

令和 3 年 6 月 13 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05292

研究課題名(和文) 太陽光エネルギー変換のための熱-光化学ハイブリッド水素製造プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of thermochemical/photochemical hybrid water splitting process for hydrogen production

研究代表者

萩原 英久 (HAGIWARA, Hidehisa)

富山大学・学術研究部理学系・准教授

研究者番号：30574793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ISプロセスの吸熱反応を光エネルギーで進行させることを目的に、HI分解に対して高い光触媒活性を示す半導体材料を探索した。その結果、Rh添加SrTiO₃やCo担持TiO₂ナノシート光触媒でHI水溶液からの水素生成反応が進行することが分かった。また、Rh添加SrTiO₃では貴金属助触媒の担持は水素生成に寄与することでHI光分解活性が向上していることが明らかとなった。また、HI光分解に適した助触媒は表面反応の促進だけではなく、HI水溶液に対する耐久性も重要であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球規模のエネルギー・環境問題を解決するために、再生可能エネルギーと水から、クリーンかつ安価で大量に合成可能な水素製造法の確立が喫緊の課題となっている。本研究で得られた成果は、水素の生成反応に用いる光触媒の表面触媒に適した貴金属助触媒の条件を明らかにしたものであり、今後の研究の進展によって、太陽光エネルギーの化学エネルギー(水素)への高効率変換の達成に寄与することが期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to facilitate the endothermic reaction of the IS process with light energy, we investigated the photocatalytic activity of semiconductor materials for HI decomposition. It was found that Rh-substituted SrTiO₃ (SrTiO₃:Rh) and Co loaded TiO₂ nanosheet photocatalysts showed hydrogen production from HI aqueous solution under Xe lamp irradiation. In the case of SrTiO₃:Rh photocatalyst, the loading of the noble metal co-catalysts contributed to hydrogen production, and thus the HI photodegradation activity was improved by loading noble metal co-catalysts. It was also found that the co-catalyst suitable for HI photodegradation is important not only for promoting surface reaction but also for durability against HI aqueous solution.

研究分野：エネルギー関連化学

キーワード：水素 水分解 光触媒 熱化学水素製造

1. 研究開始当初の背景

近年、地球規模のエネルギー・環境問題を解決するため、水等の非化石燃料を原料とした水素製造が精力的に研究されている。熱化学水素製造法の一つである IS プロセスは、ヨウ化水素 (HI) の熱分解により水素を、硫酸の熱分解により酸素を生成し、約 100°C で硫酸と HI を再生することで、連続的に水分解が進行するプロセスである。¹⁾ これまで IS プロセスは原子炉の一種である高温ガス炉と組み合わせるための水素製造法として研究されてきたが、現在は集光太陽光の熱エネルギーを利用するソーラー-IS プロセスが検討されている。²⁾

一方、光触媒による水分解は、常温常圧でも反応が進行し、大面積化が容易であることから、将来的に実用化が期待される水素製造技術である。水分解用の光触媒はこれまでに多くの系³⁾が検討されているが、現在のところ太陽光エネルギーの変換効率は最も高いもので約 1% であり、実用化の目安とされる 10% には依然として大きな差がある。そのため、光触媒による水素製造を実用化するには、更に活性を向上させるか、反応系を変える等の工夫をしなければならない状況にある。

2. 研究の目的

IS プロセスにおける吸熱反応である HI 分解反応や硫酸分解反応に対して光触媒や光電極を適用し、太陽光のエネルギーを光と熱の両面から利用することで、太陽光エネルギーの化学エネルギーへの高効率変換を達成できる可能性がある。よって、本研究では HI 分解反応に対して高い活性を示す光触媒を探索し、反応速度を向上させる因子を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 触媒調製

① M/SrTiO₃:Rh 光触媒 (M = Pt, Pd, Rh, Ir, Ru)

出発原料に SrCO₃、TiO₂、(NH₄)₃RhCl₆ を用い、1100°C で焼成して Rh 添加 SrTiO₃ (SrTiO₃:Rh) を得た。助触媒 M (M = Pt, Pd, Rh, Ir, Ru) の担持は、SrTiO₃:Rh を各種金属塩水溶液に加えて蒸発乾固後、300°C で加熱処理することで行った。

