

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15390

研究課題名（和文）太陽光を用いた水中での光酸化反応を可能とする新規半導体光触媒システムの構築

研究課題名（英文）Selective oxidation of organic materials under solar-light irradiation using visible-light driven photocatalysts

研究代表者

奥中 さゆり（Sayuri, Okunaka）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員

研究者番号：70849942

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：半導体光触媒を利用した太陽光エネルギー変換による選択酸化反応は、環境調和の観点から、持続可能な物質変換プロセスの実現に向けて重要な有機合成技術の一つである。これまでに、様々な可視光応答型の半導体光触媒が報告されているが、特にドーパ系SrTiO<sub>3</sub>（SrTiO<sub>3</sub>:M）は、可視光照射下、犠牲剤であるメタノールを酸化しながら、高効率に水素を生成可能な光触媒として知られている。しかし、これらの光触媒の有機物の酸化能に関しては、殆ど検討されていない。そこで本研究では、これらの光触媒を用いた可視光照射下における芳香族アルコールやアミンの光有機酸化反応について検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

クリーンなエネルギー源である太陽光を利用した有機変換反応は、環境調和の観点から、持続可能な物質変換プロセスの実現に向けて重要な触媒技術の一つである。特に、太陽光に多く含まれる可視光に反応する半導体光触媒を用いた有機変換反応は、既存の固体触媒や電解触媒を利用したプロセスに比べて、厳しい反応条件や危険な試薬、電力を必要としない低環境負荷なプロセスである。本研究では、数ある有機変換反応の中で、薬品や香料の合成プロセスの起点となる重要な反応を、可視光応答型の光触媒を用いて実現することができた。

研究成果の概要（英文）：Selective oxidation of organic materials for the synthesis of fine chemicals and pharmaceuticals has received much attention in chemical research. In particular, selective oxidation using a semiconductor photocatalyst under visible-light irradiation will be one of the breakthrough technologies for sustainable energy conversion process. However, the famous semiconductor photocatalyst, such as TiO<sub>2</sub>, has the following drawbacks; low photoactivity, poor selectivity and lack of utilization of visible light, and therefore hinder its application. Here, we attempted to examine photocatalytic selective oxidation of organic materials, using metal doped SrTiO<sub>3</sub> as a visible light responsible photocatalyst.

研究分野：光触媒

キーワード：光触媒 酸化反応 可視光

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

クリーンなエネルギー源である太陽光を利用した選択酸化をはじめとした有機変換反応は、環境調和の観点から、持続可能な物質変換プロセスの実現に向けて重要な触媒技術の一つである。特に、太陽光に多く含まれる可視光に反応する半導体光触媒を用いた有機変換反応は、高い安定性・低環境負荷である利点を有する。これまでに、様々な可視光応答型の半導体光触媒が報告されているが、中でも、ドープ系の SrTiO<sub>3</sub> 光触媒である SrTiO<sub>3</sub>:M (M = Rh, Ir など) は、可視光照射下において、犠牲剤としてメタノールを含む水溶液から高効率に水素を生成可能な光触媒として知られている。しかし、現状では SrTiO<sub>3</sub>:M を用いて光照射下で有機変換反応が進行するという報告は限られており、SrTiO<sub>3</sub>:M の光有機変換反応の拡張や、その高効率化が求められる。

### 2. 研究の目的

上述の背景の中、数ある有機変換反応の中で、ベンジルアルコールやベンジルアミンを基質として用いたアルデヒドやイミンへの選択酸化反応は、薬品や香料の合成プロセスの起点となる重要な反応一つである。したがって、今回、我々は、これらの反応を、可視光照射下、SrTiO<sub>3</sub>:M を用いた検証のプロトタイプとして選択し、助触媒担持やメディエーター添加が反応活性へ与える影響を検証した。

