

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究(B)
 研究期間： 2007 ～ 2009
 課題番号： 19360364
 研究課題名(和文) ミスト熱分解法によるシリコンマイクロチャンネルへのナノ構造体触媒の構築
 研究課題名(英文) Preparation of nano structured catalysts over silicon microchannel by mist thermal decomposition method
 研究代表者
 田川 智彦 (TAGAWA, Tomohiko)
 名古屋大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号： 10171571

研究成果の概要(和文)：

数百ミクロンの大きさのチャンネル内で化学反応を実施するマイクロリアクターが注目されている。これを高温の気相反応に応用するために、シリコン基板上に作成したマイクロチャンネル壁面上に超音波で発生した原料水溶液ミストを熱分解して触媒ナノ粒子を調製し、脱水素反応に供した。顕微赤外分光法により触媒上の活性中間体と反応経路についての検討を行った。また、こうした知見を低温の液相反応へ応用するための基礎的検討も行った。

研究成果の概要(英文)：

Microchannel reactors with diameters of several hundred micrometers for chemical reactions attract considerable attentions. In order to apply the microchannel reactors for high temperature gaseous reactions, catalyst nano-particles were prepared over microchannel wall constructed on silicon plate with mist decomposition method. Aqueous solution of catalyst materials were atomized into mist by ultrasonic, which is thermally decomposed on the heated microchannel wall. Thus prepared catalytic microreactor was tested by dehydrogenation reaction and characterized with FT-IR microscope. Reaction intermediates on the catalyst and reaction path along with microchannel were discussed. Fundamental studies for low temperature liquid phase reaction also have been carried out on the basis of above studies.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：工学

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：(1) マイクロリアクタ (2) 触媒調製 (3) 顕微赤外分光法 (4) 脱水素反応 (5) シリコンマイクロチャンネル (6) 表面吸着種 (7) ミスト熱分解法

1. 研究開始当初の背景

マイクロリアクターは、化学反応を行うために使用される3次元構造体であり、マイクロテクノロジーのプロセスによって作成されるものである。通常数百 μm 程度の流路のチャンネルの中で反応を行う。近年、シリコン基板等の微細加工技術が進歩したことにより、マイクロリアクターの製造が可能となり、その研究・開発が進んできている。

マイクロリアクターには、単位体積あたりの表面積が大きく不均一系の反応効率が高い、流れの状態制御が容易である、精密な温度制御が可能である、使用試薬が微量であり環境負荷を低減できる、製造規模をリアクター数の増減で調節（ナンバリングアップ）できるためプロセス開発の期間が短縮できる、などの特徴があり微粒子合成、ケミカルズ合成、携帯型燃料電池用改質器など各方面への応用が期待されている。

マイクロリアクターの開発と応用はドイツが先行し、欧米がこれに続く形で技術開発がなされてきている。これに追いつき、さらに独自の工学分野を展開することが、わが国の急務とされている。既にいくつかの大規模なプロジェクトが実施されたが、その基礎となるエンジニアリングサイエンスの展開が望まれてる。

マイクロリアクターを触媒反応器として応用する場合、固体触媒を用いて気相反応を行う場合と、固体あるいは均一系触媒を用いて液相反応を行う場合、さらに多相系の触媒反応に応用する場合があります、それぞれに最適な反応器を設計する必要がある。固体触媒反応に応用する場合、充填層型反応器とすると、圧力損失が大きくなる恐れがあるため、チャンネル壁に直接触媒を担持し管壁触媒型の反応器として用いる提案がなされている。このため、シリコンに代表されるチャンネル壁上に触媒を構築する新しい触媒調製とその評価方法の開発が喫緊の課題となっている。また、液相を含む反応器の場合はこれに加えて、特に物質移動を促進させるための構造や操作を設計する必要もある。

我々は、金属硝酸塩などの触媒原料を水溶液とし、超音波振動子でアトマイズして得られる同溶液のミストを熱分解することによって、さまざまな形状の基盤表面に触媒ナノ粒子を形成させる、「ミスト熱分解法」についての研究を進めてきた。上記の背景のもと、この手法をマイクロリアクター壁面上への触媒調製に適用する着想にいたった。

