化チタンを合成することは至難とされる。今回独自に化学設計した天然有機酸-チタン錯体は酸化チタンの結晶構造の骨格の一部を反映しているため、目的の酸化チタンの選択的合成が実現できた。さとうきび、レモン、りんご、ぶどうの成分であるグリコール酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸など身近な天然有機酸をチタン可溶化剤として、また水を溶媒として用いることで、安全なグリーンプロセスによる高活性な酸化チタン光触媒を得る技術を開発した。

(概要説明)

1. 水に溶解困難なチタンの水溶化技術の開発に成功した。その際、人体に無害な天然有機酸であるヒドロキシ・カルボン酸を利用する新規なルートを開発し、従来技術では実現困難な酸性からアルカリ性の幅超広い pH で安定である天然有機酸-チタン錯体水溶液の調整に成功した。
2. 従来チタン原料は発火性や腐食性がある、水と接触すると不溶性沈殿物を作るなど、作業安全性や保存性に問題があったが、天然有機酸-チタン錯体ではこれらの問題を解決した。
3. 天然有機酸-チタン錯体水溶液を水熱処理することにより酸化チタンのナノ粒子を製造できた。その際、天然有機酸の種類と溶液の pH を選択することにより、酸化チタン多形を選択的に合成できることが明らかになった。また界面活性剤やアミノ酸あるいはカルボン酸を添加することにより形態を制御することも可能となった。
4. 植物や果物成分の天然有機酸が配位したチタン錯体は無毒であり、また水を溶媒とすることが可能になったので、環境に調和したグリーンプロセスを構築できた。
5. 本法により得たブルカイト型および TiO<sub>2</sub>(B)型酸化チタンナノ粒子は NO の光分解において従来酸化チタンを超える高い光触媒活性能を呈した。
6. 本内容による出願特許数は国内 5 件である。
7. 本内容については 2007 年 3 月に京都大学で開催される化学工学会春季大会にて発表予定である。

## 用語解説

### ◆ 酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )多形

酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は、古くは白色顔料として用いられ、近年は紫外線遮蔽剤や半導体光触媒として利用されている。特に、有害物質の分解や脱臭、防黴や殺菌、あるいは防曇を可能にする光触媒としての用途開発が急速に進んでいる。 $\text{TiO}_2$ は天然の鉱物としてアナターゼ、ルチル、ブルカイトの3種類の結晶構造(多形)で存在している。また $\text{TiO}_2$ という化学組成をもつ多形としては、人工的に合成された $\text{TiO}_2(\text{B})$ など数種類が知られている。酸化チタン多形のうち、アナターゼとルチルは合成が容易で研究例も多いが、ブルカイトと $\text{TiO}_2(\text{B})$ は高い光触媒性能が期待されながら、その合成が困難であるためほとんど手付かずの状態であった。

### ◆ 水熱法

結晶作製法の1つ。密閉容器内で水を溶媒とした反応溶液を水の沸点、すなわち $100^\circ\text{C}$ 以上に加熱し、高温高压状態の水の中で反応を行う手法。

### ◆ 天然有機酸

植物や果物あるいは食物に含まれるヒドロキシカルボン酸(1分子中に水酸基( $\text{OH}$ )とカルボン酸基( $\text{COOH}$ )を持つ分子)やアミノ酸などの総称。さとうきびに含まれるグリコール酸、レモン、りんご、ぶどうにそれぞれ含まれるクエン酸、りんご酸、酒石酸は代表的なヒドロキシカルボン酸であり、フルーツ酸とも呼ばれる。

### ◆ 天然有機酸-チタン錯体

天然有機酸-チタン錯体として構造が明らかにされているのは、乳酸チタン、ペルオキシクエン酸チタン、ペルオキシグリコール酸チタンの3種類であり、構造は未知であるが水溶化する錯体としてりんご酸チタン、酒石酸チタンやアミノ酸が配位した錯体が知られている。いずれの錯体も東北大学多元物質科学研究所が先導して開発したものである。

