

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15359

研究課題名(和文)半導体光触媒と金属ナノ粒子触媒の協奏的な触媒作用を利用した有機変換反応の開発

研究課題名(英文)Development of Organic Transformation Reactions Using Concerted Catalysis of Semiconductor Photocatalysts and Metal Nanoparticle Catalysts

研究代表者

山本 旭 (Yamamoto, Akira)

京都大学・人間・環境学研究科・助教

研究者番号：30769443

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：半導体型光触媒の活性を向上させる手段として、その表面に金属ナノ粒子などの助触媒を添加する手法が用いられる。本研究では、この助触媒を光触媒粉末とは別の担持型の金属触媒粉末として添加した際の光触媒活性について調査した。メタノールからの水素生成反応では、助触媒を担持型の金属触媒粉末として添加する手法は従来の直接担持型の手法に匹敵する水素生成量を与えた。またアセトニトリルを基質としたベンゼンのシアノメチル化反応では、開発した手法のほうが既存の方法よりも優れた光触媒活性を示した。本研究により助触媒の添加方法の1つとして金属担持型の触媒を添加する本手法が有効であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、酸化チタンに代表される光触媒は環境浄化など様々な用途で利用されているが、光触媒自体の性能を向上させることができれば更なる高機能化が達成可能になると期待される。本研究は、光触媒の活性を向上させるために添加する助触媒の添加方法に関するものである。本研究では、これまでに一般的に用いられてきた光触媒材料に助触媒を直接担持しない条件でも助触媒が機能することを見出した。得られた知見は光触媒の性能向上のための助触媒の添加方法に対して新しい選択肢を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：The addition of metal co-catalysts to semiconductor photocatalysts is one of the common techniques to improve the photocatalytic activity. In this study, we investigated the effect of the addition of the supported metal catalysts without having photocatalytic activity into photocatalytic reaction systems. In the photocatalytic hydrogen production from methanol aqueous solution, the addition of the supported metal catalysts improved the photocatalytic activity compared to the pristine titanium dioxide photocatalysts without having co-catalyst and the hydrogen production rate was comparable to that of the conventional method that metal nanoparticles were directly supported onto the photocatalyst surface. In the photocatalytic cyanomethylation of benzene with acetonitrile, the developed method showed better photocatalytic activity than that of the conventional one. This study will provide another option in the addition methods of co-catalysts to semiconductor photocatalysts.

研究分野：光触媒

キーワード：光触媒 金属ナノ粒子 有機化合物変換 酸化チタン 光照射

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

酸化チタンに代表される固体光触媒は紫外光照射下で有害な有機化合物を分解・無害化することが可能であることは古くから知られている。メカニズムとしては、固体光触媒への光照射に伴い電子と正孔が生成し、それぞれが酸化・還元反応をそれぞれ進行させる。特に酸化チタン上で生成する正孔により一般的に温和な条件では活性化の難しい安定な C-H 結合を開裂可能である。酸化チタンの持つ強い酸化力は安定な化学結合を活性化可能であるという点で魅力的ではあるが、様々な分子や官能基を同時に活性化してしまうため、選択的な物質変換反応や合成反応に適用することは難しい場合が多い。そこで研究代表者らは酸化チタンの表面またはその近傍で誘起される化学反応や表面現象を明らかにし、それを制御することにより酸化チタン光触媒を選択的な物質変換反応へと応用することを目的として研究を行ってきた。その中で最近、TiO₂などの光触媒を用いた有機化合物の変換反応に金属ナノ粒子を担持した固体触媒を添加することにより、反応速度や収率が向上する例を見出してきた。一般に、TiO₂などの光触媒の表面に直接、助触媒となる金属ナノ粒子を添加すると活性が向上する例が多く知られている。活性向上のメカニズムとしては光励起により生成した電子や正孔が助触媒へ移動し、電荷分離が促進されるためと理解される場合が多い。一方で、我々の見出した Pt/Al₂O₃などの金属ナノ粒子担持型の触媒を固体光触媒と混合して使用する場合は、Pt/Al₂O₃粒子と TiO₂粒子が協同的に機能していることを示す結果が得られているが、詳細なメカニズムは明らかになっていない。また、本手法が適用可能な光触媒反応についても十分な検討がなされていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、以下に示す2つの固体光触媒反応系に対して担持型の金属ナノ粒子触媒の添加効果を検討することを目的とした。

- (1) TiO₂光触媒を用いたメタノールからの水素生成反応
- (2) TiO₂光触媒を用いたベンゼンとアセトニトリルからのベンジルシアニドの合成

3. 研究の方法

光触媒反応試験は、閉鎖型もしくは流通型反応装置を用いて実施した。酸化チタン触媒は主に高比表面積を有するアナターゼ型のもの(石原産業, ST-01)を使用した。光照射は300W Xeランプを用いて適切なカットオフフィルターを用いて行った。X線吸収分光(XAFS)測定はPhoton Factoryにて実施した。

