

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 8 日現在

機関番号：57601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13651

研究課題名(和文)酸化チタン-炭化ケイ素ハイブリット型マイクロリアクターによる光付加反応の開発

研究課題名(英文)Development of photoaddition with TiO₂-SiC hybrid microreactor

研究代表者

山下 敏明 (Yamashita, Toshiaki)

都城工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：80191287

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,500,000円

研究成果の概要(和文)：RFマグネトロンスパッタリング法によりSiC薄膜およびTiO₂薄膜を製作した。SiC成膜では、投入電力と注入するArガスの圧力を変えることにより、成膜速度、粒子の運動エネルギー、表面構造および光学特性への影響を明らかにした。また、運動エネルギーの制御によって低温でも結晶化(6H-SiC)することができた。TiO₂薄膜に関しては、TiO₂薄膜の流路を有したマイクロリアクター中でニトロ化合物の光還元反応を行うと、反応が効率よく進行した。また、金属助触媒をTiO₂薄膜上に担持し、アルケン類の光還元反応およびアルコールの光付加反応を行い、Pt担持TiO₂薄膜が有効に働くことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：SiC and TiO₂ films were deposited by the RF magnetron sputtering. In deposition of SiC the effect of the RF power and the pressure of argon on the deposition rate, the kinetic energy of sputtered particles, crystallinity and optical properties of the films were revealed. The control of the kinetic energy enabled crystallization of the SiC film (6H-SiC) in low temperature. As for the TiO₂ film, photoreduction of nitro compounds in the narrow channel on the TiO₂ film proceeded efficiently with the microreactor. Pt-loaded TiO₂ film acted as a photocatalyst effectively in photoreduction and photoaddition of alkenes.

研究分野：光有機合成化学

キーワード：マイクロリアクター 酸化チタン 炭化ケイ素

1. 研究開始当初の背景

酸化チタン(TiO_2)は水や有機物などの分解反応の研究開発に広く用いられている。一方、 TiO_2 の有機合成反応への応用は、 TiO_2 の酸化・還元サイトを利用したL-ピペコリン酸の合成例がある¹⁾。しかし、 TiO_2 の還元力は弱く、多くの有機化合物を還元するには至らない。また、 TiO_2 の欠点として、 TiO_2 の強力な酸化力のため目的生成物が分解してしまう、 TiO_2 の粉末懸濁液では光が遮られる、反応後に TiO_2 の分離に手間がかかり再利用が難しいなどの問題点がある。以上のことから、有機合成反応において、魅力ある触媒になっているとは言い難い。

近年、数~数百 μm のマイクロ流路を有するマイクロリアクターを反応場や分析場に用いるマイクロ化学システムが注目されている。これは、システムの簡略化、小型化、試料・廃棄物の低減につながるばかりでなく、流れが層流である、単位体積当たりの表面積が大きい、物質の拡散距離が短いので反応が迅速に進行するなどのマイクロ空間の特徴をもつ。そのため、これらの特徴を利用した高効率の反応系の構築や高機能のシステムの構築が可能である。一方、光有機合成反応においてもこのシステムが利用されるようになり、バッチ中の反応と比較して高効率な反応が実現されている²⁾。しかし、生成物の選択率や収率はあまりバッチ中の反応と変わらず、有機合成化学の分野でまだ魅力あるものにはなっていない。そこで本研究では、スパッタ法により酸化力の高い TiO_2 と還元力の高いSiCの薄膜をマイクロリアクターに組み込み、それぞれの触媒より発生するラジカルイオン種を基にした新規の光有機合成反応の開発を目指すことにした。

2. 研究の目的

TiO_2 は優れた酸化力を持つため、種々の電子供与体(D)を D^\dagger に変換することができ、この D^\dagger からの酸化反応が可能になる。しかし、還元能力は乏しいため、限られた電子受容体(A)しか A^\cdot に変換することができない。このことが、 TiO_2 による光反応の多くが酸化分解反応に限定されている理由だと思われる。本研究では還元力の優れた半導体光触媒(SiC)と優れた酸化力をもつ TiO_2 をマイクロリアクターの流路中に組み合わせることで、それぞれの光触媒のもとで発生させた D^\dagger と A^\cdot を反応させることで新規有機合成反応を開発する。

