

機関番号：34419

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560723

研究課題名（和文） 熱-光触媒材料の開発と新奇反応の開拓

研究課題名（英文） Thermo-photocatalytic materials and reactions

研究代表者

古南 博 (KOMINAMI HIROSHI)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：00257966

研究成果の概要（和文）：

光触媒と熱触媒の特徴を併せ持つ触媒材料を開発し、両触媒作用が調和して機能し、あるいは機能分担することにより優れた触媒機能を発現させることに成功した。TiO₂ 光触媒上でメタノールからギ酸メチルが高い選択率で生成し、これが光触媒的酸化反応とティンチェンコ反応（酸塩基触媒作用）の連続反応であることを明らかにした。また、ブテンの光触媒的異性化反応が Pd-TiO₂ 上、室温で進行し、Pd の熱触媒作用（アルケンのヒドリド引き抜きとカルベニウムイオン中間体への再付加）を励起電子と正孔が加速させることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Catalytic materials exhibiting photocatalysis and thermocatalysis were prepared and used for some reactions. Photocatalytic oxidation of methanol in air over titanium(IV) oxide at room temperature yielded methyl formate with a high level of selectivity (91 mol%), indicating that photocatalytic oxidation and acid-base-catalyzed dimerization occurred simultaneously. Rapid isomerization of 1-butene to 2-butenes over Pd/TiO₂ was observed under irradiation of UV light, suggesting that thermocatalysis of Pd was accelerated by photogenerated electrons and holes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：触媒化学、無機合成化学

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：熱触媒、光触媒

1. 研究開始当初の背景

光エネルギーを利用し、大気や水を浄化できる半導体光触媒が注目されている。その中でも酸化チタンは、化学的安定性を有し、かつ、毒性が無く、また比較的安価であるなどの優れた特徴を示し、様々な面で実用化されている（たとえば、Hoffmann et al., *Chem.*

Rev., **95**, 69 (1995).). このような背景のもと、光触媒を中心とするその学理と技術を探求する特定領域「光機能界面の学理と技術」（平成 13 年度～18 年度）が設置され、各方面の研究者が参画した。とくに A02 班は光触媒材料による環境改善、水や空気の浄化、有害物質の無害化を目的とし、光利用効率（量子収

	光触媒 (photocatalysis)	熱触媒 (thermocatalysis)
特 徴	<ul style="list-style-type: none"> ・非常に強い酸化力 ・室温で作用 ・シンプル・安価な物質が多い 	<ul style="list-style-type: none"> ・大きい反応速度 ・選択的 ・様々な触媒設計が可能
課 題	<ul style="list-style-type: none"> ・小さい反応速度 ・非選択的 ・「光子」のコストが高い 	<ul style="list-style-type: none"> ・一般に加熱が必要 ・触媒劣化 ・一般に稀少元素が高性能

率)の改善(高感度化)や光吸収波長の拡大(可視光化)を目指してきた。研究代表者はA02班公募研究員として5年間にわたり参画し、おもに酸化チタンを中心とした光触媒の高感度化について研究し、ソルボサーマル法(たとえば、Kominami *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3925 (1999).)を駆使することにより市販高活性品の2~3倍の活性をもつ光触媒材料を得るに至った(たとえば、Kominami *et al.*, *J. Phys. Chem., B*, **106**, 10501 (2002).)。可視光化についても優れた研究成果((1) Anpo *et al.*, *J. Synchrotron*, **6**, 451 (2001). (2) Ohno *et al.*, *Chem. Lett.*, **32**, 364 (2003). (3) Kominami *et al.*, *Res. Chem. Intermed.*, **34**, 587 (2008).)が得られた。このように、この特定領域で得られた成果は計り知れず、光触媒反応の可能性を広げたが、同時にその限界も次第に明らかになってきた。それらを表にまとめた。

酸化チタンに代表される光触媒(photocatalyst)は非常に強い酸化力をもち、反応は室温で進行するが、基質に対し非選択的に作用する。また、反応速度が小さいため一時的な大きな負荷に対して十分な触媒作用を示さなくなる。一方、通常、「触媒」と呼ばれているものは「熱触媒(thermocatalyst)」のことを示し、光触媒よりも大きい反応速度が得られる。また、特異的な選択性を示す場合が多い。しかし、多くの場合、加熱が必要である。光触媒と熱触媒は、それぞれ、特徴を持つが、両者を組み合わせて特色ある反応結果を得た研究例は非常に少ない。

