

令和 2 年 6 月 23 日現在

機関番号：34416

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H06046

研究課題名(和文) 過酸化水素を利用した環境調和型物質変換を目指したコンポジット熱-光触媒の設計

研究課題名(英文) Design of composite thermal- and photo-catalysts for environment-conscious materials conversion using hydrogen peroxide

研究代表者

福 康二郎 (Fuku, Kojiro)

関西大学・環境都市工学部・助教

研究者番号：10711765

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,600,000円

研究成果の概要(和文)：過酸化水素(H₂O₂)を利用した環境調和型物質変換反応系の実現を目指し、『光触媒的なH₂O₂製造』と『H₂O₂を利用した有機合成反応』について、低環境負荷な触媒反応(プロセス)を実現するための設計指針を得ることを目的とした。主には次の項目を検討することで、上記反応系の発展に貢献し得る触媒設計指針が得られた。

『(1)Pd-BiVO₄光触媒を利用した酸素からのH₂O₂製造』、『(2)アルカリ土類金属酸化物で修飾したBiVO₄光アノード上での水からのH₂O₂製造』、『(3)無機アニオンを固定化した層状複水酸化物触媒によるスルフィド酸化反応』、『(4)BiVO₄熱-光触媒を利用したオレフィン酸化反応』

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境調和型物質変換反応系の発展に向けて、『原料となるH₂O₂の光触媒的製造』と『H₂O₂を利用した有機合成反応』をメインキーワードに研究を進めており、いずれもこれまでに無いアプローチでのいくつかの触媒設計指針が得られた。特に、「光」エネルギーを利用したO₂やH₂OからのH₂O₂製造や、H₂O₂自身の特性を変えることによって酸化触媒上での反応特性を制御する試みは、これまでも例が少なく、学術的視点から見ても今後への応用展開がさらに期待できるアプローチである。これらの設計は、将来的な低環境負荷かつ高効率な環境調和型物質変換反応系の発展に大きく貢献し得る成果である。

研究成果の概要(英文)：Design of catalysts for developing environment-friendly and efficient environment-conscious materials conversion system using hydrogen peroxide (H₂O₂) was investigated in “Photocatalytic production of H₂O₂” and “Organic synthesis reaction using H₂O₂”. The following themes were mainly performed for achieving these catalyst designs, and some designs capable of developing the environment-conscious materials conversion system were achieved in these study. “(1) Production of H₂O₂ from oxygen using Pd co-catalyst-supported BiVO₄ photocatalyst”, “(2) Production of H₂O₂ from water on BiVO₄ photoanode modified alkali-earth metal oxides”, “(3) Sulfide oxidation reaction on layered double hydroxide immobilized inorganic anions”, “(4) Olefin oxidation reaction on thermal and photo-catalyst of BiVO₄”

研究分野：触媒化学

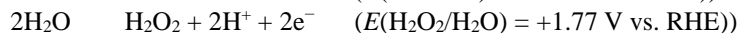
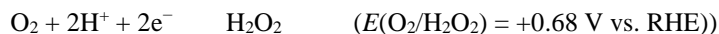
キーワード：熱触媒 光触媒 過酸化水素 光エネルギー 水 酸素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

過酸化水素(H_2O_2)は、常温常圧で液体であり、強い酸化力を有しながら使用後には水(H_2O)のみしか排出しないことから、環境調和型有機合成反応に向けての極めて重要な酸化剤として位置付けられている。 H_2O_2 の主な製造方法としては、アントラセン誘導体と水素(H_2)、酸素(O_2)を利用する「アントラキノン法」や、Pd 触媒上で H_2 と O_2 を反応させる「直接合成法」などが提案されている。しかしながら、前者では有害な有機溶媒が必要になることや、両者ともに多量の H_2 ガスを必要とすることから爆発の危険があるなど、数多くの問題点も提起されている。

近年では、低環境負荷な H_2O_2 製造法の一つとして、『光触媒』の利用が挙げられている。理想的には、光触媒上で生成する励起電子(e^-)による O_2 の 2 電子還元反応(式)と、同時に生成する正孔(h^+)による H_2O の 2 電子酸化反応(式)によって H_2O_2 を合成することができる。



原料は H_2O と O_2 のみでありながら、無尽蔵な「光」を駆動エネルギー源に利用できる究極の利点があることから、極めて低環境負荷な H_2O_2 製造技術として注目が集められている。しかしながら、光触媒的 H_2O_2 製造においては、 H_2O_2 が強力な酸化還元剤として機能する特性を有しているため、生成した H_2O_2 が光触媒上の e^- や h^+ によって H_2O や O_2 にまで分解される反応も容易に併発するといった致命的な問題も抱えている。また、光触媒の駆動エネルギーには太陽光の利用が理想的であるが、従来の報告例は紫外線領域の光を利用したものがほとんどであり、特に、長波長領域の可視光線を利用して H_2O_2 を効果的に製造・蓄積した報告例は未だ少ない。 H_2O_2 を利用した有機合成反応系を実用的に普及させるためには、低環境負荷な H_2O_2 合成プロセスの確立が不可欠であるが、未だ多くの課題を含んでいるのが現状である。

2. 研究の目的

H_2O_2 を利用した環境調和型物質変換反応系の将来的な実現を目指し、『原料となる H_2O_2 の光触媒的製造』と『 H_2O_2 を利用した有機合成反応』について、低環境負荷かつ高効率な触媒反応(プロセス)を実現するための設計指針を得ることを目的とした。具体的には、下記の項目を段階的に検討した。

