

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656504

研究課題名（和文） バイオマス資源化に対する光触媒的アプローチ

研究課題名（英文） Photocatalytic approaches towards recycling of biomass and harmful materials

研究代表者

白石 康浩 (YASUHIRO SHIRAISHI)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・准教授

研究者番号：70343259

研究成果の概要（和文）：本研究では、バイオマスあるいは有害有機化合物から有用物質を生産する（再資源化する）ための光触媒プロセスの開発に取り組んだ。申請者らの独自の発想に基づく光触媒設計により、①有害ハロゲン化合物の脱ハロゲン化、②ニトロ化合物の水素化によるアミン合成、③有害シアン化合物の脱窒素化、などの無害化・再資源化反応を効率よく進行させる光触媒を開発した。

研究成果の概要（英文）：In this research subject, we have tried to develop the photocatalytic processes that enable recycling of biomass materials and toxic organic compounds to valuable materials. We have developed three photocatalytic processes promoting 1) dehalogenation of organic halide, 2) hydrogenation of nitroaromatics to amine, and 3) denitrogenation of aromatic cyanide, which can be operated under milder reaction conditions at room temperature and atmospheric pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：反応工学 反応システム・プロセス工学

キーワード：光触媒・有害物質・バイオマス・再資源化

1. 研究開始当初の背景

グリセロールやセルロースなどのバイオマス物質、ならびに人体に対して極めて有害な有機ハロゲン化合物やシアン化合物を有用物質に変換する方法の開発は、現在最も注目を集めている課題の一つである。これらの無害化・再資源化プロセスは、通常、高温・高圧の過酷な反応条件で行われている。そのため、より穏和な条件での操作が可能な、省エネルギー型の代替プロセスの開発が盛んに行われている。

申請者らはこれまで、光触媒により選択的

な物質変換を達成する研究を行ってきた。ゼオライトやメソポーラス物質への光触媒反応サイトの導入により、サイズ選択性や親疎水性選択性などの新しい機能を付与できること、あるいは新規光触媒サイトの設計・修飾により、光触媒反応の選択性を向上できることなどを明らかにしてきた。このような光触媒への機能集積により発現する新たな機能は、バイオマスや有害物質の無害化・再資源化プロセスを実現するための鍵となる可能性がある。このような背景に基づき、本研究をスタートさせた。

2. 研究の目的

本研究では、光触媒反応によりバイオマス物質ならびに有害有機化合物から有用物質を生産するプロセス開発を行うことを目的とした。①有機シアン化合物の脱窒素、②有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化、および③有機ニトロ化合物の水素化、などの従来プロセスでは過酷な条件を必要とする反応を、常温・常圧下で進行させることのできる光触媒プロセスの開発に取り組んだ。

3. 研究の方法

2011年度は、①有機シアン化合物の脱窒素プロセスの開発を中心に研究を進めた。二酸化チタン (TiO_2) に Pd ナノ粒子を担持した光触媒 (Pd/TiO_2) により、ベンゾニトリル類の脱窒素によるトルエン類の生成を目的として研究を進めた。また、②有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン反応に対しては、 TiO_2 上に Pt と Pd からなる合金ナノ粒子を担持した光触媒 (PdPt/TiO_2) を用いることにより研究を進めた。

2012年度は、③有機ニトロ化合物の水素化プロセスの開発を進めた。ルチル型の結晶構造を有する TiO_2 を光触媒として用いると、アルコールを水素源として、ニトロ化合物からアミンへの還元反応が極めて効率よく進行することを見出し、その機能と高活性を発現するメカニズムを明らかにした。

これらの研究を通して、これまで困難であった、有害物質の無害化・再資源化を可能とする光触媒の設計指針を明らかにすることを目的とした。

4. 研究成果

上述の研究方針に基づき、①有機シアン化合物の脱窒素、②有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化、および③有機ニトロ化合物の水素化、を効率よく進行させる光触媒プロセスの開発を行った。これらの研究成果は全て投稿論文として発表した。

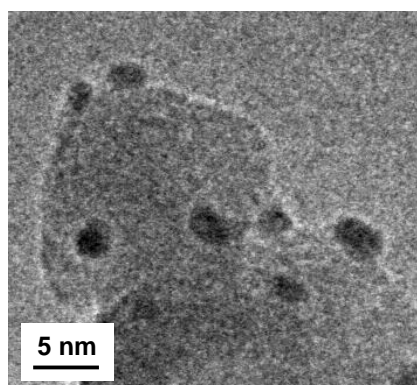
これらの成果の中でも極めて重要な、②有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化を進める PdPt/TiO_2 触媒に関する研究成果を以下にまとめる。

