

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05601

研究課題名(和文) 光触媒の酸化作用制御による新規燃料合成方法の研究開発

研究課題名(英文) Study of novel fuel synthesis methods by oxidation control of photocatalyst

研究代表者

大脇 健史 (Ohwaki, Takeshi)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：50394474

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、光触媒材料、照射波長、および酸化ガス濃度により、酸化作用を制御することによって、分解困難な非食料バイオマスを効率的に有用燃料に変換する技術を開発することを目指した。基本的な有機物としてアセトアルデヒドおよびトルエンを用い、光触媒の酸化制御分解を行うと、通常の光触媒酸化分解では生成されないアセトン、蟻酸メチル、酢酸メチル、イソブテン、メチルフランが生成することがわかった。さらに、セルロースを原料として酸化制御分解すると、糖類は生成されなかったが、新たにアルデヒド類およびアセトンが生成できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：We aimed to develop a technology to efficiently convert non-food biomass which is hard to decompose into useful fuel by controlling photocatalytic oxidizing reaction according to photocatalytic material, irradiation wavelength and oxidizing gas concentration changes.

It was found that acetone, methyl formate, methyl acetate, isobutene and methyl furan which are not produced by ordinary photocatalytic oxidative decomposition are produced when acetaldehyde and toluene are used as basic organic gases. Furthermore, it was found that aldehydes and acetone were newly produced, when oxidatively controlled degradation was carried out using cellulose as a starting material, and saccharides were not detected as a products.

研究分野：光触媒による環境浄化研究およびその機構解明

キーワード：光触媒 酸化反応 バイオマス 制御

1. 研究開始当初の背景

(1) 光触媒は、1970年代の藤嶋先生、本多先生による酸化チタンを用いた水分解から大きく研究が進展した。その後、1990年代に東大、TOTOのグループが酸化チタン表面の超親水化現象を発見し、その応用としてセルフクリーニングを主体とした環境浄化テクノロジーが実用化された。さらに、2000年代に可視光応答型光触媒の研究開発も成功し、その後室内の環境浄化材料として商品化されてきた。研究代表者らも可視光応答型光触媒として窒素ドーパ酸化チタンを開発し、その後、多くの商品に採用されてきた。現在、光触媒は、屋外および室内の光環境下において、環境浄化材料として広く利用されている。また、世の中では光触媒原理に関しても深く理解されつつあり、酸化活性種の同定、反応経路など明らかにされてきた。しかしながら、光コルベ反応など光触媒材料(光電極)によって反応生成物が異なる現象は見出されているものの、有用な生成物を効率よく生成する技術は現在開発されていなかった。

(2) 一方、東日本大震災の原発事故以降、日本のエネルギー問題に鑑み、多くのエネルギー創生研究が、精力的に推進されていた。現在さらに進展している。中でも光触媒の還元作用を利用した分野では、人工光合成研究や水素製造の技術開発が非常に活発化していた。現在、実証研究のフェーズまで進んでいるテーマもある。また、非食料バイオマスから燃料にする研究として、熱化学的な燃焼発電、ガス化、エタノール発酵、バイオディーゼルが実用化されているなかで、セルロースの糖化のための低環境負荷型で高活性の触媒開発も進められてきていた。

(3) 研究代表者らは、可視光応答型光触媒の開発の中で、酸化チタンアナターゼに370nmより長波長の光を照射すると、酢酸で反応がとまり、それ以上の酸化が進まないことを見出した。このように、光触媒や波長を選択することによって、反応生成物を制御できる可能性を見出した。

2. 研究の目的

本研究は、光触媒の還元作用ではなく、光触媒材料、照射光の波長および反応のための酸化ガス(酸素、水)量により、光触媒の酸化分解作用が異なることを利用する研究である。つまり、基礎分解過程の理解を目的として各種光触媒に対する酸化生成物の照射光波長依存性の系統的把握および酸化ガス濃度制御による生成物把握を行うことにより、酸化制御反応の理解を深めること、さらに上記の光触媒酸化制御により非食料系セルロースの光触媒による燃料化を目指すことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 最初に、光触媒の酸制御化作用を把握するため、光触媒材料の種類依存性(結晶構造:アナターゼおよびルチル)、照射波長依存性(紫外光、405nm光および450nm光)および光触媒分解における雰囲気依存性を調べた。その依存性を、単純な有機物であるアセトアルデヒドおよびトルエン分解に対して行い、どのような生成物ができるか調べた。

(2) 次に、非食料系セルロースを光触媒の酸化作用制御下での分解し、その生成物としてガスおよび光触媒表面の吸着物を調べた。さらにその生成機構について考察した。

4. 研究成果

(1) アセトアルデヒドガスを酸化反応制御の有無で分解生成物がどのように相違するか調べた。図1には、通常的光触媒分解および酸化反応制御下でのガスクロマトグラフによって得られた生成物の結果の例を示す。図1(1)は通常的光触媒条件である、空气中、紫外光照射下であり、図1(2)は窒素雰囲気中で405nmの可視光照射下である。

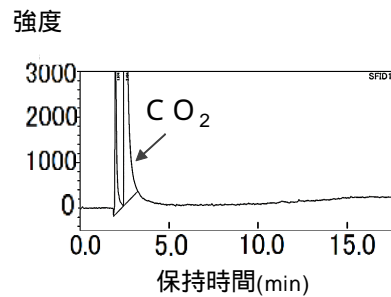


図1(1)空气中で紫外光照射下での分解結果

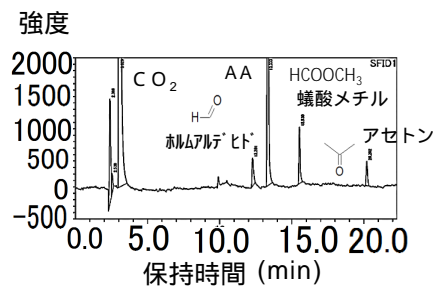


図1(2)窒素中で405nm光下での分解結果 (多成分が生成されていることがわかる)

