

# 酸化チタンナノチューブ光触媒を 用いる水素製造法の開発

平成 22 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 409M324

研究領域 F:先進物質・先進材料:

分析環境化学研究室

岸 卓摩

## 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	20
第 3 章	結果と考察	
3-1	光触媒の作製	
3-1-1	酸化チタンナノチューブの作製	21
3-1-2	焼成温度の影響	22
3-1-3	焼成時間の影響	27
3-1-4	焼成方法の検討	29
3-1-5	陽極酸化法の溶媒の検討	30
3-2	金属担持濃度の影響	
3-2-1	Pt/TiO <sub>2</sub> の白金担持濃度の影響	32
3-2-2	Cu/Pt/TiO <sub>2</sub> の銅担持濃度の影響	34
3-2-3	Ni/Pt/TiO <sub>2</sub> のニッケル担持濃度の影響	37
3-2-4	金属担持量の比較	40
3-2-5	酸化チタンナノチューブ生成機構	42
3-2-6	酸化チタンナノチューブへの金属担持の機構	44
3-3	考察	46

第 4 章	修飾型酸化チタン光触媒を利用した水素生成に関する研究	
4-1	P-25 $\text{TiO}_2$ を用いた水素生成	48
4-2	$\text{Pt/TiO}_2$ の白金担持濃度の影響	49
4-3	$\text{Ag/Pt/TiO}_2$ の銀担持濃度の影響	50
4-4	$\text{Cu/Pt/TiO}_2$ の銅担持濃度の影響	52
4-5	$\text{Ni/Pt/TiO}_2$ のニッケル担持濃度の影響	54
4-6	$\text{Pd/Pt/TiO}_2$ のパラジウム担持濃度の影響	55
4-7	$\text{Ni/Pt/TiO}_2$ のニッケル担持濃度と白金濃度の影響	57
4-8	考察	59
	結論	63
	参考文献	64
	本研究に関連した論文	72
	謝辞	73

## 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、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ による酸性雨、酸性霧及び二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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、 $\text{CO}_2$  放出量は地球のもつ処理能力をもはるかに超え、 $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  の濃度は現在の濃度の 2 倍となり、地球の年平均気温が  $2\sim 3^\circ\text{C}$  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  $1\sim 2\text{ m}$  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  $\text{CO}_2$  削減に対して国際的な枠組みと積極的な  $\text{CO}_2$  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、 $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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。

$\text{CO}_2$  の排出量を削減し、地球温暖化を防ぐためには、当面  $\text{CO}_2$  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いな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

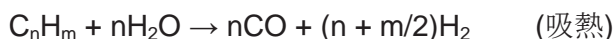
水素エネルギーは燃料電池との組み合わせにより、地球温暖化を防止する最も有望な次世代燃料として期待されている。今後、水素エネルギーシステムが普及していくと、当然、水素の需要も増加する。この需要を満たす量の水素をどのように製造していくかが、水素エネルギーシステムの普及にとって大きな課題であり、またその方式は水素エネルギーシステム導入の効用を大きく左右すると考えられている。

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  $\text{H}_2/\text{CO}$  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

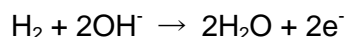
燃料電池は、乾電池などの一次電池や鉛蓄電池などの二次電池とは異なり、水素などの燃料と酸素などの酸化剤を供給し続けることで継続的に電力を取り出すことができる。また、熱機関を用いる通常の発電システムと異なり、化学エネルギーから電気エネルギーへの変換途上で熱エネルギーや運動エネルギーという形態を経ないため、熱機関特有のカルノー効率に依存しないので発電効率が高くシステム規模の大小にあまり影響されず、騒音や振動も少ない。そのため、ノートパソコン、携帯電話などの携帯機器から、自動車、民生用・産業用コジェネレーション、発電所まで多様な用途・規模をカバーするエネルギー源として期待されている。

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、溶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。

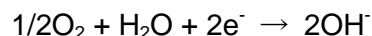
#### ■ アルカリ型燃料電池(AFC)

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。

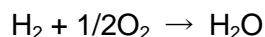
- ・燃料極反応



- ・空気極反応



- ・全電池反応



## ■ 固体高分子型燃料電池(PEFC)

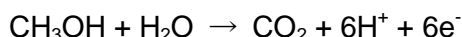
イオン伝導性を有する高分子膜を電解質として用いる燃料電池のことである。固体高分子膜は、燃料極で生成したプロトンを実気極へと移動する働きを持つ。現在では、プロトン伝導性の高さと安定性から、主にナフイオンなどのスルホン酸基を持ったフッ素系ポリマーが用いられることが多い。燃料に水分を含ませる必要があるため、0℃以下、または 100℃以上での使用が困難であるというのが欠点である。そのため、無加湿・中高温条件において使用可能な高分子膜の開発が急務である。燃料極はカーボンブラック担体上に白金触媒、あるいはルテニウム-白金合金を担持したものが用いられる。実気極はカーボンブラック担体上に白金を担持したものが用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

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。

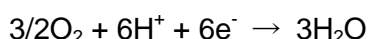
## ■ 直接メタノール型燃料電池(DMFC)

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、実気極では酸化還元反応が起こる。

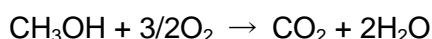
- ・燃料極反応



- ・実気極反応



- ・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実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、実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。

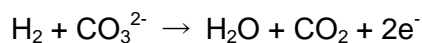
### ■ リン酸型燃料電池(PAFC)

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、メタノールなどを使用できるが、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。

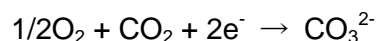
### ■ 熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)

プロトンの代わりに炭酸イオン( $\text{CO}_3^{2-}$ )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。

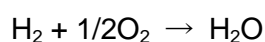
- ・ 燃料極反応



- ・ 空気極反応



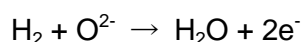
- ・ 全電池反応



## ■ 固体酸化物型燃料電池(SOFC)

動作温度は 700~1000℃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・ガリウムの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。

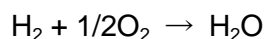
- ・燃料極反応



- ・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分を分解し、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なり、(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) $\text{TiO}_2$ 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  $\text{TiO}_2$  は最も優れた光触媒と考えられている。 $\text{TiO}_2$  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、 $\text{TiO}_2$  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ても働く。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。

光触媒は、光を照射すると電子がホールから励起し、電子ホール対を生成する。生成されたホールは、 $n$  型半導体の表面で直接水を酸化させ、酸素を生成する。生成された電子は外部回路を移動し、対極で水素を生成する。したがって、生成した水素と酸素を簡単に分離することができる。

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、チタン板を陽極酸化法により表面を酸化させ、ナノチューブ状にすることで、水素生成効率の向上の検討を行った。

酸化チタンナノチューブを作製する方法には、現在陽極酸化法、ゾルゲル法、テンプレート法、水熱合成法、電気化学的リトグラフィ法、光電気化学的マッチング法などがある。これらの方法の中で陽極酸化法は直流電源が必要であるが、酸化工程の一段階で作製できるなど、非常に簡便である。さらに本法酸化チタンナノチューブをチタン板上に配向性良く配列できるなど、他のナノチューブ合成法にはない利点を有している。

最近の研究では水の光分解の陽極として  $\text{TiO}_2$  ナノチューブが利用されてきていて、そのようなチューブ構造は光の散乱を増加し、光吸収を増加させるだけでなく、その高い電子移動特性により、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子状のフィルムよりも高い変換効率を示す。

さらに、水素生成に効果的な光析出法を用いて、ニッケル、銅、白金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
キセノンランプ		ウシオ電機(株)
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	PasolIna
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ホルダー	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 $\mu\text{m}$ )		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)
電気炉	KBF828N	光洋サーモシステム(株)
直流安定化電源	AD-8724D	(株)エー・アンド・デイ

## 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 <sub>2</sub>	
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 μ L	
X 線回折装置	Ultima IV	RIGAKU
超音波洗浄機	MODEL B-12	BRANSON

## 2-2 試薬

チタン板	0.20x150x500 mm	(株)ニラコ
酸化チタン	P-25 TiO <sub>2</sub>	
(anatase 80%, rutile 20%, surface area 50 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> , particle size 30 nm)		Degussa Co.
ヘキサクロロ白金酸六水和物 (99.9%)	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Johnson Matthey Co.
(98.5%)	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	関東化学(株)
硝酸銀 (99.8%)	AgNO <sub>3</sub>	ナカライテスク (株)
硝酸銅(Ⅱ)・三水和物 (99%)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	ナカライテスク (株)
硝酸ニッケル(Ⅱ)・六水和物 (99.9%)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	和光純薬工業(株)
硝酸パラジウム	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ナカライテスク (株)
メタノール	CH <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub>	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)
酢酸 (99.5%)	CH <sub>3</sub> COOH	関東化学(株)
フッ化水素酸 (46~48%)	HF	ステラケミファ(株)
フッ化アンモニウム (97.0%)	NH <sub>3</sub> F	関東化学(株)
硫酸アンモニウム (99.0%)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ナカライテスク(株)

## 2-3 実験装置

本実験装置図を Fig. 2-3-a、Fig. 2-3-b、Fig. 2-3-c、Fig. 2-3-d 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。

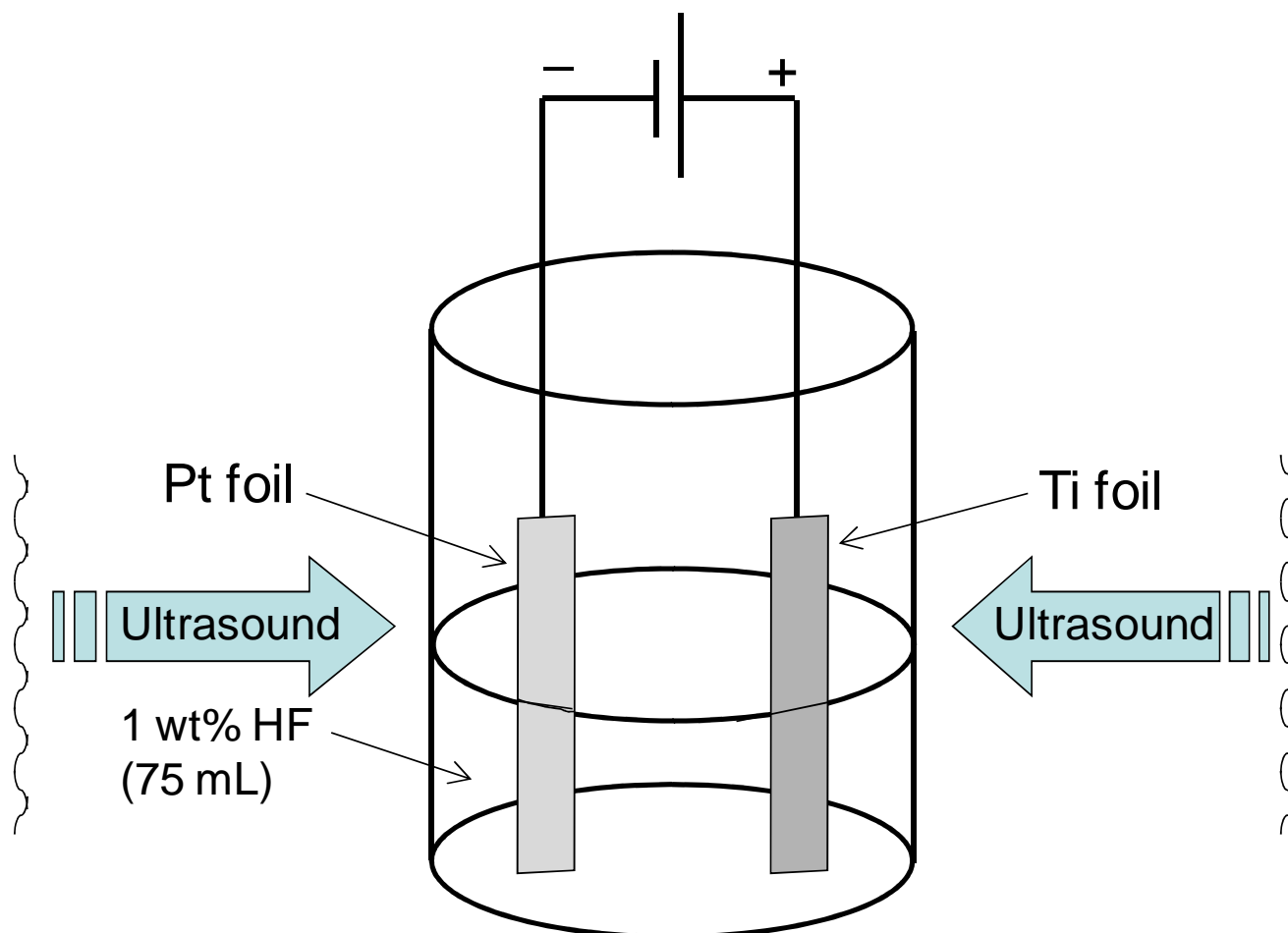
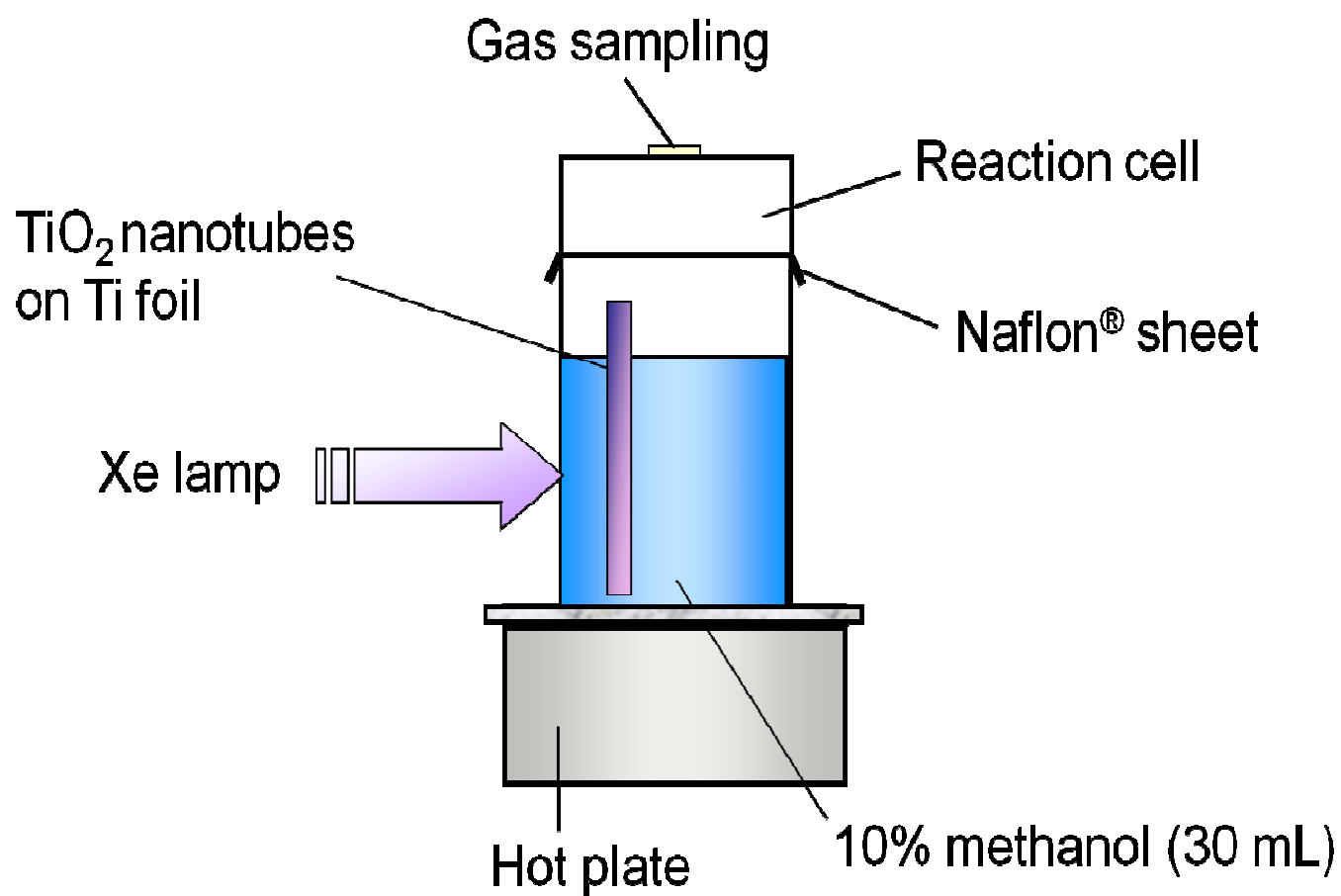


