

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04825

研究課題名(和文)酸化/還元場分割型光触媒マイクロリアクターを用いた2段階光励起反応システムの開発

研究課題名(英文)2 step photoreaction system using photocatalytic microreactors with separated oxidation/reduction channels

研究代表者

長嶺 信輔 (Nagamine, Shinsuke)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30335583

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギー準位の異なる可視光応答性光触媒を用いた2基の酸化/還元場分割型マイクロリアクター間でレドックスメディエーター( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ )を循環させ、個々のリアクターで酸化、還元反応を連続的に行う2段階光励起反応システムの開発を目指し研究を行った。酸化鉄を光触媒としたリアクターによりクエン酸の酸化と $\text{Fe}^{3+}$ の還元を分割した流路で実現できた。グラファイト型窒化炭素(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)により $\text{Fe}^{2+}$ の酸化、p-ニトロフェノールの還元が可能であることを確認した。2段階光励起反応システムの実現にはg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を用いた酸化/還元場分割型マイクロリアクターの性能向上が不可欠であり、さらなる検討が必要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒反応において可視光の利用効率を高める手段として、エネルギー準位の異なる2種類の光触媒に酸化/還元役割を分割する2段階光励起法がある。2段階光励起法は主に液中に光触媒を分散させた回分式反応器を用いて行われており、反応プロセスの連続化、液体生成物の分離回収の2つの課題が残されている。本研究では、申請者の考案した酸化/還元場分割型マイクロリアクターを用いた2段階光励起システムの構築に取り組み、光触媒として $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>がこのシステムに有効である可能性を見出した。この成果は2段階光励起プロセスにおける連続化、生成物の分離の実現に向けて意義深いものである。

研究成果の概要(英文)：We aimed to develop the two step photoreaction system composed of two photocatalytic microreactors having separated oxidation/reduction channels. In this system, redox mediator ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) is circulating between the two microreactors employing the visible-light responsive photocatalysts with different energy levels. The microreactor with ferric oxide photocatalyst could induce the oxidation of citric acid and the reduction of ferric ion in the different channels. Graphitic carbon nitride worked as a photocatalyst for the oxidation of ferrous ion and the reduction of p-nitrophenol. The completion of two step photoreaction system requires further study especially on improving the performance of microreactors having separated oxidation/reduction channels employing graphitic carbon nitride.

研究分野：化学工学

キーワード：Photocatalyst Microreactor

1. 研究開始当初の背景

光エネルギーにより酸化/還元反応を誘起する光触媒は、環境浄化材料として実用化されている他、水素製造や有機合成への応用も研究が進められている。光触媒にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、電子が伝導帯へ励起され、価電子帯には正電荷を持つ正孔が生成し、電子が還元反応を、正孔が酸化反応を誘起する。その能力はそれぞれのエネルギー準位によって決定される。

太陽光の50%以上を占める可視光の利用は光触媒反応における重要な課題の1つである。可視光応答性光触媒の多くは、バンドギャップが小さいため酸化、還元いずれかの能力が低い。この問題を解決する手段として、エネルギー準位の異なる2種類の光触媒を用い、レドックスメディエーターを介してそれぞれに酸化/還元役割を分割する2段階光励起法(Z-スキーム)が提案されている。2段階光励起法は主に液中に光触媒を分散させた回分型反応器を用いて行われている。また、2種類の光触媒をフィルターで分割した2つの異なる槽に分散させた反応器が報告されており、生成物が気体である場合には酸化/還元による生成物を分離して回収することができる。しかし、この場合でも反応器はバッチ式であり、また、生成物が液体の場合には分離回収は困難である。すなわち、2段階光励起法において反応プロセスの連続化、液体生成物の分離回収の2つの課題が残されている。

