

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14214

研究課題名(和文)酸化/還元場を分割した2層型光触媒マイクロリアクターの開発

研究課題名(英文)Development of photocatalytic microreactor with separated oxidation/reduction channels

研究代表者

長嶺 信輔 (Nagamine, Shinsuke)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30335583

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)：光触媒を金属板の片面に固定化した基板を介して、酸化/還元場を2つの独立した流路に分割した2層型光触媒マイクロリアクターの開発を行った。光触媒側流路でクエン酸の酸化、金属側流路で鉄(III)イオンの還元を実施し、酸化/還元場の分割の実現可能性を検証した。光触媒側流路のみへの照射により金属側流路で鉄(II)イオンの生成が確認され、生成した電子が金属板を経由してもう一方の流路に移動し、異なる流路で酸化/還元反応が進行するという機構が実証された。また、チタン板の陽極酸化によるチタニアナノチューブ/チタン基板の作製と光触媒マイクロリアクターへの応用についても検討した。

研究成果の概要(英文)：A novel photocatalytic microreactor was developed, which comprised two stacked channels divided by a metal plate immobilizing a photocatalyst. By the light irradiation to the photocatalyst channel, the photo-induced electrons were transferred through a metal plate to the other channel, and the oxidation and reduction proceeded in the separated channels. The microreactor with stacked channels was built and the oxidation of citric acid in the photocatalyst channel and the reduction of Fe³⁺ ions in the metal channel were carried out. The production of Fe²⁺ in the metal channel demonstrated the feasibility of this microreactor. The preparation of TiO₂ nanotube/Ti plates by anodic oxidation and their application to photocatalytic microreactor was also studied.

研究分野：化学工学

キーワード：光触媒 マイクロリアクター ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

チタニアは代表的な光触媒であり、環境浄化材料として実用化されている他、水素製造や有機合成への応用も研究が進められている。光触媒反応を効率的に行うには、照射により生成した正孔、電子の再結合の抑制が重要であり、金属との複合化(光化学ダイオード)による電子の捕捉、分離が効果的であることが知られている。また、比表面積の増大、細孔径の制御による性能向上を図るため、ナノサイズの構造を有するチタニアの創製が盛んに研究されている。

マイクロリアクターは辺長 1 mm 以下の空間で化学反応を行う反応器であり、原料の迅速な混合、滞留時間、反応温度の精密制御など多くの利点を有している。近年、光の照射効率の向上、反応器体積当たりの光触媒面積の増大を企図し、流路壁に光触媒を固定化したマイクロリアクターの開発が報告されている。ここで光触媒の形態はゾルゲル法による薄膜が主流であり、上述のようなナノ構造を固定化した研究例は少ない。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、金属基板上にチタニアを固定化した光化学ダイオードにより酸化/還元場を2つの独立した流路に分割した2層型光触媒マイクロリアクターを開発する(図1)。光触媒側流路への照射により正孔と電子が生成し、電子が金属板を経由してもう一方の流路に移動し、光触媒側流路で正孔による酸化反応、金属側流路で電子による還元反応が進行することを期待している。

さらに、申請者がこれまでの研究で得た知見に基づき、ナノ構造を付与した光化学ダイオードを作製し、光触媒マイクロリアクターの性能向上を図る。

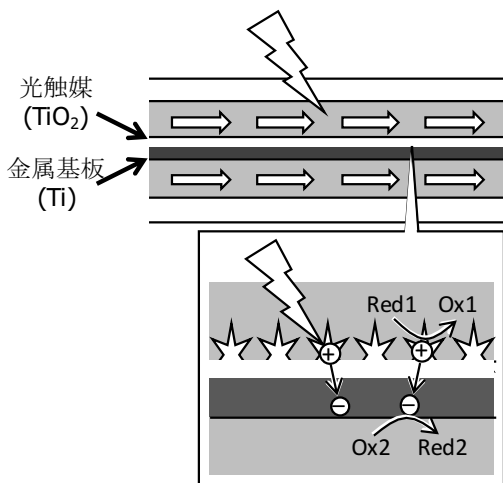


図1 本研究で開発する光触媒マイクロリアクターの模式図

3. 研究の方法

(1) 金属チタン板へのチタニア粒子の塗布により光化学ダイオードを作製する。その上下面にスペーサーとガラス板により流路を作製し、2層型マイクロリアクターとする。この