Fig. 2-3-a. Anodization method for TiO<sub>2</sub> nanotube.



production.

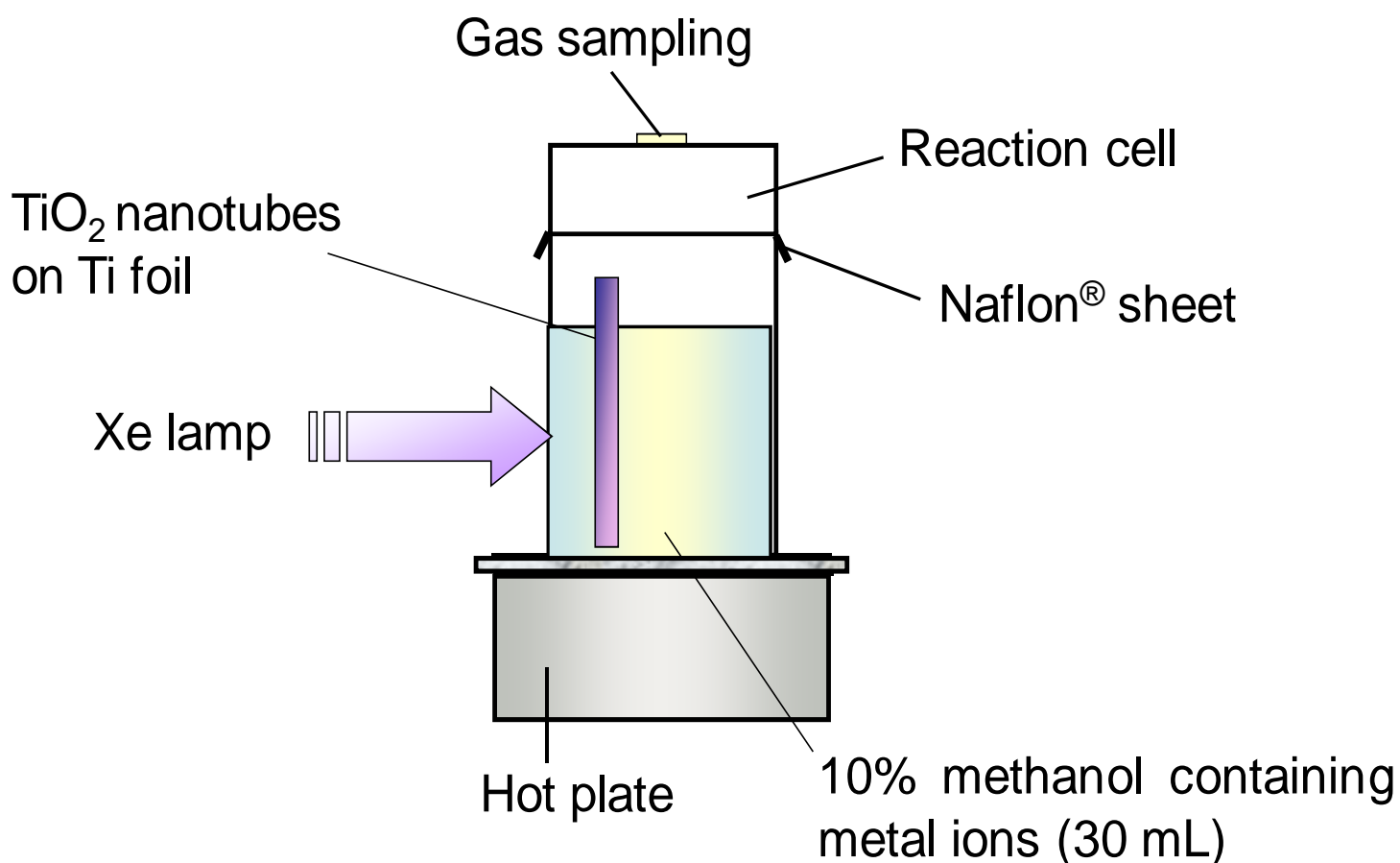


Fig. 2-3-c. Photocatalytic hydrogen production with metal ions for deposition.



Fig. 2-3-d. Anodization reactor for TiO<sub>2</sub> nanotube.

## 2-4 実験手順

実験は以下の手順に従って行った。

### (I) 酸化チタンナノチューブの作製法

1. チタン板を陽極、白金板を陰極につなぎ、**1 wt.%**のフッ化水素酸水溶液に浸した。
2. **30 min, 20 V**, 超音波処理下でチタン板の陽極酸化を行った。
3. 電気炉を用いて **200-600℃**の温度で **1-5 時間**焼成した。

### (II) 酸化チタンナノチューブに金属を担持しながらの水素生成

1. 反応セル中にメタノール水溶液(または支持電解質を含むメタノール水溶液)を入れ、酸化チタンナノチューブ板を設置した。
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. ホットプレートで温度を **55℃**で一定にした。
4. 横からキセノンランプで光照射した。
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。

用いた酸化チタン板の大きさは **1.0 x 5.0 cm** であり、Table 3-1-1 などの光触媒として作用する酸化チタンナノチューブ板の大きさは溶液に浸っていた **1.0 x 3.0 cm** の部分であった。

また、陽極酸化法時における陽極から陰極までの距離は **6 cm** で一定とした。

### 第3章 結果と考察

#### 3-1 光触媒の作製

##### 3-1-1 酸化チタンナノチューブの作製

チタン板を用いて酸化チタンナノチューブの作製を行った。実験条件を Table 3-1-1 に示す。

Table 3-1-1. Experimental conditions.

Photocatalysts	: TiO <sub>2</sub> nanotubes
Anodization	
Medium	: 1 wt.% HF solution(75 ml)
Anode	: Ti foil (30 mm x 10 mm x 0.20 mm, 99.5%)
Cathode	: Pt foil (30 mm x 20 mm x 0.10 mm, 99.99%)
Potential	: 20 V
Time	: 30 min
Calcination	
Atmosphere	: Air
Temperature	: 200~600 °C
Time	: 1~5 h

非担持の酸化チタンナノチューブと、金属を担持した酸化チタンナノチューブを用いた場合の水素生成量を比較するために、まず、最初に非担持の酸化チタンナノチューブの水素生成量を調べた。

酸化チタンナノチューブの作製における最適条件を検証するために、焼成時間、焼成温度をそれぞれ検討した。



### 3-1-2 焼成温度の影響

#### H<sub>2</sub> production

Photocatalysts	: TiO <sub>2</sub> nanotubes
Medium	: 10% methanol aqueous solution(30 mL)
Temperature	: 55°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xe lamp (5.5 mW cm <sup>-2</sup> for 320~410 nm)
Analysis	: GC with TCD

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则认为られたためである。

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。

まず、焼成温度を変化させた実験結果を Table 3-1-2、Fig. 3-1-2-a に示す。

また、SEM、XRD の測定結果をそれぞれ Fig. 3-1-2-b、Fig. 3-1-2-c に示す

結果から、焼成温度が 200°C の場合の水素生成量は、1.65 mmol/m<sup>2</sup> だった。

従って、焼成温度 200°C を最適条件とし、以後の実験を行った。

Table 3-1-2. H<sub>2</sub> production with TiO<sub>2</sub> nanotubes(calcinations time ; 3 h).

Calcination Temperature(°C)	H <sub>2</sub> production(mmol/m <sup>2</sup> )
200	0.0
300	1.7
400	1.3
500	0.6
600	0.1

n=6

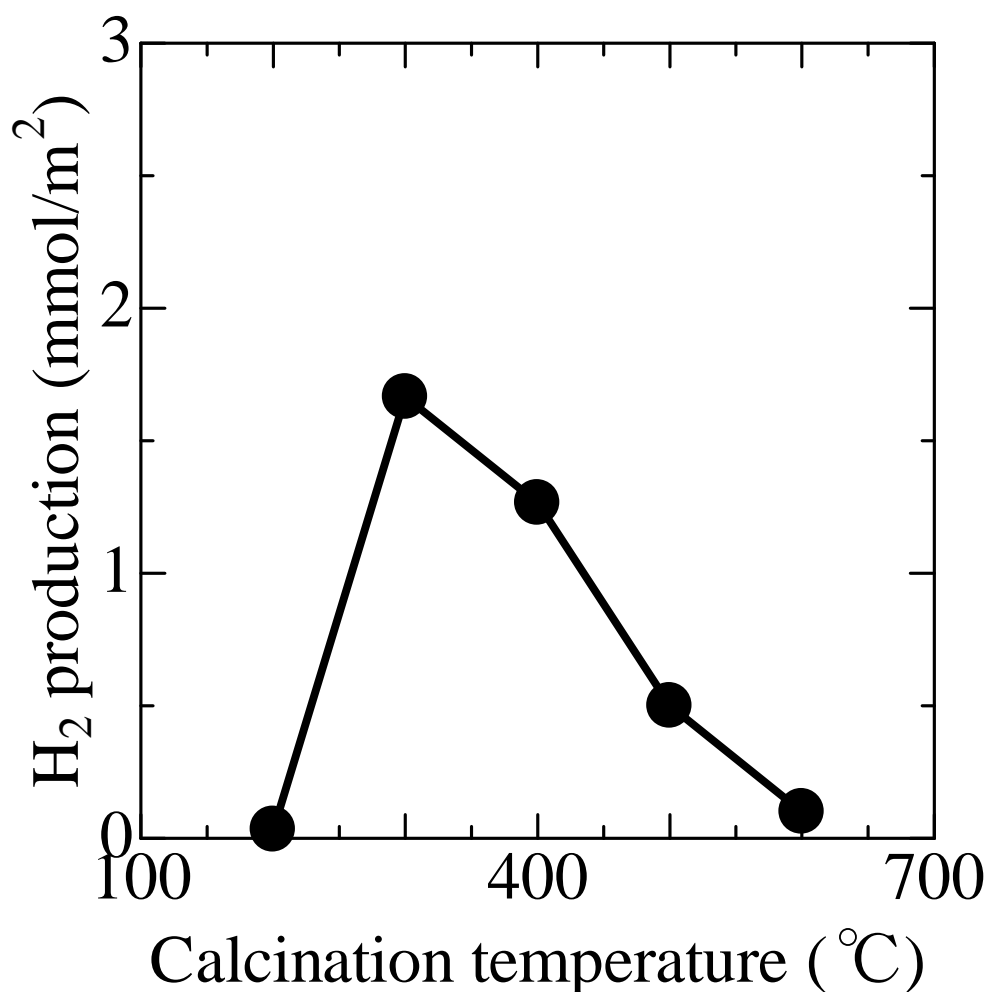


Fig. 3-1-2-a. Effect of calcination temperature on photocatalytic hydrogen production.

Anodization voltage; 20 V, anodization time; 30 min, calcination time; 3 h.