3. 研究の方法

高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて、SiC薄膜および TiO_2 薄膜をガラス基板上に低温で成膜する。

SiC成膜においては、投入電力およびArガス圧力を変えて、成膜速度、運動エネルギー、SiC薄膜表面構造に及ぼす影響を調査する。また、SiC薄膜の光学特性および結晶構造の評価を行う。

TiO_2 成膜はRAS(Radical Assisted Sputtering)法により行い、光学特性および結晶構造の評価を行う。次に TiO_2 薄膜を組み込んだマイクロリアクターが光触媒反応に有効に使えるかは、ニトロ化合物の光還元反応を行い評価する。金属助触媒を担持した TiO_2 薄膜の評価は、水素発生、アルケン類の光還元反応およびアルコールの光付加反応により行う。

最終的には、SiC薄膜および TiO_2 薄膜をマイクロリアクターに組み込み、モデル反応として芳香族置換アルケンへの第1級アミンの反応を試みる。

4. 研究成果

(1) SiC成膜

初めにSiC薄膜の成膜において、投入電力(RF Power)とArガス圧力が成膜速度に及ぼす影響について調査した。なお、成膜速度は触針式段差計を用いて測定した膜厚および成膜時間から算出した。その結果、成膜速度はRF Powerの増加に伴い大きくなり、Arガス圧力の増加に伴い小さくなった(図1)。

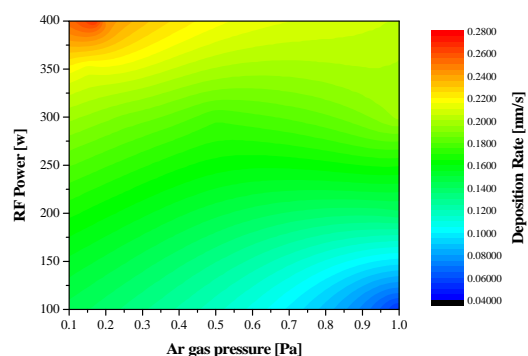


図1 RF Power および Ar ガス圧力に対する SiC 薄膜の成膜速度

続いて、RF Power および Ar ガス圧力がスパッタリング粒子の基板到達時の運動エネルギー(E_f)³⁾に及ぼす影響について調査した。その結果、 E_f はRF Power よりも Ar ガス圧力に依存しており、Ar ガス圧力の増加に伴って減少した(図2)。

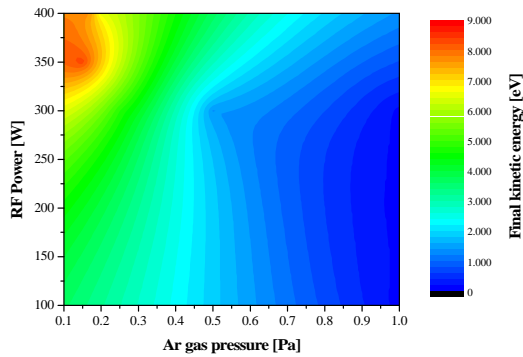


図2 RF Power および Ar ガス圧力に対する運動エネルギー (E_f)

次に、RF Power および Ar ガス圧力が SiC の表面構造に及ぼす影響について調査した。なお、走査プローブ顕微鏡により、平均粒子径(D)、表面粗さ(Ra)、表面積(S)を測定した。その結果、D、Ra、およびSは、Ar ガス圧力の増加に伴い大きくなり、 E_f の増加に伴い小さくなった(図3-5)。一般的な薄膜は、 E_f が大きくなるとRaおよびSが大きくなるが、SiC 薄膜は逆の特性を示した。なお、成膜したSiC 薄膜を500 で加熱したが、D、Ra、およびSに大きな変化は認められなかった。

