

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月25日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14808

研究課題名(和文)水素マイクロバブルのダイナミクスが触媒反応に及ぼす影響の解明

研究課題名(英文)Elucidation of the Effect of Hydrogen Microbubble Dynamics on Catalytic Reactions

研究代表者

柳田 さやか (YANAGIDA, Sayaka)

山梨大学・大学院総合研究部・助教

研究者番号：40579794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では水素貯蔵物質の一つであるアンモニアボランの水溶液から触媒反応により水素を取り出す際に、触媒表面で起こる水素泡の発生及び離脱の挙動と触媒活性の関係を調査した。酸化チタンを触媒担体として各種のアルキルリン酸で表面修飾を行い、表面濡れ性が異なる6種の触媒を作製し接触角と水素の発生挙動を調べたところ、疎水的な表面では水素泡の触媒表面への付着が起こり反応が遅くなること、逆に親水的な表面では水素泡の付着が起こりにくく水素の発生が早い傾向を見いだした。触媒を親水的にすることによって液中からの水素発生の速度は大きく向上する可能性があり、この知見は水素発生以外の気体発生反応にも適用できると考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素は燃料電池などのエネルギー源として実用化が進められている。安全かつ高密度に水素を貯蔵する方法として別の化合物の形でこれを保管しておき、利用する際に触媒反応によって水素を取り出す方法が検討されている。しかし触媒表面からの水素の発生の詳細については、観察の困難さからほとんど研究がされてこなかった。本研究ではハイスピードカメラを用いた観察によって水素泡の発生と触媒表面からの離脱を観察し、触媒の表面濡れ性と発生する水素泡のサイズ、水素の発生速度との関連を調査した。親水的な表面ほど水素泡の付着が少なく水素の発生が早い傾向が見られた。これらの知見は高活性の触媒を設計する際の指針となると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this work, the relationship between the behavior of H₂ microbubble generated by catalyst and the surface wettability of the catalyst was investigated. Platinum supported TiO₂ thin films with various wettability were prepared by the modification the Pt-supported TiO₂ with various alkylphosphors. The big H₂ bubbles grew on the hydrophobic catalyst and cover the catalyst surface, therefore the ratio of H₂ generation was low. On the contrary, H₂ bubble adsorption hardly occurred on hydrophilic surface therefore the H₂ generation rate was high. The surface wettability of the H₂ generation catalyst is expected to be very important factor of the gas generation by catalyst.

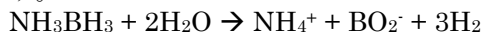
研究分野：表面化学、光触媒

キーワード：水素 触媒反応 表面修飾 酸化チタン 表面濡れ性 アルキルリン酸

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素は燃料電池などのエネルギー源として実用化が進められているが、液化が難しく、また爆発性のガスであるために貯蔵や運搬に多くの課題が残されている。近年安全かつ高密度に水素を貯蔵でき、温和な条件で水素を発生させることのできる物質としてホウ素化合物が注目を集めている。一例として、金属触媒存在下におけるアンモニアボランの加水分解反応を以下に示す。



この反応に用いられるのは主に活性炭やアルミナなどの高比表面積の担体に担持された金属微粒子触媒である。一般的に、固体表面を反応場とする不均一触媒反応においては触媒自体の活性と共に触媒表面における物質輸送が反応速度に影響する。水素発生では触媒表面で水素の泡が発生し、成長して水中へ離脱する過程が繰り返されるが、水素泡が触媒に付着している間は触媒と水中の反応物が遮蔽されるため反応は一時的に中断される。したがって触媒表面からの泡の離脱を促進することにより反応効率の向上が見込まれる。本研究では様々なぬれ性をもつ担持型触媒を作製し、その接触角と水素泡の挙動、水素発生速度の関係を調査する。これらの関係から触媒デザインの指針を得た上で、気泡の動的挙動の制御による触媒反応の効率化についての検討を行う。

