

修飾型 ZnO 光触媒による水素生成法 の開発



平成 23 年度
三重大学院 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 410M350
研究領域 F:先進物質・先進材料
分析環境化学研究室

蜂須賀 功真

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 各種光触媒による水素生成

3-1 光源にブラックライトを用いた水素生成	
3-1-1 P-25 TiO ₂ を用いた水素生成	22
3-1-2 Pt/TiO ₂ と Fe/TiO ₂ を用いた水素生成	23
3-1-3 Pt/TiO ₂ と Fe/TiO ₂ を用いた水素生成	24
3-2 光源にキセノンランプを用いた水素生成	
3-2-1 非担持光触媒を用いた水素生成	25
3-2-2 光析出法による Pt 担持光触媒を用いた水素生成	26
3-2-3 M/SiC における各金属の影響	27
3-2-4 M/SrTiO ₃ における各金属の影響	29
3-2-5 M/TiO ₂ における各金属の影響	31
3-2-6 M/ZnO における各金属の影響	33
3-2-7 M/TiO ₂ における白金および金属担持濃度の影響	35
3-2-8 Cu/ZnO の銅担持濃度の影響	37
3-2-9 Cu/ZnO の光波長の影響	39
3-2-10 Cu/Ni/ZnO における Ni 担持濃度の影響	41
3-2-11 Cu/Ag/ZnO における Ag 担持濃度の影響	42
3-2-12 Pt/M/TiO ₂ における金属担持濃度の影響	43
3-3 メタノール水溶液への支持電解質の添加	
3-3-1 各種支持電解質の影響	44
3-4 ZnO 光触媒による硫化物水溶液からの水素生成	

3-4-1	M/ZnO における各金属の影響	45
3-4-2	Cu/ZnO の Cu 担持濃度の影響	47
3-4-3	硫化物水溶液濃度の影響	49
3-5	光触媒の評価	
3-5-1	XRD 測定	53
3-6	考察	55
第 4 章 新規作製した ZnO による水素生成に関する研究		
4-1	新規 ZnO 光触媒試料の作製方法	60
4-2	市販の酸化亜鉛との比較	61
4-3	酸化亜鉛の作製条件の検討	
4-3-1	焼成温度の影響	62
4-3-2	焼成時間の検討	64
4-4	M/ZnO における各非金属の影響	
4-4-1	担持種類の検討	66
4-4-2	ホウ素担持量の検討	67
4-5	M/B/ZnO における各金属の影響	69
4-6	B/CuO/ZnO の検討	
4-6-1	CuO の検討	70
4-6-2	銅と亜鉛の元素重量比の影響	71
4-6-3	光波長の影響	73
4-7	作製した試料の評価	
4-7-1	XRD 測定	75
4-7-2	XRS 測定	
4-7-3	SEM 測定	76
4-7-4	UV-vis 拡散反射スペクトル測定	
4-8	考察	87
第 5 章 メタノール+H ₂ O ₂ 水溶液からの水素生成		
5-1	実験図及び実験手順	89
5-2	様々な条件下での水素生成	91
5-3	各実験条件の検討	
5-3-1	過酸化水素の影響	92
5-3-2	メタノール濃度の影響	94
5-3-3	pH の影響	96
5-3-4	温度の影響	98
5-4	支持電解質の検討	

5-4-1	支持電解質の種類を検討	100
5-4-2	ギ酸リチウム濃度を検討	101
5-5	光照射時間の検討	103
5-6	光照射後の溶媒の検討	
5-6-1	過酸化水素濃度の影響	105
5-6-2	ギ酸の検討	107
5-7	考察	108
第6章 結論		110
参考文献		111
本研究に関連した論文		114
謝辞		115

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(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 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 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、 CO_2 放出量は地球のもつ処理能力をもはるかに超え、 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 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 2~3℃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 CO_2 削減に対して国際的な枠組みと積極的な 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、 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 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。

CO_2 の排出量を削減し、地球温暖化を防ぐためには、当面 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

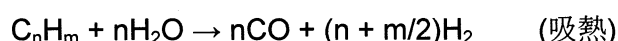
水素エネルギーは燃料電池との組み合わせにより、地球温暖化を防止する最も有望な次世代燃料として期待されている。今後、水素エネルギーシステムが普及していくと、当然、水素の需要も増加する。この需要を満たす量の水素をどのように製造していくかが、水素エネルギーシステムの普及にとって大きな課題であり、またその方式は水素エネルギーシステム導入の効用を大きく左右すると考えられている。

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

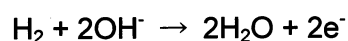
燃料電池は、乾電池などの一次電池や鉛蓄電池などの二次電池とは異なり、水素などの燃料と酸素などの酸化剤を供給し続けることで継続的に電力を取り出すことができる。また、熱機関を用いる通常の発電システムと異なり、化学エネルギーから電気エネルギーへの変換途上で熱エネルギーや運動エネルギーという形態を経ないため、熱機関特有のカルノー効率に依存しないので発電効率が高くシステム規模の大小にあまり影響されず、騒音や振動も少ない。そのため、ノートパソコン、携帯電話などの携帯機器から、自動車、民生用・産業用コジェネレーション、発電所まで多様な用途・規模をカバーするエネルギー源として期待されている。

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。

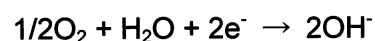
■ アルカリ型燃料電池(AFC)

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。

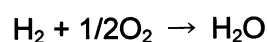
- ・ 燃料極反応



- ・ 空気極反応



- ・ 全電池反応



■ 固体高分子型燃料電池(PEFC)

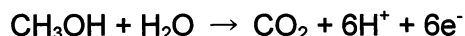
イオン伝導性を有する高分子膜を電解質として用いる燃料電池のことである。固体高分子膜は、燃料極で生成したプロトンが空気極へと移動する働きを持つ。現在では、プロトン伝導性の高さと安定性から、主にナフィオンなどのスルホン酸基を持ったフッ素系ポリマーが用いられることが多い。燃料に水分を含ませる必要があるため、0℃以下、または100℃以上での使用が困難であるというのが欠点である。そのため、無加湿・中高温条件において使用可能な高分子膜の開発が急務である。燃料極はカーボンブラック担体上に白金触媒、あるいはルテニウム-白金合金を担持したものが用いられる。空気極はカーボンブラック担体上に白金を担持したものが用い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

源燃料として水素、天然ガス、ガソリン、石炭、メタノールなどを使用できるが、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。

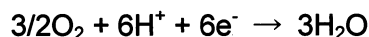
■ 直接メタノール型燃料電池(DMFC)

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。

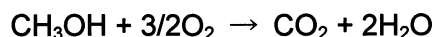
- ・ 燃料極反応



- ・ 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。

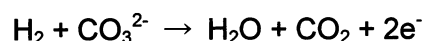
■ リン酸型燃料電池(PAFC)

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。

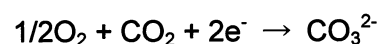
■ 熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)

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



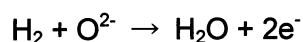
・全電池反応



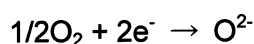
■ 固体酸化物型燃料電池(SOFC)

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。

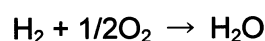
- ・燃料極反応



- ・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) 酸化亜鉛について

酸化亜鉛の結晶は、六方晶系（ウルツ鉱型）で亜鉛原子と酸素原子は互いに他の 4 個の原子により四面体配位されている。格子定数は $a=3.249 \text{ \AA}$ 、 $c=5.207 \text{ \AA}$ で、 c 軸方向に極性があり圧電性を持つ。また、格子間亜鉛イオンまたは酸素空孔により n 型半導体となる。粒子が細かく、鉛白より被覆力は劣るが毒性がなく、硫化水素で黒変しないことから白色顔料として用いられている。その他亜鉛華軟膏・亜鉛華澱粉などの医薬品あるいは化粧品などの原料となる。また、透明で導電性を持つことから液晶ディスプレイなどに使われる透明電極の材料や、半導体（酸化物半導体）でもあるため発光デバイスなどへの応用も期待されていたが、耐酸性が極めて弱くリソグラフィーなどでの取り扱いが難しい。バンドギャップは約 3.2 eV であり、酸化チタンと同程度の触媒性能を有していると考えられている。

(V) 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。

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、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。

また、水素生成により効果が見られた硫化物水溶液を用いることで、酸化亜鉛からの水素生成効率の向上を検討した。

また、簡便な作製方法を用いて新規酸化亜鉛光触媒を作製し、水素生成に応用した。

また、光触媒を使用しないで H_2O_2 + メタノール水溶液系から水素が発生することを見出したので、水素生成条件を詳細に検討した。

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
キセノンランプ	UXL-150D	USHIO
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	Pasollna
紫外カットフィルター	Pass beyond 400 nm	Go Edmund
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)
簡易型真空乾燥器	KVO-300	アスワン(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 μ L	
X 線回折装置	Ultima IV	RIGAKU
紫外可視分光光度計	UV-2450	SIMAZU
	UV-1650PC	SIMAZU
高速液体クロマトグラフィー (HPLC)		
紫外吸収検出器	UVIDEC-100-VI 型	日本分光工業(株)
ポンプ	L-7110	日立製作所(株)
カラム	CHROMSPHER POLY C18 REPEAL	
レコーダー	RC-150	日本分光工業(株)

2-2 試薬

酸化チタン	P-25 TiO ₂	
(anatase 80%, rutile 20%, surface area 50 m ² g ⁻¹ , particle size 30 nm)		Degussa Co.
ヘキサクロロ白金酸六水和物 (98.5%)	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	関東化学(株)
酸化タングステン(VI)	WO ₃	Wako
白金担持酸化チタン	Pt/TiO ₂	石原産業
鉄担持酸化チタン	Fe/TiO ₂	石原産業
酸化チタン(brookite)	TiO ₂	高純度化学
炭化ケイ素	SiC	
(β 型, particle size 400 nm)		和光純薬工業
酸化第二鉄(α 型)	Fe ₂ O ₃	高純度化学
酸化第二鉄	Fe ₂ O ₃	Aldrich
チタン酸ストロンチウム	SrTiO ₃	
(particle size 100 nm)		Aldrich
硫化カドミウム	CdS	Aldrich
セレン化カドミウム	CdSe	Aldrich
酸化亜鉛	ZnO	
(surface area 15-25 m ² g ⁻¹ , particle size 60 nm)		Aldrich
酢酸銅	Cu(CH ₃ COO) ₂ H ₂ O	半井化学薬品(株)
酢酸亜鉛	Zn(CH ₃ COO) ₂ H ₂ O	半井化学薬品(株)
亜硫酸ナトリウム	Na ₂ SO ₃	ナカライテスク(株)
硫化ナトリウム九水和物	Na ₂ S·9H ₂ O	関東化学(株)
シュウ酸(二水和物)	HOOC-COOH·H ₂ O	半井化学薬品(株)

尿素	NH_2CONH_2	ナカライテスク(株)
ホウ酸	H_3BO_3	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)
フッ化アンモニウム	NH_4F	関東化学(株)
メタノール	CH_3OH	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)
ギ酸アンモニウム	HCOONH_4	ナカライテスク(株)
ギ酸カリウム	HCOOK	関東化学(株)
ギ酸リチウム	HCOOLi	Alfa Aesar
ギ酸カルシウム	$(\text{HCOO})_2\text{Ca}$	Alfa Aesar
ギ酸ナトリウム	HCOONa	ナカライテスク(株)
過酸化水素	H_2O_2	三徳化学工業(株)
エタノール	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	協和産業(株)
2-プロパノール	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	ナカライテスク(株)

2-3 実験装置

本実験装置図を Fig. 2-3-1、Fig. 2-3-2、Fig.2-3-3 に示す。

反応セルを横から光を照射し、ホットスターラーで攪拌しながら実験を行った。

紫外光をカットする時は、カットフィルターを光源と反応セルの間に置いて実験を行った。

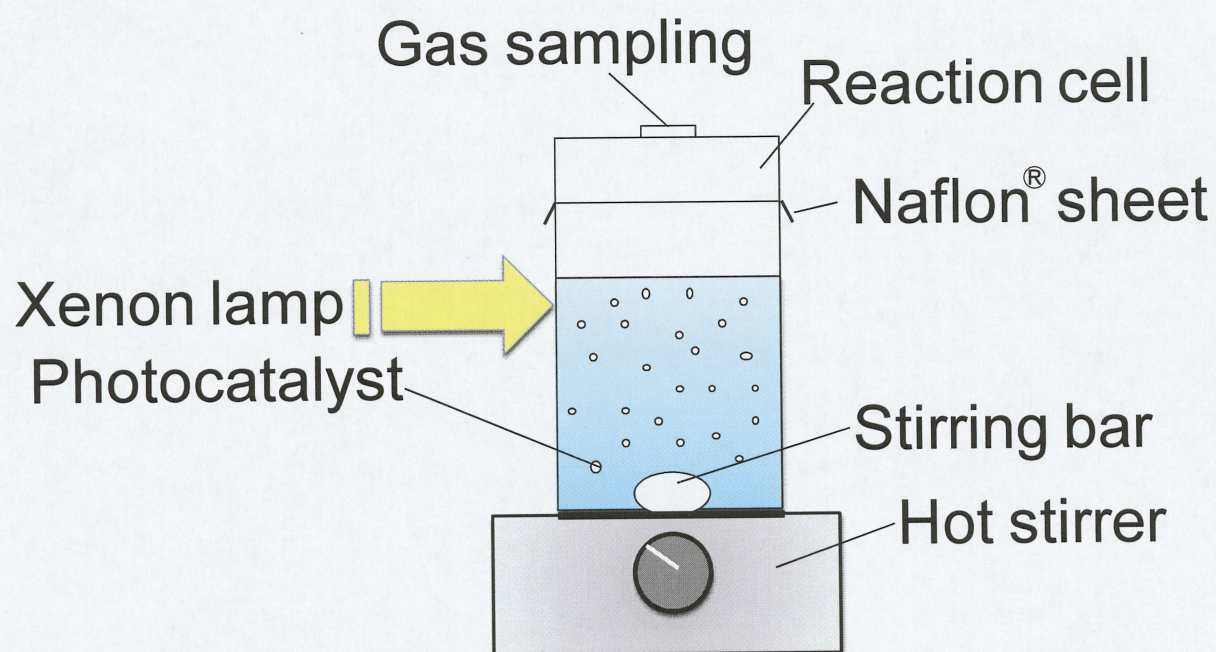


Fig.2-3-1. Photocatalytic hydrogen production.

- 紫外線を遮断するためにカットフィルターを用いる場合

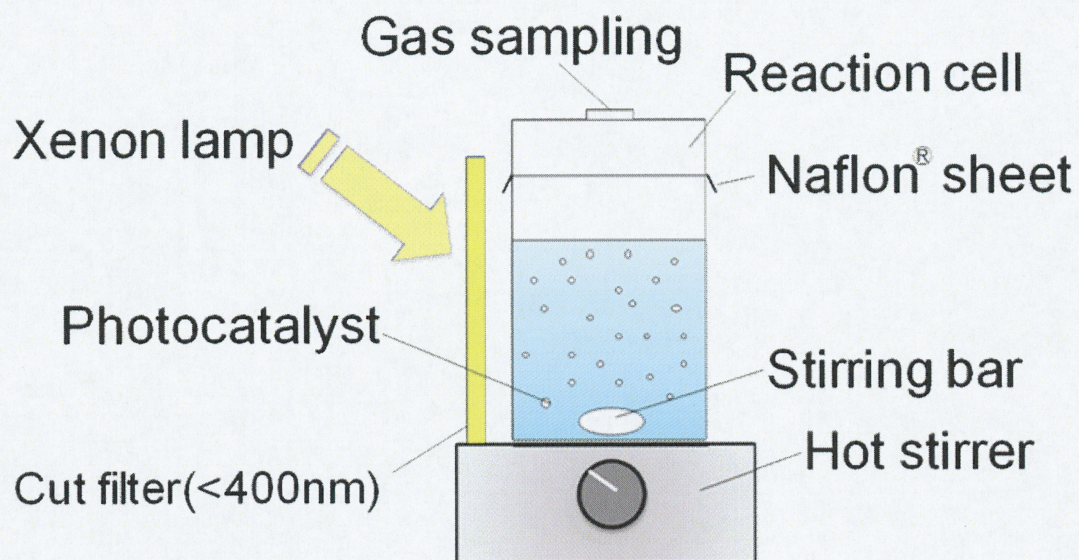


Fig.2-3-2. Photocatalytic hydrogen production under visible light with cut filter.

- 溶媒中に金属塩を共存させる場合

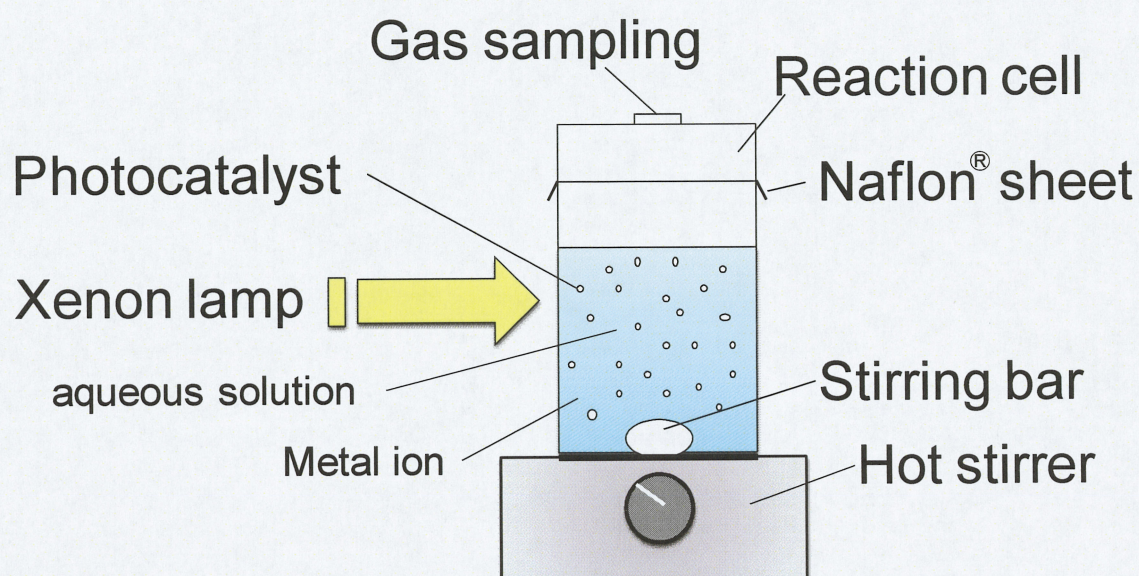


Fig.2-3-3. Photocatalytic hydrogen production with aid of simultaneous Cu deposition.

2-4 実験手順

実験は以下の手順に従い行った。

(I) 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、メタノールを加えた。
2. 1の溶液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、キセノンランプで光照射し、1時間反応させた。
3. 2を吸引ろ過した。
4. 固形物を 60℃の温度で乾燥させた。
5. 4を粉砕した。

(II) 水素の生成

- ブラックライトの場合

1. 反応セルに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。

- キセノンランプの場合

6. 反応セルに水溶液(または支持電解質を含む水溶液)と光触媒試料と金属塩を加えた。
7. 反応セルと蓋の間にナフロンシートを被せ、密栓した。
8. マグネチックスターラーで攪拌しながら、ホットスターラーで温度を 50℃にした。
9. 温度が一定になったら、横から光照射し、実験を開始した。
10. 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。

- 可視光化の検討を行う場合

- 紫外線を遮断するために、光源と反応セルの間にカットフィルターを置いた。

第3章 各種光触媒による水素生成

3-1 光源にブラックライトを用いた水素生成

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。

結果から、P-25 TiO₂ を用いた場合の水素生成量は、0.32 μmol だった。

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

光触媒	P-25 TiO ₂
H ₂ 生成量/ μmol	0.32

3-1-2 Pt/TiO₂ と Fe/TiO₂ を用いた水素生成

次に、Pt/TiO₂ と Fe/TiO₂ を用いた水素生成実験を行った。実験条件を Table 3-1-2-a、結果を Table 3-1-2-b に示す。

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

Photocatalyst	: Pt/TiO ₂ (石原産業) 20 mg
	: Fe/TiO ₂ (石原産業) 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。

結果から、Pt/TiO₂ を用いた場合の水素生成量は、0.35 μmol で、Fe/TiO₂ を用いた場合の水素生成量は、0.054 μmol だった。

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

光触媒	Pt/TiO ₂	Fe/TiO ₂
H ₂ 生成量/ μmol	0.35	0.054

3-1-3 Pt/TiO₂ と Fe/TiO₂ を用いた水素生成

次に、Pt/TiO₂ と Fe/TiO₂ を用いた水素生成実験を行った。実験条件を Table 3-1-3-a、結果を Table 3-1-3-b に示す。

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

Photocatalyst	: Pt/TiO ₂ (石原産業) 20 mg
	: Fe/TiO ₂ (石原産業) 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。

結果から、Pt/TiO₂ を用いた場合の水素生成量は、0.35 μmol で、Fe/TiO₂ を用いた場合の水素生成量は、0.054 μmol だった。

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

光触媒	Pt/TiO ₂	Fe/TiO ₂
H ₂ 生成量/ μmol	0.35	0.054

3-2 光源にキセノンランプを用いた水素生成

3-2-1 非担持光触媒を用いた水素生成

次に、非担持光触媒を用いた水素生成実験を行った。実験条件を Table 3-2-1-a、結果を Table 3-2-1-b、に示す。

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

Photocatalyst	: 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

酸化チタン光触媒が水素生成に最も多く用いられている。他の光触媒と水素生成活性を比較するために酸化チタンと同程度のバンドギャップを有している光触媒を選択し、その水素生成量を調べた。

結果として、P-25 TiO₂ がもっとも活性が高いことが分かった。

従って、各光触媒における担持濃度 0 wt%のときの水素生成量とし、以後の実験を行った。

Table 3-2-1-b. H₂ production with photocatalytic material.

Photocatalyst	Hydrogen evolution (μmol)
TiO ₂ (P-25)	0.83
TiO ₂ (brookite 型)	0.649
SiC	0.086
SrTiO ₃	0.043
ZnO	0.027
CdSe	0.0183
Fe ₂ O ₃ (nanopowder)	0.0163
Fe ₂ O ₃ (α 型)	0.0106
CdS	0.006

3-2-2 光析出法による Pt 担持光触媒を用いた水素生成

次に、光析出法による Pt 担持光触媒を用いた水素生成実験を行った。実験条件を Table 3-2-2-a、結果を Table 3-2-2-b、に示す。

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

Photocatalyst	: TiO ₂ (P-25, 日本エアロジル) : TiO ₂ (brookite 型, 高純度化学) : α -Fe ₂ O ₃ (95 %, 高純度化学) : SiC (β 型, 和光純薬工業) : ZnO (nanopowder, ALDRICH) : Fe ₂ O ₃ (nanopowder, ALDRICH) : SrTiO ₃ (nanopowder, ALDRICH) : CdS (99.995%, ALDRICH) : CdSe (10micron, 99.99 %, ALDRICH) 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 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、他の光触媒に白金を担持させて、酸化チタンとの比較を行なった。

結果から、TiO₂ 以外の光触媒に Pt を担持させても水素生成量が劇的に増加しないことが分かった。白金は酸化チタンにのみ水素生成活性を劇的に向上させる特性を有していることがわかった。

Table 3-2-2-b. H₂ production with photocatalytic material.

Photocatalyst	Hydrogen evolution (μ mol)
光析出法 1 wt%Pt/SiC	0.034
光析出法 1 wt%Pt/ZnO	0.021
光析出法 1 wt%Pt/SrTiO ₃	0.014
光析出法 1 wt%Pt/CdS	0.0090
光析出法 1 wt%Pt/CdSe	0.017
光析出法 1 wt%Pt/Fe ₂ O ₃ (α 型)	0.017
光析出法 1 wt%Pt/Fe ₂ O ₃ (nanopowder)	0.011
光析出法 1 wt%Pt/TiO ₂ (P25)	108
光析出法 1 wt%Pt/TiO ₂ (brookite 型)	26.9

3-2-3 M/SiC における各金属の影響

次に、SiC を用いて各金属を光析出法により還元担持させながら水素生成実験を行った。全ての金属が還元担持された場合に 1 wt% になるように溶媒に金属塩を添加した。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	: 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

各金属塩を用いた理由は、水素生成において、酸化チタンに白金を担持させることで高い活性が得られると一般的に知られている。そこで、今回は白金と同族の元素を還元担持させることで、水素生成の活性の向上を試みた。

結果として、各金属塩を用いた時は、あまり高い活性を示さないことが分かった。

Table 3-2-3-b. H₂ production with M/SiC

担持金属/ 1 wt%	without	Cu	Ni	Au	Ag	Rh	Pt	Pd
H ₂ 生成量/ μmol g ⁻¹	4.28	4.3	3.4	3.25	2.75	2.4	1.4	0.34

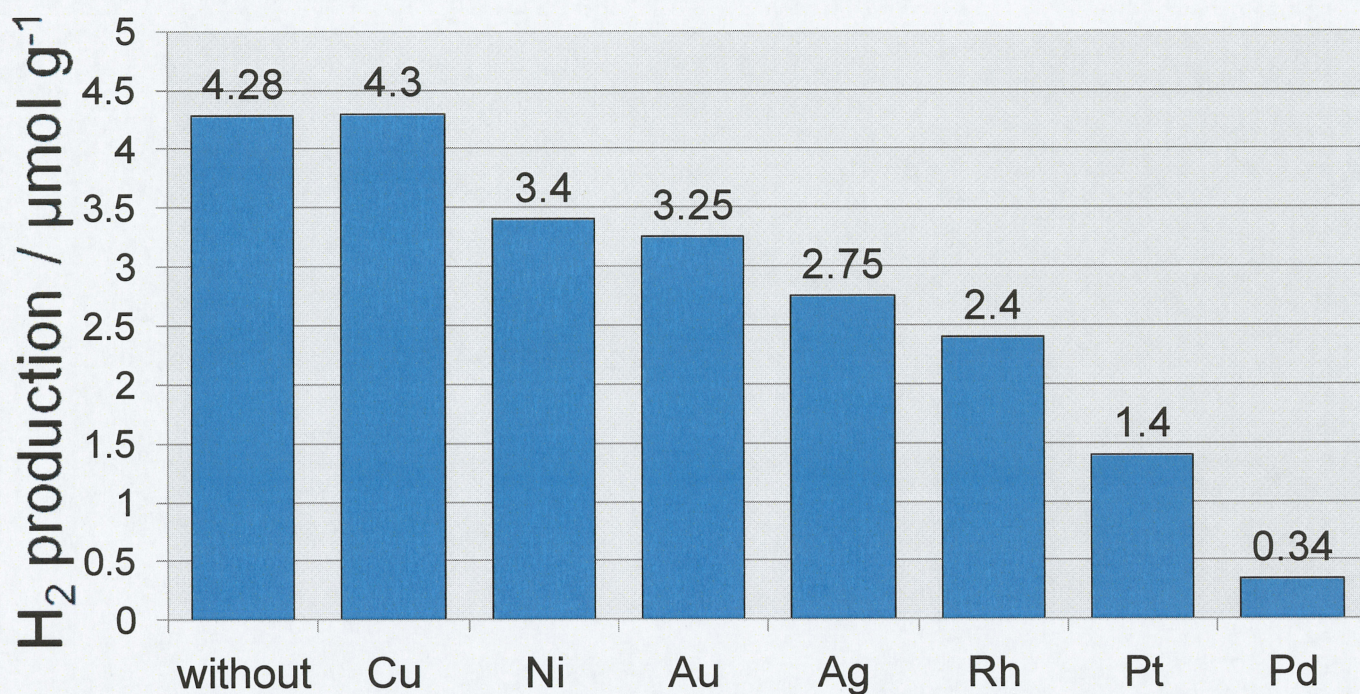


Fig. 3-2-3. Effect of metal on H_2 production with M/SiC.

