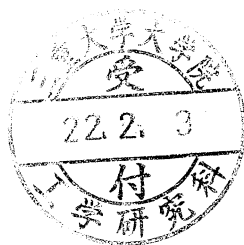


ナノコンポジット光触媒を用いる 水素生成法の開発



平成 21 年度
三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻
生物機能工学講座 408M358
研究領域 F:先進物質・先進材料:
分析環境化学研究室
三輪 託也

目次

第1章 序論	
1-1 地球環境と水素エネルギー	01
1-2 水素生成法	03
1-3 燃料電池	07
1-4 半導体光触媒	11
1-5 本研究の目的	13
第2章 実験	
2-1 使用機器	14
2-2 実験試薬	15
2-3 実験装置	16
2-4 実験手順	18
第3章 結果と考察	
3-1 ナノコンポジット光触媒の作製	
3-1-1 P-25 TiO ₂ を用いた水素生成	20
3-1-2 Pt/TiO ₂ の白金担持濃度の影響	21
3-1-3 ZnO/TiO ₂ の酸化亜鉛担持濃度の影響	23
3-1-4 SiO ₂ /TiO ₂ の酸化ケイ素担持濃度の影響	25
3-1-5 SnO ₂ /TiO ₂ の酸化スズ担持濃度の影響	27
3-1-6 CuO/TiO ₂ の酸化銅担持濃度の影響	29
3-1-7 Al ₂ O ₃ /TiO ₂ の酸化アルミニウム担持濃度の影響	31
3-1-8 Pt/CuO/TiO ₂ の担持濃度の影響	33
3-1-9 Al ₂ O ₃ /CuO/TiO ₂ の担持濃度の影響	34
3-2 メタノール水溶液への支持電解質の添加	
3-2-1 各種支持電解質の添加の影響	47
3-2-2 ギ酸カリウム濃度の影響	50
3-2-3 ギ酸アンモニウム濃度の影響	53
3-2-4 温度の影響	56
3-2-5 光強度の影響	59
3-3 硝酸銅の添加濃度の影響	60
3-4 光触媒の評価	
3-4-1 XRD 測定	63
3-4-2 BET 表面積測定	63

3-4-3 TEM 測定	63
3-5 考察	67
第4章 結論	71
参考文献	72
本研究に関連した論文	79
謝辞	80

第1章 序論

1-1 地球環境と水素エネルギー

近年になって、先進国の高度な経済活動に伴い石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料の使用量が増大し、これによる都市の大気汚染、NO_x、SO_xによる酸性雨、酸性霧及び二酸化炭素(CO₂)による地球の温暖化などの問題が大きく取り上げられている。特に、地球の温暖化問題については、大気中の CO₂ 濃度の上昇が最大の原因と考えられており、化石燃料に起因するエネルギーの消費と密接な関係がある。年間に使用する石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料中の炭素量は数 10 億トンと言われており、それに伴い CO₂ が生成され大気中に放出され、現在のその濃度は 350 ppm である。これが地球の温暖化に繋がっている。現在、CO₂ 放出量は地球のもつ処理能力をもはるかに超え、CO₂ の濃度は上昇している。今世紀後半には大量かつ長期的に放出される CO₂ の濃度は現在の濃度の 2 倍となり、地球の年平均気温が 2~3℃上昇するものと予測されている。このような地球の温暖化に伴い、極氷や氷河の融解によって、海面が 1~2 m 上昇し、日本海岸では 26%の砂浜が失われるなどかなり大きな気象変動が予想される。この問題は、化石燃料を使用する限り解決できず、長期的な地球規模での対策が必要とされている。

2009年12月に第15回気候変動枠組条約締約国会議(COP15)がデンマーク・コペンハーゲンで開催され、世界各国は CO₂ 削減に対して国際的な枠組みと積極的な CO₂ の削減目標を掲げたコペンハーゲン合意が承認された。この会議で各国は、2020年までの温室効果ガスの削減目標値を掲げた。主な国別削減目標の内訳(1990年比)は欧州連合(EU)20~30%、米国3%、日本25%、ロシア20~25%、オーストラリア24%である。日本における2007年度の二酸化炭素など温室効果ガスの排出量は、CO₂換算で約13億7400万トンである。この値は、前年度に比べて2.4%増え、京都議定書の削減目標の基準である1990年の総排出量を9.0%上回っており、2020年のCO₂排出量を1990年比で25%削減するという国際的な目標を果たすのは、困難な状況となっている。

CO₂ の排出量を削減し、地球温暖化を防ぐためには、当面 CO₂ 排出の少ないエネルギー源への転換をはかるとともに、産業分野はもとより、各家庭においても個人一人一人が生活の中でのエネルギーの無駄を省き、省エネルギーに努める工夫に取り組む必要がある。また一方で、環境に優しい新しいエネルギーを早急に導入していく必要がある。新たに求められるクリーンなエネルギーとして、再生可能な太陽光、風力、地熱、海洋、水力などの自然エネルギーと、近年注目されてきた水素エネルギーが挙げられる。

水素は、地球上で無限に存在する水や水素を含む有機化合物を原料とし、様々な産業発展のために広く利用され、太陽光、風力、地熱、海洋、水力などの自然エネルギーから得られた電力を用いて水の電気分解により得ることができる。また、水素は、いかな

る過程の燃焼においても容易にもとの水に戻り、自然環境の循環作用になんら妨げにならないクリーンなエネルギーである。将来的には、水素はエネルギー媒体としてクリーンエネルギーの開発と環境問題の解決に重要な役割を担うものとして期待されており、水素エネルギー社会が到来すると考えられている。

近年、水素エネルギー社会の実現に向けて、特に関心が高まり、研究開発されている分野の中に燃料電池がある。燃料電池は、電気化学エネルギーを熱エネルギーに変換することなく、直接、電気エネルギーとして取り出せるため、発電効率が低い。燃料電池の種類にもよるが、すでに 40～50%の発電効率は達成されている。これは大規模火力発電と同程度であり、現在、さらなる効率向上を目指した研究開発が進められている。燃料電池の場合には、規模や出力によらず高いエネルギー効率が実現できる特徴がある。特に、省エネルギー効果が大きいのは運輸部門におけるエネルギー消費である。従来のガソリン車の場合、エネルギー効率は 15%程度である。さらに、原油の掘削、精製、輸送などもプロセスにおけるエネルギー消費も考慮したトータルエネルギー効率はこれよりも若干低くなる。一方、燃料電池自動車のトータルエネルギー効率は、燃料の種類や製造方法に依存するが、ガソリン車の 2 倍から 3 倍程度向上すると見られている。また、家庭用や業務用の分散電源として定置式燃料電池システムを用いる場合には、電気とともに熱を供給するコージェネレーションシステムが想定されており、電気と熱を合計するとエネルギー効率は 80%程度にも達し、民生部門における省エネルギー効果が期待されている。

このような優れた要素をもつ水素を、水と太陽光による自然サイクルのように、どのようにして地球環境に優しいエネルギーサイクル及びシステムとして組み立てるか、また、どのように貯蔵・輸送・供給をするのかが、今後の課題とされている。現在、国内外では、水素エネルギー利用システムに関する要素技術について積極的に研究開発が進められている。燃料電池自動車など水素利用技術の進展とともに確実に水素の需要が増加の傾向を辿る水素エネルギー時代に向けて、今後、これら個々の要素技術を連携させた、地球規模での水素エネルギーシステムが構築されることが期待されている。

1-2 水素生成法

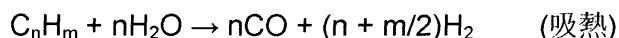
水素エネルギーは燃料電池との組み合わせにより、地球温暖化を防止する最も有望な次世代燃料として期待されている。今後、水素エネルギーシステムが普及していくと、当然、水素の需要も増加する。この需要を満たす量の水素をどのように製造していくかが、水素エネルギーシステムの普及にとって大きな課題であり、またその方式は水素エネルギーシステム導入の効用を大きく左右すると考えられている。

水素の製造方式は多様であり、原料、プロセス、場所などさまざまな観点からの分類が可能である。現在、実用化されているのは、化石資源の改質と水の電気分解である。また、化石資源を用いない方法は、二酸化炭素排出や化石資源消費が実質的にゼロとなる反面、技術開発やコスト面で課題があり、実用化に向けた研究開発が進められている。以下に、Ⅰ. 化石資源改質として水蒸気改質、部分酸化、自己熱改質、Ⅱ. 化石資源を用いない方法として水の電気分解、水の熱分解、バイオマス転換、水の光分解、Ⅲ. オンサイト水素製造と副生水素利用としてオンサイトでの水素製造、副生水素の利用の順に各水素製造法について説明する。

Ⅰ. 化石資源からの水素製造

■ 水蒸気改質法

天然ガス、ナフサなどの炭素資源を高温・触媒存在下で水蒸気と反応させ水素と一酸化炭素の合成ガス（改質ガス）を得る方法である。炭化水素と水蒸気の主反応は以下のガス化反応で表すことができる。



水蒸気改質法は、改質ガス中の水素存在比が高く、メタンやナフサなど軽質の炭化水素を原料とする水素製造に適しているが、一方で、ガス化反応は吸熱反応であるため、多量の投入エネルギーを必要とし、触媒劣化や炭素析出などの問題から、炭化水素原料への適用は困難であると考えられている。

■ 部分酸化法

触媒を必要としないため、原料中の不純物による制約がほとんどなく、軽質の炭化水素のみならず、石炭や重質油なども原料とし用いることができる方法である。欠点としては、合成ガス中の H_2/CO 比が水蒸気改質法に比べ低いこと、反応温度が非常に高く、反応炉材料が高価になることが考えられている。

■ 自己熱改質法

水蒸気改質反応を発熱反応である部分酸化反応とともに一つの反応器内部で進行させ、熱的に自立させる方法である。

II. 化石資源を用いない水素製造

■ 水の電気分解

水に電流を流して水素を発生する方法で、主な工業的水電解法には、アルカリ水電解法、固体高分子電解質水電解法、高温水蒸気電解法がある。

・アルカリ水電解法

電解質として 25%程度の KOH 水溶液を用いる方法で、生成される水素の純度が高いので外販用として用いられている。装置の構造はシンプルであるが、エネルギー効率が低く、電力料金が水素製造コストに影響する問題がある。

・固体高分子電解法

イオン交換膜を隔膜および電解質として用い、その両側に電極を接合し、純水を電解する方法である。この方法は、電流密度やエネルギー効率が高く、装置のコンパクト化が可能であり、商業化に向けた研究開発が進められている。また、一方で、イオン交換膜や白金族触媒の価格が高いことが課題となっている。

・高温水蒸気電解法

酸化物固体電解質を用い、900～1100℃で水蒸気の電気分解を行う方法である。水電解に必要な電気エネルギーの一部を熱エネルギーで補い、電力のコストを下げることを目的としている。

■ 水の熱分解

新しい水素製造方法の一つで、熱エネルギーを用いて水を分解し水素と酸素を製造する方法である。水を直接に熱分解するためには 2500℃以上の高温を必要とするため、プラントの構築は非現実的である。しかし、いくつかの熱化学反応を組み合わせることにより、1000℃以下の温度領域で水を分解し、水素を取り出すことが可能な熱化学サイクルが多数提案されている。

■ バイオマスからの水素製造

バイオマスを大別すると、植物などを栽培する生産系バイオマスと農林水産業の廃棄物あるいは都市廃棄物などの未利用資源系バイオマスがあり、これらに由来するバイオエネルギーを利用し、水素を製造する方法である。

■ 水の光分解

半導体光触媒を用いて、太陽光エネルギーにより、水を分解し水素を生成する方法である。現在、光合成によって水から水素を生成する光合成微生物を介して水素を生成する光生物的水素生産の可能性についても検討されており、光合成微生物の開発には遺伝子工学的手法も適用されている。しかし、生産に関わる投入エネルギーが高く現実性に乏しく、実用化には微生物の水素生成能を大幅に向上させることが不可欠である。

現在われわれが利用しているエネルギー源は、石油、石炭天然ガスである。これらの化石燃料以外には、巨大な一次エネルギー源として、原子力、水力、太陽エネルギーがあるが、原子力については U^{235} の資源が少なすぎることに、安全性が確立していないことから将来的な展望には乏しい。また水力は限られた国においてしか得られない。残るは太陽エネルギーだけであり、安全性などの点でも非常に優れている。太陽の放射しているエネルギーは $3.8 \times 10^{26} \text{ Js}^{-1}$ であるが、地球にはその22億分の1が到達しているにすぎない。しかしそれでも1年間に $5.5 \times 10^{24} \text{ J}$ の太陽エネルギーを受け取り、これは現在人類が1年間に消費している全エネルギーの1万倍に相当する。

将来的に太陽光のエネルギーが利用可能な半導体光触媒を用いた水素生成法は、エネルギー的な観点から見ると、最も有望な水素生成技術であるといえる。

Ⅲ. オンサイト水素製造と副生水素利用

■ オンサイトでの水素製造

定置式燃料電池システムや燃料電池自動車に改質器を設置して、水素を製造する方法である。オンサイトでの改質の燃料としては、自動車の場合にはメタノールやガソリン、定置式燃料電池の場合には都市ガスや灯油が主として考えられている。しかし、規模が小さいことやメンテナンスの必要性、水素の輸送・貯蔵・供給に関する技術の問題がある。

■ 副生水素の利用

製鉄業でのコークス製造プロセス、塩素や苛性ソーダの生産のための食塩電解プロセス、石油化学プロセスなどでは水素が副生している。これらの水素を有効利用し、短中期的な水素需要の相当部分を満たす試みの方法。

このように、水素製造に関しては、何から、どのように、どこで製造するのかがポイントとなる。水素は、水、化石資源および化石資源起源の液体燃料、バイオマス、廃棄物などさまざまな原料から作ることができ、実用段階から基礎研究段階のものまで、多様な製造プロセスが開発されている。水素製造は、水素の製造から貯蔵・輸送を経て利用に至る連鎖の起点に位置しており、今後の貯蔵・輸送・利用技術も含めた技術開発、燃料電池システムの普及などに応じて決定されていくと考えられる。

1-3 燃料電池

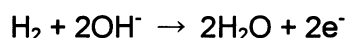
燃料電池は、乾電池などの一次電池や鉛蓄電池などの二次電池とは異なり、水素などの燃料と酸素などの酸化剤を供給し続けることで継続的に電力を取り出すことができる。また、熱機関を用いる通常の発電システムと異なり、化学エネルギーから電気エネルギーへの変換途上で熱エネルギーや運動エネルギーという形態を経ないため、熱機関特有のカルノー効率に依存しないので発電効率が高くシステム規模の大小にあまり影響されず、騒音や振動も少ない。そのため、ノートパソコン、携帯電話などの携帯機器から、自動車、民生用・産業用コジェネレーション、発電所まで多様な用途・規模をカバーするエネルギー源として期待されている。

燃料電池には様々な燃料が用いられるが、主として水の電気分解の逆反応である $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ によって電力を取り出す場合が多い。用いられる電気化学反応、電解質の種類などによって燃料電池はいくつかのタイプに分けられる。以下に、アルカリ型燃料電池、固体高分子型燃料電池、直接メタノール型燃料電池、リン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体酸化物型燃料電池、バイオ燃料電池の説明をする。

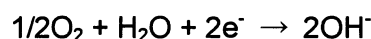
■ アルカリ型燃料電池(AFC)

水酸化物イオンをイオン伝導体とし、アルカリ電解液を電極間のセパレートにしみこませてセルを構成する燃料電池である。最近では、固体高分子型燃料電池と同様、高分子膜を用いるタイプも報告されている。最も構造が簡単であり、アルカリ雰囲気での使用であることから、ニッケル酸化物などの安価な電極触媒を使用することができること、常温で液体電解質を用いることからセル構成も単純にできるため、信頼性が高く、現在宇宙用途などに実用化されている燃料電池である。一方、空気を酸化剤として用いると電解液が二酸化炭素を吸収して劣化するため、純度の高い酸素を酸化剤として用いる必要がある。原燃料として純度の高い水素が用いられる。電池反応は以下のようなものである。

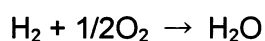
- ・燃料極反応



- ・空気極反応



- ・全電池反応



■ 固体高分子型燃料電池(PEFC)

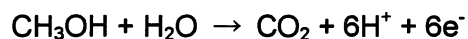
イオン伝導性を有する高分子膜を電解質として用いる燃料電池のことである。固体高分子膜は、燃料極で生成したプロトンが空気極へと移動する働きを持つ。現在では、プロトン伝導性の高さと安定性から、主にナフィオンなどのスルホン酸基を持ったフッ素系ポリマーが用いられることが多い。燃料に水分を含ませる必要があるため、0℃以下、または100℃以上での使用が困難であるというのが欠点である。そのため、無加湿・中高温条件において使用可能な高分子膜の開発が急務である。燃料極はカーボンブラック担体上に白金触媒、あるいはルテニウム-白金合金を担持したものが用いられる。空気極はカーボンブラック担体上に白金を担持したものが用いられる。

源燃料として水素、天然ガス、ガソリン、石炭、メタノールなどが使用できるが、水素以外は燃料を改質して水素を生成させる必要がある。また、電極触媒として用いられている白金は一酸化炭素で容易に被毒され、すぐに活性を失ってしまうため、燃料中の一酸化炭素が10 ppm以下であるという条件がつく。電池反応はアルカリ型燃料電池と同じ反応である。

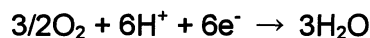
■ 直接メタノール型燃料電池(DMFC)

固体高分子型燃料電池の一種で、燃料として水素の代わりにメタノール水溶液を供給し、空気極では酸化還元反応が起こる。

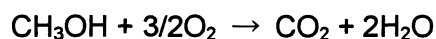
・燃料極反応



・空気極反応



・全電池反応



固体高分子型燃料電池と比較して水素を製造する改質器や変成器のような補機や大きく重い水素タンクを必要としないので小型・軽量化が可能である。このため、携帯電話やノートパソコンといったモバイル機器用の電源として期待される。しかし、メタノールが水と一緒に燃料極側から電解質膜を通過して空気極側に浸透してしまう「クロスオーバー」と呼ばれる現象が起き、空気極の電位低下を引き起こす。このためメタノール透過性が低くかつプロトン伝導率が高い電解質膜の開発が強く望まれている。

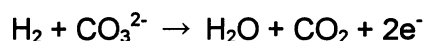
■ リン酸型燃料電池(PAFC)

電解質としてリン酸を用いる。動作温度は200℃程度で、発電効率は、約40%LHVである。源燃料としては水素、天然ガス、ガソリン、メタノールなどが使用できるが、固体高分子型燃料電池と同様に白金を触媒としているため、燃料中に一酸化炭素が存在すると触媒の白金が劣化する。電池反応はアルカリ型燃料電池と同様である。

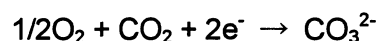
■ 熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)