図1より、光触媒分解する際、空气中で紫外光照射下で分解すると、完全にCO₂と水に分解されるのに対し、405nm光照射および窒素雰囲気中で酸化制御分解すると、さまざまな分解生成物が生成し、CO₂のほか、新たにアセトン、蟻酸メチル等が生成できることがわかった。光触媒材料依存性においては、アナターゼに比べルチルのほうが、分解生成物量が多いことがわかった。酸化チタンは紫外

光により酸化分解作用を発現するが、バンドギャップ近傍の励起光においては酸化作用が抑制され、かつ窒素雰囲気下では酸化活性種が生成されず、電子・正孔が直接有機ガスに影響したと推察される。

(2) 同様に、ベンゼン環を有するトルエン分解においても、酸化制御分解すると、気相中ではアセトンおよびアセトアルデヒド、触媒表面では、ベンズアルデヒド、アセトン、アセトアルデヒドおよびイソブテン等が新たに生成されることがわかった。図2には、トルエンを酸化制御分解したときに生成し、光触媒表面に吸着している分子について、脱ガス処理を行い、GCMSによって分析した結果例を示す。

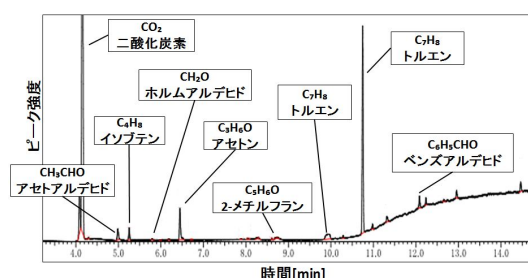


図2 トルエン由来の光触媒吸着分子測定結果

一方、空气中で紫外光照射下でトルエンを分解すると、アセトアルデヒド同様、CO₂と水に分解されることが確かめられた。このように、基本的な有機分子を光触媒の酸化反応を制御して分解すると新たな生成物を合成できることがわかった。

(3) 光触媒の酸化反応制御をセルロース分解に適用し、生成物を分解すると、ガスとしてアルデヒド類およびアセトンが生成されることがわかった。図3にはその結果を示す。

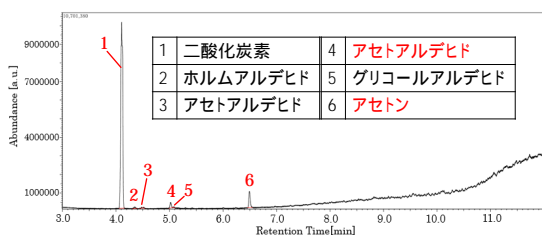


図2 セルロース分解による生成ガス分析結果(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリコールアルデヒドおよびアセトンが生成されている)

さらに、光触媒表面に吸着している有機分子を調べると、新たにアセトンおよびギ酸メチルが生成されていることがわかった。また、セルロース分解に伴い、生成物としての糖類

は検出されなかった。セルロース分解においても空气中、紫外光照射下では速やかに水およびCO₂に分解された。光触媒酸化制御においては、セルロースからも新たに生成物が形成されることがわかった。

通常の酸化分解では、酸化分解反応が進み最終生成物である水およびCO₂が生成されるのに対し、酸化制御状態では、光触媒に接したセルロースの末端部一部酸化し、アルデヒド類が生成され、その後ラジカルによってケトン化しアセトンが生成されたり、メチルラジカルが反応することによってギ酸メチルが生成されると推察された。

以上、本研究において、光触媒の酸化反応を制御する方法として、光触媒材料、雰囲気および光の波長を調整する方法を実験的に実証し、通常の酸化反応では生成されない物質を合成できることを示した。今後、光触媒の酸化反応制御方法条件をさらに最適化することが期待される。また、溶液系において非食料系バイオマスに対して、光触媒の酸化反応制御手法を適用することにより、新たな燃料資源を簡単な手法で生成できる可能性があると考えられる。

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1件)

Ohwaki, Takeshi; Saeki, Shu; Aoki, Koyu; Morikawa, Takeshi. Evaluation of photocatalytic activities and characteristics of Cu- or Fe-modified nitrogen-doped titanium dioxides for applications in environmental purification, Jpn. J. Appl. Phys. 2016, 55, 01AA05. (査読有)

<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.01AA05>

[学会発表](計3件)

大脇健史、光触媒の酸化反応制御による有害物質の有用物質への変換、イノベーションジャパン2017 - 大学見本市、2017年8月31日9月1日

大脇健史、青木和馬、光触媒の酸化作用制御によるセルロース系分解の試み、日本化学会第97春季年会、2017年3月17日

大脇健史、青木和馬、可視光応答型光触媒のFTIR解析、日本表面科学会、2016年真空・表面科学合同講演会、2016年11月30日。

〔産業財産権〕

出願状況（計1件）

名称：化合物の製造方法
発明者：大脇健史、青木和馬
権利者：名城大学
種類：特許
番号：特願 2017-101400
出願年月日：平成29年5月23日
国内外の別：日本

取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大脇 健史 (OHWAKI, Takeshi)
名城大学・理工学部・教授
研究者番号：50394474

(4) 研究協力者

青木 和馬 (AOKI, Kazuma)
片桐 大貴 (KATAGIRI, Daiki)
阿部 ゆうき (ABE, Yuuki)
佐伯 周 (SAEKI Shu)
青木 恒勇 (AOKI Koyu)
森川 健志 (MORIKAWA Takeshi)