2. 研究の目的

研究代表者は、光触媒と熱触媒の特徴を併せ持つ触媒材料を開発し、両触媒作用が調和して機能し、あるいは機能分担することにより優れた触媒機能が発現する(あるいは、synergy effect が得られる)と考えた。特徴的な光触媒作用に、金属あるいは金属酸化物表面の様々な熱触媒作用(酸塩基触媒作用、酸化・部分酸化触媒作用、脱水素触媒作用、異性化触媒作用、重合触媒作用など)を盛り込むことで、より高度・高次な熱-光協奏機能触媒作用が期待できる。たとえば、1) 光触媒酸化-酸熱触媒作用の連携による多段階反応のone-pot化、2) 光触媒による酸触

媒作用の加速(低温活性化)など、通常の単純触媒系では達成できない高度な選択的反応や高難度反応、高度物質変換を目的とした。

以上の目的を置きながら、さらに以下の点を意識して本研究を進めた。

A) 触媒の元素戦略: 資源的に豊富で、安価な元素を積極的に使用した。

B) シンプルキャタリスト: 単純な物質、合成が容易な化合物を使用した。

C) 常圧・穏和反応: 反応器設計が容易で、エネルギー消費の小さい、常圧 523 K (250°C) 以下の条件で反応を行った。

3. 研究の方法

おもに3つの成果(反応系)が得られた。以下に方法を示す。

(1) 酸化チタン上におけるメタノールのギ酸メチルへの選択変換

ここでは、熱触媒作用および光触媒作用を併せもつ触媒として、酸化チタン(TiO₂)に注目した。TiO₂はクラーク数が10番目に大きく、元素戦略的にも優れている。そこで、TiO₂の光-熱触媒作用をメタノールの変換反応を用いて評価した。

外部光照射-内部加熱型反応装置を自作し、メタノールの変換反応に用いた。光および熱触媒として酸化チタン(触媒学会 参照酸化チタン TIO-8)を用い、これをガラス表面(48 cm²)にコーティングし、400°Cで熱処理後反応に用いた。酸化チタンのコーティングには酸化チタンの分散液を用いた。外部光照射-内部加熱型反応装置を自作し、メタノールの変換反応に用いた。Air 雰囲気下で20-24 μmol min⁻¹のメタノールを流通させた。光源にはブラックライト(1800 μW cm⁻²)を用いた。反応生成物はGCを用いて分析した。

(2) 金属担持酸化チタンによるブテンの光触媒的異性化反応

光触媒は光を照射されることにより、励起電子と正孔を生成し、それぞれが還元および酸化反応を引き起こす。つまり、光触媒反応は酸化・還元反応であると考えられている。先の(1)では、TiO₂光触媒上でのメタノールの気相流通光触媒的反応によりギ酸メチルが一段階で生成することを見だし、これが光触媒的酸化反応とティシチェンコ反応

の連続反応であることを見いだした(後述)。この反応のうち、ティンチェンコ反応は酸塩基触媒作用によるものと考えられ、これは光触媒上での酸化還元反応以外の反応の進行を強く示唆する。そこで、ここでは、 TiO_2 の光触媒的酸塩基反応という新しい光触媒作用を探索するため、ブテンの光触媒的異性化反応を検討した。

光析出法により、Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au を 0.1 wt% 担持した TiO_2 を調製した。また、Pd を化学還元法にて SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 上に、光析出法にて SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 , CeO_2 上に担持した。触媒 5 mg をガラスろ紙 (1 × 3 cm) 上にのせ、これを 13 cm^3 の反応器内に入れた。反応器内にブテンを加え、 N_2 雰囲気下、ブラックライト (2 本) の紫外光を照射 (約 5.5 mW cm^{-2}) した。基質および生成物はガスクロマトグラフで定量した。

(3) 酸化チタン上におけるエタノールのアセトアルデヒドへの選択酸化

代表的な光触媒である TiO_2 は、紫外光を照射されることで強い酸化力を示し、さまざまな有機化合物を完全に酸化する特徴がある。このことから近年、揮発性有機化合物 (VOC) などの有害な有機化合物の分解や除去に用いられている。(1) では、流通型反応器を設計し、これを用いて TiO_2 によるメタノールの酸化反応を行ったところ、酸化二量化生成物であるギ酸メチルが高選択的に得られることを見いだした。そこで、ここでは、反応基質をエタノールに変更し、メタノールと同様の酸化反応を検討した。

各種 TiO_2 (ST-01 (石原産業)、P 25 (Degussa)、ブルッカイト型 TiO_2 (高純度化学)、MT-150A (テイカ)) をメタノール、にそれぞれ懸濁させた。各懸濁液を試験管の外表面へ均一にコーティングし、十分に乾燥させた。これらの触媒を流通型反応器に設置し、空気雰囲気下、気相濃度 0.78 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ のエタノールを流速 10 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ で流通させた。触媒の外部からブラックライトの紫外光 (1000 $\mu\text{W cm}^{-2}$) を照射した。反応器の出口からガスを採取し、そこに含まれるエタノールおよび生成物の定量にはガスクロマトグラフ (TCD) を用いた。