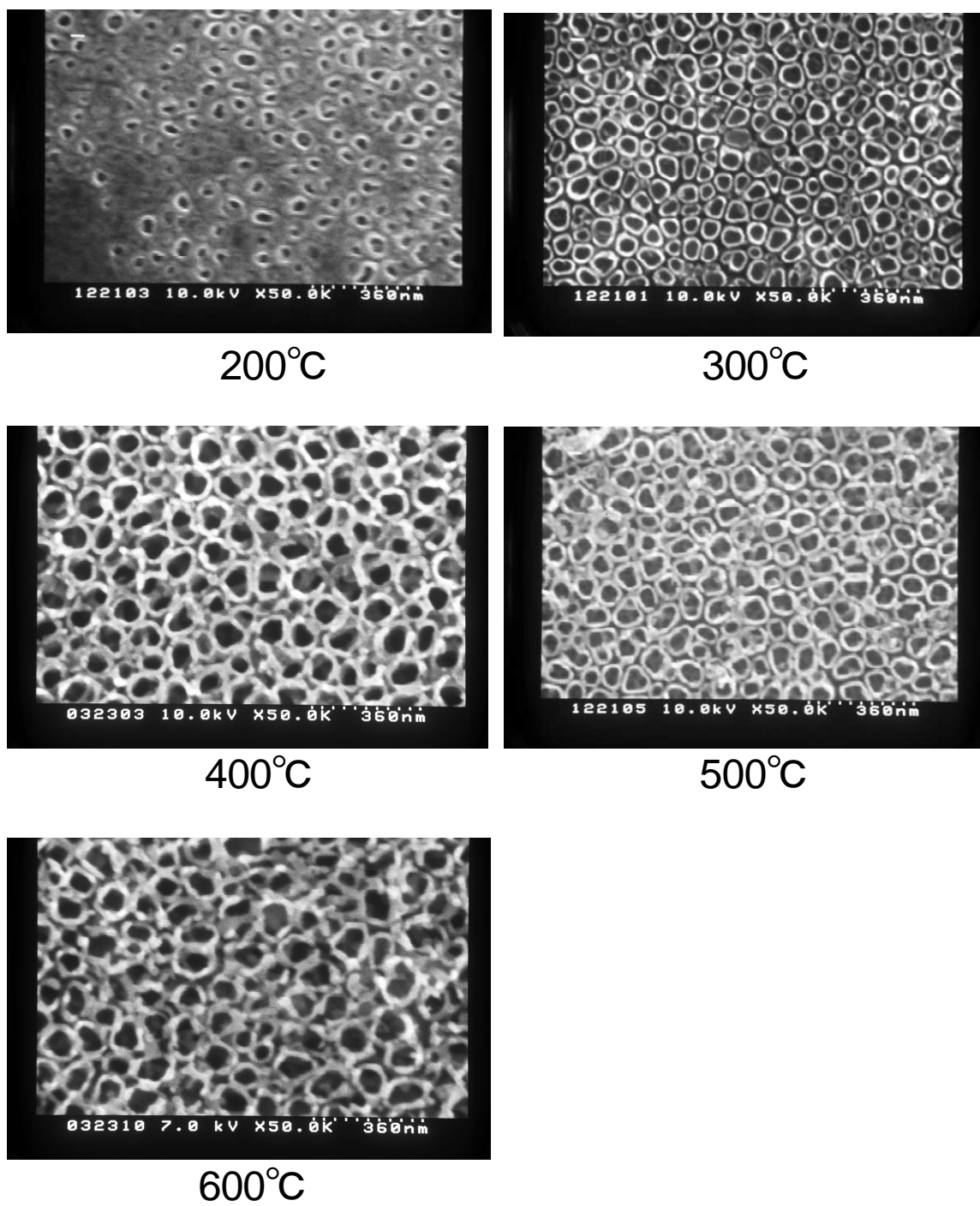


Fig. 3-1-2-b. SEM images of TiO<sub>2</sub> nanotube after calcination.

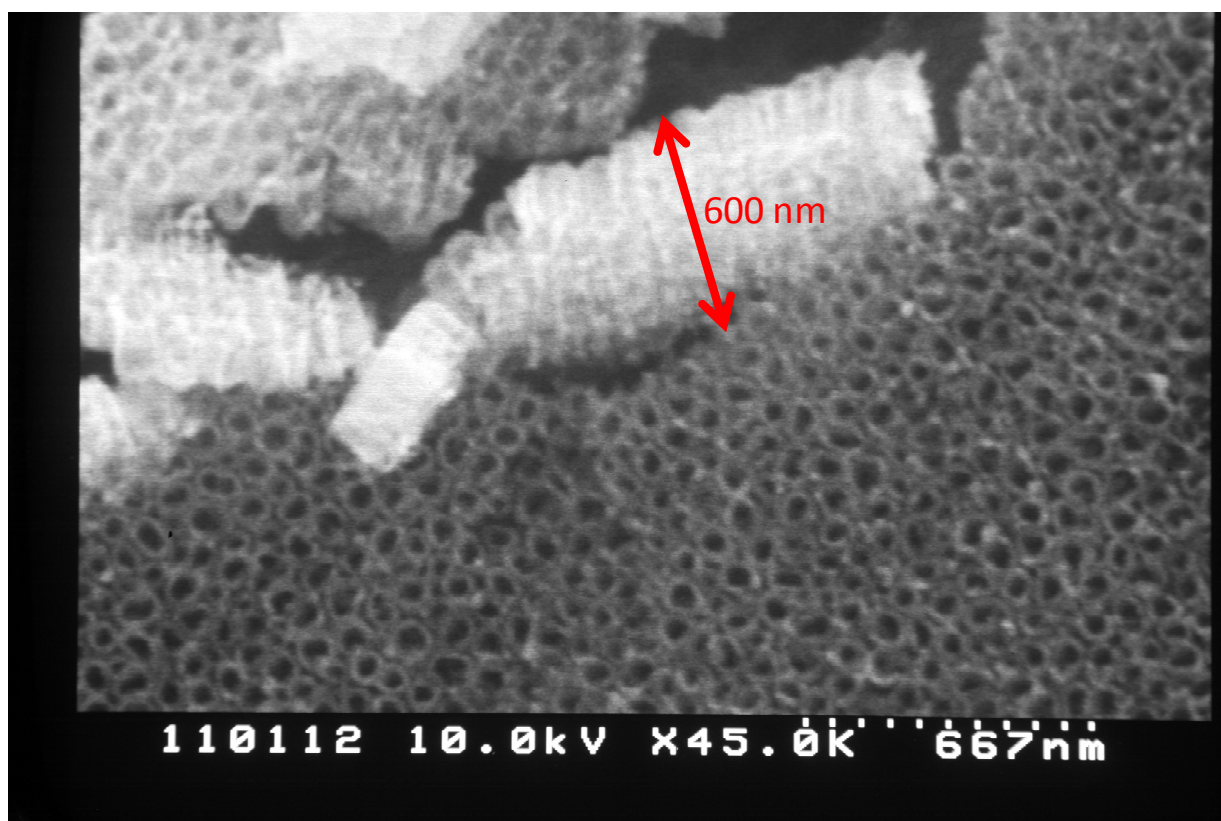


Fig. 3-1-2-c. SEM images of  $\text{TiO}_2$  nanotube after calcinations(cross-section view).

まず、Fig. 3-1-2-b に、酸化チタンナノチューブを作製し、 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ で焼成を 3 時間行った場合の SEM 画像を示す。

この画像は、チタン板表面を上部から撮影したものである。 $200^\circ\text{C}$ の場合では、強固なナノチューブが作製されておらず、電子顕微鏡観測時に、ナノチューブが壊れていくのが観測された。焼成温度  $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ では、約 80 nm の酸化チタンナノチューブが作製されていることが確認できた。

酸化チタンナノチューブの断面図からナノチューブの長さが約 600 nm ということが観測された。

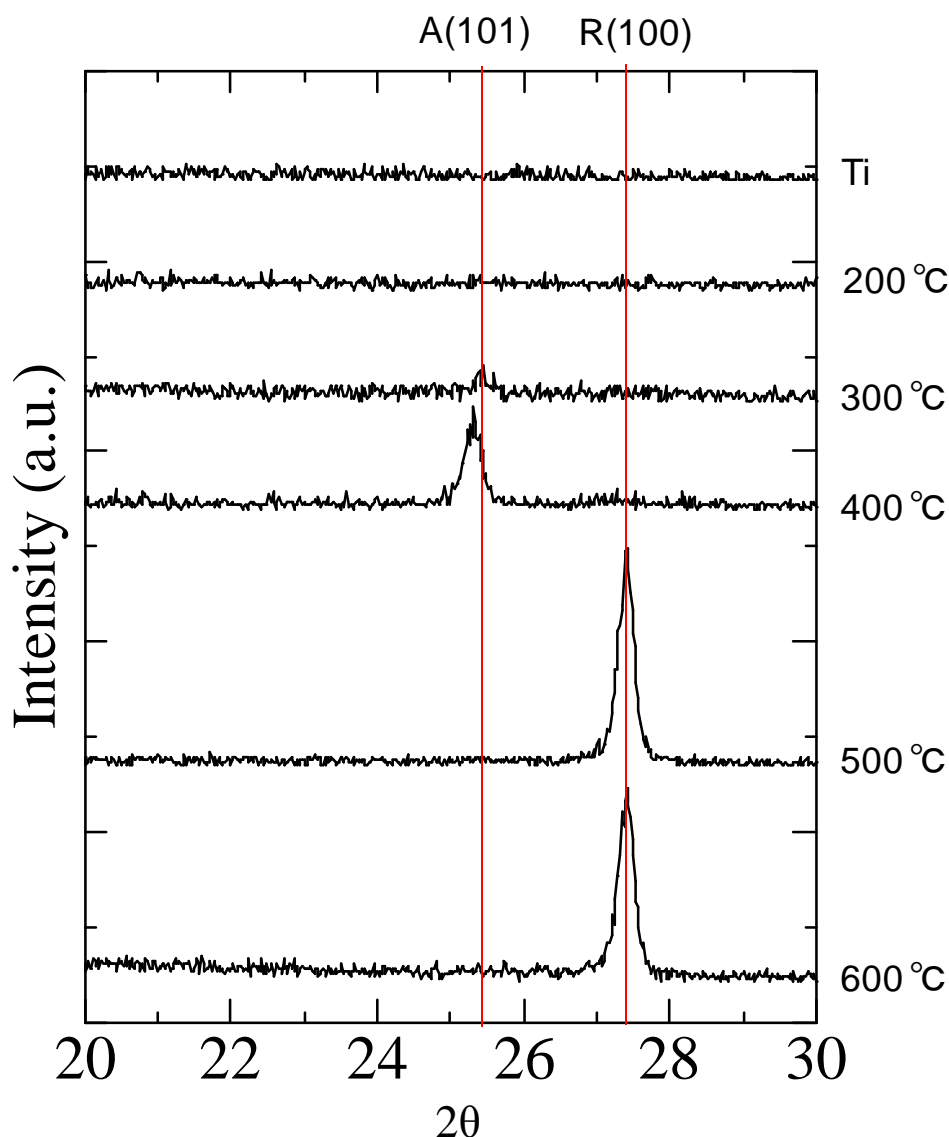


Fig. 3-1-2-d. XRD patterns for  $\text{TiO}_2$  nanotubes.

焼成温度  $200^\circ\text{C}$  の場合、アナターゼ相、ルチル相とも観測されず、アモルファス状態だと推測される。焼成温度  $300^\circ\text{C}$  と  $400^\circ\text{C}$  ではアナターゼのピークが観測され、焼成温度  $500^\circ\text{C}$  と  $600^\circ\text{C}$  ではルチル相のピークが観測された。したがって、アナターゼ相が観測された焼成温度  $300^\circ\text{C}$  ～  $400^\circ\text{C}$  で高い水素生成が見られたと思われる。以後の実験では焼成温度  $300^\circ\text{C}$  で行った。A(101)はアナターゼ相のピークであり、R(100)はルチル相のピークである。

### 3-1-3 焼成時間の影響

次に、焼成時間の検討を行った。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.

H <sub>2</sub> production	
Photocatalysts	: TiO <sub>2</sub> nanotubes
Medium	: 10% methanol aqueous solution(30 mL)
Temperature	: 55°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xe lamp (5.5 mW cm <sup>-2</sup> for 320~410 nm)
Analysis	: GC with TCD

3-1-2 の結果より、最適焼成温度が 300°Cであったので、焼成温度を 300°C固定して実験を行った。

Table 3-1-3-b. H<sub>2</sub> production with TiO<sub>2</sub> nanotubes(calcinations temperature ; 300°C).

Calcination time(h)	H <sub>2</sub> production(mmol/m <sup>2</sup> )
1	0.2
2	2.1
3	1.7
4	0.2
5	0.4

n=6

焼成時間 2 時間で水素生成量が最大となったため、焼成時間 2 時間を最適条件とし、以後の実験に用いることとする。

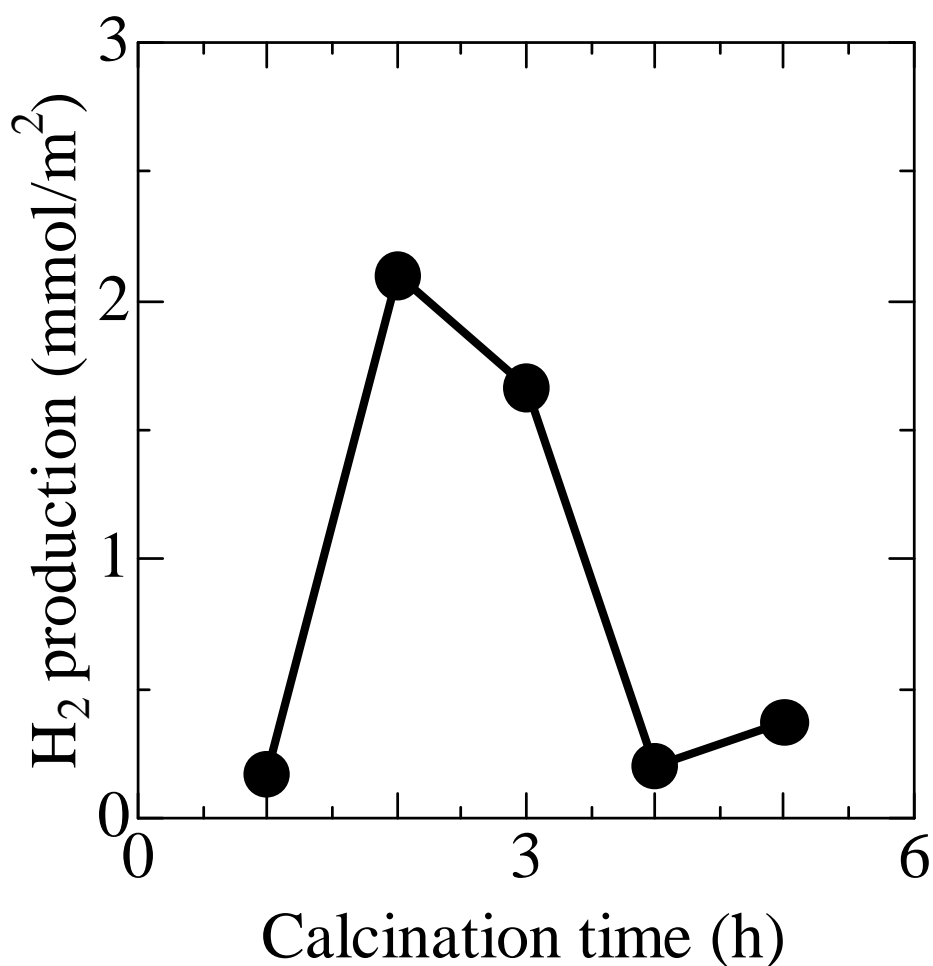


Fig. 3-1-3-a. Effect of calcination time on photocatalytic hydrogen production.