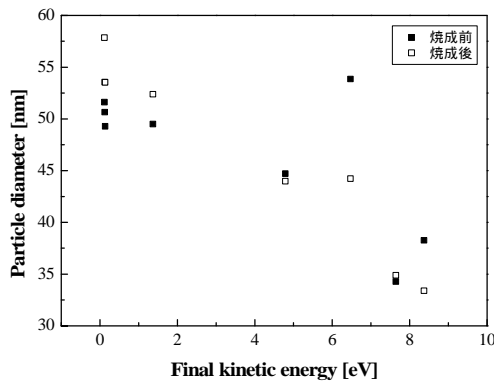


図3 運動エネルギー (E_f) に対する平均粒子径(D)の変化

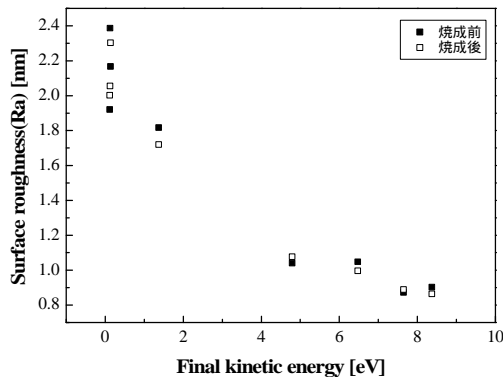


図4 運動エネルギー (E_f) に対する表面粗さ (Ra) の変化

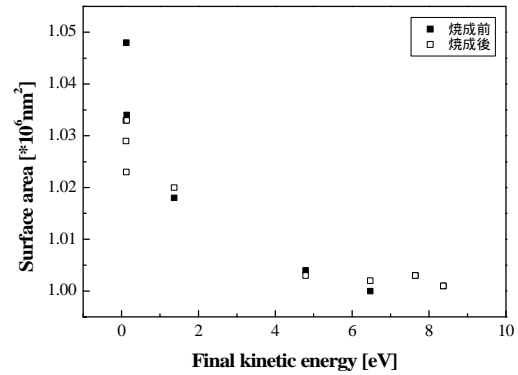


図5 運動エネルギー (E_f) に対する表面積 (S) の変化

(2) SiC 薄膜の光学特性評価

膜厚 300nm の SiC 薄膜を用いて、 E_f が SiC 薄膜の透過率に及ぼす影響を調査した。その結果、 E_f が大きいと透過率が減少するという傾向がみられた(図6 a)。また、焼成前と焼成後(500)では、焼成しない方が少しではあるが透過率が低かった(図6 b)。

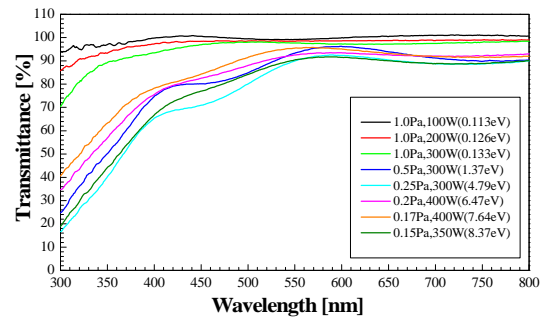


図6 a SiC 薄膜の透過率・反射率(焼成前)

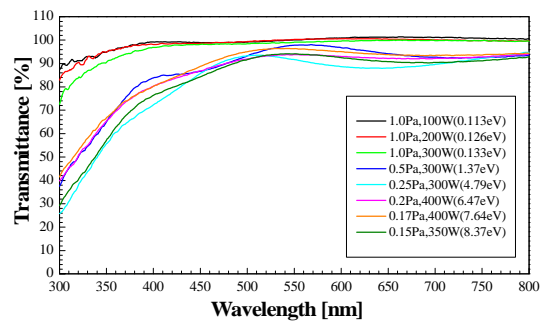


図6 b SiC 薄膜の透過率・反射率(焼成後)

