

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620144

研究課題名(和文)ベンゼン類の高選択的 direct 水酸化を実現する新規可視光応答型光触媒系の開発

研究課題名(英文) Development of highly selective organic synthesis systems based on visible light responsive WO₃ photocatalysts

研究代表者

阿部 竜 (ABE, Ryu)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：60356376

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新規に開発した可視光応答型の酸化タングステン系光触媒を用い、ベンゼンからの直接水酸化反応などの有機合成反応を、光のエネルギーを利用することによって、酸素と水分子のみを反応剤として高選択的に進行させうる新規な光触媒有機合成系の開発を目指して検討を行った。これまで光触媒材料として主に用いられてきた酸化チタン系とは異なり、酸化タングステン系光触媒は有機物が溶解した水溶液中においても水分子を選択的に酸化して水酸化ラジカルを生成することが可能であり、この水酸化ラジカルがベンゼンなどの基質と反応することにより、酸化分解が抑制されて、水酸化物または部分酸化物が高選択的に得られることを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this research program, we revealed that Particles of WO₃ loaded with appropriate cocatalyst such as Pt can produce phenol from benzene with high selectivity in water containing molecular O₂; the selectivity for phenol were much higher than those on conventional TiO₂ photocatalysts that generated CO₂ as a main product. The reactions using ¹⁸O-labeled O₂ and H₂O clearly and firstly revealed that the holes generated on Pt/WO₃ react primarily with H₂O molecules, even in the presence of benzene in aqueous solution, selectively generating OH radicals that subsequently react with benzene to produce phenol. In contrast, a portion of holes generated on TiO₂ photocatalysts reacts directly with benzene molecules. This direct oxidation of substances by holes undoubtedly enhanced non-selective oxidation, consequently lowering selectivity for phenol by TiO₂. The WO₃ photocatalysts also exhibited high selectivity for partial oxidation of various alcohols to aldehydes or ketones in aqueous solution.

研究分野：光触媒

キーワード：光触媒 ベンゼン水酸化 可視光 酸化タングステン 流通系 アルコール部分酸化 水の酸化

1. 研究開始当初の背景

(1) ベンゼン類の直接水酸化反応

フェノールは工業的価値の高い化合物であり、現在クメン法を用いてベンゼンから生産されているが、エネルギーを大量に消費する多段プロセスであり、爆発性の中間体を経由する等の問題から、これを代替する「ベンゼンの直接水酸化」の開発が長らく切望されてきた。様々な系が検討されてきたが、本反応は極めて難易度が高く、実用に資する反応系は確立されていなかった。

(2) 半導体光触媒を用いた有機合成反応

半導体光触媒を用いた有機合成反応は、光エネルギーを駆動力とし、酸素分子 (O_2) や水分子 (H_2O) を酸化剤あるいは還元剤として反応が進行しうることから、環境調和型の合成プロセスとして期待され、上述のベンゼンの直接水酸化によるフェノール生成を始めとする各種有機合成反応への適用が活発に研究されてきた。しかし、光触媒材料として最も広く用いられる酸化チタン (TiO_2) は、各種有害物質の分解無害化にすでに実用化されていることから分かるように、有機物の完全酸化反応に高い活性を示す。このため、従来の TiO_2 光触媒をそのまま有機合成反応に適用した場合には、一度生成した目的生成物が容易に逐次酸化されるため、目的生成物への選択性が低くなるという課題を有していた。実際に、 TiO_2 系光触媒を用いたベンゼンの直接水酸化では、フェノール類への選択率は高くても 30% 程度にとどまっていた。

(3) 酸化タングステン系光触媒

一方で本研究課題の研究代表者らは、長年にわたり有機物の酸化には不活性と見なされてきた酸化タングステン (WO_3) 粒子の表面に、光析出法により白金 (Pt) ナノ粒子を担持させて用いると、可視光照射下において有機物酸化に極めて高い活性を示すことを見出した (R. Abe, et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7780)。この Pt- WO_3 光触媒の反応特性を詳細に調べた結果、トルエンなどの芳香環開裂に対して特異的に活性が低く、特に水溶液中では芳香環の開裂がさらに抑制されることを見出し「Pt- WO_3 光触媒を用いてベンゼン環を開裂させずに水酸基を導入する」という逆転の発想にたどり着いた。実際に Pt- WO_3 光触媒を用いて分子状酸素を含む水溶液中でベンゼン直接水酸化を検討したところ、可視光照射によって定常的にフェノールが生成し、ベンゼンの転化率が 70% 程度と高い場合でもフェノール選択率は 80% 程度と極めて高い値となった (R. Abe et al, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1405)。

