

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月30日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656157

研究課題名（和文） 可視光を利用する高密度水素貯蔵材料からの光化学的水素製造システムの構築

研究課題名（英文） Construction of Photochemical Hydrogen Production System from High Density Hydrogen Storage Material Using Visible Light

研究代表者

井上 博史 (INOUE HIROSHI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00213174

研究成果の概要（和文）：高密度水素貯蔵材料として注目されているアンモニアボランの脱水素反応が、電気化学的な酸化によっても進行するという結果に基づき、アンモニアボランを溶解させたメタノール中、白金微粒子を担持した n 型シリコン半導体に適当な正バイアスを印加しながら可視光を照射したところ、光生成した正孔によるアンモニアボランの光酸化反応が進行し、水素が生成することを初めて見出した。

研究成果の概要（英文）：Based on the previous our results in which the dehydrogenation of ammonia borane, a promising high-density hydrogen storage material, could also proceed through electrochemical oxidation, visible light was illuminated to a Pt particles-loaded n-type silicon with some positive biases in methanol containing ammonia borane. Consequently, it was firstly found that hydrogen was photochemically produced by oxidation of ammonia borane with photogenerated holes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	0	2,100,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,200,000	330,000	3,530,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：水素吸蔵材料

1. 研究開始当初の背景

アンモニアボラン (NH_3BH_3) は、19.6 mass% という高い水素貯蔵量を有する分子であり、107～117°C で 1 分子 (6.5 mass%)、150°C で 2 分子 (13 mass%) の水素を放出することが知られている。これらの数字は、次世代の水素貯蔵材料として期待されている、 LiBH_4 を代表とするボロハイドライド系化合物が 6.5 mass% の水素を放出するのに最低でも 150°C

を要することを考えると驚異的な数字である。また、アンモニアボランは、適当な触媒の存在下で加溶媒分解すると、室温でも 3 分子の水素を放出することがこれまでに報告されており、中でも加水分解は最もよく研究されている。しかしながら、高濃度のアンモニアボランの加水分解では生成物の中にアンモニアが含まれることはよく知られている。また、加水分解生成物であるホウ酸イオ

ンが非常に安定であるため、ホウ酸イオンからアンモニアボランを再生するには非常に大きなエネルギーを必要とする。これに対して、加メタノール分解(メタノリシス)でも、室温でアンモニアボラン1分子あたり3分子(3当量)の水素を放出することが知られており、研究代表者らも粒径の異なる白金(Pt)ナノ粒子触媒担持カーボンやPt黒を触媒として用いると3当量の水素が数分で生成することを確認している。また、メタノリシス生成物からアンモニアボランが再生可能であることもすでに明らかにされている。

研究代表者は、アンモニアボランの脱水素反応が酸化反応であることに注目し、熱エネルギーの代わりに電気化学的に酸化させても、室温でアンモニアボランから水素を放出させることができるのではないかと考え、アンモニアボランの酸化的脱水素反応を電気化学的に行うことを着想した。予備実験として、サイクリックボルタンメトリーにより、メタノール電解液(支持電解質:過塩素酸リチウム)中でアンモニアボランの電流-電位曲線を測定した結果、 $-0.2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近からアンモニアボランの酸化に基づく電流が観測された。また、この電位付近で水素が発生していることをガスクロマトグラフィーにより確かめた。これらの結果から、アンモニアボランは $-0.2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ という低い電位でも電気化学的に酸化され、水素の発生することが明らかになった。

光触媒や湿式光電池などで用いられている半導体にバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射すると伝導帯では電子、価電子帯ではホールがそれぞれ生成し、電子は還元反応に、ホールは酸化反応に関与する。したがって、適当な価電子帯上端電位を有する半導体を選択すれば、アンモニアボランの光酸化反応も進行するのではないかと研究代表者らは考えた。さらに、研究代表者は、全波長域の可視光を吸収するシリコン(Si)半導体を光触媒として用いることにより太陽光を有効に利用し、アンモニアボランをホールスカベンジャーとして利用する光化学的水素製造システムを構築するというアイデアに至った。

