

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19360365

研究課題名（和文）光触媒化学変換に基づく高効率エアロビック選択酸化反応プロセスの開発

研究課題名（英文）Development of highly efficient reaction process for aerobic selective oxidation on the basis of photocatalytic conversion

研究代表者

田中 庸裕（Tanaka Tsunehiro）

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70201621

研究成果の概要（和文）：気相アルカン選択光酸化においては，アルカリイオン修飾シリカ担持バナジウム酸化物が最適であり，液相アルカン選択光酸化においては，アルミナ担持バナジウム酸化物が最適である事を見いだした。またアルカン光酸化の総合的反応メカニズムを明らかにしている。液相アルコール選択光酸化においては，ニオブ酸化物が最適である事を見だし，その反応メカニズムも解明できた。プロピレン光エポキシ化においては，低濃度シリカ担持バナジウム酸化物が最適である事が分かっていたが，活性種についての議論を現在行っている。アルケン液相光酸化については，新規のポルフィリン錯体を用いた反応系を構築した。表面バナジウム酸化物種の光励起メカニズムを理論実験双方により明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In the vapor phase selective photocatalytic oxidation of alkanes, alkali-ion-modified silica-supported vanadium oxide was found to be appropriate catalyst system while in the liquid phase selective photocatalytic oxidation, alumina-supported vanadium oxide was found to be suitable. The general mechanism of photocatalytic oxidation of alkanes was proposed. In the liquid phase selective photocatalytic oxidation of alcohols, niobium oxide itself was found to be the best and its reaction mechanism was proposed. Although low-loaded vanadium oxide supported on silica was known to be effective for photo-epoxidation of propene with molecular oxygen, the active species is now under discussion. New photocatalytic system with porphyrin complex was developed for liquid phase photocatalytic oxidation of alkenes. Photoexcited mechanism of surface vanadium oxide species was clarified by both experimental and theoretical investigations.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
19年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
20年度	3,300,000	990,000	4,290,000
21年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒、資源化学プロセス

キーワード：次世代光触媒・選択酸化・アルカン酸化・アルケン酸化・アルコール酸化・二酸化炭素還元

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 高分散担持系触媒上でのアルカン光反応の触媒励起メカニズムを含む反応の初期段階についてその反応機構を明らかにした。従来からシリカに担持したバナジウム、ニオブ、タンタル、モリブデン等が単分散された、MO<sub>4</sub>四面体型表面錯体として存在しているものが光触媒として有効であると考えられて来た。一方、その表面錯体の励起の機構は量子化学計算によって示されているが、その励起状態が触媒反応に関わっている保証はどこにもない。また、反応の活性点は金属酸素二重結合 M=O と信じられているが、我々は、重酸素を用いてそれを間接的に示したが、それを直接示した結果は全くない。本研究では、触媒としてアルミナ担持バナジウム酸化物を用い、りん光スペクトルと作用スペクトルにより、MO<sub>4</sub>表面錯体の励起三重項状態が活性種である事を示した。また、赤外吸収スペクトルにより、V=O伸縮振動の変化を調べる事より、V=Oが活性サイトである事、重水素ラベルしたシクロヘキサンを用いる事により、脱水素が起こる事を明らかにした。

(2) その後の反応を定常状態を用いた速度論により、アルミナ上に吸着したシクロヘキサンが、バナジウム酸化物表面錯体の励起三重項状態と相互作用し、さらに、その励起錯体に酸素分子が攻撃をすと言うエリーリディール機構で反応が進行する事を見出した。

(3) バルクニオブ酸化物に銅イオンを高分散担持してやると、アルコール液相酸化に高い活性を示す事を見出した。還元銅状態では触媒活性を示さず、反応に誘導期をもたらす。この誘導期は、銅を還元分散する為のものである事を見出した。銅の状態についてXAFSにより解析を行なったところ、1価、2価の分散銅が活性状態で存在する事が分かった。

### 2. 研究の目的

「水の光分解」はその活性においては非常に高い光触媒が開発されており、現在可視光応答性のある触媒の開発が日進月歩で進んでいる。これらは酸化チタンに続く次世代の光触媒といえるだろう現行の光触媒の特徴は「極く低濃度の有機物の完全酸化分解が行