プロトンの代わりに炭酸イオン(CO_3^{2-})を用い、熔融した炭酸塩を電解質として用いる。そのため、水素に限らず天然ガスや石炭ガスを源燃料とすることが可能である。動作温度は600℃~700℃程度。発電効率は約45%LHVである。白金触媒を用いないため固体高分子型燃料電池やリン酸型燃料電池と異なり一酸化炭素による被毒の心配がなく、排熱の利用にも有利である。熔融炭酸塩型燃料電池は炭酸イオンが電池反応に介在し、空気極側の二酸化炭素と酸素が選択的に燃料極側に移動・蓄積するため燃料極側排ガスの二酸化炭素濃度は80%程度に達する。この性質を利用し、熔融炭酸塩型燃料電池で二酸化炭素の回収を行うことが試みられている。電池反応は以下のようなものである。

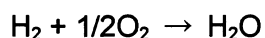
・燃料極反応



・空気極反応



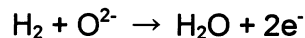
・全電池反応



■ 固体酸化物型燃料電池(SOFC)

動作温度は 700~1000°C程度で熔融炭酸塩型燃料電池よりも高く、排熱の利用は更に有利であるが、高耐熱の材料が必要となる。また、起動停止時間も長くなりがちである。電解質として酸化物イオンの透過性が高い安定化ジルコニアやランタン・ガリウムペロブスカイト酸化物などのイオン伝導性セラミックスを用いており、空気極で生成した酸化物イオンが電解質を透過し、燃料極で反応することによりエネルギーを発生させている。

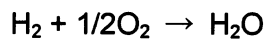
・燃料極反応



・空気極反応



・全電池反応



そのため、水素だけではなく天然ガスや石炭ガスなども源燃料として用いることが可能である。発電効率は 37.5%LHV である。内部改質方式であり、改質器は不要とされる。触媒も特に必要ない。電極材としては導電性セラミックスを用いる。

■ バイオ燃料電池

食物からエネルギーを取り出す生体システムを応用した燃料電池のことである。生体触媒の働きにより糖분을分解し、電気エネルギーを取り出す。環境の変化に対しても安定して働く強力な酵素が不可欠であり、研究開発では、酵素の寿命を延ばすことが課題となっている。実用化では、血液中の糖分を利用する体内埋め込み型ペースメーカーの開発、ノートパソコンや携帯機器の電源などへの応用が期待される。その他、光合成による植物の生体システムを応用した「太陽光バイオ燃料電池」の研究開発が行われている。

以上のように多くの燃料電池において、水素が必要であることが分かる。将来的にこれらの燃料電池の開発が進み、実用化されるようになると、燃料電池の燃料になる水素の需要は劇的に増大すると考えられる。

1-4 半導体光触媒

(I) 光触媒について

光触媒は、光エネルギーを化学的エネルギーに変える光化学変換や、光を用いた合成化学、環境汚染物質の除去処理などの分野で重要度を高めつつある。その代表例は、生命エネルギーの源である自然界の光合成反応のほか、学問・応用の分野では、半導体を用いた光化学、増感剤など、注目されている領域が広い。

触媒の条件は、(1)反応速度を高めたり、通常は起こりにくい反応を起こるようにしたりする、(2)自身は分解せずに繰り返し作用する、である。光触媒は、熱力学的に可能な反応系となることはもちろん、熱力学的には不可能な反応も光の助けを借りて可能にすることが特徴であり、通常の触媒の定義だけでは納まらない。つまり、光触媒は、反応の活性化エネルギーを低くする場合だけでなく、光励起により反応性の高い電子(または正孔)を生ずること、または、光励起により不安定な状態をつくり出すことにより、暗時で熱力学的に起こらないような反応を可能にする。

(II) 光触媒反応のメカニズム

光触媒は、光励起した光触媒が反応基質に作用して反応が起こる。バンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーの光を照射すると価電子帯の電子が伝導帯に光励起されて、伝導帯には自由電子が価電子帯には正孔が生成し、これがそれぞれ還元反応と酸化反応を起こすことができれば光触媒反応が進行する。このとき電子と正孔が再結合してしまうと反応は起こらないが、これらを分離するメカニズムが半導体表面に存在する。

(III) TiO_2 半導体について

光触媒としてさまざまな半導体が検討されているが、その中でも本実験で用いた TiO_2 は最も優れた光触媒と考えられている。 TiO_2 は、常温常圧の通常の使用条件で酸、アルカリ、水、有機溶剤に溶解せず、フッ化水素、塩素、硫化水素など反応性の強いガスとも反応しない、きわめて安定な物質であり、光触媒として耐久性に優れ、経済性、安定性、実用性などで多くの利点を持っている。また、 TiO_2 は n 型半導体で、正方晶系であるルチル型、アナターゼ型、斜方晶系であるブルッカイト型の 3 種類の結晶構造を持っており、このうち、一般的なものはルチル型とアナターゼ型であり、水の光分解に対する活性は、アナターゼの方が一般に高く、その差は等倍に及ぶ。ルチルのバンド幅は 3.0 eV であるのに対し、アナターゼのバンド幅は 3.2 eV であり、その分だけアナターゼの伝導帯位置が負になって水素生成に有利になると考えられる。本実験では、アナターゼ型 80% とルチル型 20% を混合させたものを用いた。

(IV) 担持について

光触媒効率を高める方法の一つとして、ミクロンサイズの白金等の金属微粒子を酸化チタン粉末に担持し、酸化チタン表面に正孔を、金属電極表面に電子をそれぞれ分離させる方法が提案されている。このタイプの光触媒はショットキー型の光化学ダイオードを小さくしたものと同等なのでマイクロ光電気化学セルと呼ばれることがある。電極間でイオンが移動するために電解質が必要な光電極セルと異なり、このタイプの光触媒は電解質が無くとも働く。これは金属と半導体間の距離がきわめて短く、電解質が無くともイオンが移動できるためである。そのため、様々な光触媒反応が促進すると考えられる。

1-5 本研究の目的

前述から、石油、石炭、天然ガスなどの化石資源から水素を製造する技術はほぼ確立されていることが分かった。しかし、温暖化などの地球環境破壊の問題を考えると、水素エネルギー利用時の生成物である水、再生可能な原料であるバイオマスなどから水素を生成する技術が期待されている。水からは電気分解により水素を製造することができるが、既存の電気エネルギーを使用するのではエネルギーを生み出すことにならず、むしろマイナスと考えられ、太陽光など新しいクリーンなエネルギーを用いた系での水素生成法の構築が望まれている。

そこで本研究では、将来的に太陽光エネルギーの利用が可能な、半導体光触媒を用いた安価で簡便な水素生成法を検討した。

また、半導体光触媒へ金属酸化物を担持することで、ナノコンポジット光触媒を作成し、水素生成効率の向上の検討を行った。

また、水素の生成に効果的なメタノール水溶液へ、支持電解質を加えることでさらなる水素生成効率の向上を検討した。

さらに、水素生成に効果的な光析出法を用いて、銅を半導体光触媒へ担持させながら水素を同時に生成させることで、さらなる水素生成効率の向上を検討した。

第2章 実験

2-1 使用機器

ブラックライト	EFD 15 BLB	TOSHIBA
恒温層	SB-35	EYELA
	SB-350	EYELA
マグネチックスターラー	SR 200	ADVANTEC
	SRS111AA	ADVANTEC
	SRS116AA	ADVANTEC
ホットスターラー	TR-500H	Pasolna
分析天びん	AUT220	SHIMADZU
マイクロシリンジ	MS-GANO25	ITO Co.
ナフロンテープ	TOMBO9001	ニチアス(株)
減圧濾過用フィルターフォルダー	KG-47	アドバンテック東洋(株)
減圧容器	VT-500	アドバンテック東洋(株)
吸引ポンプ	FTR-10A	岩城硝子(株)
メンブランフィルター (セルロース混合エステル、孔径 0.45 μm)		アドバンテック東洋(株)
紫外線強度計	UVR-400	(株)井内盛栄堂
メノウ乳鉢		アズワン(株)
アルミナ乳鉢		アズワン(株)
電気炉	KBF828N	光洋サーモシステム(株)
ガスクロマトグラム (Thermal Conductivity Detector, TCD)		
	GC320	ジーエルサイエンス(株)
分析対象	H ₂	
カラム充填剤	Molecular Sieve 5 A	mesh 60-80
TCDブリッジ電流	60 mA	
カラム温度	50°C	
インジェクト温度	50°C	
キャリアーガス	Ar(99.9%), 7.0 mL/min	
分析時間	15 分	
分析サンプル量	250 μL	

X線回折装置	Ultima IV	RIGAKU
BET 表面積測定装置 (Autosorb-1-C, Chemisorption-Physisorption Analyzer)		Quantachrome Instruments
TEM	H-7000	Hitachi
最大加速電圧	125 kV	

2-2 試薬

酸化チタン (anatase 80%, rutile 20%, surface area 50 m ² g ⁻¹ , particle size 30 nm)	P-25 TiO ₂	Degussa Co.
ヘキサクロロ白金酸六水和物 (99.9%)	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	Johnson Matthey Co.
	(98.5%) H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	関東化学(株)
次亜リン酸	H ₂ PO ₃	和光純薬工業(株)
酸化亜鉛 (surface area 15-25 m ² g ⁻¹ , particle size 50-70 nm)	ZnO	Ardrich
酸化ケイ素 (particle size -325 mesh)	SiO ₂	Ardrich
酸化スズ (surface area 47.2 m ² g ⁻¹ , diameter 18.3 nm)	SnO ₂	Ardrich
酸化銅 (surface area 29 m ² g ⁻¹ , particle size 33nm)	CuO	Ardrich
酸化アルミニウム (surface area 35-40 m ² g ⁻¹ , particle size 40-47 nm)	Al ₂ O ₃	Ardrich
メタノール	CH ₃ OH	ナカライテスク(株)
アルゴン (99.9%)	Ar	川瀬産業(株)
水素標準ガス (99.9%)	H ₂	ジーエルサイエンス(株)
Molecular Sieve 5 A	mesh 60-80	ジーエルサイエンス(株)
塩化ナトリウム	NaCl	ナカライテスク(株)
炭酸水素ナトリウム	NaHCO ₃	ナカライテスク(株)
炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃	ナカライテスク(株)
硫酸カリウム	K ₂ SO ₄	ナカライテスク(株)
ギ酸	HCOOH	ナカライテスク(株)
ギ酸エチル	HCOOC ₂ H ₅	ナカライテスク(株)
ギ酸アンモニウム	HCOONH ₄	ナカライテスク(株)
ギ酸リチウム	HCOOLi	Alfa Aesar

ギ酸ナトリウム	HCOONa	ナカライテスク(株)
ギ酸カリウム	HCOOK	関東化学(株)
ギ酸セシウム	HCOOCs	Alfa Aeaser
ギ酸カルシウム	(HCOO) ₂ Ca	Alfa Aeaser
硝酸銅三水和物	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	関東化学(株)

2-3 実験装置

本実験装置図を Fig. 2-3 に示す。

反応セルを恒温層に入れ、横から光を照射し、攪拌しながら実験を行った。

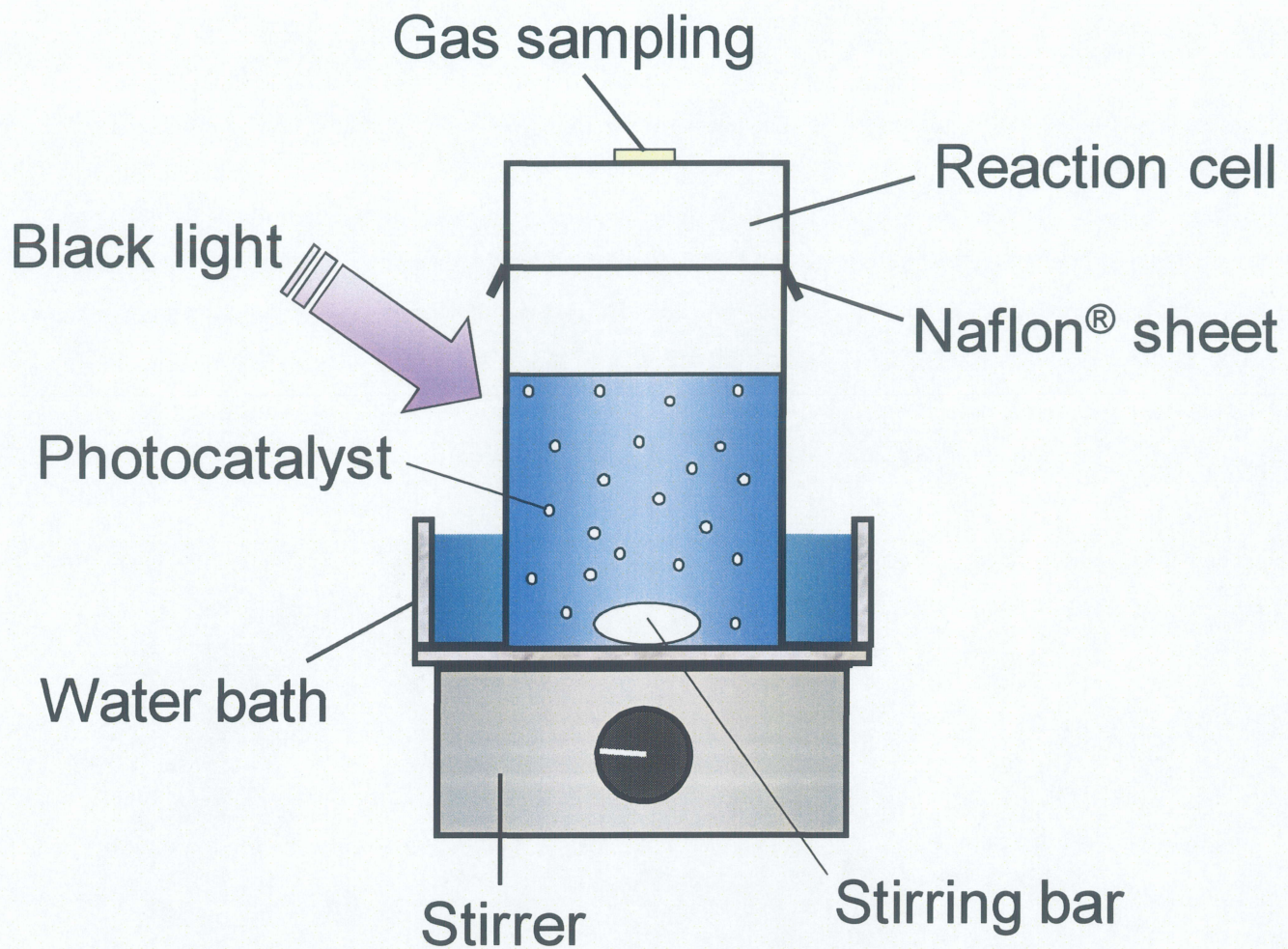


Fig. 2-3. Photoreactor of H₂ production.

2-4 実験手順

実験は以下の手順に従って行った。Scheme 1 に光触媒の作成手順を示す。

(I) 金属酸化物担持酸化チタンの調製法

1. 酸化チタンと金属酸化物粉末を混合した。
2. 1 を 15 分間、乳鉢と乳棒で混合した。
3. 電気炉を用いて 500°C の温度で 3 時間焼成した。

(II) 光触媒試料に白金を担持する方法

1. 光触媒試料にヘキサクロロ白金酸・六水和物、水、次亜リン酸を加えた。
2. ホットスターラーを用いて 1 の溶液を 90°C の温度で 1 時間反応させた。
3. 2 を吸引ろ過した。
4. 固形物を 110°C の温度で乾燥させた。
5. 4 を粉碎した。
6. 電気炉を用いて 500°C の温度で 3 時間焼成した。

(Ⅲ) 水素の生成

1. 反応セルにメタノール水溶液(または塩を含むメタノール水溶液)と光触媒試料を加えた。
2. 反応セルと蓋の間にナフロンシートを被せ、密栓した。
3. マグネチックスターラーで攪拌しながら、恒温槽で温度を 50℃にした。
4. 温度が一定になったら、横から光照射し、実験を開始した。
5. 3時間の反応後、生成した気体はガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

第3章 結果と考察

3-1 ナノコンポジット光触媒の作製

3-1-1 P-25 TiO₂を用いた水素生成

P-25 TiO₂を用いて水素生成実験を行った。実験条件を Table 3-1-1-a、結果を Table 3-1-1-b に示す。

Table 3-1-1-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: TiO ₂ 20 mg Degussa P-25 (80% anatase and 20% rutile, Surface area 50 m ² g ⁻¹ , ave. particle size 30 nm)
Medium	: 10% methanol aqueous solution(30 mL)
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.6 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

市販の酸化チタン光触媒を用いた場合の水素生成量と、金属酸化物を担持した酸化チタン光触媒を用いた場合の水素生成量を比較するために、まず、最初に Degussa 社の P-25 TiO₂ の水素生成量を調べた。

今回メタノール水溶液を用いた1つ目の理由は、他の研究者の文献に、メタノールはエタノール、酪酸等の水溶液を用いたときよりも水素生成に有効であると書かれていたためである。そして、2つ目の理由は、燃料電池の分野において、ダイレクトメタノール形燃料電池の開発が進んでおり、将来的にメタノールが安定供給されると考えられたためである。

また、メタノール濃度については、本研究室の過去の実験結果より、水素生成に最適であった濃度の10%とした。

結果から、P-25 TiO₂を用いた場合の水素生成量は、2.7 μmol だった。

従って、担持濃度 0 wt.%の時の水素生成量を 2.7 μmol とし、以後の実験を行った。

Table 3-1-1-b. H₂ production with P-25 TiO₂.

光触媒	P-25 TiO ₂
H ₂ 生成量/ μmol	2.7

3-1-2 Pt/TiO₂の白金担持濃度の影響

次に、Pt/TiO₂の白金担持濃度の水素生成への影響について検討を行った。実験条件を Table 3-1-2-a、結果を Table 3-1-2-b、Fig. 3-1-2 に示す。

Table 3-1-2-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Pt/TiO ₂ 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.6 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

白金を担持した理由は、水素生成に白金担持酸化チタンが一般的に用いられており、白金を担持することで水素生成の高い活性が得られると報告されているからである。今回、白金の最適担持濃度を求め、他の金属酸化物担持酸化チタンとの比較を行うために、実験を行った。

本研究から、白金担持濃度が増加すると、水素生成量も増加することが分かった。また、白金担持濃度が 1.0 wt.% のとき水素の発生が最大となり、それ以降では減少することが分かった。これは、白金担持量が増加すると白金が酸化チタン表面に過剰に皮膜し、その結果酸化チタン表面に光が当たりにくくなることが原因と考えられる。

Table 3-1-2-b. H₂ production with Pt/TiO₂.