### ◆ グリーンプロセス

近年、化学産業分野で環境調和重視の変革が起きている。グリーンケミストリーは廃棄物を少なくする、有毒物質の使用を避けて原料・副産物をクリーンにするなど、化学物質やその製造工程の根本から化学産業を見直そうとする試み。グリーンプロセスは、物質や材料を安全で環境に負荷のかからない方法で合成する環境調和プロセスの総称。一つの効果的なアプローチが水を溶媒とした環境調和プロセスによる材料合成。これを実現するために、これまで水に溶かすことのできなかった金属の水溶化技術の開発、すなわち水溶性金属錯体を合成し、これを利用することが不可欠。環境光触媒として確固たる地位を築きつつある酸化チタンを環境に優しいグリーンプロセスで製造することは工業的にも意義が高い。また水を溶媒として用いるので、毒性有機溶媒や腐食性の著しい強酸を利用する従来法と比べて、安全面のみならずコスト削減、量産性においても望ましい。

(お問い合わせ先)

東北大学多元物質科学研究所

担当者1 : 教授 垣花真人

kakihana@tagen.tohoku.ac.jp

Tel:(022)217-5649, Fax:(022)217-5649

担当者2 : 広報委員長 教授 村松淳司

mura@tagen.tohoku.ac.jp

Tel : (022)217-5163

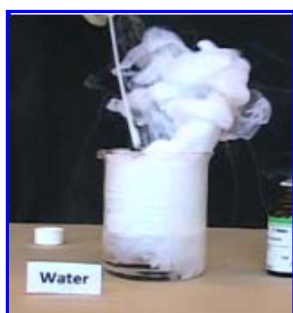
(添付資料)

## 内容詳細

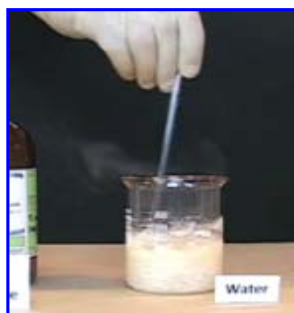
東北大学多元物質科学研究所の垣花真人教授らの研究グループは世界で初めて天然有機酸が配位した水溶性チタン錯体を水熱分解させる方法で、酸化チタン多形の選択的かつ直接合成に成功した。

酸化チタンは先端環境光触媒として注目されているが、その多形を選択的かつ後熱処理を施すことなく一段で合成することは困難であった。水熱法は、結晶を一段で直接合成する手法として優れているが、酸化チタンの微結晶を水熱法で合成するにはかなりの制限があった。従来型チタンソースは少量の水でも激しく反応して沈殿を生成するため、水熱法の原料として不向きであったからである。同研究グループはチタンに天然有機酸を化合させることで、水に安定的に溶けるチタンソースを世界に先駆けて開発し、水熱法に適用できるチタンソースの提供に成功した。

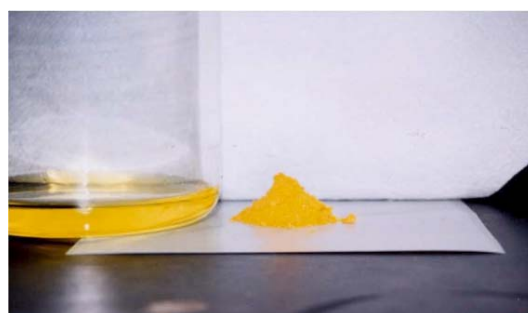
図に、従来チタンソース（四塩化チタンおよびチタンアルコキシド）が水と激しく反応する様子、そして今回開発に成功した天然有機酸-チタン錯体が安定に水に溶ける様子を写真で示す。天然有機酸として、さとうきびに含まれるグリコール酸や牛乳に含まれる乳酸、レモン、りんご、ぶどうにそれぞれ含まれるクエン酸、りんご酸、酒石酸などのヒドロキシカルボン酸、もしくはセレンやトレオニンなどヒドロキシアミノ酸など、チタンとの親和力の高い無毒の物質を選択した。いずれもチタンと安定な錯体を形成し、常温・常圧の水中で分解することなく存在可能であった。従来チタン原料は発火性や腐食性があることに加えて、極少量でも水と接触すると不溶性沈殿物を作るなど、作業安全性や操作性あるいは保存性に問題があったが、天然有機酸-チタン錯体ではこれらの問題を解決している。