Anodization voltage; 20 V, anodization time; 30 min, calcination temperature; 300°C.

### 3-1-4 焼成方法の検討

ここで、本法で作製した酸化チタンナノチューブと、チタン板上にバーナーによる酸化被膜について、それぞれの水素生成量の比較を行った。今回陽極酸化法を用いた後、炉で  $300^{\circ}\text{C}$ 、2 時間で焼成した酸化チタンナノチューブと、バーナーにより作製した酸化チタン被膜による結果を Table 3-1-4 に示す。

陽極酸化法を用いたものは、バーナーによる酸化チタン被膜の水素生成量と比較すると、約 81 倍生成量が大きい。

TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> production	
	μmol	mmol/m <sup>2</sup>
Nanotube(this work)	0.6	2.1
Plate*	0.0085	0.026

\*TiO<sub>2</sub> plate was fabricated by the calcinations method.



### 3-1-5 陽極酸化法の溶媒の検討

次に、酸化チタンナノチューブを作製するときの溶媒の種類の検討を行った。文献に報告されている、酸化チタンナノチューブが良好に作製される条件で、ナノチューブを作製し、水素生成を行った。フッ化水素酸に酢酸を加えた場合、フッ化アンモニウム塩の場合、また硫酸アンモニウムを加えた場合を検討したが、最も水素が生成したのが、フッ化水素酸 1.0 wt% の場合であったため、以後実験は、1.0wt% のフッ化水素酸水溶液でナノチューブを作製し、水素生成を行った。

実験結果を Table3-1-5、Fig. 3-1-5 に示す。

Table 3-1-5. Hydrogen evolution from aqueous methanol solution with  $\text{TiO}_2$  nanotube.

Salt	Hydrogen evolution ( $\text{mmol/m}^2$ )
HF(0.5 wt%)	0.8
HF(1.0 wt%)	2.1
HF(0.5 wt%)/ $\text{CH}_3\text{COOH}$ =7:1	1.4
HF(1.0 wt%)/ $\text{CH}_3\text{COOH}$ =7:1	0.7
$\text{NH}_3\text{F}$ (0.5 wt%)	0.3
$\text{NH}_3\text{F}$ (0.5 wt%)+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1 M)	1.5
$\text{NH}_3\text{F}$ (1.0 wt%)+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1 M)	0.5

n=6

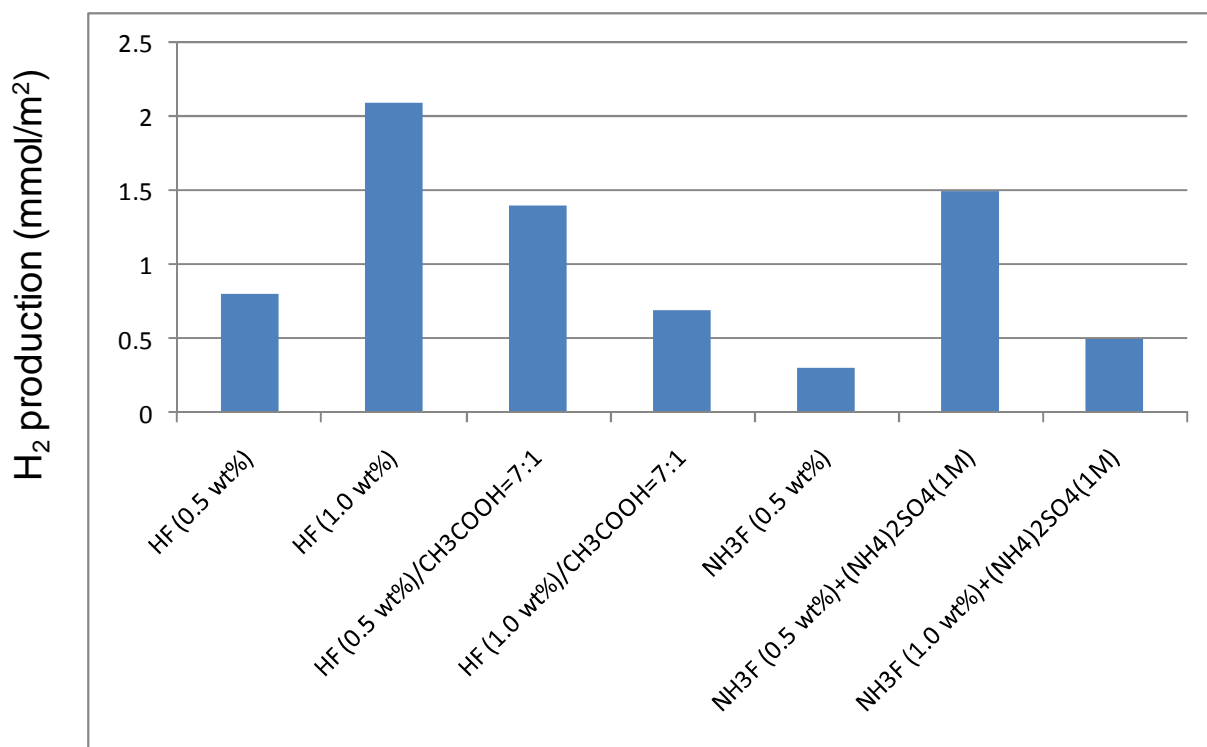


Fig. 3-1-5. Effect of media for anodization method on photocatalytic hydrogen production. Anodization voltage; 20 V, anodization time; 30 min, calcination temperature; 300 °C , calcination time; 2h.

## 3-2 金属担持濃度の影響

### 3-2-1 Pt/TiO<sub>2</sub> の白金担持濃度の影響

次に、Pt/TiO<sub>2</sub> 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 3-2-1-a、結果を Table 3-2-1-b、Fig. 3-2-1 に示す。

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

H <sub>2</sub> production	
Photocatalysts	: Pt/TiO <sub>2</sub> nanotubes
Medium	: 10% methanol aqueous solution(30 mL)
Temperature	: 55°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xe lamp (5.5 mW cm <sup>-2</sup> for 320~410 nm)
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、他の金属との同時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被膜し、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 3-2-1-b. Effect of Pt amount in the methanol solution on Photocatalytic hydrogen production.

Pt amount	Hydrogen evolution (mmol/m <sup>2</sup> )
(0)	2.1
20 µg (0.7 µg/ml)	2.7
50 µg (1.7 µg/ml)	24
70 µg (2.3 µg/ml)	19
100 µg (3.3 µg/ml)	3.2

n=6 The Pt amount is added into 30 ml methanol solution.

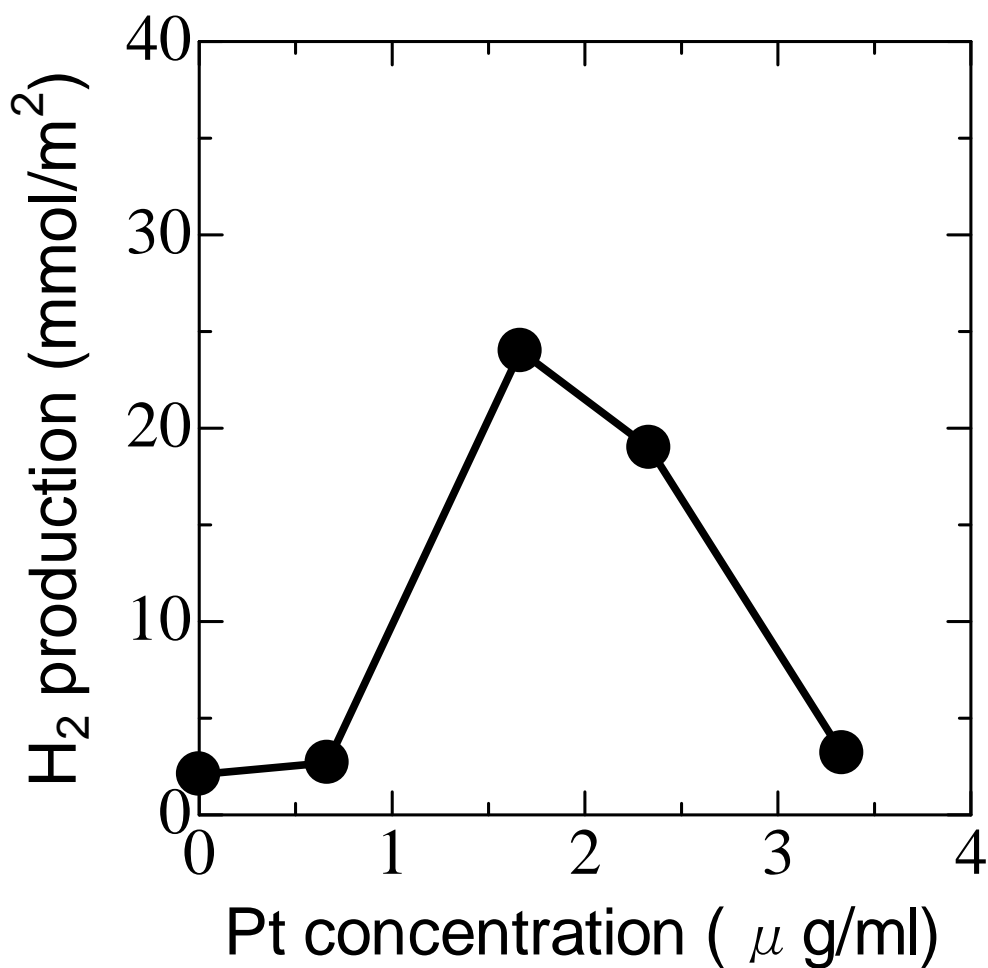


Fig. 3-2-1-b. Effect of Pt concentration in 10% methanol solution on photocatalytic hydrogen production.

### 3-2-2 Cu/Pt/TiO<sub>2</sub> の銅担持濃度の影響

次に、Cu/Pt/TiO<sub>2</sub> の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 3-2-2-a、結果を Table 3-2-2-b、Fig. 3-2-2 に示す。

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

H <sub>2</sub> production	
Photocatalysts	: Cu/Pt/TiO <sub>2</sub> nanotubes
Medium	: 10% methanol aqueous solution(30 mL)
Temperature	: 55°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xe lamp (5.5 mW cm <sup>-2</sup> for 320~410 nm)
Analysis	: GC with TCD

Table 3-2-2-b. Hydrogen evolution from aqueous methanol solution with Cu/Pt/TiO<sub>2</sub> nanotube.

Pt, Cu amount	Hydrogen evolution (mmol/m <sup>2</sup> )
Pt 50 µg (1.7 µg/ml) Cu 20 µg (0.7 µg/ml)	23
Pt 50 µg (1.7 µg/ml) Cu 30 µg (1.0 µg/ml)	20
Pt 50 µg (1.7 µg/ml) Cu 40 µg (1.3 µg/ml)	27
Pt 50 µg (1.7 µg/ml) Cu 50 µg (1.7 µg/ml)	26

n=6

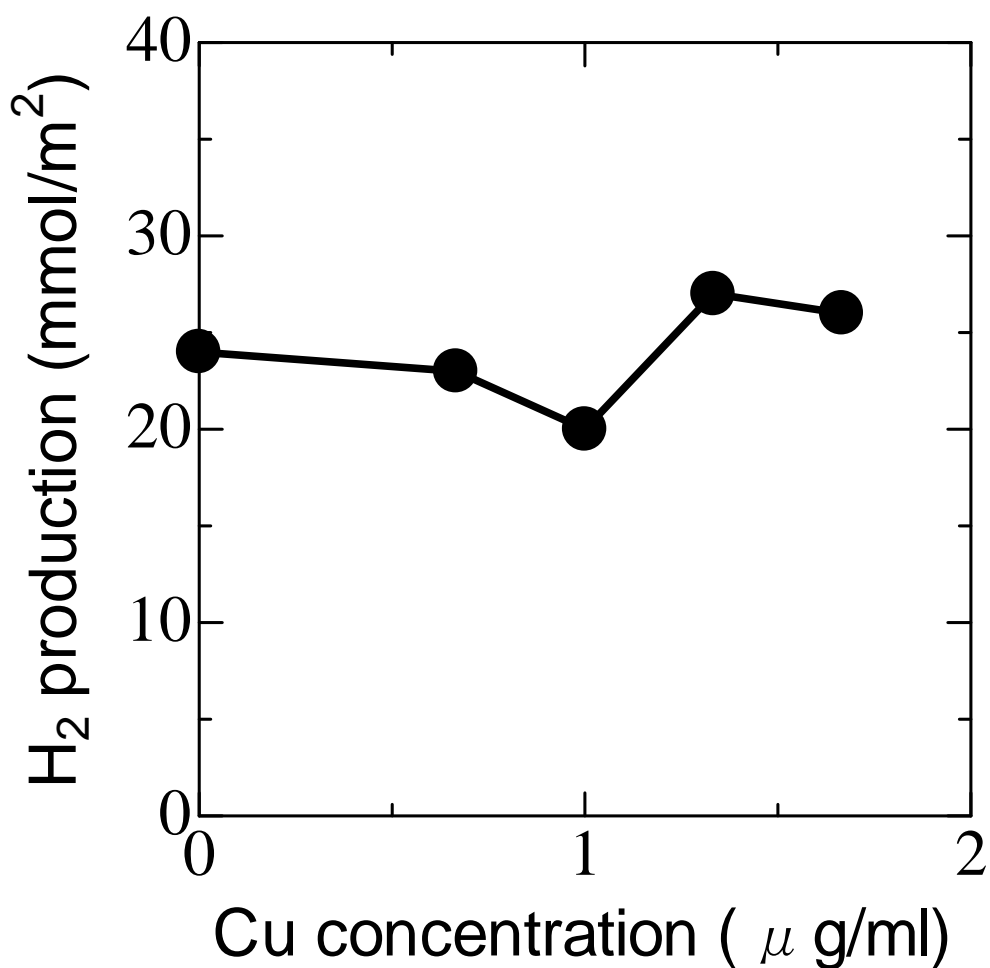


Fig. 3-2-2-b. Effect of Cu concentration in 10% methanol solution on photocatalytic hydrogen production.