担持濃度/ wt.%	0	0.15	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5
H ₂ 生成量/ μmol	2.7	3.9	3.8	8.5	14.1	27.7	12.7

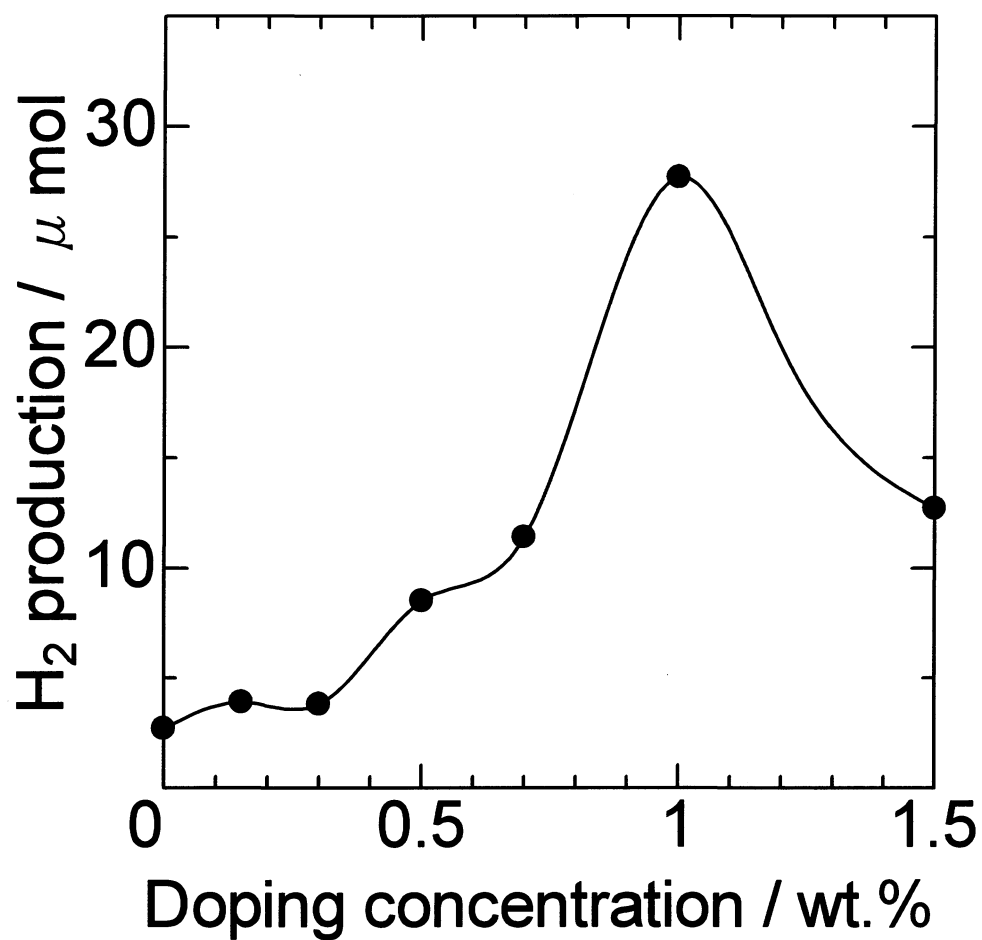


Fig. 3-1-2. H₂ production with Pt/TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

3-1-3 ZnO/TiO₂の酸化亜鉛担持濃度の影響

次に、ZnO/TiO₂の酸化亜鉛担持濃度の水素生成への影響について検討を行った。実験条件を Table 3-1-3-a、結果を Table 3-1-3-b、Fig. 3-1-3 に示す。

Table 3-1-3-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: ZnO/TiO ₂ 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.6 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

酸化亜鉛も半導体光触媒であり、バンドギャップが酸化チタンのアナターゼと同じ3.2 eVであり、アナターゼよりも酸化に有利な電位を持つ。そのため、光触媒反応において、より水を酸化し、プロトンの生成が促進され、結果的に水素の生成量が増加すると考えられる。以上が酸化亜鉛を担持した理由である。

本研究から、酸化亜鉛担持濃度が1.5 wt.%のとき、非担持の場合よりも水素生成量が増加したが、その増加量はあまり大きくなかった。また、その他の担持濃度においては、水素生成の活性が下がった。これは、酸化亜鉛のバンドギャップは水の酸化には有利であるが、プロトンの還元には不利なために、水素の生成が起こりにくくなってしまったためであると考えられる。

Table 3-1-3-b. H₂ production with ZnO/TiO₂.

担持濃度/ wt.%	0	0.5	1.0	1.5	2.0
H ₂ 生成量/ μmol	2.7	0.7	1.5	3.6	0.4

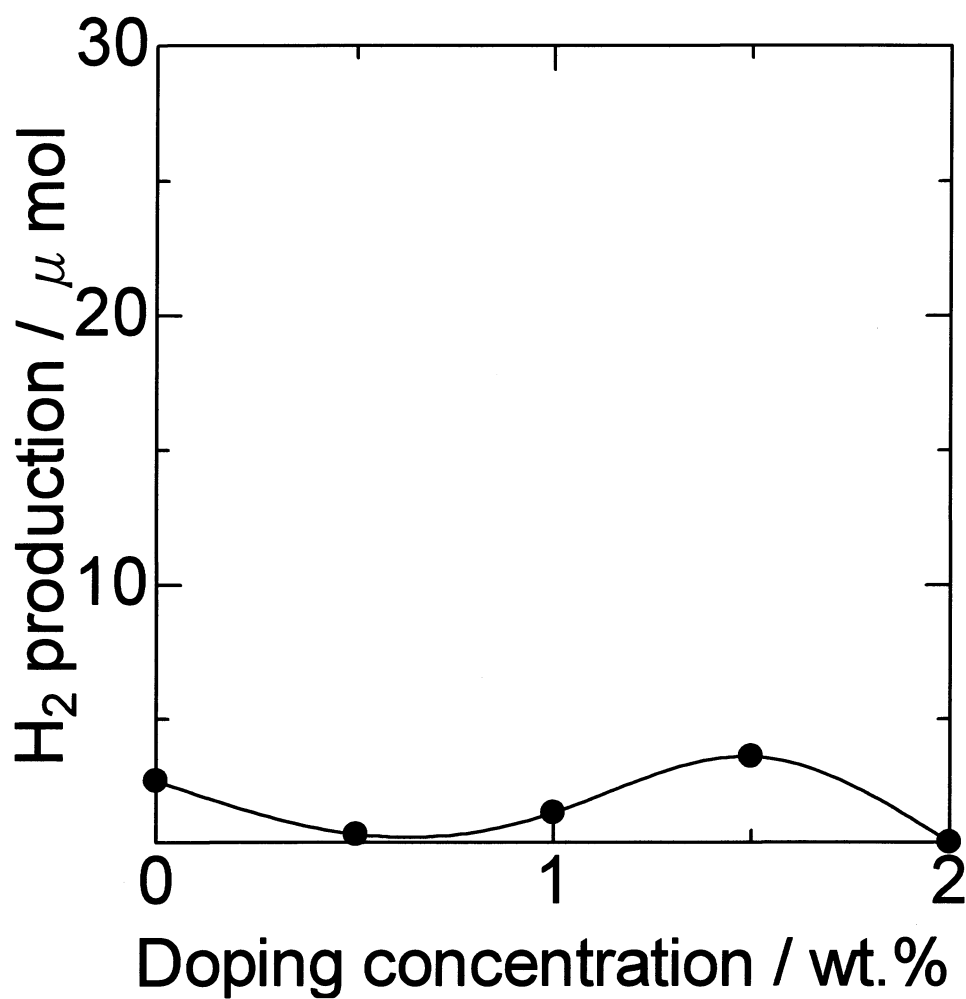


Fig. 3-1-3. H₂ production with ZnO/TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

3-1-4 SiO₂/TiO₂の酸化ケイ素担持濃度の影響

次に、SiO₂/TiO₂の酸化ケイ素担持濃度の水素生成への影響について検討を行った。実験条件を Table 3-1-4-a、結果を Table 3-1-4-b、Fig. 3-1-4 に示す。

Table 3-1-4-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: SiO ₂ /TiO ₂ 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.6 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

酸化ケイ素は様々な用途に使用されており、比較的安価な材料である。そのため、酸化チタンへの担持の検討を行った。

本研究から、酸化ケイ素を担持しても、水素生成の活性が下がってしまうことが分かった。これは、酸化チタンの粒径(30 nm)よりも、酸化ケイ素の粒径が 325 mesh(47 μm)と大き過ぎたため、作成した酸化ケイ素担持酸化チタンの粒径も大きかったためであると考えられる。

Table 3-1-4-b. H₂ production with SiO₂/TiO₂.

担持濃度/ wt. %	0	0.5	1.0	1.5
H ₂ 生成量/ μmol	2.7	0.7	1.3	0.7

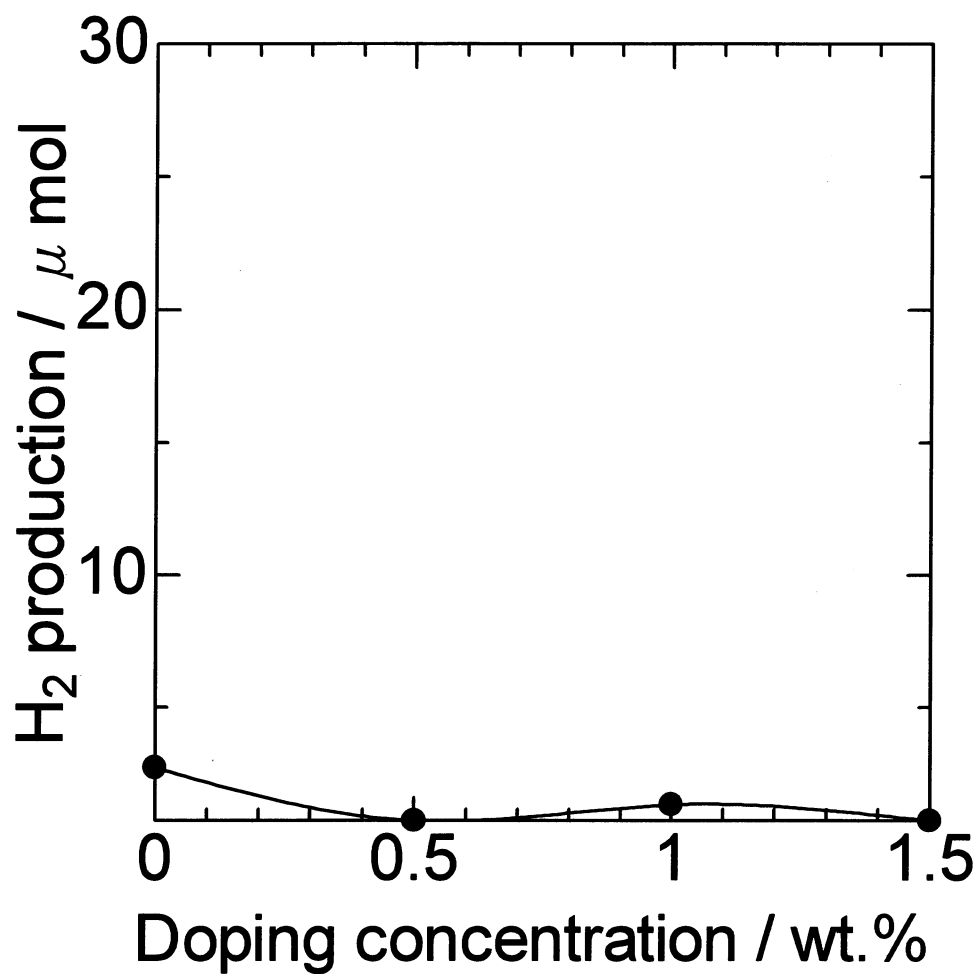


Fig. 3-1-4. H₂ production with SiO₂/TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

3-1-5 SnO₂/TiO₂の酸化スズ担持濃度の影響

次に、SnO₂/TiO₂の酸化スズ担持濃度の水素生成への影響について検討を行った。実験条件を Table 3-1-5-a、結果を Table 3-1-5-b、Fig. 3-1-5 に示す。

Table 3-1-5-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: SnO ₂ /TiO ₂ 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.6 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

酸化スズも半導体光触媒であり、バンドギャップがアナターゼよりも大きい **3.5 eV** であるが、アナターゼ、酸化亜鉛よりも酸化に有利な電位である。そのため、水を酸化しやすいと考えられる。以上が酸化スズを担持した理由である。

本研究から、酸化スズ担持濃度が **0.5 wt.%** のとき、非担持の場合の水素生成量の約 **2** 倍水素が生成した。これは、酸化スズが効率よく水を酸化することで、プロトンが生成し、その結果多くの水素が生成したと考えられる。

Table 3-1-5-b. H₂ production with SnO₂/TiO₂.

担持濃度/ wt.%	0	0.3	0.5	1.0	1.5
H ₂ 生成量/ μmol	2.7	1.7	5.4	4.3	0.8

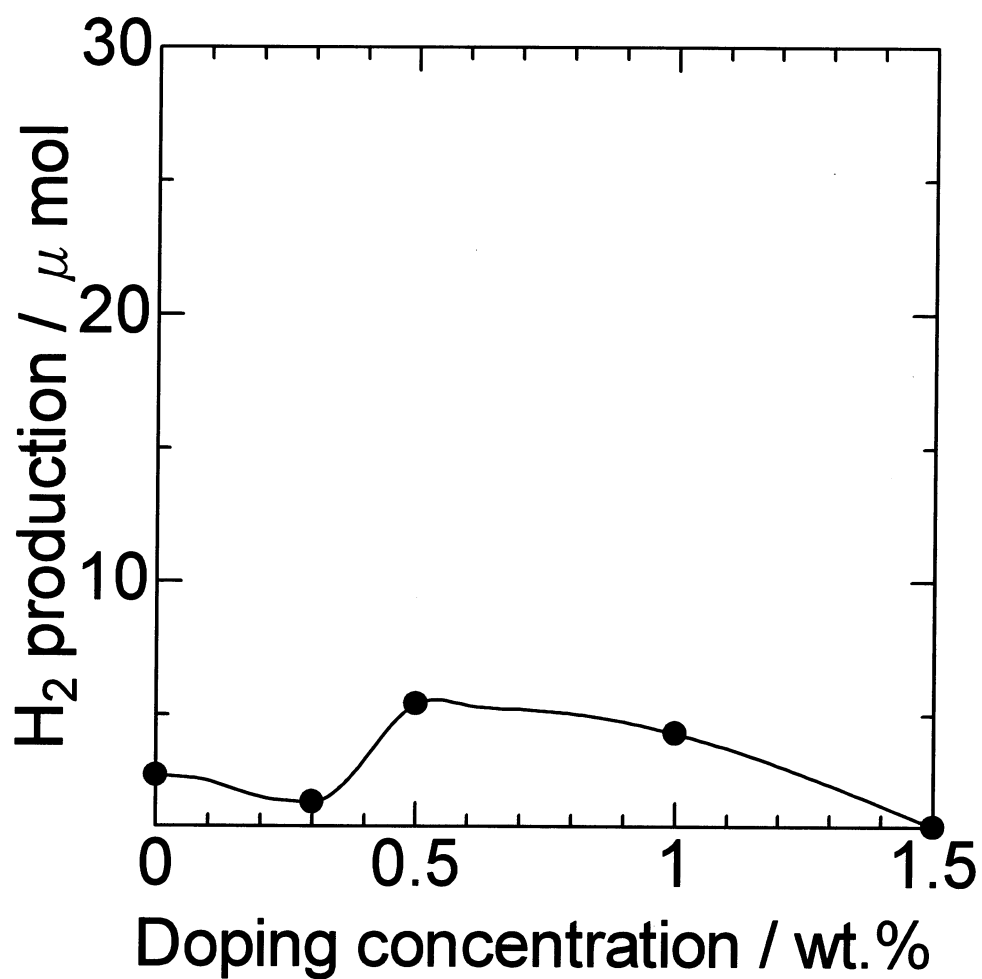


Fig. 3-1-5. H₂ production with SnO₂/TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

3-1-6 CuO/TiO₂の酸化銅担持濃度の影響

次に、CuO/TiO₂の酸化銅担持濃度の水素生成への影響について検討を行った。実験条件を Table 3-1-6-a、結果を Table 3-1-6-b、Fig. 3-1-6 に示す。

Table 3-1-6-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: CuO/TiO ₂ 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.6 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

酸化銅を担持した理由は、酸化銅がメタノールを酸化しやすい性質を持つという過去の報告があったからである。また、もう 1 つの理由は、本研究室でも過去に、酸化チタン光触媒に銅粉末を同時に添加して実験を行ったところ、水素の生成量が増加したという報告があったからである。

本研究から、酸化銅担持濃度が 0.5-2.0 wt.% のとき、比較的高い活性を示すことが分かった。これは、酸化チタンに担持した酸化銅がメタノールまたは水を効率よく酸化して、プロトンの生成がよく起こったためであると考えられる。また、酸化銅のバンドギャップの還元電位に光励起した電子が移動したことで、電子ホール対の再結合が抑制されたことも影響していると思われる。

Table 3-1-6-b. H₂ production with CuO/TiO₂.

担持濃度/ wt.%	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
H ₂ 生成量/ μmol	2.7	7.0	10.8	7.4	8.5	0

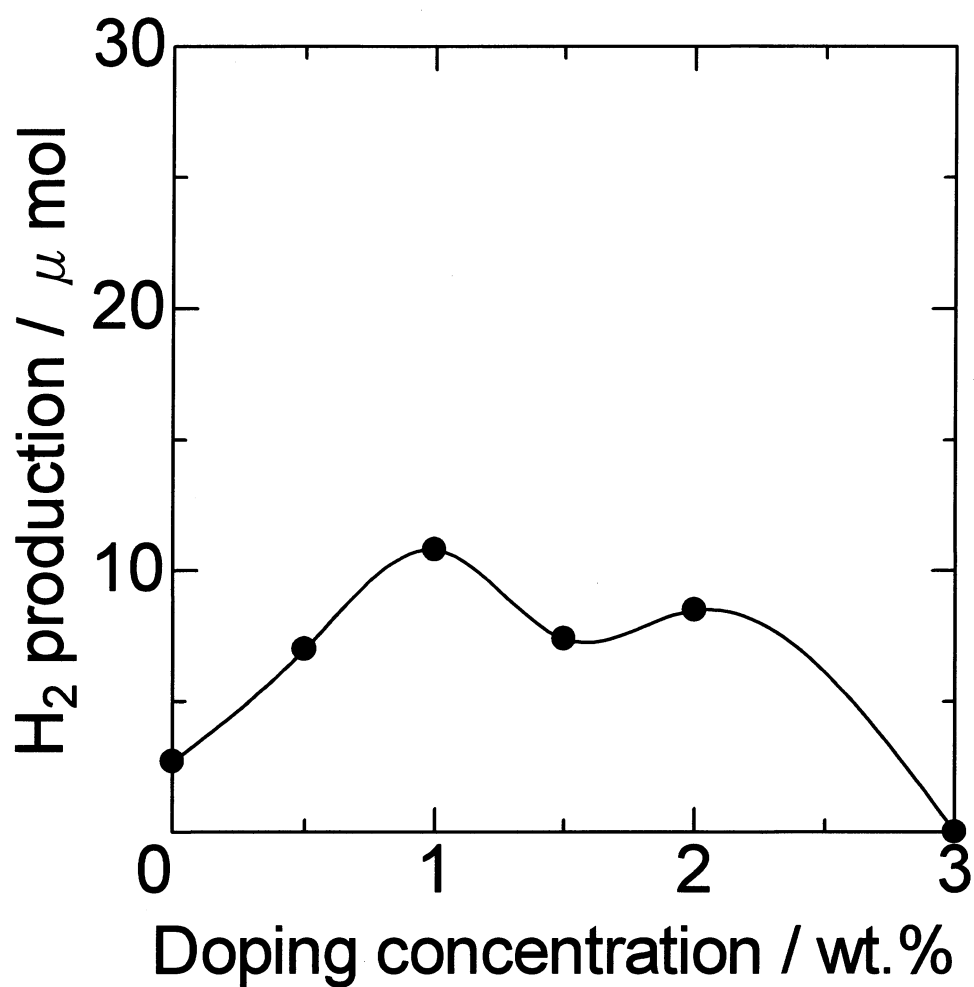


Fig. 3-1-6. H₂ production with CuO/TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

3-1-7 Al₂O₃/TiO₂の酸化アルミニウム担持濃度の影響

次に、Al₂O₃/TiO₂の酸化アルミニウム担持濃度の水素生成への影響について検討を行った。実験条件を Table 3-1-7-a、結果を Table 3-1-7-b、Fig. 3-1-7 に示す。

Table 3-1-7-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Al ₂ O ₃ /TiO ₂ 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.6 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

酸化アルミニウムは様々な用途に使用され、比較的安価な材料である。また、各種の触媒作用を有することから、今回の実験に何らかの促進効果が望めると期待できる。また、酸化アルミニウムは吸着能が高いと知られており、酸化チタンに酸化アルミニウムを担持した例も無かったので、今回の実験に使用した。

本研究から、酸化アルミニウム担持濃度が 0.5 wt.% のとき、水素生成の高い活性が見られた。これは、酸化アルミニウムの高い吸着能により、水またはメタノールが Al₂O₃/TiO₂ 触媒表面に吸着することで、その後にかかる酸化反応が促進されたためであると考えられる。その結果、プロトンが多く生成し、水素生成が促進されたと考えられる。

Table 3-1-7-b. H₂ production with Al₂O₃/TiO₂.