2. 研究の目的

本研究では、上述の背景のもと、難易度の極めて高い化学反応として知られる「ベンゼン環の直接水酸化による高選択的フェノール類の合成」を、新規 WO_3 系光触媒を用い、

酸素と水分子のみを反応剤として可視光照射下で実現することを目指した。 WO_3 系光触媒の特異な反応特性の解明を進め、これに基づく高活性化と選択性向上を図ることを第一の目的として進め、さらに他の有機基質の選択酸化反応への展開も図る。また、これらの光触媒反応を従来のバッチ型反応系から流通系へ展開することで、生成物の逐次酸化を抑制し、かつ生成物を連続抽出できる光触媒合成系の実証も目指して研究を進めた。

3. 研究の方法

(1) 各光触媒試料の調製

酸化タングステン (WO_3) 試料として主に、高純度化学研究所社製の WO_3 粒子を主に用いた。これを懸濁と遠心分離の繰り返しによって分級し、得られた粒径 50~200 nm の微粒部 (主に単斜晶、比表面積 $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 上に、光析出法を用いて Pt を 0.1 wt% 担持させた (以後 Pt/ WO_3 -K と記述する)。比較試料として、 WO_3 -Y (山中化学、単斜晶、 $2.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、 WO_3 -S (添川化学、単斜晶、 $1.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を用いた。また TiO_2 試料として、 TiO_2 -P2X (Degussa 社製、アナターゼとルチルの混合相、 $59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、 TiO_2 -M (Merck 社製、アナターゼ相、 $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) および TiO_2 -J (触媒学会参照触媒 JRC-TIO-8、アナターゼ相、 $338 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を用い、同様の手法で Pt を担持させた。

また、直方体形状を有する WO_3 粒子を以下に示す水熱合成法で調製した。タングステン酸ナトリウム二水和物の水溶液を陽イオン交換 (DOWEX 500W-X2) 処理してタングステン酸コロイド溶液を調製した。この溶液をオートクレーブ中、窒素雰囲気下 315 °C において 2 h 保持した。得られた試料をイオン交換水を用いて洗浄した後、減圧乾燥した。

(2) バッチ式光触媒反応

ベンゼン水酸化反応は、Pyrex 製試験管 (内容積: 約 15 mL) に水 (7.5 mL) およびベンゼン ($18.8 \mu\text{mol}$, 2.5 mmol L^{-1} 相当) および光触媒粒子 (50 mg) を加え、マグネチックスターラーを用いて攪拌を行い、試験管外部に冷却水を循環させて温度を 279 K に保持した。特に記述の無い限り、反応は空気雰囲気で行った。300W キセノンランプを光源とし、波長 300~500 nm の紫外光と可視光の両方を含む光、またはカットオフフィルターを通して波長 400~500 nm の可視光のみを照射した。各種アルコール類の酸化反応は、基本的に上記と同様の手法で行った。液相の生成物は、フォトダイオードアレイ検出器を装着した高速液体クロマトグラフ (HPLC) およびガスクロマトグラフ - 質量分析計 (GC-MS)、気相の生成物はガスクロマトグラフ (GC) を用いて定性・定量を行った。

(3) 流通式光触媒反応

上部照射型流通反応セルに各種触媒を固定化したガラス基板を設置した。純水 (Milli-Q 水) に各基質を加えた溶液を、シリ

ンジに注入した。このシリンジをセルに接続し、一定流量でセル内に溶液を流通させて、UV 照射器 (YMC, $\lambda = 365 \text{ nm}$) による照射を開始した。一定時間ごとに分取した反応溶液は上述の手法によって定性・定量を行った。