(3) SiC 薄膜の結晶構造評価

膜厚 300nm の SiC 薄膜の X 線回折を行った。その結果、 $E_f = 0.126$ eV のとき、6H-SiC の (004) 面に由来するピークが確認できた(図7 a)。しかし、その他の E_f 条件下では、結晶に基づくピークは確認できなかった。これは、 $E_f = 0.126$ eV よりも高い E_f 領域では、運動エネルギーの増加に伴い結晶構造の変化が

起こり、多量の欠陥が生じたためと思われる⁴⁾。一方、 $E_F = 0.126 \text{ eV}$ よりも低い E_F 領域で結晶ができなかったのは、結晶化に必要な運動エネルギーが十分に供給できなかったためと思われる。また、SiC 薄膜を 500 で焼成しても(図 7b)、結晶に大きな変化が見られなかった^{4,5,6)}。これは、焼成前の薄膜がすでに結晶化していたため、焼成の効果を得られなかったと推察できる。

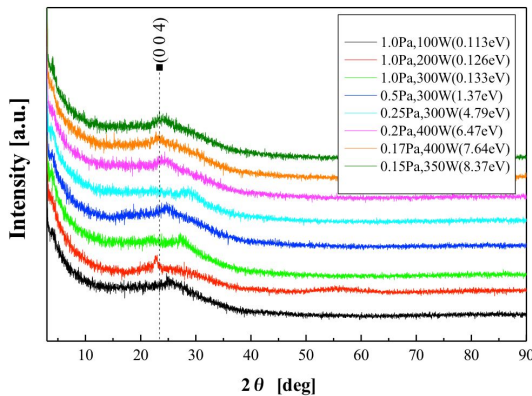


図 7a 焼成前の SiC 薄膜の X 線回折結果

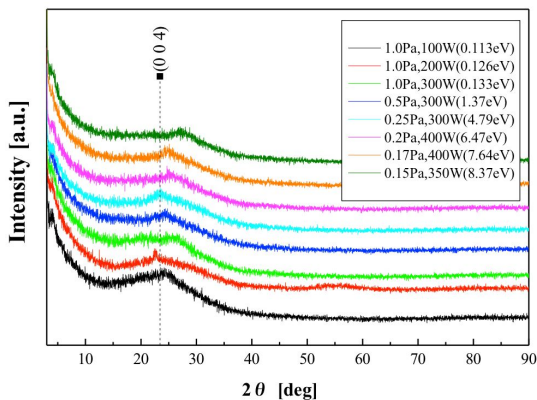


図 7b 焼成後の SiC 薄膜の X 線回折結果

(4) TiO₂ の成膜および反応による評価

初めに、TiO₂ 薄膜をガラス基板に RAS (Radical Assisted Sputtering) 法により低温(77)で成膜した。続いて、TiO₂ 薄膜上に流路幅 1 mm、長さ 56 mm、深さ 12 μm の流路作り、マイクロリアクターを作成した。このマイクロリアクターを用いて、ニトロベンゼンの光還元反応を行うと、アニリンが 10 秒(滞留時間)以内で生成した。この光還元反応は TiO₂ 薄膜の膜厚に依存し、膜厚が増加するとともにアニリンの収率および選択率が向上した(図 8 左図)。また、200 に加熱した TiO₂ 薄膜を用いて光還元反応を行うと、アニリンの収率は低下するものの、温度を上