辺長1mm以下の空間で化学反応を行うマイクロリアクターは、迅速な混合、滞留時間、反応温度の精密制御など多くの利点を有している。近年、光の照射効率の向上、反応器体積当たりの光触媒面積の増大を企図し、流路壁に光触媒を固定化したマイクロリアクターの開発が行われている。光触媒反応を効率的に行うには生成した正孔と電子の再結合の抑制が重要である。これに関し、光触媒と金属の複合化による電子の捕捉、分離が有効であることが知られている。申請者は、光触媒と金属との複合化による電荷分離を利用し、酸化/還元反応を2つの異なる流路に分割して行う新規な光触媒マイクロリアクターの開発を進めている。このリアクターは、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を金属板に固定化した光化学ダイオードで分割された2つの平板型流路から成る。上部流路(TiO<sub>2</sub>側)に紫外光を照射すると、TiO<sub>2</sub>の光触媒作用により正孔と電子が生成し、電子は金属板を経由して下部流路に輸送される。上部流路では正孔による酸化反応、下部流路では電子による還元反応が選択的に進行する(図1)。このリアクターでは、溶媒やpHが異なる酸化/還元反応を自由に組み合わせることができ、また、生成物の分離が容易になるなどの利点が期待できる。

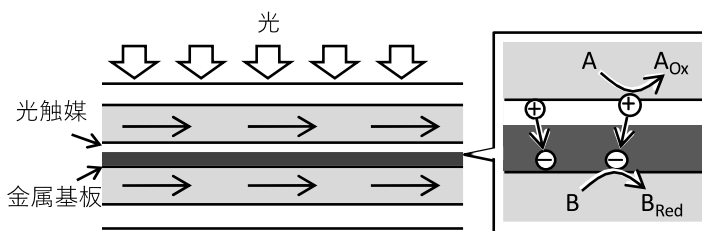


図1 酸化/還元場分割型光触媒マイクロリアクターの概念図

2. 研究の目的

本研究では、申請者が考案した酸化/還元場分割型光触媒マイクロリアクターに2段階光励起法のコンセプトを組み合わせた、可視光応答型光触媒反応システムの開発を目的とする。システムの概念図を図2に示す。本システムはエネルギー準位の異なる可視光応答型光触媒を固定化した2基のマイクロリアクターから構成される。リアクター1の光触媒側流路において、光の照射により原料Aの酸化反応が誘起され、金属側流路ではレドックスメディエーターが還元される。リアクター2では金属側流路において原料Bの還元が起こり、光触媒側流路ではレドックスメディエーターが酸化により再生され、リアクター1に再び供給される。このようにレドックスメディエーターが2基のリアクター間を循環することで、原料の酸化、還元反応はそれぞれのリアクターで独立かつ連続的に進行する。

本研究期間においては、リアクター1, 2に用いる光触媒として、いずれも安全性が高く可視光応答性を持つ酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、グラファイト状窒化炭素(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)を対象とする。それらを金属基板に固定化して作製した光触媒マイクロリアクターの性能評価を行い、上記2段階光励起プロセスの実現可能性について検証する。

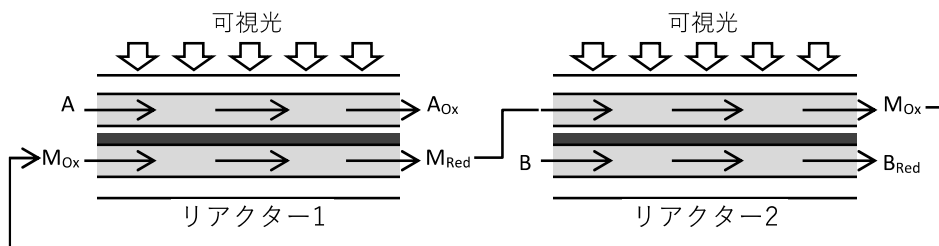


図2 本研究で開発する2段階光励起反応システムの概念図

### 3. 研究の方法

(1) 原料の酸化, レドックスメディエータの還元を担うリアクター1の候補として, 2種類の酸化鉄 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) を用いた酸化/還元場分割型光触媒マイクロリアクターの性能評価を行った。市販の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ナノ粒子を分散させたペーストをチタン板に塗布し, 空气中  $400^\circ\text{C}$  で焼成し  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  固定化基板を作製した。また,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子から空气中  $500^\circ\text{C}$  の熱処理により作製した  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を用い, 同様の手順で  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  固定化基板を作製した。これらの  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /チタン板を用い, 等しい高さ, 体積を持つ2つの流路から成る平板型マイクロリアクターを作製した。光触媒側流路にクエン酸三ナトリウム水溶液, 金属側流路にレドックスメディエータとして塩化鉄(III)水溶液を流通させ, 光触媒側流路のみに可視光を照射し, 金属側流路における  $\text{Fe}^{2+}$ 濃度を分析した。