2. 研究の目的

本研究は、前項のような背景の下、ミスト熱分解法を応用して、シリコンマイクロチャンネルのチャンネル壁に、超微粒子を担持し、高性能な触媒複合体構造を創出しようとするものである。(1) フォトリソグラフィによるチャンネル構造体の構成、(2) ゴルゲル法による担体薄膜の作成、(3) ミスト熱分解法による触媒成分および助触媒成分の担持を有機的に組み合わせ、マイクロリアクターの特性を引き出すことを目的としている。

しかしながら、マイクロチャンネル内という微小な領域での触媒評価については、新しい解析手法が必要である。そこで従来、触媒解析の強力な手法とされている赤外分光法を微小領域に適用するための顕微赤外分光法の開発も目的のひとつとする。

このように本研究が、触媒科学と微細加工技術の融合した新しい触媒の基礎工学の指針となることを期待するものである。

3. 研究の方法

(1) チャンネル構造の作成

まず、マッフル炉を用いて、シリコン基板表面に酸化処理(1273K で 6 時間)を施した。次に、その基板を超純水で洗浄し、乾燥した後 423K に設定したベーク炉に 10 分間入れることで水分を完全に除去した。その後、レジストをスピナーにより、シリコン基板に塗布した。回転プログラムは 1000rpm を 5 秒間、その後すぐに 3000rpm を 15 秒間とした。

次に、363K に設定したベーク炉で 20 分間プリベークした。続いて、露光するため露光装置（マスクアライナー）に基板と、あらかじめ設計した流路構造のパターンのマスクをセットし、8 秒間紫外線を照射して露光した。続いて、現像するため現像液に 2 分間浸した後、リンス液に約 30 秒間浸してすすぎを行い 383K の炉で 20 分間ベークした。

以上の様にして、パターンを転写した基板を作製した。

パターンを転写したシリコン基板をまず、 $\text{HF-NH}_4\text{F}$ 混合水溶液によりレジスト以外の SiO_2 のエッチングを行った。続いて、剥離材によるレジストの剥離とアセトン洗浄により SiO_2 を保護層とし、パターン部に Si が露出した構造とした。次に、TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）溶液を用いて Si 深層部のエッチングを行い、マイクロチャンネルを作製した。

(2) 担体薄膜層の調製

マッフル炉により、1273K で空気雰囲気下熱処理を行った。熱処理時間は、6 時間とした。6 時間の熱処理でシリコン表層の酸化が進行し約 200nm の SiO₂ 層が形成したと考えられる。SiO₂ 層により表面に OH 基が形成されし、上層部への担体酸化物層の接着性を向上させる。

金属イソプロポキシドの加水分解を水溶媒中で行う「ゾルゲル水溶媒法」を用いてシリコン基板に担体酸化物層を形成した。具体的にはアルミニウムイソプロポキシドによりアルミナ担持とチタニウムイソプロポキシドによりチタニア担持を行った。比較のため、イソプロポキシドの加水分解をアルコール溶媒中で行う「ゾルゲルアルコール溶媒法」も試みた。

(3) 触媒成分の担持とリアクタの完成

担体を担持したシリコン基板を 453K に加熱した。超音波噴霧器で濃度 0.012mol/l のヘキサクロロ塩化白金酸六水和物水溶液 (H₂PtCl₆・6H₂O) をミスト状にしてシリコン基板に噴霧して触媒を担持した。担体上でミストが合一して粒子系が増大するのを防ぐため、周期操作を採用し、噴霧時間 30 秒、乾燥時間 30 秒で 1 時間噴霧して触媒を担持した。(実噴霧時間は 30 分)

以上のように作成した触媒担持マイクロチャンネルに陽極接合法を用いてパイレックス製のカバーを接着し反応器とした。陽極接合は引火電圧 1000V、温度 673K で行った。パイレックスガラスには原料ガス供給口となる貫通孔があけてあり、シリコン基板側のガス供給口部分と位置が合うようにして両方を重ね、接合できるようにした。完成したリアクタの一例を次に示す。

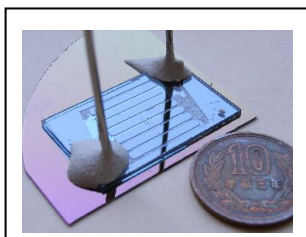


図 3-1
ガス接続管をセラミックス接着剤で固定し完成したリアクタ

(4) *in situ* 顕微赤外分光

前項で調製したチャンネルにパイレックスカバーに代えて KBr カバーをシリコングリスで固定して赤外分光用マイクロ触媒反応セルユニットとした。KBr の結晶板に 1mm 程度の穴を 2 箇所開けてガスの出入り口とし