える。」と言うものであり、利用目的には叶ったものであるが、先にも記したように、高効率高選択的物質変換には適していない。物質変換触媒として液相エアロビック選択酸化反応の光触媒をデザインするための指針としては(1)励起状態の長寿命化による活性の向上、(2)非選択的酸素活性種生成の抑制、(3)反応活性サイトナノ構造の設計の3点が重要となる。これらを達成するためには酸化チタンを越えた次世代の光触媒が必要である。幸い、我が国では光触媒化学の先導的研究を行っており、半導体修飾や固体にバンドされた量子光触媒などの次世代光触媒の萌芽的研究を世界に発信している。本研究においては、グリーンケミストリーにも配慮し、溶媒を用いず、分子酸素を酸化剤として用いた液相酸化反応に有効な光触媒系を構築する事が目的である。研究は上記(1)~(3)を考慮しつつ、軽オレフィンの部分酸化、アルコールの液相酸化を中心に実施し、高効率液相エアロビック選択酸化光触媒のケミストリーの構築に挑戦する。

### 3. 研究の方法

種々のタイプの基質(軽質炭化水素、液相炭化水素、アルコール)に対して触媒を改良し、種々の炭化水素、アルコールの反応を行なうとともに、反応機構を分子論的に調べるためin situキャラクタリゼーションを行なう。反応の初期段階のダイナミクスをルミネセンス、フーリエ変換赤外スペクトル、作用スペクトル、XAFSスペクトル、理論計算により明らかにした。

- (1) 触媒の調製
- (2) 反応装置の標準化
- (3) 低級アルケンの酸化
- (4) アルコールの液相酸化、芳香族誘導体アルコールの液相酸化<フェノン合成>
- (5) アルケンの液相酸化
- (6) 担持バナジウム酸化物、担持ニオブ酸化物の構造決定
- (7) 担持バナジウム酸化物の反応初期過程のダイナミクス
- (8) 担持バナジウム酸化物の電子状態計算
- (9) 担持バナジウム酸化物の励起状態における振電相互作用とルミネセンスの解釈
- (10) 担持バナジウム酸化物の反応性に関する考察

#### 4. 研究成果

(1) 低級アルケンの気相酸化： シリカ担持酸化物上における、プロピレンから酸化プロピレン生成のメカニズムについて反応速度論、リン光スペクトルの解析等により調べた結果、低担持酸化バナジウムでは、二種類の活性種が存在する事が分かった。1つはオリゴマーの VO<sub>4</sub> 四面体種であり、今ひとつはモノマーの VO<sub>4</sub> 種である。前者は、プロピレンとの相互作用が強く主にアセトアルデヒド、アクロレイン等を生成するが、後者は酸化プロピレンを生成するものである。高表面積シリカにおいては、0.1 wt%の担持量が VO<sub>4</sub> モノマー種の比率が高く、エポキシドへの選択性は50%となる。

(2) アルケンの液相酸化： ある種の鉄ポリルフィリンはソーレー帯の励起により、一重項酸素を発生し自動酸化を促す事が知られていたが、本研究においては、溶液中にて鉄ポリルフィリンをハイドロタルサイト等の塩基性固体と共存させる事によりアルケンのエポキシ化に活性な触媒反応系を構築する事に成功した。固体塩基の共存により、鉄ポリルフィリンのアキシャル位の塩素イオンが水酸イオンに変化し、反応が進行するのである。

(3) アルコールの液相酸化： ニオブ酸化物に銅を微量担持した触媒は、アルコールの光酸化的脱水素反応に高い活性を示す。1-フェニルエタノールにおいては、ニートの反応においてアセトフェノンを経過的に生成する事ができる。ニオブ酸化物上において銅は、「2価・3価」の酸化還元を繰り返しており、いわば、電子のリザーバーとして働くとともに、ケトン、アルデヒドの脱離を促進する。これにより、反応の律速段階は光吸収過程となる。また、380nmの波長の光の照射において、見かけの量子収率が30%を超える事は特筆すべきである。

(4) バナジウム酸化物の励起機構： VO<sub>4</sub> は二種の励起一重項状態を経て、電荷移動を伴った三重項状態として安定化することが見いだされた。

(5) バナジウム酸化物の電子状態： 基底状態では、バナジウム酸化物は C<sub>3v</sub> 対称性を持つ VO<sub>4</sub> 種として存在しているが、光励起するコ t により、振電相互作用により Cs 対称性となり、表面 V=0 の電子密度が上昇することがわかった。