### 3. 研究の方法

SrTiO<sub>3</sub>:M 光触媒粒子は、TiO<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub>, ドープする遷移金属酸化物 (Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> など) を原料とした固相反応法により作製し、1000-1100 °C で 10 時間焼成することで得た。この SrTiO<sub>3</sub>:M 光触媒粒子に、光還元法により各種助触媒 (Pt, Pd, Au, Rh) を 0.05-1.5 w% 担持した。得られた光触媒については、走査型顕微鏡、X 線光電子分光法 (XPS) などを用いて分析した。光酸化反応は、Pyrex 製ガラスセル、光源には 300 W Xe ランプ ( $\lambda > 410 \text{ nm}$ ) を用いて 1 気圧酸素下で行った。基質であるベンジルアミン、および、反応により生成するイミンは高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により定量した。

### 4. 研究成果

#### 4 - 1. SrTiO<sub>3</sub>:M を用いた光酸化反応におけるドープ金属の効果

まず、用いる光触媒におけるドープ金属の効果について、基質としてベンジルアルコールを用いて可視光照射下における光酸化反応をプロトタイプとしてスクリーニングを行った。その結果、図 1 に示す通り、Rh をドープした SrTiO<sub>3</sub> で最も高い光酸化活性を示した。そのため、以降は Rh をドープした SrTiO<sub>3</sub> を用いて検討を行った。

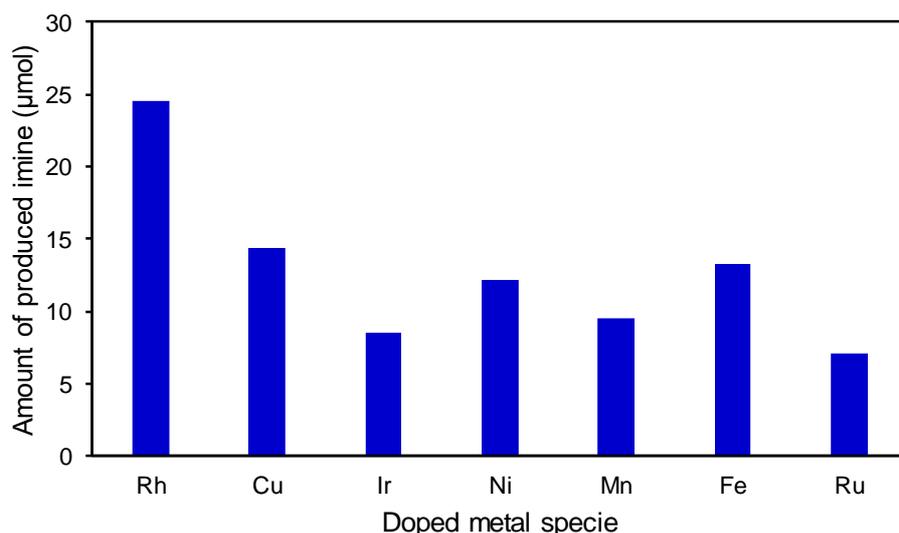


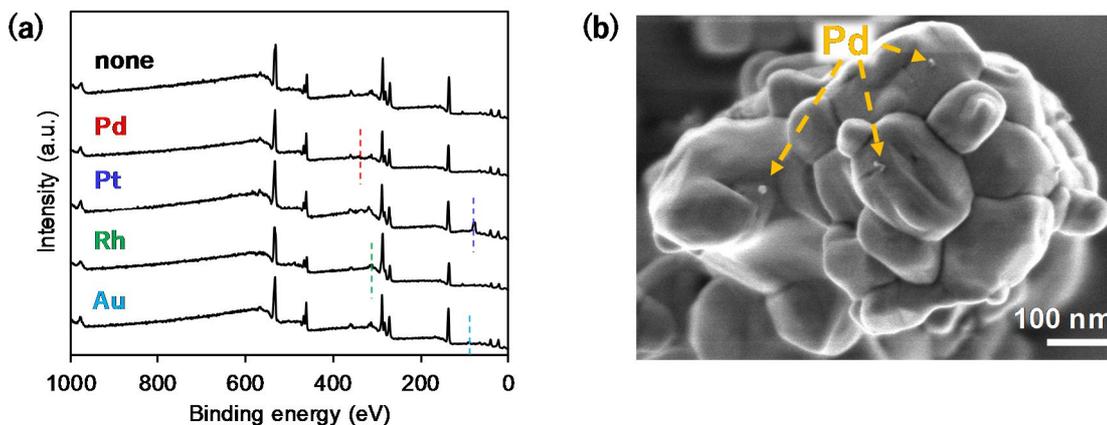
図 1. SrTiO<sub>3</sub>:M を用いた可視光照射下におけるベンジルアミンの酸化反応