た。そこへ 0.8mm 径のステンレス管をシリコン系接着剤で固定した。流路をふさがないように注意しながら、基板と KBr 板の間にシリコングリスをはさんで、その 2 枚を密着させた。このユニットを顕微赤外分光装置のステージ上に設置し、加温状態での *in situ* 観察を行うため、リアクターの下に薄型ヒーターを設置した。反応ガスはシリンジポンプで送入し、出口ガスは四重極型質量分析器に接続して分析を試みた。装置概略を図 2-2 に示す。

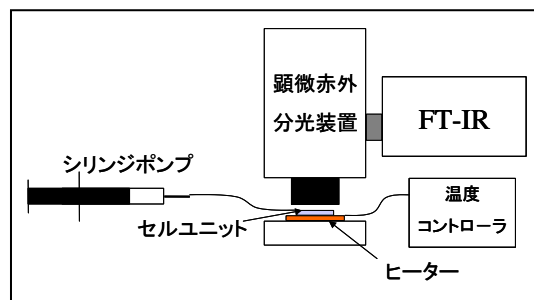


図 3-2 顕微赤外分光システムへのマイクロ触媒反応セルユニットの組み込み

(5) 反応性評価

前項 (3) で作成した反応器は、平板ヒーター上で加熱しつつ、微量流量用マスフローコントローラーで反応物を供給し、出口生成物をガスクロマトグラフで分析した。

(6) 液相反応用マイクロチャンネル

マイクロリアクターを液相触媒反応に適用するためには、物質移動の促進と触媒の分離を効率よく行う必要がある。このための特殊な構造として、マイクロ流路中にガイドラインと呼ばれる 90 μm x 90 μm の分離壁構造を作成して層流を保持したまま物質移動を促進する手法、並びに、キャピラリーマイクロリアクターを超音波浴内に設置して、相関移動触媒を用いた反応における物質移動を促進する手法などを検討した。

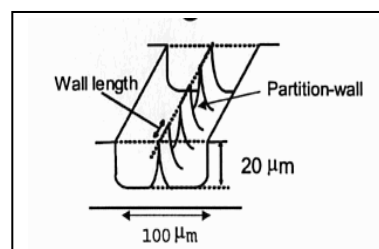


図 3-3
ガイドライン構造を有する液相用マイクロチャンネル

4. 研究成果

(1) 触媒成分の検討

シリコン基板・シリカ薄層・酸化物担体薄層・白金ナノ粒子で構成される触媒の成分ならびに調製法について、シクロヘキサンの脱水素反応をモデル反応として系統的な検討を行った。

① シリカ薄層の最適化

まず、シリコン基板を 1273K で空気酸化して、酸化物担体層の下地となるシリカ層を形成させた。これにミスト熱分解法により直接白金を担持させて図 4-1 に酸化処理時間を変化させ、シリカ層の厚みを変化させた場合のシクロヘキサン脱水素反応の活性変化を示す。処理時間に最適値が存在し、その厚みは、およそ 200 nm と推定される。

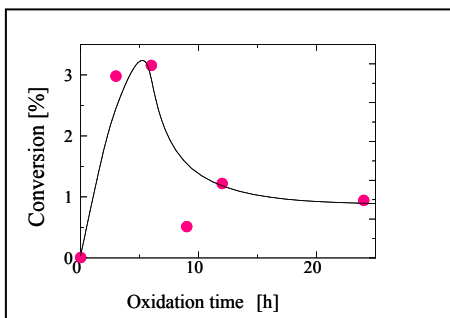


図 4-1 基板の予備酸化時間の影響

② 担体成分の選択

上記で最適化したシリカ層上にゾルゲル法にて各種酸化物層を調製しさらにミスト熱分解法白金を担持させた。各種担体の反応率に及ぼす影響を図 4-2 に示す。シリコン基板自体およびシリカ層のみでは他の担体に比べきわめて反応率が低かった。活性はジルコニア<チタニア<アルミナの順に向上した。さらに活性は調製法にも大きく依存することがわかった。アルミナ層を例に活性の高いゾルゲル