4. 研究成果

(1) 酸化チタン上におけるメタノールのギ酸メチルへの選択変換

室温~623 K における反応を検討した。本流通条件下、酸化チタンは熱触媒作用を示さなかった。UV 照射条件下ではメタノールは転化し、温度を上げるにしたがい転化率は増加した。この結果は、酸化チタンによる熱触媒作用と光触媒作用が協奏的に機能していることを示唆している。この条件では、室温

および 523 K において、メタノールから高い選択率 (90, 88%) でギ酸メチル (HCOOCH_3) が生成することを見いだした (図 1)。それより高温では、一酸化炭素 (CO) の生成が優勢となり、メタノールの選択的部分酸化能が発現することが明らかになった (図 2)。赤外分光法を用いて、熱-光触媒作用によるメタノールからギ酸メチルの変換反応をさらに詳細に検討し、以下のことが明らかになった。

- 1) メタノールはメトキシとして吸着する、
- 2) 酸化チタンの光触媒作用により吸着メトキシ種はホルムアルデヒドに酸化される、
- 3) ホルムアルデヒドは熱-光触媒作用によりギ酸メチルに二量化する (ティンチェンコ

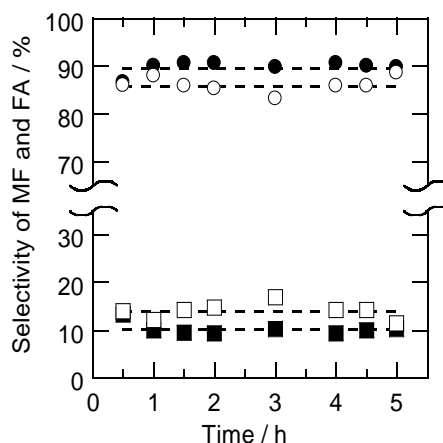


図 1 酸化チタン光触媒上でのメタノール酸化において生成するギ酸メチル (MF, ●, ○) およびホルムアルデヒド (FA, ■, □) の選択性の時間変化、●, ■; 298 K、○, □; 523 K

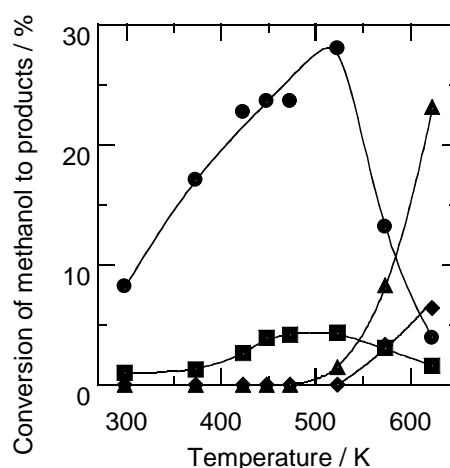


図 2 酸化チタン光触媒上でのメタノール酸化におけるギ酸メチル (●)、ホルムアルデヒド (■)、一酸化炭素 (▲)、二酸化炭素 (◆) の生成および反応温度の影響

反応)。

熱-光触媒作用によるメタノールからギ酸メチルの生成は初めての報告であり、単純な熱触媒作用によるものより選択性が高い。また、稀少元素のみが熱触媒作用を示すのに対し、本系の触媒は TiO_2 のみであり、元素戦略上大変有利である。現在は、反応系の拡張を検討している

(2) 金属担持酸化チタンによるブテンの光触媒的異性化反応

無担持 TiO_2 および Pd 以外の金属を担持した TiO_2 で実験を行った場合、反応は起こらなかった。また、Pd を TiO_2 以外の金属酸化物に担持しても反応は進行しなかった。図 3

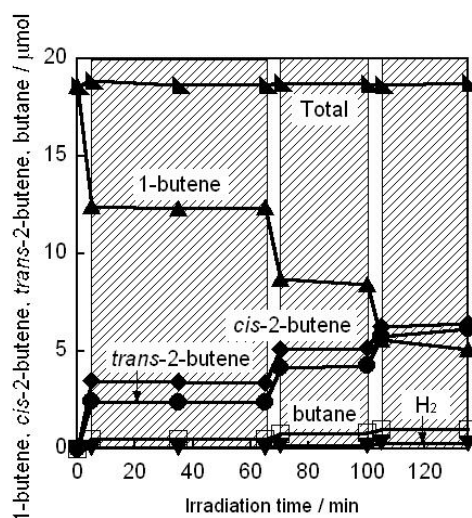


図 3 0.1 wt% Pd- TiO_2 (ST-01) 上における 1-ブテンの異性化反応 (斜線領域: 紫外光照射なし)