[1] O_2 や H_2O を原料に使用した光触媒的な H_2O_2 製造

- (1) PO_4^{3-} -Pd 助触媒担持 BiVO_4 光触媒を利用した O_2 からの H_2O_2 製造
- (2) アルカリ土類金属酸化物で修飾した BiVO_4 光アノード上での H_2O からの H_2O_2 製造

[2] H_2O_2 を利用した有機合成反応

- (3) 無機アニオンを固定化した層状複水酸化物触媒によるスルフィド酸化反応
- (4) BiVO_4 熱 - 光触媒を利用したオレフィン酸化反応

3. 研究の方法

(1) PO_4^{3-} -Pd 助触媒担持 BiVO_4 光触媒を利用した O_2 からの H_2O_2 製造

触媒調製：バナジン酸ビスマス (BiVO_4) は、 Bi_2O_3 と V_2O_5 を用いて析出沈殿法で調製した ($\text{Bi}:\text{V}=1:1$ (モル比))。金属助触媒 (M) の担持は、 BiVO_4 に対して 0 価の金属として 0.1~1.0 wt% となるよう、含浸 (IMP) 法あるいは光析出 (PAD) 法で調製した。PAD 法は、 BiVO_4 と金属塩化物およびメタノールを含む、水溶媒 (pH=3.5) またはリン酸イオン (PO_4^{3-}) を含む緩衝水溶液 (pH=7) に、紫外・可視光線 ($\lambda > 300 \text{ nm}$) を 2 h 照射後、ろ過・水洗浄することで実施した。

触媒反応：試験管に触媒 100 mg と 10 vol% メタノール水溶液を 50 mL 加え、 O_2 で反応系内を置換後、氷冷しながら可視光線 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) を 2 h 照射した。 H_2O_2 の定量は Fe^{2+} から Fe^{3+} の反応を利用した比色法により行った。

(2) アルカリ土類金属酸化物で修飾した BiVO_4 光アノード上での H_2O からの H_2O_2 製造

光アノード電極作成：様々な金属酸化物 (MO_x) を担持させた $\text{MO}_x/\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ は、導電性基板 (FTO) 上へスピンコート法を用いて焼成温度 500°C で作成した。

電極反応：2 室セルを用いて、アノードに $\text{MO}_x/\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ 、カソードに Pt 線を導入し、0.5 M KHCO_3 電解液 (45 mL) 中、擬似太陽光 (AM 1.5G) 照射下、1 mA の固定電流を 15 min (0.9 C) 印加した。 H_2O_2 の定量は Fe^{2+} から Fe^{3+} の反応を利用した比色法により行った。

(3) 無機アニオンを固定化した層状複水酸化物触媒によるスルフィド酸化反応

触媒調製： 500°C 焼成した $\text{Mg}^{2+}\text{Al}^{3+}$ 型層状複水酸化物 (LDH) を、タングステン酸イオン (WO_4^{2-}) とアニオン種 (A^-) を含む水溶液 ($\text{WO}_4^{2-}:\text{A}^- = 1:1$ (モル比)) 中で攪拌後、ろ過・水洗浄することで触媒を調製した。 A^- として HCO_3^- を選択した場合は、導入する際の pH も調整した。

触媒反応：モデル反応に、テトラヒドロチオフェン (THT: 1.0 mmol) と H_2O_2 (2.2 mmol) を含むアセトニトリル中、 30°C での酸化反応を検討した。定量には GC を用いた。

(4) BiVO_4 熱 - 光触媒を利用したオレフィン酸化反応

触媒調製：(1)と同様の析出沈殿法で調製した BiVO_4 を水に懸濁させ、CTAB を溶解させた。その懸濁液に TEOS のエタノール溶液と NH_4OH を加えて室温で 24 h 攪拌した。ろ過・水洗浄後、得られた粉末を 500°C で 2 h 焼成した。

触媒反応<1>：触媒 50 mg を 90 vol% アセトニトリル水溶液に懸濁させた後、スチレン (1.0 mmol) と H_2O_2 (4.0 mmol) を加え、可視光線 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 照射下もしくは暗所下、 80°C で 3 h 反応した。定量には GC を用いた。

触媒反応<2>：(1)と同一の方法で調製した Pd-BiVO₄ や Pd-WO₃ を用いて、 H_2O_2 を加えずに、 O_2 雰囲気下で、上記<1>と同一の方法で 5 h 反応した。定量には GC を用いた。

4. 研究成果

(1) PO_4^{3-} -Pd 助触媒担持 BiVO₄ 光触媒を利用した O_2 からの H_2O_2 製造 (図 1)

BiVO₄ は、幅広い領域の可視光線の吸収 ($\sim 520 \text{ nm}$) が可能な酸化半導体であり、 H_2O 分解 O_2 生成反応のための効果的な光触媒として利用されている。最近では、金 (Au) ナノ粒子を BiVO₄ の還元助触媒として利用することで、可視光線や擬似太陽光の照射下において O_2 からの H_2O_2 生成が可能になる興味深い報告例もある。しかしながら、 O_2 還元による H_2O_2 製造に効果的な金属助触媒の種類やその導入方法について調査した例は少ない。BiVO₄ 上で発生した e^- を、 O_2 の 2 電子還元反応 (式) へより効果的に利用できる助触媒設計が達成できれば、BiVO₄ の有能な光吸収特性を H_2O_2 製造へ最大限に利用することが可能になる。