3-2-4 M/SrTiO₃における各金属の影響

次に、SrTiO₃を用いて各金属を光析出法により還元担持させながら水素生成実験を行った。また、水素生成の可視光化の検討も行った。全ての金属が還元担持された場合に1 wt%になるように溶媒に金属塩を添加した。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	: 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Cut filter	: Pass beyond 400 nm (Go Edmund)
Analysis	: GC with TCD

各金属塩を用いた理由は、水素生成において、酸化チタンに白金を担持させることで高い活性が得られると一般的に知られている。そこで、今回は白金と同族の元素を還元担持させることで、水素生成の活性の向上を試みた。

結果として、Cu を用いた時、水素生成量が大幅に増加した。しかし、紫外光カットフィルターを用いた時、水素が発生しないことが分かった。

Table 3-2-4-b. H₂ production with M/SrTiO₃

担持金属/ 1 wt%	without	Cu	Rh	Pd	Au	Ag	Ni	Pt
H ₂ 生成量/ μmol g ⁻¹	2.15	28	1.25	0.52	0.47	0	0	0

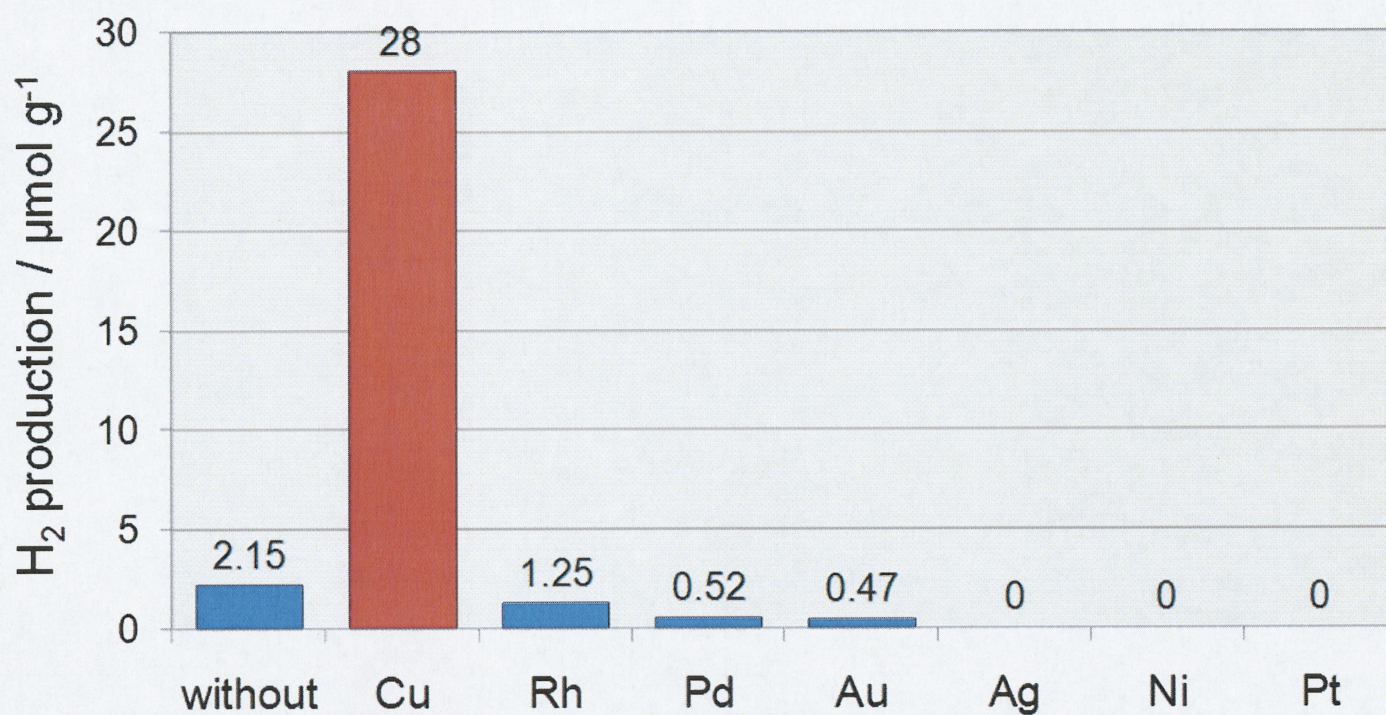


Fig. 3-2-4. Effect of metal on H_2 production with $M/SrTiO_3$.

3-2-5 M/TiO₂における各金属の影響

次に、TiO₂を用いて各金属を光析出法により還元担持させながら水素生成実験を行った。また、水素生成の可視光化の検討も行った。全ての金属が還元担持された場合に 1 wt%になるように溶媒に金属塩を添加した。実験条件を Table 3-2-5-a、結果を Table 3-2-5-b、Fig 3-2-5 に示す。

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

Photocatalyst	: 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Cut filter	: Pass beyond 400 nm (Go Edmund)
Analysis	: GC with TCD

各金属塩を用いた理由は、水素生成において、酸化チタンに白金を担持させることで高い活性が得られると一般的に知られている。そこで、今回は白金と同族の元素を還元担持させることで、水素生成の活性の向上を試みた。

結果として、Pt を用いた時、水素生成量が大幅に増加した。しかし、紫外光カットフィルターを用いた時、水素が発生しないことが分かった。

Table 3-2-5-b. H₂ production with M/TiO₂

担持金属/ 1 wt%	without	Pt	Au	Pd	Cu	Ni	Ag	Rh
H ₂ 生成量/ μmol g ⁻¹	41.5	4185.5	1000	172.7	18.5	4.55	3.85	0.4

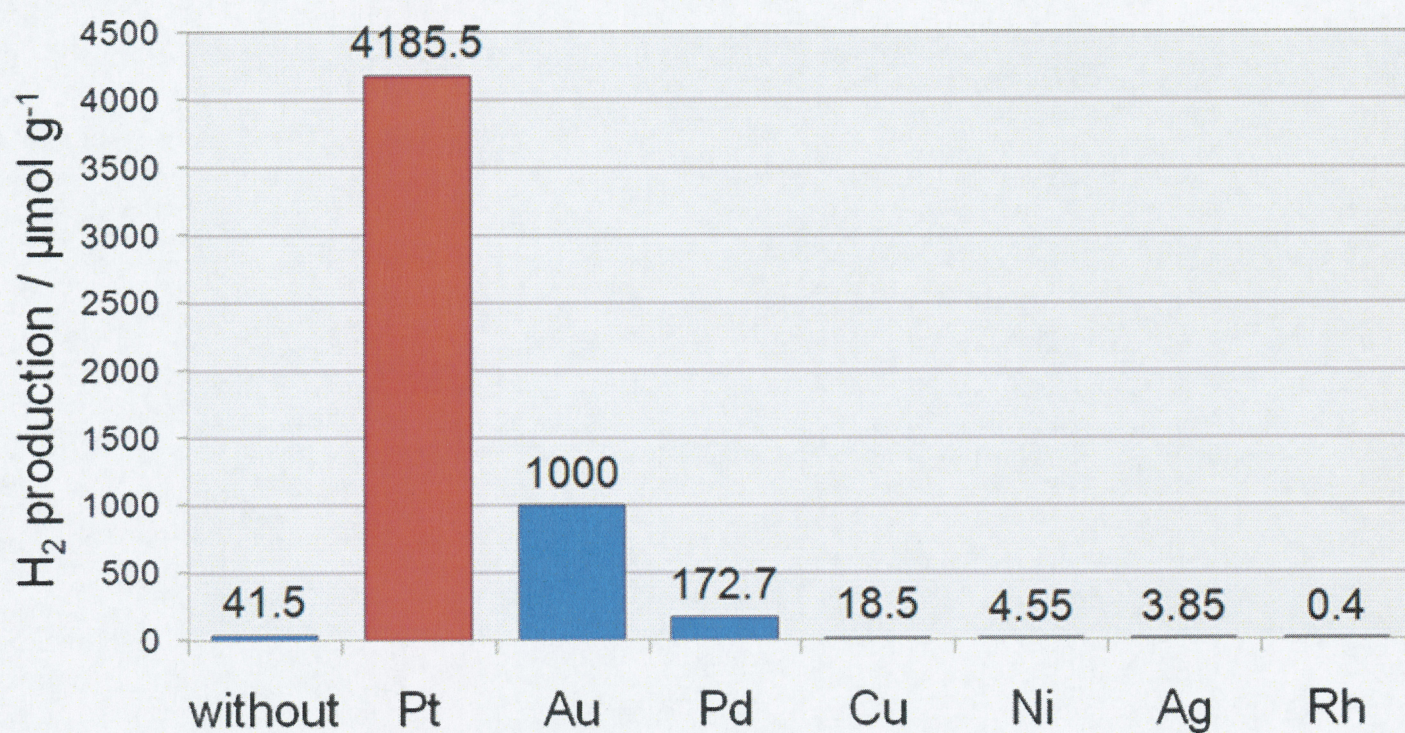


Fig. 3-2-5. Effect of metal on H_2 production with M/TiO_2 .

3-2-6 M/ZnO における各金属の影響

次に、ZnO を用いて各金属を光析出法により還元担持させながら水素生成実験を行った。また、水素生成の可視光化の検討も行った。全ての金属が還元担持された場合に 1 wt% になるように溶媒に金属塩を添加した。実験条件を Table 3-2-6-a、結果を Table 3-2-6-b、Fig 3-2-6 に示す。

Table 3-2-6-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Cut filter	: Pass beyond 400 nm (Go Edmund)
Analysis	: GC with TCD

各金属塩を用いた理由は、水素生成において、酸化チタンに白金を担持させることで高い活性が得られると一般的に知られている。そこで、今回は白金と同族の元素を還元担持させることで、水素生成の活性の向上を試みた。

結果として、Cu を用いた時、水素生成量が大幅に増加した。また、紫外光カットフィルターを用いた時、水素が発生したことが分かった。酸化亜鉛には可視光応答性の向上への可能性が他の光触媒より高いと考えられる。

Table 3-2-6-b. H₂ production with M/ZnO

担持金属/ 1 wt%	without	Cu	Ag	Ni	Pd	Au	Rh	Pt
H ₂ 生成量/ μmol g ⁻¹	1.35	32	9.3	4.02	3.4	2.2	1.5	0

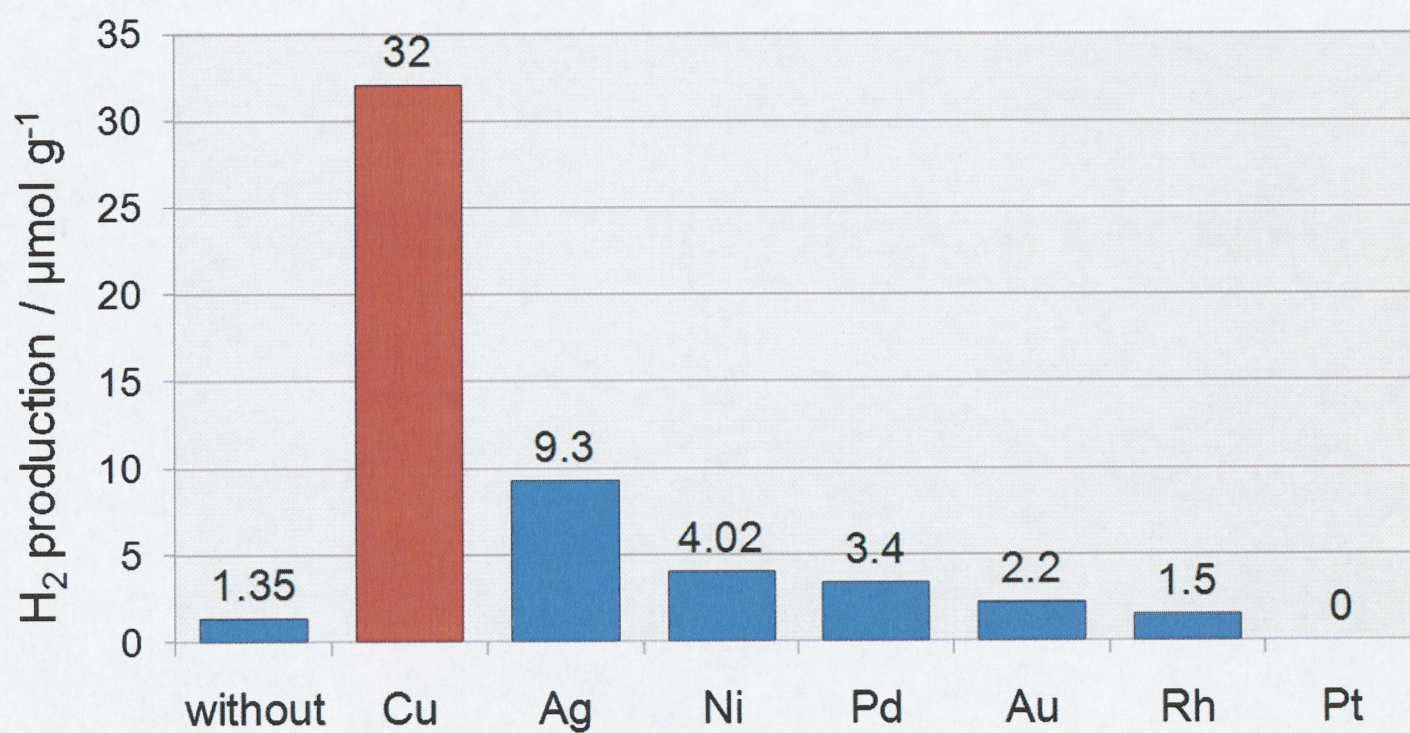


Fig. 3-2-6. Effect of metal on H_2 production with M/ZnO.

3-2-7 M/TiO₂における白金および金属担持濃度の影響

次に、TiO₂を用いて複数の金属塩を光析出法により還元担持させながら水素生成実験を行った。また、水素生成の可視光化の検討も行った。全ての金属が還元担持された場合の金属塩の添加量を示した。実験条件を Table 3-2-7-a、結果を Table 3-2-7-b、Fig 3-2-7 に示す。

Table 3-2-7-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Cut filter	: Pass beyond 400 nm (Go Edmund)
Analysis	: GC with TCD

複数の金属塩を還元担持させる理由は、他の文献に光触媒に複数担持させることで、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、複数還元担持させても水素生成における活性の向上は見られなかった。しかし、白金の添加量を微量にすることで高い活性が見られることが分かった。また、紫外光カットフィルターを用いた時、水素が発生しないことが分かった。

Table 3-2-7-b. H₂ production with M/TiO₂

担持金属	without	Pt1.0wt%	Pt0.5wt%/ Pd0.5wt%	Pt0.5wt%/ Au0.5wt%	Pt0.05wt%/ Au0.45wt%	Pt0.5wt%	Pt0.05wt%
H ₂ 生成量 / μmol g ⁻¹	42	4190	2220	4210	4470	3850	7370

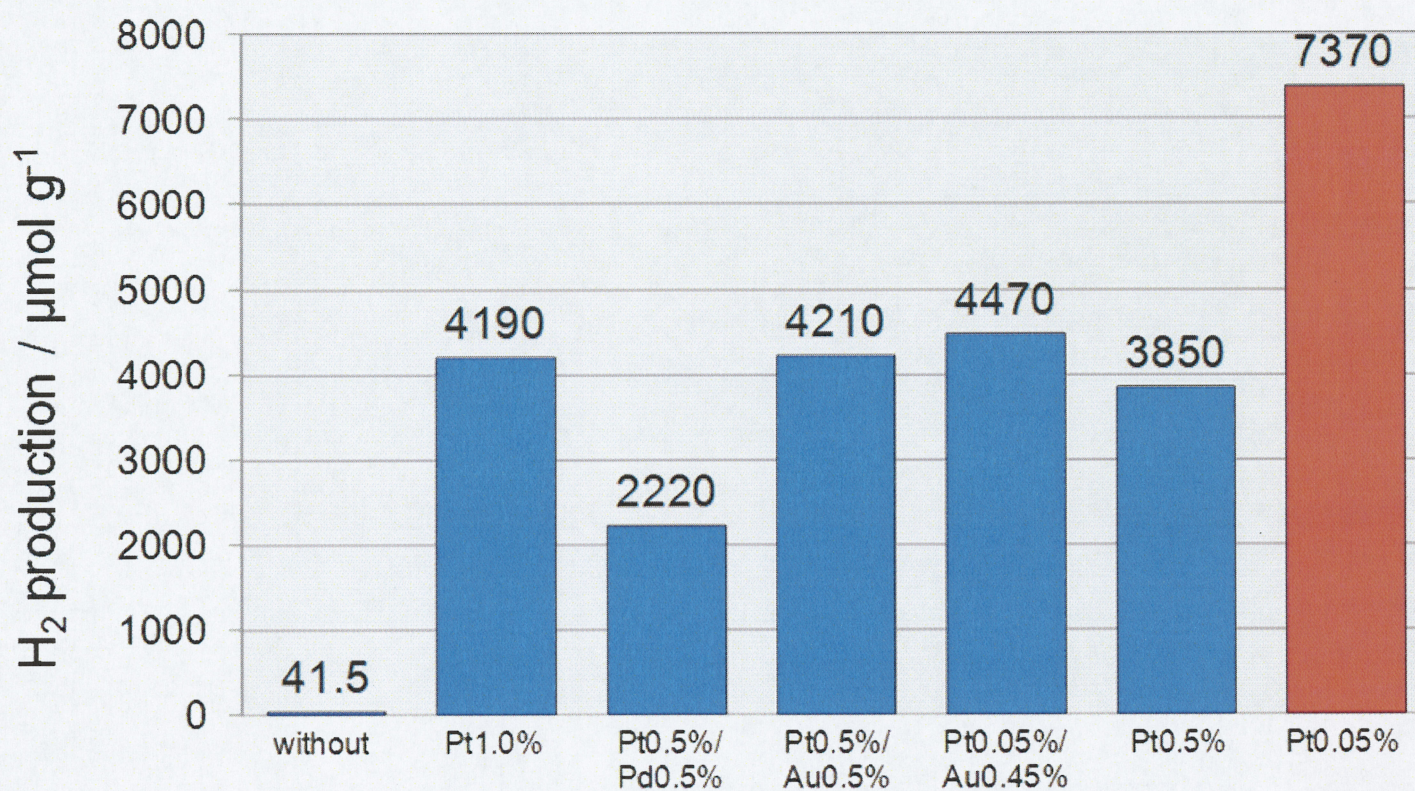


Fig. 3-2-7. Effect of metal on H_2 production with M/TiO_2 .

3-2-8 Cu/ZnO の銅担持濃度の影響

次に、Cu/ZnO 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。全ての銅が還元担持された場合の、添加量を示している。実験条件を Table 3-2-8-a、結果を Table 3-2-8-b、Fig 3-2-8 に示す。

Table 3-2-8-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

銅を用いた理由は、先の実験で Cu/ZnO に可視光化の傾向が見られたためである。また、太陽光には紫外光が数%しか含まれておらず、将来的に利用するには可視光化していくことが必須であるため。

結果として、Cu の添加量を増やすと活性が高くなることが分かった。

Table 3-2-8-b. H₂ production with Cu/ZnO

担持量/ wt%	without	0.5	1.0	1.5	2.0	4.0	6.0	12.0
H ₂ 生成量/ μmol g ⁻¹	1.35	42.5	32	85.5	99.5	113	176	178

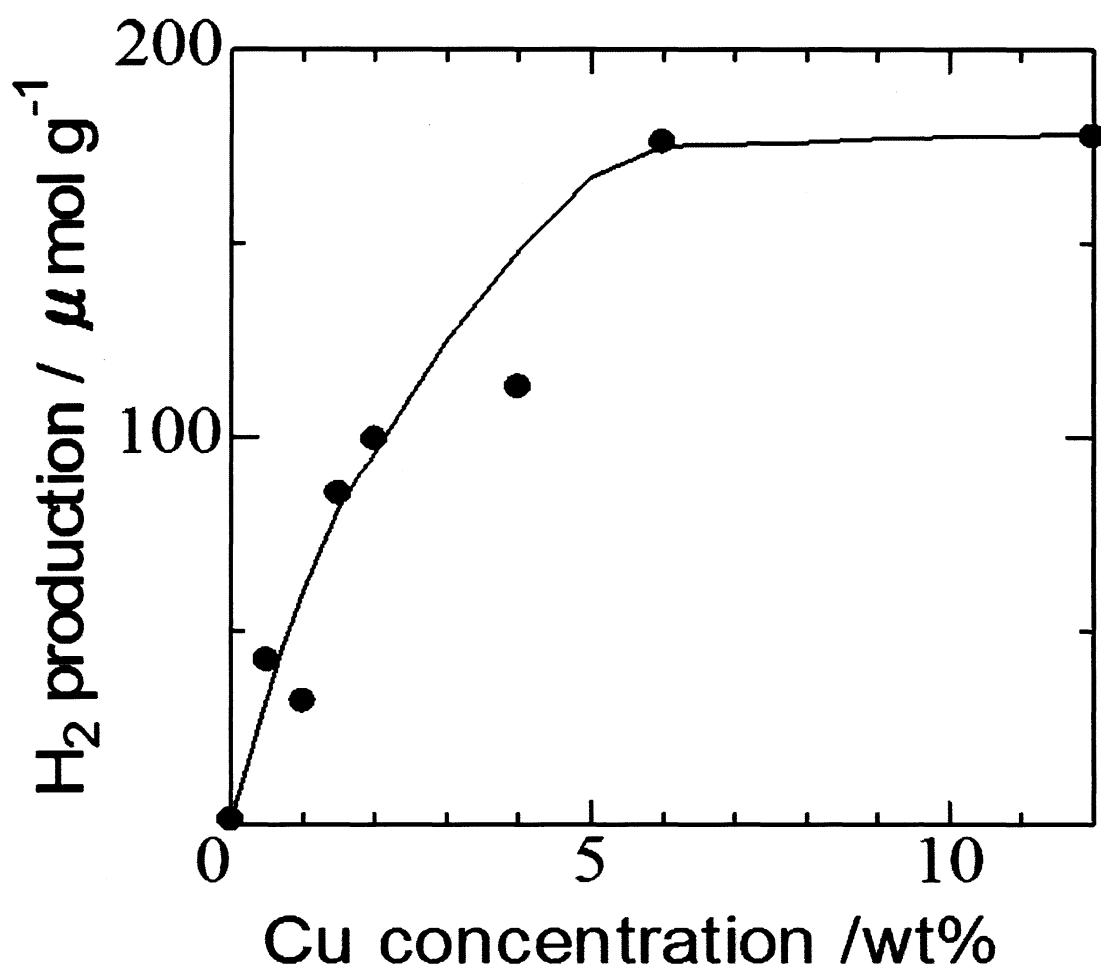


Fig. 3-2-8. Effect of Cu concentration on H₂ production with Cu/ZnO.

3-2-9 Cu/ZnO の光波長の影響

次に、紫外光カットフィルターを用いて Cu/ZnO の水素生成への影響について検討を行った。全ての銅が還元担持された場合の、添加量を示している。実験条件を Table 3-2-9-a、結果を Table 3-2-9-b、Fig 3-2-9 に示す。

Table 3-2-9-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Cut filter	: Pass beyond 400 nm (Go Edmund)
Analysis	: GC with TCD

銅を用いた理由は、先の実験で酸化亜鉛に銅が最も水素生成に最適であり、可視光化の傾向が見られたためである。また、太陽光には紫外光が数%しか含まれておらず、将来的に利用するには可視光化していくことが必須であるため。

結果として、Cu を 1.0 wt%相当を添加した時、水素生成量が最大となり、それ以上の添加量では平衡に達することが分かった。

Table 3-2-9-b. H₂ production with Cu/ZnO

担持量/ wt%	without	0.5	1.0	1.5	2.0	4.0	6.0	12.0
H ₂ 生成量/ μmol g ⁻¹	0	0.35	1.19	0.57	0.25	0.24	0.47	0.7

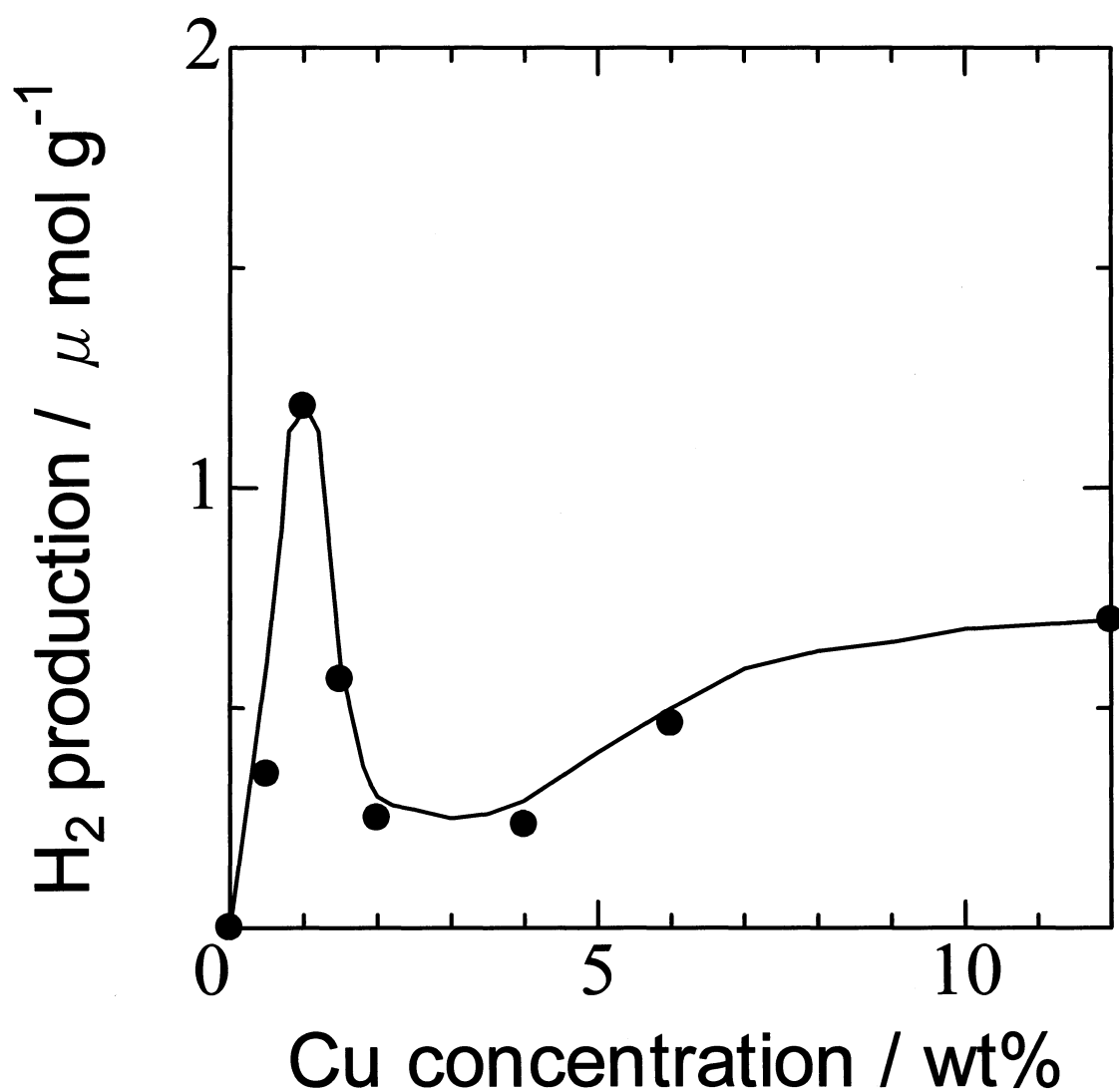


Fig. 3-2-9. Effect of Cu concentration on H₂ production with Cu/ZnO.

