

令和元年5月31日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19020

研究課題名(和文)水素連続製造のための中空光触媒粒子集積システムの構築

研究課題名(英文)Development of hollow photocatalytic particle assemblies for continuous hydrogen production

研究代表者

長尾 大輔(Nagao, Daisuke)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：50374963

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：インバースオパール(10)体の空隙部に球状のチタニア系触媒を、その触媒表面を露出させた状態で閉じ込めた10型光触媒粒子集積体の作製プロセスを検討した。ポリマーで被覆した球状チタニア粒子を集積させる過程で、同チタニア粒子の間隙にシリカ前駆体を充填させ、その後粒子集積体を焼成することで、10型光触媒粒子集積体を作製した。水素製造のためのWater splitting 反応に代わる活性評価法として有機色素メチレンブルーの分解反応を利用したところ、同10体に閉じ込めた球状粒子はUV照射下で光触媒活性を示し、空隙部をつなぐ連結孔の効果で同粒子集積体が流通式光触媒反応器として利用できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

槽型反応器(バッチ式)は反応溶液の交換が必要であり連続運転には不適であるが、管型反応器は連続運転に適する。本研究で開発したインバースオパール(10)体は、光触媒粒子が露出された状態で10内の空隙に内包され、かつ隣接する光触媒粒子が連結孔を介して接続されているという特徴を有しており、今回の10体の作製は、連続運転可能な管型光触媒反応器の発展に寄与する基盤研究と位置づけることができる。

研究成果の概要(英文)： A fabrication process in which spherical titania particles with a photocatalytic surface exposed were incorporated into hollow interiors of inverse opals (IO) was examined. The incorporation of spherical titania particles into IO was performed by a combination of filling interstices of polymer-coated titania particles with silica precursors and sintering the assembly of polymer-coated titania particles. Decomposition of methylene blue (MB), which is a typical method to characterize photocatalytic activity instead of water splitting reaction, was used to examine the catalytic activity of IO fabricated in the present work. The MB decomposition revealed that the spherical titania particles incorporated into the hollow interior of IO could exhibit a photocatalytic activity under UV irradiation with an assistance of connection holes formed between hollow interiors.

研究分野：材料化学工学

キーワード：ナノ材料 粒子集積 光触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Water splitting は化石燃料に頼らないクリーンなエネルギー生成反応として、また化学工業の基幹原料である水素の製造反応として、これまで様々な研究が進められてきた。太陽エネルギーと光触媒によって水素を製造する光触媒システムは多数報告されているが、その一形態としては、膜状に成型した光触媒によるものがある。この膜状タイプでは、酸化用(酸素発生用)と還元用(水素発生用)の光触媒を薄膜両面にそれぞれに配する。水素と酸素を分離した状態で発生させることができ、逆反応($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$)を大幅に抑制できる一方で、光の照射方向は膜面に対して大きな入射角が必要となり、大きな光照射面積を確保するという観点で制約があった。もう一つの光触媒形態としては、粒子状光触媒が挙げられる。この粒子状タイプでは、触媒粒子を水に分散させて光触媒反応を行うため、発生するエネルギー密度が膜状タイプより低くなるものの、光照射面積を容易に確保できる利点がある。本研究の開始当初、水素と酸素を分離して生成させるためのセパレーター(例えばメンブレンフィルタ)で、酸化用触媒を含む光触媒分散液と還元用触媒を含む光触媒分散液を隔て、両分散液に電子媒体を添加して水素を製造する手法が考案されていた。しかしながら、反応進行にともなうプロトン消費、すなわち一方の反応槽での pH 上昇が連続的な水素製造を妨げるという問題があった。

2. 研究の目的

光触媒を使って水と太陽光エネルギーから水素と酸素を発生させる Water Splitting 反応では、貯蔵・輸送可能な化学エネルギーとして水素を得ることができる。本研究では、太陽からの入射光が粒子内部で多重反射する光触媒中空粒子を、単分散な状態(粒径が均一な状態)で合成し、さらに光触媒の活性面が互いに接触しない状態で3次元的に積み上げることで、光触媒反応を効率的に進められる光触媒中空粒子集積体を作製することを目的とした。このような粒子集積体を作製することで、太陽エネルギーを高効率利用して、さらには低コストで水素を連続的に製造できるプロセスを開発することをねらった。