本研究では、適切な金属助触媒の設計指針を得るために、様々な金属助触媒 (M) を導入した BiVO₄ 光触媒 (M-BiVO₄) による O_2 からの H_2O_2 製造を検討した。 O_2 還元反応に着目するため、 h^+ 捕捉剤としてメタノール存在中における、可視光線 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 照射下における O_2 からの H_2O_2 製造を検討した (図 1-(A))。

一般的な担持方法として広く利用される IMP 法にて、11 種の金属助触媒 (Au, Ir, Ru, Rh, Ag, Pt, Pd, Mn, Ni, Co, Cu) の担持 (0 価金属として 1 wt%) を検討したところ、Pd 種を担持した BiVO₄ (Pd-BiVO₄) が最も高い H_2O_2 生成・蓄積活性を示し、従来から利用されている Au を担持した場合に比べて、9.3 倍もの高い性能を示した。Pd 担持率の影響を調査したところ、担持率を減少するに従い、その性能は著しく向上し、0.1 wt% 担持において最も高い性能を示した。高い助触媒性能を示した 0.1 wt% Pd 種において、その担持方法が H_2O_2 生成・蓄積に及ぼす影響も調査した (図 1-(B))。Pd 未担持の BiVO₄ (a)、IMP 法で担持した試料 (b) Pd (IMP)-BiVO₄、水溶媒 (pH=3.5) またはリン酸イオン (PO_4^{3-}) を含む pH=7 での緩衝水溶液中において PAD 法で担持した試料 (c) Pd (PAD, pH=3.5)-BiVO₄、(d) Pd (PAD, pH=7, PO_4^{3-})-BiVO₄ を用いて活性比較を行った。Pd 未担持の BiVO₄ ではほとんど H_2O_2 生成・蓄積の性能を示さなかったのに対し、Pd 種を担持した試料ではいずれの場合も高い性能を示した。BiVO₄ の光触媒作用を利用した担持方法である PAD 法で調製した試料は、IMP 法で

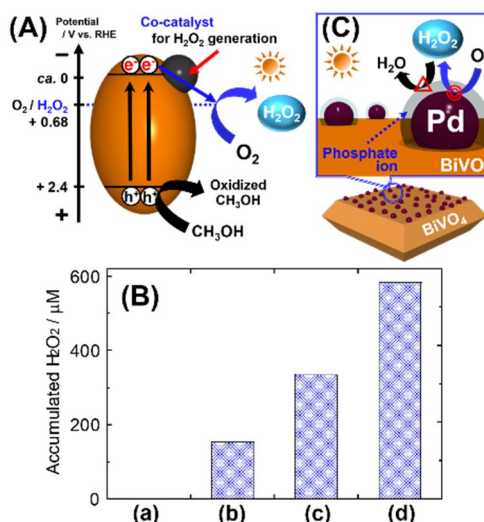


図 1 M-BiVO₄ 上での O_2 からの H_2O_2 生成: (A) 反応の模式図、(B) 反応時間 60 min での H_2O_2 生成・蓄積の比較 ((a) BiVO₄, (b) Pd (IMP), (c) Pd (PAD, pH=3.5) or (d) Pd (PAD, pH=7, PO_4^{3-})-BiVO₄)、(C) Pd (PAD, pH=7, PO_4^{3-})-BiVO₄ の模式図

調製した試料よりも高い性能を示した。特に、Pd (PAD, pH=7, PO_4^{3-})-BiVO₄ は、Pd (IMP)-BiVO₄ に比べて、3.8 倍もの性能の向上が確認された。これらの性能向上の要因を確認するために、SEM-EDX 分析、TEM 観察、XPS 分析によって、Pd (PAD, pH=7, PO_4^{3-})-BiVO₄ のキャラクター化を行った。今回合成した BiVO₄ は、酸化反応と還元反応の面が明確にわかれた 10 面体構造を有しており、Pd 種は還元反応面にのみ選択的に担持されていることが明らかとなった。さらに、IMP 法や水溶媒 (pH=3.5) 中での PAD 法で調製した試料に比べて、明らかに微細な Pd 種が担持されていることも確認された。また、XPS 分析から Pd 種の表面は主に、PdO₂ や PO_4^{3-} で構成されていることも確認され、これらを総合すると PdO₂ を PO_4^{3-} で部分的に被覆した Pd 種 (PO_4^{3-} -Pd) が、BiVO₄ の還元反応面に微粒子で担持されていることが示唆される。より微細な Pd 種が高い H_2O_2 生成・蓄積活性を示すことや、 PO_4^{3-} -Pd が生成した H_2O_2 の還元分解を抑制している結果も得られている。これらの結果から、微細な PO_4^{3-} -Pd 助触媒は、BiVO₄ 上で発生した e^- を O_2 の 2 電子還元による H_2O_2 生成に効果的に利用でき、生成した H_2O_2 は PO_4^{3-} によって還元分解が抑制されることで、より高性能な H_2O_2 生成・蓄積が達成されたと考えられる。また、PdO₂ 中の酸素種が H_2O_2 生成の酸素源になっている可能性を示す結果も得られており、表面上での PdO₂ 種の存在も高性能化の要因の一つであることが示唆される。これらの O_2 からの効率的な H_2O_2 製造は、BiVO₄ だけでなく、従来から広く利用される可視光応答性光触媒の一つである酸化タングステン (WO₃) を用いた場合においても、PdO₂ 助触媒を導入することで、飛躍的な性能の向上が確認されている。