② 遷移金属種担持 TiO₂ ナノシート光触媒

出発原料に K₂CO₃、LiCO₃、TiO₂ を用い、800°C で 20 時間焼成して層状酸化物 K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O₄ を合成した。得られた層状酸化物を HCl でプロトン交換した後、TBAOH 水溶液で剥離し、TiO₂ ナノシートを調製した。TiO₂ ナノシート分散液に各種金属硝酸塩水溶液を加え、遠心分離後に洗浄し、真空乾燥することで触媒とした。

(2) 光触媒の活性評価

光触媒反応は石英ガラス製の閉鎖循環型反応装置 (死容積: 約 500 cm³) または流通式反応装置を用いた。HI 水溶液等の反応溶液に光触媒を懸濁後、マグネチックスターラーで攪拌し、Xe ランプを外部より照射した。生成した気体は TCD ガスクロマトグラフで分析し、反応装置内に析出した I₂ や反応溶液中に生成した I₃ はチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いた滴定により定量した。また、IO₃⁻の定量にはイオンクロマトグラフを用い、未反応の I⁻は AgNO₃ 水溶液を用いた滴定により定量した。

(3) 触媒のキャラクタリゼーション

結晶構造の解析には X 線回折装置 (PANalytical、X'Pert PRO MPD) を用いた。X 線光電子分光スペクトルの測定には、X 線光電子分光分析装置 (島津製作所、ESCA-3400) を用いた。電子顕微鏡像の観察には走査型電子顕微鏡 (日本電子、JSM-6701F) を用い、エネルギー分散型 X 線分析装置 (日本電子、JED-2300) により元素分析を行った。

4. 研究成果

(1) SrTiO₃:Rh 光触媒による HI の光分解反応

光触媒に可視光下で水素生成活性を示すことが報告されている SrTiO₃:Rh⁴⁾ を用い、HI 分解活性に与える貴金属助触媒の担持効果と耐久性について検討した。XRD 等の測定結果から、既報⁴⁾の通り SrTiO₃:Rh が合成できたことを確認した。図 1 に M/SrTiO₃:Rh 光触媒を用いた HI 光分解反応における水素生成量の経時変化を示す。助触媒を担持することで HI 分解反応が進行し、M/SrTiO₃:Rh の HI 光分解活性の序列は Pt > Ru > Pd > Rh > Ir > 未担持となった。これらの触媒を用いてサイクリックポルタンメトリーを行ったところ、ヨウ素発生反応はどの触媒も同程度の電位から起きていたのに対し、水

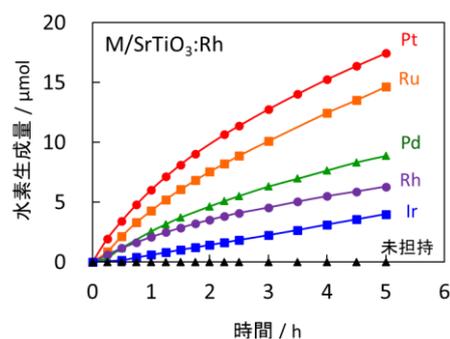


図 1 M/SrTiO₃:Rh を用いた HI 光分解の水素生成量の経時変化

素発生反応の開始電位は Pt > Pd > Ru = Rh > Ir > 未担持の順に高くなった (図 2)。この傾向と M/SrTiO₃:Rh による HI 光分解活性の序列が類似していたことから、助触媒の担持により SrTiO₃:Rh の水素生成の活性が向上し、それが HI 光分解の活性向上に寄与していると考えられる。次に、反応溶液である HI 水溶液は強酸であり腐食性を有するため、光触媒の耐久性評価を行った。HI 光分解反応後の Pt/SrTiO₃:Rh を回収し、再度 HI 光分解反応に用いたところ、水素生成量が大幅に減少した。反応前後の触媒の XRD 測定と SEM 観察を行ったが、変化がなかったことから SrTiO₃:Rh に劣化は見られなかったと考えられる。一方、反応後の溶液を ICP 測定したところ、担持していた Pt の 38% が反応溶液に溶出していたことから、活性の低下は SrTiO₃:Rh の劣化によるものではなく Pt 助触媒の溶出が原因であると推測される。以上より、HI 水溶液の光分解反応に適した助触媒は表面反応の促進だけではなく、HI 水溶液に対する耐久性も有する必要があることが分かった。