四塩化チタン

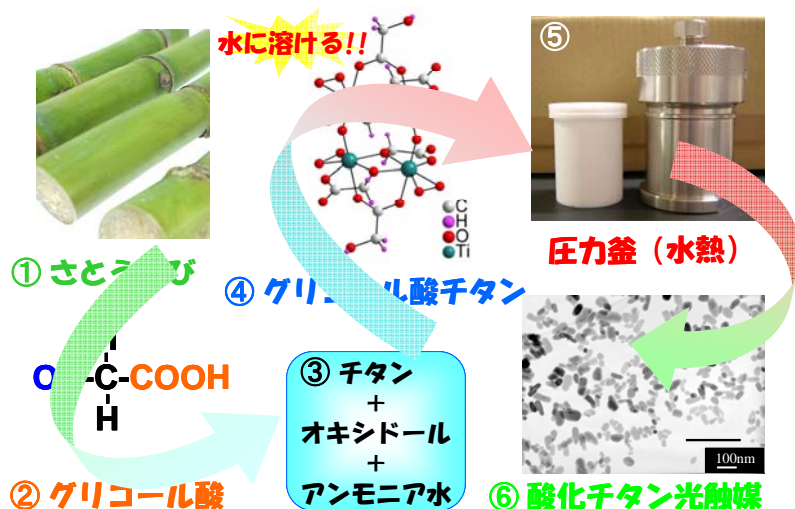


チタンアルコキシド



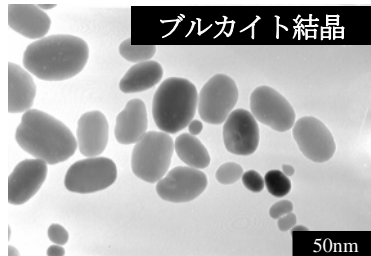
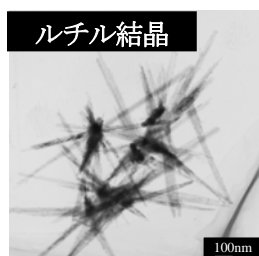
天然有機酸-チタン錯体

これら一連の天然有機酸-チタン錯体を酸性からアルカリ性までの幅広いpHの水溶液を用いて水熱分解させることで、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )多形のうち、アナターゼ型、ルチル型、ブルカイト型および  $\text{TiO}_2(\text{B})$ 型酸化チタンを選択的に、かつ一段で直接合成できることが明らかになった。本法による酸化チタン光触媒製造スキームを模式的に図に示す。



模式的に図に示す。天然物(①)の成分である天然有機酸(②)を用い、オキシドールとアンモニア水共存下でチタンと化合させ(③)、天然有機酸-チタン錯体(④)を形成させる。この錯体水溶液を圧力釜(オートクレーブ)に入れ、 $200^\circ\text{C}$  24 時間水熱処理を行う(⑤)。天然有機酸-チタン錯体は水熱条件下で分解し酸化チタンのナノ粒子を生成する(⑥)。クエン酸錯体からはアナターゼ型、グリコール酸錯体からは溶液のpHを調整することでルチル型、ブルカイト型、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 型酸化チタンを選択的に合成できた。

アナターゼ型およびルチル型酸化チタンの合成は容易であったが、高い光触媒活性が期待されているブルカイト型および  $\text{TiO}_2(\text{B})$  型酸化チタンの合成は困難であり、これまでに一段で選択的に高純度な試料として合成に成功した例はほとんどなく、その物理的・化学的性質は未知であった。今回東北大グループは酸化チタン多形を選択的に自由自在に合成することに成功し、特にブルカイト型および  $\text{TiO}_2(\text{B})$  型酸化チタンがアナターゼ型酸化チタンを凌駕する高い光触媒能を有することを発見した。反応水溶液にアミノ酸やカルボン酸あるいは界面活性剤などを適量添加することにより、酸化チタン微結晶の形態を制御できることも明らかになり、用途に応じた利用が可能になった。図には、ルチル型酸化チタンの針状結晶とブルカイト型酸化チタンの米粒状結晶の写真を示す。