担持濃度/ wt.%	0	0.3	0.5	1.0	1.5
H ₂ 生成量/ μmol	2.7	2.5	16.3	0.7	2.7

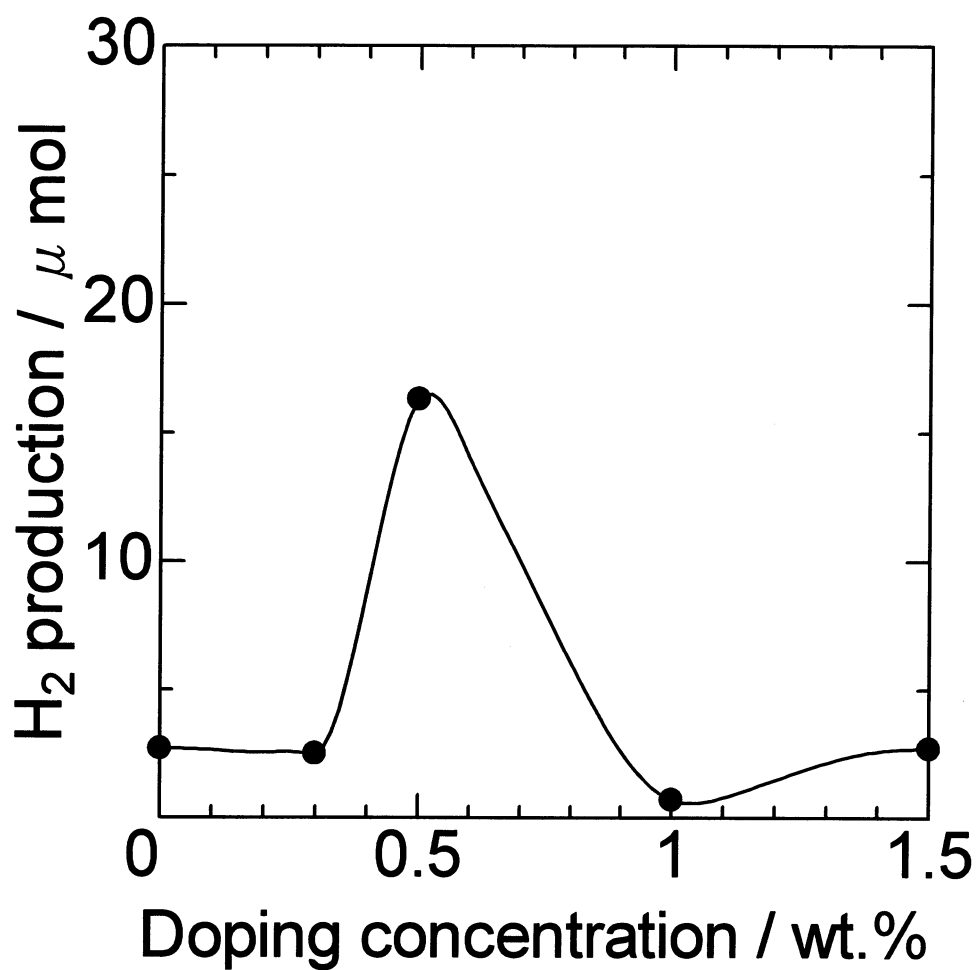


Fig. 3-1-7. H₂ production with Al₂O₃/TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

3-1-8 Pt/CuO/TiO₂の担持濃度の影響

次に、Pt/CuO/TiO₂の白金、酸化銅の担持濃度の水素生成への影響について検討を行った。実験条件を Table 3-1-8-a、結果を Table 3-1-8-b に示す。

Table 3-1-8-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Pt/CuO/TiO ₂ 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.9 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

ここまでの実験結果より、水素生成の活性が高かった白金、酸化銅を用いて修飾型酸化チタンを作成し、実験を行った。

本研究から、P-25 酸化チタンに比べて、水素生成の活性は大きくなったが、白金担持酸化チタンや酸化銅担持酸化チタンよりも活性が小さくなってしまった。活性が小さくなった原因は良く分からない。

Table 3-1-8-b. H₂ production with Pt/CuO/TiO₂.

光触媒(担持濃度 wt.%)	Pt(0.5)/CuO(0.5)/TiO ₂	Pt(1.0)/CuO(1.0)/TiO ₂
H ₂ 生成量/ μmol	6.1	4.6

3-1-9 Al₂O₃/CuO/TiO₂の担持濃度の影響

次に、Al₂O₃/CuO/TiO₂の酸化アルミニウム、酸化銅の担持濃度の水素生成への影響について検討を行った。実験条件を Table 3-1-9-a、結果を Table 3-1-9-b、Table 3-1-9-c、Fig. 3-1-9-(a~i)に示す。Fig. 3-1-9-a、Fig. 3-1-9-b、Fig. 3-1-9-c はそれぞれ酸化アルミニウムの担持濃度が 0.2 wt.%、0.3 wt.%、0.4 wt.%の時の酸化銅の担持濃度変化の水素生成量への影響を示している。同様に Fig. 3-1-9-d、Fig. 3-1-9-e、Fig. 3-1-9-f、Fig. 3-1-9-g、Fig. 3-1-9-h はそれぞれ酸化銅の担持濃度が 0.1 wt.%、0.2 wt.%、0.3 wt.%、0.4 wt.%、0.5 wt.%の時の酸化アルミニウムの担持濃度変化の水素生成量への影響を示している。Fig. 3-1-9-i は Table 3-1-9-b を棒グラフで表している。また、Table 3-1-9-c では酸化アルミニウム担持酸化チタン、酸化銅担持酸化チタン、酸化アルミニウム酸化銅担持酸化チタンの水素生成量の比較を行った。

Table 3-1-9-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Al ₂ O ₃ /CuO/TiO ₂ 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.6 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

ここまでの実験結果より、水素生成の活性が高かった酸化アルミニウム、酸化銅を用いて酸化アルミニウム、酸化銅同時担持酸化チタンを作成し、実験を行った。

Fig. 3-1-9-(a~c)の結果から、酸化アルミニウムの担持濃度が増加すると、酸化銅の最適担持濃度が少なくなることが分かった。同様に Fig. 3-1-9-(d~h)の結果から、酸化銅の担持濃度が増加するにつれて、酸化アルミニウムの最適担持濃度が少なくなることが分かった。

Fig. 3-1-9-i の棒グラフから、酸化アルミニウムと酸化銅の担持濃度が共に 0.5 wt.% 以下のときに、光触媒が比較的高い水素生成を持つことが分かった。最も高い活性は、酸化アルミニウムの担持濃度が 0.3 wt.%、酸化銅の担持濃度が 0.2 wt.%の時に得られ、その生成量は反応時間 3 時間で 24 μmol だった。

Table 3-1-9-c の比較の表から、酸化アルミニウムと酸化銅を一緒に担持することで、酸化アルミニウム担持酸化チタン、酸化銅担持酸化チタンよりも水素生成の活性が向上することが分かった。

水素生成活性が向上した理由は、酸化銅と酸化アルミニウムの項で述べた事(3-1-6、3-1-7)から、①酸化アルミニウムにより、水またはメタノールの吸着能力が向上した、②酸化銅が水またはメタノールの酸化を促進することでプロトンの生成が促進した、③光励起した電子が酸化銅の還元電位に移動することで、光触媒の活性の低下の原因である電子ホール対の再結合が抑制された、などが考えられる。

これ以後の実験は、最も活性が高かった酸化アルミニウム 0.3 wt.%、酸化銅 0.2 wt.% をそれぞれ担持した酸化チタンを用いた。

Table 3-1-9-b. H₂ production with Al₂O₃/CuO/TiO₂.

		Al ₂ O ₃ concentration (wt. %)											
		0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.5	0.7	1.0	2.0	3.0
CuO Concentration (wt. %)	0	2.7				2.5			16.3		0.7		
	0.1			6.8		14.3		13.3					
	0.2			13.7	18.7	24.0	17.6	21.5					
	0.3		14.3	21.4		20.3		11.7					
	0.4		12.4	23.7		17.1		15.1					
	0.5	7.0		18.7		15.1		17.2					
	0.7								11.1				
	1.0	10.8								13.5			
	2.0											6.2	
	3.0	0											2.8

※生成量の単位は μmol

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

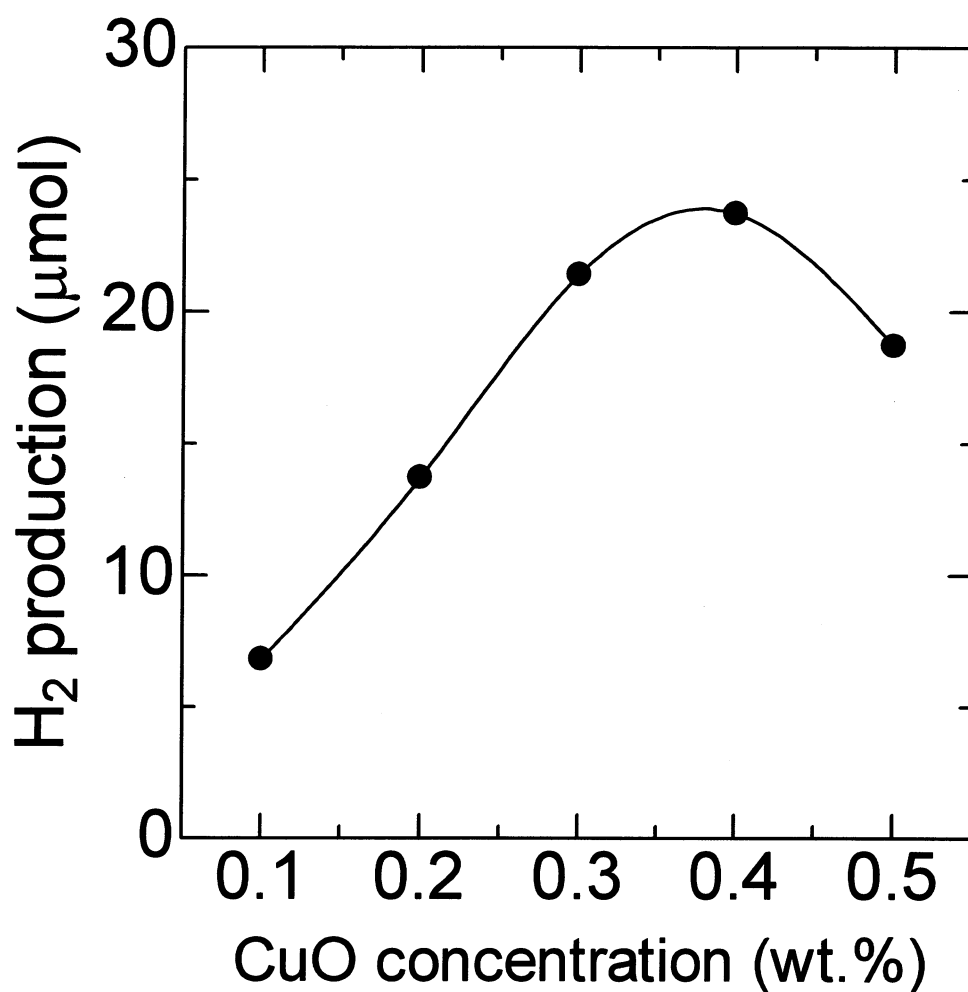


Fig. 3-1-9-a. Effect of CuO concentration on H₂ production with Al₂O₃(0.2 wt.%) / CuO / TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

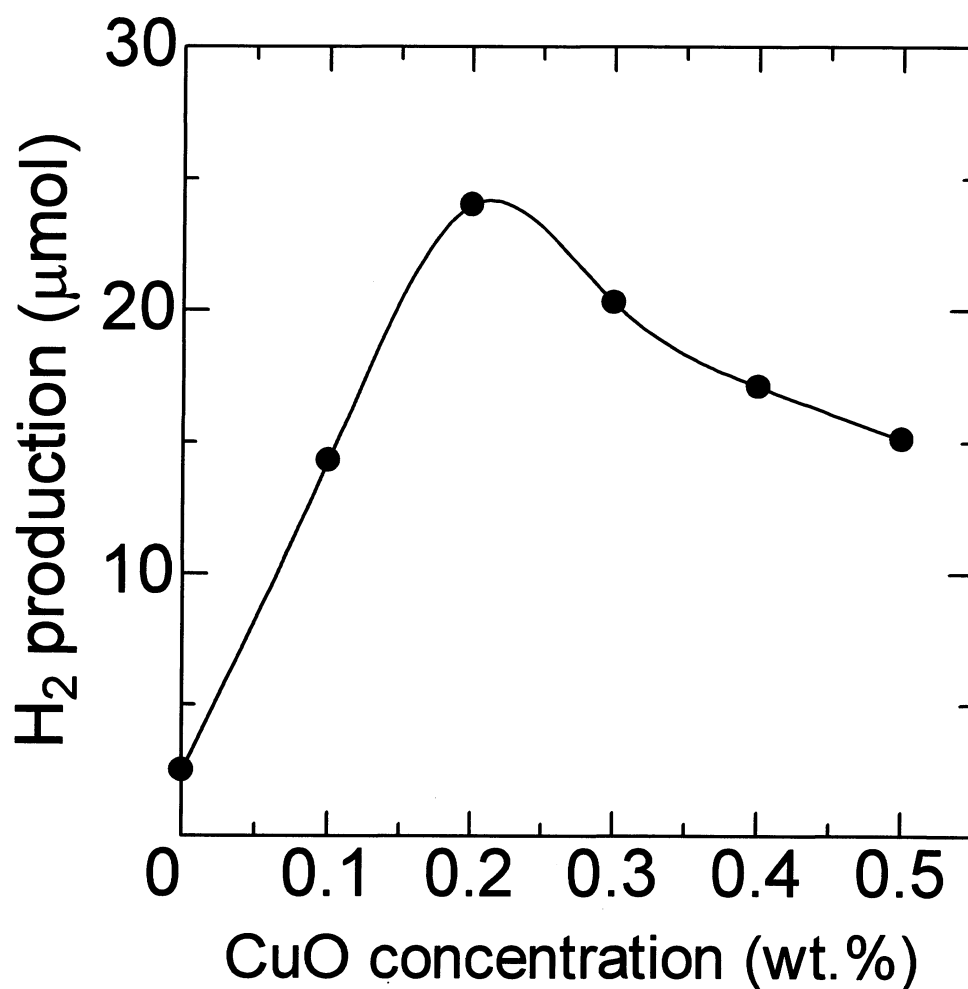


Fig. 3-1-9-b. Effect of CuO concentration on H₂ production with Al₂O₃(0.3 wt.)/CuO/TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

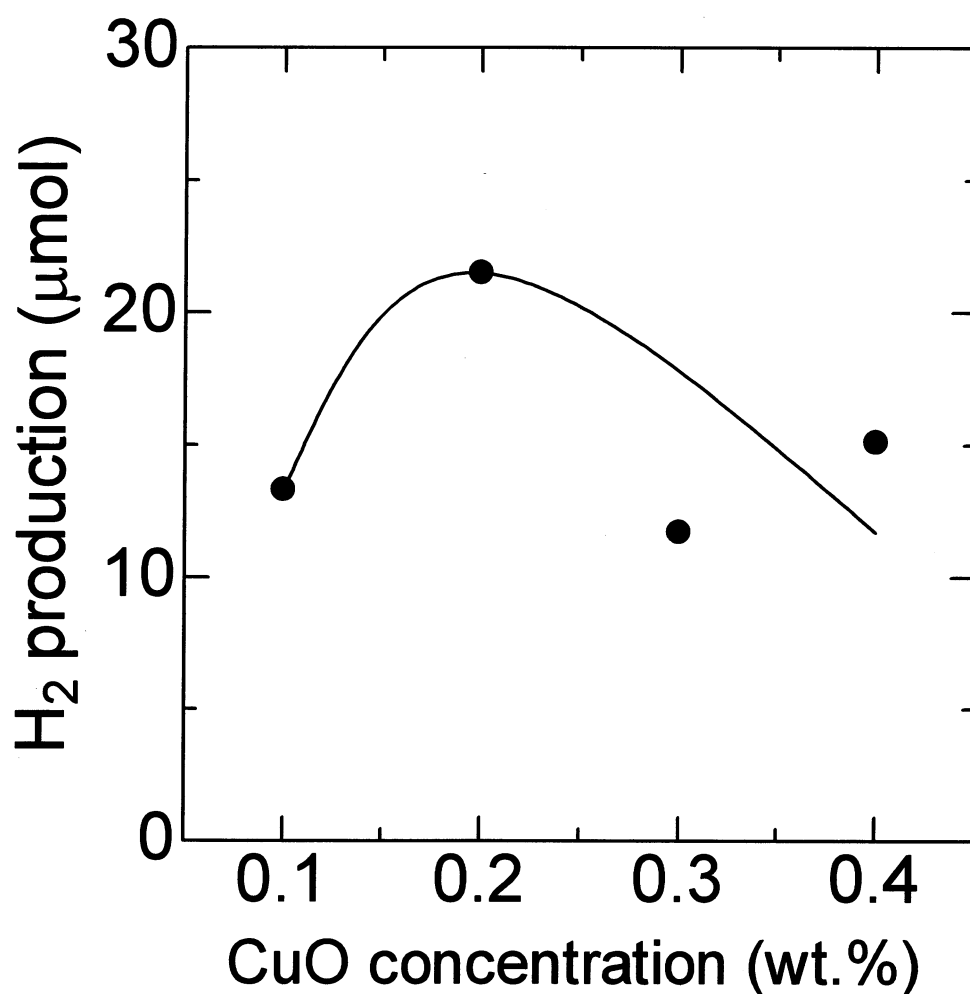


Fig. 3-1-9-c. Effect of CuO concentration on H₂ production with Al₂O₃(0.4 wt.%) / CuO / TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