(2) アルカリ土類金属酸化物で修飾した BiVO₄ 光アノード上での H_2O からの H_2O_2 製造 (図 2)

H_2O_2 製造法の一つに光電気化学反応があるが、 H_2O を原料とした酸化的な合成に関する報告

例は少ない。研究代表者は、 $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ 光アノード電極と炭酸水素イオン (HCO_3^-) の水電解液を融合することで、 H_2O からの光電気化学的な H_2O_2 製造が可能になることを報告している。 BiVO_4 上での HCO_3^- 酸化により生成する過炭酸イオン (HCO_4^-) が、 H_2O を 2 電子酸化するための効果的な触媒として働くことで、選択的 H_2O_2 生成および生成した H_2O_2 の分解抑制に寄与し、本反応が実現できたと考察している。

本研究では、 H_2O からの H_2O_2 生成効率の向上を目指し、 HCO_3^- の吸着濃縮効果が期待できるアルカリ土類金属を中心とした金属酸化物 (MO_x) の $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ 光アノード上への導入 ($\text{MO}_x/\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$) を検討した (図 2)。

$\text{MO}_x/\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ アノード電極上での H_2O_2 生成反応の結果を図 2(B) に示す。全ての場合において、 H_2O_2 生成・蓄積が確認された。 MO_x としてアルカリ土類金属酸化物を導入した全ての場合において、 H_2O_2 生成効率 (H_2O_2 生成のためのファラデー効率: 選択性) の大幅な向上が確認された。特に、 SrO や CaO を導入することで Bare の $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ に比べて、約 2 倍の性能の向上が達成された。一方で、 K_2O を導入した場合の性能は、Bare とほとんど変わらなかった。アルカリ土類金属酸化物は、水に難溶性の炭酸塩を形成する性質を有している。 BiVO_4 上でこれらの炭酸塩が形成されることにより、 BiVO_4 近傍での炭酸塩濃度が増加することで高い H_2O_2 蓄積とファラデー効率が実現できたと考えられる。

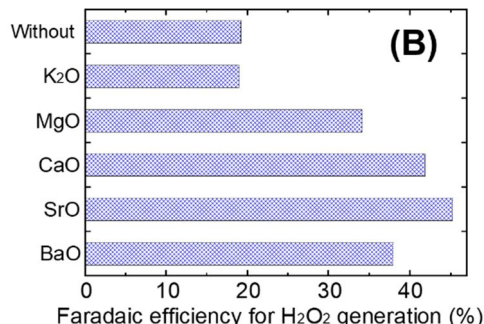
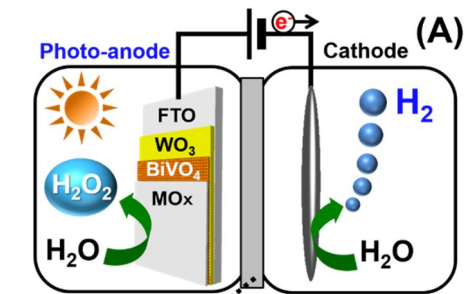


図 2 $\text{MO}_x/\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ 上での H_2O からの H_2O_2 と H_2 製造: (A) 反応の模式図、(B) 酸化性的 H_2O_2 生成効率 (ファラデー効率) に及ぼす MO_x 種の影響 (印加電圧: 1 mA, 15 min (0.9 C))

(3) 無機アニオンを固定化した層状複水酸化物触媒によるスルフィド酸化反応 (図 3)

H_2O_2 を使用した有機酸化反応は、酸化触媒の高性能化に関する試みがほとんどであり、 H_2O_2 の酸化特性を制御する試みは少ない。 H_2O_2 は、炭酸塩等のアニオン種 (A^-) と反応することで、異なる酸化特性を示す様々な過酸化物种を生成できるユニークな特徴も有している。

本研究では、用途に応じて酸化特性を制御することが可能な触媒材料の開発を目指し、酸化触媒と A^- を融合した複合触媒の設計に着目した。 A^- の固定化担体に $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 型層状複水酸化物の焼成物 (Calcined LDH)、酸化触媒に WO_4^{2-} を選択し、 WO_4^{2-} と A^- を固定化した複合触媒 (Calcined LDH- $\text{WO}_4^{2-} + \text{A}^-$) 上での、モデル基質である THT の酸化に及ぼす A^- の影響について調査した。