(2) 原料の還元, レドックスメディエータの酸化を担うリアクター2に用いる光触媒の候補として, グラファイト状窒化炭素 ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) の酸化/還元場分割型光触媒マイクロリアクターへの利用可能性について検討した。メラミン, シアヌル酸, バルビツール酸から調製したペーストを金属チタン板あるいはガラス板に塗布し, 窒素中で熱処理を施すことで多孔質な  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  層を固定化した。この基板を用いた1流路型のマイクロリアクターを作製し, 鉄イオンの酸化, p-ニトロフェノールの還元に対する  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  の光触媒としての活性について検証した。また, 尿素の熱分解により作製した  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  に金を担持し, 導電性ガラス板に固定化して酸化/還元場分割型反応器への適用可能性について検討した。

### 4. 研究成果

(1) 市販の酸化鉄 ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) を異なる温度で熱処理し, XRDにより結晶構造を分析した結果,  $400^\circ\text{C}$  で熱処理したものは  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の結晶構造が維持されているのに対し, 熱処理温度  $500^\circ\text{C}$  では  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  への転移が確認された。また窒素吸着測定をおこなったところ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  から  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  への結晶転移により比表面積が低下した。1流路型マイクロリアクターを用いたメチレンブルー (MB) の分解反応により各  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の光触媒活性の評価を行った結果,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  いずれも MB の分解が進行し, 同程度の光触媒活性を示した。

酸化/還元場分割型マイクロリアクターによる  $\text{Fe}^{3+}$ 還元反応の結果を図3に示す。いずれの  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を用いた場合においても光触媒側流路への可視光照射により  $\text{Fe}^{3+}$ の還元による  $\text{Fe}^{2+}$ の生成が観測され, 光触媒側流路で生成した電子が還元側流路に移動し還元反応に寄与したことが確認できる。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の方が  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と比較してやや高い反応率を示した。各基板の電気抵抗を測定したところ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固定化基板の方が電気抵抗が低かったことから, 反応率の差は光触媒から基板への電子輸送効率に起因するものと考えられる。この結果より, 2段階光励起プロセスにおいて  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ がレドックスメディエータの還元を担うリアクター1の光触媒に利用可能であることが確認できた。

(2) メラミン, シアヌル酸, バルビツール酸を原料とし, チタン板, およびガラス板上に  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を固定化した。XRD, FTIRにより  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の生成を, SEMにより多孔質構造の形成を確認した。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /チタン基板を用いた1流路型光触媒マイクロリアクターにより  $\text{Fe}^{2+}$ イオンの酸化反応を実施した結果を図4に示す。可視光照射により  $\text{Fe}^{2+}$ が  $\text{Fe}^{3+}$ に酸化され, 反応率は滞留時間の増加に伴い増加した。また,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /ガラス基板を用いたマイクロリアクターにより, クエン酸ナトリウムを還元剤とし