#### 4 - 2. SrTiO<sub>3</sub>:Rh を用いた光酸化反応

得られた各種助触媒担持 SrTiO<sub>3</sub>:Rh 光触媒粉末 (M/SrTiO<sub>3</sub>:Rh, M = Pd, Pt, Au, Rh) の XRD パターンおよび UV-vis スペクトルは、未担持の粉末のそれらと変わらなかったことから、助触媒担持プロセス中に不純物が生成していないことや、担持した助触媒による光吸収阻害の影響がないことが示唆された。XPS スペクトルにおいては、SrTiO<sub>3</sub>:Rh に由来する Sr, Ti, Rh のピークに加えて Pt, Pd, Au, Rh のピークがそれぞれの試料で観察されたことから、助触媒が担持されていることを確認した (図 2 (a))。さらに、SEM 像からは、10 nm 以下の各種助触媒微粒子が光触媒表面に担持されていることが明らかとなった (例として図 2 (b) に Pd 担持 SrTiO<sub>3</sub>:Rh の SEM 像を

示す)。

図 2. 各種助触媒を担持した SrTiO<sub>3</sub>:Rh の (a) XPS スペクトル, および, (b) Pd 担持 SrTiO<sub>3</sub>:Rh の SEM 像



これらの M/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 粉末を用い, 1 気圧の酸素存在下, ベンジルアルコールやベンジルアミンの光酸化反応を行うと, 全ての粉末で酸化反応が進行して目的のベンズアルデヒドやイミンが 95% 以上の高い選択性で得られた。中でも, Pd を担持した粉末が最も高い活性を示した (図 3 (a))。Pd/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 粉末を用いた可視光照射下におけるベンジルアルコールやベンジルアミンの選択酸化活性は, Pd 担持量によっても変化し, 0.5 wt% の Pd を担持した場合に最も高い活性を示した (図 3 (b))。

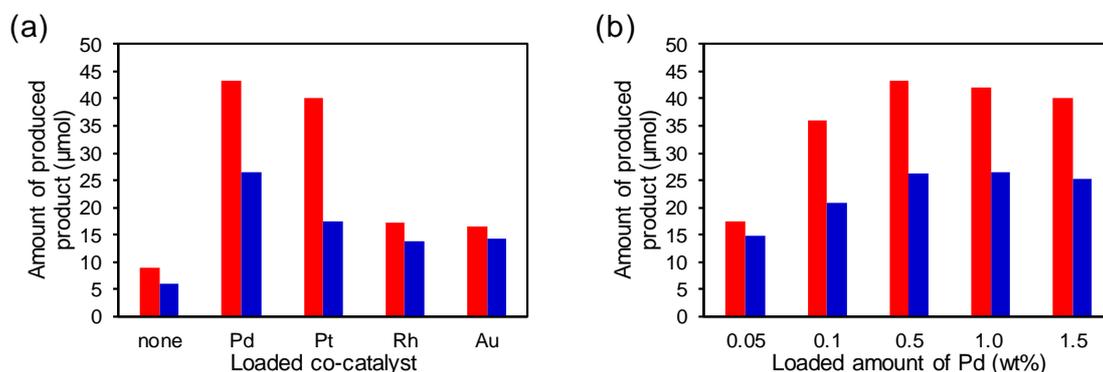


図 3. SrTiO<sub>3</sub>:Rh を用いた可視光照射下でのベンジルアルコールおよびベンジルアミンの酸化反応における (a) 担持する助触媒種類の影響, および, (b) Pd 担持量の影響 (赤: ベンズアルデヒド, 青: イミン)

この Pd/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 粉末における光酸化反応は, 光触媒, 酸素, 光照射をそれぞれ除いたコントロール実験により (表 1), 酸素雰囲気下, 光照射により進行していることが明らかとなった。

表 1. Pd/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 光触媒を用いたベンジルアルコールおよびベンジルアミンの酸化反応におけるコントロール実験