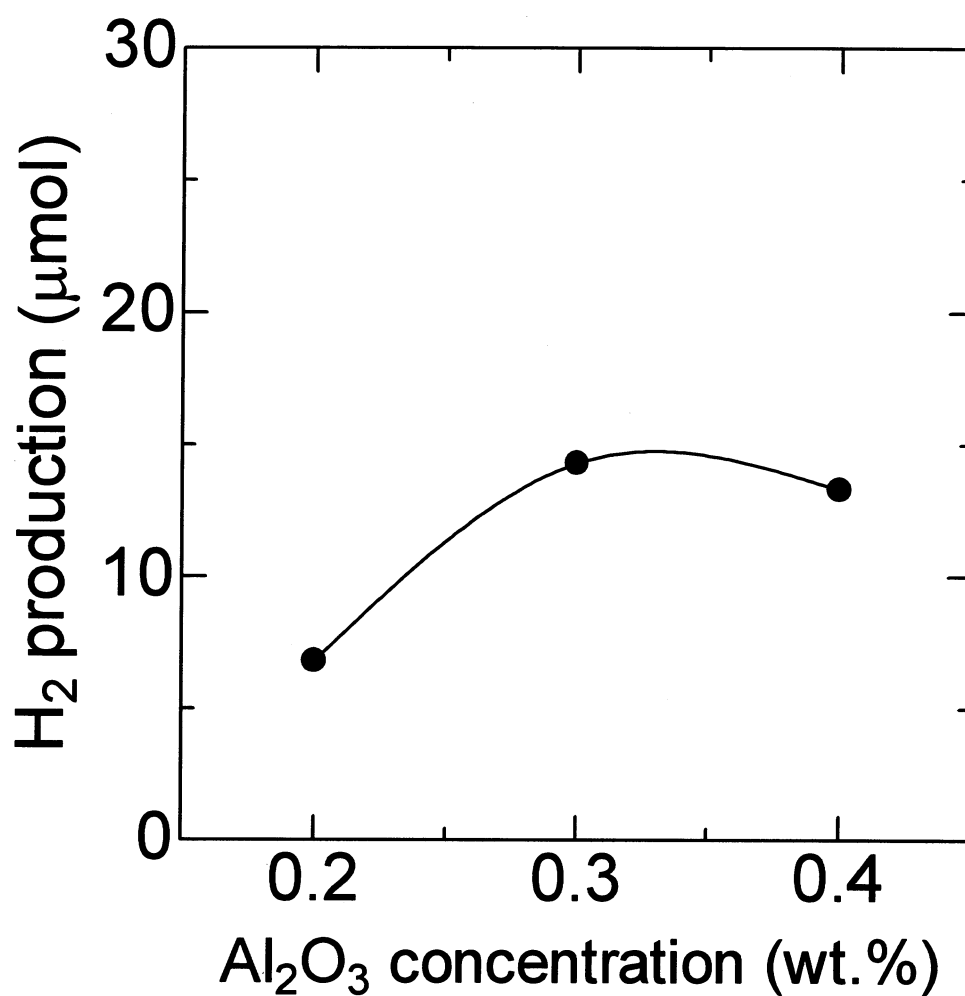


Fig. 3-1-9-d. Effect of Al₂O₃ concentration on H₂ production with Al₂O₃/CuO(0.1 wt.)/TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

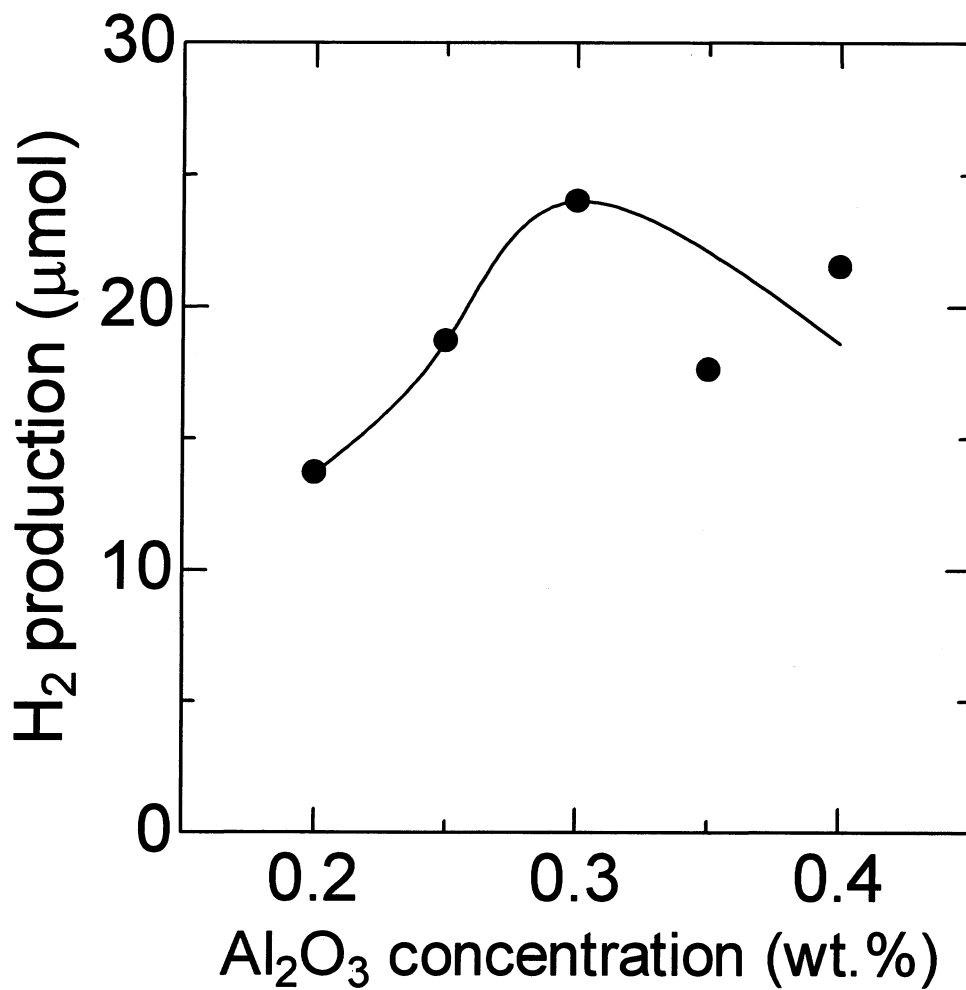


Fig. 3-1-9-e. Effect of Al₂O₃ concentration on H₂ production with Al₂O₃/CuO(0.2 wt.%) / TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

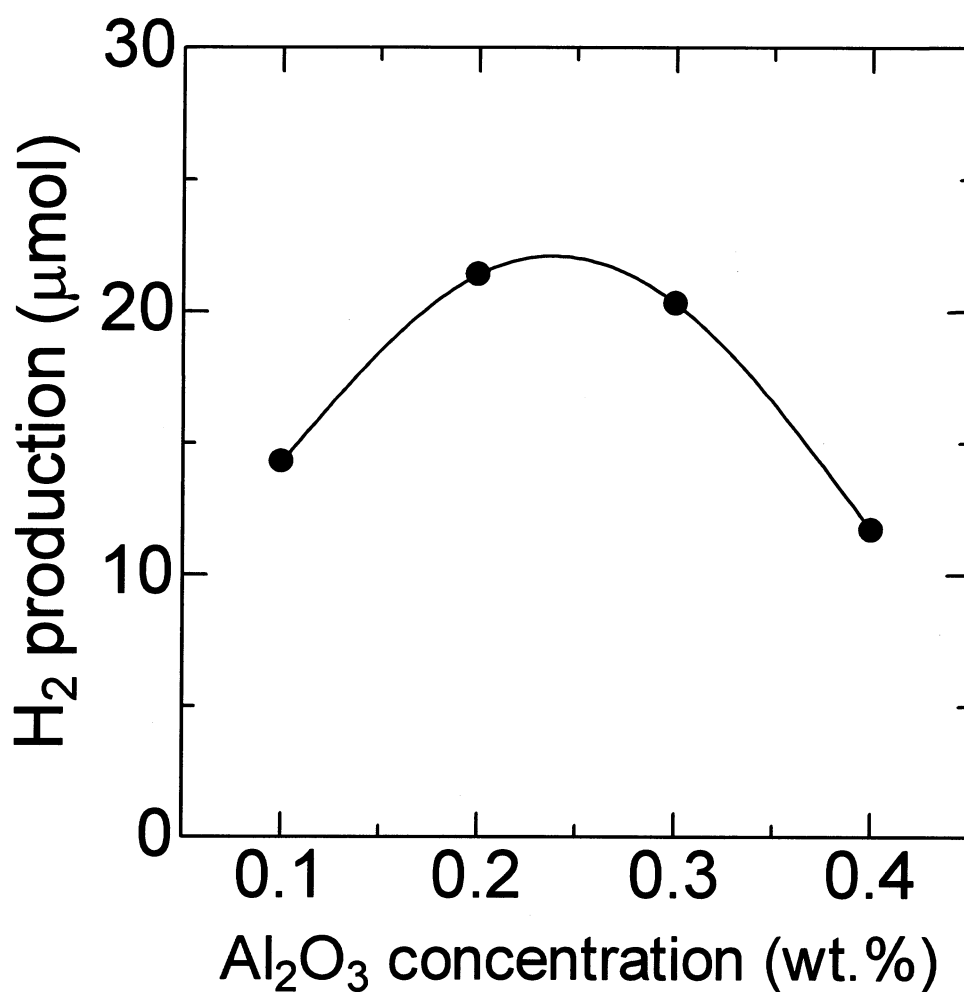


Fig. 3-1-9-f. Effect of Al₂O₃ concentration on H₂ production with Al₂O₃/CuO(0.3 wt.)/TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

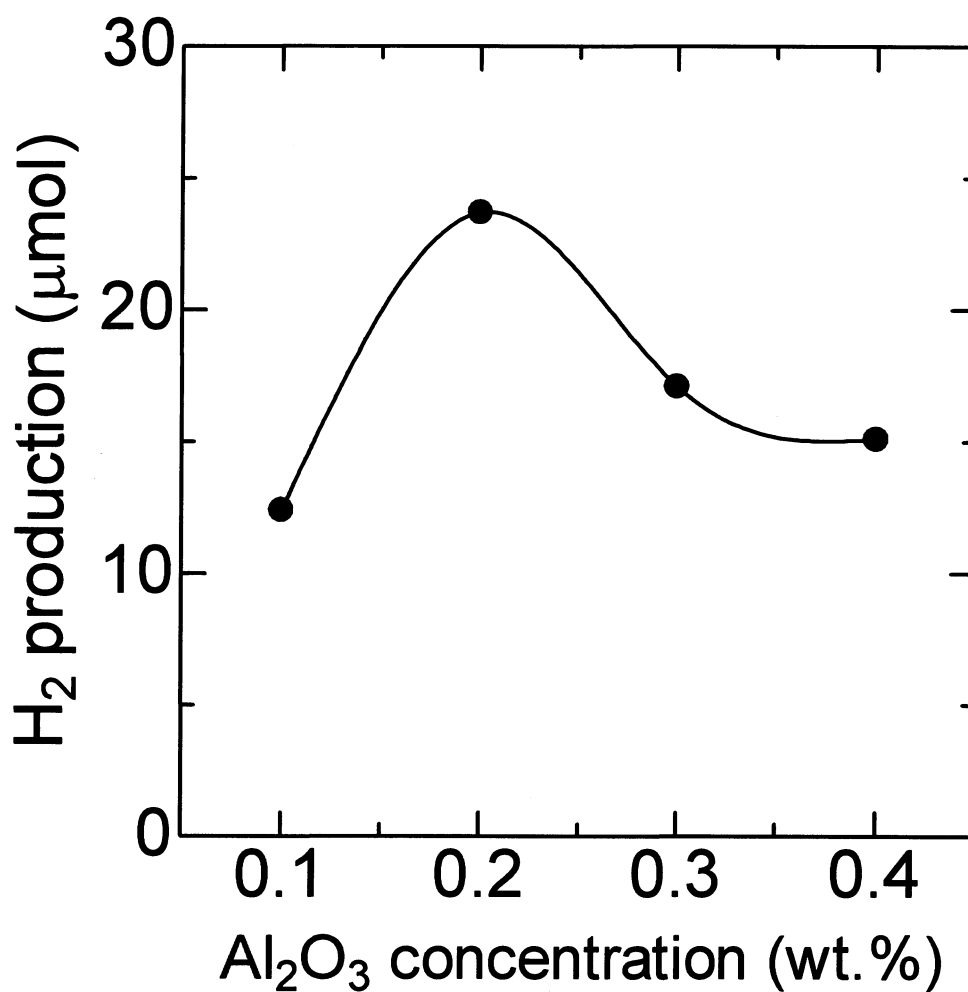


Fig. 3-1-9-g. Effect of Al₂O₃ concentration on H₂ production with Al₂O₃/CuO(0.4 wt.%) / TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

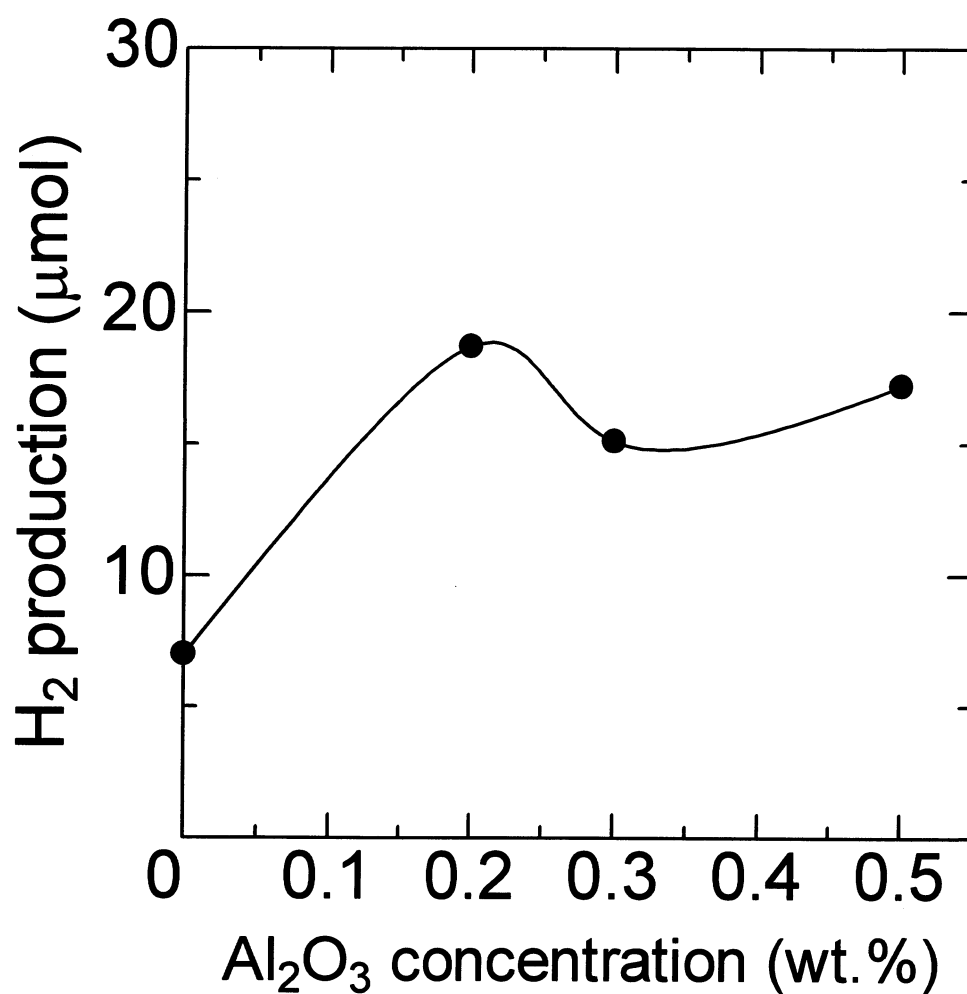


Fig. 3-1-9-h. Effect of Al₂O₃ concentration on H₂ production with Al₂O₃/CuO(0.5 wt.%) / TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

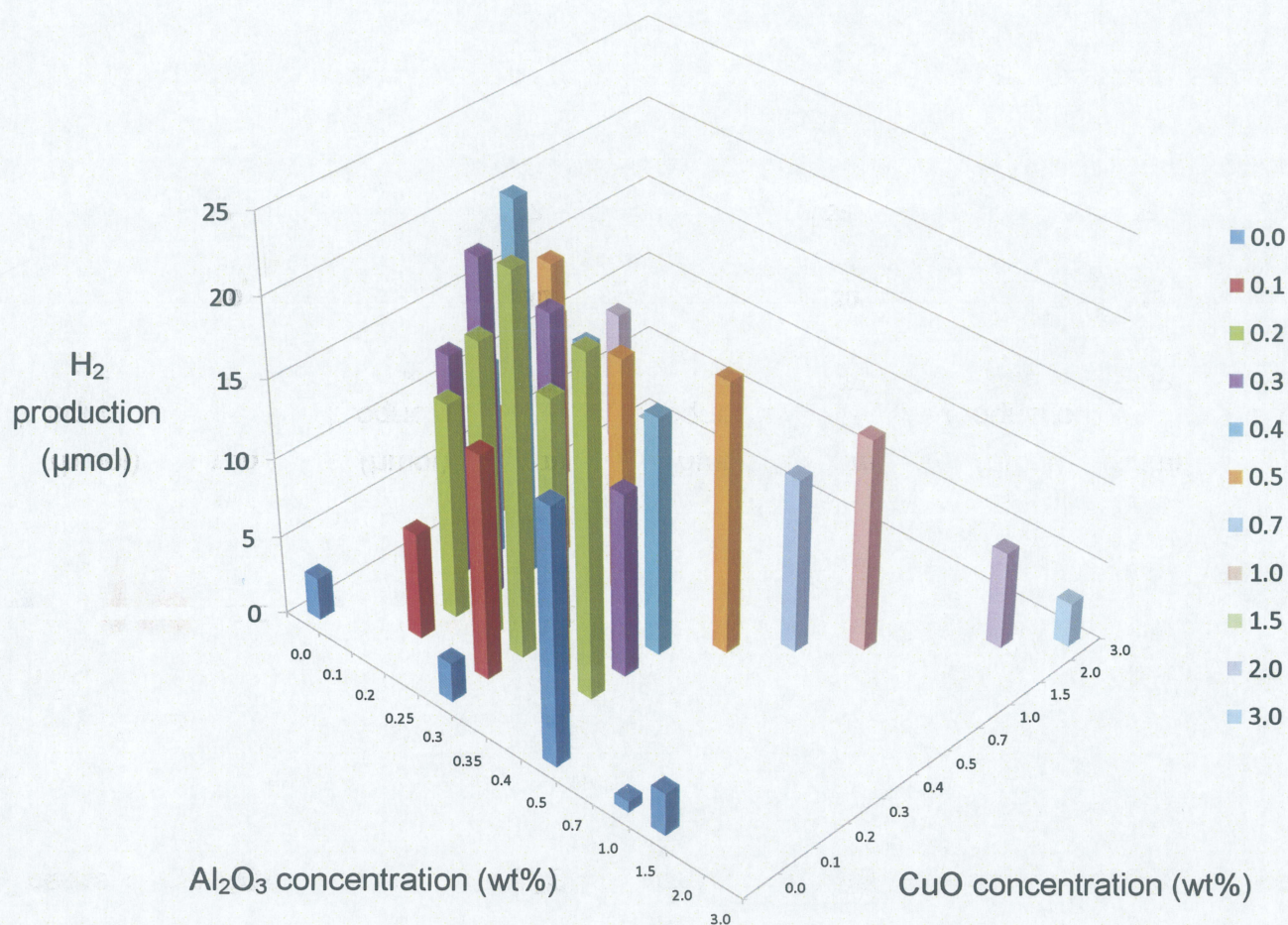


Fig. 3-1-9-i. H₂ production with Al₂O₃/CuO/TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

Table 3-1-9-c. H₂ production with Al₂O₃/TiO₂, CuO/TiO₂ and Al₂O₃/CuO/TiO₂.