2. 研究の目的

水素の有望な貯蔵物質の一つであるアンモニアボラン水溶液からの水素発生においては、触媒表面からの水素泡の離脱を促進し、反応物と触媒との接触機会を増やすことで反応を促進することができると考えられる。水素泡の触媒表面からの離脱のしやすさには触媒表面の濡れ性が大きく影響すると考えられるが、気泡の観察と評価の困難さから触媒表面の濡れ性と水素泡の挙動および触媒反応速度との関係はこれまで明確に議論されてこなかった。本研究ではマイクロバブルの観察に用いられるハイスピードカメラを水素泡の動的挙動の観察に導入することでこの関係の調査を行うことを目的とする。また触媒の表面濡れ性によって水素泡の動的挙動を制御し、水素発生効率を向上させることを検討する。

3. 研究の方法

(1) 平板状モデル触媒の作製

本研究では様々な濡れ性を示す触媒表面を作製するため、①紫外光照射により超親水化する②表面 OH 基がアルキルリン酸の PO_3H_2 基と反応し、容易に表面に有機物の単分子膜が作製できるという特徴を持つ酸化チタンを触媒担体として選択し、白金を担持して担持型触媒を作製した。接触角の測定を行うため、触媒の形状は平板状とした。

25×25 mm²に切断した厚さ 0.5 mm の石英基板をエタノール、アセトンで順次洗浄した後乾燥させ、日本曹達株式会社製の光触媒酸化チタンコーティング剤 NDH-510C を用い、500 rpm で 10 秒回転の後 3000 rpm で 30 秒回転させる条件でスピニングを行い、前駆体薄膜を得た。この薄膜を 460°C で 1 時間熱処理することにより酸化チタン(アナターゼ)薄膜を作製した。次に光電着反応による白金の担持を行った。塩化白金酸(H_2PtCl_6) 2mmol/L、水酸化ナトリウム(NaOH) 8 mmol/L になるよう調整した水溶液 25 mL を遮光して 1 晩攪拌し、得られた溶液に酸化チタン薄膜を 1 時間浸漬させた後 Hg-Xe ランプを用いて紫外光の照射 30 分を行った。その後犠牲剤であるエタノールを 2.5 mL 加えてさらに 30 分照射を行い、酸化チタン薄膜上に白金を析出させた。試料は蒸留水で洗浄後乾燥させ、この後の実験に用いた。

白金担持酸化チタンの表面に各種のアルキルリン酸を用いて表面処理を行った。実験に用いた 4 種のアルキルリン酸を Fig.1 に示す。末端が CH_3 である hexylphosphonic acid (HPA) および octadecylphosphonic acid (OPA) は試料表面を疎水的にし、末端が COOH である 6-Phosphonohexanoic acid (PHA) および 16-Phosphonohexadecanoic acid (PHDA) は試料表面を親水的にすると考えられる。本実験ではオゾン処理で表面から有機物を取り除いた白金担持酸化チタンを 1mol/L の 2-プロパノール溶液に 1 日浸漬し、その後 2-プロパノールで洗浄、乾燥することでアルキルリン酸修飾触媒を作製した。

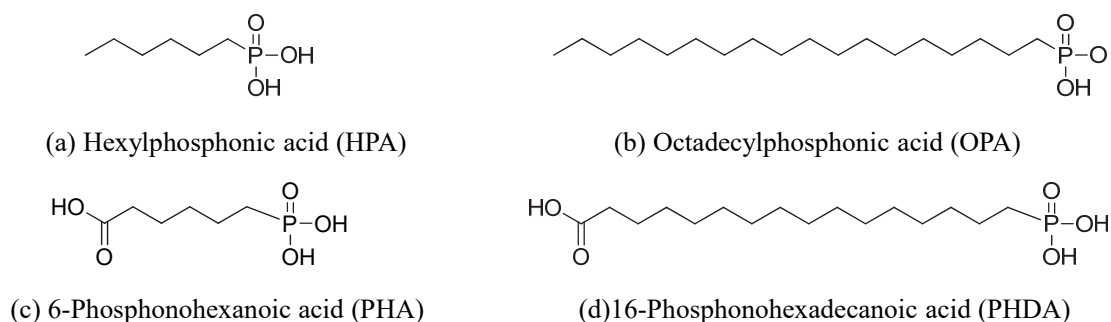
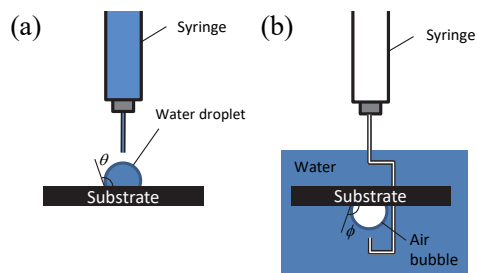