Reaction conditions	Amount of produced	
	aldehyde (μmol)	imine (μmol)
Standard	43.2	26.3
No catalyst	n.d.	n.d.
Under dark	n.d.	n.d.
Under air	38.4	22.1
Under N <sub>2</sub>	1.2	5.1

半導体光触媒を利用するメリットの一つに, 高いリサイクル性が挙げられる。そのため, 本研究で使用した Pd/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 光触媒について, リサイクル実験を行った。本実験では, 反応終了後

の Pd/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 粉末を、アセトニトリルおよび水で洗浄後、乾燥させ、次の反応に再利用した。その結果、図 4 に示す通り、Pd/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 粉末を用いたベンジルアルコールおよびベンジルアミンのどちらの光酸化反応においても、5 回目の再利用までの範囲では、活性が殆ど変化しなかったことから、高いリサイクル性を示すことが明らかとなった。

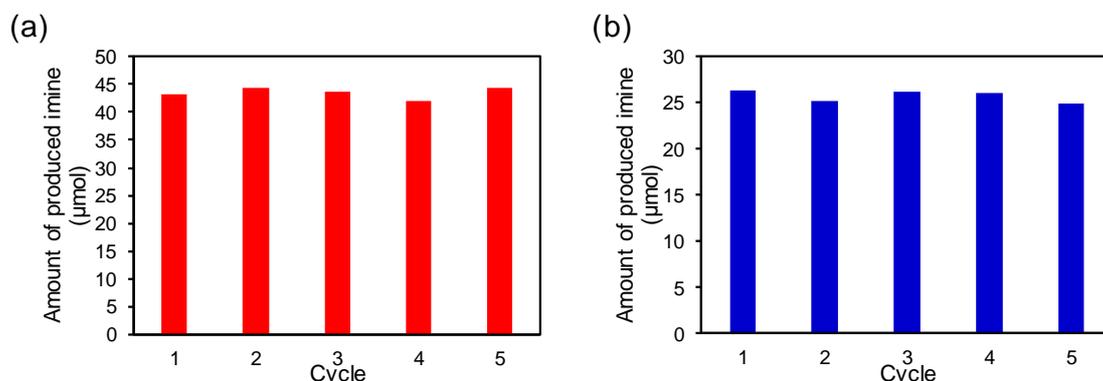


図 4. SrTiO<sub>3</sub>:Rh を用いた可視光照射下での(a)ベンジルアルコールおよび(b)ベンジルアミンの酸化反応におけるリサイクル実験

なお、Pd/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 粉末を用いたベンジルアルコールおよびベンジルアミンの光酸化反応におけるアクションスペクトルを図 5 に示す。本アクションスペクトルの立ち上がり波長は、Pd/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 光触媒における Rh<sup>3+</sup> 価のドナー準位から伝導帯への励起波長と一致しており、Pd/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 光触媒の光励起キャリアを利用して酸化反応が進行していることが明らかとなった。また、ベンジルアルコールおよびベンジルアミンの光酸化反応における量子収率は、それぞれ 0.21% @420 nm および 0.25% @420 nm であった。