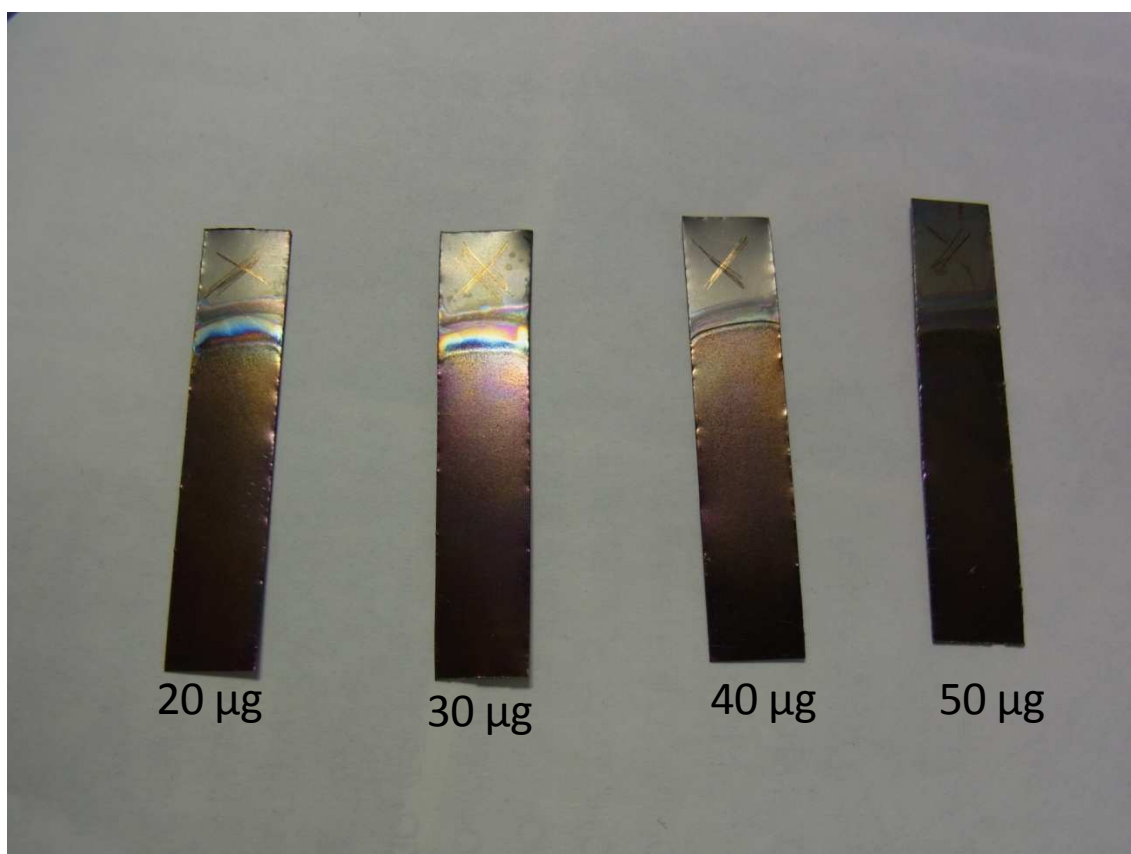


Fig. 3-2-2-c. Cu/Pt/TiO<sub>2</sub> plates.

### 3-2-3 Ni/Pt/TiO<sub>2</sub> のニッケル担持濃度の影響

次に、Ni/Pt/TiO<sub>2</sub> 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 3-2-3-a、結果を Table 3-2-3-b、Fig. 3-2-3 に示す。超音波処理を用いないで陽極酸化法を用いた時の結果も Table 3-2-3-b に示す。

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

#### H<sub>2</sub> production

Photocatalysts	: Ni/Pt/TiO <sub>2</sub> nanotubes
Medium	: 10% methanol aqueous solution(30 mL)
Temperature	: 55°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xe lamp (5.5 mW cm <sup>-2</sup> for 320~410 nm)
Analysis	: GC with TCD

Table 3-2-3-b. Hydrogen evolution from aqueous methanol solution with Ni/Pt/TiO<sub>2</sub> nanotube.

Pt, Ni amount	Hydrogen evolution (mmol/m <sup>2</sup> )
Pt 50 µg (1.7 µg/ml)	25
Ni 20 µg (0.7 µg/ml)	
Pt 50 µg (1.7 µg/ml)	38
Ni 30 µg (1.0 µg/ml)	
Pt 50 µg (1.7 µg/ml)	7.8
Ni 40 µg (1.3 µg/ml)	
Pt 50 µg (1.7 µg/ml)	17
Ni 50 µg (1.7 µg/ml)	
Pt, Ni amount (no sonication)	Hydrogen evolution (mmol/m <sup>2</sup> )
Pt 50 µg (1.7 µg/ml)	1.2
Ni 40 µg (1.3 µg/ml)	

n=6



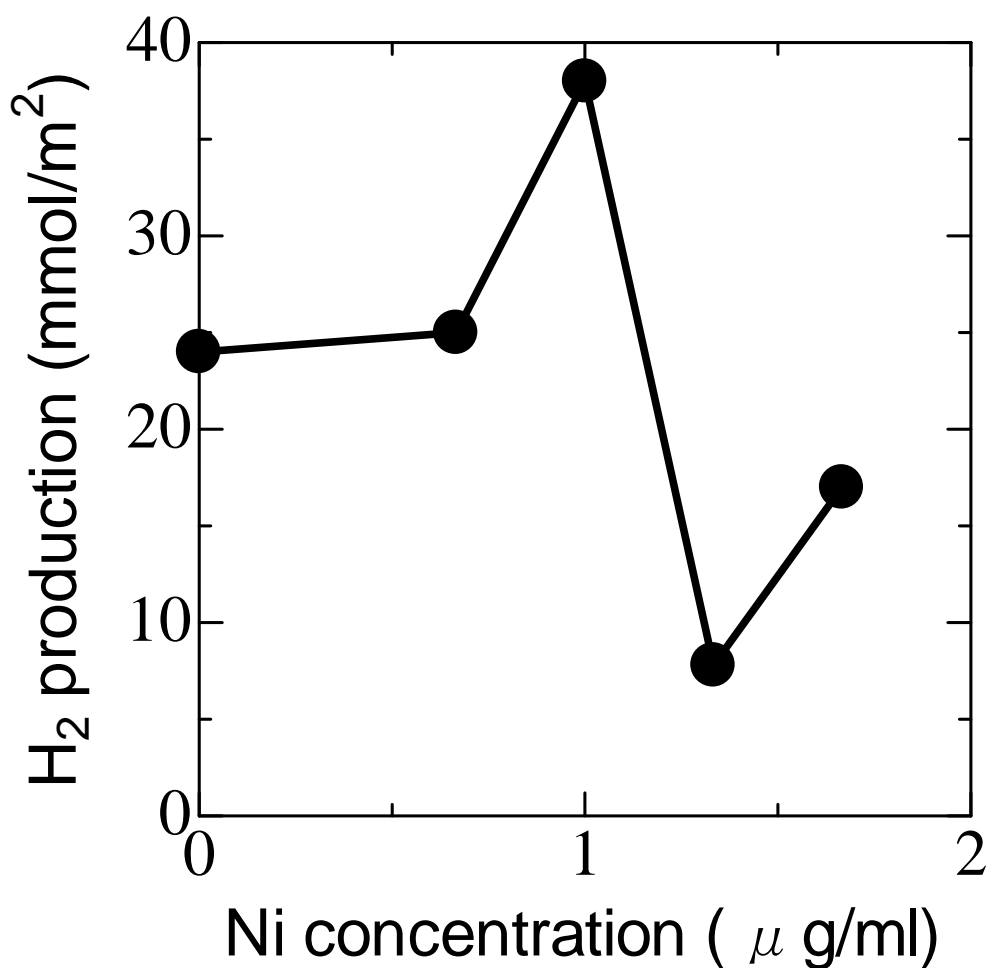


Fig. 3-2-3-b. Effect of Ni concentration in 10% methanol solution on photocatalytic hydrogen production.

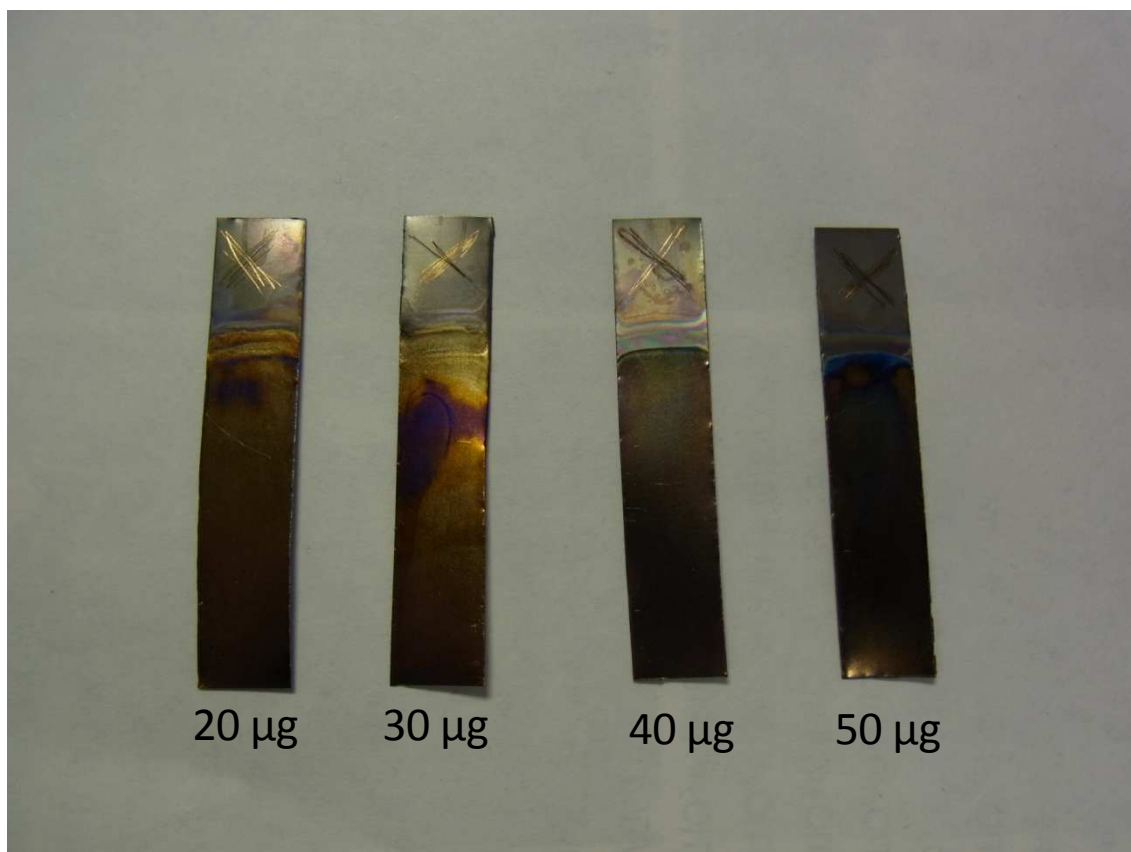


Fig. 3-2-3-c. Ni/Pt/TiO<sub>2</sub> plates.

### 3-2-4 金属担持量の比較

実験後の溶液を原子吸光法を用いて溶液の測定を行った。その結果をそれぞれ Cu/Pt/TiO<sub>2</sub> の Pt 濃度の影響は Table 3-2-4-a、Ni/Pt/TiO<sub>2</sub> の Pt 濃度の影響は Table 3-2-4-b、Cu/Pt/TiO<sub>2</sub> の Cu 濃度の影響は Table 3-2-4-c、Ni/Pt/TiO<sub>2</sub> の Ni 濃度の影響は Table 3-2-4-d

Table 3-2-4-a. Amount of deposition Pt (Cu/Pt/TiO<sub>2</sub>).

Pt 濃度(μg/ml)	実験後 Pt 濃度(ng/ml)	Pt 担持量(μg/cm <sup>2</sup> )	水素生成量(mmol/m <sup>2</sup> )
1.67	88.6	15.8	23
1.67	21.4	16.5	20
1.67	40.8	16.3	27
1.67	22.3	16.4	26

Pt を担持した結果、担持量の変化と水素生成量との間に関係性は見られなかった。

Table 3-2-4-b. Amount of deposition Pt (Ni/Pt/TiO<sub>2</sub>).

Pt 濃度(μg/ml)	実験後 Pt 濃度(ng/ml)	Pt 担持量(μg/cm <sup>2</sup> )	水素生成量(mmol/m <sup>2</sup> )
1.67	245	14.2	25
1.67	322	13.4	38
1.67	264	14.0	7.8
1.67	577	10.9	17

Pt を担持した結果、担持量の変化と水素生成量との間に関係性は見られなかった。

Table 3-2-4-c. Amount of deposition Cu (Cu/Pt/TiO<sub>2</sub>).

Cu 濃度(μg/ml)	実験後 Cu 濃度(ng/ml)	Cu 担持量(μg/cm <sup>2</sup> )	水素生成量(mmol/m <sup>2</sup> )
0.67	0.29	6.7	23
1.00	0.46	10.0	20
1.33	0.74	13.3	27
1.67	1.10	16.7	26

Cu を担持した結果、ほぼすべての Cu が担持されていたが、担持量と水素生成量に変化が現れなかった。

Table 3-2-4-d. Amount of deposition Ni (Ni/Pt/TiO<sub>2</sub>).