3-2-10 Cu/Ni/ZnO における Ni 担持濃度の影響

次に、ZnO を用いてニッケルを光析出法により還元担持させながら水素生成実験を行った。全てのニッケルが還元担持された場合の金属塩の添加量を示した。実験条件を Table 3-2-10-a、結果を Table 3-2-10-b、に示す。

Table 3-2-10-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

複数の金属塩を還元担持させる理由は、他の文献に光触媒に複数担持させることで、水素生成量が向上したとの報告があったためである。また、銅、ニッケルはともに単独担持では、酸化亜鉛の水素生成活性を向上させることができるためである。

結果として、水素生成量が増加しないことが分かった。

Table 3-2-10-b. H₂ production with Cu/Ni/ZnO

担持金属	Cu0.6wt%/ Ni0.4wt%	Cu0.9wt%/ Ni0.1wt%	Cu1.0wt%/ Ni1.0wt%	Cu0.5wt%/ Ni0.5wt%	Cu0.05wt%/ Ni0.9wt%	Cu0.1wt%/ Ni0.9wt%	Cu0.7wt%/ Ni0.3wt%
H ₂ 生成量 / μmol	0.90	0.83	0.77	0.93	0.97	0.82	0.92

3-2-11 Cu/Ag/ZnO における Ag 担持濃度の影響

次に、ZnO を用いて銀を光析出法により還元担持させながら水素生成実験を行った。全ての銀が還元担持された場合の金属塩の添加量を示した。実験条件を Table 3-2-11-a、結果を Table 3-2-11-b に示す。

Table 3-2-11-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

複数の金属塩を還元担持させる理由は、他の文献に光触媒に複数担持させることで、水素生成量が向上したとの報告があったためである。また、銅、銀はともに単独担持では、酸化亜鉛の水素生成活性を向上させることができるためである。

結果として、複数還元担持させても水素生成における活性の向上は見られなかった。

Table 3-2-11-b. H₂ production with Cu/Ag/ZnO

担持金属	wirhout	Cu1.0wt%	Cu1.0wt%/ Ag1.0wt%	Cu0.5wt%/ Ag0.5wt%
H ₂ 生成量/ μmol	0.027	0.64	0.36	0.30

3-2-12 Pt/M/TiO₂における金属担持濃度の影響

次に、TiO₂を用いて複数の金属塩を光析出法により還元担持させながら水素生成実験を行った。全ての金属塩が還元担持された場合の金属塩の添加量を示した。実験条件を Table 3-2-12-a、結果を Table 3-2-12-b に示す。

Table 3-2-12-a. Experimental conditions.

Photocatalyst	: 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

複数の金属塩を還元担持させる理由は、他の文献に光触媒に複数担持させることで、水素生成量が向上したとの報告があったためである。また、各金属は単体ではともに、酸化チタンの水素生成活性を向上することができるためである。

結果として、Pt0.05 wt%/Au0.45 wt%/TiO₂において水素生成量が増加することが分かった。さらに、金属の中では高価である白金の担持量を減らすことができた。

Table 3-2-12-b. H₂ production with Pt/M/TiO₂

担持金属	Pt1.0wt%/Pd1.0wt%	Pt1.0wt%/Au1.0wt%	Pt0.1wt%/Au0.9wt%	Pt0.05wt%/Au0.45wt%
H ₂ 生成量/ μmol	32.2	39.7	48.8	89.4

3-3 メタノール水溶液への支持電解質の添加

3-3-1 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。支持電解質にはギ酸アンモニウム(HCOONH_4)、ギ酸カリウム(HCOOK)、ギ酸セシウム(HCOOCs)、を用いた。光触媒には可視光化し、水素生成活性の最も高かった、 $\text{Cu}(6.0 \text{ wt\%})/\text{ZnO}$ を用いた。実験条件を Table 3-3-1-a、結果を Table 3-3-1-b に示す。

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

Photocatalyst	: $\text{Cu}(6.0 \text{ wt\%})/\text{ZnO}$ 20 mg
Medium	: 10% methanol aqueous solution(30 mL)
Electrolyte	: HCOONH_4 , HCOOK
Temperature	: 50°C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm^{-2})
Analysis	: GC with TCD

本研究から、水素生成活性は向上しないことが分かった。

Table 3-3-1-b. H_2 production with various electrolytes.

Electrolyte	H_2 production (μmol (at 3h))
Without electrolyte	3.52
200 mM HCOONH_4	1.61
150 mM HCOOK	0.26

3-4 ZnO 光触媒による硫化物水溶液からの水素生成

3-4-1 M/ZnO における各金属の影響

次に、ZnO を用いて各金属を光析出法により還元担持させながら水素生成実験を行った。実験条件を Table 3-4-1-a、結果を Table 3-4-1-b、Fig 3-4-1 に示す。

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

Photocatalyst	: 20 mg
Medium	: 0.1 M Na ₂ S+0.1 M Na ₂ SO ₃ solution (30 ml)
Metal concentration	: 6.7 ppm
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

各金属塩を用いた理由は、本研究での 3-2-6 の実験から ZnO 光触媒に対して効果が観測された金属を溶媒中に共存させながら光照射することで光触媒表面上に還元担持させ、水素生成活性の向上を試みた。

結果として、Cu を用いた時のみ水素生成量が大幅に増加した。それ以外の金属では水素生成活性が減少したことが分かった。

銅によって水素生成活性が向上した理由は、銅が酸化亜鉛上に担持することによって硫化物水溶液の吸着能力が向上したためであると考えられる。また、光励起した電子が銅上に移動することで、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と考えられる。

Table 3-4-1-b. H₂ production with M/ZnO

担持金属	without	Cu	Ag	Ni	Fe
H ₂ 生成量/ μmol g ⁻¹	255	810	90	70	24

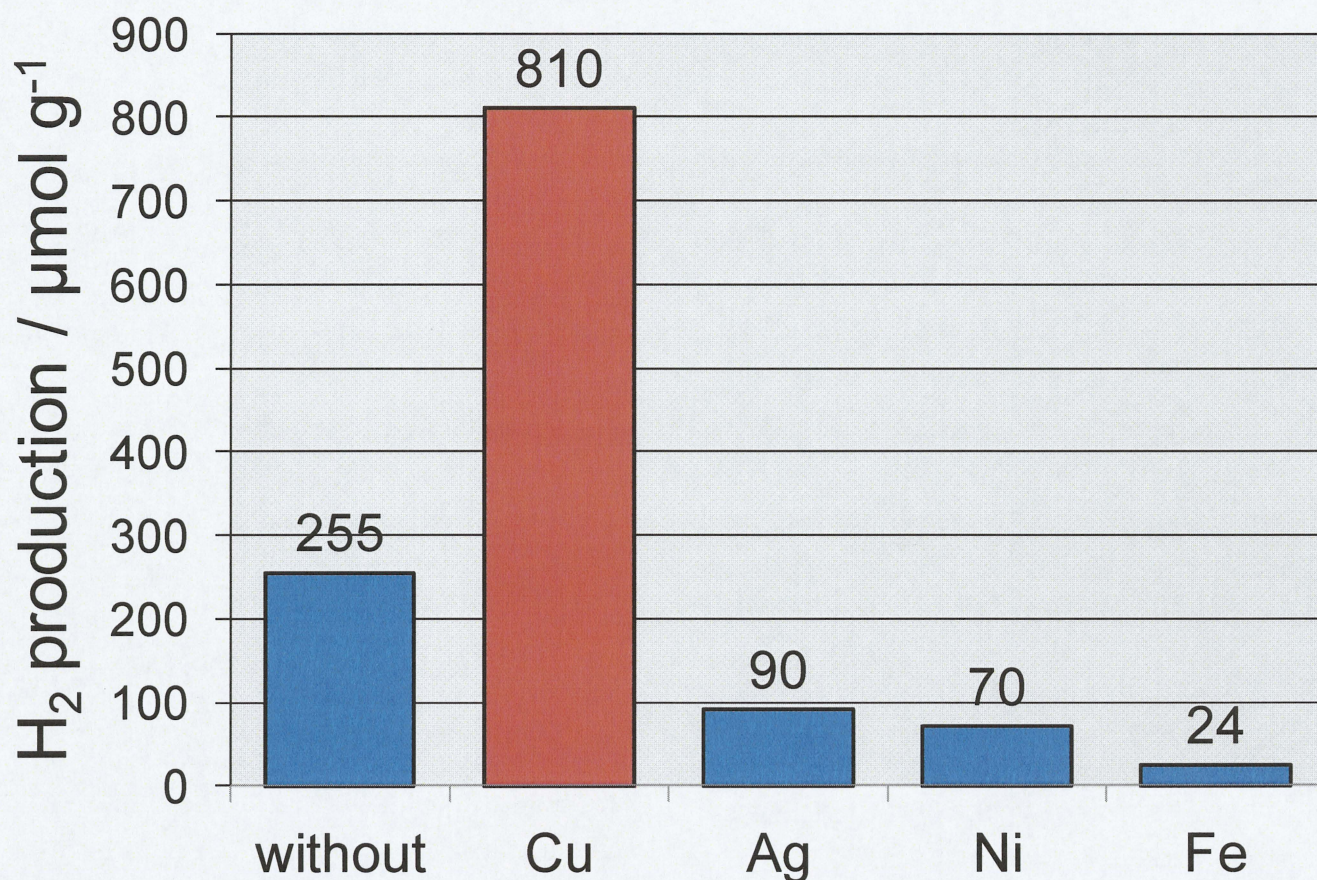


Fig.3-4-1. Effect of metal on photocatalytic H₂ production with aid of simultaneous metal deposition.

3-4-2 Cu/ZnO の Cu 担持濃度の影響

次に、水素生成への Cu/ZnO の銅の担持濃度の影響について検討を行った。実験条件を Table 3-4-2-a、結果を Table 3-4-2-b、Fig. 3-4-2 に示す。

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

Photocatalyst	: 20 mg
Medium	: 0.1 M Na ₂ S+0.1 M Na ₂ SO ₃ solution (30 ml)
Metal concentration	: 0~67 ppm
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

これまでの実験結果より、水素生成活性が最も高かった銅イオンを溶媒中に共存させながら光を照射し、酸化亜鉛光触媒の表面上に担持させながら水素生成実験を行った。

結果から、銅濃度が 20 ppm まで増加すると、水素生成量も増加した。しかしそれ以上では、水素生成量は減少した。最大水素生成量は銅濃度 20 ppm の時に得られ、反応時間 3 時間で 16.4 μmol だった。

銅濃度が 20 ppm 以上では水素生成活性が減少した理由は、①酸化亜鉛の表面上に過剰に銅が担持されることで酸化亜鉛への光照射が遮られることによって、電子ホール対の形成を妨げているため、②過剰な銅イオンが酸化亜鉛上に還元担持されるために電子を消費してしまい、水素生成が行われなかったことが考えられる。

Table 3-4-2-b. H₂ production with Cu/ZnO

Cu / ppm	without	3.3	6.7	20.0	27.0	40.0	67.0
H ₂ 生成量/ μmol g ⁻¹	260	580	810	820	660	600	550

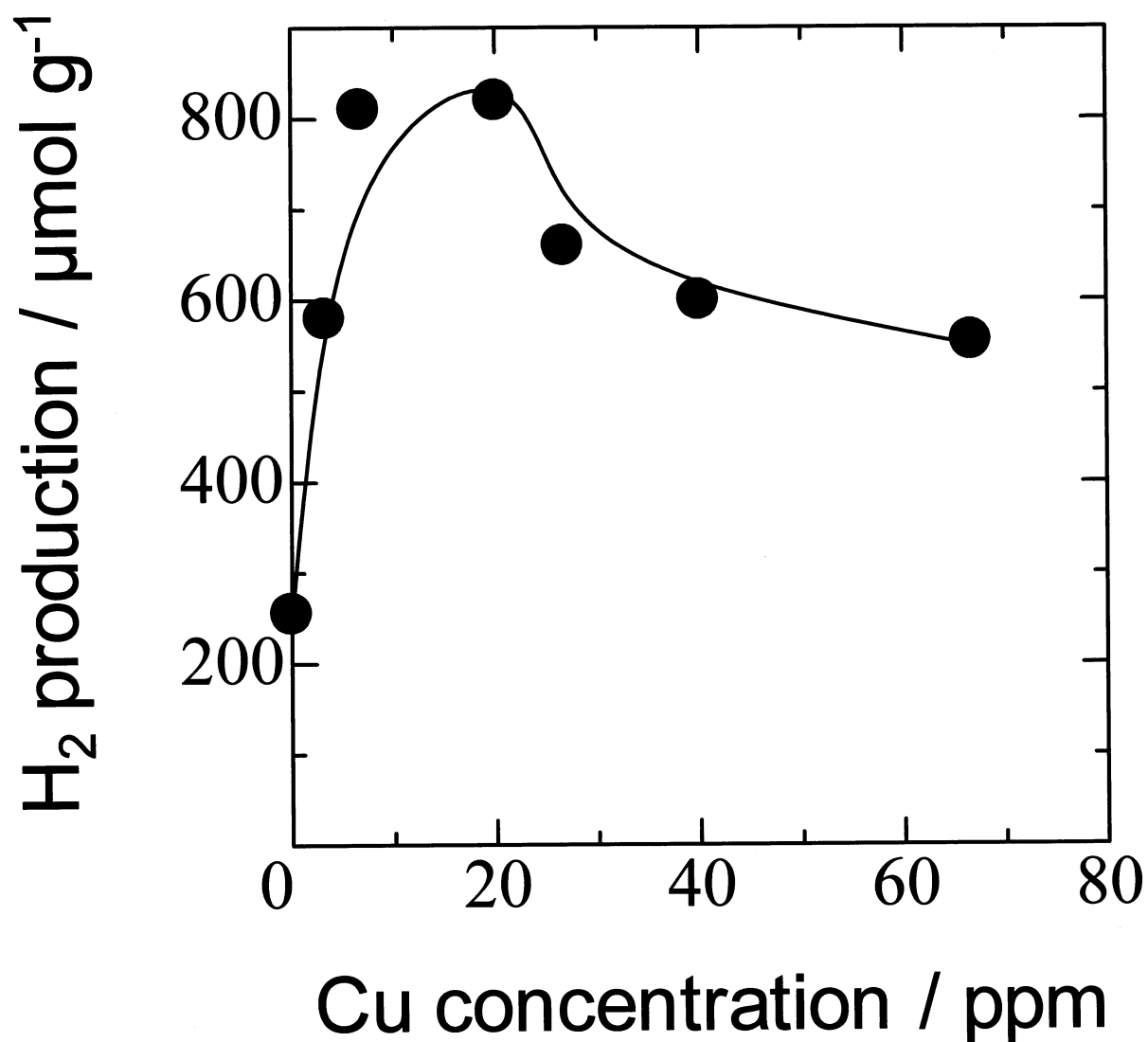


Fig. 3-4-2. Effect of Cu concentration on H₂ production with Cu/ZnO.

3-4-3 硫化物水溶液濃度の影響

水素生成時の溶媒である硫化物水溶液について検討を行った。硫化物水溶液には他の文献でもよく用いられている硫化ナトリウムと亜硫酸ナトリウムを使用した。それぞれ、硫化ナトリウムを 0~1.0 M、亜硫酸ナトリウムを 0~0.6 M の間で検討した。硫化ナトリウム濃度の影響を検討した実験条件を Table 3-4-3-a、結果を Table 3-4-3-b, Fig. 3-4-3 に示す。また、亜硫酸ナトリウム濃度の影響を検討した実験条件を Table 3-4-3-c、結果を Table 3-4-3-d, Fig. 3-4-3 に示す。

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

Photocatalyst	: 20 mg
Medium	: 0~1.0 M Na ₂ S+0.1 M Na ₂ SO ₃ solution (30 ml)
Cu concentration	: 20 ppm
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

3-4-2 の結果より、溶媒中に銅イオンを 20 ppm 共存させた。亜硫酸ナトリウム濃度を 0.1 M で一定にして実験を行った。

Table 3-4-3-b. Effect of Na₂S concentration on H₂ production with Cu/ZnO

Na ₂ S 濃度/ M	0	0.05	0.1	0.3	0.4	0.5	0.7	1.0
H ₂ 生成量/ μmol g ⁻¹	0	460	820	1520	1560	1530	1460	1190

硫化ナトリウム濃度が 0.4 M の時、最大水素生成量となった。そのため、以後の実験は硫化ナトリウム濃度を 0.4 M で行った。

また、硫化ナトリウムを加えないと水素は生成されなかった。

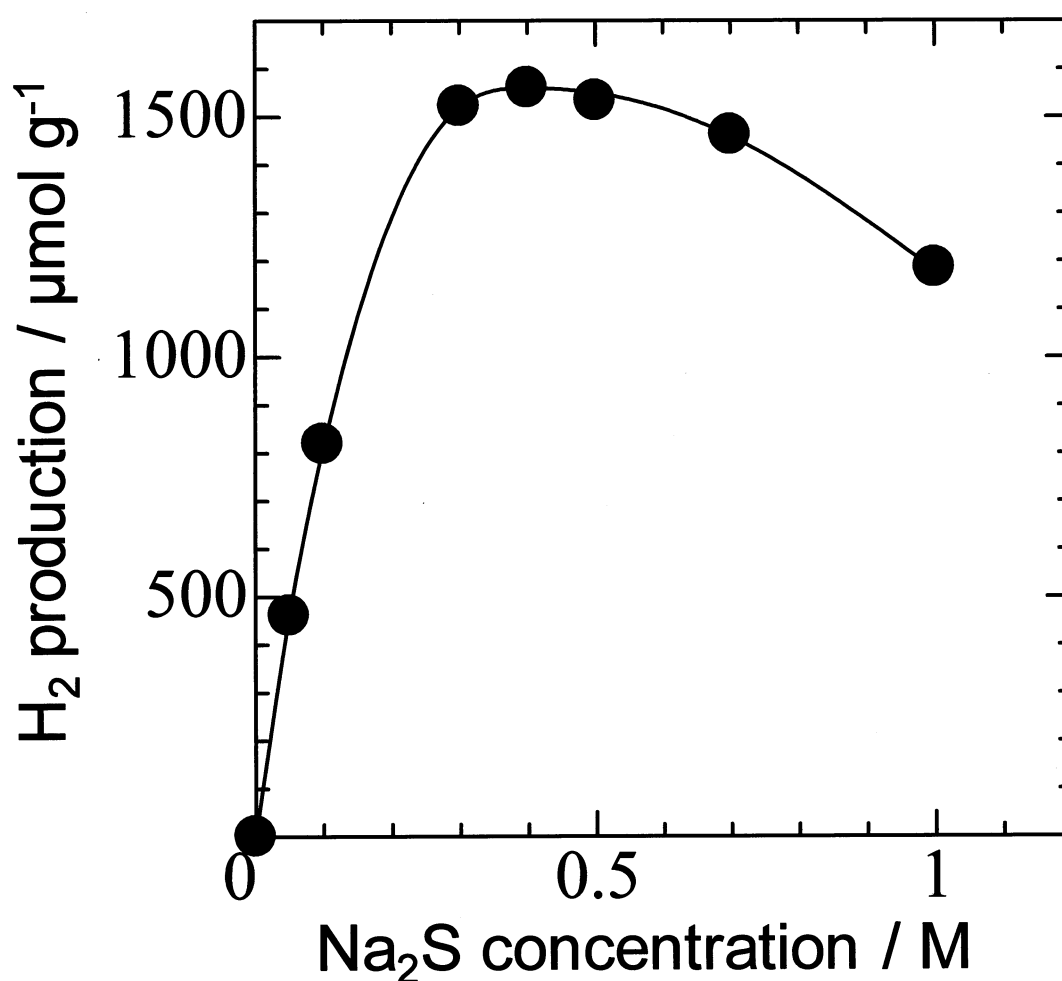


Fig. 3-4-3. Effect of Na_2S concentration on H_2 production with aid of simultaneous Cu deposition.

Table 3-4-3-c. Experimental conditions.

Photocatalyst	: 20 mg
Medium	: 0.4 M Na ₂ S + 0~0.6 M Na ₂ SO ₃ solution (30 ml)
Metal concentration	: 20 ppm
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

次に、硫化ナトリウム濃度を 0.4 M で一定とし、亜硫酸ナトリウム濃度の影響の検討を行った。3-4-2 の結果より、溶媒中に銅イオンを 20 ppm 共存させて実験を行った。

Table 3-4-3-d. Effect of Na₂SO₄ concentration on H₂ production with Cu/ZnO

Na ₂ SO ₄ 濃度/ M	0	0.1	0.3	0.4	0.5	0.6
H ₂ 生成量/ μmol g ⁻¹	1310	1560	2020	2180	1970	1610

亜硫酸ナトリウム濃度が 0.4 M の時、最大水素生成量となった。硫化物水溶液の最適濃度条件は硫化ナトリウム 0.4 M、亜硫酸ナトリウム 0.4 M となり、以後の実験に用いることとする。

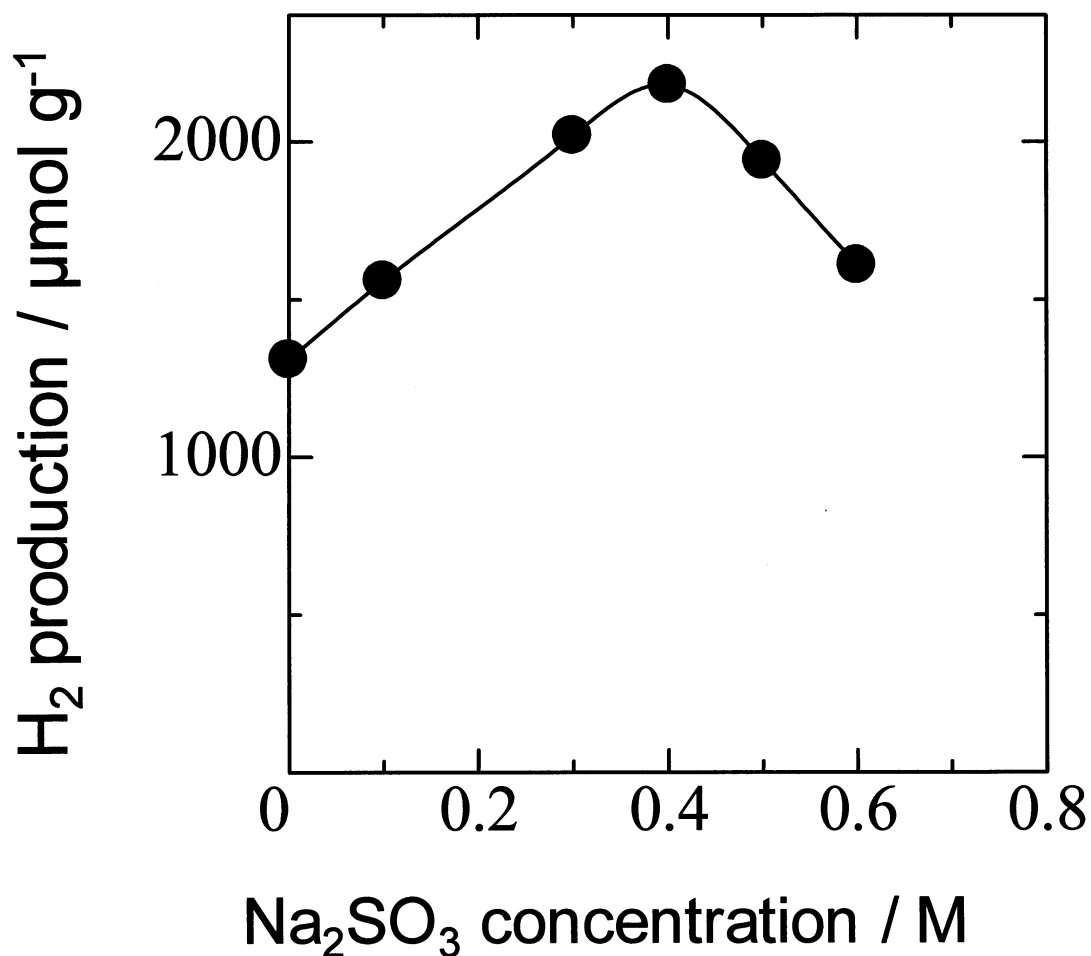


Fig. 3-4-3. Effect of Na_2S concentration on H_2 production with aid of simultaneous Cu deposition.