4. 研究成果

(1) 酸化タンゲステン系光触媒における高選択的ベンゼン直接水酸化の反応機構解明

Entry	Photocatalyst	Wavelength	Atmosphere	Conversion (%)		Selectivity (%) ⁽²⁾					Amount of CO ₂ / μmol
				⁽¹⁾ (irradiation time / min)	Phenol	Catechol	Resorcinol	Hydroquinone	Benzoquinone		
1	Pt/WO ₃ -K	$\lambda > 300$	O ₂	22.2 (60)	79.3	1.9	0	1.2	4.0	<0.1	8.8
				68.9 (240)	73.7	2.3	0.7	0	0.8	1.4	
2	PtWO ₃ -K	$\lambda > 400$	O ₂	26.6 (60)	83.8	1.4	0	1.2	2.8	<0.1	0.6
				52.5 (240)	75.1	1.4	0	2.9	1.2	0.6	
3	WO ₃ -K	$\lambda > 300$	O ₂	16.4 (240)	84.6	1.6	0	3.3	1.1	<0.1	0.6
4	PtWO ₃ -Y	$\lambda > 300$	O ₂	40.6 (60)	58.8	1.2	0	1.3	1.1	<0.1	
5	PtWO ₃ -S	$\lambda > 300$	O ₂	32.4 (60)	48.7	1.2	0	2.0	1.2	0.6	1.5
6	PdWO ₃ -K	$\lambda > 300$	O ₂	60.3 (240)	62.1	3.0	0	2.1	0.5	1.5	
7	Pt/TiO ₂ -P25	$\lambda > 300$	O ₂	38.0 (60)	25.9	0	0	0.6	1.1	4.1	13.6
				59.1 (240)	21.8	0	<0.1	0.8	0.1	0.8	
8	Pt/TiO ₂ -P25	$\lambda > 300$	Ar	13.3 (60)	60.8	0	0	0.9	0	0.4	0.3
				33.8 (240)	34.0	0	0.1	0.7	0	0.3	
9	TiO ₂ -P25	$\lambda > 300$	O ₂	82.5 (240)	20.6	<0.1	0	0.8	0.1	13.4	0.8
10	Pt/TiO ₂ -M	$\lambda > 300$	O ₂	43.0 (60)	31.0	2.8	0	1.9	0	0.8	
11	Pt/TiO ₂ -J	$\lambda > 300$	O ₂	48.9 (60)	26.5	0	1.3	0.1	0	1.2	0.1
				11.5 (15)	63.0	0	0	0.7	0	<0.1	
12	Pt/TiO ₂ -J	$\lambda > 300$	Ar	38.6 (60)	35.4	0	0.2	0.7	0	0.1	0.1

Initial concentration of benzene : 2.5 mmol L⁻¹; Solvent : H₂O 7.5 mL; Light source : 300 W Xe lamp

⁽¹⁾Conversion : $(C_{\text{benzene},0} - C_{\text{benzene},t}) / C_{\text{benzene},0} \times 10^2$; ⁽²⁾Selectivity : $C_{\text{products}} / (C_{\text{benzene},0} - C_{\text{benzene},t}) \times 10^2$

表 1 各種 WO₃ および TiO₂ を用いたベンゼン水酸化

各種の試料を用いて同様の反応を行った場合のベンゼン転化率、フェノールの選択率、および CO₂ 生成量を表 1 に示す。Pt/WO₃-K (Entry 1) においては、反応初期のベンゼン転化率が低い場合で約 79%、240 min 後に転化率が 69% に達してもなお 74% と、高いフェノール選択率が得られた。一方で、Pt/TiO₂-P25 (Entry 7) では、転化率が低い反応初期においてもフェノール選択率は 26% 程度と低く、時間経過と共に 20% 程度まで低下した。無担持の TiO₂-P25 (Entry 9) を用いた場合も 20% 程度の低いフェノール選択率となった。様々な試料を用い、同様の反応を行ったところ、いずれの Pt/WO₃ も Pt/TiO₂ 系に比べて明らかに高いフェノール選択率を示した。Pt/TiO₂ 系では芳香環の開裂と逐次酸化が進行しやすいが、Pt/WO₃ 系では芳香環の開裂が比較的起こりにくく、結果として高選択的な水酸基導入が起こると考えられる。また、Pt/WO₃-K では可視光照射 (Entry 2) においても全光照射と同程度の転化率にて、より高いフェノール選択率 (反応初期で約 84%) が得られた。