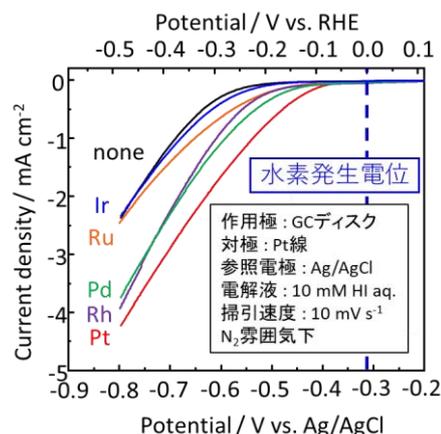


図 2 M/SrTiO₃:Rh を用いた電気化学測定

(2) Co 担持 TiO₂ ナノシート光触媒による HI の光分解反応

高効率な光触媒の開発を行う上で、高表面積かつ高い結晶性を持つ材料の合成、再結合や逆反応を防ぐための光酸化・還元サイトの分離が重要となる。酸化物ナノシートは、厚さ数 nm に対し横方向が数 μm オーダーの二次元異方性を有する半導体材料であり、高い結晶性、高表面積、電荷を帯びているという特徴がある。そのため、反応サイトの分離や表面への移動距離が短いことによる再結合の抑制、ナノ粒子に比べ多くの光子と衝突できるといった利点があることから、光触媒材料として期待されている。しかしその多くは、バンドギャップが大きく可視光を有効利用できないことが課題とされている。近年、金属酸化物への金属種ナノ粒子担持による可視光応答化が検討されている⁹⁾。これは金属種が光吸収中心となり、電子が金属種ナノ粒子から金属酸化物の伝導帯に励起し、金属種に生成した正孔で酸化反応が起こるものである。そこで本研究では、TiO₂ ナノシートに対して遷移金属種を担持して可視光応答性を発現させ、可視光エネルギーを有効活用した光触媒の開発を試みるとともに、HI 光分解反応への応用を試みた。

遷移金属種(Mn, Fe, Co, Ni)担持 TiO₂ ナノシートを用いて、Xe ランプ照射下 (350 nm < λ < 800 nm) での AgNO₃ 水溶液からの酸素生成反応を行ったところ、Co 種を担持した TiO₂ ナノシートの酸素生成速度が最も高い結果となり、Co 種が他の金属と比較して高い活性向上効果を示すことが明らかとなった。そこで、TiO₂ ナノシートに担持する Co 種の担持量の最適化を検討した。XRD 測定により、Co 種の担持量を変化させた TiO₂ ナノシートは、いずれも TiO₂ ナノシートの回折ピーク⁶⁾に帰属された (図 3)。これらの触媒の Co 種の担持状態について調べるため、SEM-EDX 観察を行ったところ、Co 種は凝集せず分散して TiO₂ ナノシートに担持されていることが分かった。また、XPS 測定の結果からスペクトル形状が水酸化コバルトと類似していることが明らかとなり、サテライトピークが確認されたことから、Co(II)種の存在が示唆された。一方、FT-IR 測定からは、3600 cm⁻¹ 付近に吸収が観測された。そこで Co(X wt%)/TiO₂ ナノシートと TiO₂ ナノシートの差スペクトルをとったところ、水酸化コバルトの OH 伸縮振動付近に鋭いピークが確認された。以上の結果から TiO₂ ナノシート上の Co 種は、 α -Co(OH)₂ であると推定している。

図 4 に、 α -Co(OH)₂ (X wt%)/TiO₂ ナノシートの UV-Vis 拡散反射スペクトルの結果を示す。400 および 600 nm 付近に新たな吸収帯が現れ、Co 種の担持量の増加とともに光吸収量は増大した。既報より、600 nm 付近の光の吸収は α -Co(OH)₂ の Co²⁺ の d-d 遷移⁷⁾に、400 nm 付近の光吸収は TiO₂ ナノシート表面の α -Co(OH)₂ から TiO₂ ナノシートの伝導帯への遷移であると推測される。図 5 に、Xe ランプ照射下 (350 nm < λ < 800 nm) で α -Co(OH)₂ (X wt%)/TiO₂ ナノシートによる AgNO₃ 水溶液からの O₂ 生成速度を示す。いずれの担持量においても