Ni 濃度(μg/ml)	実験後 Ni 濃度(ng/ml)	Ni 担持量(μg/cm <sup>2</sup> )	水素生成量(mmol/m <sup>2</sup> )
0.67	0.59	6.7	25
1.00	0.86	10.0	38
1.33	1.11	13.3	7.8
1.67	1.37	16.7	17

Ni を担持した結果、ほぼすべての Ni が担持されていたが、担持量が 10.0 μg/cm<sup>2</sup> になったときに水素生成量が最大の 38 mmol/m<sup>2</sup> となった。

### 3-2-5 酸化チタンナノチューブ生成機構

酸化チタンナノチューブの生成機構を Fig. 3-2-5 に示す。

- (a) 酸化チタンの層がチタン板上に形成する。
- (b) 結晶が形成することにより、酸化チタンの層に亀裂が入り、孔(pore)が形成する。
- (c) フッ化物イオンによりフッ素錯体を形成し、溶解するために孔が成長していく。
- (d) チタン板まで孔が成長すると、すぐに酸化チタンの層が再び形成する。
- (e) くぼみ(void)が孔の間に形成する。
- (f) 酸化チタンのナノチューブが形成する。

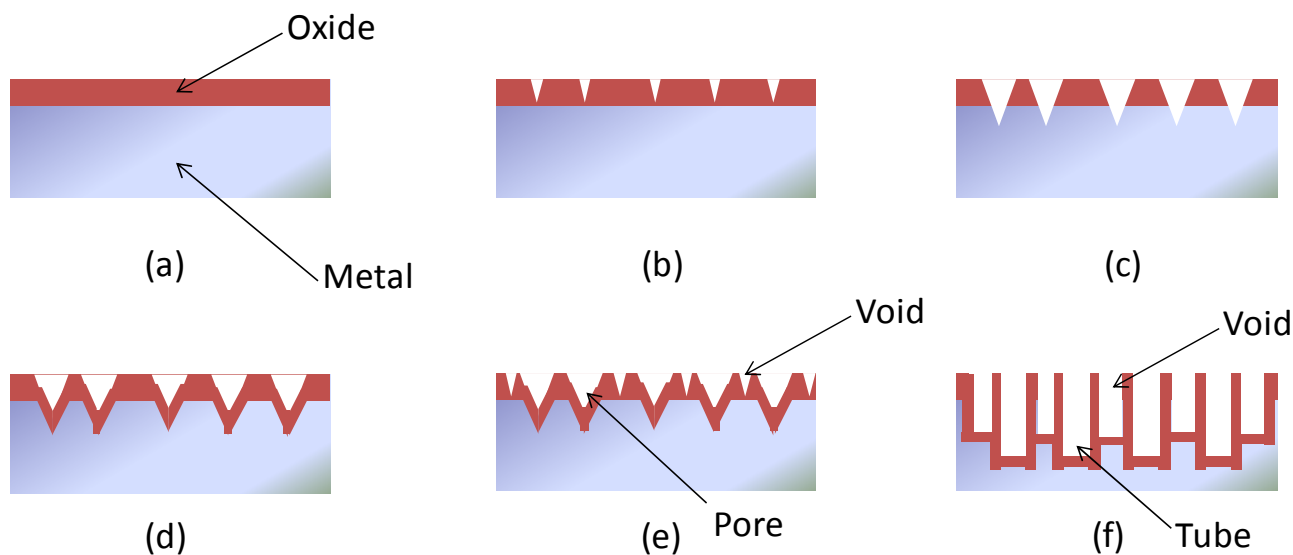


Fig. 3-2-5. Schematic diagram of formation of titania nanotube arrays.

(a) oxide layer formation

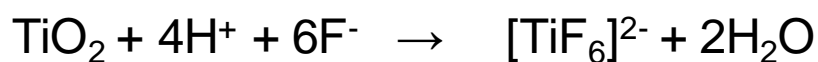
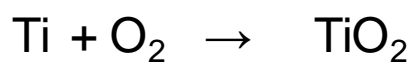
(b) burst of oxide by the formation of crystallites (pore formation)

(c) growth of the pores due to field-assisted dissolution of titania

(d) immediate repassivation of pore tips

(e) voids formation in the metallic part between the pores

(f) formation of nanotubes of titania



### 3-2-6 酸化チタンナノチューブへの金属担持の機構

ニッケルと白金を同時に担持させながら、水素生成を行った場合の機構を Fig. 3-2-6 に示す。

酸化チタンに光を照射すると光触媒作用により電子ホール対が形成する。

酸化チタンに金属を担持させることにより、電子を補足させ、電子とホールの再結合を抑制し、反応が効率よく進むということが一般に知られている。

そこで光触媒作用により発生した電子を用いることで上記の式のように酸化チタンナノチューブ上に金属を析出させる。

また、酸化還元電位の関係でニッケルよりも先に白金が酸化チタンナノチューブに担持されることが考えられる。

白金とニッケルが良好な助触媒となり、酸化反応や水素生成反応を促進したと思われる。

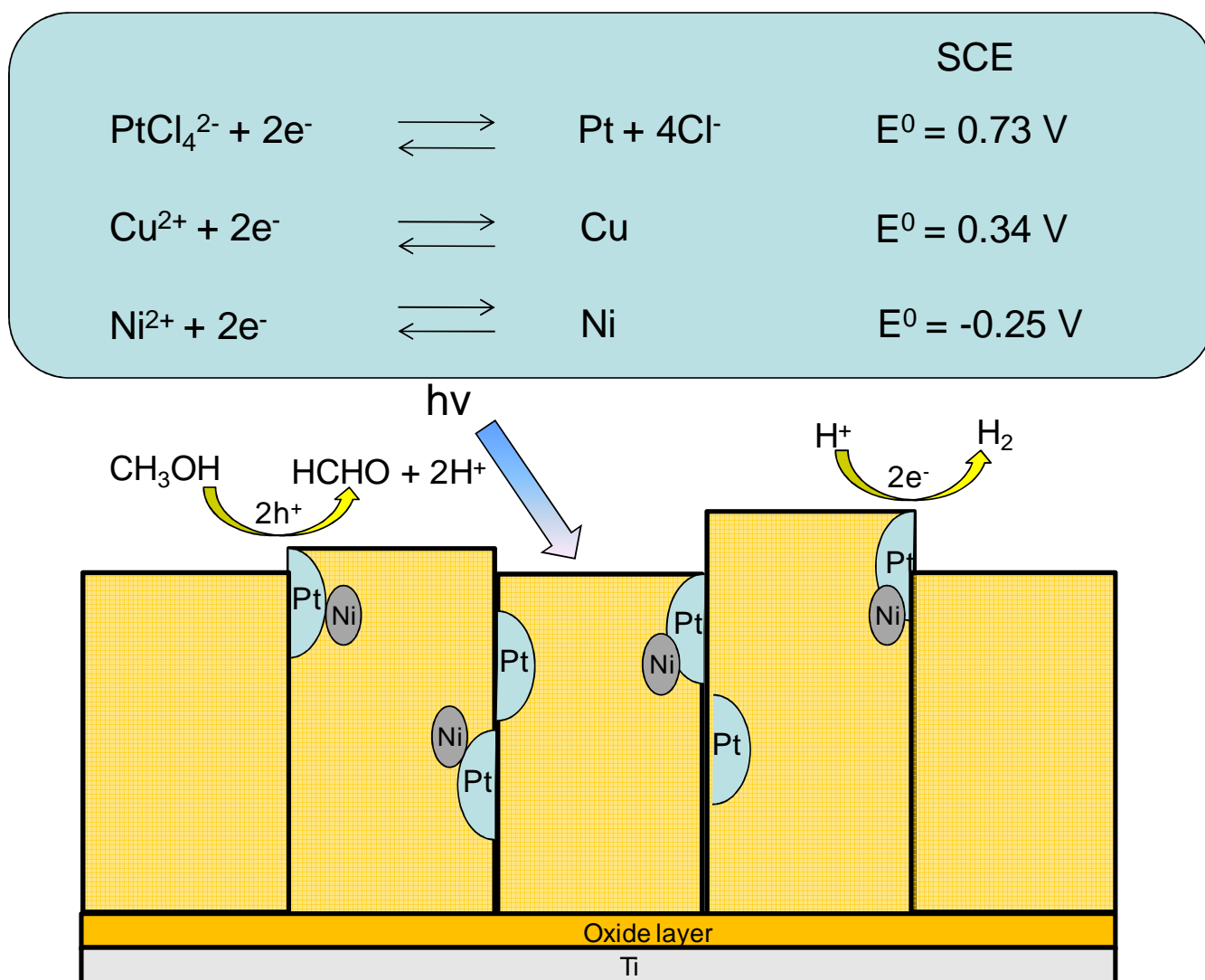


Fig. 3-2-6. Mechanism for photocatalytic hydrogen production with Ni/Pt/TiO<sub>2</sub> nanotubes.



### 3-3 考察

陽極酸化を開始すると、チタン電極の色が、紫、青、黄、赤、薄緑色に変化し、ナノチューブが生成していることが示唆された。走査型電子顕微鏡により、約 70 nm 程度のナノチューブができていることを確認した。この酸化チタンナノチューブによりメタノール水溶液から水素を発生させたところ、水素の発生を確認することができた。熱処理温度の影響検討し、300℃で最も水素生成量が高かった。最適な熱処理時間は2時間であった。

続いて、光析出法を用いて金属をナノチューブ表面に担持させながら、同時に水素生成を試み、水素生成量を向上させた。白金を担持させながら水素を生成させると、水素生成量が約 11 倍向上した。白金と銅を同時に担持させた場合には、白金のみと比較してほとんど同じであった。しかし、白金とニッケルを同時に担持すると、さらに水素生成量が向上し、金属を担持しない場合と比較して、水素生成量が約 18 倍増加した。

陽極酸化法により、チタン板から作製された酸化チタンナノチューブは、配向性が高く、粉末のものと比較すると、板の上に作製する酸化チタンナノチューブのほうが粉末のものよりも、見かけの単位面積当たりで生成される水素の量が大きくなると考えられる。

金属担持は光触媒活性を改善するための有力な方法の一つであり、金属による光電子の補足は、光触媒過程における律速段階であると考えられる。

他文献においては、ガラス板上にスクリーンプリンティングによって酸化チタンを被覆させ、作製した酸化チタンナノチューブ試料での実験では、水素生成量は  $0.15 \text{ ml/cm}^2\text{h}^{-1}$  となり、本研究では  $0.0016 \text{ ml/cm}^2\text{h}^{-1}$  であり、本研究の約 100 倍であった。また、そこに CdS を化学析出法により酸化チタンナノチューブに担持したものは非担持の水素生成量の 7.46 倍であった。本研究では Ni と Pt の同時担持により、非担持の水素生成量よりも 18 倍増加しているため、増加率は大きくなっている。

また、焼成条件を検討している他文献では 400℃で 3 時間焼成した場合の酸化チタンナノチューブが最も水素生成量が高くなっていたが、本研究では 300℃、2 時間で水素生成量が最大になった。

焼成温度に関して、他文献では酸化チタンナノチューブを作製し XRD パターンを、300℃で焼成を行うとアナターゼ層が現れ始め、450℃近くで行うとルチル層が現れ始めた。本研究の XRD パターンと対応していた。

また、酸化チタンをフィルム上にして焼成している文献では **500-600℃** で焼成しているが、アナターゼ構造を有していると報告している。これは、酸化チタンナノチューブと、粒子状の酸化チタンとは構造が違っていると考えられる。

## 第4章 修飾型酸化チタン光触媒を利用した水素生成に関する研究

### 4-1 P-25 TiO<sub>2</sub> を用いた水素生成

P-25 TiO<sub>2</sub> を用いて水素生成実験を行った。実験条件を Table 4-1-1.、結果を Table 4-1-2. に示す。

Table 4-1-1. Experimental conditions.

Photocatalyst	: TiO <sub>2</sub> 20 mg Degussa P-25 (80% anatase and 20% rutile, Surface area 50 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> , 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 <sup>-2</sup> )
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 TiO<sub>2</sub> の水素生成量を調べた。

今回メタノール水溶液を用いた一つ目の理由は、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、二つ目の理由は、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 TiO<sub>2</sub> を用いた場合の水素生成量は、0.7 μmol だった。

従って、担持濃度 0 wt.%の時の水素生成量を 0.7 μmol とし、以後の実験を行った。

Table 4-1-2 . H<sub>2</sub> production with P-25 TiO<sub>2</sub>

光触媒	P-25 TiO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> 生成量/ μmol	0.7

## 4-2 Pt/TiO<sub>2</sub> の白金担持濃度の影響

次に、Pt/TiO<sub>2</sub> 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 4-2-1.、結果を Table 4-2-2. に示す。

Table 4-2-1. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Pt/TiO <sub>2</sub> 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 <sup>-2</sup> )
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、他の金属担持酸化チタンとの比較を行うために、実験を行った。結果から、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 1 wt.%とした。

結果から、Pt/TiO<sub>2</sub> を用いた場合の水素生成量は、187 μmol だった。

従って、白金担持濃度 1 wt.%の時の水素生成量を 187 μmol とし、以後の実験を行った。

Table 4-2-2 . H<sub>2</sub> production with Pt/TiO<sub>2</sub>

Pt 濃度/ wt. %	1
H <sub>2</sub> 生成量/ μmol	187

### 4-3 Ag/Pt/TiO<sub>2</sub> の銀担持濃度の影響

次に、Ag/Pt/TiO<sub>2</sub> の銀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 4-3-1.、結果を Table 4-3-2.、図を Fig 4-3. に示す。

Table 4-3-1. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Ag/Pt/TiO <sub>2</sub> 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 <sup>-2</sup> )
Analysis	: GC with TCD