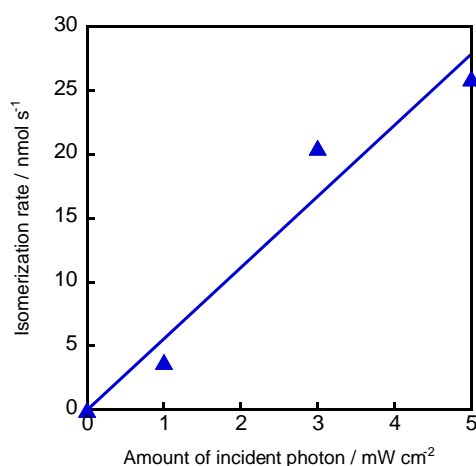


図 4 0.1 wt% Pd- TiO_2 (ST-01) 上における 1-ブテンの異性化反応の光強度依存性

に紫外光照射時と暗中之の基質 (1-ブテン) および生成物の物質量を示す。紫外光照射しているときのみ異性化反応が進行し、暗中にはほとんど異性化が起こらなかった。すなわち、この反応は Pd- TiO_2 による 1-ブテンの光触媒的異性化反応であると考えられる。また、初期段階において、熱力学的平衡値 ($cis : trans = 0.24 : 0.76$) 以上の選択率でシス-2-ブテンが生成することを見いだした。これらのことから、ブテンの光触媒的異性化反応は、特異的に Pd- TiO_2 上で進行することが明らかになった。また、反応初期の 2-ブテンの $cis/trans$ 比は 2 付近の値となった。1-ブテンの酸塩基触媒による異性化反応は詳細に検討されており、2-ブテンの $cis/trans$ 比は反応中間体の種類によって決まる。 $cis/trans$ 比が 2 の場合、1-ブテンからヒドリドが引き抜かれたブテニルカルベニウムカチオンを経由していることを示す。これらの結果は、本反応系において、励起電子と正孔により、アルケンのヒドリド引き抜きとカルベニウムイオン中間体への再付加が進行していることを表しており、これまでに見いだした新しい光触媒作用が発現していることを見いだした。図 4 に 0.1 wt% Pd- TiO_2 (ST-01) 上における 1-ブテンの異性化反応の光強度依存性を示す。ほぼ比例の相関が見られ、光触媒異性化反応の速度を光強度で制御できることが明らかになった。

(3) 酸化チタン上におけるエタノールのアセトアルデヒドへの選択酸化

本流通条件下、酸化チタンは熱触媒作用を示さなかった。UV 照射条件下ではエタノールは転化し、アセトアルデヒドが選択的に得られた (エタノール転化率 30%、選択率ほぼ 100%)。二段階で反応が進行するメタノールの反応と異なるが、エタノールの部分酸化反応が高選択的に進行するという興味深い結果が得られた。温度を上げるにしたがい、選択性は維持されたまま転化率は増加し、結果的に収率は 40%に達した。

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 16 件)

- ① K. Fuku, K. Hashimoto, H. Kominami, Stoichiometric formation of benzene and ketones by photocatalytic dechlorination of chlorobenzene in secondary alcohol suspensions of palladium-loaded titanium(IV) oxide powder in the presence of sodium ion sources, *Catal. Sci. Tech.*, in press, DOI: 10.1039/C0CY00040J (Hot Articles).