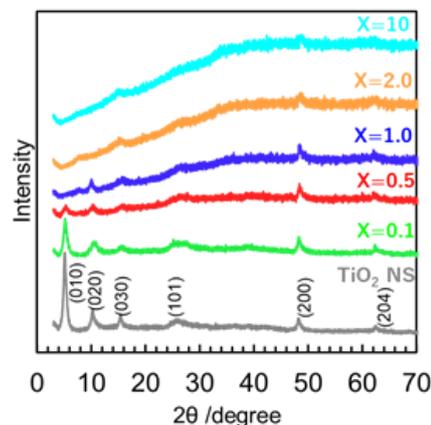


図 3 α -Co(OH)₂ (X wt%)/TiO₂ ナノシートの XRD パターン

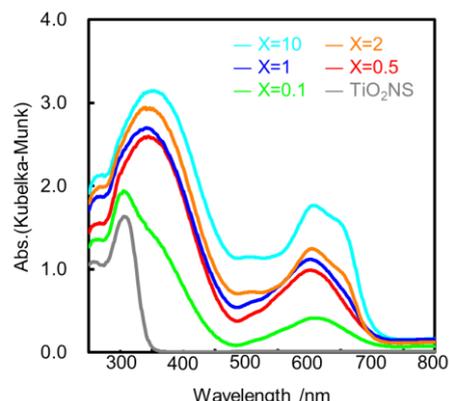


図 4 α -Co(OH)₂ (X wt%)/TiO₂ ナノシートの UV-Vis スペクトル

可視光応答性を示した。中でも 1 wt% が $0.38 \mu\text{mol/h}$ と 1 番高い活性を示し、最適担持量であることが明らかになった。これは、 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ (1 wt%)/ TiO_2 ナノシートが TiO_2 ナノシートの結晶性と可視光吸収量の均衡がとれたことによるものであると考えられる。さらに、 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ (1 wt%)/ TiO_2 ナノシートを用いて波長依存性を検討し、新たな光吸収の光触媒反応への寄与を実験的に確認した。その結果、 O_2 生成活性は $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ (1 wt%)/ TiO_2 ナノシートの吸収スペクトルとほぼ一致しており、可視光下で光触媒反応が進行していることが分かった。また TEOA 水溶液からの水素生成反応により、水素生成が確認されたことから、 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ から TiO_2 ナノシートの伝導帯への遷移は水分解のポテンシャルを満たしていることが明らかになった。この触媒を用いて HI 光分解反応を検討したところ、光照射直後から水素が連続的に生成し、 $0.9 \mu\text{mol h}^{-1}$ の生成速度を示すことが明らかとなった。