3-5 光触媒の評価

3-5-1 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、Pt/TiO₂ (石原産業)と、光析出法による Pt/TiO₂(P-25)である。結果を Fig. 3-5-1 と Fig. 3-5-2 に示す。

その結果、Pt/TiO₂ (石原産業)は、ほぼルチル型を示した。(110)から計算した粒径は 17nm であった。光析出法による Pt/TiO₂(P-25)アナターゼ型とルチル型を示した。アナターゼ型の粒径は 22nm、ルチル型の粒径は 23nm であった。

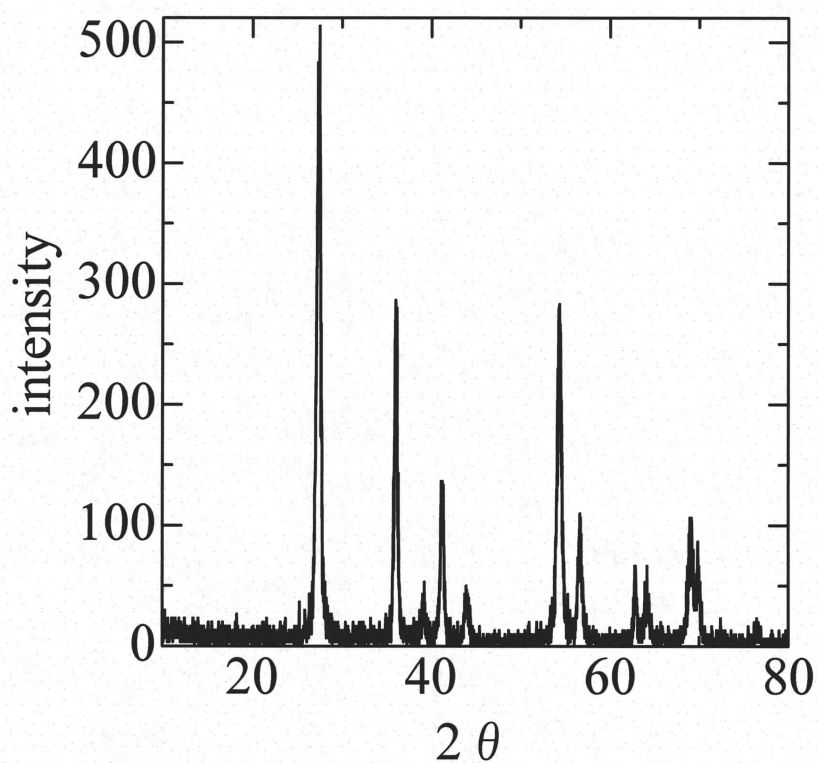


Fig.3-5-1. Pt 担持 TiO₂(石原産業)の XRD pattern

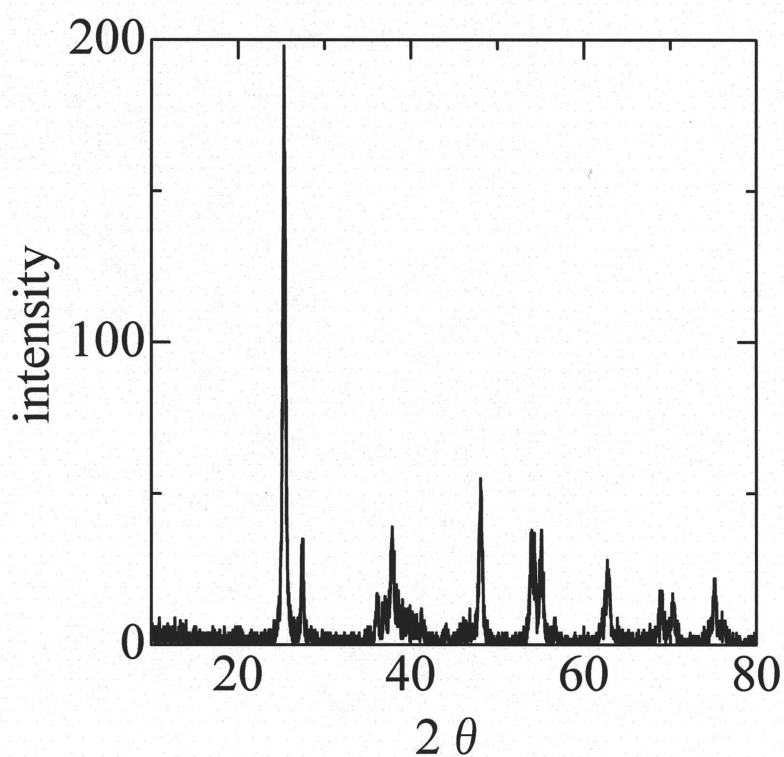


Fig.3-5-2. 光析出法による Pt 担持 TiO₂ の XRD pattern

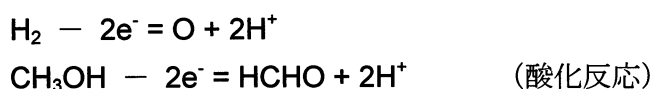
3-6 考察

これまでの結果を、水素生成量は触媒 1 g、単位時間毎における水素生成量として Table 3-6. にまとめる。各種光触媒の最も水素生成活性の良かった結果を示す。SiC を用いた時に比べて、Cu(1.0 wt. %)/SiC を用いた時、水素生成量は約 1.004 倍に増加した。SrTiO₃ においては、Cu(1.0 wt. %)/SrTiO₃ を用いた時、約 13 倍増加した。P-25 TiO₂ においては、Pt(0.05 wt. %)/TiO₂ を用いたとき、約 178 倍増加した。ZnO においては、Cu(12 wt. %)/ZnO を用いた時、約 132 倍増加した。また、溶媒に硫化物水溶液を用いて光触媒に Cu/ZnO を使用した場合、メタノール水溶液を用いた時より約 12 倍水素生成量が増加した。

Fig. 3-6-a に溶媒にメタノール水溶液を用いた場合の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ることが考えられる。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。



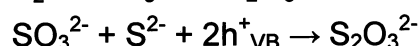
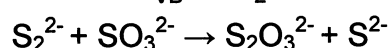
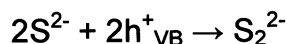
このとき、用いられる溶媒中に存在する水素イオンは、水の遊離、水の酸化、メタノールの酸化で得られた水素イオンを考えられるが、明白なことは分かっておらず、今後の検討課題である。

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光触媒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_2 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。

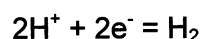
Fig. 3-6-b.に溶媒に硫化物水溶液を用いた場合の光触媒作用による水素生成のメカニズムを示す。水素生成は以下のように起こっていると考えられる。

- 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(ホール)ができる。
- ③ 硫化物イオンがホールを消費する。

ホールを消費することで、電子ホール対の形成が促進されるため、水素生成が増加すると考えられる。



- ④ 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。



HPLC を用いて光照射後の溶液の分析を試みたが、反応前後で成分の変化を観測することはできなかった。

Table 3-6. Photocatalyst H₂ production with photocatalysts

◆ Medium : 10% methanol aqueous solution

光触媒	H ₂ 生成量 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
Cu/SiC	1.43
Cu/SrTiO ₃	9.33
Pt/TiO ₂	2460
Cu/ZnO	59.2

◆ Medium : NaS + NaSO₄ solution

光触媒	H ₂ 生成量 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
ZnO	85
Cu/ZnO	730

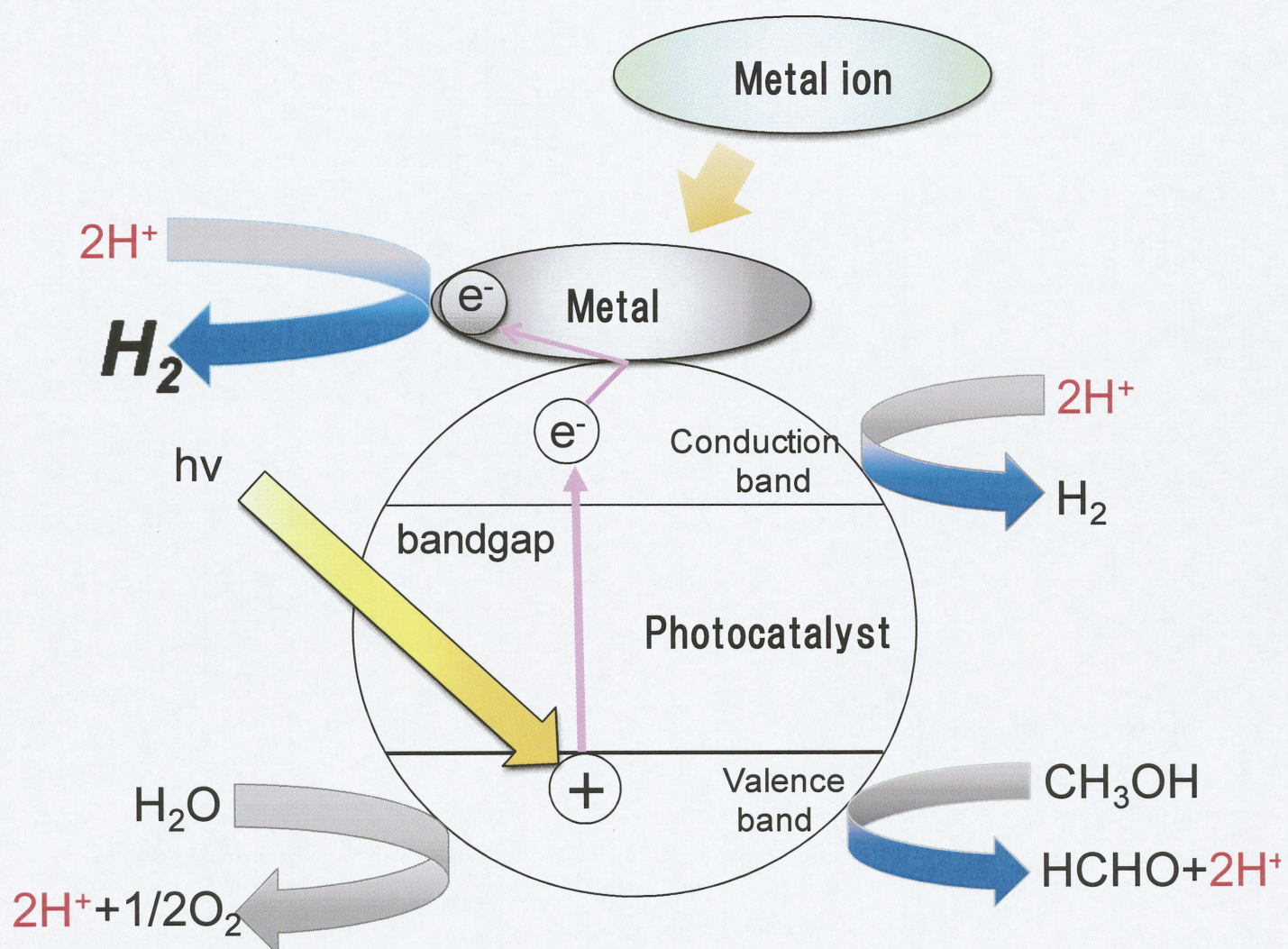


Fig. 3-6-a. H_2 production mechanism.

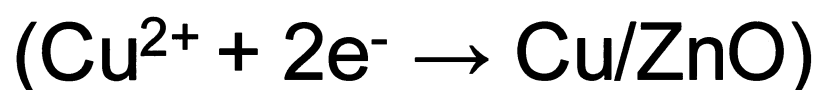
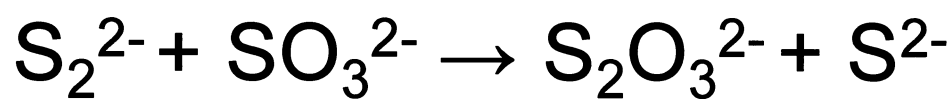
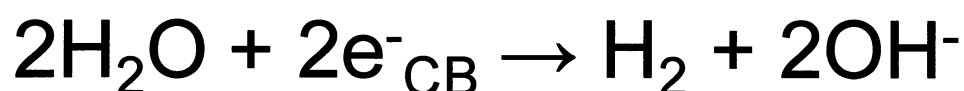
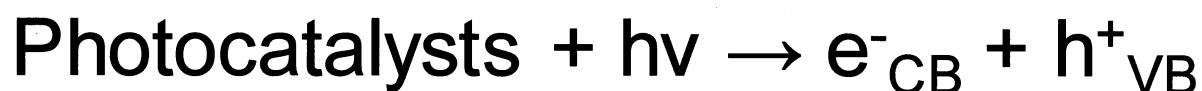


Fig. 3-6-b. *H₂ production mechanism.*

第4章 新規作製した ZnO による水素生成に関する研究

これまでの研究から水素生成に対する可視光応答する可能性が他の光触媒より高い酸化亜鉛光触媒に注目した。さらに市販の酸化亜鉛より簡便で高性能な酸化亜鉛光触媒を作製するために以下の方法を選択し合成した。

4-1 新規 ZnO 光触媒試料の作製方法

(I)酸化亜鉛の作製の場合

1. 酢酸亜鉛とシュウ酸を混合し、メノウ鉢で 10 分間粉砕した。
2. 電気炉を用いて 300℃-900℃の温度で 1-10 時間焼成した。

(II)修飾型酸化亜鉛の作製の場合

3. 1 の試料に担持元素を含む物質を加えて、さらにメノウ鉢で 10 分間粉砕した。
4. 電気炉を用いて 300℃-900℃の温度で 1-10 時間焼成した。

(III)ホウ素/酸化銅担持酸化亜鉛の作製の場合

5. 1 の際、酢酸銅を混合してメノウ鉢で 10 分間粉砕した。
6. さらに、ホウ酸を加えて混合した。
7. 電気炉を用いて 300℃-900℃の温度で 1-10 時間焼成した。

4-2 市販の酸化亜鉛との比較

今回新規に作製した酸化亜鉛光触媒と市販の酸化亜鉛(Aldrich)との水素生成活性の比較を行った。実験条件を Table 4-2-a、結果を Table 4-2-b に示す。

Table 4-2-a. Experimental conditions

Modified ZnO	: 20 mg
Medium	: 0.4 M Na ₂ S+0.4 M Na ₂ SO ₃ solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

作製した酸化亜鉛光触媒の焼成条件は、500°C, 3 h で作製した。また、ホウ素を担持させているのは、文献から水素生成活性の向上や可視光応答光触媒への可能性があるからである。市販の酸化亜鉛にホウ素を担持する際は、酸化亜鉛にホウ酸を加えてメノウ鉢で 10 分間混合して同条件で焼成した。

Table 4-2-b. Photocatalyst H₂ production from aqueous solution with ZnO.

光触媒		H ₂ 生成量 / $\mu\text{mol g}^{-1}$
市販	ZnO(Aldrich)	1470
	B/ZnO	370
作製	ZnO	720
	B/ZnO	1670

作製したホウ素担持酸化亜鉛は、市販の酸化亜鉛より高い水素生成活性を示した。また、市販の酸化亜鉛に今回の作製方法でホウ素を担持させようとしても水素生成量は増加しなかった。この理由は、ホウ酸を酸化亜鉛の作製時に加えることでホウ素が酸化亜鉛の構造内に入り込むことによって水素生成活性を向上させていると考えられる。

4-3 酸化亜鉛の作製条件の検討

4-3-1 焼成温度の影響

酸化亜鉛光触媒を新規作製する際の焼成温度の検討を行った。実験条件を Table 4-3-1-a、結果を Table 4-3-1-b、Fig. 4-3-1 に示す。

Table 4-3-1-a. Experimental conditions

Modified ZnO	: 20 mg
Medium	: 0.4 M Na ₂ S+0.4 M Na ₂ SO ₃ solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

焼成時間を 3 時間にし、焼成温度を 300～900℃の間で影響を検討した。

Table 4-3-1-b. Effect of calcination temperature on H₂ production

焼成温度 / °C	H ₂ 生成量 / μmol g ⁻¹		
	ZnO	N/ZnO	B/ZnO
300	320	520	710
400	880	1270	1570
500	720	1560	1730
600	270	560	1080
700	250	530	670
900	170	140	220

焼成温度は、それぞれ酸化亜鉛で 400℃、窒素担持酸化亜鉛で 500℃、ホウ素担持酸化亜鉛で 500℃の時、水素生成量が最大となった。焼成温度の最適条件は、最も水素生成量が高いホウ素担持酸化亜鉛の 500℃とし、以後の実験に用いることとする。

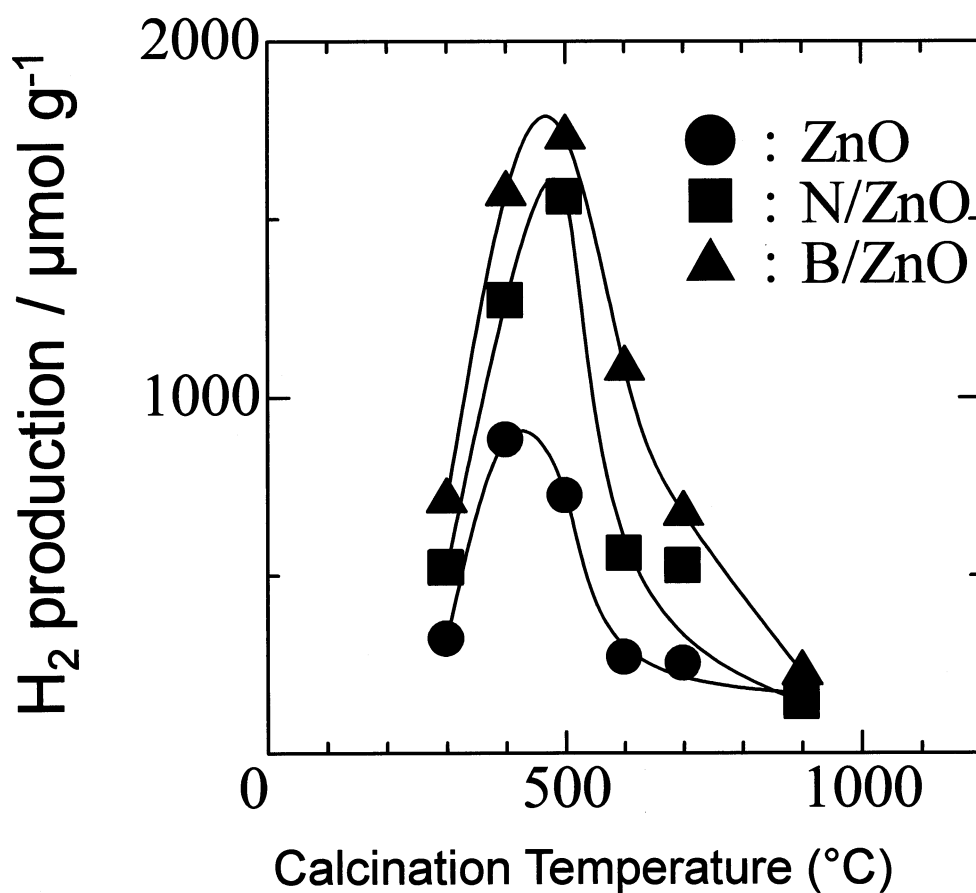


Fig. 4-3-1. Effect of calcination temperature on H₂ production with ZnO.

4-3-2 焼成時間の検討

酸化亜鉛光触媒を作製する際の焼成時間の検討を行った。実験条件を Table 4-3-2-a、結果を Table 4-3-2-b、Fig. 4-3-2 に示す。

Table 4-3-2-a. Experimental conditions

Modified ZnO	: 20 mg
Medium	: 0.4 M Na ₂ S+0.4 M Na ₂ SO ₃ solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

焼成温度は 500°C で、光触媒には 4-3-1 の実験で最大水素生成活性を示した B/ZnO を用いた。

Table 4-3-2-b. Effect of calcination time on H₂ production

焼成時間 / h	H ₂ 生成量 / $\mu\text{mol g}^{-1}$
1	1220
2	1390
3	1730
4	1210
6	860
10	270

焼成時間は 3 時間の時、最も高い水素生成活性を示した。従って、焼成時間は 3 時間を最適条件とし、以後の実験に用いることとする。

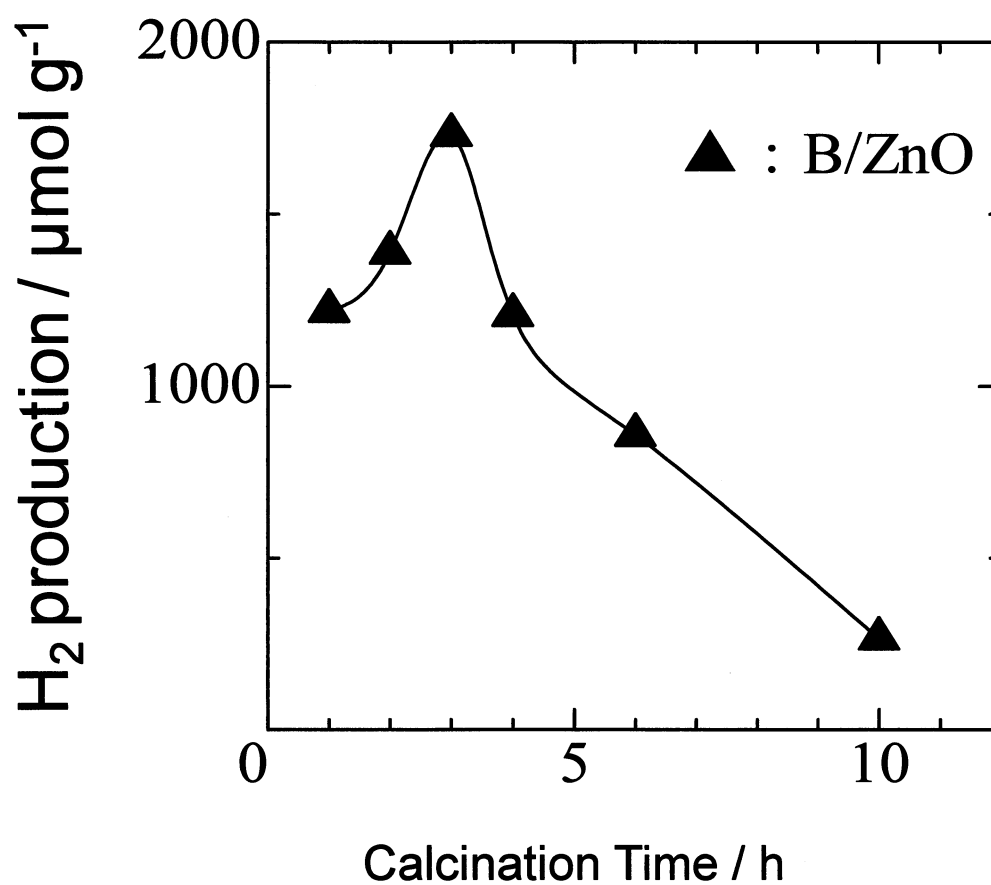


Fig. 4-3-2. Effect of calcination time on H₂ production with ZnO.

4-4 M/ZnO における各非金属の影響

4-4-1 担持種類の検討

新規酸化亜鉛に最適な非金属種の検討を行った。実験条件を Table 4-4-1-a、結果を Table 4-4-1-b に示す。

Table 4-4-1-a. Experimental conditions

Modified ZnO	: 20 mg
Doping amount	: 2.0 wt%
Medium	: 0.4 M Na ₂ S+0.4 M Na ₂ SO ₃ solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

非金属の種類は、文献から酸化チタンに用いられていたホウ素、窒素、フッ素、炭素を使用した。また、担持量はすべて 2.0 wt% になるように作製した。

Table 4-4-1-b. Effect of nonmetal doping on H₂ production

Additive (2.0 wt%)	Volume of H ₂ production (μmol/g)
Without	720
B(H₃BO₃)	1670
C(NaHCO ₃)	320
C(黒鉛)	360
F(NH ₄ F)	540
N(NH ₂ CONH ₂)	1560
B(H ₃ BO ₃) · F(NH ₄ F)	1270
B(H ₃ BO ₃) · N(NH ₂ CONH ₂)	1300

ホウ素を担持した場合が最も水素生成量が増加した。また、金属を複数担持させて水素生成活性を向上させたように、複数担持させて水素生成活性の向上を図ったが効果は見られなかった。従って、以後の実験はホウ素担持酸化亜鉛を用いることとする。

4-4-2 ホウ素担持量の検討

次に、ホウ素の担持量の検討を行った。実験条件を Table 4-4-2-a、結果を Table 4-4-2-b、Fig.4-4-2 に示す。

Table 4-4-2-a. Experimental conditions

Modified ZnO	: 20 mg
B Doping amount	: 0~20 wt%
Medium	: 0.4 M Na ₂ S+0.4 M Na ₂ SO ₃ solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

担持量は 0~20 wt%まで検討し、水素生成に最適な条件を調べた。

Table 4-4-2-b. Effect of doping amount on H₂ production

担持量 / wt%	H ₂ 生成量 / μmol g ⁻¹
0	720
1.0	1400
2.0	1670
4.0	1280
12.0	1370
20.0	1500

担持量が 2.0 wt%までは水素生成量は増加したが、それ以降は減少した。従って、最大水素生成量は 2.0 wt%の時に得られた。以後の実験は、担持量 2.0 wt%を用いることとする。

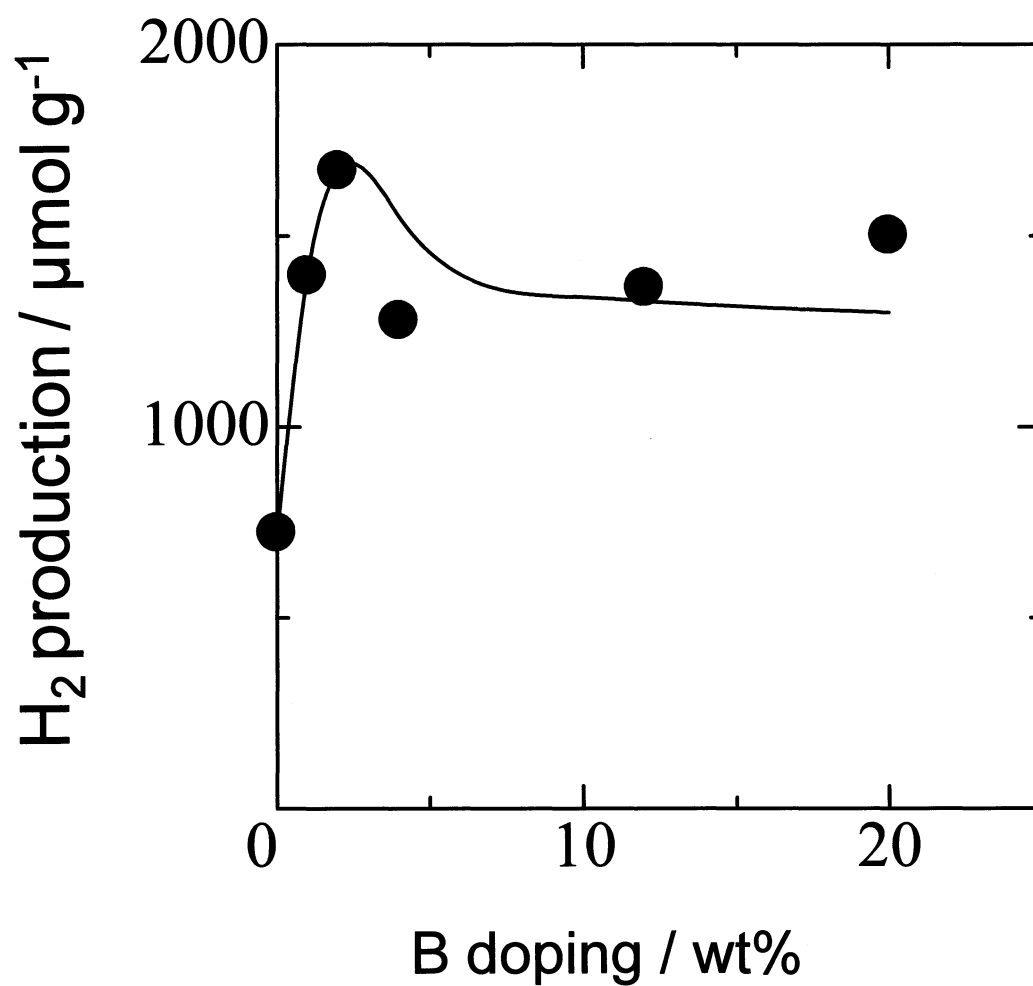


Fig. 4-4-2. Effect of B doping amount on photocatalytic H₂ production with B/ZnO.