昇させるとことで、最終的には 400 で加熱することで、77 の結果を上回ることができた。

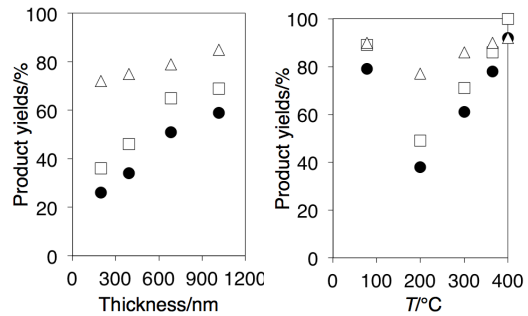


図 8 膜圧依存性(左図)および温度依存性(右図); ニトロベンゼンの転化率(□, アニリンの収率(●)および選択率(△)。

続いて金属助触媒(Pt)を RAS 法で成膜した TiO₂ 薄膜へ担持を行い、Pt/TiO₂ 薄膜が光触媒として作用するか調査した。Pt の最適担持量は発生する水素量の比較により評価した。その結果、TiO₂ 薄膜の重量に対して、9%の Pt を用いたとき、水素が一番多く発生した(図 9)。また、走査プローブ顕微鏡による観察でも Pt の粒子が確認された(図 10)。

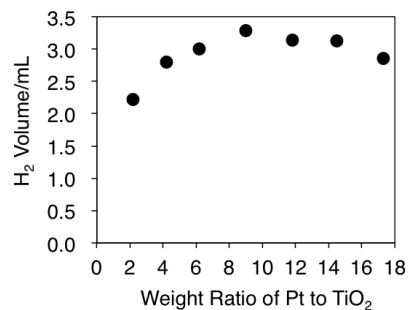


図 9 Pt の担持量に対する水素発生量

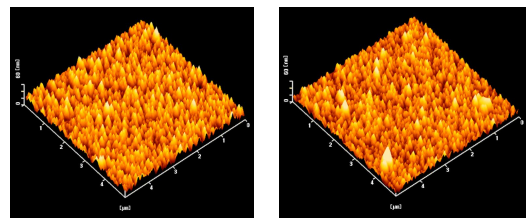


図 10 Pt 担持前の TiO₂ 薄膜および Pt 担持後の TiO₂ 薄膜

最後に、この Pt/TiO₂ 薄膜をマイクロリアクターに組み込み、アルケン類への水素付加反応およびアルコールの光付加反応を行った。その結果、いずれの反応も水素付加体およびアルコールの付加体が高い収率で得られ、マイクロリアクター中で Pt/TiO₂ 薄膜が

光触媒として有効に働くことが明らかになった。

(5)まとめ

SiC 成膜時の運動エネルギーを制御することで薄膜構造を変化させ、従来の手法よりも低温でSiC 薄膜を結晶化(6H-SiC)させることができた。その中で、運動エネルギーが表面構造に与える影響が、一般的な傾向、すなわち、 E_f の増加に伴い粒子径、表面粗さ、表面積が増加することと逆であるという興味ある結果が得られた。

RAS 法により成膜した TiO_2 薄膜および Pt/ TiO_2 薄膜はマイクロリアクターに組み込むことで、高効率な光触媒反応を実現できた。現在は、SiC 薄膜を組み込んだマイクロリアクター中での反応を進めている。

<参考文献>

- 1) B. Ohtani, S. Tsuru, S. Nishimoto, T. Kagiya, K. Izawa, *J. Org. Chem.*, 55, (1990) 5551.
- 2) K. Sakeda, K. Wakabayashi, Y. Matsushita, T. Ichimura, T. Suzuki, T. Wada, Y. Inoue *J. Photochem. Photobiol. A*, 192, (2007) 166.
- 3) Kevin Meyer, Ivan K. Schuller, Charles M. Falco : *J. Appl. Phys.*, 52 (1981) 5803.
- 4) T. Sakata, H. Mori, H. Fujita, A. Suzuki : *J. Japan Inst. Metals.*, 54 (1990) 955.
- 5) H. Inui, H. Mori, H. Fujita : *Phil. Mag. B.*, 61 (1990) 107.
- 6) C. H. Carter, R. F. Davis, S. R. Nutt : *J. Mater. Res.*, 1 (1986) 811.

5 . 主な発表論文等

(研究代表者は下線)

[雑誌論文](計0件)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

山下 敏明 (YAMASHITA Toshiaki)
都城工業高等専門学校・物質工学科・教授
研究者番号 : 80191287

(2)研究分担者

()

研究者番号 :

(3)連携研究者

()

研究者番号 :