

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686107

研究課題名(和文) IS法と光触媒反応からなる熱-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 thermal- and photo-chemical hybrid hydrogen production process

研究代表者

萩原 英久 (Hagiwara, Hidehisa)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30574793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：近年、エネルギー問題を解決するため、水分解による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法は、三つの化学反応を組み合わせ水分解のプロセスであり、反応速度の向上が課題である。本研究では、IS法の熱反応の一つであるヨウ化水素(HI)分解に高い活性を示す光触媒を探索するとともに、HIの光分解活性を支配する因子の解明を目指した。その結果、Ta系複合酸化物の一つであるKTaO₃がHI光分解に高い活性を示し、Pt等の助触媒を担持することでI⁻の酸化反応が促進され、活性が大きく向上することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Recently, hydrogen production from water decomposition has been actively studied to solve the energy issues. IS process, which is one of the thermochemical hydrogen production processes, consists of three chemical reactions: sulfuric acid decomposition, hydrogen iodide (HI) decomposition, and bunsen reaction. In this study, photocatalytic HI decomposition was investigated to improve reaction rate of the HI decomposition. This study revealed that potassium tantalate (KTaO₃) showed relatively high photocatalytic activity for HI decomposition and Pt and Pd cocatalysts effectively improve the photocatalytic HI decomposition activity because of the acceleration of iodide ion oxidation.

研究分野：触媒化学、光化学

キーワード：ISプロセス 水素 光触媒 水分解

1. 研究開始当初の背景

近年、地球規模の環境問題や、化石資源の枯渇等のエネルギー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 法は、約 900°C で進行する硫酸分解反応と約 400°C で進行するヨウ化水素 (HI) 分解反応、そして分解された硫酸と HI を再生するブンゼン反応という三つの化学反応を用いることで、水を水素と酸素に分解するプロセスである。IS 法は原子力発電所で用いられる高温ガス炉等から出る高品位の廃熱の利用に適しており、1970 年代半ばから継続的に研究されてきた。IS 法には反応装置の耐久性や原子力発電所に代わる熱源の確保等の課題があったが、SiC 反応器の開発による耐食性の向上や、硫酸分解用の Cu-V 系酸化物触媒が開発されたことにより反応温度が 600 °C まで低下し、熱源に集光太陽光が利用可能になったことから、研究の焦点が各化学反応の速度の向上に移行している。

一方、光触媒による水分解はエネルギー損失の少ないプロセスであり、将来的に実用化が期待されている。水分解用の光触媒はこれまでに多くの系が検討され、GaN:ZnO 固溶体等が可視光下で水分解活性を示すことが報告されている。しかし、現在のところ太陽光エネルギーの変換効率は 0.1~0.3% とであり、実用化の目安とされている 10% には依然として大きな差がある。そのため、光触媒による水分解を水素製造法として実用化するには、更なる変換効率の向上を目指すか、水の直接分解以外のプロセスに適用する等の工夫をしなければならないという状況にある。

2. 研究の目的

反応の進行に必要なエネルギーが少なく済む IS 法と光触媒反応を組み合わせることで、光エネルギーのアシスト分で反応速度が向上し、より効率のよい水素製造プロセスになる可能性がある。よって、本研究では IS 法における主要な熱反応の一つである HI 分解反応に対して光触媒を適用し、反応速度を向上させることが可能な無機半導体光触媒を探索することを目的とする。さらに、助触媒の最適化等による高活性化について検討するとともに、無機半導体光触媒の HI 光分解活性を向上させるのに重要な因子を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 光触媒の調製

市販の試薬は前処理無しで用いた。Ta 系複合酸化物は、アルカリ金属炭酸塩の水溶液と Ta₂O₅ を蒸発乾固した後、空気中で 1000°C、10 時間焼成することで調製した。光触媒上への貴金属助触媒の担持は、各種貴金属の塩化物や硝酸塩の水溶液を用い、所定量を蒸発乾固後に空気中で 300°C、30 分熱処理することで行った。

(2) 光触媒の活性評価

光触媒反応は石英ガラス製のバッチ式反応装置 (死容積: 150 cm³) を用いた。反応雰囲気は Ar とし、ガス圧を 80 Torr で封入した。HI 水溶液等の反応溶液 30 ml に光触媒 (50 mg) を懸濁後、マグネチックスターラーで攪拌し、500W 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

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透過型電子顕微鏡 (日本電子、JEM-2100) を用い、エネルギー分散型 X 線分析装置 (日本電子、JED-2300T) により元素分析を行った。