3. 研究の方法

(1)光触媒反応を連続的に進める光触媒粒子の合成

光触媒反応を連続的に進められるプロセスを開発するため、Yolk/Shell 型構造を形成可能な光触媒粒子を合成することにした。Yolk/Shell 構造は中空構造の一種であり、生卵の構造に例えて説明することができる。すなわち、卵の黄身に相当するコア粒子と、それを取り囲む中空部(白身に相当)さらにその中空部を取り囲む外殻(卵の殻に相当)で構成される多層粒子として説明することができる。光触媒成分として、アナターゼ相を含むチタニアを選定し、その球状粒子をコア粒子として利用することにした。

(2)光触媒粒子の集積プロセスの検討と光触媒活性の評価

合成した光触媒粒子を集積させるプロセスの検討と、集積させた粒子の光触媒活性を水中で評価することを予定していたが、調製したチタニア粒子集積体からの水素発生量が当初の予想より少なく、光触媒粒子の集積プロセス評価を適切に行うことができなかった。そこで、光触媒活性評価を有機汚染水の分解反応に切り替え、連続光触媒反応に適する粒子集積プロセスを検討することにした。

4. 研究成果

(1)光触媒反応を連続的に進める光触媒粒子集積体の作製

Yolk/Shell 型構造を有する球状チタニア粒子の集積体は、次の工程で作製した。(1)非晶質の球状チタニア粒子をポリマーで被覆する工程、(2)ポリマーで被覆したチタニア粒子を集積させる過程において、ポリマー被覆チタニア粒子の間にシリカ成分を充填する工程、(3)シリカ成分を取り込んだ同チタニア粒子集積体を焼成する工程で作製した。図1は作製したポリマー被覆チタニア粒子(a)、同粒子の集積体(b)および集積体を焼成することによって得られるYolk/Shell 型チタニア粒子集積体(c)の電子顕微鏡を示す。図(a)の黒色部分がチタニアであり、サブミクロンサイズの球状粒子であることがわかる。黒色部の周囲を取り囲むのがポリスチレンであり、ポリマー被覆後も球状が維持されている。チタニア球状粒子の大きさは比較的揃っており、自己組織化現象を利用することで図(b)に示すように規則配列した粒子集積体を作製できる。なお、ポリマー被覆チタニア粒子を集積させる過程で、無機成分であるシリカの前駆体をポリマー被覆チタニア粒子の間に充填してある。このチタニア粒子集積体を500℃で約2時間焼成すると、ポリマー成分が熱分解により焼失するため、無機成分であるチタニア球状粒

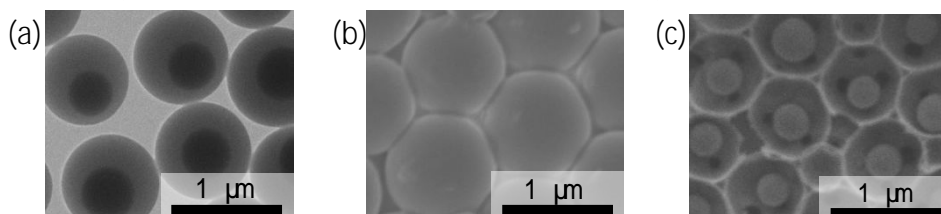


図1 各工程におけるチタニア粒子ならびに同粒子集積体の電子顕微鏡像

子とシリカ骨格が残る。その結果、図(c)に示すように、シリカ骨格が形成する各空間に球状チタニア粒子がそれぞれ埋め込まれた Yolk/Shell 型粒子集積構造が得られる。ポリマーを焼失させる熱処理過程において非晶質の球状チタニア粒子はアナターゼ相に結晶化する。この結晶化により、球状チタニアは光触媒活性を発現する。本粒子集積体のもう一つの特徴は、シリカ骨格が形成する各空間が連結孔と呼ばれる細孔で接続されていることにある。連結孔の効果により、本チタニア粒子集積体は、外部の流動液を内部に取り込むことができる。連結孔により接続された Yolk/Shell 型チタニア粒子集積構造により、「流れの場」に同粒子集積体を配置してもチタニア粒子は流されることなく、連続的な光触媒反応を行うことができる。