マイクロリアクターのそれぞれの流路に異なる反応溶液を送液し、酸化部のみに紫外線を照射し、流出液組成を分析する。モデル反応系として、チタニア側流路ではクエン酸の酸化、金属側流路では鉄(III)イオンの還元を行い、酸化/還元場の分割の実現可能性を検証する。

(2) フッ化アンモニウムを電解質とした金属チタン板の陽極酸化により、チタニアナノチューブアレイ/金属チタン光化学ダイオードを作製する。これを流路壁としたマイクロリアクターを作製し、p-ニトロフェノールの光触媒還元によるp-アミノフェノールの生成反応をモデル反応として、ナノチューブの構造とマイクロリアクターの性能の関係について検討する。

4. 研究成果

(1) 作製したマイクロリアクターのチタニア側流路にクエン酸(0.1 M)水溶液を、金属チタン側流路に塩化鉄(III)(0.25 mM)水溶液を流通させ、チタニア側流路のみにUVを照射した。チタン側流路の出口溶液に指示薬を添加してUV-vis 吸光スペクトルを測定したところ、 Fe^{2+} に対応する510 nm付近の吸収ピーク強度が大幅に増大し、溶液中の Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元されたことが示された。このピーク吸光度変化により Fe^{3+} の反応率を求めることができる。異なる流路高さをもつマイクロリアクターを用いて光触媒反応を行った結果を図2に示す。UV照射下では、滞留時間の増加に伴い Fe^{3+} の反応率が増加した。一方、UVを照射しない場合には Fe^{2+} の生成は観測されなかった。これより、 Fe^{3+} の還元はチタニア側流路でUV照射により生成し、チタン板を経由して移動した電子によって引き起こされたものと考えられ、二層型光触媒マイクロリアクターにより酸化/還元場を分割できる可能性が示された。また、流路高さが低いリアクターにおいて反応がより迅速に進行するという結果が得られた。これは反応物(Fe^{3+})と反応面(金属表面)の間の拡散距離の短縮によるものである。

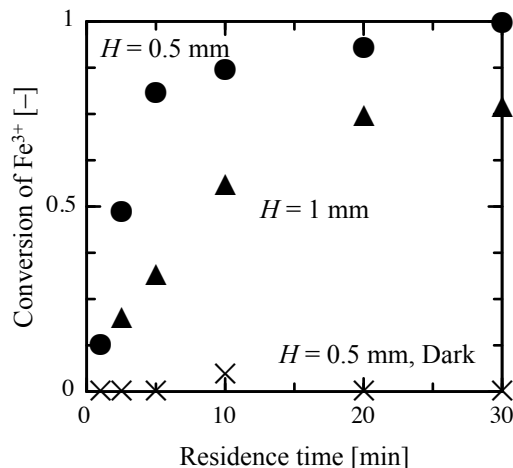


図2 異なる流路高さの2層型マイクロリアクターを用いた Fe^{3+} 還元実験結果

チタニア側流路のクエン酸水溶液 pH が反応に及ぼす影響について検討した。チタニア側 pH とチタン側流路での Fe^{3+} の反応率との関係を図 3 に示す。pH の増加に伴い Fe^{3+} の反応率が大幅に増大した。チタニアの表面電位は pH の増加により負の方向に増大する。その結果、チタン板表面との電位差が増大し、チタン側流路への電子の輸送量が増大し、 Fe^{3+} の還元反応が促進されたものと考えられる。