4-5 M/B/ZnO における各金属の影響

ホウ素担持酸化亜鉛に各金属を光析出法を用いて還元担持させながら水素生成に対する影響を検討した。実験条件を Table 4-5-a、結果を Table 4-5-b に示す。

Table 4-5-a. Experimental conditions

Modified ZnO	: 20 mg
B Doping amount	: 2.0 wt%
Medium	: 0.4 M Na ₂ S+0.4 M Na ₂ SO ₃ solution (30 ml)
Metal concentration	: 20 ppm
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

各金属塩を用いた理由は、本研究での 3-2-6 の実験から ZnO 光触媒に対して効果が観測された金属、一般的に光触媒の特性を向上させると知られている白金、他の文献で酸化亜鉛の活性を向上させた元素を溶媒中に共存させながら実験を行うことで、水素生成の向上を試みた。

Table 4-5-b. H₂ production with M/B/ZnO

担持金属/ 2.0 wt%	without	Cu	Ag	Ni	Pt	Co	In	Ga
H ₂ 生成量/ $\mu\text{mol g}^{-1}$	1670	2400	650	400	1300	780	520	1270

銅を用いた場合のみ水素生成活性が向上した。

4-6 B/CuO/ZnO の検討

4-6-1 CuO の検討

4-5 の実験から銅が作製した酸化亜鉛に効果的であることが判明したため、銅を酸化亜鉛の作製時に混合して酸化銅を担持させることで水素生成の向上を試みた。実験条件を Table 4-6-1-a、結果を Table 4-6-1-b に示す。

Table 4-6-1-a. Experimental conditions

Modified ZnO	: 20 mg
B Doping amount	: 2.0 wt%
Medium	: 0.4 M Na ₂ S+0.4 M Na ₂ SO ₃ solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

ここでは、銅：亜鉛の重量比が 0.05 : 0.95 になるように作製した。

Table 4-6-1-b H₂ production M/B/ZnO

光触媒	H ₂ 生成量 / μmol g ⁻¹
B/ZnO	1670
B/Cu(20 ppm)/ZnO	2400
B/CuO/ZnO	2800

酸化銅を酸化亜鉛の作製時に混合させることで光触媒活性が向上した。

4-6-2 銅と亜鉛の元素重量比の影響

次に、銅と亜鉛の元素重量比の検討を行った。実験条件を Table 4-6-2-a、結果を Table 4-6-2-b、Fig. 4-6-2 に示す。

Table 4-6-2-a. Experimental conditions

B/CuO/ZnO	: 20 mg
B Doping amount	: 2.0 wt%
Medium	: 0.4 M Na ₂ S+0.4 M Na ₂ SO ₃ solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

Table 4-6-2-b. H₂ production with B/CuO/ZnO

Cu / Cu + Zn (wt ratio)	H ₂ 生成量 / μmol g ⁻¹
0	1670
0.03	2450
0.05	2800
0.07	2380
0.1	2140
0.2	1380

銅と亜鉛の重量比が 0.05 : 0.95 の時、水素生成量が最大となった。従って、以後の実験は銅 : 亜鉛 = 0.05 : 0.95 の B/CuO/ZnO を用いることとする。

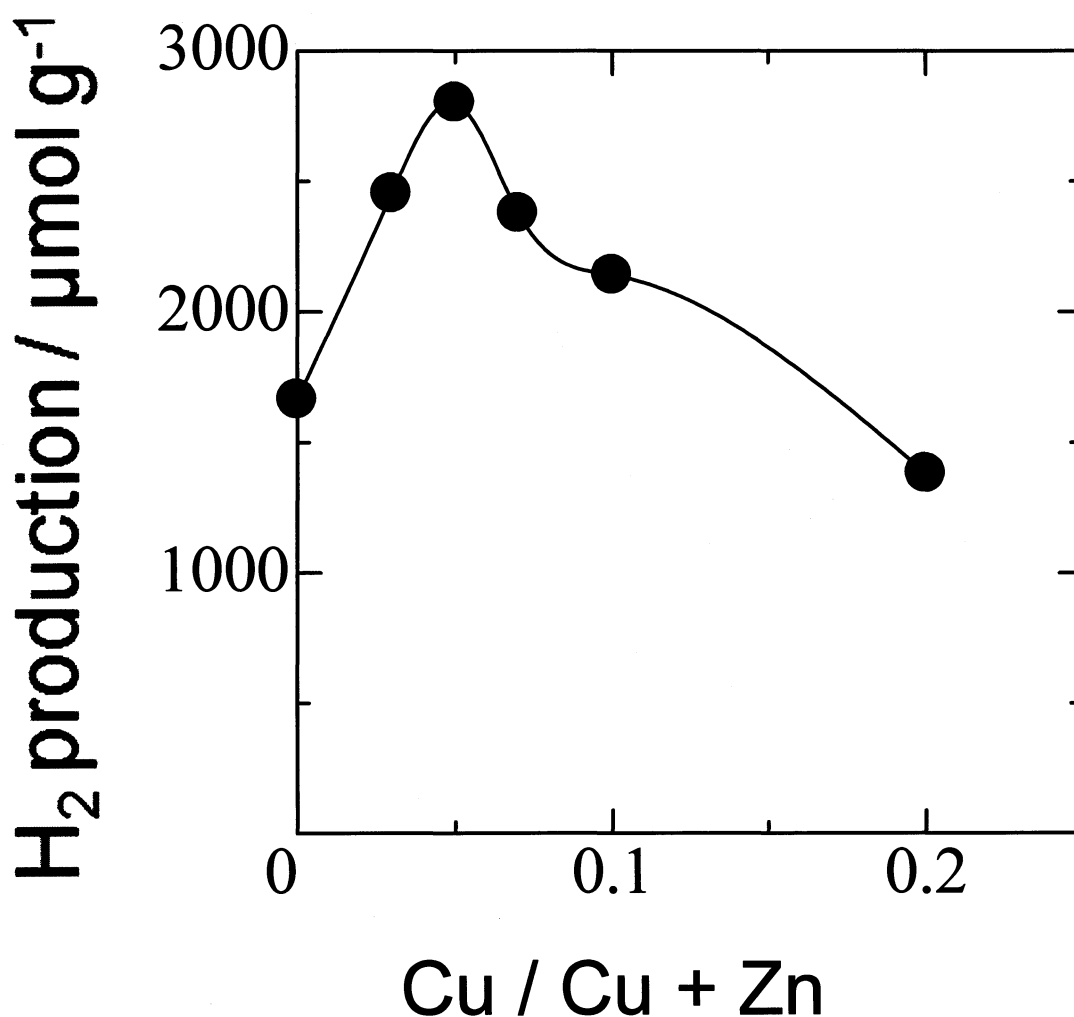


Fig. 4-6-2. Effect of CuO concentration on photocatalytic H₂ production with B(2 wt%)/CuO/ZnO.

4-6-3 光波長の影響

次に、紫外光カットフィルターを用いて作製した酸化亜鉛光触媒の可視光応答性を検討した。実験条件を Table 4-6-3-a、結果を Table 4-6-3-b、Fig. 4-6-3 に示す。ここでは各光触媒は、それぞれ最も水素生成活性の高い作製条件を用いた。

Table 4-6-3-a. Experimental conditions

Modified ZnO	: 20 mg
Medium	: 0.4 M Na ₂ S+0.4 M Na ₂ SO ₃ solution (30 ml)
Temperature	: 50 °C
Time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Cut filter	: Pass beyond 400 nm (Go Edmund)
Analysis	: GC with TCD

Cu は、Cu イオンを溶媒中に共存させながら実験を行った。一方、B/CuO/ZnO は 4-1 のⅢの方法を用いて作製した。

Table 4-6-3-b. H₂ production with cut filter

光触媒	H ₂ 生成量 / μmol g ⁻¹
市販の ZnO(Aldrich)	14
ZnO	25
N/ZnO	25
Cu/N/ZnO	183
B/ZnO	19
B/Cu/ZnO	562
B/CuO/ZnO	672

銅が存在していると可視光応答性が現れた。また、酸化銅にすることでより可視光応答性が向上した。

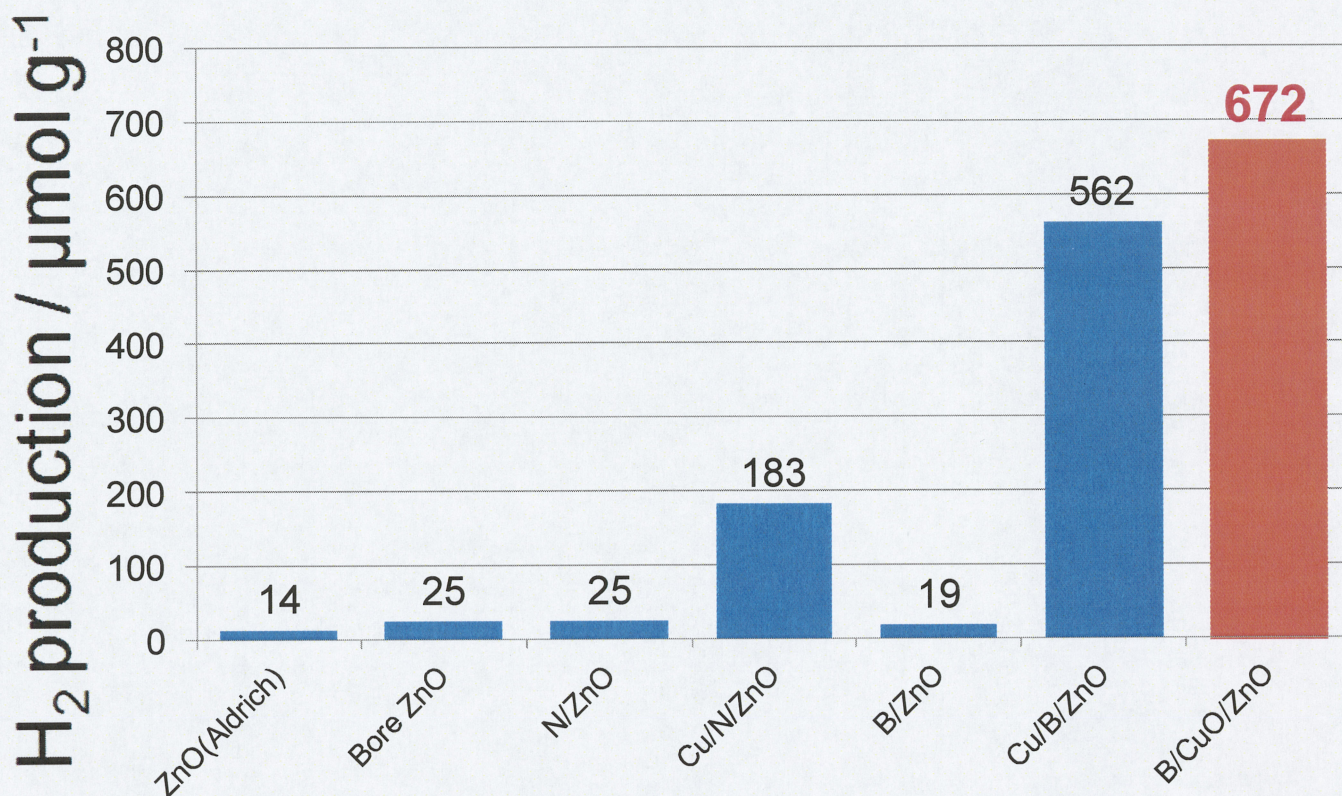


Fig. 4-6-3. Photocatalytic H₂ production with cut filter(>400 nm).

4-7 作製した試料の評価

4-7-1 XRD 測定

作製した試料が酸化亜鉛の化学構造を有しているのか、また、担持した元素がどのような化学構造で担持されているのかを調べるためにXRD測定を行った。Fig. 4-7-1-a に作製した ZnO 光触媒の結果、Fig. 4-7-1-b.に B/ZnO を用いて溶媒中に銅イオンを共存させながら水素生成実験を行った光照射前後の結果を示す。

測定の結果、Fig. 4-7-1-a から作製した試料は市販の酸化亜鉛と結晶構造が同じ構造を有していることがわかった。また、Cu の元素重量比を増加すると CuO の(002)のピークが見られ、酸化銅が存在していることがわかった。しかし、ホウ素や窒素などの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、担持した物質の酸化亜鉛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。Fig. 4-7-1-b から、光照射後の酸化亜鉛は、表面が硫化亜鉛に変化していると考えられる。

4-7-2 XPS 測定

次に、XRD 測定では観測されなかった担持物がどのような化学構造で担持されているのかを解明するためにXPS測定を行った。結果を Fig. 4-7-2-a～c に示す。

結果は、Fig.4-7-2-a からホウ素担持されていることを確認することができた。Fig.4-7-2-b から、銅イオンを溶媒中に共存させながら光照射すると銅が担持されることがわかった。光照射後は酸化亜鉛の一部が硫化亜鉛に変化していると考えられる。また、ホウ素のピークが見られないのは銅が触媒表面上に担持されることで、銅によってホウ素が全て覆われるためと考えられる。Fig.4-7-2-c から酸化銅の存在を確認することができた。

4-7-3 SEM 測定

酸化亜鉛の表面状態を観察するために SEM 測定を行った。結果を Fig. 4-7-3 に示す。

作製した試料は、約 5 nm の粒径を有していた。市販の酸化亜鉛の表面は、滑らかな状態を有していた。一方、作製した試料は、ZnO、C/ZnO、F/ZnO、N/ZnO は滑らかな表面状態を有しているのに対して、B/ZnO は粗い表面状態を有していた。B/ZnO の光触媒活性が向上したのは、ZnO の表面状態に変化が見られたためであると考えられる。また、粗い表面が粒子の表面積を増加させていると考えられる。

4-7-4 UV-vis 拡散反射スペクトル測定

作製した酸化亜鉛光触媒の可視光応答性を調べるために UV-vis 拡散反射スペクトルの測定を行った。それぞれの光触媒における結果を Fig. 4-7-4-a～d に示す。

結果は、非金属を担持させても顕著な吸収端のレッドシフトは観測されなかった。一方、酸化銅を担持した酸化亜鉛は、可視光への吸収が見られた。従って、B/CuO/ZnO の可視光応答性が向上したと考えられる。ZnO, B/ZnO, N/ZnO のバンドギャップは約 3.2 eV に対して B/CuO/ZnO のバンドギャップは約 3.13 eV と推算した。

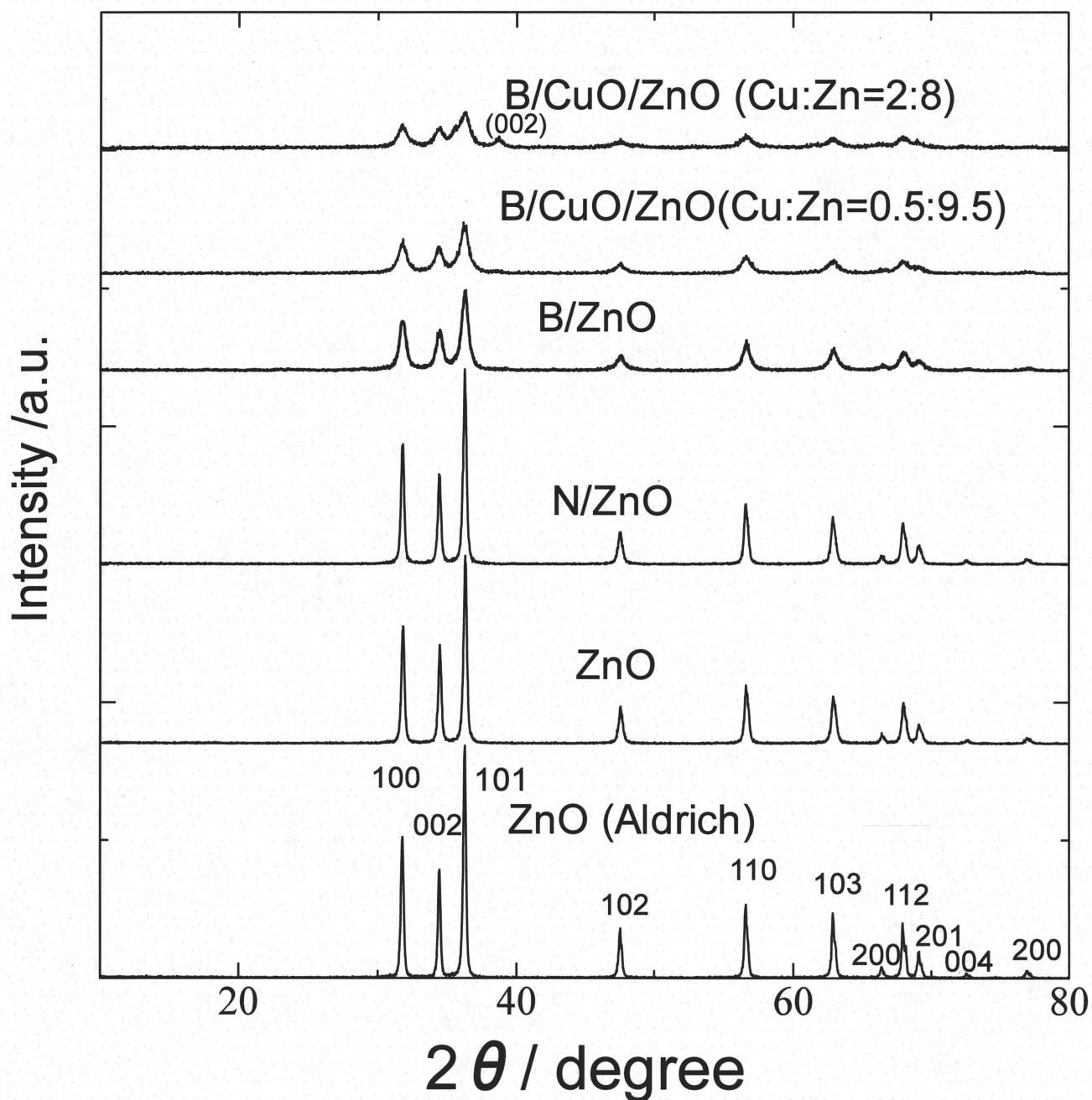


Fig. 4-7-1-a. XRD patterns of the prepared ZnO.

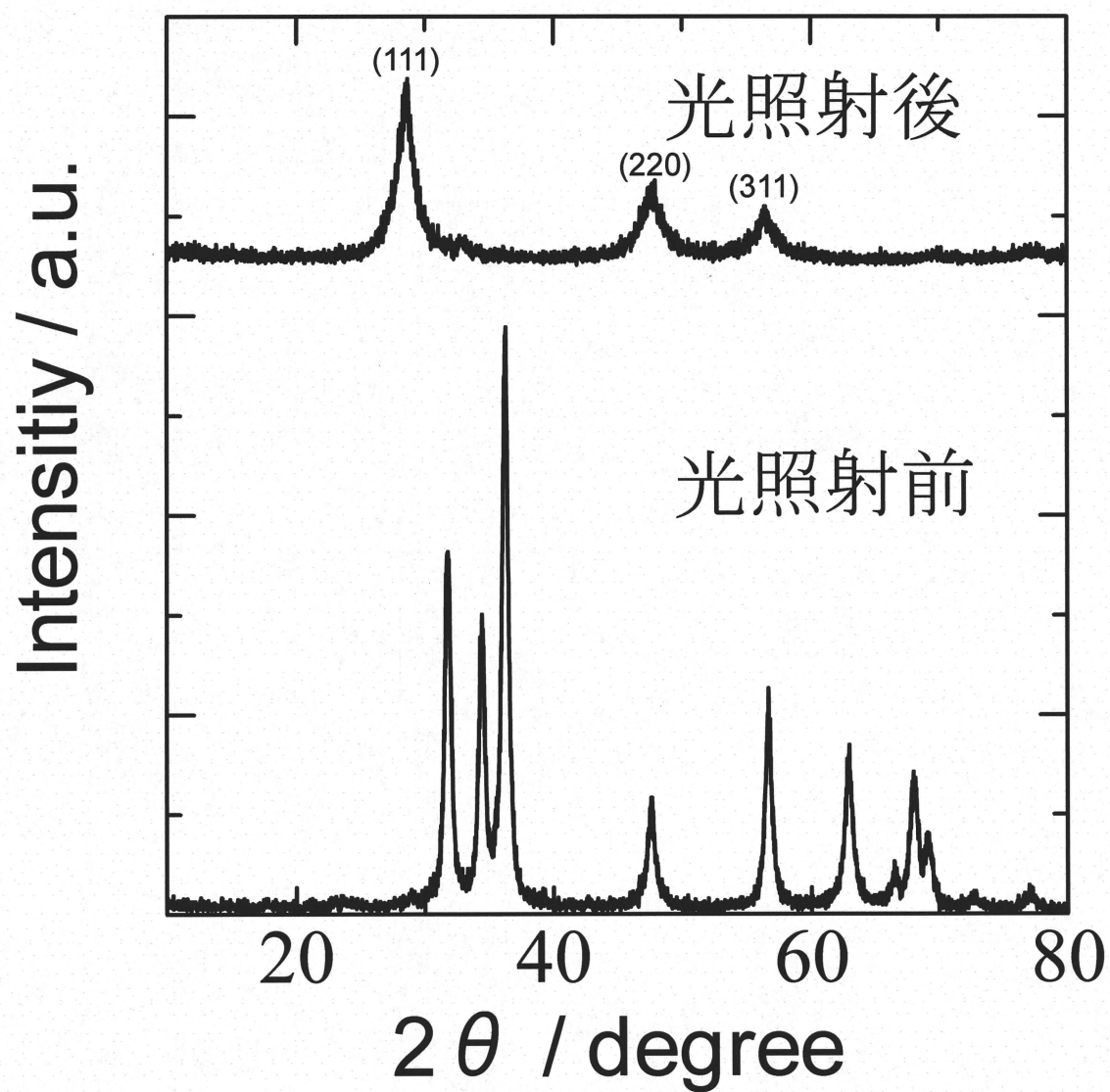


Fig. 4-7-1-b. XRD patterns of B/ ZnO.

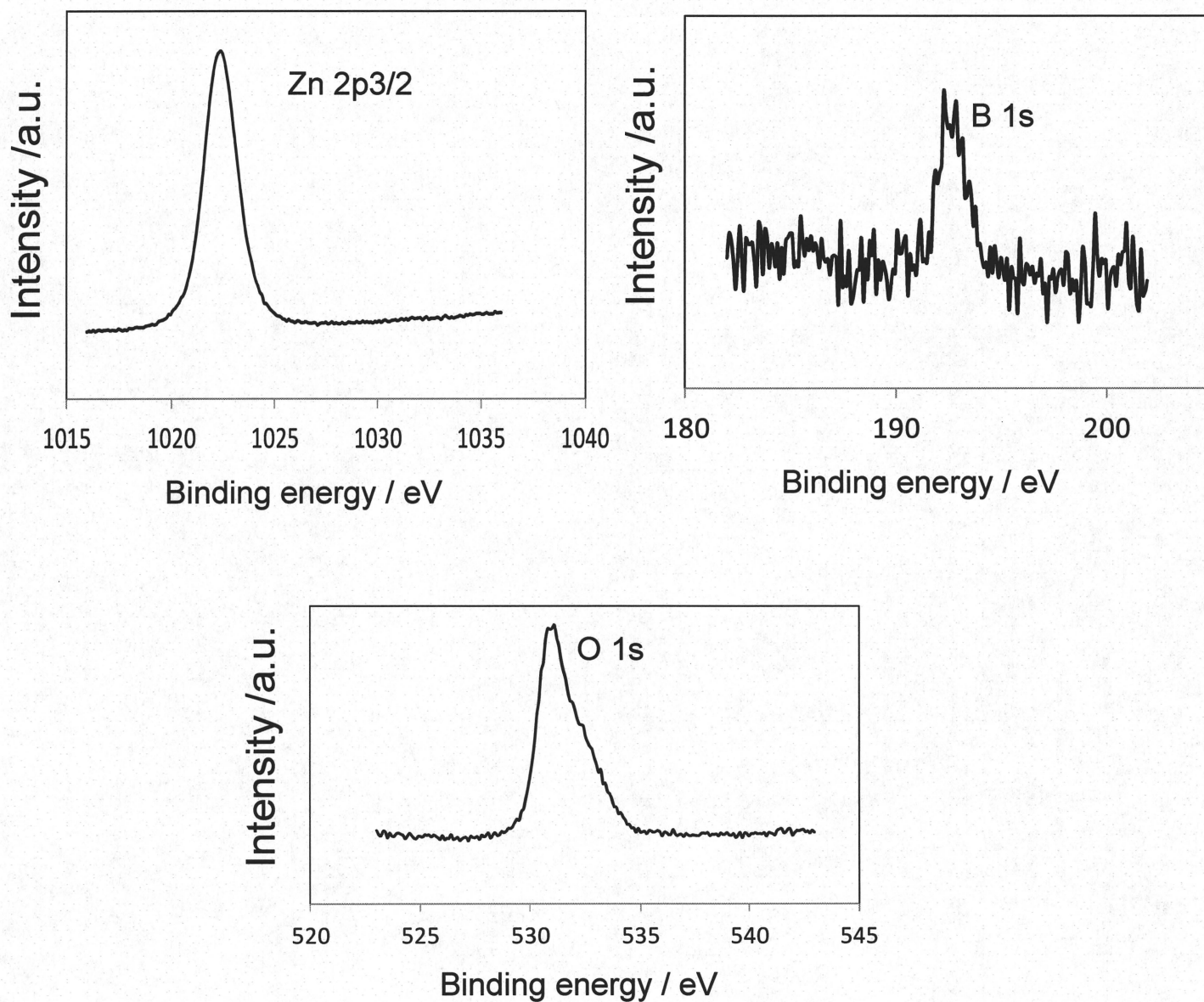


Fig. 4-7-2-a. XPS spectra survey of prepared B/ZnO photocatalyst.