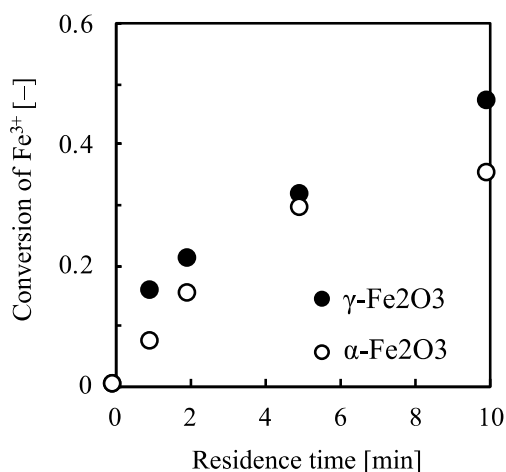


図3 酸化鉄を光触媒に用いた酸化/還元場分割型光触媒マイクロリアクターによる  $\text{Fe}^{3+}$ 還元実験結果

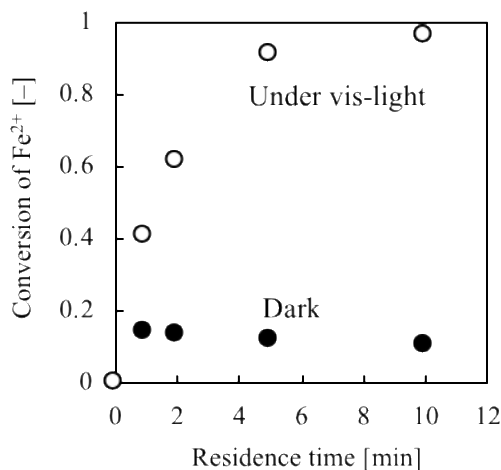


図4  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を光触媒に用いた光触媒マイクロリアクターによる  $\text{Fe}^{2+}$ 酸化実験結果

て p-ニトロフェノールのアミノ化を行った結果を図 5 に示す。可視光照射下で滞留時間の増加に伴い反応率が増加し、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> による p-ニトロフェノールの還元が確認できた。これらの結果より、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> が Fe<sup>2+</sup>をレドックスメディエータとした 2 段階光励起プロセスにおいて有機物の還元を担うリアクター 2 の光触媒に適用できる可能性が示された。しかし、この多孔質 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> /チタン基板を用いた酸化還元場分割型マイクロリアクターを用いて光触媒反応実験を実施したところ、十分な性能は発揮されなかった。これは g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 層の空隙率が高く、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 層-チタン板間の電子移動が有効に行われなかったこと、およびチタン板の体積が大きくなり、電子がチタン板の帯電に用いられ、還元反応に寄与しなかったことが理由として考えられる。そこで導電性の FTO コーティングガラス板に、金担持 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を固定化した基板を用い、酸化/還元場を分割したバッチ式反応器により Fe<sup>2+</sup>の酸化、p-ニトロフェノールの還元を実施したところ、それぞれの反応の進行が見られた。しかし、還元反応の反応率が酸化反応に比べ著しく低いこと、および g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 層の固定化強度が低く、実験中に剥離してしまうことなどの問題があり、マイクロリアクターでの反応の実施と並行してこれらの問題の解決に向けて研究を進めていく。

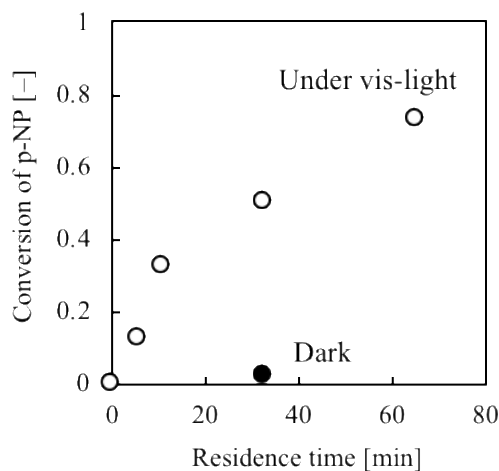


図5 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を光触媒に用いた光触媒マイクロリアクターによるp-ニトロフェノール還元実験結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shinsuke Nagamine	4. 巻 31
2. 論文標題 Photocatalytic microreactor using TiO <sub>2</sub> /Ti plates: Formation of TiO <sub>2</sub> nanostructure and separation of oxidation/reduction into different channels	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Powder Technology	6. 最初と最後の頁 521-527
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.appt.2019.11.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 有田 春輝, 助川 竜一郎, 長嶺 信輔
2. 発表標題 可視光応答性光触媒を用いた酸化 / 還元場分割型光触媒マイクロリアクターの開発
3. 学会等名 化学工学会姫路大会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長嶺信輔、助川竜一郎、有田春輝
2. 発表標題 酸化鉄を用いた酸化 / 還元場分割型光触媒マイクロリアクター
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 有田春輝, 中島悠貴, 長嶺信輔
2. 発表標題 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> を用いた光触媒マイクロリアクターの開発
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	引間 悠太  (Hikima Yuta)  (50721362)	京都大学・工学研究科・助教    (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------