4. 研究成果

(1) TiO₂光触媒を用いたメタノールからの水素生成反応

メタノール水溶液からの光触媒的な水素生成反応を実施した。本反応は、光触媒的な水分解反応の半反応と認識されており光触媒の性能評価として一般的な反応の一つである。また酸化チタンをはじめ多くの固体光触媒に対して白金を添加することにより、本反応における水素生成速度が向上することが知られている。本研究では、このメタノールからの水素生成反応をモデル反応としてアルミナ担持白金ナノ粒子触媒(Pt/Al₂O₃)の添加効果について検討を行った。

図1(a)には、Ptの添加量に対する水素生成量の依存性を示す。TiO₂へのPtの担持方法としては含浸法(IMP)と光析出法(PD)の2つの方法を採用した。まず、通常のPt/TiO₂光触媒では、どちらの調製法を用いた場合でも担持量が1wt%以下で光触媒活性が最大となる山形の変化が確認された。また、水素の生成量は光析出法の方が含浸法よりも高いという結果になった。次に、酸化チタン光触媒に対して、含浸法で調製したPt/Al₂O₃粉末を添加して反応を行ったところ(図1, TiO₂+Pt/Al₂O₃(IMP)), 大幅な活性の向上がみられた。図1(a)に示すようにPtなしのAl₂O₃を加えた場合では低活性であることから、Al₂O₃上に担持されたPtが水素生成を促進していることが分かった。また、興味深いことに、PtをTiO₂上に直接担持した場合では最適以上のPtを担持すると触媒活性は大幅に低下するのに対して、Pt/Al₂O₃として添加した場合では広い担持量領域で高い活性を維持することが分かった。

光照射下での反応中におけるPtの状態の変化をin situ XAFS測定により検討した。Pt/TiO₂では、反応前ではPtは酸化された状態にあったが、光照射によってホワイトライン強度の大幅な減少が確認された。これは光励起電子によって高酸化数のPtがゼロ価の金属状態まで還元されたためであると考えられる。一方で、TiO₂+Pt/Al₂O₃(IMP)においても類似のピークトップの減少が確認され、Ptが還元されていることがわかった。別途実施したPt/Al₂O₃(IMP)に光照射を行った場合では、ピークトップの強度はほとんど変化しなかったことから、TiO₂+Pt/Al₂O₃(IMP)系においても、Pt種の還元はTiO₂の光励起に由来するものと考えられる。

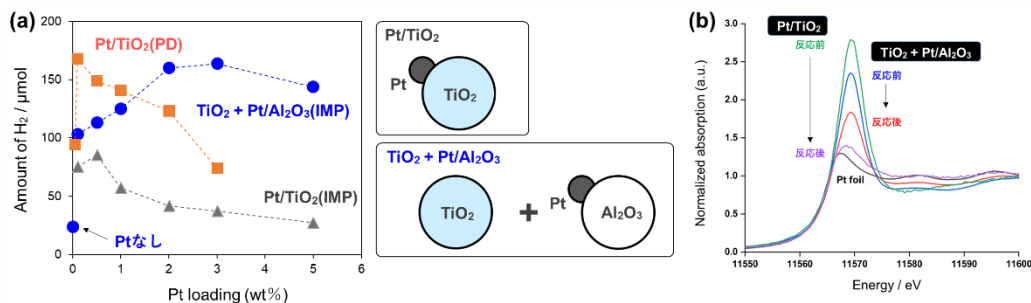


図1 (a) メタノールからの水素生成反応におけるPt担持量の効果. 括弧内はPtの担持方法 (PD: 光析出法, IMP: 含浸法). 40vol%メタノール水溶液を使用. 水素の生成量は光照射開始から30分後にガスクロマトグラフで定量した. (b) 光触媒反応後の触媒のXAFS分析結果.

上記の光励起電子の移動に関する知見を得ること目的として, 気相におけるメタノールからの水素生成反応を検討した. 本検討では, 触媒粉末を顆粒状としガスの上流側に TiO₂ 光触媒を下流側に Pt/Al₂O₃ 触媒を配置し, その間にスペーサーとして石英砂を詰めて不活性ガスをキャリアとしてメタノールと水蒸気の混合ガスを流し, 側面から光照射を行った. その結果, スペーサーを挟み込み TiO₂ 光触媒と Pt/Al₂O₃ 触媒が非接触の状況においても TiO₂ のみの場合と比較して 10 倍以上の水素生成速度が得られた. また, スペーサーの長さを変更したところ, スペーサーの長さが増加するにつれて水素生成速度が低下することがわかった. これらの結果から, 光触媒により活性化された化学種がスペーサーを移動し, Pt 上で水素を生成しているものと考えられる.

本検討により, 通常は直接光触媒上に形成させる助触媒ナノ粒子を別の担体とのコンポジットとして添加しても機能することを見出し, 本手法では直接担持した場合に匹敵する活性が得られることがわかった. また, 上記手法で添加した場合には幅広い Pt 担持量領域で高い活性を示すという点が特徴である. 助触媒を直接担持した場合には, Pt 担持量の増加により助触媒が光励起により生成した電子と正孔の再結合サイトとなっている可能性が考えられるが, 今回のように別の担体に担持した状態で添加した場合には Pt が再結合中心として機能するという負の効果を抑制できた可能性がある.