銀を用いた理由として、他の文献に銀を酸化チタンに担持した場合、水素生成量が向上したとの報告があったためである。

結果として、白金だけを担持させたものと比べて、あまり高い活性は得られなかった。

Table 4-3-2 . H<sub>2</sub> production with Ag/Pt/TiO<sub>2</sub>

Ag 濃度/ wt. %	0.01	0.05	1.0
H <sub>2</sub> 生成量/ μmol	180	176	0.4

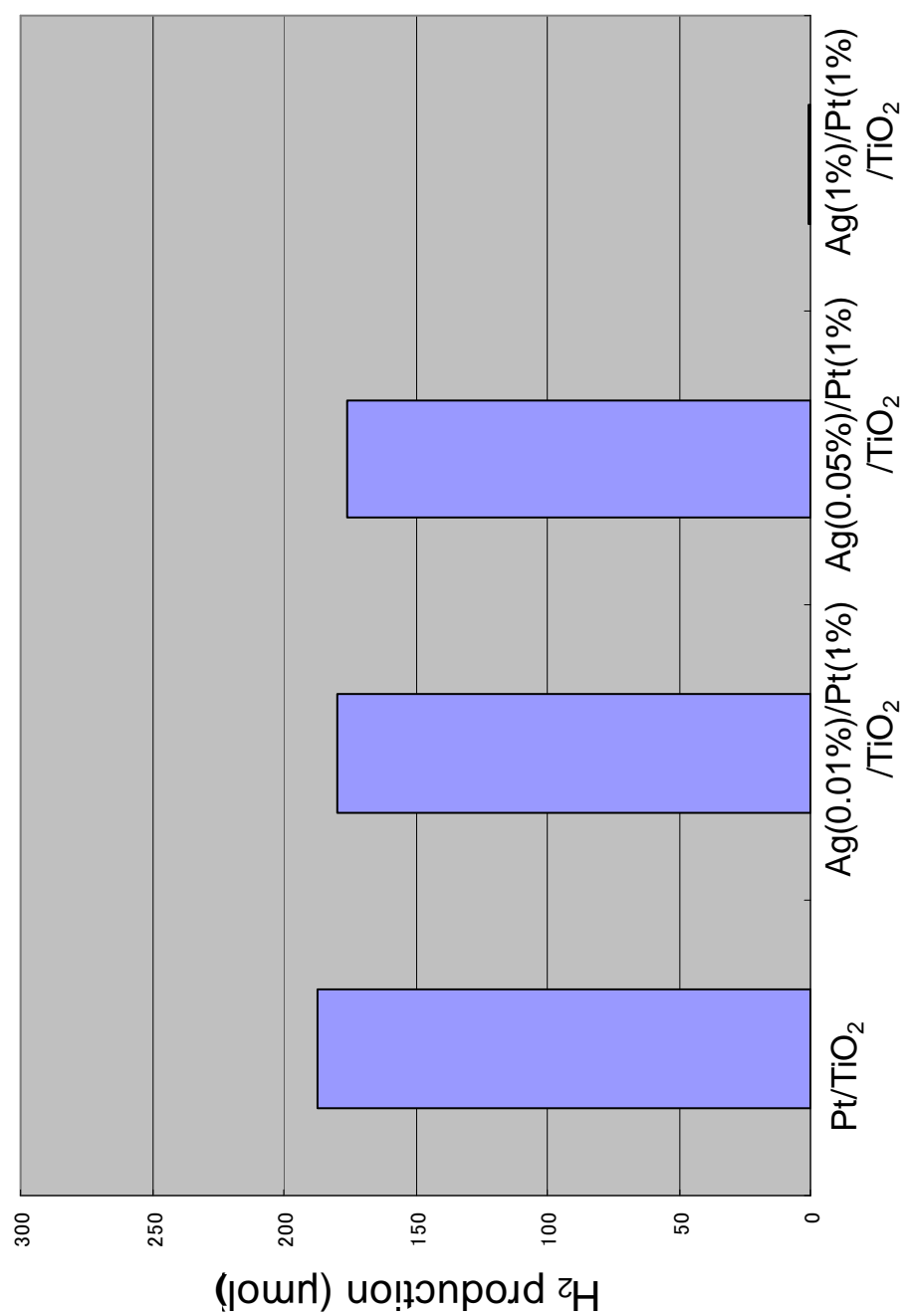


Fig. 4-3. Effect of Ag concentration on H<sub>2</sub> production with Ag/Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst.

#### 4-4 Cu/Pt/TiO<sub>2</sub> の銅担持濃度の影響

次に、Cu/Pt/TiO<sub>2</sub> の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 4-4-1.、結果を Table 4-4-2. に示す。

Table 4-4-1. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Cu/Pt/TiO <sub>2</sub> 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 <sup>-2</sup> )
Analysis	: GC with TCD

銅を用いた理由は、本研究室でも過去に、酸化チタン光触媒に銅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。  
結果から、担持濃度が 0.01 wt.% のときに水素生成量が増加し、効果があると思われる。

Table 4-4-2 . H<sub>2</sub> production with Cu/Pt/TiO<sub>2</sub>

Cu 濃度/ wt. %	0.005	0.01	0.05	1.0
H <sub>2</sub> 生成量/ μmol	173	234	152	107

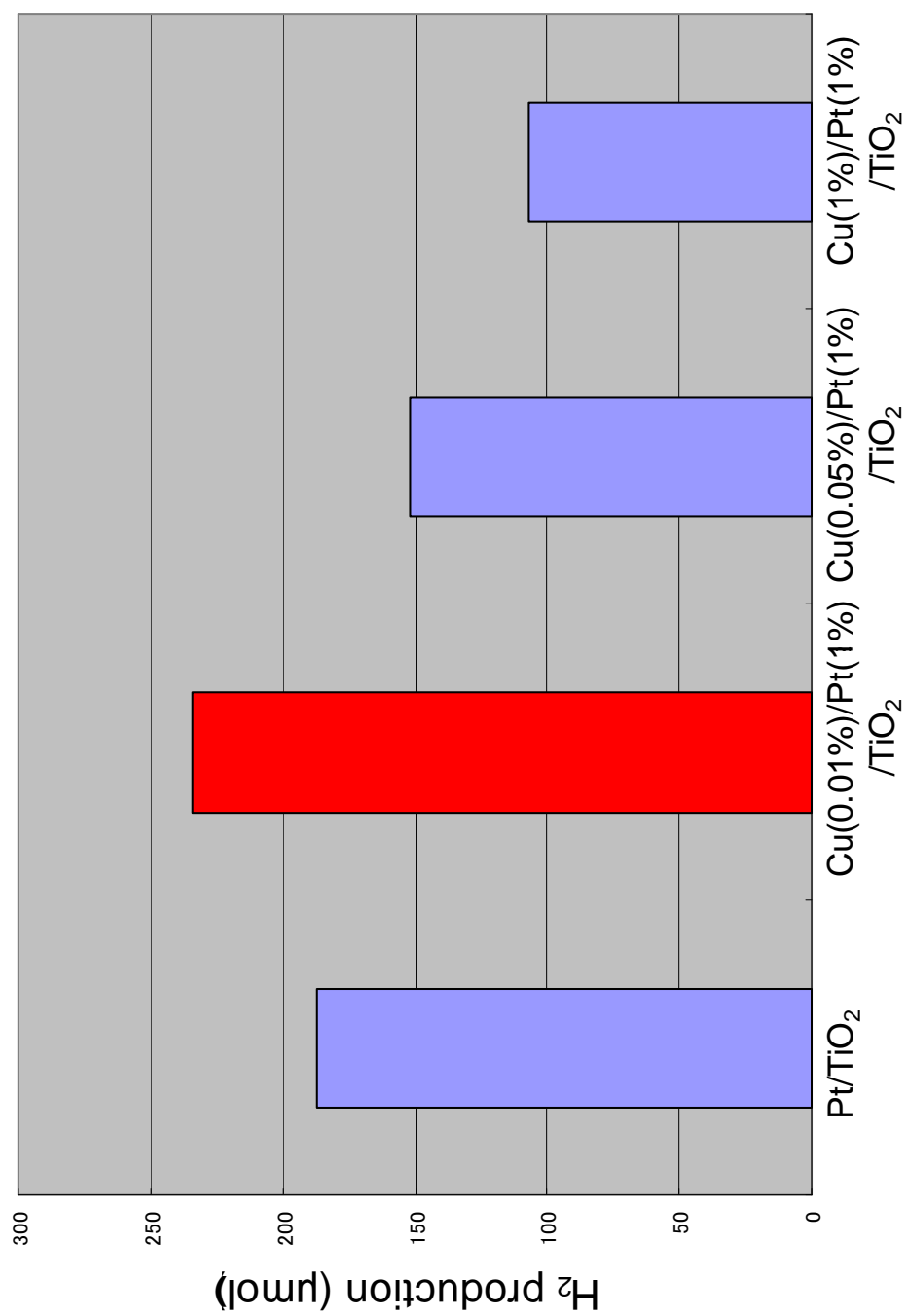


Fig. 4-4. Effect of Cu concentration on H<sub>2</sub> production with Cu/Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst.



#### 4-5 Ni/Pt/TiO<sub>2</sub> のニッケル担持濃度の影響

次に、Ni/Pt/TiO<sub>2</sub> のニッケル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 4-5-1. 、結果を Table 4-5-2. 図は Fig.4-7. に示す。

Table 4-5-1. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Ni/Pt/TiO <sub>2</sub> 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 <sup>-2</sup> )
Analysis	: GC with TCD

結果から、ニッケル担持濃度が 0.01 wt.% のとき、非担持の場合の水素生成量の約 340 倍水素が生成した。これは、ニッケルが効率よく電子の再結合を抑制することで、その結果多くの水素が生成したと考えられる。

Table 4-5-2 . H<sub>2</sub> production with Ni/Pt/TiO<sub>2</sub>

Ni 濃度/ wt. %	0.005	0.01	0.1
H <sub>2</sub> 生成量/ μmol	160	238	150

#### 4-6 Pd/Pt/TiO<sub>2</sub> のパラジウム担持濃度の影響

次に、Pd/Pt/TiO<sub>2</sub> のパラジ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 4-6-1.、結果を Table 4-6-2. 図は Fig. 4-6. に濃度を 0.01 wt.% に固定した場合の結果を他の金属との結果と並べて示す。

Table 4-6-1. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Pd/Pt/TiO <sub>2</sub> 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 <sup>-2</sup> )
Analysis	: GC with TCD

パラジウムを用いた理由として、パラジウムは周期表で白金の近くにあり、効果が似ていると思われたため。

結果として、他の金属の担持濃度で効果が高かった 0.01 wt.% で実験を行ったところ、あまり高い活性は見られなかった。

Table 4-6-2 . H<sub>2</sub> production with Pd/Pt/TiO<sub>2</sub>

Pd 濃度/ wt. %	0.01
H <sub>2</sub> 生成量/ μmol	168

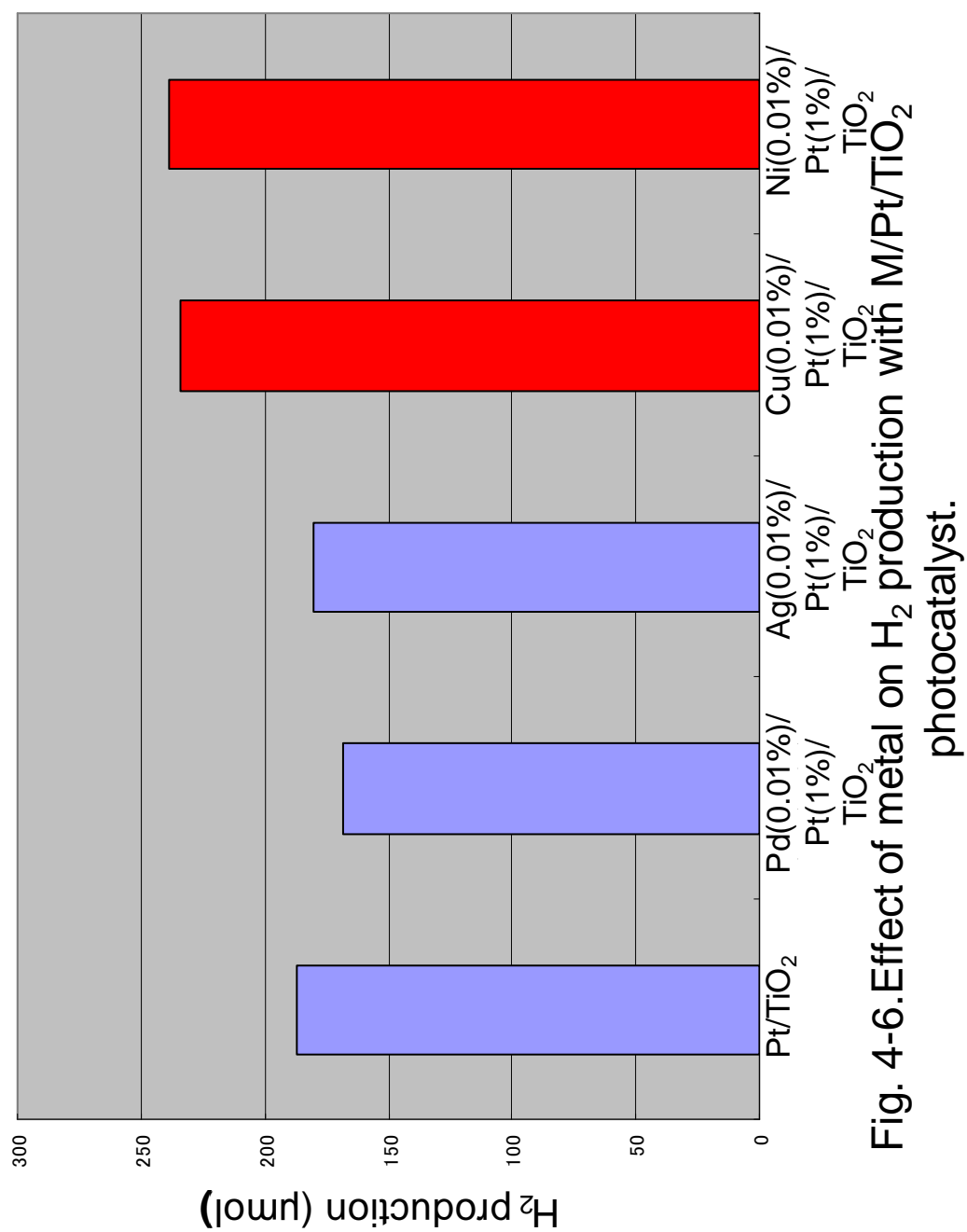


Fig. 4-6. Effect of metal on H<sub>2</sub> production with M/Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst.

#### 4-7 Ni/Pt/TiO<sub>2</sub> のニッケル担持濃度と白金担持濃度の影響

次に、Ni/Pt/TiO<sub>2</sub> のニッケル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 4-7-1.、結果を Table 4-7-2. 図を Fig. 4-7. に示す。

Table 4-7-1. Experimental conditions.