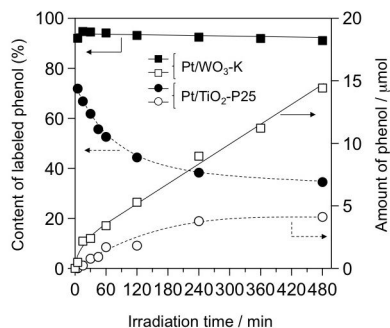


図 1 酸素同位体ラベル H₂¹⁸O を用いたベンゼン水酸化

WO₃ 系と TiO₂ 系において、ベンゼンの酸化および水酸化に対して異なる反応選択性を示す理由を解明するために、様々な検討を行った結果、両者において正孔の反応性が大きく異なることが支配的要因であることを見出した。図 1 には、Pt/WO₃-K および Pt/TiO₂-P25 光触媒を用い、酸素同位体 (¹⁸O) を含む水溶媒 (H₂¹⁸O, 98%) にベンゼンを溶解させて反応を行った結果を示す。この際、気相および液相に存在する分子状酸素は通常の ¹⁶O₂ とした。Pt/WO₃-K ではフェノールが定常的に生成し、生成したフェノールの 90% 以上が ¹⁸O を含むことが確認された。逆に ¹⁸O₂ を含む H₂¹⁶O 溶媒中で反応を行った場合は、¹⁶O を含んだフェノールが 90% 以上となった。同様の傾向は他の Pt/WO₃ 試料でも確認された。したがって、Pt/WO₃ 系では H₂O 分子由来の水酸基が主としてベンゼン環へ導入されていることが明らかである。図 2 に示すように、H₂O が正孔 (h⁺) と反応して生成する水酸ラジカル ($\cdot\text{OH}$) がベンゼン環と反応してラジカル中間体を生成し、これが h⁺ または $\cdot\text{OH}$ とさらに反応して水素原子が引き抜かれ、フェノールが生成するという以下の機構が強く示唆される。

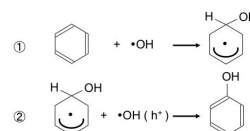


図 2 H₂O 分子を酸素源とするフェノール生成機構

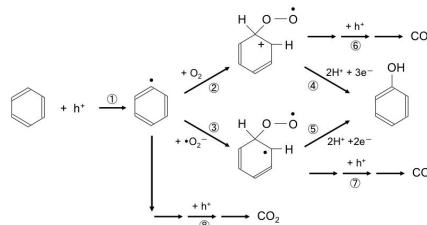


図 3 O₂ 分子を酸素源とするフェノール生成機構

一方で、Pt/TiO₂-P25 を ¹⁶O₂ 分子を含む H₂¹⁸O 溶媒中で反応させると、初期から ¹⁶O を含むフェノールが 30% 程度確認され、その割合は反応時間と共に増加し、最終的にはおおよそ 65% となった (図 2)。つまり、Pt/TiO₂-P25 では、先に Scheme 1 に示した水酸ラジカル ($\cdot\text{OH}$) 経由の反応機構 (もしくは TiO₂ の表面水酸基が関与した機構) によって H₂O 分子由来の水酸基がベンゼンに導入されるが、これとは別に O₂ 分子がベンゼンに導入される反応機構が存在し、両者が競争的に進行していると推測される。過去の TiO₂ 光触媒における研究結果から、図 3 に示すように、TiO₂ 上の正孔がベンゼンから直接水素を引き抜いてラジカル種を生成し (反応 1)、これが O₂ または $\cdot\text{O}_2^-$ と反応してペルオキシラジカルとなり (反応 2, 3) その後の還元過程 (反応 4, 5) を経てフェノールが生成す

る機構が考えられる。

赤外分光法を用い、ベンゼン分子の WO₃ および TiO₂ 上への吸着状態を検討した結果、ベンゼンは TiO₂ 表面の水酸基と強い相互作用で吸着することが明らかとなった。このため、図3に示したような正孔による直接酸化が進行しやすく、さらに複数の正孔による芳香環の開裂や過酸化も進行しやすいと推測される。いっぽうで、WO₃ 表面はベンゼンとは強い吸着を形成せず、WO₃ に生成した正孔は H₂O 分子を選択的に酸化して水酸化ラジカル (•OH) を生成し、これがベンゼンと反応して水酸基導入が起こる過程 (図3) が主となると結論できる。

(2) ベンゼン水酸化に有効な Cu 助触媒開発

実用化の観点から、高価な Pt に代わる安価かつ高効率な助触媒材料の開発が望まれる。そこで、各種の助触媒材料を検討した結果、硝酸銅 (Cu(NO₃)₂) 水溶液の含浸または吸着によって高分散な Cu イオンを表面に担持させることにより、Pt 助触媒と同等以上の性能を示すことを見出した。反応機構を検討した結果、高分散に担持された CuO_x 助触媒上では、励起電子によって Cu²⁺種が還元されて Cu⁺種となり、これらが O₂ 分子の2電子還元による過酸化水素 (H₂O₂) 生成を起こすことにより、Cu²⁺へと戻るサイクルが繰り返されて、励起電子の効率的な消費が起こっていることが明らかとなった。