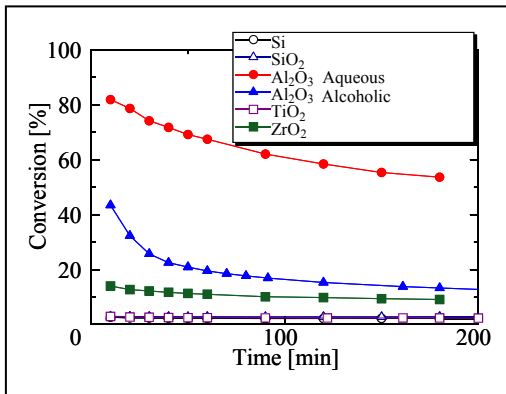


図 4-2 各種担体層の活性に及ぼす影響
水溶媒法と活性の低いゾルゲルアルコール溶媒法の表面状態を顕微鏡写真で比較

した。図 4-3 に示すように高活性のアルミナ担体層はきれいな鏡面構造をとるのに対し、低活性の担体層は無数のクラックの入った構造となることがわかった。

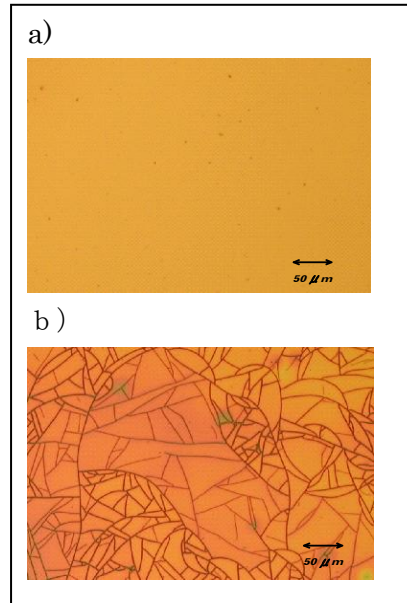


図 4-3 ゼルゲル法アルミナ担体の顕微鏡写真： a) 水溶媒法、 b) アルコール溶媒法

③ ミスト熱分解法操作条件

最も活性の高かったゾルゲル水溶媒法で作成したアルミナ担体上にミスと熱分解法で白金粒子を担持した。図 4-4 に担持時間の活性に及ぼす影響を示した。1 時間処理に比べ 2 時間処理は活性が著しく向上した。しかし、さらに処理時間を上げると逆に活性の低下が認められた。この手法は従来法に比べ、白金量を大幅に節約可能である。白金粒子の構造に関する今後の検討が必要であろう

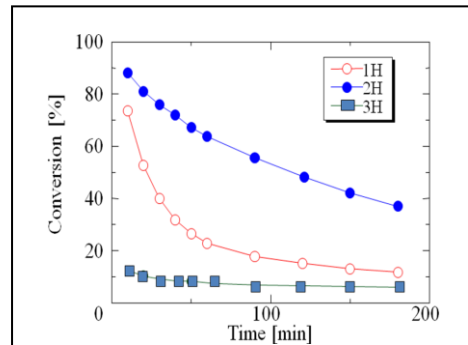


図 4-4 ミスト熱分解法操作時間の活性に及ぼす影響

④ 担体の選択性に及ぼす影響

水溶媒法とアルコール溶媒法で調製した。図 4-5 に示すように、同じアルミナでも調製法により選択性に変化が現れた。

いずれも初期活性は完全に脱水素したベンゼンのみ生成したが、初期劣化が終了して安定活性に至った時点で、水溶媒法ではベンゼンのみ生成するのに対し、アルコール溶媒法で調製したアルミナでは10%程度ではあるがシクロヘキセンが生成した。これらの知見は従来の固体触媒にはないものであり、マイクロ触媒反応器に特徴的なものとして興味深い。