A^- を導入していない Calcined LDH- WO_4^{2-} (Without) においても、THT 酸化性能が確認されたが、 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- を導入した試料においては、 A^- のない触媒に比べて、より高い転化率が達成された (図 3-(A))。特に、 HCO_3^- を導入した触媒は、約 2 倍もの大幅な酸化性能の向上が確認された。興味深いことに、 HCO_3^- を導入する際の pH に応じて酸化性能も大きく変化し、pH=5.4 で HCO_3^- を導入した Calcined LDH- $\text{WO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$ が最も高い転化率を達成した。炭酸塩は水溶液中では、 H_2CO_3 (CO_2)、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} の 3 形態をとり、pH に応じて平衡関係を示すことが知られている。pH=5.4 の領域では「 H_2CO_3 (CO_2)」、pH=12.0 の領域では「 CO_3^{2-} 」の形態を主に取り得ることも報告されている。上記の結果から、本系においては炭酸塩の中でも特に「 H_2CO_3 (CO_2)」が、THT 酸化反応に最も効果的に寄与する A^- 種であることが示唆される。一方で、生成物であるスルホキシド (THTO) とスルホン (THTO₂) の選択性も、 A^- を変化することによって制御可能であることも分かった。これら酸化特性の顕著な違いは、 H_2O_2 と A^- の反応によって得られる過酸化物种の違いによるものであることが示唆される。特に、 H_2CO_3 (CO_2) や HCO_3^- は、 H_2O_2 と反応することで HCO_4^- が生成し得ることも既に知られている。これらの結果を踏まえ、本反応系の推定メカニズムを図 3-(B) に推定した。Calcined LDH 上に固定化された H_2CO_3 が H_2O_2 と反応することにより HCO_4^- が生成し、これが同一担体上に固定化されている WO_4^{2-} を酸化することで酸化活性種であるペルオキソタングステン酸イオン (WO_5^{2-}) を効率良く形成することで、THT 酸化性能の向上が達成されたと考えられる。以上より、酸化触媒への A^- の導入は、 H_2O_2 による酸化性能および生成物選択性の制御に有用な設計指針であることが明らかとなった。

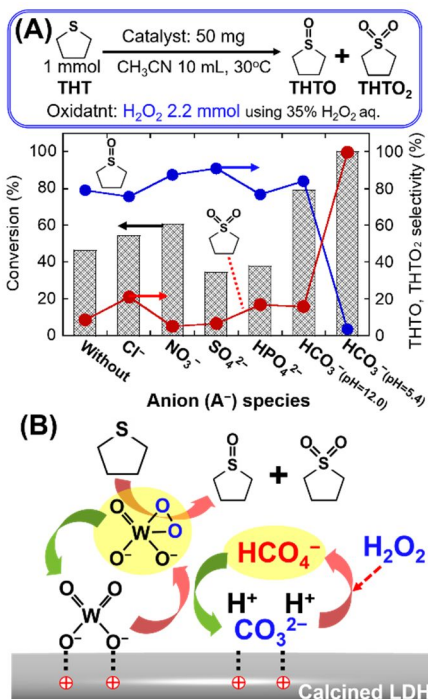


図 3 H_2O_2 を利用した Calcined LDH- $\text{WO}_4^{2-} + \text{A}^-$ 上での THT 酸化反応: (A) 性能比較 (反応時間: 30 min)、(B) 推定反応メカニズム

以上より、酸化触媒への A^- の導入は、 H_2O_2 による酸化性能および生成物選択性の制御に有用な設計指針であることが明らかとなった。

(4) BiVO₄熱 - 光触媒を利用したオレフィン酸化反応 (図 4)

BiVO₄ は、可視光照射下での H₂O₂ との反応によって、H₂O₂ とは異なる酸化特性を示す活性酸素種 (・OH や・O₂⁻) を生成できることが知られている。また、これらの活性酸素種は、有機酸化反応のための活性種として機能することから、H₂O₂ 存在下において BiVO₄ は、有機酸化反応のための効果的な光触媒種になり得る。一方、メソポーラスシリカ (meso-SiO₂) を酸化触媒上に被覆した複合触媒系では、meso-SiO₂ が様々な有機基質を吸着・濃縮する効果を発現することで、触媒上での有機酸化性能を促進するといった興味深い報告もなされている。

本研究では、BiVO₄ 光触媒と H₂O₂ を用いた光誘起反応による有機酸化反応の高効率化について検討した。BiVO₄ 表面上へ meso-SiO₂ を被覆した複合触媒 (BiVO₄@meso-SiO₂) の調製もあわせて検討し、有機酸化反応に及ぼす影響を調査した。有機酸化反応には、付加価値の高い酸化生成物を得ることが可能なオレフィン酸化反応 (モデル物質にスチレン) を選択した。

球状 SiO₂ を調製する方法として知られる Stöber 法を応用し、meso-SiO₂ を BiVO₄ 上にコートした BiVO₄@SiO₂ を調製した (図 4-(A)と(B))。TEM 観察結果により、BiVO₄ 上に、数 nm のワームホール状のメソ細孔を有する SiO₂ シェルがコートされていることが確認できた。BiVO₄ または BiVO₄@meso-SiO₂ を用いたスチレン酸化反応の結果を図 4-(C)に示す。性能比較は、生成物として確認されたスチレンオキシドとベンズアルデヒドへの転化率で行った。BiVO₄ を酸化触媒に用いたとき、H₂O₂ 添加無しでの可視光照射 (λ > 420 nm) や、H₂O₂ 存在中における暗所下での反応系では、ほとんど酸化反応活性を示さなかったのに対し、両方の存在下 (可視光照射および H₂O₂ 存在中) においては、大幅な酸化性能の向上が確認された。また、本反応系は反応温度を増加するに従い、著しく性能の向上が確認され、温度依存性があることも確認された。これらの結果から、H₂O₂ によるスチレン酸化が BiVO₄ の光触媒作用により高効率化され、BiVO₄ は熱触媒特性も持つことが明らかとなった。この酸化性能は、meso-SiO₂ を被覆することで更に約 2 倍程度向上した。meso-SiO₂ の導入により、有機基質であるスチレンが BiVO₄ 熱 - 光触媒近傍で吸着・濃縮されることで、酸化性能が向上したものと考えられる。