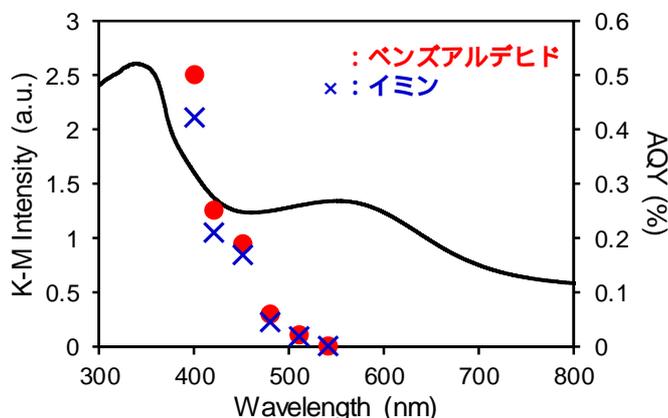


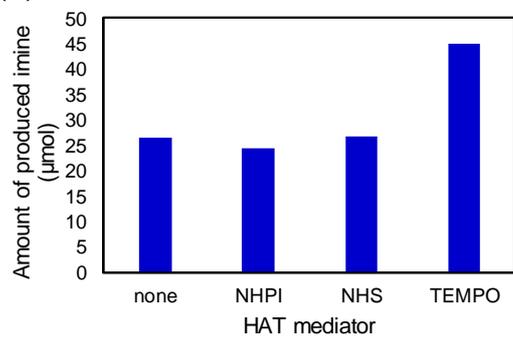
図 5. Pd/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 粉末を用いたベンジルアルコールおよびベンジルアミンの光酸化反応におけるアクションスペクトル

#### 4 - 3 . SrTiO<sub>3</sub>:Rh を用いた光酸化反応におけるメディエーター添加効果

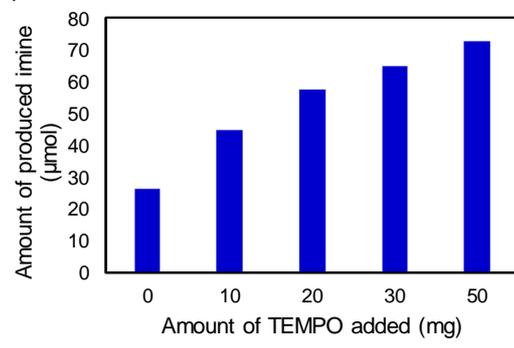
上述の酸化反応を促進するメディエーターとして水素原子移動 (HAT) 触媒を系中に添加し、その効果を検証した。その結果、ニトロキシラジカルを有する HAT 触媒として、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (TEMPO) を添加することで、酸化活性が飛躍的に向上することを見出した (図 6 (a)). また、TEMPO の添加量によっても活性が変化し、添加量増加に伴って、活性が向上する傾向がみられた (図 6 (b)). この TEMPO は、光励起生成した正孔を効率よく捕捉して自らは還元されながら基質を酸化するため、反応が促進したものと考えられる。このような可視光応答性の半導体光触媒と、HAT 触媒を組み合わせた有機合成反応の報告例は殆どなく、当該分野において新たな知見を見出す成果が得られた。

図 6. Pd/SrTiO<sub>3</sub>:Rh を用いた可視光照射下でのベンジルアミンの酸化反応における(a) HAT 触媒添加効果、および、(b) TEMPO 添加量の影響

(a)



(b)



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Aitsuki Kana, Fukushima Daiki, Nakahara Hiroki, Yo Kazumune, Kodera Masahito, Okunaka Sayuri, Tokudome Hiromasa, Koitaya Takanori, Hitomi Yutaka	4. 巻 46
2. 論文標題 In situ decomposition of bromine-substituted catechol to increase the activity of titanium dioxide catalyst for visible-light-induced aerobic conversion of toluene to benzaldehyde	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 9010-9016
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2NJ00571A	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 Okunaka Sayuri, Hitomi Yutaka, Tokudome Hiromasa	4. 巻 414
2. 論文標題 Boosting the visible-light-induced toluene oxidation via synergistic effect between nanoparticulate Pd/BiVO <sub>4</sub> photocatalyst and a cyclic nitroxyl redox mediator	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Catalysis	6. 最初と最後の頁 137 ~ 142
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcat.2022.09.007	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4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 奥中さゆり、佐山和弘
2. 発表標題 SrTiO <sub>3</sub> 系光触媒を用いた可視光照射下におけるアミン類の選択酸化反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥中さゆり、佐山和弘
2. 発表標題 RhドーブSrTiO <sub>3</sub> 光触媒を用いた可視光照射下における芳香族アルコールおよびアミン類の選択酸化反応
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 奥中さゆり、佐山和弘
2. 発表標題 可視光応答型SrTiO <sub>3</sub> 系光触媒粉末を用いたアミン類の選択光酸化
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Sayuri Okunaka
2. 発表標題 Selective Oxidation of Aromatic Alcohol and Amine under Visible-light Irradiation Using Rh doped SrTiO <sub>3</sub> Photocatalyst
3. 学会等名 2022 MRS fall meeting & exhibit (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------