(3) WO₃ 光触媒を用いるアルコール部分酸化

上述のように、助触媒として Pt を担持した WO₃ 光触媒が、ベンゼンの水酸化によるフェノール生成に高い選択性を示し、WO₃ 上における選択的な水の酸化による水酸化ラジカル生成が重要な鍵であることが明らかとなった。水分子から生成する水酸化ラジカルは、ベンゼンの水酸化以外にも様々な酸化反応に利用できる可能性を有する。そこで、WO₃ 光触媒を各種アルコールの部分酸化反応へ適用した。

表2には、各種光触媒を2-プロパノールと酸素を含む水溶液液中に懸濁させて、光照射を行った際の、2-プロパノールの転化率、アセトンの生成選択率、および CO₂ の生成量をまとめている。Entry 1 から4に見られるように、酸化パラジウム (PdO_x) を助触媒として担持した WO₃ 試料が、2-プロパノールの部分酸化によるアセトンの生成に高い選択性を示した。例えば PdO_x を 0.1 wt% 担持した試料 (Entry 2) では 2-プロパノールの転化率が 96% を超えても、約 80% と高い選択率となり、逐次酸化による CO₂ の生成はごく微量にとどまった。一方で、Pt 助触媒を担持した試料は、長時間の反応においてアセトン選択率が明らかに低下し、CO₂ 生成量が顕著に増加することから、生成したアセトンの逐次酸化が進行していることが分かる。また TiO₂ 系では、アセトンの酸化が容易に進行し、CO₂ 生成量が極めて多いことが分かる (Entry 9 から 11)。

Entry	Photocatalyst	Metal species	Amount of Pd or Pt (wt.%)	Conversion (%) ^a (Irradiation time / h)	Selectivity (%) ^c (Amount of acetone / μmol)	Amount of CO ₂ / μmol
1	WO ₃	PdO _x	0.05	56.7 (7)	90.0 (52.9)	< 0.1
				84.0 (10)	84.8 (73.9)	0.1
2	WO ₃	PdO _x	0.1	27.4 (1)	89.7 (28.2)	< 0.1
				52.2 (2)	84.0 (50.3)	< 0.1
3	WO ₃	PdO _x	0.5	29.3 (1)	84.6 (27.6)	< 0.1
				98.0 (7)	71.0 (77.3)	< 0.1
4 ^d	WO ₃	PdO _x	0.1	35.9 (9)	86.6 (33.2)	< 0.1
5	WO ₃	Pt	0.05	90.1 (7)	75.4 (96.8)	< 0.1
				97.3 (10)	67.9 (94.1)	0.2
6	WO ₃	Pt	0.1	54.0 (1)	81.4 (50.9)	< 0.1
				99.3 (7)	8.4 (9.6)	50.7
7 ^e	WO ₃	Pt	0.1	44.9 (1.5)	88.8 (45.3)	< 0.1
				WO ₃	unmodified	-
9	TiO ₂	Pd	0.1	42.6 (1)	78.0 (17.2)	< 0.1
				99.2 (7)	25.8 (31.5)	190.1
10	TiO ₂	Pt	0.1	75.3 (1)	73.4 (60.5)	23.2
				99.4 (7)	1.5 (1.4)	266.6
11	TiO ₂	unmodified	0	56.1 (1)	63.4 (42.6)	13.3
				99.2 (7)	24.9 (29.6)	178.6

^aInitial amount of 2-propanol: 130.1 μmol, Solvent: H₂O 100 mL, Light source: 300 W Xe lamp (300 < λ < 500 nm)

^bConversion: (C_{2-propanol, 0} - C_{2-propanol, t}) / C_{2-propanol, 0} × 10².

^cSelectivity: C_{acetone, t} / (C_{2-propanol, 0} - C_{2-propanol, t}) × 10².