(1)において高性能化が達成された Pd 種を担持した BiVO₄ や WO₃ 光触媒上で、O₂ から生成された H₂O₂ をスチレン酸化反応に *in-situ* 利用する系についてもあわせて検討した。O₂ 共存下で可視光線を照射しながら、同一の反応を検討したところ、H₂O₂ を添加していないにもかかわらず、スチレン酸化性能を示すことも確認できている。この結果は、光触媒的に生成した H₂O₂ が BiVO₄ もしくは WO₃ 上でのスチレン酸化反応に利用されたことを意味している。

上記で主に紹介した『原料となる H₂O₂ の光触媒的製造』と『H₂O₂ を利用した有機合成反応』の系について、これまでに無いアプローチでのいくつかの触媒設計指針が得られた。上記以外にも、H₂O₂ を利用した Fe²⁺型 LDH 触媒上での不均一系 Fenton 反応を利用した酸化反応に関する成果も得られている。これらの設計は、将来的な低環境負荷かつ高効率な環境調和型物質変換反応系の発展に大きく貢献し得る成果である。

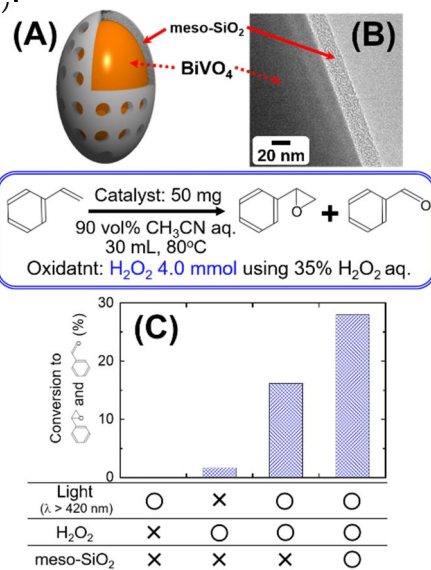


図 4 H₂O₂ を利用した BiVO₄ 上でのスチレン酸化反応: BiVO₄@meso-SiO₂ の(A) 模式図、(B) TEM 画像、(C) スチレン酸化性能の比較 (反応時間: 3 h)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kojiro Fuku, Yuta Miyase, Yugo Miseki, Takashiro Gunji, Kazuhiro Sayama	4. 巻 1
2. 論文標題 Enhanced Oxidative Hydrogen Peroxide Production on Conducting Glass Anodes Modified with Metal Oxides	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 5721-5726
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201601469	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 Kojiro Fuku, Yuta Miyase, Yugo Miseki, Takashiro Gunji, Kazuhiro Sayama	4. 巻 7
2. 論文標題 WO3/BiVO4 Photoanode Coated with Mesoporous Al2O3 Layer for Oxidative Production of Hydrogen Peroxide from Water with High Selectivity	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 47619-47623
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7ra09693c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kojiro Fuku, Yuta Miyase, Yugo Miseki, Takashi Funaki, Takashiro Gunji, Kazuhiro Sayama	4. 巻 12
2. 論文標題 Photoelectrochemical Hydrogen Peroxide Production from Water on a WO3/BiVO4 Photoanode and from O2 on an Au Cathode Without External Bias	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry-An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1111-1119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201700292	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 福 康二郎	4. 巻 25
2. 論文標題 有用化成品や化学エネルギー製造のための人工光合成技術	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 理工学と技術	6. 最初と最後の頁 21-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Kojiro Fuku, Ryosuke Takioka, Kazushi Iwamura, Masanobu Todoroki, Kazuhiro Sayama, Naoki Ikenaga	4. 巻 272
2. 論文標題 Photocatalytic H ₂ O ₂ Production from O ₂ Under Visible Light Irradiation Over Phosphate Ion-coated Pd nanoparticles-supported BiVO ₄	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 119003: 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2020.119003	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57件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 21件)