(2) 作製した光触媒粒子集積体の活性評価

前項(1)において作製したチタニア粒子集積体を自作の流通式ガラスセル内に固定化し、模擬有機汚染水（メチレンブルー(MB)水溶液）を流した。そのガラスセルに紫外線を照射し、光触媒反応により有機物分解量を測定することでチタニア粒子集積体の光触媒活性を評価した。活性評価試験では、有機物水溶液の体積流量を 10 ~ 30 mL/min の範囲で変えた。なお、使用する汚染水量を低減するため、図 2 のように循環方式でチタニア粒子集積体の光触媒活性を評価した。極端に流通速度が低い体積流量では、有機分子がチタニア粒子表面に拡散するまでの過程が律速段階となり、粒子体内の有機物は十分に分解されなかった。一方、極度に流通速度が高い 30 mL/min の条件では、粒子集積体の Yolk/Shell 構造が崩壊し、光触媒粒子が汚染水に流出した。以上の結果から、Yolk/Shell 構造が維持できる程度の大きな体積流量で汚染水を流通させれば、表面反応律速で有機物分解が進行することが予想され、チタニア粒子表面と汚染水の接触面積および接触時間に比例して、汚染有機物を分解できるという見通を立てることができた。

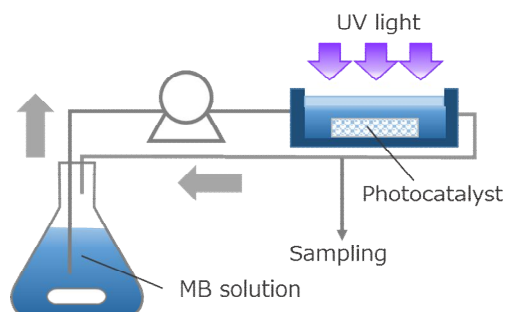


図2 流通式光触媒反応の装置図

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Haruyuki Ishii, Mitsunobu Nara, Yuri Hashimoto, Arata Kanno, Shunho Ishikawa, Daisuke Nagao, Mikio Konno, Uniform formation of mesoporous silica shell on micron-sized cores in the presence of hydrocarbon used as a swelling agent, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 査読有, 85 巻, 2018, 539-545
DOI: 10.1007/s10971-018-4589-y

〔学会発表〕(計5件)

波形光、大久保沙耶、渡部花奈子、石井治之、長尾大輔、光触媒粒子の液中分散性向上に関する検討、マテリアル・ファブリケーション・デザインセミナー、東北大学(宮城県・仙台市)、2019年3月4-5日

H. Namigata, H. Ishii, D. Nagao, Photocatalytic activity of titania particles incorporated into hollow interiors formed by silica shell, 13th Japan-Korea Symposium on Materials and Interfaces, Busan (Korea), 2018年11月21-24日

大久保沙耶、石井治之、長尾大輔、中空構造を有する光触媒粒子集積体の作製、化学系学協会東北大会、秋田大学(秋田県・秋田市)、2018年6月15-16日

石川椿峰、橋本佑里、石井治之、長尾大輔、HPLC 応用に向けたコアシェル型メソポーラスシリカミクロン粒子のシェル厚制御、化学工学会第83年会、関西大学(大阪府・吹田市)、2018年3月13-15日

奈良光展、石井治之、長尾大輔、光触媒内包型粒子集積体の活性に及ぼす光触媒空間分布の影響、化学工学会第49回秋季大会、名古屋大学(愛知県・名古屋市)、2017年9月20-22日

〔図書〕(計1件)

渡部花奈子、長尾大輔、株式会社シーエムシー出版、高分子微粒子ハンドブック、Yolk/Shell

構造粒子、2017、10

〔産業財産権〕

出願状況（計0件）

取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.che.tohoku.ac.jp/~mpe/index.html>

6．研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

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。