(6) バナジウム酸化物のアルカン酸化の機構： アルカンは、脱水素によりアルコキシド構造を取り、その後、脱水素によりカルボニル化合物となる。ことが見いだされた。

(7) アルコール液相酸化、アルカン液相酸化、アルカン気相酸化、軽アルケン酸化による酸化プロピレンの合成、アルケンの液相酸化によるエポキシ化等の触媒系を見い出す

とともに、一部の反応機構を明らかにする事ができた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計31件)

1. Hideo Tsuneoka, Kentaro Teramura, Testuya Shishido, and Tsunehiro Tanaka, Study on Adsorbed Species of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 2010年, in press.
2. Kentaro Teramura, Shin-ichi Okuoka, Hideo Tsuneoka, Testuya Shishido, and Tsunehiro Tanaka, Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> Using H<sub>2</sub> As Reductant over ATaO<sub>3</sub> Photocatalyst (A=Li, Na, K), *Appl. Catal. B Environmental.*, 査読, 2010年, in press.
3. Kentaro Teramura, Kentaro Ogura, Testuya Shishido, Hideo Tsuneoka, and Tsunehiro Tanaka, Photocatalytic Aerobic Epoxidation of Alkenes under Visible Light Irradiation by an Iron(III) Porphyrin with Mg-Al Hydrotalcite Anionic Clay, *Chem. Lett.*, 査読有, 38, 2009年, 1098-1101.
4. Kentaro Teramura, Tai Ohuchi, Tetsuya Shishido, and Tsunehiro Tanaka, Study of the Reaction Mechanism of Selective Photooxidation of Cyclohexane over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 113, 2009年, 17018-17024.
5. Tetsuya Shishido, Toshiaki Miyatake, Kentaro Teramura, Yutaka Hitomi, Hiromi Yamashita and Tsunehiro Tanaka, Mechanism of Photooxidation of Alcohol over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 113, 2009年, 18713-18718
6. Tohru Sato, Naoya Iwahara, Ken Tokunaga, Kazuyoshi Tanaka and Tsunehiro Tanaka, Active Center Induced by Vibronic