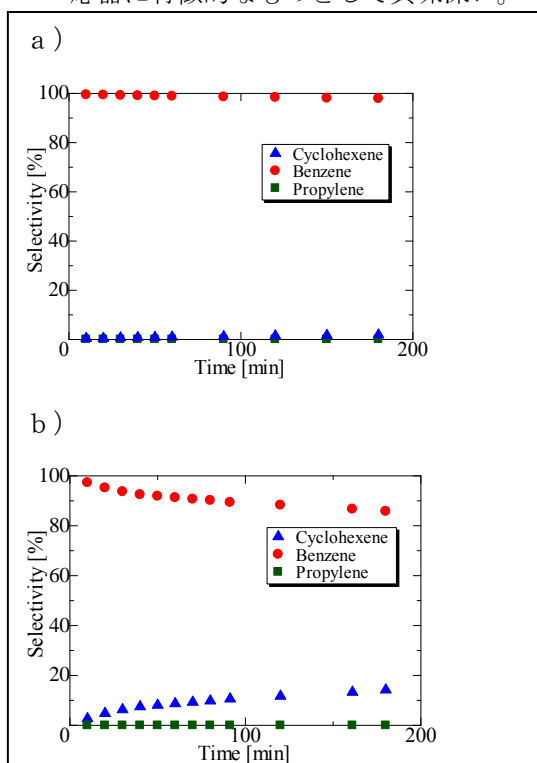


図4-5 a) 水溶媒法で調製したアルミナとb) アルコール溶媒法で調製したアルミナを担体とした場合の選択性の変化

(2) 赤外分光法による反応解析

Si基板/SiO₂薄層/ゾルゲル水溶媒法Al₂O₃/ミスト熱分解法 Pt 壁面触媒系の解析を顕微赤外分光法により行った。プロパンとプロピレンを流通し、図4-6のスペクトルを得た。プロピレン流通下では気相プロピレンのスペクトルが観察され (S5)、これを窒素でパージするとπアリル吸着種の生成が確認された (S6)。同様の実験をプロパンで行った。プロパン流通下では気相プロパンが観察され (S1)、時間の経過により若干のOH種が生成した (S2)。窒素でパージするとπアリル種と表面OHが残留し (S3)、水素に切り替えてもこれらの吸着種は比較的安定に存在した (S4)。以上の結果はマイクロ触媒反応器の新しい評価方法として注目される。

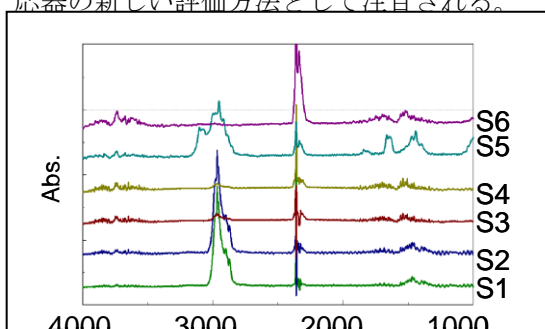


図4-6 373Kにおけるプロパンおよびプロピレンの顕微FT-IRスペクトル

図4-7はシクロヘキサンを流通させつつ、入り口から出口までのスペクトルを観察した結果である。出口ガスには水素が検出されたので、脱水素反応が進行中のスペクトルと考えられる。入口から出口にかけて気相シクロヘキサンが徐々に減少し、逆に、2重結合に起因するスペクトルは出口に向かって増加した。流路に沿って物質移動を含めた反応の進行状況を観察する可能性が初めて示された。今後の応用が期待される。

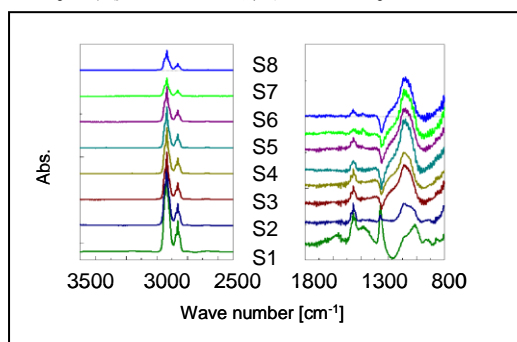


図4-7 473Kでシクロヘキサン脱水素反応が進行中の顕微FT-IRスペクトル

(3) 液相反応系への応用

反応器の微細構造や超音波照射による反応促進を液多相反応系に応用するための基礎的検討を行った。キャピラリ管中での水-有機2相反応系反応に対し、超音波を照射したところスラグ流の分解-合一が不連続に生起して物質移動を促進して、応性が向上した。一方、フォトリソグラフィーでチャンネルを作成する際、チャンネル中央部に幅90μm程度のガイドラインを90μm程度の間隔で設置したところ、水-有機2相層流が安定に保持され、出口での完全分離が容易となった。このとき物質移動も促進されることがわかった。これらは、液異相系のプロセスを強化する貴重な知見である。ガイドライン近傍での流れについての検討が必要である。