^dLight source: 300 W Xe lamp (400 < λ < 500 nm)

表2 各種 WO₃ および TiO₂ を用いた 2-プロパノール酸化



図4 PdO_x/WO₃ における高選択的アセトン生成機構

各種のキャラクタリゼーションや反応結果から、WO₃ 上に担持された PdO_x 助触媒上では、励起電子によって O₂ 分子の2電子還元による H₂O₂ 生成が選択的に進行し、この H₂O₂ がアセトンの逐次酸化を効果的に抑制することにより、高いアセトン選択率が得られることが明らかとなった (図4)。また、表3に見られるように PdO_x を/WO₃ 光触媒は、2-プロパノール以外にも各種アルコールの部分酸化に高い選択性を示すことが明らかとなったが、その選択率はアルコールの種類に強く依存し、1-プロパノールを基質とした場合にはアルデヒドへの選択率が比較的低く、生成したアルデヒドの逐次酸化が進行していることが明らかとなった。

Entry	Substrates	Photocatalyst	Cocatalyst	Conversion (%) ^a (Irradiation time / h)	Selectivity (%) ^b (Amount of partial oxidation products / μmol)	Amount of CO ₂ / μmol
1	1-propanol	WO ₃	PdO _x	28.0 (1)	56.9 (20.9)	< 0.1
				70.7 (2)	21.5 (20.0)	< 0.1
2	1-propanol	WO ₃	Pt	23.5 (0.5)	47.6 (14.8)	0.1
				73.1 (2)	12.7 (12.2)	18.4
3	1-propanol	TiO ₂	Pd	42.7 (2)	33.9 (19.4)	31.4
				55.7 (3)	31.7 (23.6)	48.8
4	1-propanol	TiO ₂	Pt	44.1 (2)	14.7 (10.8)	49.7
				64.4 (3)	13.1 (13.8)	96.8
5	Benzylalcohol	WO ₃	PdO _x	9.5 (1)	81.0 (9.2)	< 0.1
				30.6 (3)	63.1 (23.1)	< 0.1
6	Benzylalcohol	WO ₃	Pt	25.6 (1)	71.7 (19.6)	< 0.1
				55.8 (3)	55.7 (33.2)	< 0.1
7	Benzylalcohol	TiO ₂	Pd	41.4 (1)	11.5 (5.4)	34.4
				84.7 (3)	5.7 (5.4)	160.1
8	Benzylalcohol	TiO ₂	Pt	46.6 (1)	14.3 (7.3)	52.3
				96.7 (3)	3.7 (4.0)	206.0
9	Cyclohexanol	WO ₃	PdO _x	5.9 (1)	63.4 (16.3)	< 0.1
				35.3 (3)	23.5 (36.5)	< 0.1
10	Cyclohexanol	WO ₃	Pt	9.1 (0.5)	44.3 (15.7)	< 0.1
				34.5 (3)	19.4 (26.0)	< 0.1
11	Cyclohexanol	TiO ₂	Pd	30.3 (1)	18.6 (23.8)	32.4
				63.6 (3)	14.8 (39.7)	168.0
12	Cyclohexanol	TiO ₂	Pt	32.9 (1)	20.7 (29.5)	54.8
				67.3 (3)	15.3 (44.5)	251.9

^aInitial amount of 1-propanol: 130.1 μmol, Initial amount of benzylalcohol: 130.1 μmol, Initial amount of cyclohexanol: 130.1 μmol, Solvent: H₂O 100 mL, Light source: 300 W Xe lamp (300 < λ < 500 nm)

^bConversion: (C_{substrate, 0} - C_{substrate, t}) / C_{substrate, 0} × 10².

^cProducts: propionaldehyde, benzaldehyde, cyclohexanone. Selectivity: C_{products, t} / (C_{substrate, 0} - C_{substrate, t}) × 10².

表3 WO₃ および TiO₂ を用いた各種アルコール酸化反応

(4) 流通型光触媒反応系の構築

上述のように適切な助触媒を担持した WO₃ 光触媒は、ベンゼンの直接水酸化やアルコールの部分酸化に対し、従来の TiO₂ 系光触媒

媒に比べて高い選択性を示すことが明らかとなった。しかし、ここまで用いてきたバッチ式反応系、すなわち光触媒粒子を反応溶液中に懸濁させて光照射を行うシステムでは、生成した目的生成物の逐次酸化を完全に抑制することは原理的に困難である。そこで、図5に示すような流通型の光触媒反応系の構築を試みた。すなわち、反応溶液（水溶液または水との混合溶媒）を一定速度で流通することにより、反応基質および生物物が光触媒と接触する時間を制御しようというものである。最初に、CuOx/WO₃をガラス基板に固定化した光触媒膜を用い、(1)項で詳細を説明したベンゼンからのフェノール生成に適用したところ、比較的定常かつ高選択的なフェノール生成が確認できた。ただし、この場合、ベンゼンと水溶媒の相溶性が乏しいため、詳細な検討が困難であった。