酸化チタンを合成するには、従来強酸性水溶液である塩化チタンや硫酸チタン、またはチタンアルコキシドなどの有機溶媒が用いられることが多かった。これらの溶液は腐食性や発火性が高く、環境負荷が高い原料であるため、近年求められている環境調和型プロセスを構築するための障害となっていた。天然有機酸-チタン錯体は中性の水中でも分解せず、さらには従来不可能であった塩基性条件下でも高い安定性を保持するものであり、水熱法の原料として高いポテンシャルを有していると言われている。

東北大多元物質科学研究所が今回開発した天然有機酸-チタン錯体の水熱分解による酸化チタン多形を選択的合成分法ならびに光触媒ナノ粒子の製造法は、環境に根ざしたグリーンプロセスとして画期的であり、チタン産業界に急速に普及することが期待される。

## 用語解説

### ◆ 酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )多形

酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は、古くは白色顔料として用いられ、近年は紫外線遮蔽剤や半導体光触媒として利用されている。特に、有害物質の分解や脱臭、防黴や殺菌、あるいは防曇を可能にする光触媒としての用途開発が急速に進んでいる。 $\text{TiO}_2$ は天然の鉱物としてアナターゼ、ルチル、ブルカイトの3種類の結晶構造(多形)で存在している。また  $\text{TiO}_2$  という化学組成をもつ多形としては、人工的に合成された  $\text{TiO}_2(\text{B})$  など数種類が知られている。酸化チタン多形のうち、アナターゼとルチルは合成が容易で研究例も多いが、ブルカイトと  $\text{TiO}_2(\text{B})$  は高い光触媒性能が期待されながら、その合成が困難であるためほとんど手付かずの状態であった。

### ◆ 水熱法

結晶作製法の1つ。密閉容器内で水を溶媒とした反応溶液を水の沸点、すなわち  $100^\circ\text{C}$  以上に加熱し、高温高圧状態の水の中で反応を行う手法。

### ◆ 天然有機酸

植物や果物あるいは食物に含まれるヒドロキシカルボン酸(1分子中に水酸基(OH)とカルボン酸基(COOH)を持つ分子)やアミノ酸などの総称。さとうきびに含まれるグリコール酸、レモン、りんご、ぶどうにそれぞれ含まれるクエン酸、りんご酸、酒石酸は代表的なヒドロキシカルボン酸であり、フルーツ酸とも呼ばれる。

### ◆ 天然有機酸-チタン錯体

天然有機酸-チタン錯体として構造が明らかにされているのは、乳酸チタン、ペルオキシクエン酸チタン、ペルオキシグリコール酸チタンの3種類であり、構造は未知であるが水溶化する錯体としてりんご酸チタン、酒石酸チタンやアミノ酸が配位した錯体が知られている。いずれの錯体も東北大学多元物質科学研究所が先導して開発したものである。

### ◆ グリーンプロセス

近年、化学産業分野で環境調和重視の変革が起きている。グリーンケミストリーは廃棄物を少なくする、有毒物質の使用を避けて原料・副産物をクリーンにするなど、化学物質やその製造工程の根本から化学産業を見直そうとする試み。グリーンプロセスは、物質や材料を安全で環境に負荷のかからない方法で合成する環境調和プロセスの総称。一つの効果的なアプローチが水を溶媒とした環境調和プロセスによる材料合成。これを実現するために、これまで水に溶かすことのできなかつた金属の水溶化技術の開発、すなわち水溶性金属錯体を合成し、これを利用することが不可欠。環境光触媒として確固たる地位を築きつつある酸化チタンを環境に優しいグリーンプロセスで製造することは工業的にも意義が高い。また水を溶媒として用いるので、毒性有機溶媒や腐食性の著しい強酸を利用する従来法と比べて、安全面のみならずコスト削減、量産性においても望ましい。