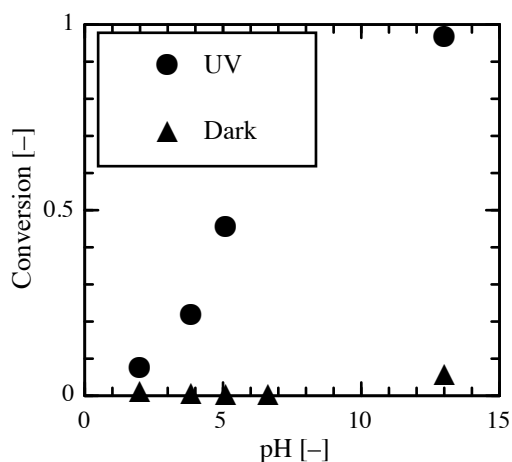


図 3 チタン側流路での Fe^{3+} 還元率とチタニア側流路のクエン酸水溶液 pH の関係

(2) フッ化アンモニウム (0.5 w/v%) を電解質とする電解液中で金属チタンを陽極酸化し、表面にチタニアナノチューブを形成させた。作製したナノチューブの SEM 像を図 4 に示す。印加電圧 (20-40 V) の増大によりチューブ径が、酸化時間 (1-24 h) によりチューブ長さが増大する傾向が明らかになった。

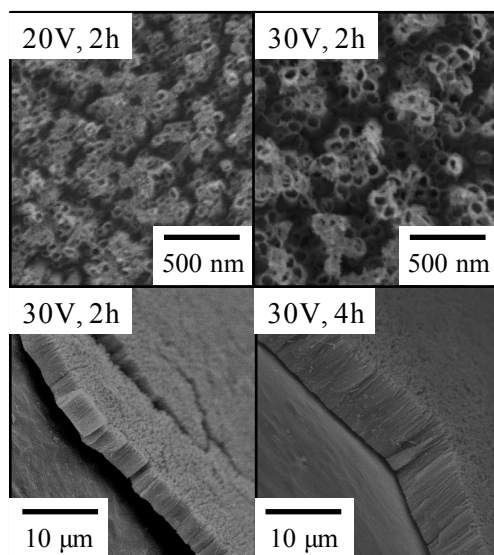


図 4 チタニアナノチューブの SEM 像

この光化学ダイオードを流路壁としたマイクロリアクターを用い、クエン酸を還元剤とした p-ニトロフェノールの光触媒還元反応を実施した。出口溶液の UV-vis 吸収スペクトルより、p-ニトロフェノールの還元による p-アミ

ノフェノールの生成が確認できた。実験結果の一例を図 5 に示す。滞留時間の増加に伴い反応率が増加し、その関係は触媒層外表面での 0 次反応を仮定したモデルで表現できた。このモデルから得られた見掛けの反応速度定数とチタニアナノチューブ層の表面積の関係を図 6 に示す。比表面積の増大によりリアクターの性能が向上することが示された。今後はこのチタニアナノチューブ/金属チタンを 2 層型マイクロリアクターに用い、ナノチューブの構造と性能の関係について電子の移動などの観点から検討する予定である。

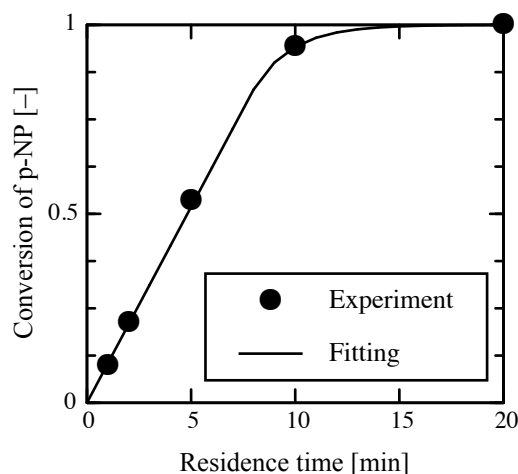


図 5 チタニアナノチューブマイクロリアクターによる p-ニトロフェノールの還元実験結果 (30V, 2h) および 0 次反応を仮定したモデルによるフィッティング結果