Photocatalysts	H ₂ production (μmol at 3h)	Normalized H ₂ production ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
P-25 TiO ₂	2.7	45
Al ₂ O ₃ (0.5 wt%)/TiO ₂	16.3	272
CuO(1.0 wt%)/TiO ₂	10.8	180
Al ₂ O ₃ (0.3 wt%)/CuO(0.2 wt%)/TiO ₂	24.0	400

At 50 °C.

3-2 メタノール水溶液への支持電解質の添加

3-2-1 各種支持電解質の影響

メタノール水溶液に、支持電解質を添加することでさらなる水素生成活性の向上を試みた。支持電解質には塩化ナトリウム(NaCl)、炭酸水素ナトリウム(NaHCO₃)、炭酸ナトリウム(NaCO₃)、硫酸カリウム(K₂SO₄)、ギ酸(HCOOH)、ギ酸エチル(HCOOC₂H₅)、ギ酸アンモニウム(HCOONH₄)、ギ酸リチウム(HCOOLi)、ギ酸ナトリウム(HCOONa)、ギ酸カリウム(HCOOK)、ギ酸セシウム(HCOOCs)、ギ酸カルシウム((HCOO)₂Ca)を用いた。光触媒には水素生成活性の最も高かった、酸化アルミニウム 0.3 wt.%、酸化銅 0.2 wt.%担持酸化チタン(Al₂O₃(0.3 wt.%)/CuO(0.2 wt.%)/TiO₂)を用いた。実験条件を Table 3-2-1-a、結果を Table 3-2-1-b に示す。また、Fig. 3-2-1 には Table 3-2-1-b の結果を棒グラフに表した。

Table 3-2-1-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Al ₂ O ₃ (0.3 wt.%)/CuO(0.2 wt.%)/TiO ₂ 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution(30 mL)
Electrolyte	: NaCl, NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ SO ₄ , HCOOH, HCOOC ₂ H ₅ , HCOONH ₄ , HCOOLi, HCOONa, HCOOK, HCOOCs, (HCOO) ₂ Ca
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.6 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

本研究から、塩化ナトリウム、炭酸塩、硫酸塩、ギ酸では水素生成活性は向上しないことが分かった。しかし、ギ酸塩を添加すると、水素生成活性の向上効果が得られた。特にギ酸アルカリ金属塩とギ酸アンモニウムが比較的高い活性を示した。特に、ギ酸アルカリ金属塩では大きい周期になるにつれて、生成量が増加した。

水素生成反応は、プロトンと電子が関与した反応である。ギ酸アルカリ金属は、大きい周期の化合物ほど疎水性である。この疎水性が、このプロトンと電子の反応になんらかの効果を及ぼすと考えられる。また、アンモニウムイオンは電子吸引力であり、このことも水素生成に何らかの効果を及ぼしたと考えられる。

以上の結果から、比較的高い活性を示したギ酸カリウムと、最も活性の高かったギ酸アンモニウムについてさらなる検討を行った。

Table 3-2-1-b. H₂ production with various electrolytes.

Electrolyte	H ₂ production (μmol (at 3h))	H ₂ production ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Ratio
Without electrolyte	24.0	400	1.00
50 mM NaCl	1.4	23	0.06
50 mM NaHCO ₃	22.2	370	0.93
50 mM Na ₂ CO ₃	4.3	72	0.18
50 mM K ₂ SO ₄	5.0	83	0.21
150 mM HCOOH	0.6	10	0.03
150 mM HCOOC ₂ H ₅	0.2	3	0.01
150 mM HCOONH ₄	48.6	810	2.03
150 mM HCOOLi	12.2	203	0.51
150 mM HCOONa	34.7	578	1.45
150 mM HCOOK	32.7	545	1.36
150 mM HCOOCs	39.5	658	1.65
75 mM (HCOO) ₂ Ca	2.7	45	0.11

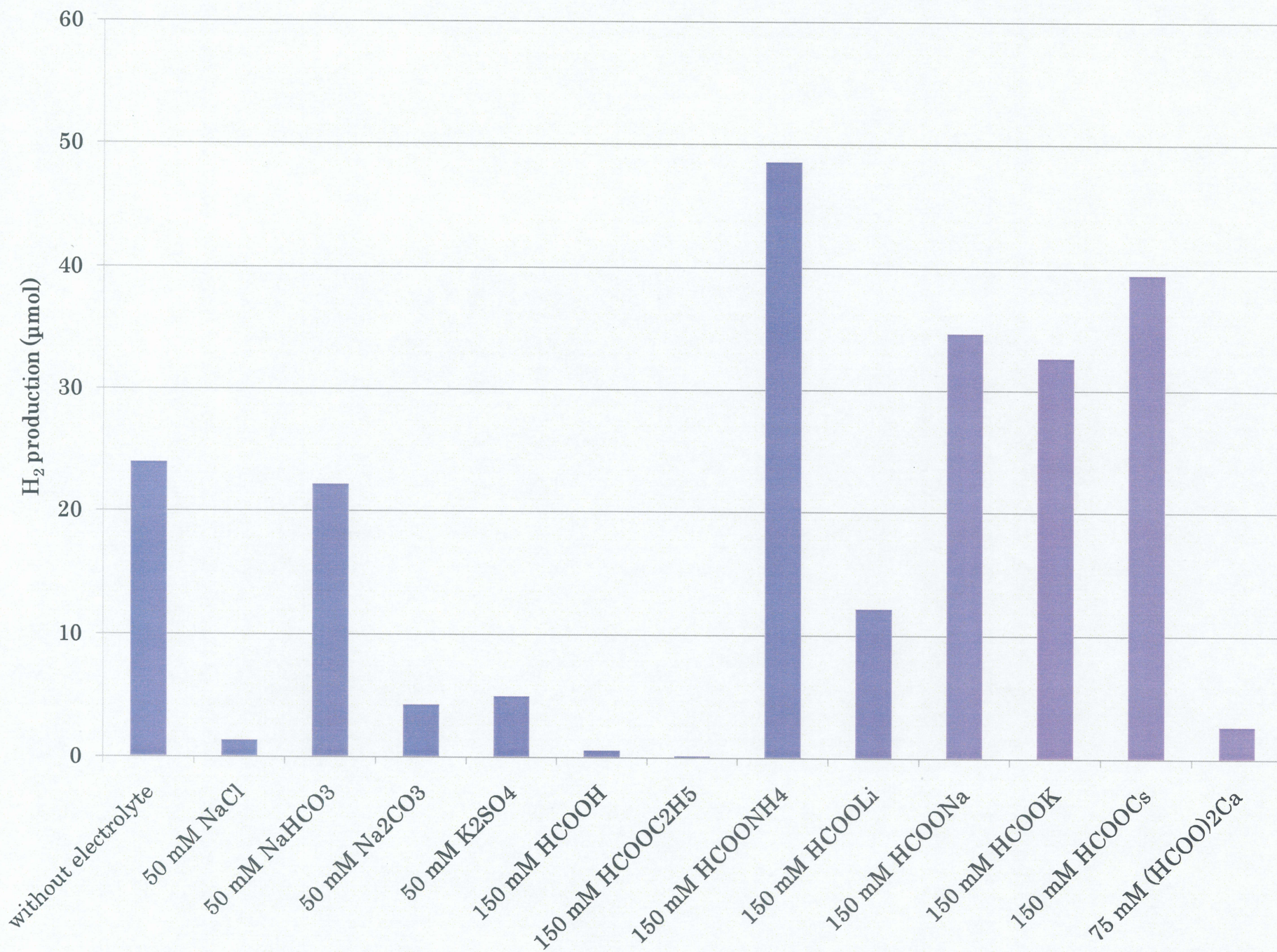


Fig. 3-2-1. H₂ production with various electrolytes.

3-2-2 ギ酸カリウム濃度の影響

メタノール水溶液へのギ酸カリウムの添加の濃度の水素生成への影響について検討した。実験条件を Table 3-2-2-a、結果を Table 3-2-2-b、Fig. 3-2-2 に示した。

Table 3-2-2-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Al ₂ O ₃ (0.3 wt. %)/CuO(0.2 wt. %)/TiO ₂ 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution(30 mL)
Electrolyte	: HCOOK (0~250 mM)
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.6 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

本研究から、ギ酸カリウムの濃度が増加するにつれて水素生成量も増加し、濃度が 150 mM の時に水素生成量が最大になった。それ以降の濃度では徐々に生成量が減少した。電解質を溶媒に添加すると、電解質のイオンが TiO₂ 表面に吸着されることが考えられる。このため、多量にギ酸カリウムを添加すると TiO₂ 表面にイオンが過剰に吸着される。過剰に吸着されたイオンが TiO₂ 表面に残存し、触媒表面の活性サイトが減少してしまうことが原因だと考えられる。

また、溶媒として 150 mM ギ酸カリウム水溶液(メタノールを加えない)を用いて水素生成を行った時、水素生成量は 2.6 μmol(3 h)だった。

また、溶媒として(150 mM ギ酸カリウム + 10% メタノール)水溶液を用い、触媒に Pt (1.0 wt. %)/TiO₂ を使用した時、水素生成量は 122 μmol だった。ギ酸カリウムを加えない時の水素生成量が 27.7 μmol だったので、ギ酸カリウムを加えることで水素生成活性が劇的に向上した。

Table 3-2-2-b. Effect of HCOOK concentration on H₂ production with Al₂O₃/CuO/TiO₂.

HCOOK concentration in 10% methanol (mM)	Hydrogen production (μmol)
0	24.0
10	25.5
50	21.5
100	29.0
150	32.7
200	27.0
250	28.0

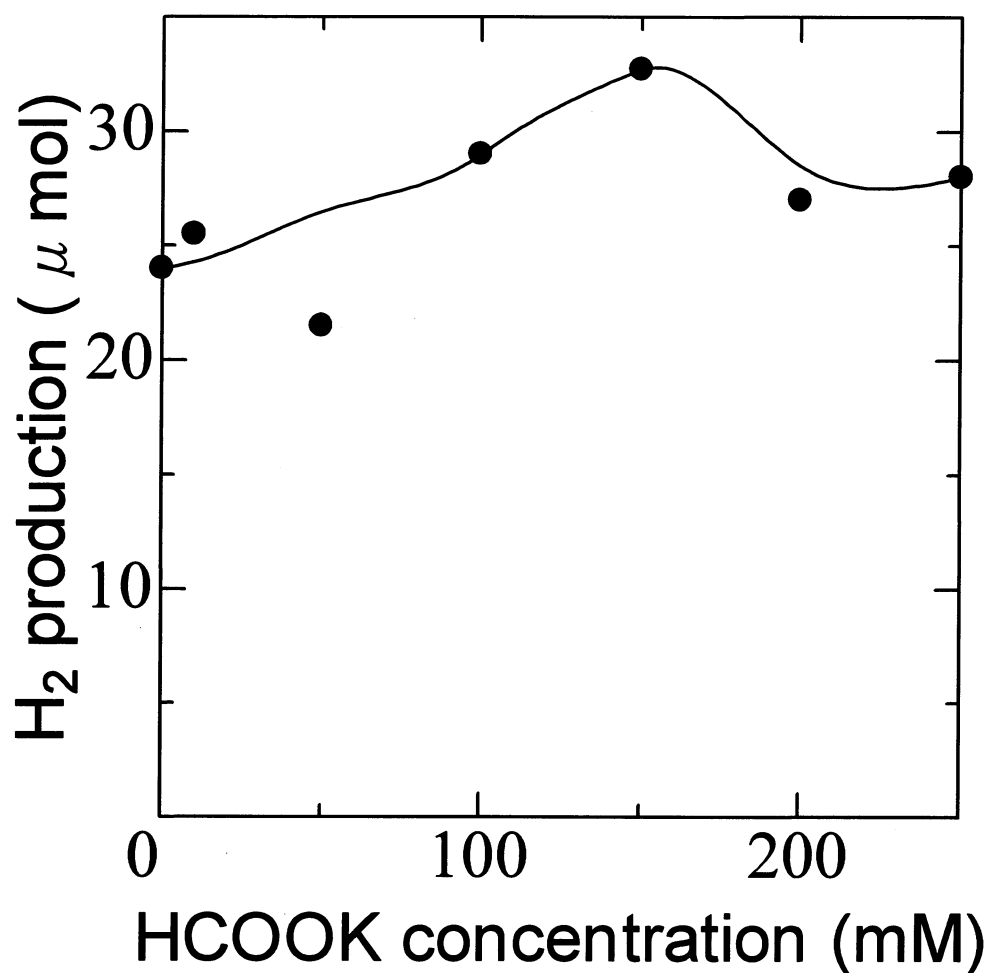


Fig. 3-2-2. Effect of HCOOK concentration on H₂ production with Al₂O₃/CuO/TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

3-2-3 ギ酸アンモニウム濃度の影響

メタノール水溶液へのギ酸アンモニウムの添加の濃度の水素生成への影響について検討した。実験条件を Table 3-2-3-a、結果を Table 3-2-3-b、Fig. 3-2-3 に示す。

Table 3-2-3-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Al ₂ O ₃ (0.3 wt.%)/CuO(0.2 wt.%)/TiO ₂ 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution(30 mL)
Electrolyte	: HCOONH ₄ (0~250 mM)
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.6 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

本研究から、ギ酸アンモニウムの濃度が増加するにつれて水素生成量も増加し、濃度が 200 mM の時に水素生成量が最大になった。それ以降の濃度では生成量は平衡に達した。この原因は、ギ酸カリウムの場合と同様、過剰のギ酸アンモニウム添加が TiO₂ 表面の活性サイトの被覆を起こしてしまうためだと考えられる。

また、溶媒として 150 mM ギ酸アンモニウム水溶液(メタノールを加えない)を用いて水素生成を行った時、水素生成量は 14.9 μmol(3 h)だった。

また、溶媒として(150 mM ギ酸アンモニウム + 10% メタノール)水溶液を用い、触媒に Pt (1.0 wt.%)/TiO₂ を使用した時、水素生成量は 131 μmol だった。ギ酸アンモニウムを加えない時の水素生成量が 27.7 μmol だったので、ギ酸アンモニウムを加えることで水素生成活性が劇的に向上した。

Table 3-2-3-b. Effect of HCOONH₄ concentration on H₂ production with Al₂O₃/CuO/TiO₂.

HCOONH ₄ concentration in 10% methanol (mM)	Hydrogen production (μmol)
0	24.0
100	42.6
150	48.6
200	50.7
250	50.4

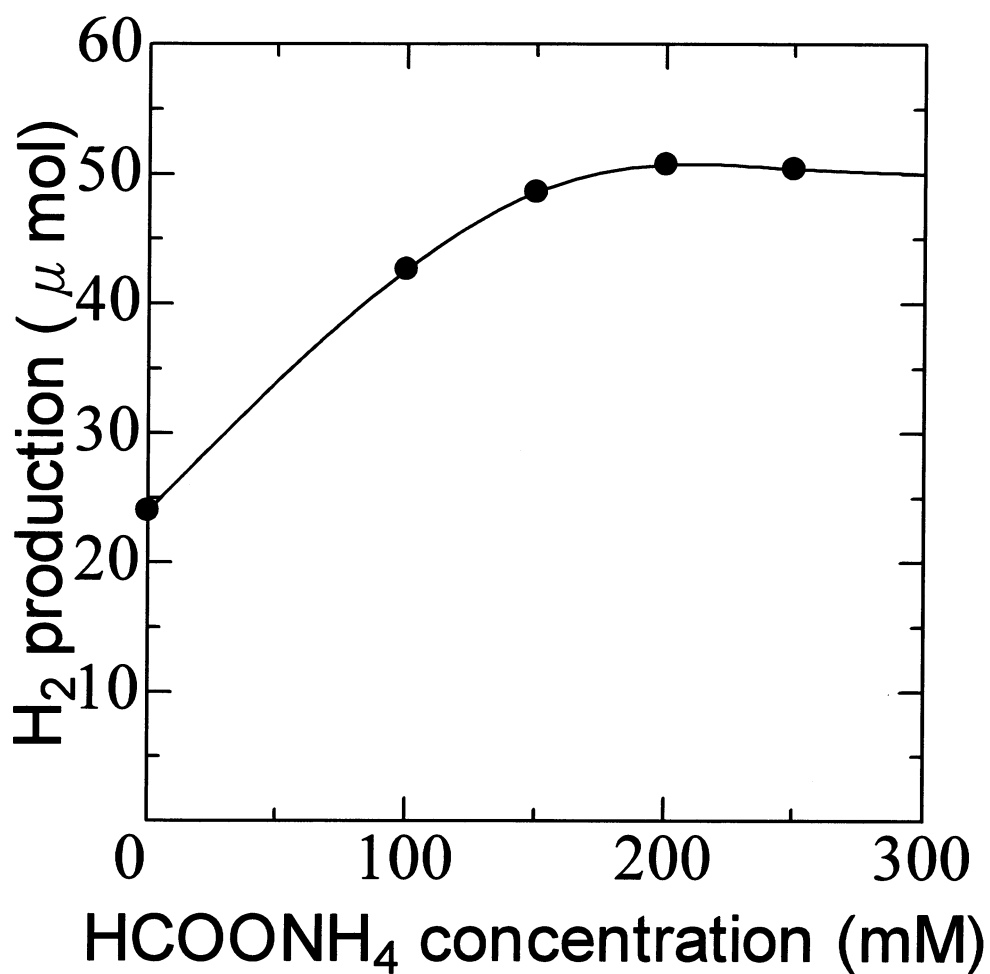


Fig. 3-2-3. Effect of HCOONH₄ concentration on H₂ production with Al₂O₃/CuO/TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

3-2-4 温度の影響

水素生成時の反応温度について検討を行った。反応温度は 40~70°C の間で検討した。光触媒には Al_2O_3 (0.3 wt. %)/ CuO (0.2 wt. %)/ TiO_2 を使用し、溶媒には 150 mM HCOOK + 10%メタノール水溶液を用いた。実験条件を Table 3-2-4-a、結果を Table 3-2-4-b、Fig. 3-2-4 に示す。

Table 3-2-4-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Al_2O_3 (0.3 wt. %)/ CuO (0.2 wt. %)/ TiO_2 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 mL)
Electrolyte	: HCOOK 150 mM
Temperature	: 40~70°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.6 mW cm^{-2})
Analysis	: GC with TCD

本研究から、温度が上昇するにつれて、水素生成量も順調に増加した。温度が上昇すると、溶媒の運動量が増加することで光触媒表面と溶媒分子の接触が活発に行われるようになる。これにより、メタノールや水が酸化され易くなり、プロトンの生成が促進される。従って、結果的に水素の生成量が増加したと考えられる。

Table 3-2-4-b. Effect of temperature on H₂ production with Al₂O₃/CuO/TiO₂.