金属ナノ粒子の合金化により新たな触媒機能を発現させる研究は、近年、盛んに行われている。しかしながら、合金ナノ粒子により新たな光触媒機能を発現させた研究例はほとんどない。我々は、Pd および Pt からなる合金ナノ粒子を Degussa P25 TiO_2 に担持し $\text{PdPt}/\text{P25}$ 触媒が、紫外光 ($>300 \text{ nm}$) 照射下、アルコールを水素源とするハロゲン化合物の脱ハロゲン化を、常温・常圧下で極めて効率よく進行させることを明らかにした。

$\text{Pd}_1\text{Pt}_5/\text{P25}$ 触媒 (Pd 担持量: 1 wt%, Pt 担

持量: ywt %) は、Pd 源および Pt 源を P25 TiO_2 に同時に含浸担持したのち、水素還元することにより合成した。Figure 1 に示すように、 $\text{Pd}_1\text{Pt}_5/\text{P25}$ 触媒の TEM 観察を行うと、平均径 2.9 nm の単分散の金属ナノ粒子が形成されていることが分かった。また、EDX ならびに XRD 測定により求めた Pd/Pt 比は ICP 測定により求めた触媒上の全 Pd/Pt 比とほぼ等しく、金属種が均一に混合された合金ナノ粒子が形成されていることが分かった。

(a)



(b)

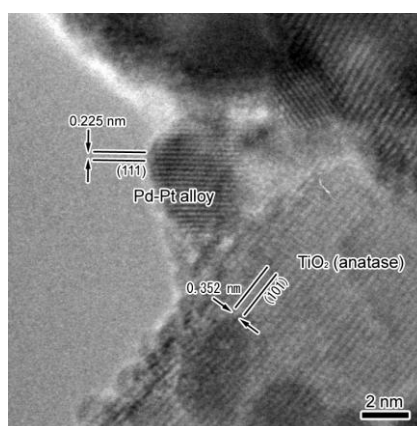


Figure 1. Typical (a) TEM and (b) HRTEM images of $\text{Pd}_1\text{Pt}_5/\text{P25}$ catalyst

合成した触媒により *p*-クロロトルエンの脱ハロゲン反応を行った (Figure 2)。Pt を含まない $\text{Pd}_1/\text{P25}$ 触媒により、一気圧の H_2 存在下で暗所反応を行うと (black bar)、トルエン収率は 56%となる。一方、アルゴン下で光照射 ($\lambda >300 \text{ nm}$, white) を行うと、トルエン収率は 19%であり、従来法である H_2 を水素源とした暗所反応の方が効率よく脱ハロゲンを進行させることが分かる。ところが、 $\text{Pd}_1\text{Pt}_5/\text{P25}$ 触媒を用いて光反応を行うと、トルエン収率は合金内の Pt 量が増加するにしたがい増加し、特に $\text{Pd}_1\text{Pt}_5/\text{P25}$ 触媒の場合には 76%となる。なお、 H_2 を水素源とする暗所反応ではこのような活性向上は見られない。

すなわち、本合金触媒は、光照射下で効率よく脱ハロゲンを進行させることが分かる。なお、Pd を含まない $\text{Pt}_1/\text{P25}$ 触媒では全く反応は進行せず、Pd が脱ハロゲンの活性サイトであることが分かる。また、Pd および Pt を逐次的に担持した触媒 ($\text{Pd}_1 + \text{Pt}_5/\text{P25}$) では、活性の向上は見られない。したがって、金属種が均一に混合された合金ナノ粒子が本触媒の高い活性の発現に重要であることが分かる。

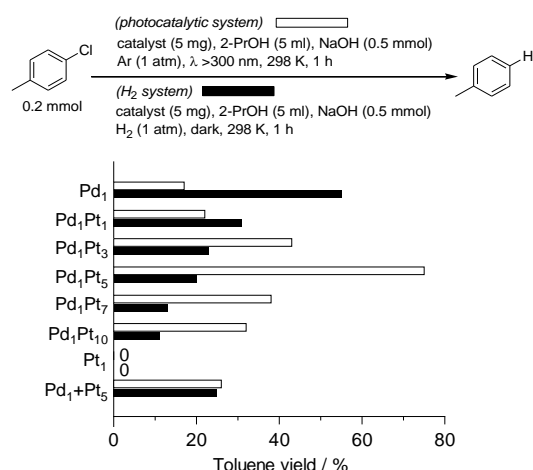


Figure 2. Results for dechlorination of *p*-chlorotoluene in the photocatalytic and H_2 systems.