2. 研究の目的

本研究では、アンモニアボランの脱水素反応が室温で電気化学的に進むという予備実験の結果を踏まえ、アンモニアボランを光触媒のホールスカベンジャーとし、Siを始めとする可視光応答型の半導体を光触媒として用いることにより、可視光照射下、光生成したホールによるアンモニアボランの酸化的脱水素反応と光生成した電子によるメタノールの還元反応により水素を効率的に発生

させるような新しい水素製造システムを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) メタノール電解液中でのアンモニアボランの電気化学特性の評価

サイクリックボルタンメトリーや定電位電解を行うための作用極にはPt板、対極および参照極にはNi板とAg/AgClをそれぞれ用いた。また、電解液には、2M過塩素酸リチウムを溶解させたメタノール(以下2Mメタノール電解液と記す)を用いた。

(2) n型シリコン上への白金微粒子の担持とその光電気化学特性評価

n型シリコン(n-Si)ウェハをエッチングした後、 40°C の1mM塩化白金酸カリウムを含む0.2mMフッ酸水溶液に2分間浸漬し、n-Si単結晶ウェハ表面に数百nmの粒径をもつPt微粒子を担持した。このPt微粒子担持n-Siウェハ(Pt/n-Si)をパイレックスガラス窓付きビーカー型セルに装着し、背面はInGa合金でオーミックコンタクトをとった。対極、参照極にはそれぞれNi板とAg/AgClを用いた。電解液には、0.5M過塩素酸リチウムを溶解させたメタノール(以下0.5Mメタノール電解液と記す)を用いた。Pt/n-Siのフラットバンド電位(E_{FB})の決定には、レドックス種としてN,N,N,N-テトラメチル-p-フェニレンジアミン(TMPD)を用いた。光源には、500Wクセノン光を用い、カットフィルターを用いて480nm未満の波長をもつ光をカットオフした。

(3) アンモニアボランの光電気化学酸化と生成物の定性・定量

アンモニアボランを含むメタノール電解液中、Pt/n-Si電極に種々の電位を印加しながら、可視光($\lambda > 420\text{ nm}$)を照射した。このとき生成する気体の定性・定量はガスクロマトグラフィーにより行った。

4. 研究成果

(1) メタノール電解液中でのアンモニアボランの電気化学特性

1mMアンモニアボランを含むメタノール電解液中でのサイクリックボルタモグラム(CV)を測定したところ、 $5\sim 20\text{ mV s}^{-1}$ の走査速度(v)でのCVにおいては、 $-0.2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近からアンモニアボランの酸化電流が流れ、アノードピーク電流(i_p)と $v^{1/2}$ が直線関係を示すことがわかった。また、CV中の酸化ピークが1電子酸化であると仮定すると、メタノール電解液中でのアンモニアボランの拡散係数は約 $1\times 10^{-4}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ に

なることがわかった。また、 0.1 V s^{-1} 以上の走査速度でのCVには、 0.1 V 付近に新たなレドックス反応のショルダーが観察された。これらの結果を基に、アンモニアボランの電気化学的酸化反応の機構として、 NH_3BH_2^+ カチオン中間体を経由する機構を提案した。

また、 $-0.1, 0.1, 0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ において定電位電解したとき、印加電位を正電位にする、すなわち大きな過電圧をかけるほど、水素生成速度ならびに水素生成量は増大することがわかった。また、陽極での水素生成反応の電流効率は100%を大幅に超えることがわかり、電気化学反応以外に化学的な過程（メタノリシス反応）が関与していることが示唆された。

(2) 白金担持n型シリコンの光電気化学特性評価

1 mM TMPDを含む 0.5 M メタノール電解液中でのPt/n-Si単結晶電極の E_{FB} ならびにエネルギーダイアグラムを作成するため、光照射下と暗時でのCVを測定した。その結果、 $-0.25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近から光電流が流れ始めた。このことから、Pt/n-Siの E_{FB} は約 -0.25 V であることがわかった。Pt/n-Siのバンドギャップは 1.1 eV であることから、Pt/n-Siの伝導帯下端電位は -0.25 V 、価電子帯上端電位は $+0.85 \text{ V}$ であることもわかった。電気化学測定の結果との比較から、Pt/n-Siに光照射することにより生成するホールはアンモニアボランを酸化することが可能であることが明らかになった。