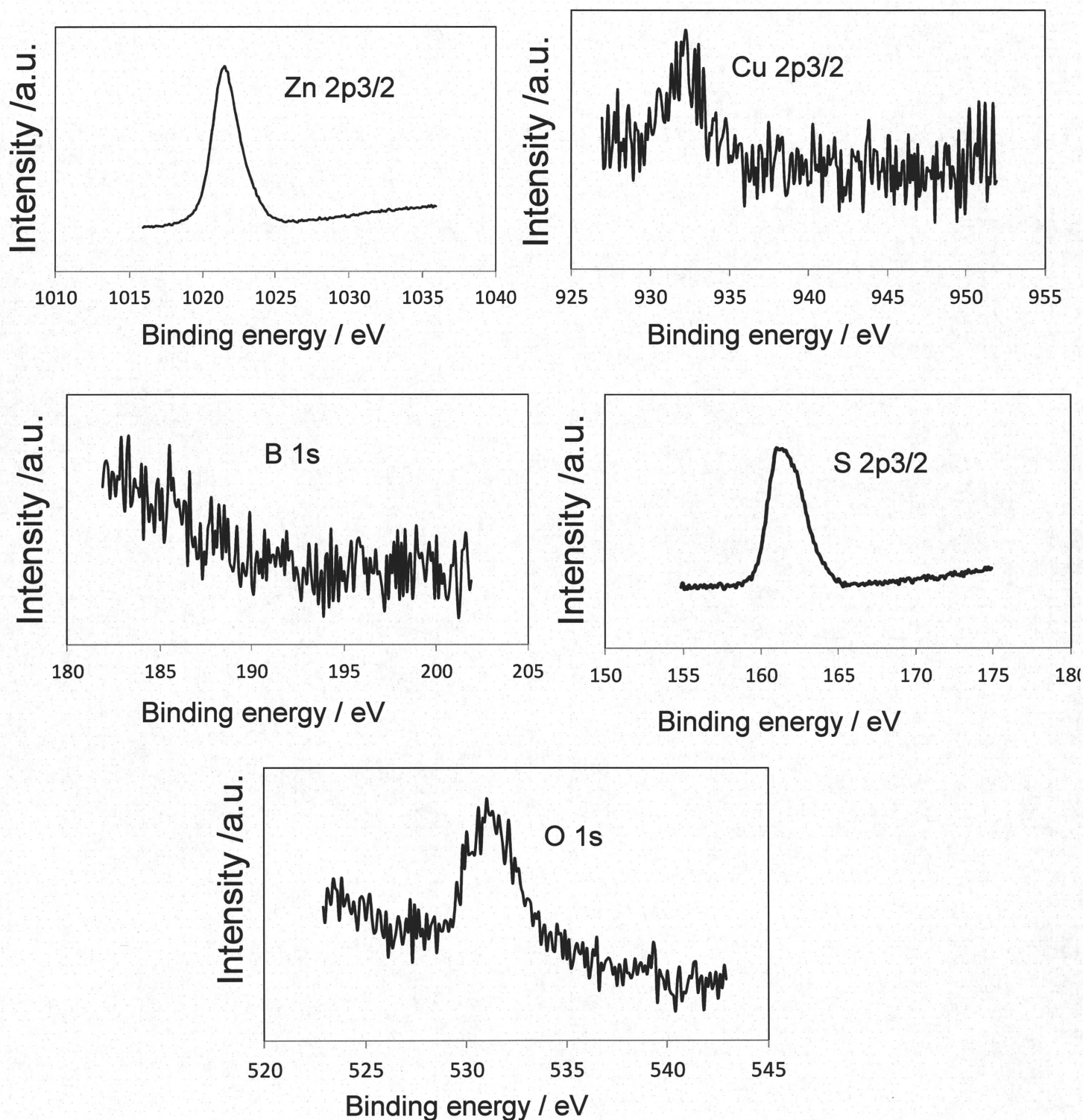


Fig. 4-7-2-b. XPS spectra survey of prepared B/Cu(20 ppm)/ZnO photocatalyst after irradiation.

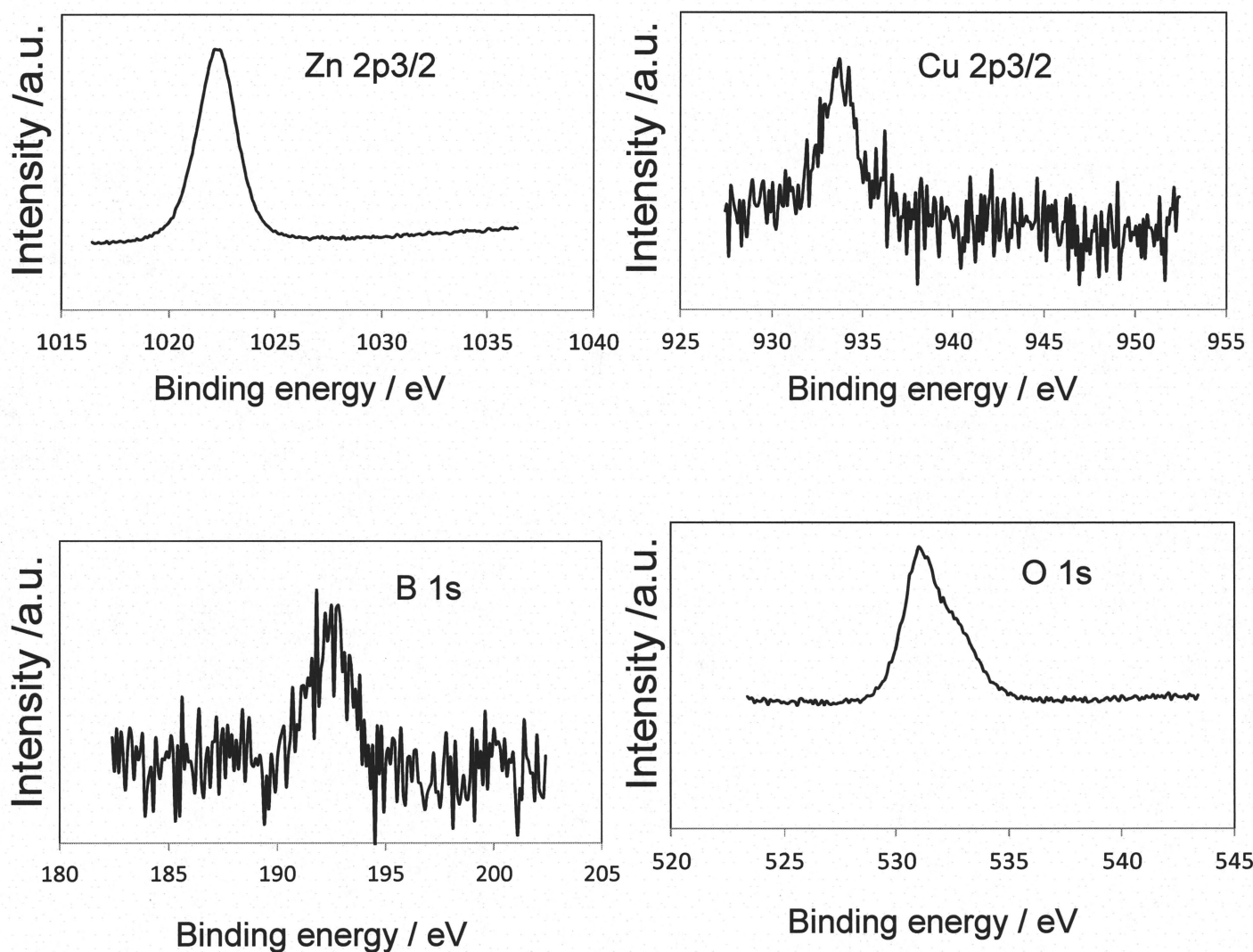


Fig. 4-7-2-c. XPS spectra survey of prepared B/CuO/ZnO photocatalyst.

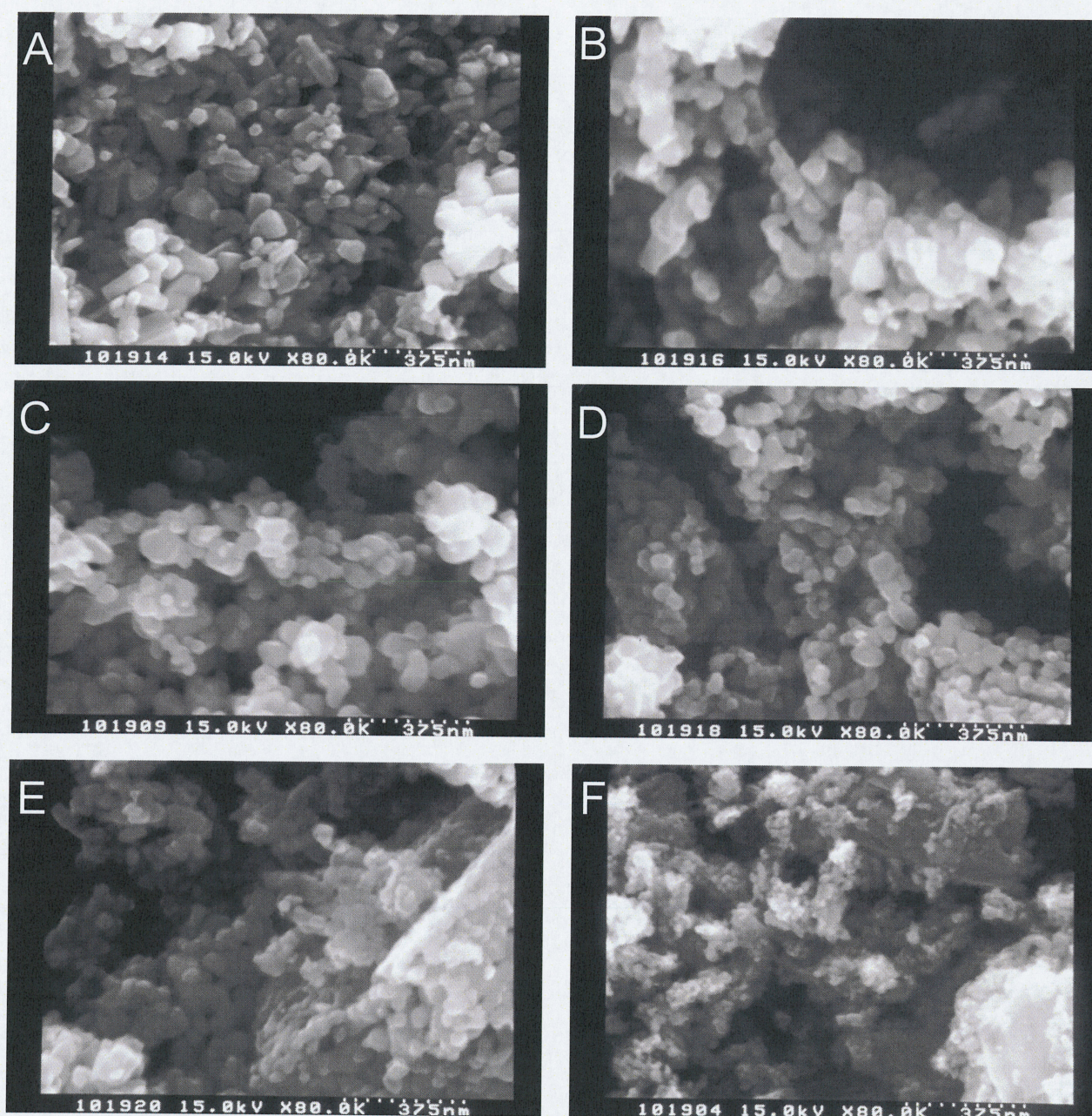


Fig. 4-7-3 SEM images of (A) the commercial ZnO(Aldrich), (B) synthesized ZnO, (C) C doped ZnO, (D) N doped ZnO, (E) F doped ZnO and (F) B doped

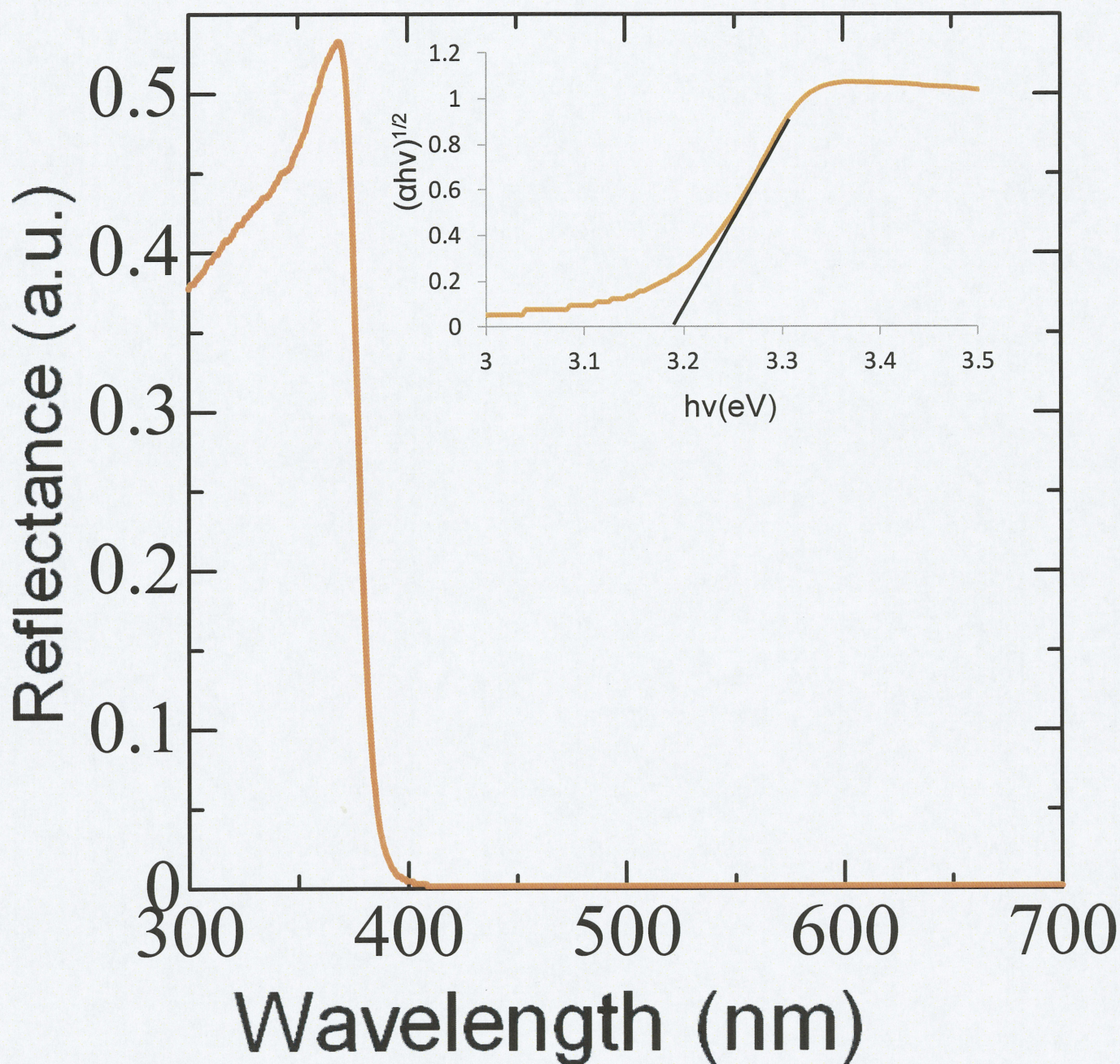


Fig. 4-7-4-a. UV-visible spectra of prepared ZnO photocatalyst.

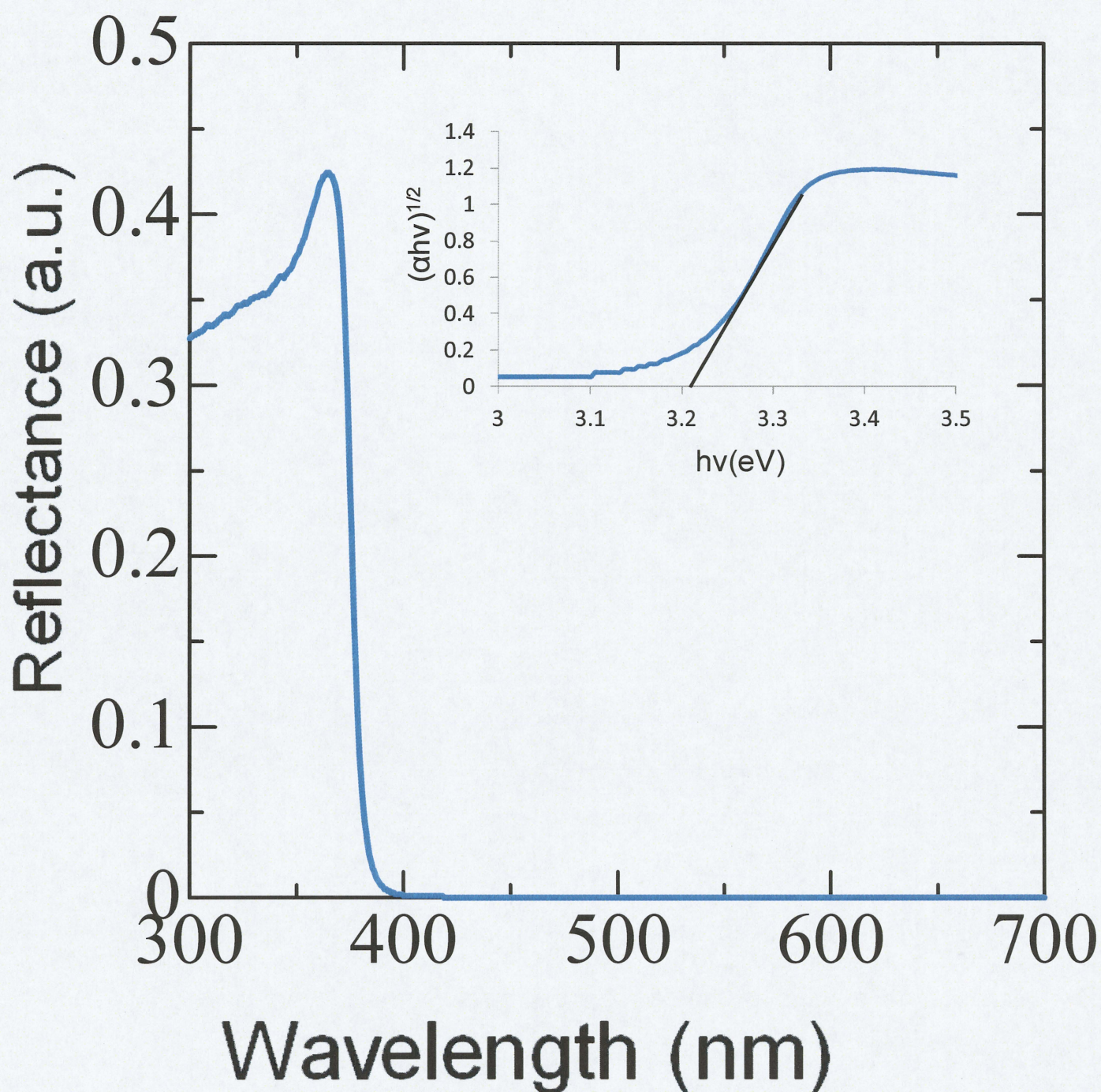


Fig. 4-7-4-b. UV-visible spectra of prepared N/ZnO photocatalyst.

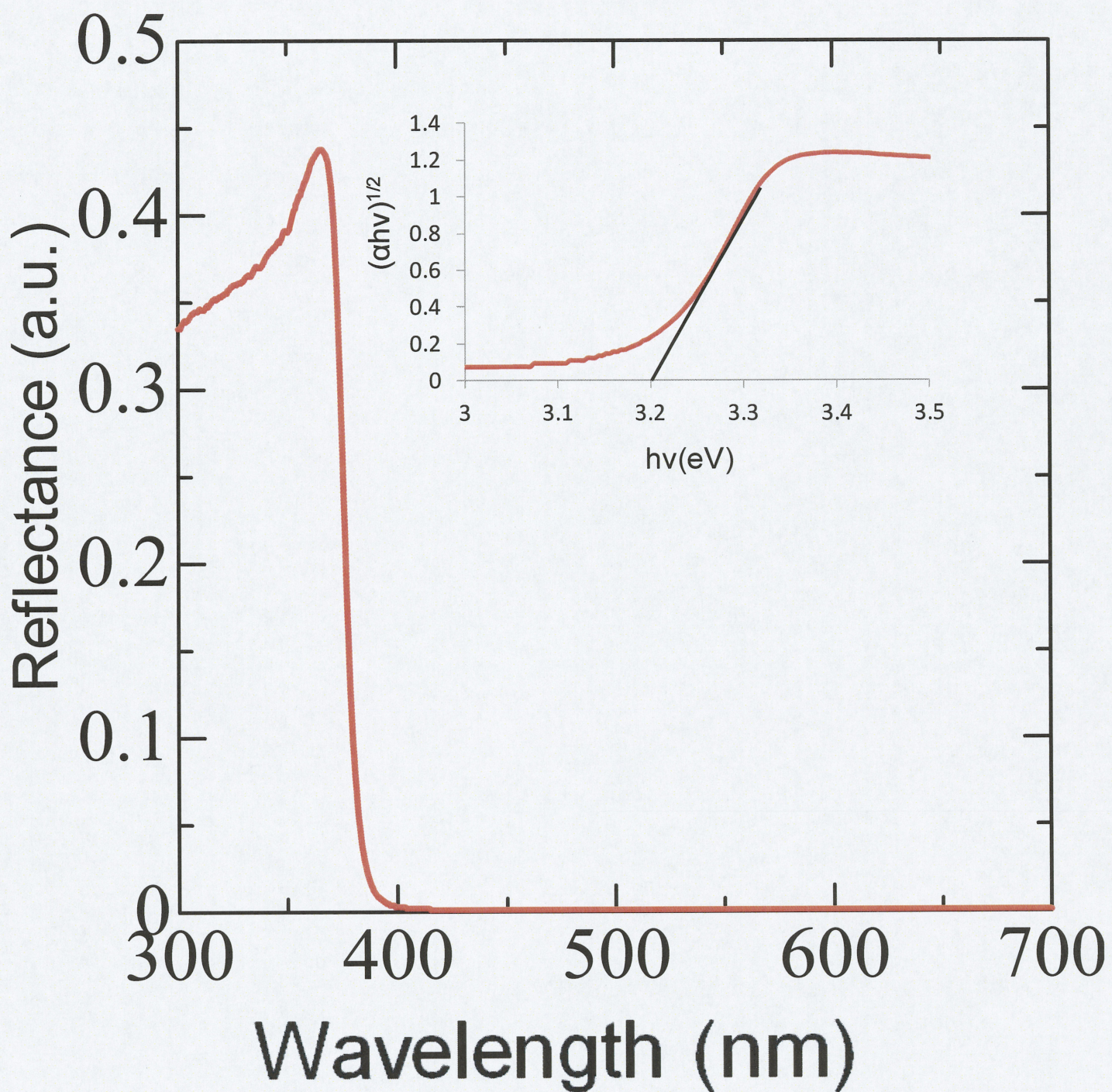


Fig. 4-7-4-c. UV-visible spectra of prepared B/ZnO photocatalyst.

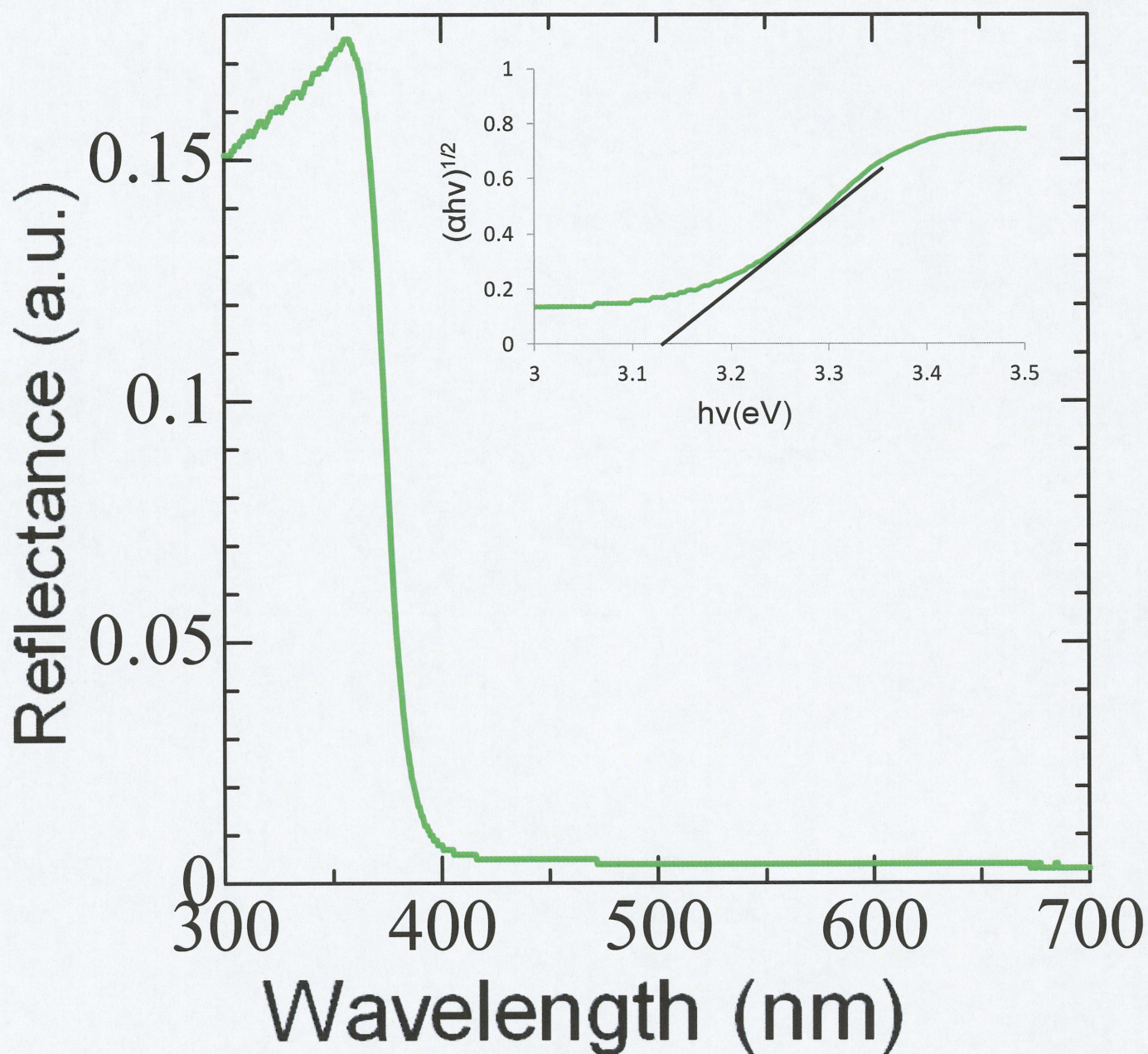


Fig. 4-7-4-d. UV-visible spectra of prepared B/CuO/ZnO photocatalyst.