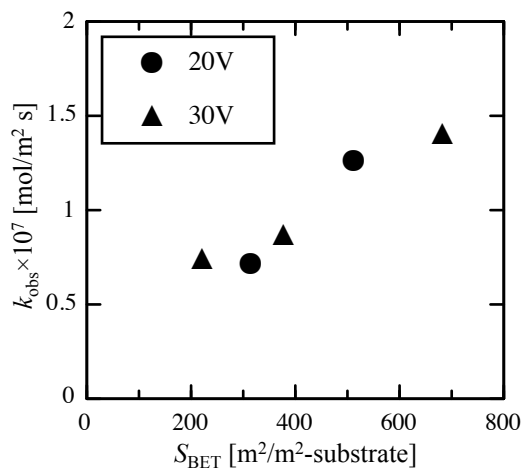


図 6 p-ニトロフェノールの還元の見掛けの反応速度定数とチタニアナノチューブの比表面積の関係

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 1 件)

- ① Shinsuke NAGAMINE, Hirohisa INOUE, Masahiro OHSHIMA, Development of a

photocatalytic microreactor with separated oxidation/reduction channels, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有、50 巻、2017、268-272
DOI:10.1252/jcej.16we228

[学会発表] (計 8 件)

- ① 猪原宏太、長嶺信輔、陽極酸化チタニアナノチューブを用いた光触媒マイクロリアクター、化学工学会第 82 年会、2017 年 3 月 7 日、芝浦工業大学 (東京)
- ② Shinsuke NAGAMINE、Hirohisa INOUE、Masahiro OHSHIMA、Photocatalytic microreactor with separated oxidation/reduction channels、14th International Conference on Microreaction Technology、2016 年 9 月 13 日、北京 (中国)
- ③ 長嶺信輔、井上寛久、瀧華洋太、大嶋正裕、チタニア/金属板により酸化/還元場を分割した光触媒マイクロリアクター — pH、基板金属種の影響—、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月 15 日、関西大学 (大阪)
- ④ 瀧華洋太、井上寛久、長嶺信輔、大嶋正裕、チタニアナノチューブアレイを利用した二層型光触媒マイクロリアクター、第 18 回化学工学会学生発表会福岡大会、2016 年 3 月 5 日、福岡大学 (福岡)
- ⑤ 井上寛久、長嶺信輔、大嶋正裕、酸化/還元場を分割した 2 層型光触媒マイクロリアクター、粉体工学会 2015 年度秋期研究発表会、2015 年 10 月 13 日、大阪南港 ATC (大阪)
- ⑥ Hirohisa INOUE、Kazuki IKESHITA、Shinsuke NAGAMINE、Masahiro OHSHIMA、Development of photocatalytic microreactor with separated oxidation/reduction channels、16th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress、2015 年 9 月 29 日、メルボルン (豪州)
- ⑦ Shinsuke NAGAMINE、Kazuki IKESHITA、Hirohisa INOUE、Masahiro OHSHIMA、Fabrication of nanostructured TiO₂/Ti bi-layered plate and its application to photocatalytic microreactor、16th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress、2015 年 9 月 29 日、メルボルン (豪州)
- ⑧ 井上寛久、池下和樹、長嶺信輔、大嶋正裕、酸化/還元場を分割した光触媒マイクロリアクターの開発、化学工学会第 47 回秋季大会、2015 年 9 月 10 日、北海道大学 (北海道)

[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]

- ① 長嶺信輔、井上寛久、大嶋正裕、光触媒による酸化と還元を別々の流路で!、APPIE 産官学連携フェア 2015、2015 年 10 月 15 日、インテックス大阪 (大阪)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長嶺 信輔 (NAGAMINE、Shinsuke)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号： 30335583