Fig. 1 白金担持酸化チタンの修飾に用いたアルキルリン酸

(2) 接触角測定

作製した白金担持酸化チタンおよびアルキルリン酸修飾白金担持酸化チタンについて空気中と水中で接触角の測定を行った。測定方法の概略を Fig.2 に示す。空気中での接触角 θ については蒸留水の液滴を、水中での接触角 ϕ については空気泡をそれぞれ 2 μ L シリンジから吐出させ基板に接触させて測定した。



(3) アンモニアボラン分解における水素泡の発生 挙動の観察および水素発生量の調査 Fig.2 (a) 空気中 (b) 水中での接触角測定

2x25 mm² の試料を底に固定した角形ビーカーにアンモニアボラン 24.4 mmol/L 水溶液 25 mL を入れ、試料表面からの水素泡の発生を観察した。観察には Baumer 社製ハイスピードカメラ VCXU-50M を利用し、露光時間を 50 μ s、フレームレートを 77 fps として動画の撮影を行った。触媒表面から離脱した気泡の粒径は画像処理ソフトウェア Image J を用いて解析した。また、水素の発生量はセパラブルフラスコの底に 10x10 mm² に切断した試料を固定し、アンモニアボラン溶液 20 mL を滴下漏斗で加えて発生する水素の体積を測定した。この時フラスコおよびアンモニアボラン溶液は 40°C に保温し、実験中の系の温度が一定になるようにした。

4. 研究成果

(1) 空気中・および水中での接触角評価

石英基板上に作製した白金担持酸化チタン薄膜の表面の SEM 像を Fig.2 に示す。アナターゼの膜上に白金が析出しており、膜厚はおよそ 200 nm であった。この試料に紫外光の照射あるいは各種アルキルチオールでの表面修飾を行い、空気中および蒸留水中での接触角測定を行った結果を Fig.3 に示す。空気中の接触角 θ は紫外光照射の有無、および修飾したアルキルチオールの種類により大きく変化した。一方で、水中の接触角 ϕ はこれらの要因の影響を受けず 150 から 160° で一定となった。理想的には空気中の接触角 θ と水中の接触角 ϕ の関係は $\phi = 180^\circ - \theta$ となるはずだが、この関係式はこの系では成立しないことが分かった。水中における接触角測定ではあらかじめ触媒を水に沈めてから気泡を表面に接触させるために、触媒表面に形成された水分子の層が空気と基板の直接の接触を阻むため ϕ の値が大きくなると考えられた。

一方で、OPA で修飾した試料については水中における接触角は他の試料と同様に高いものの、空気泡が触媒表面に張り付き除去しにくいという現象がみられた。疎水性の強い表面では固体表面と水の間の相互作用が幾分弱いため、気体と触媒表面の一部が水の層を介さずに接触し、ピン止め現象が起きた可能性がある。このような性質を数値化して表すには静的な接触角測定では難しいため、水中において基板を傾け気泡の動き出す角度を比較するなど、動的な測定が有効である可能性が高いと考えられた。