- Interactions in  $V_2O_5/SiO_2$ , *Top. Catal.*, 査読有, 52, 2009 年, 808-812.
7. Kentaro Teramura, Hideo Tsuneoka, Tetsuya Shishido and Tsunehiro Tanaka, Effect of  $H_2$  Gas as a Reductant on Photoreduction of  $CO_2$  over a  $Ga_2O_3$  Photocatalyst, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, 467, 2008 年, 191-194.
  8. Kentaro Teramura, Tomohiro Hosokawa, Tai Ohuchi, Tetsuya Shishido, and Tsunehiro Tanaka, Photoactivation Mechanism of Orthovanadate-like  $(V=O)O_3$  Species, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, 460, 2008 年, 478-481.
  9. Kentaro Teramura, Shin-ichi Okuoka, Seiji Yamazoe, Kazuo Kato, Tetsuya Shishido and Tsunehiro Tanaka, *In situ* Time-Resolved Energy-Dispersive XAFS Study on Photodeposition of Rh Particles on a  $TiO_2$  Photocatalyst, *J. Phys. Chem. C (letter)*, 査読有, 112, 2008 年, 8495-8498.
  10. Seiji Yamazoe, Yutaka Hitomi, Tetsuya Shishido and Tsunehiro Tanaka, XAFS Study of Tungsten  $L_{1-}$  and  $L_{3-}$  Edges: Structural Analysis of  $WO_3$  Species Loaded on  $TiO_2$  as a Catalyst for Photo-Oxidation of  $NH_3$ , *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 112, 2008 年, 6869-6879.
  11. Seiji Yamazoe, Yasuyuki Masutani, Kentaro Teramura, Yutaka Hitomi, Tetsuya Shishido and Tsunehiro Tanaka, Promotion Effect of Tungsten Oxide on Photoassisted Selective Catalytic Reduction of NO with  $NH_3$  over  $TiO_2$ , *Appl. Catal. B Environmental.*, 査読有, 83, 2008 年, 123-130.
  12. Seiji Yamazoe, Yutaka Hitomi, Tetsuya Shishido and Tsunehiro Tanaka, Kinetic Study of Photo-Oxidation of  $NH_3$  over  $TiO_2$ , *Appl. Catal. B Environmental.*, 査読有, 82, 2008 年, 67-76.
  13. Seiji Yamazoe, Yasuyuki Masutani, Tetsuya Shishido and Tsunehiro Tanaka, Metal Oxide Promoted  $TiO_2$  Catalysts for Photo-Assisted Selective Catalytic Reduction of NO with  $NH_3$ , *Res. Chem. Intermed.*, 査読有, 34, 2008 年, 487-494.
  14. Seiji Yamazoe, Kentaro Teramura, Yutaka Hitomi, Tetsuya Shishido and Tsunehiro Tanaka, Visible-Light Absorbed  $NH_2$  Species Derived from  $NH_3$  Molecule Adsorbed on  $TiO_2$  for Photo-SCR, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 111, 2007 年, 14189 - 14197.
  15. Seiji Yamazoe, Taro Okumura, Yutaka Hitomi, Tetsuya Shishido and Tsunehiro Tanaka, Mechanism of Photo-Oxidation of  $NH_3$  over  $TiO_2$ : Fourier Transform Infrared Study of the Intermediate Species, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 111, 2007 年, 11077 - 11085.
- [学会発表](計 8 4 件)
1. Tsunehiro Tanaka, Preparation of deNOx photocatalyst for low temperature photo-SCR, The 11th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, 2010 年 1 月 9-12 日, 堺市
  2. Tsunehiro Tanaka, Photocatalytic Aerobic Epoxidation of Alkenes under Visible Light Irradiation by an Iron(III) Porphyrin with Mg-Al Hydrotalcite Anionic Clay, 6th Singapore International Chemical Conference, 2009 年 12 月 17 日, Nanyang
  3. Tsunehiro Tanaka, Mechanism of Photocatalytic Selective Oxidation of Alcohols over  $Nb_2O_5$ , Internatinal Symposium on Catalysis and Fine Chemical, 2009 年 12 月 13-17 日, Soul
  4. 田中庸裕, ニオブ酸化物によるアルコール類の光酸化, 第 28 回固体表面光化学討論会, 2009 年 11 月 21-22 日, 京都市
  5. Tsunehiro Tanaka, Characterization of metal nanoparticles photodeposited on  $TiO_2$  photocatalyst, The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 2009 年 11 月 14-16 日, 秋田市
  6. Tsunehiro Tanaka, Photo-SCR of NO with Ammonia over  $TiO_2$  Photocatalysts, The 14th International Conference on  $TiO_2$  Photocatalysis, 2009 年 10 月 5-8 日, New