(2) TiO₂ 光触媒を用いたベンゼンとアセトニトリルからのベンジルシアニドの合成

既報により, 酸化チタン光触媒を用いることでベンゼンとアセトニトリルのカップリング反応が進行し, ベンジルシアニドが生成することが報告されている (反応式は図 2 参照). 本研究では, 上記の光触媒反応における金属ナノ粒子触媒の添加効果を検討した. ここでは助触媒として Pd ナノ粒子を選択した. 直接担持した場合と Al₂O₃ に担持して添加した場合において, Pd の担持量の効果を検討したところ, 直接担持した場合にはベンジルシアニドの生成量は 1wt% を最大とした山なりの傾向を示したが, 担持触媒として添加した場合には高担持量領域でも活性の低下は認められなかった. これは先に示したメタノールからの水素生成反応と同様の傾向である. また, 最適担持量 (1wt%) においては担持系触媒として添加したほうが高い生成量を得られた. 上述のメタノールからの水素生成反応では, 担持触媒として金属ナノ粒子を添加した際の光触媒活性は, 直接担持した場合と同程度となったが, 上記の結果から担持型の金属ナノ粒子触媒を別途添加することにより生成物の収量が向上する例が示された.

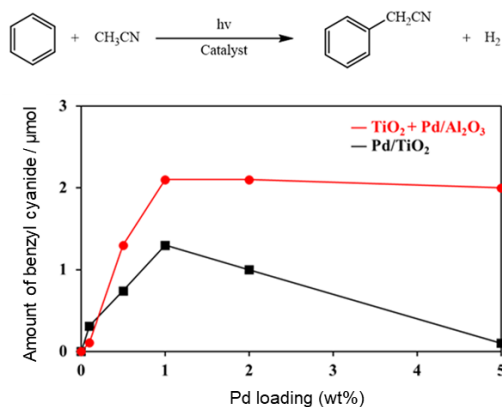


図2 ベンゼンとアセトニトリルの混合溶液に光触媒を加え, 光照射した際のシアノメチルベンゼンの生成量.

以上 (1) (2) より, 金属ナノ粒子を担持型触媒粉末として光触媒反応系に添加する手法は, 典型的な光触媒に直接担持する方法と比較して同程度からそれ以上の光触媒活性を示すことがわかった. また, 従来法では金属担持量が多い領域では大幅な活性低下が見られたが, 本手法ではその活性低下の度合いが小さく幅広い担持量領域で高い活性を示すことがわかった.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Park Soyeong, Jeong Jaeyoung, Fujita Ken-ichi, Yamamoto Akira, Yoshida Hisao	4. 巻 142
2. 論文標題 Anti-Markovnikov Hydroamination of Alkenes with Aqueous Ammonia by Metal-Loaded Titanium Oxide Photocatalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 12708 ~ 12714
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c04598	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naniwa Shimpei, Yamamoto Akira, Yoshida Hisao	4. 巻 -
2. 論文標題 Visible light-induced Minisci reaction through photoexcitation of surface Ti-peroxo species	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cy00248a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tyagi Akanksha, Matsumoto Tomoya, Yamamoto Akira, Kato Tatsuhisa, Yoshida Hisao	4. 巻 150
2. 論文標題 Metal Cocatalyst Directing Photocatalytic Acetylation of Toluene via Dehydrogenative Cross-Coupling with Acetone	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysis Letters	6. 最初と最後の頁 31 ~ 38
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10562-019-02923-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計27件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Kexin Zou, Shimpei Naniwa, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida
2. 発表標題 Benzene Methylation by Acetic Acid with Platinum-loaded Titanium Oxide Photocatalysts
3. 学会等名 第9回 JAC1/GSC シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浪花晋平, 山本旭, 吉田寿雄
2. 発表標題 炭化水素の光触媒的ホモカップリング反応における構造活性相関の定量的研究
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浪花晋平, 山本旭, 吉田寿雄
2. 発表標題 光触媒的脱水素型ホモカップリング反応における構造物性活性相関の基質依存性
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浪花晋平、山本旭、吉田寿雄
2. 発表標題 多変量解析による光触媒的脱水素型ホモカップリング反応における構造活性相関の解明
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kexin Zou, Shimpei Naniwa, Yuta Saito, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida
2. 発表標題 Methylation of Benzene by Acetic Acid with Metal-loaded Titanium Dioxide Photocatalysts
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 齊藤祐太、山本旭、吉田寿雄
2. 発表標題 Dehydrogenative cyanomethylation of benzene with a mixture of titanium dioxide photocatalyst and supported Pd catalyst
3. 学会等名 OKCAT2019 (Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浪花晋平、山本旭、吉田寿雄
2. 発表標題 表面チタンペルオキシ種光励起によるミニスキ反応
3. 学会等名 第43回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学大学院人間・環境学研究科 吉田寿雄研究室 http://yoshida.jinkan.kyoto-u.ac.jp/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	吉田 寿雄 (Yoshida Hisao) (80273267)	京都大学・大学院人間・環境学研究科・教授 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------