Photocatalyst	: Ni/Pt/TiO <sub>2</sub> 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 <sup>-2</sup> )
Analysis	: GC with TCD

ニッケルを担持させた場合の水素生成量が多かったため、ニッケルの担持濃度と白金の担持濃度をそれぞれ変化させて実験を行った。

結果として、ニッケルを 0.01 wt.%、白金を 1.0 wt.%担持させた場合水素生成量が向上した。

Table 4-7-2 . H<sub>2</sub> production with Ni/Pt/TiO<sub>2</sub>

Ni 濃度/ wt. %	0.01	0.1	0.005	0.01	0.1
Pt 濃度/ wt. %	0.1	0.1	1.0	1.0	1.0
H <sub>2</sub> 生成量/ μmol	82	119	150	239	150

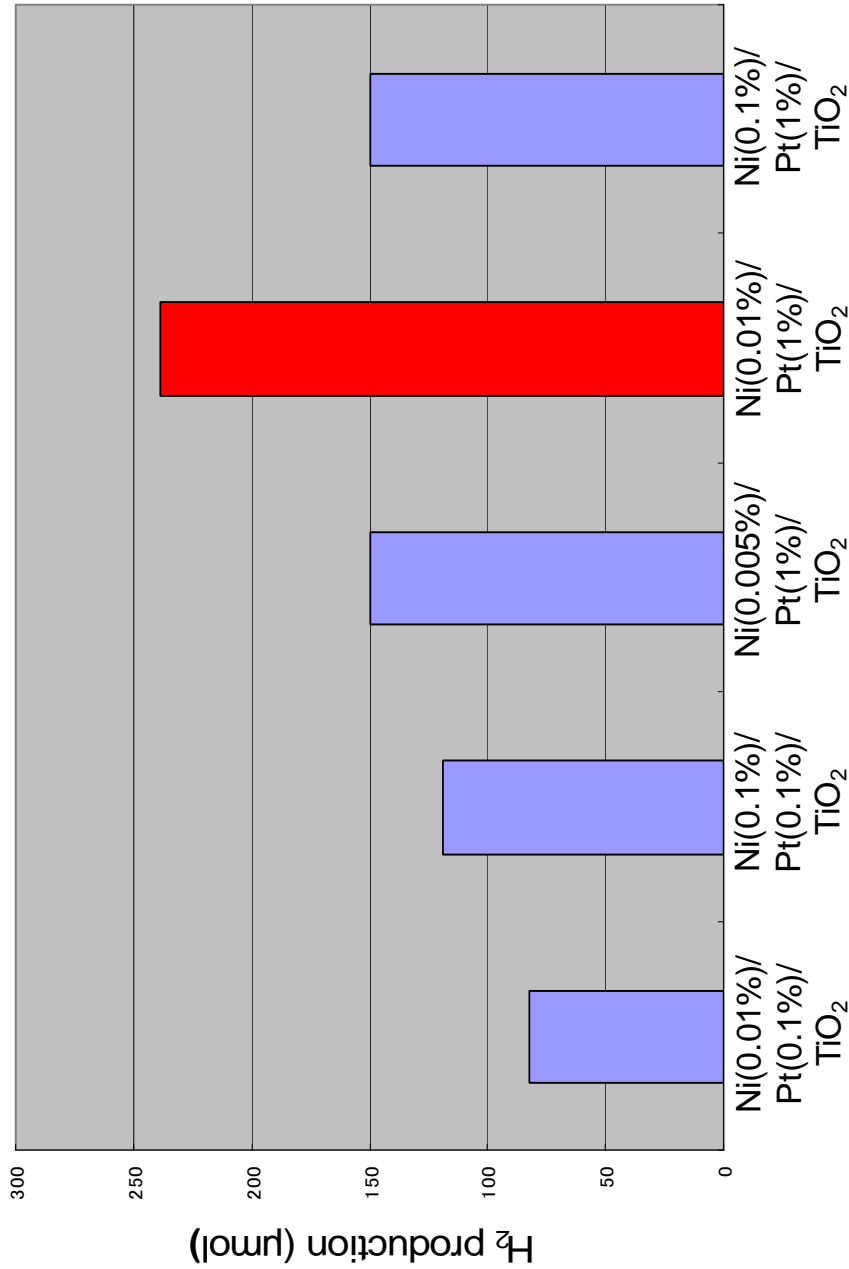


Fig. 4-7. Effect of Ni concentration on H<sub>2</sub> production with Ni/Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst.

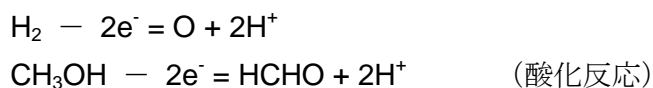
## 4-8 考察

これまでの結果を、TiO<sub>2</sub> 量 1 g における水素生成量として Table 4-8. にまとめる。それぞれの修飾型酸化チタンにおいて、一番水素生成量の多かった担持濃度を示す。P-25 TiO<sub>2</sub> を用いたときに比べ、Pt(1.0 wt. %)/TiO<sub>2</sub> を用いたとき、水素の生成量は約 3117 倍、Pd (0.01 wt. %)/Pt/TiO<sub>2</sub> を用いたとき約 2800 倍、Cu(0.01 wt. %)/Pt/TiO<sub>2</sub> を用いたとき約 3900 倍、Ni(0.01 wt. %)/Pt/TiO<sub>2</sub> を用いたとき約 3983 倍増加した。 Fig. 4-8. に光触媒作用による水素生成のメカニズムを示す。水素生成は以下のように起こっていると考えられる。

① 価電子帯に光が照射される。

② 電子は励起され、伝導帯に移動し、正孔ができる。

このとき、一般的には、水の酸化により酸素ができるが、メタノールを加えることで、メタノールの酸化により、酸化反応がより促進され则认为られる。そのときの反応を以下に示す。



ホルムアルデヒドの生成は、ガスクロマトグラフィーで確認できた。

③ 電子は、半導体・金属表面上で溶媒中の水素イオンと反応し、水素が生成される。



このとき、用いられる溶媒中に存在する水素イオンは、水の遊離、水の酸化、メタノールの酸化で得られた水素イオンを考慮されるが、明白なことは分かっておらず、今後の検討課題である。

今回の実験の水素生成の促進効果として二つのことが考えられる。まず、一つ目の作用として、金属粒子表面上での水素生成の促進が考えられる。これは、伝導帯に移動した電子がTiO<sub>2</sub>上から金属粒子表面上に移動されることで、還元反応が促進され、H<sub>2</sub>の生成能が向上することである。二つ目に、酸化反応の促進による水素生成の増

加が考えられる。これは、金属粒子表面上にメタノールが吸着することで、酸化反応が促進され、同時に還元反応も促進することである。二つの立場が同時に起こっているとも考えられるが、一つ目の作用の方が優位に起こっていると考えられる。

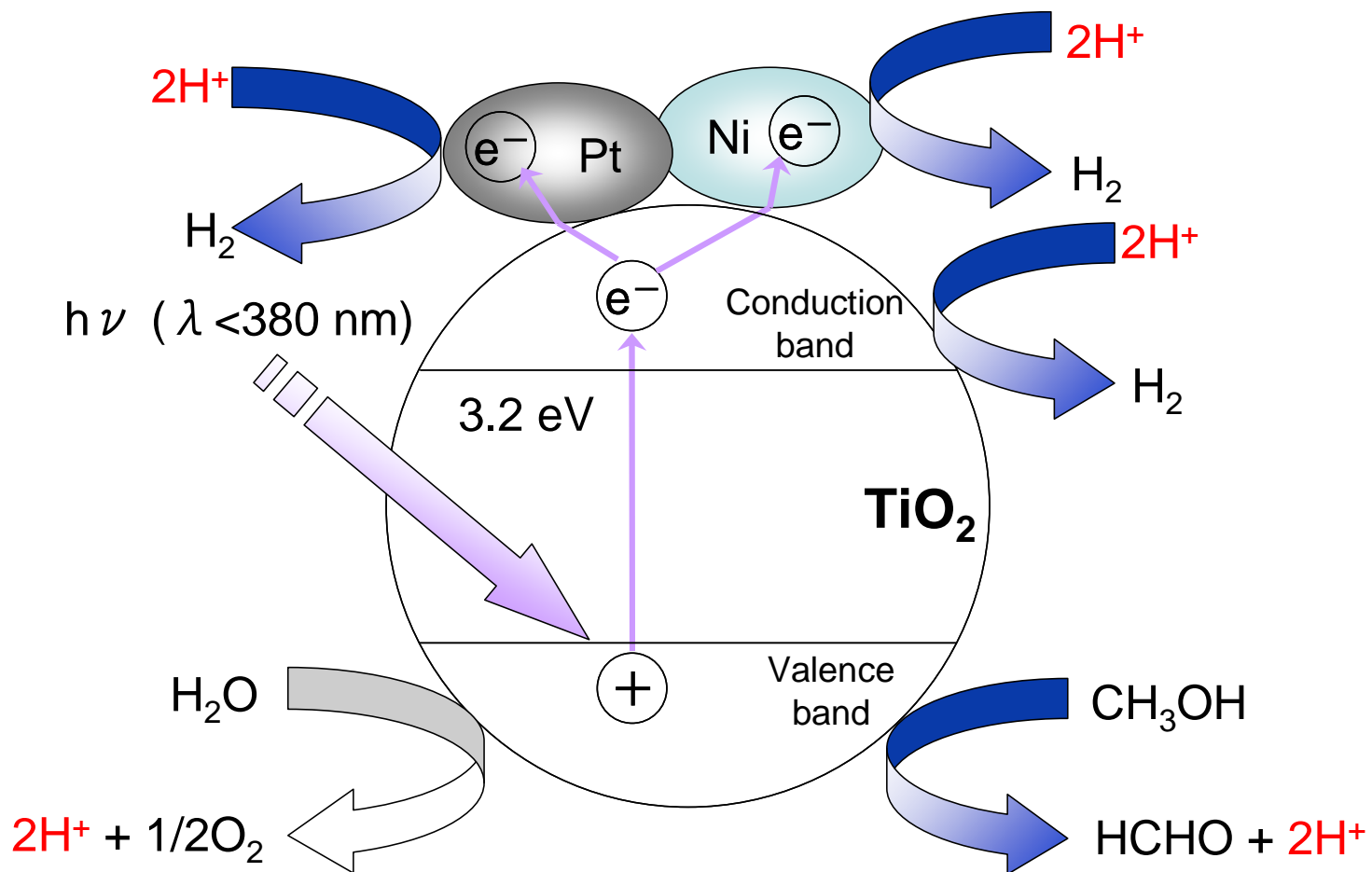


Fig. 4-8.  $\text{H}_2$  production mechanism.



Table. 4-8. H<sub>2</sub> production with various catalysts.

光触媒(担持濃度 wt.%)	H <sub>2</sub> 生成量 ( $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ )	P-25 TiO <sub>2</sub> に対する比
P-25 TiO <sub>2</sub>	12	1.00
Pt(1.0%)/TiO <sub>2</sub>	3117	260
Cu(0.01%)/Pt(1%)/ TiO <sub>2</sub>	3900	325
Ni(0.01%)/Pt(1%)/ TiO <sub>2</sub>	3983	332
Pd(0.01%)/Pt(1%)/ TiO <sub>2</sub>	2800	233

## 結論

陽極酸化法により作製した酸化チタンナノチューブを用いてメタノール水溶液から水素を生成することができた。

最適な焼成温度は 300℃であり、焼成時間は 2 時間であった。また、水素生成時メタノール水溶液に Pt と Ni を加えると光触媒作用により、酸化チタンナノチューブへ同時担持され、光触媒の活性が高くなり、水素生成量が 18 倍増加した。

将来的に、粒子状の酸化チタンとは異なった用法で、酸化チタンナノチューブを形成したチタン板が光触媒として用いられると考えられる。

## 参考文献

- [1] Kulprathipanja A, Falconer JL. Partial oxidation of methanol for hydrogen production using ITO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/TiO<sub>2</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Catalysis Communications* 2005;6(10):661-68.

- [12] Wu N-L, Lee M-S. Enhanced  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  catalyst for photocatalytic hydrogen production from  $\text{H}_2\text{O}$ . *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  $\text{TiO}_2$ . *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/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/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 H<sub>2</sub> production from acetic acid solution by Pt/TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> and metallized TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub>. *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 TiO<sub>2</sub> 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・ヴェズィログル, 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
- [39] Hongbin Yu, Xinhong Wang, Hongwei Sun, Mingxin Huo. Photocatalytic degradation of malathion in aqueous solution using an Au-Pd-TiO<sub>2</sub> nanotube film. *Journal of Hazardous Materials* 184 (2010) 753–758
- [40] Jing Bai, Jinhua Li, Yanbiao Liu, Baoxue Zhou, Weimin cai. A new glass substrate photoelectrocatalytic electrode for efficient visible-light hydrogen production: CdS sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Applied Catalysis B: Environmental* 95 (2010) 408-413
- [41] Caolong Li, Jian Yuan, Bingyan Han, Li Jiang, Wenfeng Shangguan. TiO<sub>2</sub> nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation. *International Journal Of Hydrogen Energy* XXX (2010) 1-7
- [42] Eun Young Kim, Jong Hyeok Park, Gui Young Han. Design of TiO<sub>2</sub> nanotube array-based water-splitting reactor for hydrogen generation. *Journal of Power Sources* 184 (2008) 284-287

- [43] Wenquan Cui, Liangrong Feng, Chenghua Xu, Shaojie Lu, Fali Qiu. Hydrogen production by photocatalytic decomposition of methanol gas on Pt/TiO<sub>2</sub> nano-film. Catalysis Communications 5 (2004) 533–536

## 本研究に関連した論文

- [1]       ‘酸化チタンを用いるメタノール水溶液からの水素製造法の開発’  
岸卓摩、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久：日本化学会第 90 春季年会(2010)  
講演予稿集 DVD-ROM,2H4-27
- [2]       ‘酸化チタンナノチューブによる水素生成’  
岸卓摩、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久：第 29 回分析化学中部夏季セミナー講演要旨集、P. 31
- [3]       ‘Fabrication of titanium oxide nanotubes with electrochemical anodization for photocatalytic hydrogen production’  
T. Kishi, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, : PACIFICHEM 2010, MATL 1509

## 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、中口敏技術専門員に厚く御礼申し上げます。また、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、河本結香さん、李干さん、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大野広喜さん、大矢真也さんに感謝します。

また、学部を卒業後も私生活で交流してくださった伊藤太一さん、岡崎祐一さん、小池峻也さん、佐々木美希さん、高部圭祐さん、水谷健次郎さんに感謝します。

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青山幸寛さん、市野愛弓さん、大濱悠太さん、小川悟さん、小田雄一さん、小島広士さん、近藤欣正さん、柴田莉紗さん、蜂須賀功真さん、藤井志帆さん、山内善博さん、久野弘貴さん、安保裕太さん、大橋未佳さん、岡崎敢さん、小田悠太さん、川瀬愛子さん、河村嗣也さん、杉山智紀さん、田中康貴さん、松浦裕樹さんに感謝します。

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。