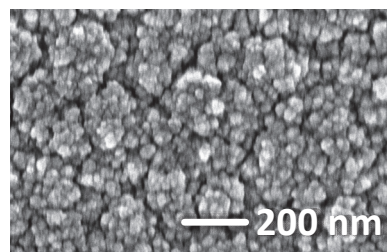


Fig.3 白金担持酸化チタン薄膜表面の SEM 像

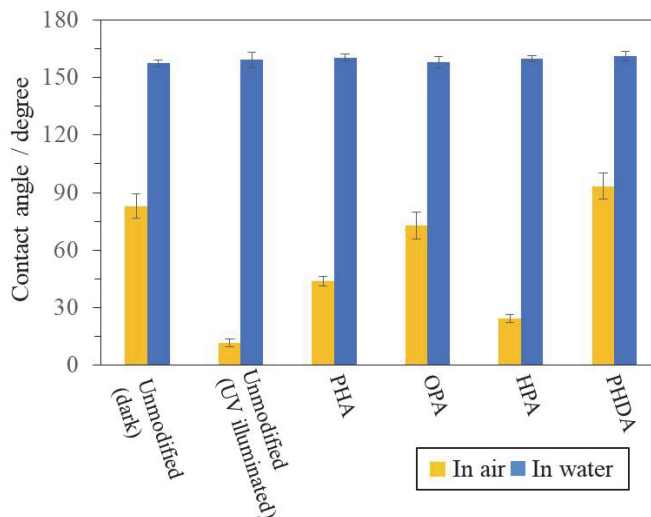


Fig.4 未修飾及びアルキルリン酸修飾した白金担持酸化チタン薄膜の接触角

(2) アンモニアボラン分解実験および触媒表面のハイスピードカメラによる観察

紫外光照射および表面処理を行った白金担持酸化チタン薄膜について、アンモニアボラン溶液中で水素発生の様子を観察した。水素発生中の各試料の表面の様子を Fig.5 に示す。表面が親水化している紫外光照射試料(Fig.5 (b))では触媒表面にほとんど泡が付着していないが、それ以外の試料ではいずれも表面に生じた水素泡がある程度の大きさに成長して離脱する様子が見られた。特に長鎖アルキル基を持つ OPA 修飾試料では水素泡が 1 mm を超えるサイズに成長しても泡は基板から離れず、大きな水素泡が試料表面を覆うように多数付着している様子が観察

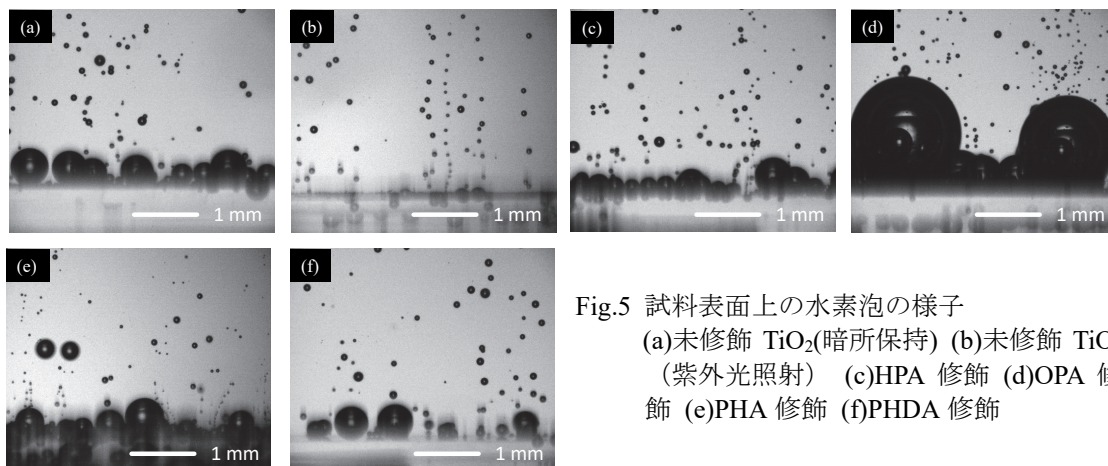


Fig.5 試料表面上の水素泡の様子
 (a)未修飾 TiO₂(暗所保持) (b)未修飾 TiO₂ (紫外光照射) (c)HPA 修飾 (d)OPA 修飾 (e)PHA 修飾 (f)PHDA 修飾