- ② A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Photocatalytic mineralization of acetic acid in aqueous suspension of metal-loaded cerium(IV) oxide under irradiation of visible light, *Chem. Lett.*, **40**, 354-356 (2011).
- ③ H. Kominami, A. Tanaka, K. Hashimoto, Gold nanoparticles supported on cerium(IV) oxide powder for mineralization of organic acids in aqueous suspensions under irradiation of visible light of $\lambda = 530$ nm, *Appl. Catal. A*, **397**, 121-126 (2011).
- ④ K. Imamura, S.-i. Iwasaki, T. Maeda, K. Hashimoto, B. Ohtani, H. Kominami, Photocatalytic reduction of nitrobenzenes to aminobenzenes in aqueous suspensions of titanium(IV) oxide in the presence of hole scavengers under deaerated and aerated conditions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 5114-5119 (2011).
- ⑤ S. Kitano, K. Hashimoto, H. Kominami, Photocatalytic mineralization of volatile organic compounds over commercial titanium(IV) oxide modified with rhodium(III) ion under visible light irradiation and correlation between physical properties and photocatalytic activity, *Catal. Today*, **164**, 404-409 (2011).
- ⑥ S. Kitano, K. Hashimoto, H. Kominami, Photocatalytic degradation of 2-propanol over metal-ion-loaded titanium(IV) oxide under visible light irradiation: Effect of physical properties of nano-crystalline titanium(IV) oxide, *Appl. Catal. B: Environ.*, **101**, 206-211 (2011).
- ⑦ S. Kitano, K. Hashimoto, H. Kominami, Photocatalytic degradation of 2-propanol under irradiation of visible light by nanocrystalline titanium(IV) oxide modified with rhodium ion using adsorption method, *Chem. Lett.*, **39**, 627-629 (2010).
- ⑧ H. Kominami, H. Gekko, K. Hashimoto, Photocatalytic disproportionation of nitrite to dinitrogen and nitrate in an aqueous suspension of metal-loaded titanium(IV) oxide nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 15423-15427 (2010).
- ⑨ K. Fuku, K. Hashimoto, H. Kominami, Photocatalytic reductive dechlorination of chlorobenzene to benzene in 2-propanol suspension of metal-loaded titanium(IV) oxide nanocrystals in the presence of dissolved sodium hydroxide, *Chem. Commun.*, **46**, 5118-5120 (2010).
- ⑩ M. Imanishi, K. Hashimoto, H. Kominami, Homogeneous photocatalytic mineralization of acetic acid in an aqueous solution of iron ion, *Appl. Catal. B: Environ.*, **97**, 213-219 (2010).
- ⑪ M. Imanishi, K. Hashimoto, H. Kominami, Photocatalytic homogeneous oxidation of organic compounds in aqueous solutions containing iron(III) ion: A very simple method for mineralization of organic pollutants in water, *Chem. Lett.*, **39**, 352-353 (2010).
- ⑫ H. Kominami, A. Tanaka, K. Hashimoto, Mineralization of organic acids in aqueous suspensions of gold nanoparticles supported on cerium(IV) oxide powder under visible light irradiation, *Chem. Commun.*, **46**, 1287-1289 (2010).
- ⑬ H. Kominami, H. Sugahara, K. Hashimoto, Photocatalytic selective oxidation of methanol to methyl formate in gas phase over titanium(IV) oxide in a flow-type reactor, *Catal. Commun.*, **11**, 426-429 (2010).
- ⑭ K. Hashimoto, K. Sumida, S. Kitano, K. Yamamoto, N. Kondo, Y. Kera, H. Kominami, Photo-oxidation of nitrogen oxide over titanium(IV) oxide modified with platinum or rhodium chlorides under irradiation of visible light or UV light, *Catal. Today*, **144**, 37-41 (2009).
- ⑮ H. Kominami, K. Yukishita, T. Kimura, M. Matsubara, K. Hashimoto, Y. Kera, Y. Matsubara, B. Ohtani, Direct solvothermal formation of nanocrystalline TiO₂ on porous SiO₂ adsorbent and photocatalytic removal of nitrogen oxides in air over TiO₂-SiO₂ composites, *Topics Catal.*, **47**, 155-161 (2008).
- ⑯ H. Kominami, K. Sumida, K. Yamamoto, N. Kondo, K. Hashimoto, Y. Kera, Visible light induced oxidative removal of nitrogen oxides in air by metal chloride modified titanium(IV) oxide nanoparticles, *Res. Chem. Intermed.*, **34**, 587-601 (2008).

[学会発表] (計 4 件)

- ① 増田悠佑、橋本圭司、古南 博、金属担持酸化チタンによるブテンの光触媒的異性化反応、日本化学会第 91 春季年会、2011/3/28、神奈川大学。
- ② 宮本歩実、橋本圭司、古南 博、流通型反応器を用いたエタノールの光触媒的選択酸化、第 106 回触媒討論会、2010/9/15、ベルクラシック甲府。
- ③ H. Kominami, H. Sugahara, S.-y. Yada, K. Hashimoto, Photocatalytic selective oxidation of methanol to methyl formate

over titanium(IV) oxide and promoting effect of palladium loading, XXIV International Conference of Photochemistry, 2009/7/19, Toledo.

- ④ H. Kominami, H. Sugahara, K. Hashimoto, Selective photocatalytic oxidation of methanol to methyl formate over titanium(IV) oxide, 17th International conference on photochemical conversion and storage of solar energy 2008, 2008/7/30, Sydney.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古南 博 (KOMINAMI HIROSHI)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：00257966