次に、可視光を吸収することにより生成したホールでアンモニアボランの酸化的脱水素反応が進行するかどうかを光照射 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 時と暗時における電流-電位曲線を比較することにより調べた。その結果、 E_{FB} 付近から小さな光電流の増大を観測することができた。このことは、n-Si単結晶のみでもアンモニアボランはホールスカベンジャーとして機能していることがわかったが、触媒活性は非常に小さいことがわかった。

これに対して、Pt/n-Si電極を用いて同様の実験を行ったところ、n-Si電極に比べて2桁程度大きな光電流が E_{FB} 付近から流れることがわかり、n-Si単結晶上に担持されたPt微粒子がアンモニアボランの光酸化反応の触媒として機能していることが示唆された。

(3) アンモニアボランの光電気化学酸化による水素の生成

Pt/n-Si電極に $-0.2 \sim 0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の電位を印加しながら、可視光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) を照射したとき、Pt/n-Si表面から気体の発生が認められた。この気体をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、水素であるこ

とがわかった。また、水素生成量の経時変化を調べたところ、2時間の光照射において水素生成量は反応時間の増加とともに直線的に増大することが明らかになった。さらに、印加電位が E_{FB} から離れるにつれてバンドの曲りが大きくなるため、アンモニアボランの光酸化反応も促進されて水素生成速度も増大することが明らかになった。

以上のように、本研究では、Pt微粒子を担持したn-Si電極を用いることにより、ホールスカベンジャーとしてアンモニアボランを使用し、可視光照射下で酸化的に水素を生成させるシステムの構築に成功し、当初の目的を達成することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① Hiroshi Inoue, Toshiaki Yamazaki, Takayuki Kitamura, Motoki Shimada, Masanobu Chiku, Eiji Higuchi, New Electrochemical Hydrogen Production System from Ammonia Borane in Methanol Solution, *Electrochimica Acta*, 査読有, 印刷中

[学会発表] (計10件)

① 井上博史, 可視光を用いるアンモニアボランからの光化学的水素生成, 日本化学会第92回春季年会, 2012年3月26日, 慶応義塾大学 (神奈川県)

② 井上博史, アンモニアボランの電気化学的メタノリシスによる高効率水素生成, 第1回CSJ化学フェスタ, 2011年11月15日, 早稲田大学 (東京都)

③ Hiroshi Inoue, Electrochemical Hydrogen Production from Ammonia Borane, The 220th ECS Meeting, 2011年10月11日, Westin Boston Waterfront and the Boston Convention and Exhibition Center (Boston, USA)

④ Hiroshi Inoue, Electrochemical Hydrogen Production from Ammonia Borane in Methanol Solution, The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (招待講演), 2011年9月12日, 朱鷺メッセ (新潟県)

⑤ 井上博史, パラジウム黒を触媒に用いるアンモニアボランからの水素製造, 日本化学会第91回春季年会, 2011年3月26日, 神奈川大学 (神奈川県)

⑥ 井上博史, 白金触媒を用いるメタノール中のアンモニアボランからの水素製造, 日本化学会第91回春季年会, 2011年3月26日, 神

奈川大学 (神奈川県)

⑦ 井上博史, メタノール中でのアンモニアボランからの触媒的水素製造, MH利用開発研究会, 2010年9月8日, 大阪府立大学 (大阪府)

⑧ 井上博史, 電気化学的手法によるアンモニアボランからの新規水素製造法, MH利用開発研究会, 2010年9月8日, 大阪府立大学 (大阪府)

⑨ Hiroshi Inoue, New Electrochemical Hydrogen Production System from Ammonia Borane, The 218th ECS Meeting, 2010年10月11日, Liviera Hotel (Las Vegas, USA)

⑩ Hiroshi Inoue, Electrochemical Hydrogen Production from Ammonia Borane at Different Metal Electrodes, The 218th ECS Meeting, 2010年10月11日, Liviera Hotel (Las Vegas, USA)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka4/index-e.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 博史 (INOUE HIROSHI)
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 00213174

(2) 研究分担者

樋口 栄次 (HIGUCHI EIJI)
大阪府立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 80402022

(3) 連携研究者

知久 昌信 (CHIKU MASANOBU)
大阪府立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 20582399