4-8 考察

これまでの結果を、水素生成量は触媒 1 g、単位時間毎における水素生成量として Table 4-8. にまとめる。作製した酸化亜鉛光触媒の最も水素生成活性の良かった条件における結果を示す。B/CuO/ZnO を用いた場合、市販の酸化亜鉛光触媒と比較して、水素生成量は約 2 倍増加した。さらに、紫外カットフィルターを用いて紫外線を遮断した場合は、水素生成量は約 40 倍増加した。

次に、本実験における酸化銅の役割について Fig. 4-8. に示す。酸化銅には電子-ホール対の再結合の抑制と光吸収領域のレッドシフトの効果が考えられる。酸化亜鉛と酸化銅は Fig. 4-8 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、酸化亜鉛上で光励起した電子が移動することにより、電子とホール対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。また、酸化亜鉛の作製時に酸化銅を混合した場合、酸化亜鉛表面上だけでなく構造内部に酸化銅が形成され、酸化亜鉛に新たなエネルギー順位が形成されることで、光吸収のレッドシフトが起こり、可視光照射下での水素生成活性が向上したと考えられる。

本研究において非金属担持による触媒活性の影響は、可視光吸収領域の増加ではなく、光触媒の表面状態や比表面積に影響を及ぼしていると考えられる。

Table 4-8. Photocatalyst H₂ production with photocatalysts

光触媒	H ₂ 生成量 (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)	
	Without cut filter	With cut filter
市販 ZnO(Aldrich)	484	5.0
Synthesized ZnO	234	8.0
B/CuO/ZnO	924	224

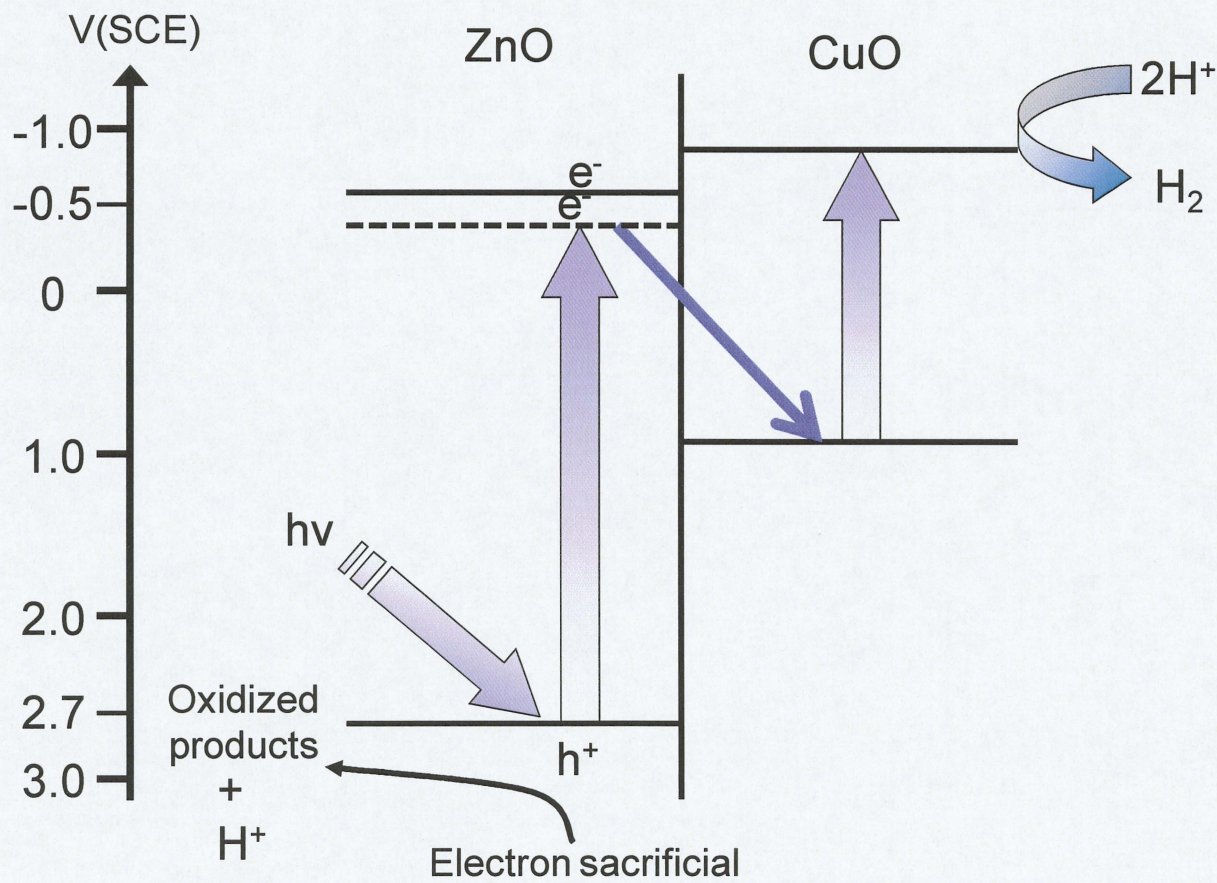


Fig. 4-8. Diagram of the electron transfer and the energy band positions of ZnO and CuO.

第5章 メタノール+ H_2O_2 水溶液からの水素生成

光触媒を使用しないでメタノール+過酸化水素水溶液に光照射することで水素が発生することがわかったので、詳細に実験条件を検討した結果を報告する。

・ 燃料電池を応用した合成プロセス

燃料電池反応を利用して、発電と同時に有用な化学品を合成できる新しい触媒反応法がある。適切な電極触媒を用い、電池を稼働させると、発電と同時に過酸化水素が副生成物として合成できる。この反応法では、酸素と水素が混じり合うことなく、物理的に分離された状態で反応し、爆発の危険性が極めて低い画期的な方法である。

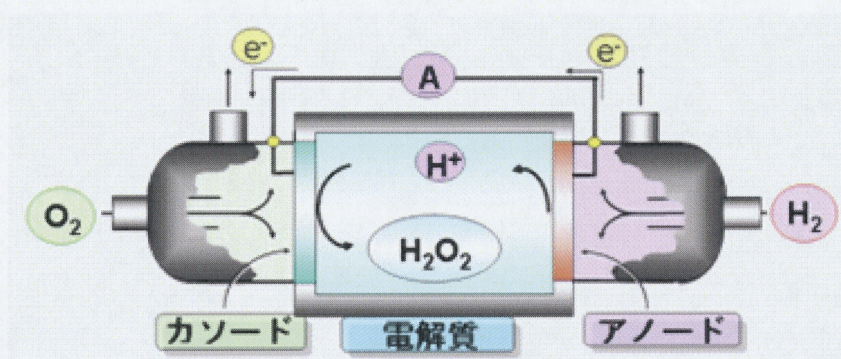


図. 過酸化水素合成用燃料電池.

5-1 実験図及び実験手順

本実験の装置図を Fig.5-1.に示す。

[実験手順]

実験は以下の手順で行った。

1. 反応セルにメタノール水溶液(または支持電解質を含む水溶液)と過酸化水素を加えた。
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、ホットスターラーで温度を 50°C 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。

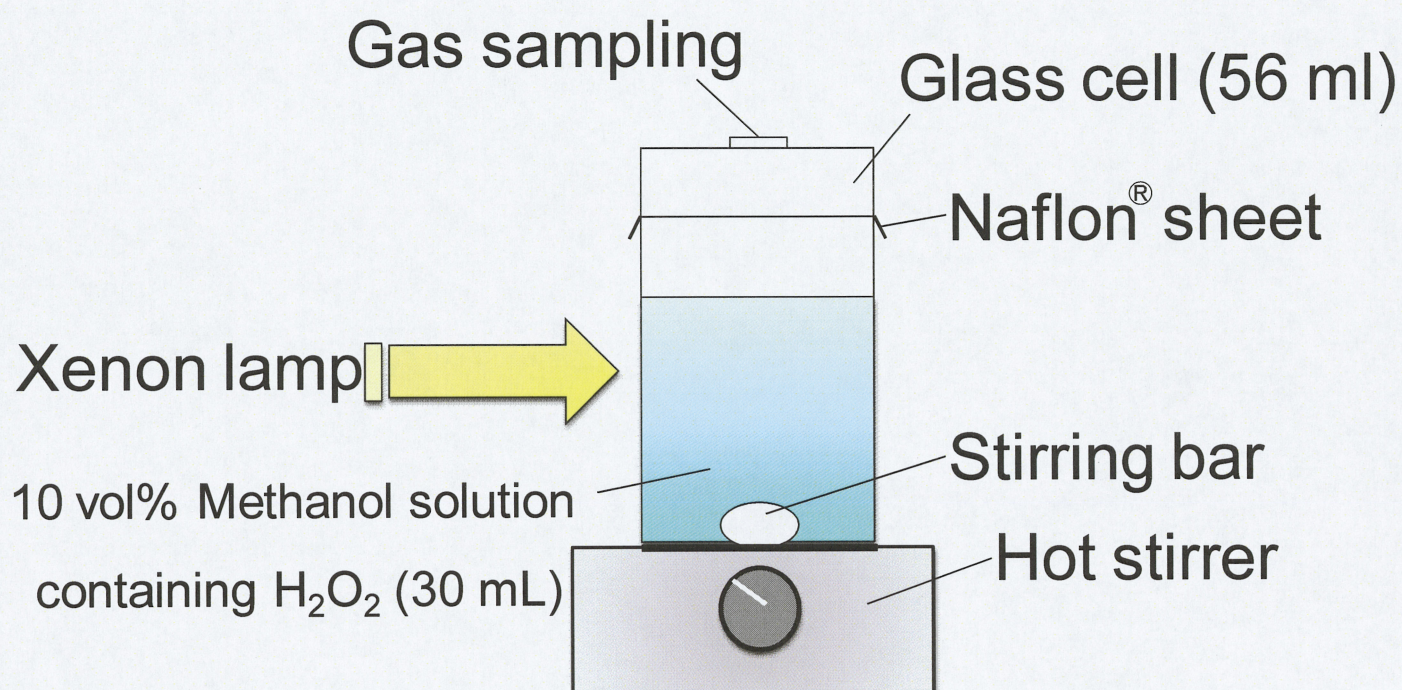


Fig.5-1. Photocatalytic hydrogen production.

5-2 様々な条件下での水素生成

様々な条件下において水素が発生するのかを検討した。実験条件を Table 5-2-a に、結果を Table 5-2-b に示す。

Table 5-2-a. Experimental conditions

Medium	: Methanol, ethanol, 2-propanol (H ₂ O ₂ addition) 30 mL
Temperature	: 50 °C
Irradiation time	: 3 h
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)
Analysis	: GC with TCD

光を照射しない場合を×、光照射する場合を○と示す。また、過酸化水素を添加しない場合を×、添加する場合を○と示す。

Table 5-2-b. Hydrogen production with various conditions.

Irradiation	10% アルコールの種類	10 mM H ₂ O ₂	H ₂ 生成量(μmol)
×	2-propanol	○	0.007
×	Ethanol	○	0
×	Methanol	○	0.026
×	×	○	0
○	×	○	0.003
○	Methanol	×	0
○	2-propanol	○	0.040
○	Ethanol	○	0.050
○	Methanol	○	0.510

結果は、光を照射しなかった時、ほとんど水素は発生しなかったか、少量の水素しか生成しなかった。また、過酸化水素に光を照射しても少量しか水素は生成しなかった。アルコールに過酸化水素を添加し、光を照射すると、3種類のアルコール全てで水素生成量が増加した。メタノールを用いた時、最も水素生成量が多くなった。従って、以後の実験はメタノール水溶液を用いることとする。

最も高活性である光触媒酸化チタン P-25 を用いて、ほぼ同条件で水素の生成を行なったところ、本系で得られた結果は 12 mg の酸化チタンを用いた場合の生成モル数と同程度であった。3種類のアルコールの内メタノールが良い結果をもたらした理由は、メタノールは他のアルコールと比べて酸化されやすいためであると考えられる。

5-3 各実験条件の検討

溶媒濃度、pH、溶液の温度の検討を行った。

5-3-1 過酸化水素の影響

まず、過酸化水素濃度の検討を行った。その実験条件を Table 5-3-1-a、結果を Table 5-3-1-b、Fig. 5-3-1 に示す。

Table 5-3-1-a. Experimental conditions

Medium	: 10 vol% Methanol (H ₂ O ₂ addition)	30 mL
Temperature	: 50 °C	
Irradiation time	: 3 h	
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)	
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)	
Analysis	: GC with TCD	

結果は、過酸化水素濃度が増加すると、水素生成量は直線的に増加した。従って、本系において過酸化水素は重要な役割を果たしていると考えられる。

Table 5-3-1-b. Effect of H₂O₂ concentration on H₂ production.

H ₂ O ₂ concentration / mM	H ₂ 生成量 / μmol
0	0
5	0.16
8	0.12
10	0.51
15	0.51
30	1.15
50	2.05

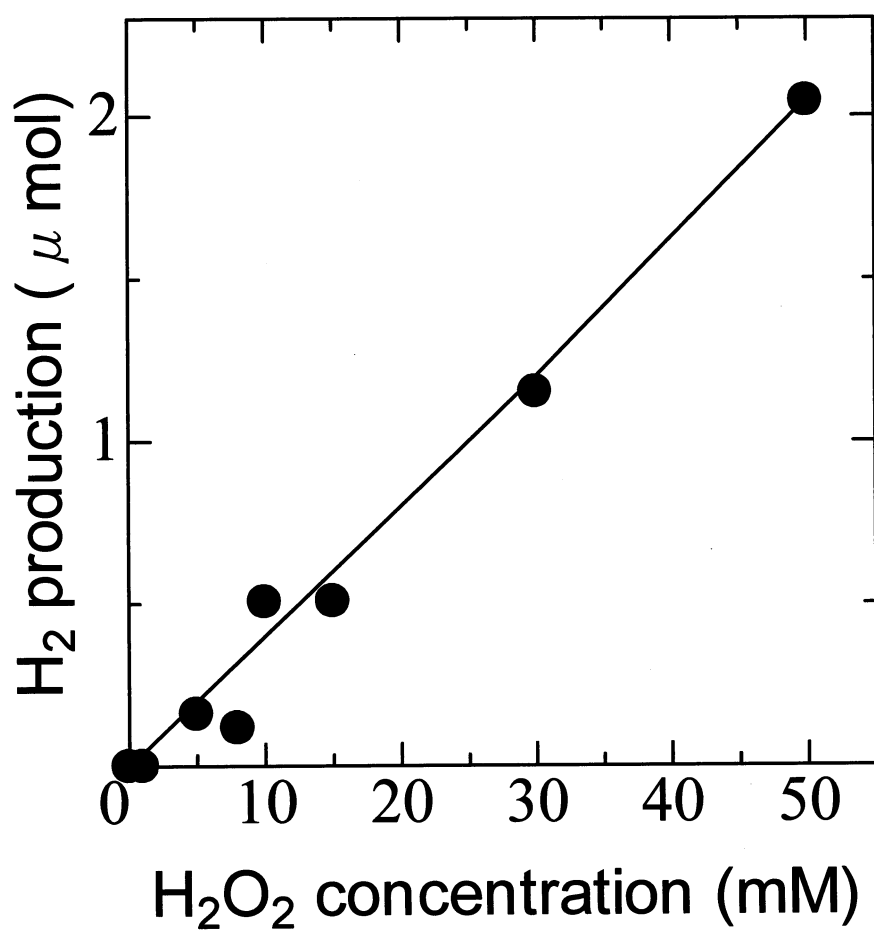


Fig. 5-3-1. Effect of H_2O_2 concentration on H_2 production.

5-3-2 メタノール濃度の影響

次に、メタノール濃度の検討を行った。その実験条件を Table 5-3-2-a、結果を Table 5-3-2-b、Fig.5-3-2 に示す。

Table 5-3-2-a. Experimental conditions

Medium	: Methanol (H ₂ O ₂ addition)	30 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 50 mM	
Temperature	: 50 °C	
Irradiation time	: 3 h	
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)	
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)	
Analysis	: GC with TCD	

メタノール濃度 10%までは増加したが、それ以降は減少した。最大水素生成量は、メタノール濃度 10 vol%の時に得られた。従って、以後の実験は 10 vol%メタノール水溶液を用いることとする。

Table 5-3-2-b. Effect of methanol concentration on H₂ production.

Methanol concentration / %	H ₂ 生成量 / μmol
0	0.003
5	1.53
8	1.25
10	2.05
12	1.72
15	1.38
20	1.35

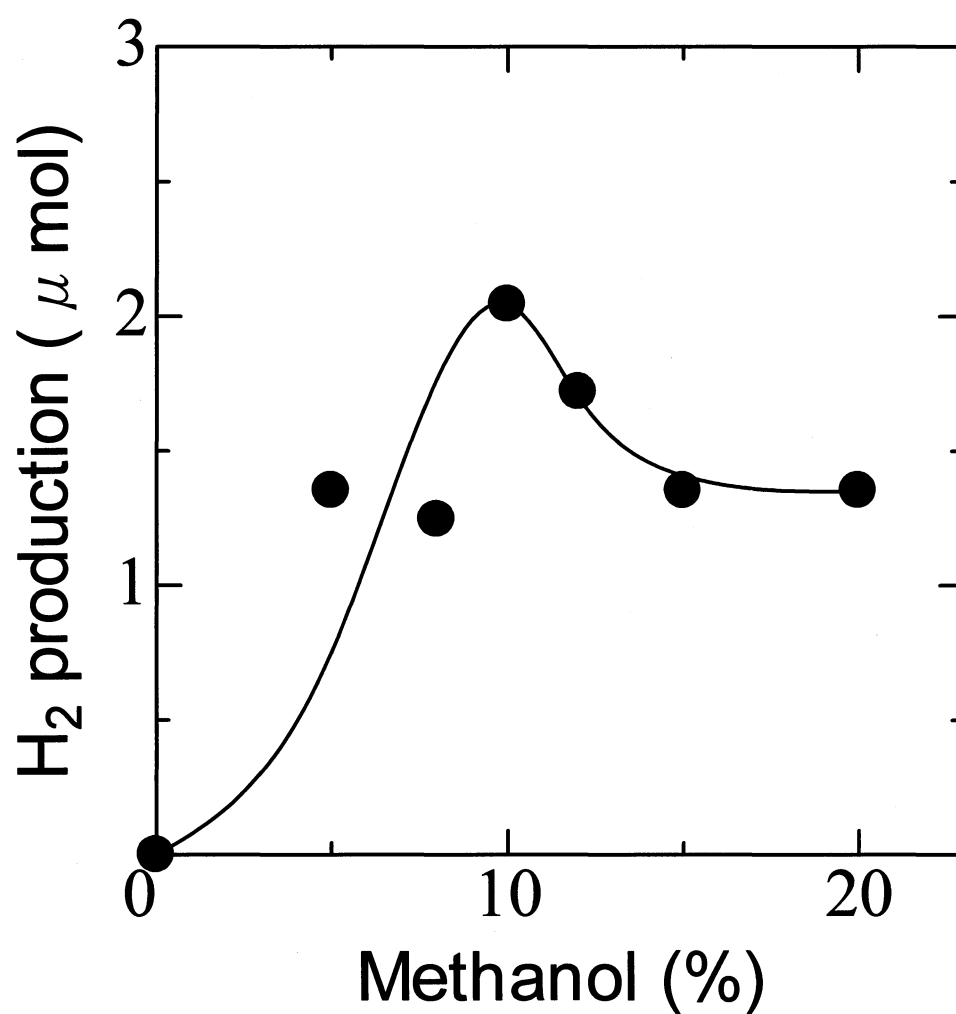


Fig. 5-3-2. Effect of methanol concentration on H₂ production.

5-3-3 pH の影響

次に、pH の検討を行った。その実験条件を Table 5-3-3-a に、結果を Table 5-3-3-b、Fig. 5-3-3 に示す。

Table 5-3-3-a. Experimental conditions

Medium	: 10 vol% Methanol solution (H ₂ O ₂ addition)	30 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 50 mM	
Temperature	: 50 °C	
Irradiation time	: 3 h	
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)	
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)	
Analysis	: GC with TCD	

pH2 から中性領域になるにつれて水素生成量が増加し、アルカリ領域に行くと減少した。従って、中性領域が適していることがわかった。

Table 5-3-3-b. Effect of pH on H₂ production.

pH	H ₂ 生成量 / μmol
2.2	0.38
3.6	0.99
5.6	2.05
6.4	2.02
6.9	2.30
7.6	1.92
10.1	0.09

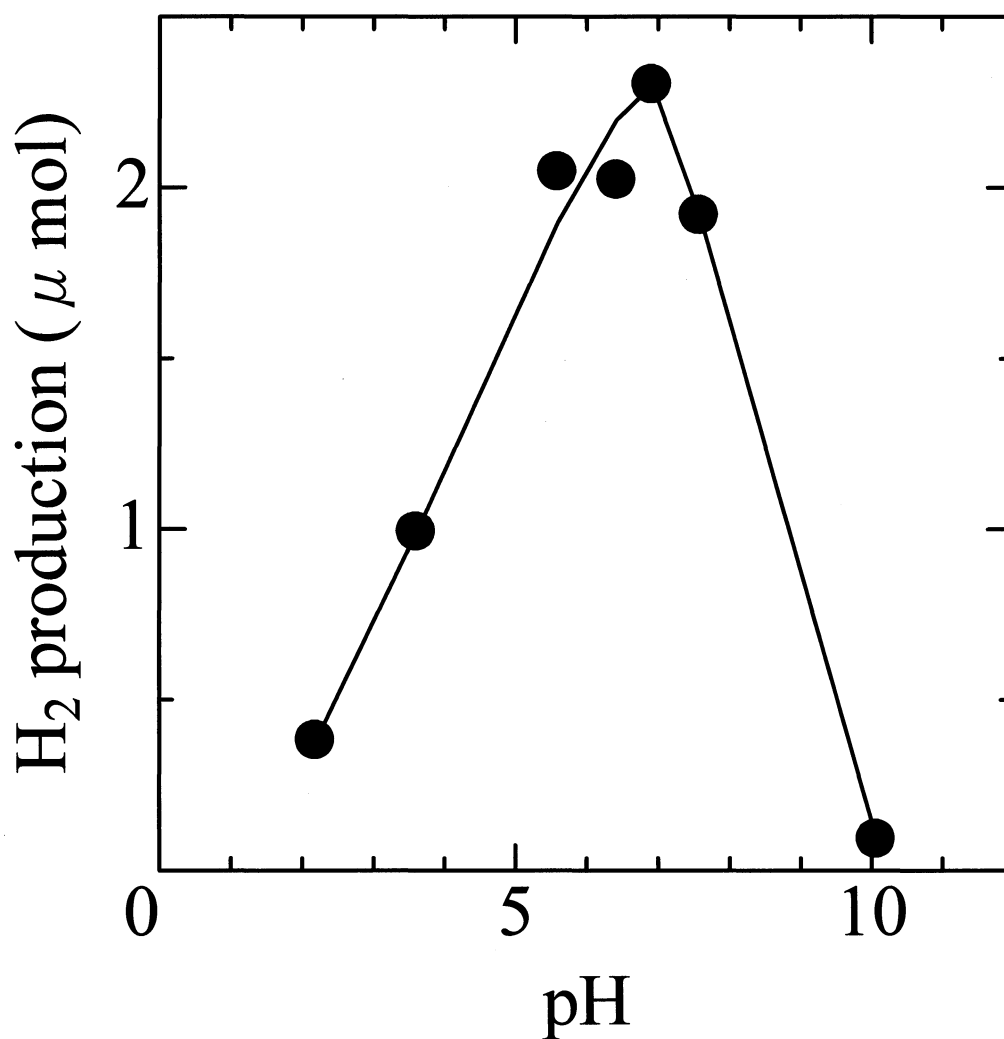


Fig. 5-3-3. Effect of pH on H₂ production.

5-3-4 温度の影響

最後に、温度の検討を行った。その実験条件を Table 5-3-4-a に、結果を Table 5-3-4-b、Fig. 5-3-4 に示す。

Table 5-3-4-a. Experimental conditions

Medium	: 10 vol% Methanol solution (H ₂ O ₂ addition)	30 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 50 mM	
Temperature	: 40~70 °C	
Irradiation time	: 3 h	
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)	
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)	
Analysis	: GC with TCD	

温度を 40℃から高くするにつれて、水素生成量が増加した。70℃にすると大きく向上した。従って、廃熱等を利用することで、水素生成量を向上させることができると考えられる。70℃以上の温度を検討しなかった理由は、メタノールの沸点は 64.7℃であり、高温だとメタノールが蒸発して溶液中のメタノール濃度が一定にならないのと、内部圧力が上昇してしまうので 70℃までにした。

Table 5-3-4-b. Effect of temperature on H₂ production.

Temperature / °C	H ₂ 生成量 / μmol
40	0.7
50	2.05
60	2.56
70	7.69

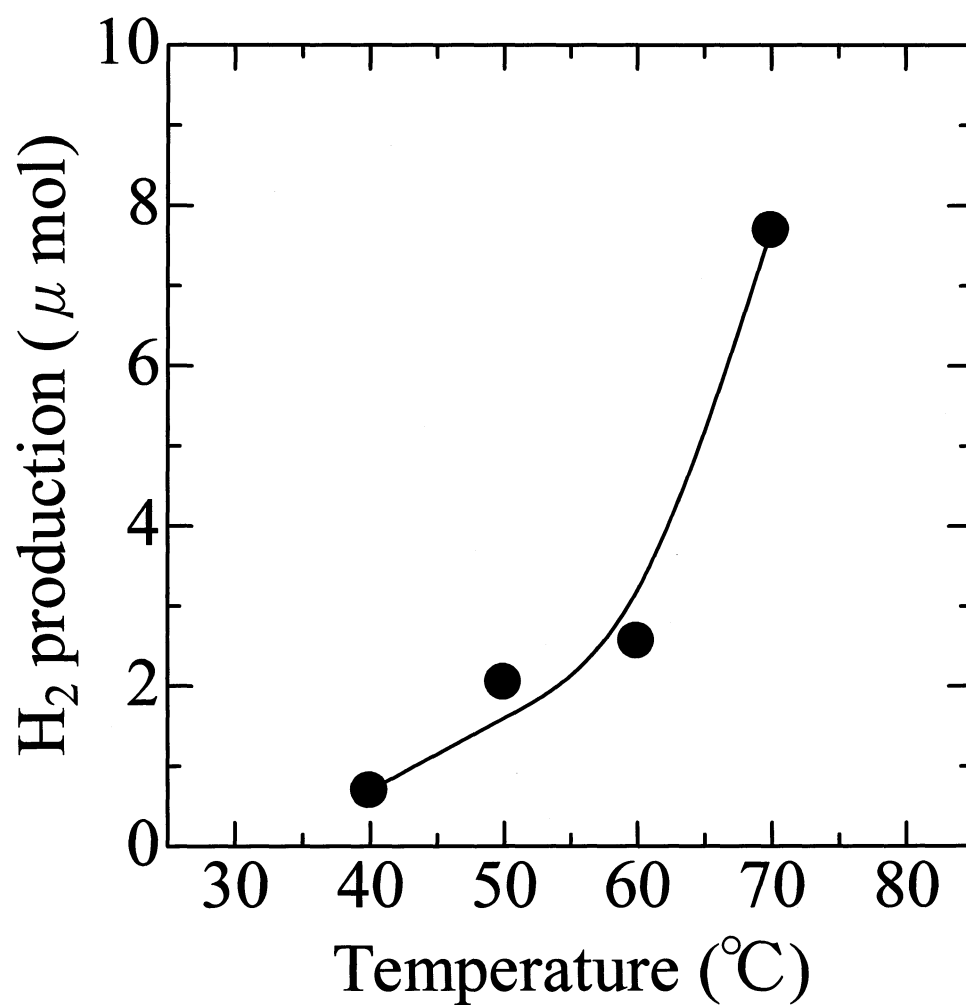


Fig. 5-3-4. Effect of temperature on H_2 production.