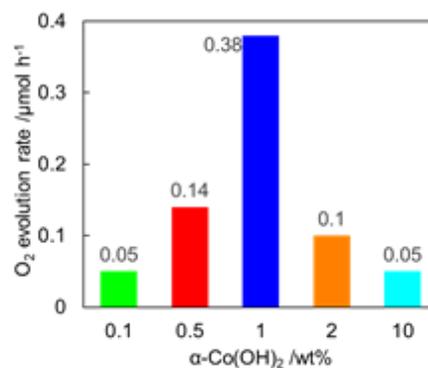


図5 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ の担持量と O_2 生成速度

参考文献

- 1) D. R. O'Keefe, J. H. Norman, D. G. Williamson, *Catalysis Reviews*, **22**, 3 (1980).
- 2) M. Machida, T. Kawada, S. Hebishima, S. Hinokuma, S. Takeshima, *Chem. Mater.*, **24**, 557 (2012).
- 3) K. Maeda, *J. Photochem. Photobiol. C*, **12**, 237 (2011).
- 4) R. Konta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 26, 8992 (2004).
- 5) K. Maeda, K. Ishimaki, M. Okazaki, T. Kanazawa, D. Lu, S. Nozawa, H. Kato, M. Kakihana, *ACS. Appl. Mater. Interfaces.*, **9**, 6114 (2017).
- 6) T. Maluangnont, K. Matsuba, F. Geng, R. Ma, Y. Yamauchi, T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **25** 3137 (2013).
- 7) S. Kalasina, N. Phattharasupakun, T. Maihom, V. Promarak, T. Sudyoadsuk, J. Limtrakul, M. Sawangphruk, *Sci. Rep.*, **8** (2018) 12192.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Hagiwara, I. Nozawa, K. Hayakawa, T. Ishihara	4. 巻 3
2. 論文標題 Hydrogen production by photocatalytic water splitting of aqueous hydrogen iodide over Pt/alkali metal tantalates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 3021-3028
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9se00355j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsubara Keisuke, Inoue Mitsuhiro, Hagiwara Hidehisa, Abe Takayuki	4. 巻 254
2. 論文標題 Photocatalytic water splitting over Pt-loaded TiO ₂ (Pt/TiO ₂) catalysts prepared by the polygonal barrel-sputtering method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 7~14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apcatb.2019.04.075	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 萩原英久、早川克明
2. 発表標題 酸化物ナノシート修飾光触媒による可視光酸素生成反応
3. 学会等名 触媒学会 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 早川克明、萩原英久
2. 発表標題 Co(OH) ₂ 修飾酸化チタンナノシートによる可視光酸素生成
3. 学会等名 触媒学会西日本支部 第30回キャラクタリゼーション講習会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Hagiwara, K. Hayakawa, I. Nozawa
2. 発表標題 Photocatalytic decomposition of HI on transition metal doped SrTiO ₃ for solar hydrogen production
3. 学会等名 The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野澤一徳、萩原英久
2. 発表標題 アニオン添加LaSrCoO ₄ の電極触媒特性評価
3. 学会等名 石油学会 第24回JCPDSポスターセッション
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早川克明, 野澤一徳, 萩原英久
2. 発表標題 多角バレルプラズマ表面改質法で調製した窒素添加LaTa ₂ O ₇ ナノシートの光触媒活性評価
3. 学会等名 石油学会 第24回JCPDSポスターセッション
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野澤一徳、萩原英久
2. 発表標題 アニオン添加LaSrCoO ₄ の電極触媒性能評価
3. 学会等名 触媒学会 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早川克明、野澤一徳、萩原英久
2. 発表標題 多角パレルプラズマ表面改質法で合成した窒素添加酸化物の光触媒活性
3. 学会等名 触媒学会 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野澤一徳、萩原英久
2. 発表標題 アニオン添加Co系層状ペロブスカイトの電極触媒特性評価
3. 学会等名 触媒学会西日本支部 第29回キャラクタリゼーション講習会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早川克明、野澤一徳、萩原英久
2. 発表標題 N2プラズマ処理したLaTa207ナノシートによる光水素生成
3. 学会等名 触媒学会西日本支部 第29回キャラクタリゼーション講習会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hagiwara Hidehisa, Shoman Minami, Ida Shintaro, Ishihara Tatsumi
2. 発表標題 Photocatalytic decomposition of hydrogen iodide on Ta-based oxides for solar hydrogen production
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 萩原英久、早川克明、正満みなみ
2. 発表標題 可視光応答性光触媒によるヨウ化水素水溶液からの水素生成反応
3. 学会等名 第48回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野澤一徳、萩原英久
2. 発表標題 アニオン添加複合金属酸化物の電極触媒特性評価
3. 学会等名 第48回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野澤一徳、萩原英久
2. 発表標題 アニオン添加コバルト系複合金属酸化物の電極触媒特性評価
3. 学会等名 電気化学会東海地区・北陸地区合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野澤一徳、萩原英久
2. 発表標題 アニオンを添加したCo系ペロブスカイト関連化合物の電極触媒特性評価
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 北陸地区研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秋原英久、野澤一徳
2. 発表標題 アニオン添加複合金属酸化物の電極触媒活性評価
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター http://www.hrc.u-toyama.ac.jp/jp/
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------