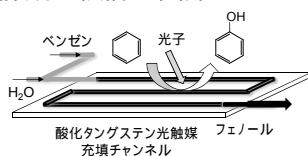


図5 流通型光触媒反応系の模式図

そこで、(3)項で説明したアルコールの部分酸化に適用して詳細な検討を行った。図9には、Pt/WO₃光触媒を用いて2-プロパノールまたは1-プロパノール酸化を懸濁系（バッチ式）および流通系にて行った際の経時変化を示す。図6-aに見られるように、懸濁系では部分酸化生成物であるプロピオンアルデヒドが初期に生成するものの、光照射時間の経過とともに逐次酸化が進行し、CO₂が顕著に生成した。このため、図6-bに見られるように部分酸化生成物への選択率は、時間とともに著しく低下した。一方、流通系では各時間における部分酸化生成物の選択率は、ほぼ一定であった。流通系では、基質と光触媒の接触時間が制御され、生成した目的生成物が過酸化される前に系外へと抽出されるため、部分酸化の選択率向上が可能と考えられる。また、転化率と選択率は、流通系における流速等に大きく依存し、これらのパラメータを最適化することにより、より高選択的な合成系の構築も可能と期待できる。

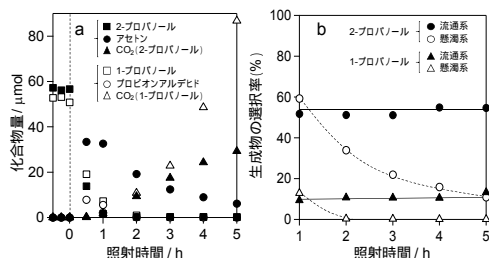


図6 Pt/WO₃を用いる1-または2-プロパノールの酸化

(5) 水の酸化に高い選択性を示す WO₃ 光触媒系の開発

ここまで記述したように、WO₃系光触媒

が各種の合成反応に対して、従来の TiO₂ 系に比べて高い選択性を示すことが明らかとなり、その鍵が水溶媒中における選択的な水の酸化能にあることが明らかとなった。このような光触媒表面における反応選択性は、光触媒粒子の表面状態や結晶面によって大きく影響を受けることが予想される。そこで、水熱合成法を用いて、特定の結晶面が露出した WO₃ 粒子の合成を試み、水の酸化など反応選択性の制御が可能かどうかを検討した。

図7には、水熱合成法を用いて合成した試料の SEM 像および TEM 像を示す。適切な温度にて水熱反応を行って得られた試料は、直方体形状の WO₃ 粒子からなり、さらにこれらの粒子では(200)、(020)および(002)面が特異的に露出していることが明らかとなった。これらの粒子を Fe³⁺を電子受容体とする酸素生成（水の酸化）反応に適用したところ、通常の商品品に比べて、極めて高い効率かつ選択性で水を酸化できることが明らかとなった。今後これらの WO₃ 粒子を各種有機合成反応に適用し、さらなる高効率化と高選択化を図る予定である。

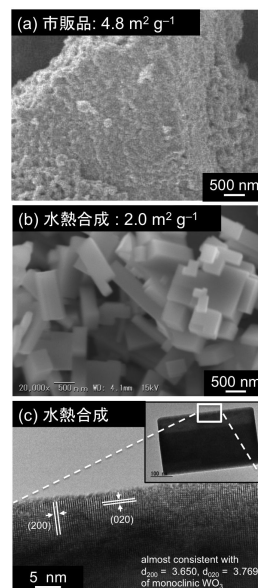


図7 (a)市販品 WO₃ の SEM 像、(b) (c) 水熱合成 WO₃ 試料の SEM 像および TEM 像

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 3 件)

Tomita, O.; Nitta, S.; Matsuta, Y.; Hosokawa, S.; Higashi, M.; Abe, R.*: “Improved Photocatalytic Water Oxidation with Fe³⁺/Fe²⁺ redox on Rectangular-Shaped WO₃ Particles with Specifically Exposed Crystal Faces via Hydrothermal Synthesis” *Chem Lett.*, **2016**, 46, 221-224. (査読有)

Tomita, O.; Otsubo, T.; Higashi, M.; Ohtani, B.; Abe, R.*: “Partial Oxidation of Alcohols on

Visible Light Responsive WO₃ Photocatalysts loaded with Palladium Oxide Cocatalyst” *ACS Catalysis*, **2016**, 6, 1134-1144.
DOI:10.1021/acscatal.5b01850 (査読有)