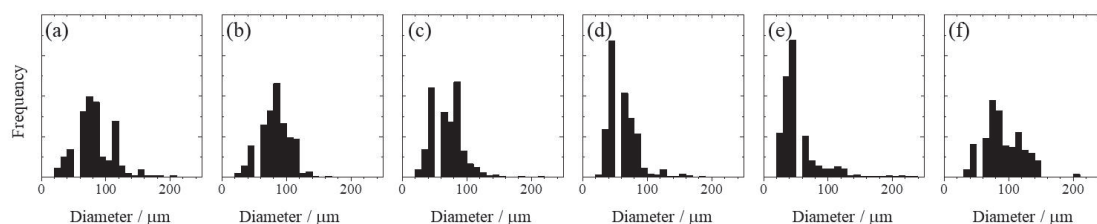


Fig.6 試料から離脱した水素泡のサイズ分布 (a)未修飾 TiO₂(暗所保持) (b)未修飾 TiO₂ (紫外光照射) (c)HPA 修飾 (d)OPA 修飾 (e)PHA 修飾 (f)PHDA 修飾

された。

次に、触媒表面から離脱した泡の粒径分布を Fig.6 に示す。紫外光照射およびアルキルリン酸の表面修飾による大きな変化は生じなかった。基板上に張り付いた泡は徐々に成長するが長時間にわたって表面に吸着し続けるため、離脱が生じる頻度が非常に低くなるのがその原因であると考えられた。その一方で、100 nm 以下のサイズの細かい水素泡も触媒からは発生し続けていた。

水素発生の実験結果を接触角測定の結果と照らし合わせて興味深いのは、触媒表面に付着して成長した水素泡のサイズおよび接触角が試料ごとに大きく異なる一方、シリンジから空気を吐出させて測定した水中の接触角 ϕ (Fig.4)は試料に依らずほぼ一定であることである。気泡の挙動は、触媒表面から水素泡が発生する場合と吐出された空気泡が触媒表面に付着する場合とで大きく異なることが明らかになった。この違いが①気体の種類の違いに由来するものか、②気体と固体表面の接触状態の違いに由来するものかは改めて検証の必要がある。しかし、吐出された空気泡の接触角測定において泡の除去のしやすさが試料により異なるという(1)の結果を考えると、疎水的な試料では触媒表面から水素が発生することで気体と触媒表面が水分子の層を介さずに接触する箇所が多く生じ、強い吸着を生じるものと考えられる。

最後に、各触媒から発生した水素の体積の時間変化を Fig.7 に示す。初期の水素発生速度については紫外光照射未修飾試料>HPA>PHDA>暗所保持未修飾試料>PHA>>OPA の順であった。表面観察において最も表面の水素泡が大きく発達していた OPA 修飾試料が最も水素の発生が遅く、触媒表面にほとんど水素泡が着いていなかった紫外光照射未修飾試料が最も水素の発生が速かったことについては、発生した水素泡がアンモニアボラン溶液と触媒表面の接触を妨げるという最初に想定していたモデルで説明できる。またアンモニアボラン溶液を攪拌した際には、OPA 修飾試料で水素の発生量が約 2 倍となった。水流が触媒表面の水素泡の除去に寄与したと考えることができ、外力による強制的な物質拡散は水素発生促進に有効であることが明らかになった。

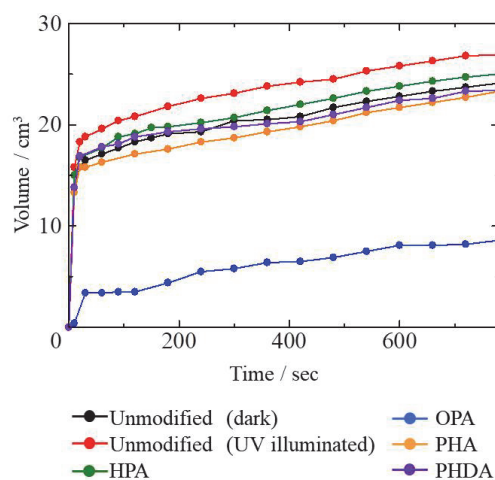


Fig.7 各試料からの水素発生

なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：中島 章

ローマ字氏名：NAKAJIMA, Akira

研究協力者氏名：磯部 敏宏

ローマ字氏名：ISOBE, Toshihiro

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。