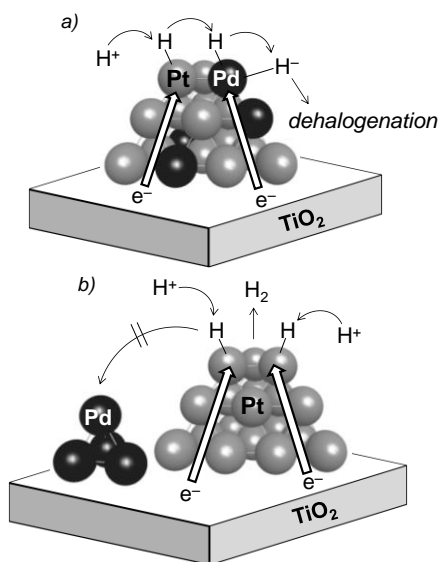


Figure 3. Schematic representation of reaction sequence for protons on the metal particles of (a) $\text{Pd}_1\text{Pt}_5/\text{P25}$ and (b) $\text{Pd}_1 + \text{Pt}_5/\text{P25}$ catalysts.

本反応系は、Figure 3 に示すメカニズムにより脱ハロゲンを進行させる。P25 TiO_2 の光励起により生成した正孔はアルコールを脱

水素し、プロトン (H^+) を生成する。 H^+ は Pt 上の励起電子により効率よく還元され、水素原子 (Pt-H) となる。生成した H は隣接する Pd 上に速やかに移動したのち (Pd-H 種の生成)、励起電子により還元されることによりヒドリド種 (Pd-H^-) を生成する。このヒドリド種が脱ハロゲン化を進行させる活性種となる。Figure 4a に示すように、 $\text{Pd}_1\text{Pt}_5/\text{P25}$ 触媒を用いる光触媒反応により生成したアセトン量とトルエン量はほぼ等しいことが分かる。また反応中には H_2 の生成は見られない。すなわち、アルコールの水素原子が定量的に脱ハロゲンに使われており、効率の良い脱ハロゲン反応が進行することが分かった。

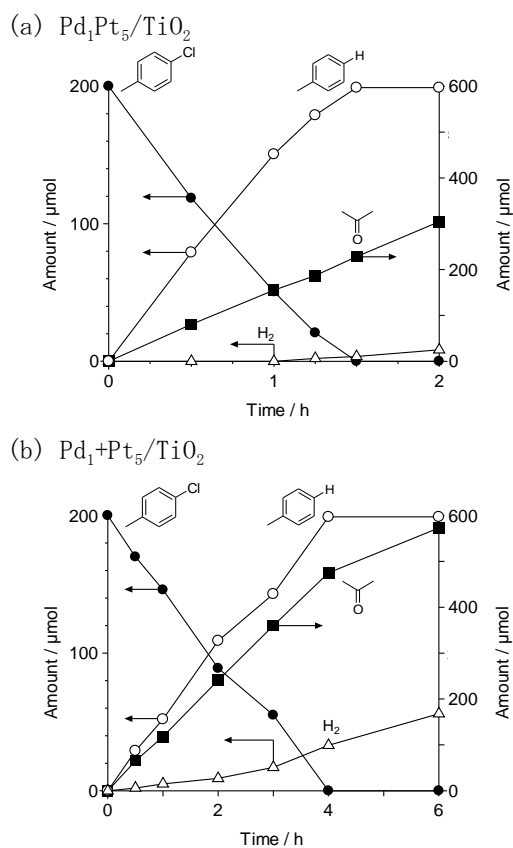


Figure 4. Time-dependent change in the amounts of substrate and products during photoirradiation of a 2-PrOH solution containing *p*-chlorotoluene with a) $\text{Pd}_1\text{Pt}_5/\text{TiO}_2$ or b) $\text{Pd}_1 + \text{Pt}_5/\text{TiO}_2$ catalyst. The reaction conditions are identical to those in Figure 1.