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 6 件)

- 1) Tomohiko Tagawa, Arata. Kanemoto, Hideyuki Itoh, Hiroshi Yamada, Effect of Support Materials upon Platinum Catalyst Prepared on the Wall Surface of Silicon Microchannel, *Catalysis Today*, 147S, (2009) 536-540: 査読有
- 2) Salah Aljbour, Hiroshi Yamada, Tomohiko Tagawa, Rate Enhanced and Green Ethoxylation of p-Chloronitrobenzene in a microchannel reactor, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, S1 (2009) 90-95 査読有,
- 3) Salah Aljbour, Tomohiko Tagawa, Hiroshi Yamada, Ultrasound Assisted Capillary Micro reactor for Aqueous-Organic Systems Hydrodynamics Study, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 42, (2009) 400-406: 査読有
- 4) Tomohiko Tagawa, Hiroki Watanab, Hiroshi Yamada, Preparation of supported platinum catalyst on the wall of silicon micro-channel reactor; *Proc. 14 Int. Cong. Catalysis; PII*, (2008) 397, 査読有
- 5) Mohammed Matouq Zaid Al-Anber, Tomohiko Tagawa, Salah Aljbour, Hiroshi Yamada, Investigating the microchannel flow reactor configuration on the liquid phase synthesis of tert-amyl methyl ester catalyzed by sulfuric acid, *Journal of Applied Sciences*, 8, (2008) 601-607: 査読有
- 6) Tomohiko Tagawa, Salah Aljbour, Mohammed Matouq, Hiroshi Yamada, Micro channel reactor with guideline structure for organic aqueous binary system; *Chemical Engineering Science*; 62 (2007) 5123-5126 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- 1) Masashi Tanaka, Mikiko Isobe, Hiroshi Yamada, Tomohiko Tagawa, Evaluation of the Catalyst Prepared in Microchannel with in situ FT-IR microscopy, 11th International Conference on Microreaction Technology, 2010年3月9日, 京都リサーチパー

ク (京都)

- 2) Salah Aljbour, Hiroshi Yamada, Tomohiko Tagawa, Microchannel reactor with guideline structure for organic-aqueous-organic multiphase systems, 11th International Conference on Microreaction Technology, 2010年3月9日, 京都リサーチパーク (京都)
- 3) 磯部 美紀子, 山田博史, 田川智彦, 顕微赤外分光分光法によるマイクロチャンネル内に調製した触媒の *in situ* 評価, 第 39 回石油・石油化学討論会, 2009 年 10 月 23 日, アクトシティ-浜松 (浜松)
- 4) 田中 将, 山田博史, 田川智彦, マイクロチャンネル内への白金触媒調製におけるアルミナ担体の影響第 39 回石油・石油化学討論会, 2009 年 10 月 23 日, アクトシティ-浜松 (浜松)
- 5) Tomohiko Tagawa, Arata. Kanemoto, Hideyuki. Itoh, Hiroshi. Yamada, Effect of Support Materials upon Platinum Catalyst Prepared on the Wall Surface of Silicon Microchannel, 3rd International Conference on Structured Catalysts and Reactors, 2009年9月28日, Ischia(イタリア)
- 6) 磯部 美紀子, 山田博史, 田川智彦, マイクロチャンネル内に調製した触媒評価のための *in situ* 顕微赤外分光. 化学工学会 第 41 回秋季大会, 2009 年 9 月 16 日, 広島大学 (広島)
- 7) Tomohiko Tagawa, Evaluation of micro-catalytic reactor with in situ FT-IR microscopy, 5th Joint Japan/China Chemical Engineering Symposium (Plenary Lecture) 2009 年 7 月 22 日, 西安(中国)
- 8) 磯部 美紀子, 山田博史, 田川智彦, マイクロチャンネル内に調製した触媒上の吸着種の *in situ* 顕微赤外分光測定, 化学工学会 第 74 回年会 2009年3月18日, 横浜国立大学 (横浜)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田川 智彦 (TAGAWA Tomohiko)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 10171571

(2) 研究分担者

山田 博史 (YAMADA Hiroshi)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 70293644