York

7. 田中庸裕, 光電析法を用いて調製した金属ナノ粒子の生成機構, 第 104 回触媒討論会, 2009 年 9 月 29-30 日, 宮崎市
8. 田中庸裕, 銅ニオブを用いたアルコール光酸化の反応機構, 第 104 回触媒討論会, 2009 年 9 月 29-30 日, 宮崎市
9. 田中庸裕, 各種の金属ポルフィリン錯体とハイドロタルサイトを用いた選択光酸化反応, 第 104 回触媒討論会, 2009 年 9 月 29-30 日, 宮崎市
10. 田中庸裕, 高分散担持バナジウム酸化物を用いたプロピレンの選択光酸化反応の反応機構, 第 104 回触媒討論会, 2009 年 9 月 29-30 日, 宮崎市
11. 田中庸裕, 金属ポルフィリン錯体とハイドロタルサイトを用いた可視光照射下での選択光エポキシ化, 第 59 回錯体化学討論会, 2009 年 9 月 25-27 日, 長崎市
12. Tsunehiro Tanaka, Photoreduction of CO<sub>2</sub> to CO in the presence of H<sub>2</sub> over various basic metal oxide photocatalysts, 238th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Division of Fuel Chemistry, 2009 年 8 月 16 日, Washington DC
13. 田中庸裕, 酸化ガリウムを用いた CO<sub>2</sub> 光還元反応の反応機構解析, 第 103 回触媒討論会, 2009 年 3 月 30-31 日, さいたま市
14. 田中庸裕, TiO<sub>2</sub> 光触媒上への金属ナノ粒子の光電析機構の解明, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27-30 日, 船橋市
15. 田中庸裕, XANES 解析による 5,6,7 族金属化合物の構造解析, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27-30 日, 船橋市
16. 田中庸裕, CO<sub>2</sub> 光還元反応における Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上の CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub> 吸着種の構造解析, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27-30 日, 船橋市
17. 田中庸裕, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 触媒上でのアルコール光酸化反応機構の検討, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 26-30 日, 東京都
18. 田中庸裕, 金属酸化物を用いた水素を還元剤とする二酸化炭素の光還元反応, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 26-30 日, 東京都
19. 田中庸裕, DXAFS を用いた TiO<sub>2</sub> 上への Rh 光電着機構の解明, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 26-30 日, 東京都
20. 田中庸裕, チタニア担持遷移金属酸化物上での光アンモニア脱硝反応の反応機構, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 26-30 日, 東京都
21. 穴戸哲也, W L1, L3-edge XAFS による担持タンゲステン種の構造解析, SPring-8 触媒評価研究会, 2008 年 3 月 5 日, 岡山市
22. Tsunehiro Tanaka, Liquid Phase Photooxidation of Alcohol Over Niobium Oxide Without Solvents, Internatinal Symposium on Catalysis and Fine Chemical 2007, 2007 年 12 月 16~21 日, Singapore
23. 田中庸裕, ニオブ酸化物光触媒上でのアルコール液相酸化, 「協奏機能触媒」第 3 回公開シンポジウム, 2007 年 12 月 13-14 日, 福岡市
24. 田中庸裕, Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 触媒を用いたアルコール液相光酸化反応, 第 40 回酸化反応討論会, 2007 年 11 月 17-18 日, 奈良市
25. 田中庸裕, タングステン酸化物添加によるアンモニア光酸化反応の高活性化, 第 100 回触媒討論会, 2007 年 9 月 17-20 日, 札幌市
26. 田中庸裕, 水素を還元剤として用いた二酸化炭素の光還元反応, 第 100 回触媒討論会, 2007 年 9 月 17-20 日, 札幌市
27. 田中庸裕, モリブデン酸化物のチタニア光 SCR 触媒への添加効果, 第 100 回触媒討論会, 2007 年 9 月 17-20 日, 札幌市
28. 田中庸裕, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 触媒によるアルコール光酸化反応における反応機構の解明, 第 100 回触媒討論会, 2007 年 9 月 17-20 日, 札幌市
29. 田中庸裕, Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 触媒による液相アルコール光酸化反応, 2007 年 9 月 17-20 日, 札幌市
30. 田中庸裕, XANES 解析による担持タンゲステン種の構造解明, 第 10 回 XAFS 討論会, 2007 年 7 月 25-27 日, 札幌市
31. 田中庸裕, NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒の Nb 局所構造

と光 SCR 反応活性, 第 10 回 XAFS 討論  
会, 2007 年 7 月 25-27 日, 札幌市

32. 田中庸裕, 光触媒によるアンモニア分子  
の活性化:低温アンモニア脱硝と低温ア  
ンモニア除去, ジョイントシンポジウム  
(7) ナノで展開する新機能材料とテク  
ノロジー, 2007 年 6 月 19 日, 東京都
33. Tsunehiro Tanaka, Liquid phase  
Photooxidation of alcohol over niobium  
oxide without solvents, China-Japan  
Symposium on Selective Oxidation  
Catalysis (CJ-SSOC), 2009 年 4 月 22-25 日,  
Xiamne
34. Tsunehiro Tanaka, Photoassisted catalytic  
selective reduction of NO with ammonia,  
China-Japan Symposium on Selective  
Oxidation Catalysis (CJ-SSOC), 2009 年 4 月  
22-25 日, Xiamne

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

田中 庸裕 (Tanaka Tsunehiro)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 70201621

### (2)研究分担者

宍戸 哲也 (Shishido Tetsuya)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号 : 80294536

佐藤 徹 (Sato Tohru)  
京都大学・福井謙一研究記念センター・准教授  
研究者番号 : 70303865

### (3)連携研究者

寺村謙太郎 (TERAMURA KENTAROU)  
京都大学・次世代開拓研究ユニット・助教  
研究者番号 : 80401131