Tomita, O.; Ohtani, B.; Abe, R.*: “Highly selective phenol production from benzene on platinum-loaded tungsten oxide photocatalyst with water and molecular oxygen: Selective oxidation of water by holes for generating hydroxyl radical as predominant source of hydroxyl group” *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 3850-3860. (査読有)
(ただし本論文は、本課題の申請後、採択が正式に決定するまでの間に実験を遂行し、その結果を投稿したため、謝辞への記載なし)

[学会発表](計 13 件)

佐藤 亨祐、富田 修、東 正信、阿部 竜
「貴金属担持型タングステン系酸化物光触媒を用いた芳香族アルコールの部分酸化」、第 119 回触媒討論会、2017 年 3 月 22 日、東京都八王子市

Tomita, O.; Nitta, S.; Matsuta, Y.; Hosokawa, S.; Higashi, M.; Abe, R. “Improved Photocatalytic Water Oxidation with Fe³⁺/Fe²⁺ redox on Rectangular-Shaped WO₃ Particles with Specifically Exposed Crystal Faces via Hydrothermal Synthesis”, ICARP2017 (国際会議), 2017 年 3 月 3 日, Kyoto, Japan

繁光 将也、富田 修、東 正信、阿部 竜
「酸化チタン - 酸化タングステン複合型光触媒を用いる可視光高効率有機物分解」、第 118 回触媒討論会、2016 年 9 月 22 日、岩手県盛岡市

佐藤 亨祐、富田 修、東 正信、阿部 竜
「貴金属担持型酸化タングステン光触媒を用いるアルコールの部分酸化」、第 37 回触媒学会若手会「夏の研修会」、2016 年 8 月 3 日～8 月 5 日、静岡県賀茂郡

繁光 将也、富田 修、東 正信、阿部 竜
「酸化チタン-酸化タングステンハイブリッド型光触媒を用いる可視光高効率有機物分解」、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日～27 日、京都府京田辺市

佐藤 亨祐、富田 修、東 正信、阿部 竜
「貴金属担持型酸化タングステン光触媒を用いるアルコールの部分酸化」、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日～27 日、京都府京田辺市

Tomita, O.; Nitta, S.; Matsuta, Y.; Takagi, K.; Hosokawa, S.; Higashi, M.; Abe, R. “Highly Selective Water Oxidation on Tungsten Oxide (IV) Photocatalyst Particles having Controlled

Rectangular Shapes”, *Pacificchem* 2015、2015 年 12 月 15 日～20 日、Hawaii USA

富田 修、東 正信、大谷 文章、阿部 竜
「パラジウム担持型酸化タングステン光触媒を用いた 2-プロパノール酸化反応」、第 34 回固体・表面光化学討論会、2015 年 12 月 3 日、栃木県宇都宮市

佐々木 良輔、富田 修、東 正信、阿部 竜
「貴金属担持型酸化タングステン系カソードを用いる酸素分子からの過酸化水素生成」、第 116 回触媒討論会、2015 年 9 月 16 日、三重県津市

佐々木 良輔、富田 修、東 正信、阿部 竜
「貴金属担持型酸化タングステン系カソードを用いる酸素分子からの過酸化水素生成」、第 36 回 触媒学会若手会夏の研修会、2015 年 8 月 5 日～7 日、群馬県渋川市、

Tomita, O.; Higashi, M.; Ohtani, B.; Abe, R. “Direct Synthesis of Phenol from Benzene by Platinum-loaded Tungsten(VI) Oxide Photocatalysts with Water and Molecular Oxygen”, 15th ROC-Japan Joint Symposium on Catalysis (国際学会)、2015 年 4 月 19 日～23 日、Kaohsiung Taiwan

亀井 啓、富田 修、東 正信、阿部 竜、
「銅種担持型酸化タングステン光触媒を用いたベンゼンからのフェノール合成反応」、第 2 回キャタリストクラブ例会、2014 年 10 月 31 日、大阪府吹田市

亀井 啓、富田 修、東 正信、阿部 竜
「銅種助触媒担持型酸化タングステン光触媒を用いたベンゼンからの直接フェノール合成反応」、第 24 回キャラクタリゼーション講習会、2014 年 10 月 24 日、香川県松山市

[図書](計 0 件)

[産業財産権]
出願状況(計 0 件)
取得状況(計 0 件)

[その他]
ホームページ等
<http://www.ehcc.kyoto-u.ac.jp/eh41/home/abe/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 竜 (ABE, Ryu)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：60356376

(2) 研究分担者

該当なし