一方、Figure 4b に示すように、Pd および Pt を合金化しない触媒 ($\text{Pd}_1 + \text{Pt}_5/\text{P25}$) では、トルエン生成量はアセトン生成量に比べて極めて少なく、大量の H_2 が生成した。これは、Figure 3b に示すように、Pt 上での H^+ 還元により生成した H 原子が Pd へ移動することな

く、合一により H₂ として放出されてしまうことによる。したがって本 Pd₁Pt₅/P25 触媒の高い活性は、Pt 上における効率のよい H⁺還元と、合金化による H 原子の速やかな Pd への移動が連続的に進行することにより発現することが分かる。

また、本 Pd₁Pt₅/P25 触媒は、様々な有機ハロゲン化合物を水素化することが可能であった。本反応の速度は、一気圧の H₂ 存在下での暗所反応を行ったよりも極めて大きく。効率よく脱ハロゲン反応を進めることが可能であった。合金ナノ粒子を光触媒反応へ応用した例はほとんどない。したがって、本研究で得た成果は、合金ナノ粒子の新たな応用可能性を示す重要な指針を与えると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Yoshitsune Sugano, Keisuke Fujiwara, Yasuhiro Shiraishi, Satoshi Ichikawa, Takayuki Hirai, “Photocatalytic hydrodenitrogenation of aromatic cyanides on TiO₂ loaded with Pd nanoparticles,” *Catalysis Science & Technology*, 印刷中 ; DOI: 10.1039/C3CY20748J; 査読有
- ② Yasuhiro Shiraishi, Yoshiki Togawa, Daijiro Tsukamoto, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai, “Highly Efficient and Selective Hydrogenation of Nitroaromatics on Photoactivated Rutile Titanium Dioxide,” *ACS Catalysis*, 2, 2475–2481 (2012): DOI: 10.1021/cs300500p; 査読有
- ③ Yasuhiro Shiraishi, Yoshonori Takeda, Yoshitsune Sugano, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai, “Highly Efficient Photocatalytic Dehalogenation of Organic Halides on TiO₂ Loaded with Bimetallic Pt-Pd Alloy Nanoparticles,” *Chemical Communications*, 47, 7863–7865 (2011); DOI: 10.1039/c1cc12087e; 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① 戸川芳輝, 白石康浩, 平井隆之, “ルチル型二酸化チタン光触媒によるニトロ化合物の還元特性,” 日本化学会第 93 春季年会, 滋賀 (立命館大学)、査読無
- ② 戸川芳輝, 白石康浩, 平井隆之, “ルチル型酸化チタン光触媒によるニトロ化合物の高効率水素化,” 第 22 回キャラクターセッション講習会, 2012 年 10 月 12 日, 大阪 (大阪大学), 査読無

- ③ 戸川芳輝, 塚本大治郎, 白石康浩, 平井隆之, “ルチル型酸化チタン光触媒によるニトロ化合物の高効率水素化反応,” 第 110 回触媒討論会, 2012 年 09 月 25 日, 福岡 (九州大学)、査読無
- ④ 戸川芳輝, 白石康浩, 平井隆之, “Highly Efficient and Selective Hydrogenation of Nitroaromatics on Photoactivated Rutile TiO₂,” 第 3 回触媒科学研究発表会, 2012 年 06 月 29 日, 大阪 (関西大学), 査読無
- ⑤ 菅野義経, 藤原佳輔, 白石康浩, 平井隆之, “Pd ナノ粒子担持酸化チタン光触媒による芳香族シアン化合物の水素化脱窒素,” 日本化学会第 92 春季年会, 平成 24 年 3 月 26 日, 神奈川 (慶應義塾大学), 査読無
- ⑥ 戸川芳輝, 塚本大治郎, 白石康浩, 平井隆之, “ルチル型酸化チタン光触媒による芳香族ニトロ化合物の高効率水素化,” 日本化学会第 92 春季年会, 平成 24 年 3 月 26 日, 神奈川 (慶應義塾大学), 査読無
- ⑦ 白石康浩, 武田考功, 菅野義経, 平井隆之, “合金ナノ粒子担持光触媒によるアルコールを水素源とする高効率脱ハロゲン化反応,” 第 41 回石油・石油化学討論会, 平成 23 年 11 月 10 日, 山口 (山口県教育会館), 査読無
- ⑧ 白石康浩, 武田考功, 菅野義経, 平井隆之, “Pd-Pt 合金ナノ粒子担持酸化チタン光触媒によるアルコールを水素源とする高効率脱ハロゲン化,” 第 108 回触媒討論会, 平成 23 年 9 月 21 日, 北海道 (北見工業大学), 査読無

[その他]

ホームページ等

<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/hirai1ab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白石 康浩 (SHIRAISHI YASUHIRO)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・准教授

研究者番号 : 70343259

(2) 研究分担者

平井 隆之 (HIRAI TAKAYUKI)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授

研究者番号 : 80208800