1. 発表者名 福 康二郎、佐山 和弘
2. 発表標題 太陽光で水から過酸化水素を生成・蓄積するための光電気化学システム
3. 学会等名 第29回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kojiro Fuku, Masanobu Todoroki, Honami Kanai, Toru Nishiuchi, Kohei Ichikawa, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Application to Heterogeneous Fenton Reaction of Fe-typed Layered Double Hydroxide
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masanobu Todoroki, Kazushi Iwamura, Kojiro Fuku, Toru Nishiuchi, Kohei Ichikawa, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Searching for Layered Double Hydroxide as Catalysts capable of effectively degrading Organic Pollutants
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 瀧岡 稜介、岩村 一志、福 康二郎、佐山 和弘、池永 直樹
2. 発表標題 バナジン酸ピスマス光触媒を用いた過酸化水素製造に及ぼす助触媒の影響
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辻本 隼也、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 ブルシアンプルー類似体を用いたフェントン反応による有機化合物の酸化分解
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 櫻井 志保、古閑 拓海、福 康二郎、佐山 和弘、池永 直樹
2. 発表標題 酸素を原料とする過酸化水素合成の高効率化を目指したカソード電極の設計
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古閑 拓海、藤本 大輝、福 康二郎、佐山 和弘、池永 直樹
2. 発表標題 水からの酸化的なH ₂ O ₂ 合成の高効率化を目指したBiVO ₄ 光電極へのアルカリ土類金属の導入
3. 学会等名 化学工学会 第85大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 層状複水酸化物をFenton反応の触媒に用いた有機汚染物質の酸化分解
3. 学会等名 第24回 関西大学先端科学技術シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 轟 真誠、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 層状複水酸化物を用いたFenton反応による有機汚染物質の分解無害化
3. 学会等名 日本エネルギー学会関西支部第64回研究発表会 石油学会関西支部第28回研究発表会（合同研究発表会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀧岡 稜介、岩村 一志、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 金属助触媒担持バナジン酸ビスマス光触媒を用いる過酸化水素製造
3. 学会等名 日本エネルギー学会関西支部第64回研究発表会 石油学会関西支部第28回研究発表会（合同研究発表会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 星田 和輝、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 銅フェライト触媒による1-ブテンの酸化脱水素に及ぼす金属および金属酸化物の添加効果
3. 学会等名 日本エネルギー学会関西支部第64回研究発表会 石油学会関西支部第28回研究発表会（合同研究発表会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 櫻井 志保、古閑 拓海、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 カソード電極上での酸素を原料とする過酸化水素合成の高効率化
3. 学会等名 日本エネルギー学会関西支部第64回研究発表会 石油学会関西支部第28回研究発表会（合同研究発表会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takumi Koga, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Efficient Production of Hydrogen Peroxide from Water on BiVO ₄ Photoanode (Outstanding Research Award)
3. 学会等名 Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taisei Akagi, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Metal-introduced NiCuAl-LDH with chelating agent for hydrogen production from steam reforming of methanol
3. 学会等名 Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuki Hoshita, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Effect of metal and metal oxide addition on oxidative dehydrogenation of but-1-ene over copper ferrite catalyst
3. 学会等名 Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazushi Iwamura, Kojiro Fuku, Kazuhiro Sayama, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Efficient H ₂ O ₂ Generation from Water and Oxygen using BiVO ₄ Photocatalyst under Visible Light
3. 学会等名 The 29th International Conference on Photochemistry(ICP2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Daiki Fujimoto, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Development of Pd-introduced WO ₃ Photocatalyst for Efficient Hydrogen Peroxide Production
3. 学会等名 The 29th International Conference on Photochemistry(ICP2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古閑 拓海、藤本 大樹、福 康二郎、佐山 和弘、池永 直樹
2. 発表標題 水からのH ₂ O ₂ 合成の高効率化を目指したBiVO ₄ 光アノード電極へのアルカリ土類金属酸化物の導入 (優秀ポスター賞)
3. 学会等名 第38回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小田切 大知、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 過酸化水素を用いたスチレン酸化反応のためのコアシェル型Au-BiVO ₄ @SiO ₂ 触媒の調製
3. 学会等名 第7回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福 康二郎、金井 穂波、池永 直樹
2. 発表標題 過酸化水素による水中有機汚染物質の効率的分解を目指したFeAl-LDHの設計
3. 学会等名 第7回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩村 一志、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 効率的なH ₂ O ₂ 生成を目指したAu助触媒担持BiVO ₄ 光触媒の設計
3. 学会等名 第37回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤本 大輝、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 助触媒担持酸化タングステン光触媒上での酸素からの過酸化水素製造（優秀ポスター賞）
3. 学会等名 第37回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福 康二郎
2. 発表標題 光電気化学反応を利用する水や酸素を原料とした過酸化水素合成
3. 学会等名 第80回マテリアルズ・テラリング研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daiki Fujimoto, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Effects of Metallic Co-catalysts on WO ₃ Photocatalyst for Efficient Production of Hydrogen Peroxide by Oxygen Reduction
3. 学会等名 2018 International Symposium on Engineering and Applied Science (ISEAS) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daichi Odagiri, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Preparation of Core-Shell typed Au-BiVO ₄ @SiO ₂ for Styrene Oxidation Using Hydrogen Peroxide
3. 学会等名 2018 International Symposium on Engineering and Applied Science (ISEAS) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kojiro Fuku, Honami Kanai, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Degradation of Organic Pollutants on Fe-typed Layered Double Hydroxide by Fenton Process Using Hydrogen Peroxide
3. 学会等名 2018 International Symposium on Engineering and Applied Science (ISEAS) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福 康二郎、金井 穂波、池永 直樹
2. 発表標題 Fe系層状複水酸化物を用いた有機汚染物質の酸化分解に及ぼすアニオン種の影響
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazushi Iwamura, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Effect of Au-supporting Method on BiVO ₄ Photocatalyst on Efficient Hydrogen Peroxide Production
3. 学会等名 Chemeca 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuki Okumura, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Synthesis of Propylene from Ethanol with NiO-based Catalyst
3. 学会等名 Chemeca 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Taisei Akagi, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Hydrogen Production by Steam Reforming of Methanol with NiCuAl Complex Oxide Catalysts Derived from Layered Double Hydroxide