Temperature (°C)	H ₂ production (μmol)
40	19.5
50	32.7
60	38.2
70	59.8

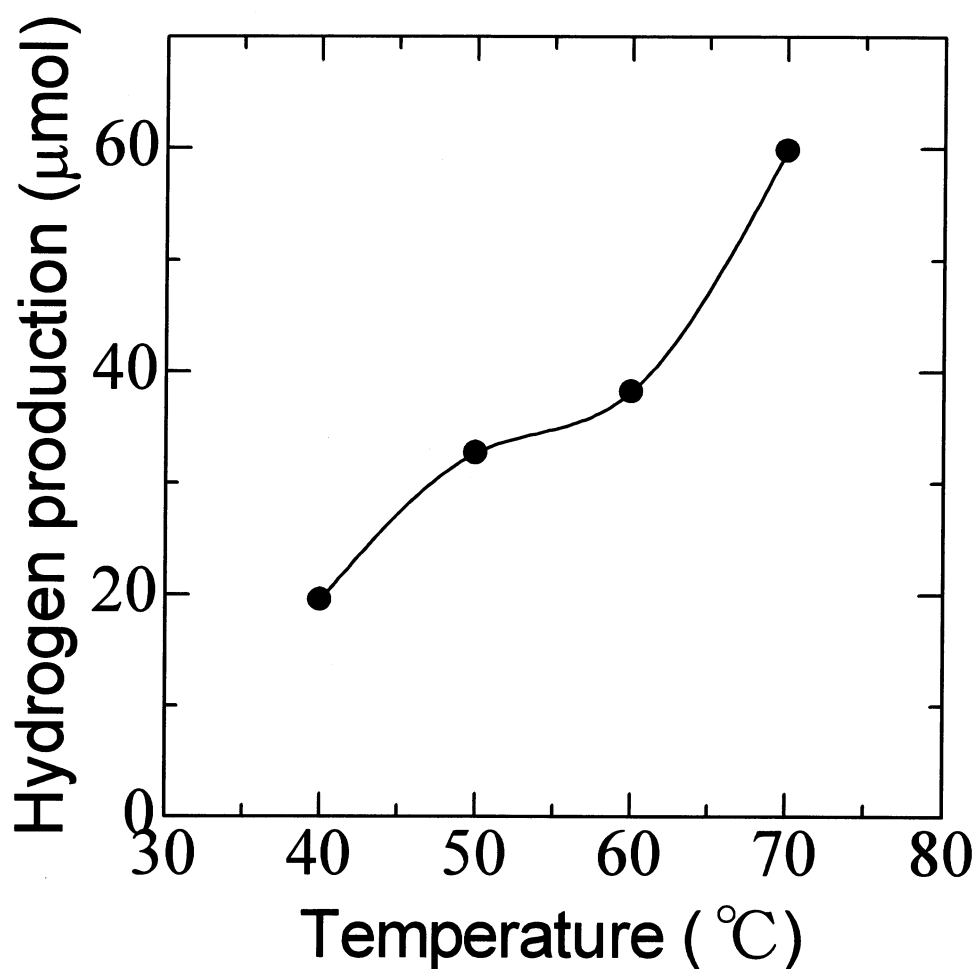


Fig. 3-2-4. Effect of temperature on H₂ production with Al₂O₃/CuO/TiO₂.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

3-2-5 光強度の影響

水素生成時の光強度について検討を行った。光強度は 0.6、1.5 mW cm⁻² で検討した。光触媒には Al₂O₃(0.3 wt. %)/CuO(0.2 wt. %)/TiO₂ を使用し、溶媒には 150 mM HCOOK + 10% メタノール水溶液を用いた。実験条件を Table 3-2-5-a、結果を Table 3-2-5-b に示す。

Table 3-2-5-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Al ₂ O ₃ (0.3 wt. %)/CuO(0.2 wt. %)/TiO ₂ 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 mL)
Electrolyte	: HCOOK 150 mM
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.6 or 1.5 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

本研究から、光強度が上昇すると、水素生成量は劇的に増加した。光強度が大きくなると、光触媒に吸収される光量子が増え、光励起が活発に行われるようになる。その結果、水素生成量が増加したと考えられる。

Table 3-2-5-b. Effect of light intensity on H₂ production with Al₂O₃/CuO/TiO₂.

Light intensity (mW/cm ²)	H ₂ production (μmol)
0.6	32.7
1.5	109

3-3 硝酸銅の添加濃度の影響

これまで、光触媒の調製法には光触媒と金属酸化物を単純に混合する混練法を用いてきたが、さらなる水素生成量の向上のために、光析出法により銅を光触媒表面に担持させながら水素生成を行った。一般に、光析出法により作製した光触媒は高い水素生成活性を持っているため、今回の実験に採用した。しかし、光析出を行いながら水素生成を行った例は無く、新たな試みである。光触媒には $\text{Al}_2\text{O}_3(0.3 \text{ wt. \%})/\text{TiO}_2$ を用い、溶媒には $200 \text{ mM HCOONH}_4 + 10\%$ メタノール水溶液を用い、銅源には硝酸銅を用い、任意の濃度になるように溶媒に調整し添加した。実験条件を Table 3-3-a、結果を Table 3-3-b、Fig. 3-3 に示した。

Table 3-3-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: $\text{Al}_2\text{O}_3(0.3 \text{ wt. \%})/\text{TiO}_2$ 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution(30 mL)
Electrolyte	: 200 mM $\text{HCOONH}_4 + (0\sim 6.7 \text{ mM}) \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Black light (0.6 mW cm^{-2})
Analysis	: GC with TCD

本研究から、硝酸銅濃度が増加するにつれて水素生成量も増加し、硝酸銅の濃度が 2.7 mM の時に最大の $73.9 \mu\text{mol}$ の水素が生成した。それ以上の濃度では水素生成量は減少した。水素生成量の減少の原因として、①光触媒表面への過剰な Cu の析出による、光吸収量の減少、②光励起によって生成した電子が Cu の光還元に使われたことなどが考えられる。

また、最高の水素生成量を示した硝酸銅濃度 2.7 mM は、酸化銅の担持濃度が 0.2 wt\% の時の銅の量と一致した。

また、 2.7 mM 相当の硝酸銅を用いて光析出法を先に行い、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ を作製してから同様の実験を行った。この時の水素生成量は $25.0 \mu\text{mol}$ と減少した。この結果から、光析出と水素生成を分けて行うことで、光触媒の活性が落ちたことが分かる。つまり、光析出と水素生成を同時に行う本法は、光触媒活性の向上と水素生成手法の簡便化の点で有利である。

Table 3-3-b. Effect of Cu(NO₃)₂ concentration on H₂ production with Al₂O₃/TiO₂.

Cu(NO₃)₂ concentration (mM)	H₂ production (μmol)
0	0.2
0.9	35.3
1.35	36.2
2.7	73.9
4.0	58.5
6.7	50.2

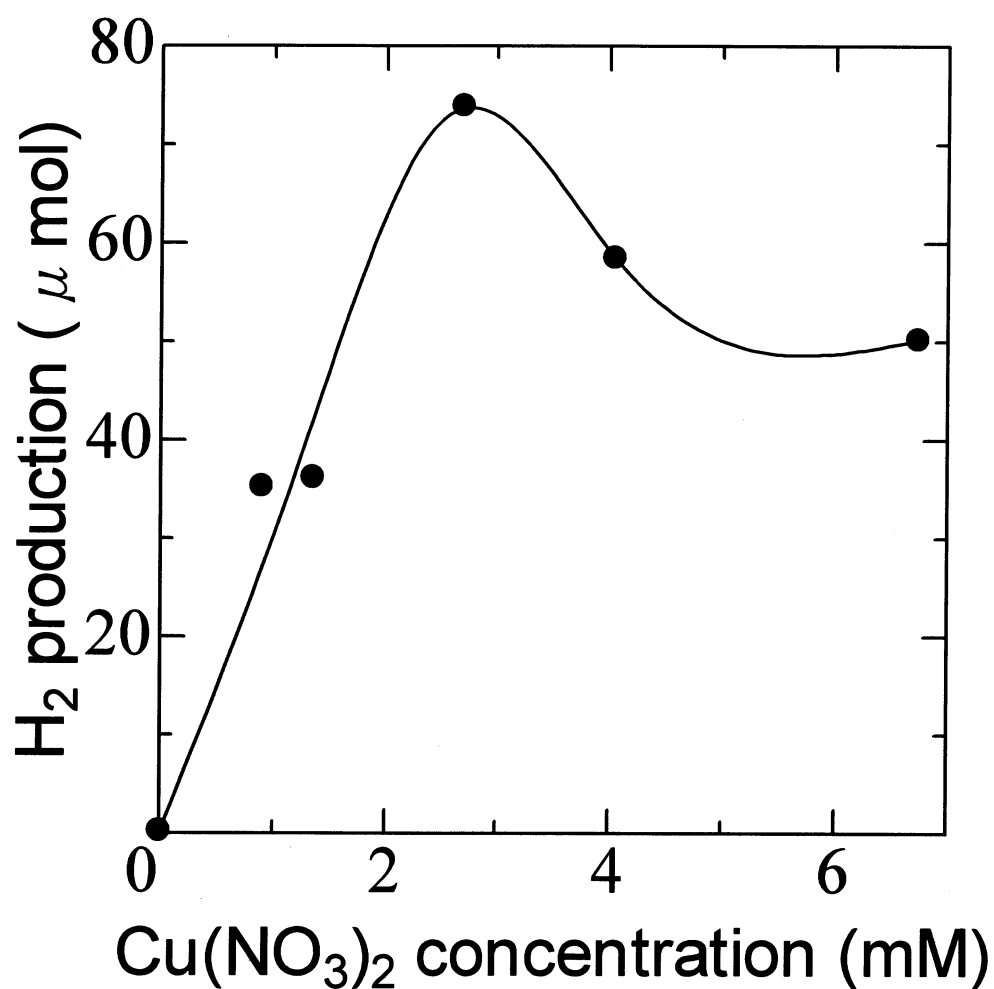


Fig. 3-3. Effect of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ concentration on H_2 production with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Photocatalyst 20 mg

Reaction time 3 h

3-4 光触媒の評価

3-4-1 XRD 測定

酸化チタン光触媒に金属酸化物が担持されているのか、また、どのような化学構造で担持されているかを調べるために、XRD 測定を行った。測定を行った光触媒は、光触媒活性の最も高かった $\text{Al}_2\text{O}_3(0.3 \text{ wt. \%})/\text{CuO}(0.2 \text{ wt. \%})/\text{TiO}_2$ と P-25 TiO_2 である。結果を Fig. 3-4-1 に示す。

XRD 測定を行ったが、担持の前後で結晶構造に変化が見られなかった。これは、担持濃度が低すぎたために構造変化が測定できなかったことと、担持した金属酸化物の酸化チタン表面上への分散性が良かったために、測定できなかったことが考えられる。

3-4-2 BET 表面積測定

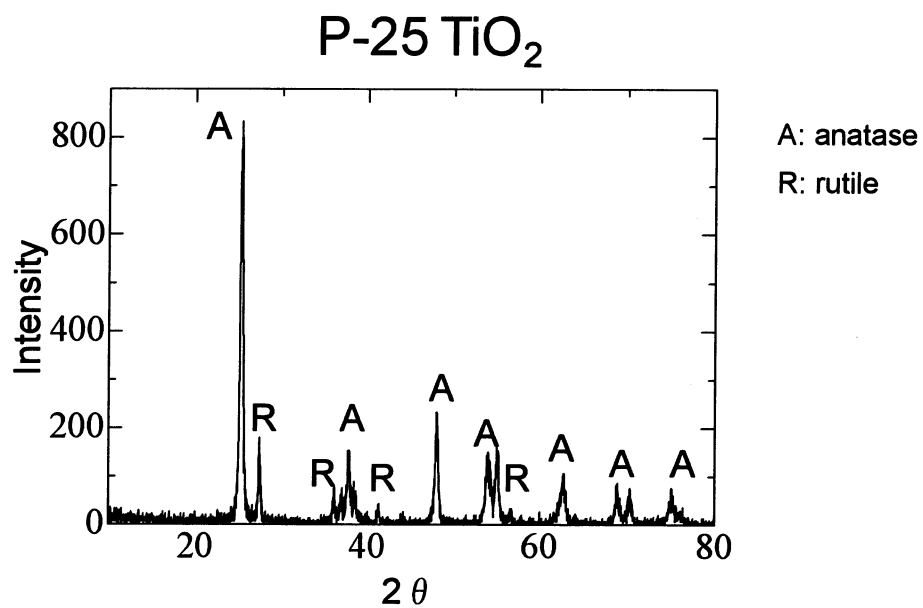
光触媒反応において、触媒の表面積が反応の活性に影響を及ぼすと考えられている。そこで、光触媒の BET 表面積を測定した。結果を Table 3-4-2 に示す。

結果から、水素生成活性の高かった光触媒の表面積が大きいことがわかった。このことから、表面積の大きい触媒ほど、水素生成反応が多く起こると考えられる。

3-4-3 TEM 測定

酸化チタン光触媒に金属酸化物が担持されているのか、またどのように担持されているかを調べるために、TEM 測定を行った。定を行った光触媒は、光触媒活性の最も高かった $\text{Al}_2\text{O}_3(0.3 \text{ wt. \%})/\text{CuO}(0.2 \text{ wt. \%})/\text{TiO}_2$ と P-25 TiO_2 である。結果を Fig. 3-4-3 に示す。

TEM 測定を行ったが、担持の前後で変化が見られなかった。これは、担持濃度が低すぎたために構造変化が測定できなかったためだと考えられる。



Al₂O₃(0.3 wt%)/CuO(0.2 wt%)/TiO₂

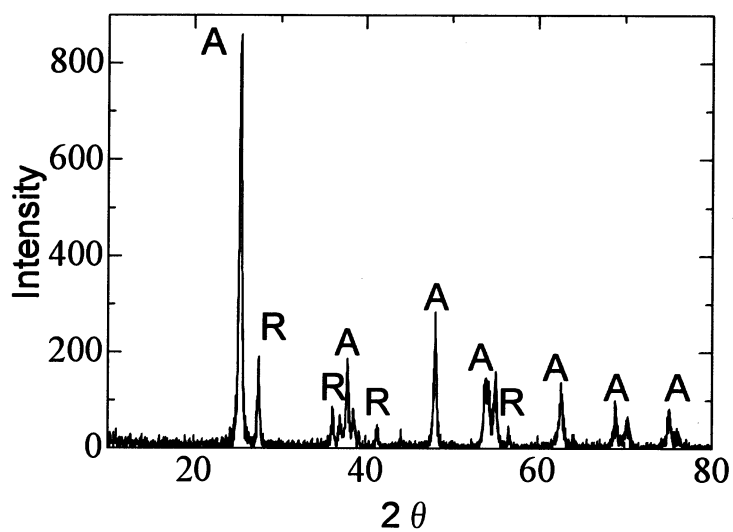


Fig. 3-4-1. XRD patterns.

Table 3-4-2. Surface area of photocatalysts.

Photocatalyst	Surface area (m ² /g)
P-25 TiO ₂	50
Pt(1.0 wt. %)/TiO ₂	50
CuO(1.0 wt. %)/TiO ₂	42
Al ₂ O ₃ (0.5 wt. %)/TiO ₂	43
Al ₂ O ₃ (0.3 wt. %)/CuO(0.2 wt. %)/TiO ₂	49

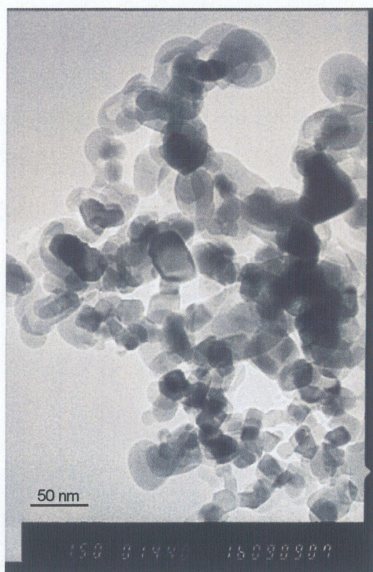
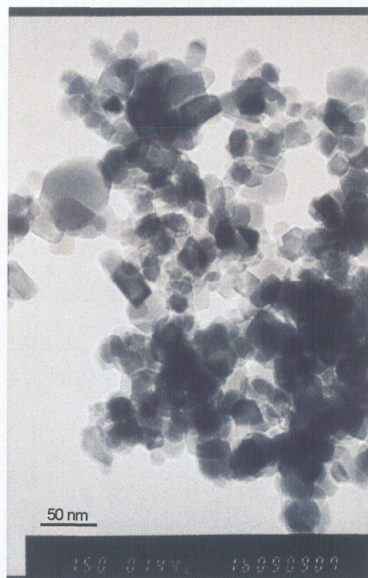
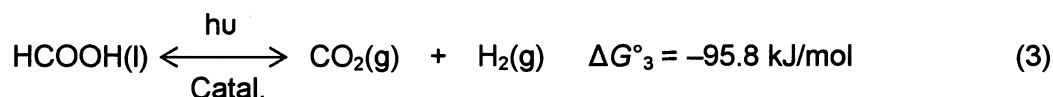
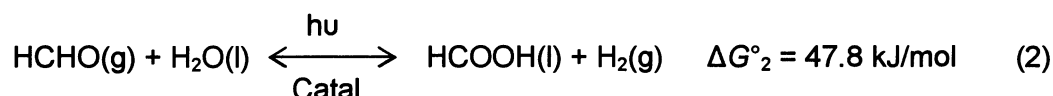
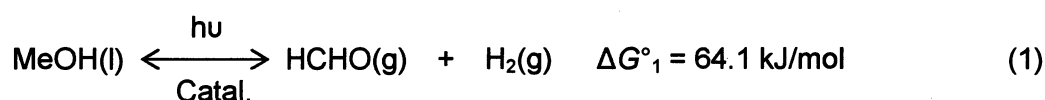
P-25 TiO₂Al₂O₃(0.3 wt%)/CuO(0.2 wt%)/TiO₂

Fig. 3-4-3. TEM images.