5-4 支持電解質の検討

5-4-1 支持電解質の種類の検討

本実験の光照射後に溶液中にギ酸が生成されていることを確認したため、酸化チタン光触媒でも行った支持電解質の検討を行った。その実験条件を Table 5-4-1-a に、結果を Table 5-4-1-b に示す。

Table 5-4-1-a. Experimental conditions

Medium	: 10 vol% Methanol solution (H ₂ O ₂ addition)	30 mL
Electrolytes	: 150 mM HCOOLi, 150 mM HCOONa, 150 mM HCOOK, 75 mM (HCOO) ₂ Ca	
H ₂ O ₂ concentration	: 50 mM	
Temperature	: 50 °C	
Irradiation time	: 3 h	
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)	
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)	
Analysis	: GC with TCD	

Table 5-4-1-b. H₂ production with various electrolytes.

Electrolytes	H ₂ 生成量(μmol)	H ₂ 生成量(μmol h ⁻¹)
Without electrolyte	2.1	0.70
150 mM HCOOLi	23.1	7.7
150 mM HCOONa	6.9	2.3
150 mM HCOOK	6.8	2.3
75 mM (HCOO) ₂ Ca	4.2	1.4

結果は、今回用いた支持電解質全てで水素生成量が向上した。ギ酸リチウムを添加すると、水素生成量が約 10 倍向上した。時間あたりの水素生成量は、約 7.7 μmol/時間に相当する。

5-4-2 ギ酸リチウム濃度の検討

本実験には、ギ酸リチウムの添加が有効であることがわかったので、ギ酸リチウム濃度の検討を行った。その実験条件を Table 5-4-2-a に、結果を Table 5-4-2-b、Fig.5-4-2 に示す。

Table 5-4-2-a. Experimental conditions

Medium	: 10 vol% Methanol solution (H ₂ O ₂ addition)	30 mL
Electrolytes	: 0~500 mM HCOOLi,	
H ₂ O ₂ concentration	: 50 mM	
Temperature	: 50 °C	
Irradiation time	: 3 h	
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)	
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)	
Analysis	: GC with TCD	

Table 5-4-2-b. Effect of HCOOLi concentration on H₂ production.

HCOOLi concentration / mM	H ₂ 生成量 / μmol
0	2.05
100	22.0
150	23.0
200	27.0
300	32.0
400	29.0
500	27.0

結果は、ギ酸リチウム濃度を増加していくと、水素生成量は増加し、300 mM で最大値となった。それ以降は減少した。従って、以後の実験はギ酸リチウム濃度 300 mM を用いることとする。

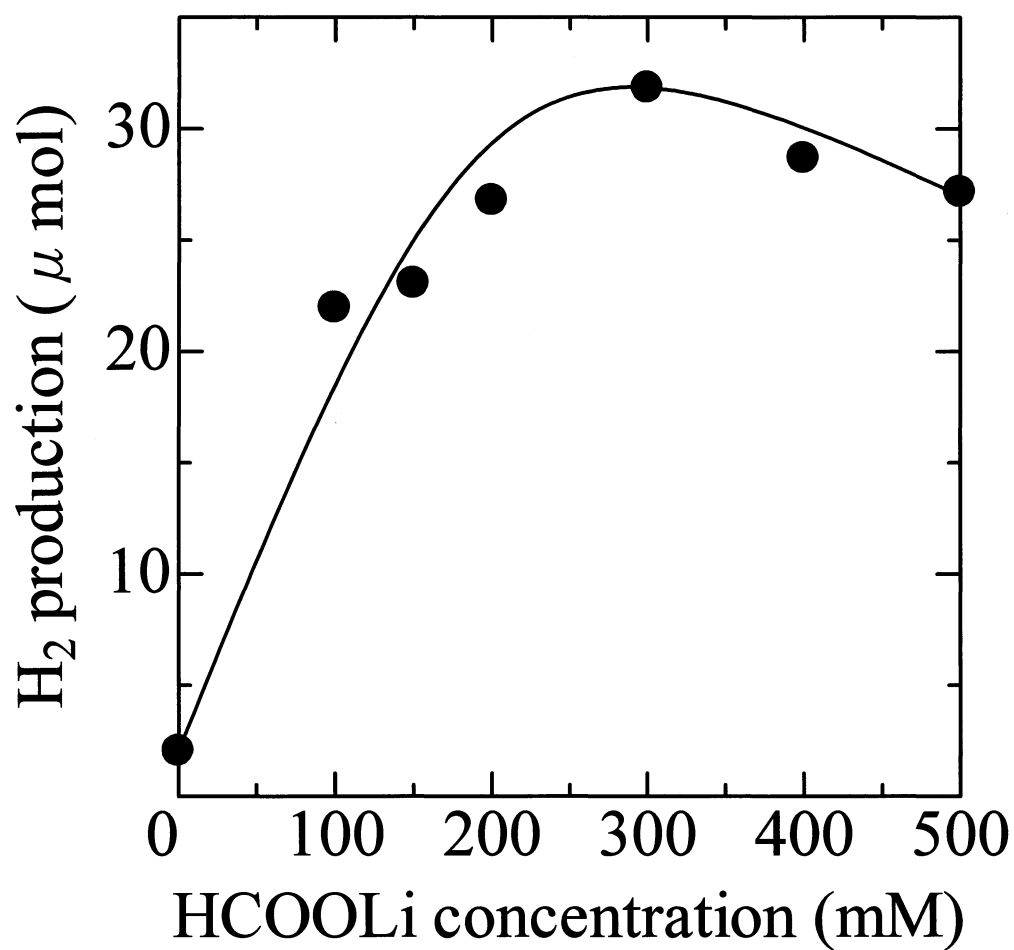


Fig. 5-4-2. Effect of HCOOLi concentration on H₂ production.

5-5 光照射時間の検討

最も水素生成活性のよかった条件での光照射時間の検討を行った。その実験条件を Table 5-5-a に、結果を Table 5-5-b、Fig. 5-5 に示す。

Table 5-5-a. Experimental conditions

Medium	: 10 vol% Methanol solution (H ₂ O ₂ addition)	30 mL
Electrolytes	: 300 mM HCOOLi,	
H ₂ O ₂ concentration	: 50 mM	
Temperature	: 50 °C	
Irradiation time	: 0~12 h	
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)	
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)	
Analysis	: GC with TCD	

水素生成量は 6 時間までは照射時間と共に増加し、それ以降は穏やかに増加した。この理由は、過酸化水素濃度の現象に伴って水素生成量の増加割合が減少したと考えられる。

Table 5-5-b. Effect of irradiation time on H₂ production.

Irradiation time / h	H ₂ 生成量 / μmol
0	0
1	4.1
3	32.0
6	46.0
9	53.0
12	63.0

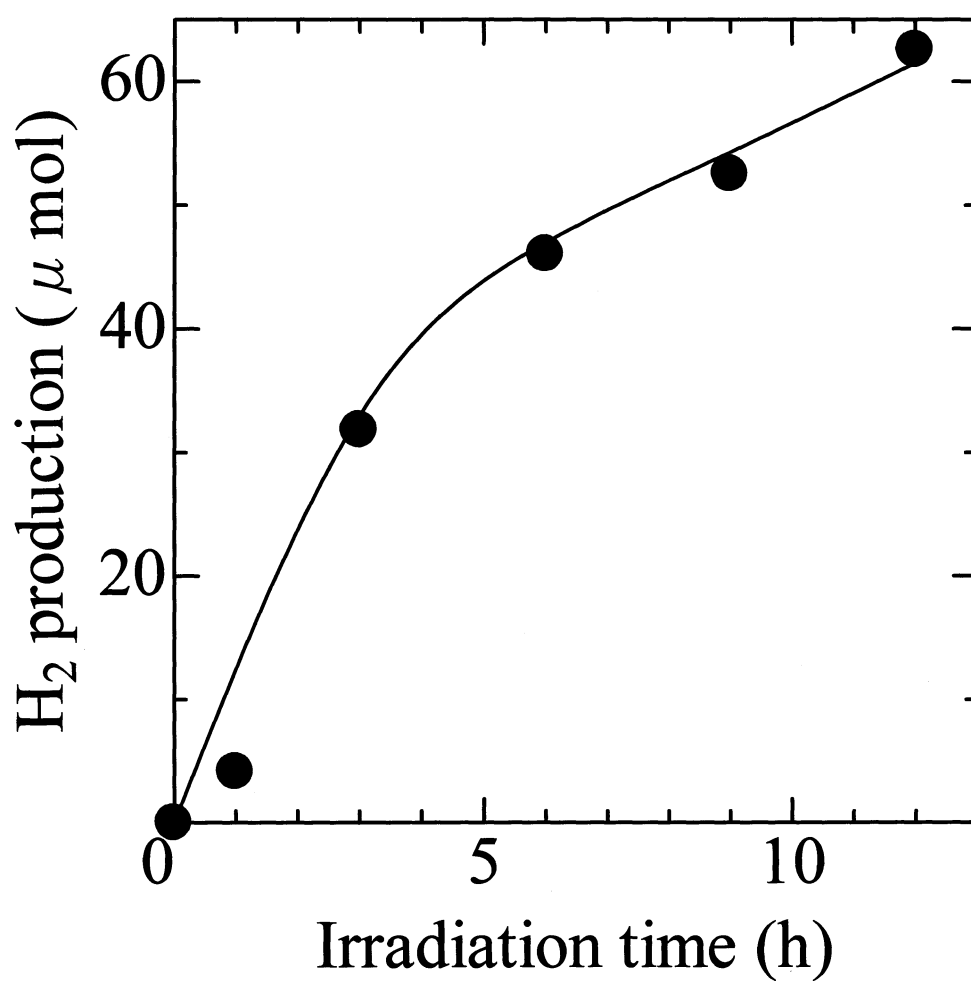


Fig.5-5. Effect of irradiation time on H₂ production.

5-6 光照射後の溶媒の検討

5-6-1 過酸化水素濃度の影響

光照射後の溶液中の過酸化水素濃度の影響を調べた。その実験条件を Table 5-6-1-a に、結果を Table 5-6-1-b、Fig. 5-6-1 に示す。

Table 5-6-1-a. Experimental conditions

Medium	: 10 vol% Methanol solution (H ₂ O ₂ addition)	30 mL
Electrolytes	: 300 mM HCOOLi,	
H ₂ O ₂ concentration	: 50 mM	
Temperature	: 50 °C	
Irradiation time	: 0~12 h	
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)	
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)	
Analysis	: 紫外可視分光光度計	

紫外可視分光光度計を用いて光照射後の溶液中の過酸化水素濃度を測定した。

結果は、過酸化水素濃度は照射時間 6 時間以降急激に減少した。これは 5-5 の実験において水素生成量が減少した時間と一致する。

Table 5-6-1-b. H₂O₂ residual concentration after irradiation .

Irradiation time / h	H ₂ O ₂ concentration / mM
0	50
6	38
9	9.6
12	8.5

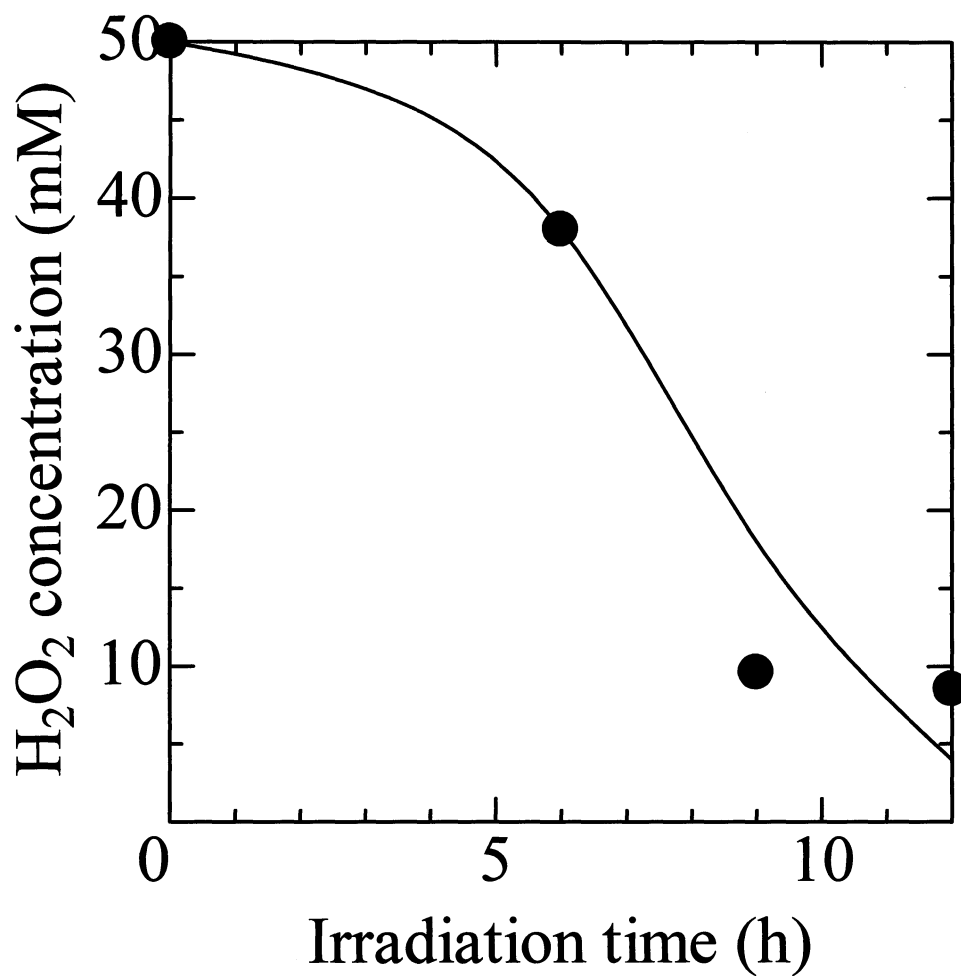


Fig. 5-6-1. H_2O_2 residual concentration after irradiation .

5-6-2 ギ酸の検討

照射後のギ酸の生成の検討を行った。その実験条件を Table 5-6-2 に、結果を Fig. 5-6-2 に示す。

Table 5-6-2. Experimental conditions

Medium	: 10 vol% Methanol solution (H ₂ O ₂ addition)	30 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 50 mM	
Temperature	: 50 °C	
Irradiation time	: 0~6 h	
Reactor	: Glass vessel (volume: 56 ml)	
Light source	: Xenon lamp (1.0 mW cm ⁻²)	
Analysis	: HPLC	

HPLC を用いて光照射後の溶液中のギ酸濃度を測定した。

結果は、ギ酸は水素が生成されるとともに発生していることがわかった。メタノールからギ酸が生成されていると考えられる。

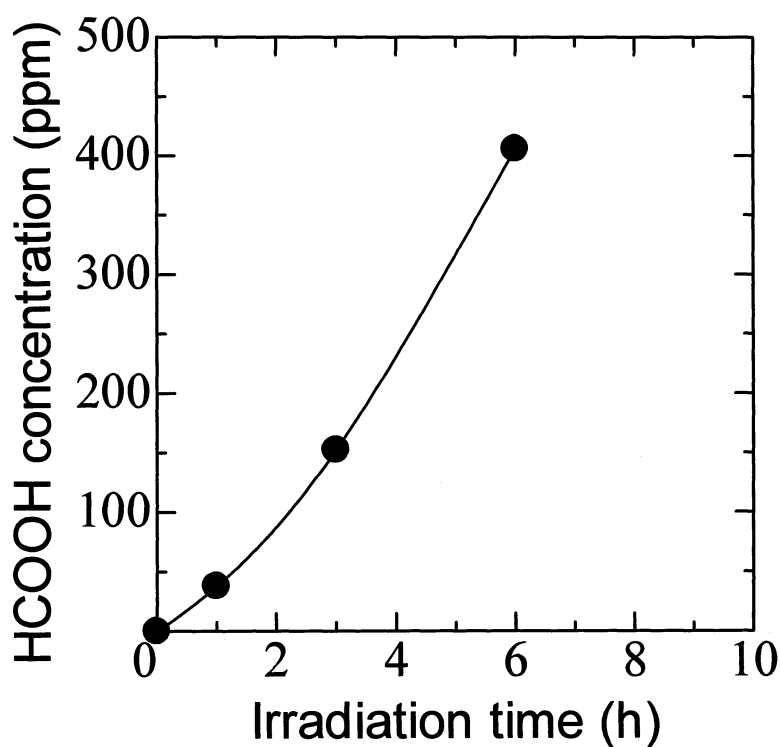


Fig. 5-6-2. HCOOH concentration after irradiation.

5-7 考察

これまでの結果を Table 5-7 にまとめる。反応時間 3 時間で 32 μmol の水素が生成し、これは 11 $\mu\text{mol}/\text{時間}$ に相当する。一方、市販の中で最も高活性な P-25 酸化チタン光触媒を用いた場合、反応時間 3 時間で 0.83 μmol の水素が生成するので、本実験の結果は、P-25 酸化チタンを約 770 mg 用いた場合の水素生成量に相当する。

次に本系の水素生成機構を Fig. 5-7 に示す。

過酸化水素に UVA の 315~400 nm の光を照射するとヒドロキシルラジカルを生成することが報告されている。また、過酸化水素は条件によっては還元剤として働くので、式(2)のようになる。発生したヒドロキシルラジカルは、メタノールを酸化し、プロトンを生成する。メタノールはアルデヒドを経由してギ酸になると考えられます。一方、生成したプロトンは、過酸化水素から供給される電子により、水素が生成する。

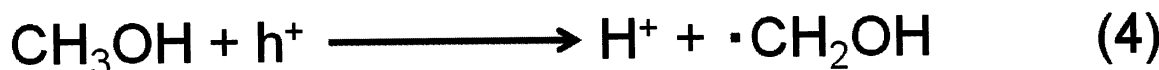
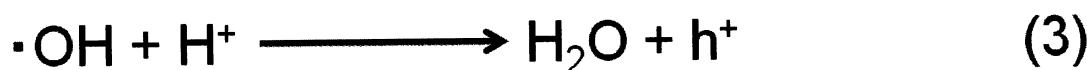
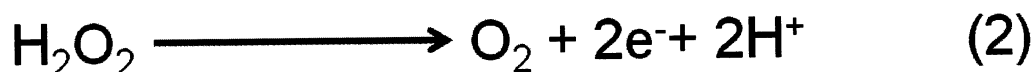
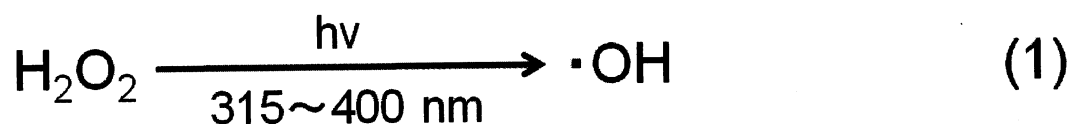
また、ギ酸塩を加えることで、ギ酸塩がプロトン源となり、ヒドロキシルラジカルを消費して水素生成効率を増加させると考えられる。

また、pH が中性領域だと生成効率が良い理由は、酸性側にするとプロトンが増えすぎてしまい、式 4.5 の反応を阻害するのではないかと考えられる。アルカリ性側では、ヒドロキシルラジカルを消費、またはプロトンを消費してしまうのではないかと考えられる。

Table 5-7. Comparison of this work with the photocatalytic method.

	水素生成量(μmol)	水素生成量($\mu\text{mol h}^{-1}$)
This work (300 mM HCOOLi, 50 mM H ₂ O ₂)	32	11
Photocatalytic method (TiO ₂ 20 mg)	0.83	0.28

Step 1



Step 2

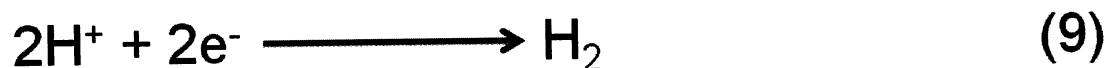
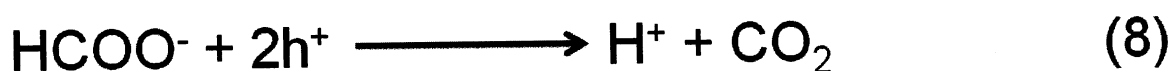


Fig. 5-7. Reaction mechanism of hydrogen production

第 6 章 結論

各光触媒に金属を担持する場合。それぞれ効果的な金属の種類を特定することができた。

簡便な作製方法により市販の酸化亜鉛より高活性な光触媒を作製することができた。最大水素生成量は、市販の酸化亜鉛より約 2 倍増加した。また、酸化銅を担持することで、触媒活性を向上させて可視光に応答した。

将来的に、酸化亜鉛光触媒は光の有効利用の点において酸化チタンより有望な光触媒として用いられる可能性を秘めていると考えられる。

参考文献

1. Ashokrao B. Patil, Kashinath R. Patil, Satish K. Pardeshi. Effect of nonmetal(B and N) doping on solar photocatalytic activity of zinc oxide. Science for Environmental Technology
2. Zhaoyang Liu, Hongwei Bai, Shiping Xu, Darren Delai Sun. Hierarchical CuO/ZnO “corn-like” architecture for photocatalytic hydrogen generation. International Journal of Hydrogen Energy (2011) 1-8
3. R.M. Navarro, F. del Valle, J.L.G. Fierro. “Photocatalytic hydrogen evolution from CdS-ZnO-CdO systems under visible light irradiation: Effect of thermal treatment and presence of Pt and Ru cocatalysts.” International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 4265-4273
4. Yuexiang Li, Dan Gao. “Photocatalytic hydrogen evolution over Pt/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S from saltwater using glucose as electron donor: An investigation of the influence of electrolyte NaCl.” International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 4291-4297
5. Mahendra P.Kapoor, Shonji inagaki, and Hisao Yoshida
J.Phys.Chem.B 2005, 109, 9231-9238
6. K.G.Kanade, B.B.Kale, Jin-Ook Baeg, Sang Mi Lee, Chul Wee Lee, Sang-Jin Moon, Hyunju Chang
Materials Chemistry and Physics 102 (2007) 98-104
7. Shaohua Shen, Liang Zhao. “Zn_mIn₂S_{3+m} (m = 1-5, integer): A new series of visible-light-driven photocatalysts for splitting water to hydrogen.” International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 10148-10154
8. Yabo Wang, Yongsheng Wang. “Synthesis of Zn-Cu-Cd sulfide nanospheres with controlled copper locations and their effects on photocatalytic activities for H₂ production.” International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 5245-5253

9. Thammanoon Sreethawong. "Use of Pt/N-doped mesoporous-assembled nanocrystalline TiO₂ for photocatalytic H₂ production under visible light irradiation." *Catalysis Communications* 10 (2009) 538-543
10. Xuwen Wang, Gang Liu. "Stable photocatalytic hydrogen evolution from water over ZnO-CdS core-shell nanorods." *International Journal of Hydrogen Energy* (2011) 1-7
11. Kai Zhang, Dengwei Jing. "Influence of Sr-doping on the photocatalytic activities of CdS-ZnS solid solution photocatalysts." *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2048-2057
12. Albert Casanovas. "Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na." *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 7690-7698
13. K.G. Kanade. "Self-assembled aligned Cu doped ZnO nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation." *Materials Chemistry and Physics* 102 (2007) 98-104
14. 水素エネルギー利用技術
大角 泰章
15. 水素エネルギー最前線
文部科学省 科学技術政策研究所
16. 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
17. 21世紀が危ない ―環境問題とエネルギー―
小島 紀徳
18. 光が関わる触媒
化学日本化学会

19. トコトンやさしい光触媒の本

峠田 博史

20. 電気化学測定法（下）

藤嶋 昭, 相澤 益男, 井上 徹

21. 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

- I. “Photocatalytic hydrogen production from methanol solution under mild conditions”
K. Hachisuka, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta.
 PACIFICHEM 2010, ALNE476, Hawaii, USA.
- II. “酸化亜鉛光触媒を用いる水素生成法の開発”
蜂須賀功真, 金子聡, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久
 日本化学会第 91 春季年会講演予稿集, 2H3-41 (2011).
- III. “メタノール+H₂O₂ 水溶液への光照射による水素生成”
蜂須賀功真, 金子聡, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久
 第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集, P.85 2D14 (2010).
- IV. “Photocatalytic Hydrogen Production from Aqueous Na₂S + Na₂SO₃ Solution with Modified ZnO photocatalyst”
K. Hachisuka, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta.
 IS² EMU 2011, P.443 FP-6 (2011).
- V. “過酸化水素含有メタノール水溶液への光照射による水素生成”
蜂須賀功真, 金子聡, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久
 第 29 回分析化学中部夏期セミナー講演要旨集, p.33 (2010).
- VI. “修飾型酸化亜鉛光触媒による水素生成”
蜂須賀功真, 金子聡, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久
 第 30 回分析化学中部夏期セミナー講演要旨集, p.45 (2011).
- VII. “水素製造法の開発に関する研究”
蜂須賀功真, 金子聡, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久
 第 9 回高山フォーラム, No.58 (2009).

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協力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、マレーシアタチ大学准教授 **Ahmed Dabwan** 博士、梅下陽平さん、北永裕章さん、小林拓也さん、三輪託也さん、中岡優亮さん、大野広喜さん、大矢真也さん、岸卓摩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濱悠太さん、小田雄一さんに感謝します。

また、学部を卒業後も私生活で交流してくださった青山幸寛さん、市野愛弓さん、小川悟さん、小島広士さん、近藤欣正さん、柴田莉紗さん、藤井志帆さん、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高橋国宏さん、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、井上光一さん、浅間健斗さん、安藤英希さん、尾崎有里さん、坂直幸さん、谷口雅直さん、西本将さん、村田佳帆里さん、山本大輔さんに感謝します。

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。