3. 学会等名 Chemeca 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takayasu Kiyokawa, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Oxidative Dehydrogenation of but-1-ene with CuO-loaded Catalyst
3. 学会等名 Chemeca 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daichi Odagiri, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Styrene Oxidation on Core-Shell Typed Au-BiVO ₄ @SiO ₂ Using Hydrogen Peroxide (Outstanding Research Award)
3. 学会等名 Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Taisei Akagi, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 NiCuAl Complex Oxide Catalysts Derived from Layered Double Hydroxide for Hydrogen Production from steam reforming of methanol
3. 学会等名 Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazushi Iwamura, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Hydrogen Peroxide Production from Water and Oxygen Using Au-supported BiVO ₄ Photocatalyst
3. 学会等名 Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daiki Fujimoto, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Reductive Hydrogen Peroxide Production on Metallic Co-catalyst Supported W ₀₃
3. 学会等名 Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuki Okumura, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Synthesis of Propylene from Ethanol Over Gallium Oxide Based-catalyst (Outstanding Research Award)
3. 学会等名 Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kojiro Fuku, Honami Kanai, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Design of Fe-typed Layered Double Hydroxide for Degradation of Organic Pollutants by Fenton Process
3. 学会等名 Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 赤木 太政、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 層状複水酸化物由来NiCuAl 複合酸化物を用いたメタノールの水蒸気改質による水素製造
3. 学会等名 日本エネルギー学会関西支部第63回研究発表会 石油学会関西支部第27回研究発表会 (合同研究発表会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩村 一志、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 水と酸素を原料とした光触媒的な過酸化水素生成の高効率化 (優秀ポスター賞)
3. 学会等名 日本エネルギー学会関西支部第63回研究発表会 石油学会関西支部第27回研究発表会 (合同研究発表会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤本 大輝、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 酸素からの高効率な過酸化水素生成を実現するPd担持WO ₃ 光触媒の設計
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清川 貴康、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 新規酸化鉄系触媒を用いるn-ブテンの酸化的脱水素反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古閑 拓海、藤本 大輝、福 康二郎、佐山 和弘、池永 直樹
2. 発表標題 BiVO ₄ アノード電極上での過酸化水素合成の高効率化
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩村 一志、福 康二郎、佐山 和弘、池永 直樹
2. 発表標題 BiVO ₄ を用いた水と酸素からのH ₂ O ₂ 生成の高効率化
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥村 裕輝、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 Ga2O3系触媒を用いるエタノールからのプロピレン合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 轟 真誠、金井 穂波、岩村 一志、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 有機汚染物質の効果的な分解無害化を可能にする鉄系層状複水酸化物の開発
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小田切 大知、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 BiVO4光触媒と過酸化水素を利用したオレフィン酸化反応の高効率化
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kojiro Fuku, Shunpei Fujimoto, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Design of composite catalysts introduced tungstate and inorganic anions on calcined LDH for controlling oxidative reaction property using hydrogen peroxide
3. 学会等名 254th ACS National meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hokuto Ishikawa, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Steam reforming of methane with Pt nanoparticles supported on composite oxide of TiO ₂ and SiO ₂ prepared by photo-assisted deposition method
3. 学会等名 254th ACS National meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hokuto Ishikawa, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga
2. 発表標題 Steam reforming of methane with Pt nanoparticles supported on Ti-containing silica prepared by photo-assisted deposition method
3. 学会等名 近畿化学協会 第10回触媒表面化学研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 福 康二郎
2. 発表標題 水や酸素を原料とした過酸化水素合成のための光電極・光触媒設計
3. 学会等名 触媒学会西日本支部およびナノ構造触媒研究会合同セミナー (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 福 康二郎
2. 発表標題 酸化反応の有効利用を実現する光電気化学的な水分解システムの設計
3. 学会等名 電気化学会第85回大会(第14回 Honda-Fujishima Prize 受賞講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩村 一志、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 Au-BiVO ₄ 光触媒を用いる過酸化水素生成に及ぼすAu担持条件の影響
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福 康二郎、金井 穂波、奥園 若奈、池永 直樹
2. 発表標題 有機汚染物質の効果的な分解を目指したFe系層状複水酸化物の設計
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤本 大輝、福 康二郎、池永 直樹
2. 発表標題 酸素還元による光触媒的な過酸化水素製造の高効率化を目指した金属助触媒の探索
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kojiro Fuku, Kazuhiro Sayama
2. 発表標題 Photoelectrode System for Oxidative Production and Accumulation of Hydrogen Peroxide in Water Splitting
3. 学会等名 International Symposium on Nanostructured Photocatalysts and Catalysts (NPC2016) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 福 康二郎
2. 発表標題 太陽光と光電極を利用した水分解水素製造における酸化反応の有効利用技術
3. 学会等名 コロキウム2016 (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 福 康二郎、藤本 駿平、池永 直樹
2. 発表標題 酸化的な有機変換反応の高効率化を目指したアニオン含有触媒の設計
3. 学会等名 日本化学会第97回春季年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 不均一系フェントン反応触媒	発明者 福 康二郎、池永 直樹、金井 穂波、 奥園 若奈、轟 真	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-018408	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 有機物の分解方法	発明者 福 康二郎、池永 直樹、轟 真誠、西 内 亨、市川 康平	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-007692	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 不均一系フェントン反応触媒、不均一系フェントン反応触媒の製造方法、及び有機物の分解方法	発明者 福 康二郎、池永 直樹、轟 真誠、西 内 亨、市川 康平	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-007693	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

Reed Kansai University News Letter (研究最前線 No.55), 「太陽光エネルギーの有効利用技術の設計」, (2018).

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	岩村 一志 (Iwamura Kazushi)		
研究協力者	藤本 大輝 (Fujimoto Daiki)		
研究協力者	小田切 大知 (Odagiri Daichi)		
研究協力者	古閑 拓海 (Koga Takumi)		
研究協力者	轟 真誠 (Todoroki Masanobu)		

6. 研究組織（つづき）

	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	辻本 隼也 (Tsuji moto Jyunya)		
研究協力者	櫻井 志保 (Sakurai Shiho)		