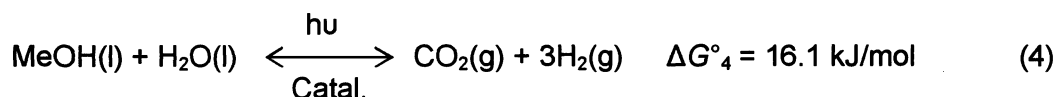
3-5 考察

P-25 TiO₂ を用いたときに比べ、Pt(1.0 wt. %)/TiO₂ を用いたとき、水素の生成量は約 10 倍、CuO(1.0 wt. %)/TiO₂ を用いたとき約 4 倍、Al₂O₃(0.5 wt. %)/TiO₂ を用いたとき約 6 倍、Al₂O₃(0.3 wt. %)/CuO(0.2 wt. %)/TiO₂ を用いたとき約 8 倍増加した。また、溶媒に 200 mM のギ酸アンモニウムを添加したことで、生成量は 19 倍に増加した。さらに、硝酸銅の光析出法を採用したことで、生成量は 27 倍に向上した。

Sakata らの研究によると、メタノール水溶液からの水素生成は以下の(1)~(3)のように起こっていると考えられる。これらの反応はどれも安定な中間体である、ホルムアルデヒドやギ酸の生成を伴っている。ちなみに、ホルムアルデヒドとギ酸の生成は定量を行っていないが、確認している。



また、Chen らによって、(4)の全反応式が報告されている。



水の分解は吸熱反応であり、導入エネルギーとして 237 kJ/mol のエネルギーが必要である。以上の事を考慮すると、メタノール分解は水分解に比べて非常に起こりやすい。

また、過去の文献から考えられる金属酸化物担持による水素生成反応の促進の要因を式(5)～(14)に示す。反応は以下の3段階で起こっていると考えられる。

Step 1(式(5)～(7))では、酸化チタン表面上で水の分解が起こる。しかし、水の分解は、光生成したホールとヒドロキシルラジカルの蓄積によって制限される。

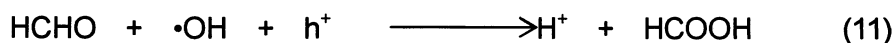
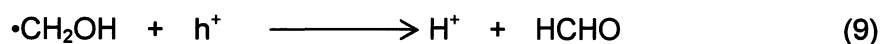
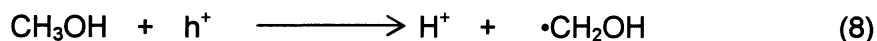
Step 2(式(8)～(11))では、メタノールが光生成したホールによって酸化されてホルムアルデヒドになり、続いてヒドロキシルラジカルに攻撃を受け、ギ酸に変化する。

Step 3(式(12)～(14))では、ギ酸が光コルベ反応により脱カルボキシル化されて二酸化炭素になる。

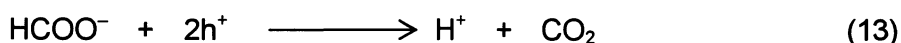
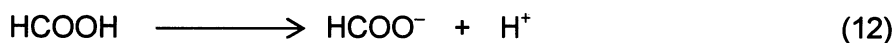
Step 1



Step 2



Step 3



Step 1～3の脱プロトン化によって生成したプロトンは、酸化アルミニウムと酸化銅表面上に移動してきた電子と、酸化アルミニウムか酸化銅表面上で反応して水素へと還元される。

上記した反応は考えられる1つの反応であり、実際はさらに複雑な反応が起こっていると考えられる。

酸化アルミニウムと酸化銅を同時に担持したナノコンポジット光触媒は、酸化アルミニウムまたは酸化銅を単体で担持した光触媒に比べて、大きい水素生成活性を示した。このことから、酸化アルミニウムと酸化銅を同時に担持した光触媒には、水素生成へのなんらかの相乗効果を持つと考えられる。その相乗効果の要因として、電荷移動(電子-ホールの分離)力と、反応物質の酸化アルミニウムと酸化銅への吸着の間の相互作用が考えられる。

金属酸化物を酸化チタン表面上へ担持することで、電子-ホール再結合を抑制できる。Fig. 3-5 に酸化銅を例に挙げた、電子-ホールの再結合の抑制の機構を示す。

酸化チタンと酸化銅は Fig. 3-5 のようなバンドギャップを持っていることが知られている。そのバンドギャップエネルギーはそれぞれ 3.2 eV と 1.4 eV に相当する。酸化銅のバンドギャップの還元電位に、酸化チタン上で光励起した電子が移動することにより、電子ホールの再結合が抑制され、効率的にプロトンに電子が供給されることで、水素生成反応が促進すると考えられている。

また、酸化チタンへの担持は、白金が最も良く用いられる。白金は水素生成活性の向上へ最も効果的だが、コストが高い。従って、本研究で白金よりも低コストなアルミニウムと銅を用いて、光触媒活性が向上したことは注目すべきことである。

支持電解質の添加効果については、様々な研究がなされているが詳しい説明がされておらず、反応機構は単純ではないと考えられる。今までで分かっていることは、陽イオンと陰イオンの両方が水素生成反応に影響するということである。

また、本研究においてギ酸アルカリ金属については、疎水性のイオンの方が水素生成に効果的であることが分かった。また、ギ酸やギ酸エチルに比べて電子吸引的なギ酸アンモニウムが水素生成に非常に効果的であることが分かった。これは、水素生成反応がプロトンと電子が関与した反応であるため、疎水性や電子供与・吸引などの要因が水素生成に影響したと考えられる。

支持電解質の効果は、使用する光触媒によって異なるという報告もあるので、今後、他の光触媒に対して支持電解質の効果の検討を行うことは重要なことである。

硝酸銅を用いて酸化チタン表面上に銅を担持しながら水素生成を行うことで水素生成量が劇的に向上した。光析出と同時に水素生成を行うと、銅は担持されてすぐのフレッシュ(劣化していない)な状態であるので、光触媒活性に高い効果をもたらしたと考えられる。

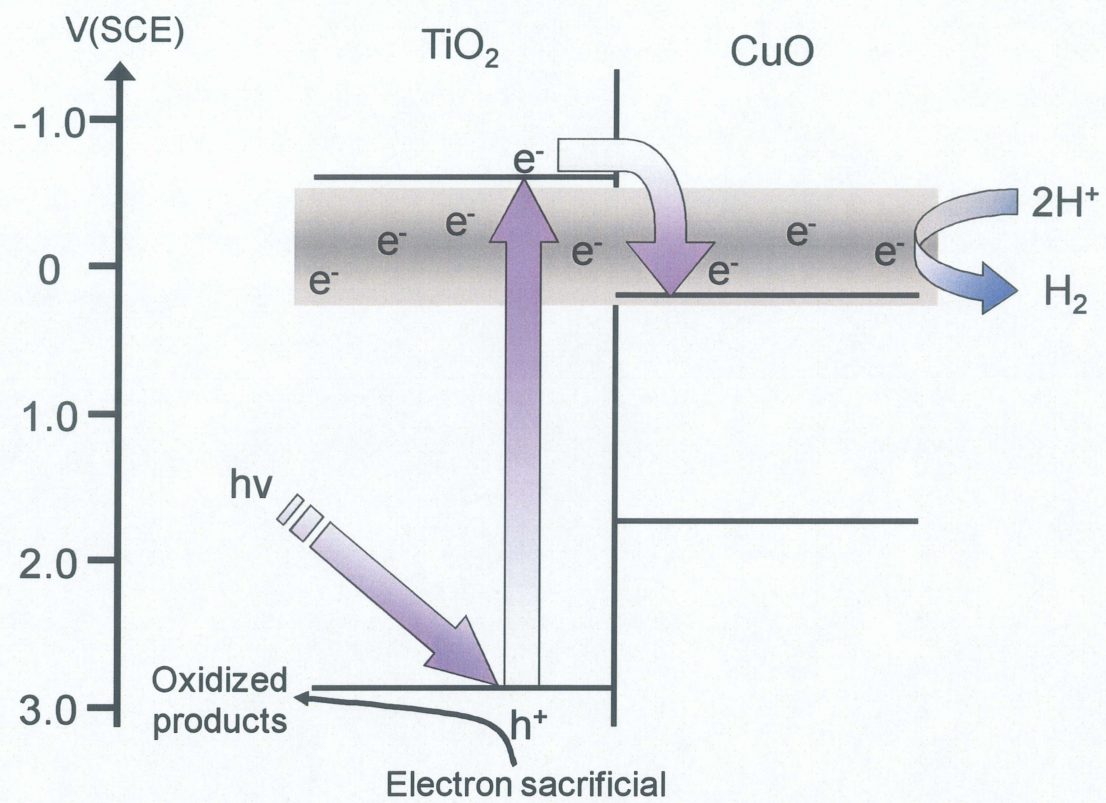


Fig. 3-5. Diagram of the electron transfer and the energy band positions of TiO_2 and CuO .

第4章 結論

ナノコンポジット光触媒を用いる水素生成法の開発において、以下のことが分かった。

- ・ 酸化アルミニウムと酸化銅の担持総量が、比較的低濃度(<1wt.%)の時に、水素生成活性が高くなった。
- ・ 最も水素生成量が大きかったナノコンポジット組成は、 Al_2O_3 (0.3 wt.%) / CuO (0.2 wt.%) / TiO_2 であった。
- ・ メタノール水溶液にギ酸アルカリ金属塩とギ酸アンモニウムを添加すると、水素生成活性が向上した。
- ・ 銅を光析出法により担持しながら水素を発生させると、 TiO_2 (P-25)のみの場合と比較して生成量は27倍向上した。

参考文献

- [1] Kulprathipanja A, Falconer JL. Partial oxidation of methanol for hydrogen production using ITO/Al₂O₃ nanoparticle catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2004;261(1):77-86.
- [2] Ou TC, Chang FW, Roselin LS. Production of hydrogen via partial oxidation of methanol over bimetallic Au-Cu/TiO₂ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2008;293(1-2):8-16.
- [3] Shishido T, Yamamoto Y, Morioka H, Takehira K. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation: Steam reforming and oxidative steam reforming. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007;268(1-2):185-94.
- [4] de Wild PJ, Verhaak MJFM. Catalytic production of hydrogen from methanol. *Catalysis Today* 2000; 60(1-2):3-10.
- [5] Cubeiro ML, Fierro JLG. Partial oxidation of methanol over supported palladium catalysts. *Applied Catalysis A: General* 1998;168(2):307-322.
- [6] Agrell J, Hasselbo K, Jansson K, Järås SG, Boutonnet M. Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared by microemulsion technique. *Applied Catalysis A: General* 2001;211(2):239-50.

- [7] Murcia-Mascarós S, Navarro RM, L. Gómez-Sainero L, Costantino U, Nocchetti M, Fierro JLG. Oxidative methanol reforming reactions on CuZnAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. *Journal of Catalysis* 2001;198(2):338-347.
- [8] Wu G-S, Wang L-C, Liu Y-M, Cao Y, Dai W-L, He-Yong He, Fan K-N. Implication of the role of oxygen anions and oxygen vacancies for methanol decomposition over zirconia supported copper catalysts. *Applied Surface Science* 2006;253(2): 974-82.
- [9] Yoong LS, Chong FK, Dutta BK. Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light. *Energy* 2009;34(10),1652-61.
- [10] Xu S, Sun DD. Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO₂ with deposited CuO. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34(15):6096-104.
- [11] Sreethawong T., Yoshikawa S. Comparative investigation on photocatalytic hydrogen evolution over Cu-, Pd-, and Au-loaded mesoporous TiO₂ photocatalysts. *Catalysis Communications* 2005;6(10):661-68.

- [12] Wu N-L, Lee M-S. Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution. *International Journal of Hydrogen Energy* 2004;29(15):1601-05.
- [13] Bandara J, Udawatta CPK, Rajapakse CSK. Highly stable CuO incorporated TiO₂ catalyst for photocatalytic hydrogen production from H₂O. *Photochemical & Photobiological Sciences*. 2005;4: 857- 61.
- [14] Choi HJ, Kang M. Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32:3841-8.
- [15] Yang C-S, Chen C-J. Synthesis and characterization of silica-capped titania nanorods: An enhanced photocatalyst. *Applied Catalysis A: General* 2005;294(1):40-8.
- [16] Yang C-S, Wang Y-J, Shih M-S, Chang Y-T, Hon C-C. Photocatalytic performance of alumina-incorporated titania composite nanoparticles: Surface area and crystallinity. *Applied Catalysis A: General* 2009;364(1-2):182-90.
- [17] Shibata K, Kiyoura T, Kitagawa J, Sumiyoshi T, Tanabe K. Acidic properties of binary metal oxides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1973;46(10) :2985-88.

- [18] Wang C, Xu B-Q, Wang X, Zhao J. Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂/SnO₂ mixture. *Journal of Solid State Chemistry* 2005;178(11):3500-06.
- [19] Korzhak AV, Ermokhina NI, Stroyuk AL, Bukhtiyarov VK, Raevskaya AE, Litvin VI, Kuchmiy SY, Ilyina VG, Manorik PA. Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO₂/metal nanocomposites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2008;198(2-3):126-34.
- [20] Zheng XJ, Wei L-F, Zhang Z-H, Jiang Q-J, Wei Y-J, Xie B, Wei M-B. Research on photocatalytic H₂ production from acetic acid solution by Pt/TiO₂ nanoparticles under UV irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34(22):9033-41.
- [21] Kawai T, Sakata T. Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water. *JCS Chemical Communications* 1980:694-5.
- [22] Kawai T, Sakata T. Photocatalytic hydrogen production from water by the decomposition of poly-vinylchloride, protein, algae, dead insects, and excrement. *Chemistry Letter* 1981:81-4.
- [23] Sakata T, Kawai Y. Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water. *Chemical Physics Letters* 1981;80:341-4.

- [24] Sakata T, Kawai T, Hashimoto K. Photochemical diode model of Pt/TiO₂ particle and its photocatalytic activity. *Chemical Physics Letters* 1982;88:50-4.
- [25] Lide DR, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed. Boca Raton, FL: CRC press; 2002. pp. 5.1-.60.
- [26] Chen J, Ollis DF, Rulkens WH, Bruning H. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (II): photocatalytic mechanism. *Water Research* 1999;33:669-76.
- [27] Chen T, Feng ZC, Wu GP, Shi JY, Ma GJ, Ying PL, et al. Mechanistic Studies of photocatalytic reaction of methanol for hydrogen production on Pt/TiO₂ by in situ fourier transform IR and time-resolved IR spectroscopy. *J Phys Chem C* 2007;111:8005-14.
- [28] Chen T, Wu GP, Feng ZC, Hu GS, Su WG, Ying PL, et al. In situ FTIR study of photocatalytic decomposition of catalyst formic acid to hydrogen on Pt/TiO₂. *Chin J Catal* 2008;29(2):105-7.
- [29] Ni M, Leung MKH, Leung DYC, Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2007;11(3):401-25.

- [30] Ishihara A, Mitsushima S, Kamiya N, Ota K. Exergy analysis of polymer electrolyte fuel cell systems using methanol. *Journal of Power Sources* 2004;126(1-2): 34-40.
- [31] 水素エネルギー利用技術
大角 泰章
- [32] 水素エネルギー最前線
文部科学省 科学技術政策研究所
- [33] 水素エネルギー入門
ジョン・O'M. ボックリス, T. ネジャット・ヴェズイログル, フラノ・バーバー
- [34] 21世紀が危ない —環境問題とエネルギー—
小島 紀徳
- [35] 光が関わる触媒化学
日本化学会
- [36] トコトンやさしい光触媒の本
峠田 博史
- [37] 電気化学測定法 (下)
藤嶋 昭, 相澤 益男, 井上 徹

[38] よくわかる最新燃料電池の基本と動向

燃料電池 NPO 法人, PEM-DREAM

本研究に関連した論文

- [1] "Photocatalytic Hydrogen Production from Aqueous Methanol Solution with CuO/Al₂O₃/TiO₂ Nanocomposite"
International Journal of Hydrogen Energy, submitted for publication.
- [2] "ナノコンポジット光触媒を用いた水素生成法の開発"
第 28 回分析化学中部夏期セミナー(2009),講演要旨集 p. 34
- [3] "メタノール水溶液を用いたナノコンポジット光触媒による水素生成"
日本化学会第 89 春季年会(2009),CD-ROM(1H3-42).
- [4] "Photocatalytic Hydrogen Production in Aqueous Solution with TiO₂ + Cu Powders"
PACIFIC RIM MEETING ON ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE SCIENCE (PRiME 2008), CD-ROM(I1-2755)
- [5] "ナノコンポジット半導体光触媒を用いた水素生成技術の開発"
第 39 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(2008)講演要旨集,p.103.
- [6] "半導体光触媒を利用した新規水素生成法の開発"
第 27 回分析化学中部夏期セミナー(2008),講演要旨集 p. 25

謝辞

本研究を行うにあたり、終始熱心に御指導並びに御教授を賜りました太田清久教授、金子聡准教授、鈴木透助教、勝又英之助教、中口敏技官に厚く御礼申し上げます。また、三重県科学技術振興センター工業研究部員の増山和晃様、三重県産業支援センター研究員の今井大蔵様、そして共同研究員であった中部電力研究員のスレシチャンド ヴァルマ様、杉原邦浩様、三重大学工学部分子素材工学科特別研究員の岡野賢治様には的確な助言と指示をいただき感謝申し上げます。

また、公私共にお世話になり、御指導してくださった、Ahmed Dabwan さん、Farzana Ferdoush さん、高田繕行さん、佐田真希さん、杉井麻友子さん、杉本詩織さん、中浜克幸さん、河本結香さん、李干さんに感謝申し上げます。

また、三年間共に研究室生活のみならず公私共にお世話になった梅下陽平さん、北永裕章さん、小林拓也さん、中岡優亮さんに感謝します。

また、学部を卒業後も私生活で交流してくださった内田有衣さん、蔵本和樹さん、林和己さん、水野裕美さんに感謝します。

また、二年間又は一年間共に研究室生活を過ごし、研究室を常に明るく楽しくしてくれた、大野広喜君、大矢真也君、岸卓摩君、青山幸寛君、市野愛弓さん、大濱悠太君、小川悟君、小田雄一君、小島広士君、近藤欣正君、柴田莉紗さん、蜂須賀功真君、藤井志帆さん、伊藤太一君、岡崎祐一君、小池峻也君、佐々木美希さん、高部圭祐君、水谷健次郎君に感謝します。

最後に学生生活を送るにあたり、ご支援していただき、温かく見守ってくれた両親に深く感謝申し上げます。