4. 研究成果

(1) 無機半導体光触媒による HI の光分解反応
様々な無機半導体光触媒を用いて HI の光分解を行った結果を Table 1 に示す。主反応生成物は還元生成物である H₂ と、酸化生成物の I₂ および I₃ であった。また、副生成物として、水の直接分解に由来すると思われる O₂ や、IO₃⁻ 等が検出された。検討した無機半導体の中では、Ta₂O₅ や SrTiO₃ といったバンドギャップの大きな金属酸化物が比較的高い活性を示した。これは Ta₂O₅ や SrTiO₃ の耐酸性・耐腐食性の高さに起因していると推測される。そこで、水の直接分解反応にも高い活性を示すことが報告されている Ta 系複合酸化物を調製し、HI 光分解反応を検討した。その結果を Fig. 1 に示す。Ta₂O₅ と比較して NaTaO₃、KTaO₃ が高い活性を示し、特に KTaO₃ が特異的に高活性であることが分かる。この理由として、検討した Ta 系複合酸化物の中では KTaO₃ のバンドギャップが小さく (KTaO₃: 3.5 eV, NaTaO₃: 3.9 eV, LiTaO₃: 4.8

Table 1 Photocatalytic HI decomposition on various inorganic semiconductor photocatalysts.

Cat.	H ₂	I ₂ + I ₃ ⁻	O ₂	I ⁻ conv.	(I ₂ +I ₃) yield
	/μmol	/μmol	/μmol	/%	/%
Ta ₂ O ₅	14.3	7.5	0.0	9.7	30.1
SrTiO ₃	11.5	3.7	1.2	9.6	15.0
C ₃ N ₄	5.0	21.5	0.0	50.5	16.6
TiO ₂	4.6	3.5	0.0	18.4	7.4
TaON	3.4	8.5	0.0	14.7	22.5
GaN:ZnO	2.5	5.4	0.7	32.9	6.4
GaN	2.0	4.0	0.0	28.2	5.5

Amount of Pt cocatalyst: 0.2 wt%, Light source: 500W Xe lamp (Full arc), Reaction time: 12h

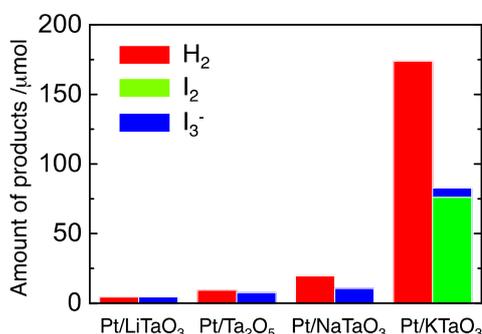


Fig. 1 Photocatalytic HI decomposition on Ta-based metal oxides with Pt cocatalyst.

eV) 励起光源として用いた Xe ランプの光の利用効率が高かったためと考えられる。以上の結果から、バンドギャップの大きな Ta 系酸化物が HI の光分解反応に対して活性を示し、特に KTaO₃ が高い活性を示すことを見出した。

(2) KTaO₃ の HI 光分解活性に与える貴金属助触媒の効果

KTaO₃ の HI 光分解活性に及ぼす助触媒の影響について検討するため、様々な貴金属微粒子を KTaO₃ に担持し HI の光分解反応を行った。その結果を Table 2 に示す。助触媒として Pt や Pd を用いることで H₂ 生成量は大きく向上した。これらの助触媒を用いた場合、I₂ と I₃⁻ の生成量も高いことから、HI の光分解反応が進行していると考えられる。一方、Ru や Au を用いた時のように、担持する助触媒の種類によっては O₂ が I₂ と I₃⁻ の生成量と同等以上に生成することがわかる。この結果は、貴金属助触媒が KTaO₃ 光触媒の表面における酸化反応に影響を与えていることを示唆している。そこで、貴金属助触媒が KTaO₃ の触媒活性に与える影響を明らかにするために、メタノール水溶液からの水素生成反応を検討し、各助触媒の H⁺還元活性を比較した。その結果を Fig. 2 に示す。助触媒を担持していない KTaO₃ の結果と比べ、助触媒を担持することで水素生成量は向上し、特に Pd や Pt を担持した触媒では水素生成量が約 13 倍に増加した。この結果から、KTaO₃ 上の Pt や Pd の H⁺還元活性は他の助触媒と比較しても

Table 2 Photocatalytic HI decomposition on M/KTaO₃

M	H ₂	I ₂ + I ₃ ⁻	O ₂	I ⁻ conv.	(I ₂ +I ₃ ⁻) yield
	/μmol	/μmol	/μmol	/%	/%
Pt	174.0	82.8	1.4	96.7	59.7
Pd	94.4	51.5	0.2	54.5	65.8
Ag	22.5	9.0	9.8	10.1	62.1
Rh	18.4	12.0	8.9	26.4	31.6
Au	15.7	5.3	5.2	5.2	71.1
None	13.3	4.2	0.9	12.1	24.2
Ir	12.2	13.1	2.5	48.8	18.7
Ru	10.0	0.8	5.1	2.0	28.6

Amount of cocatalyst: 0.2 wt%, Light source: 500W Xe lamp (Full arc), Reaction time: 12h

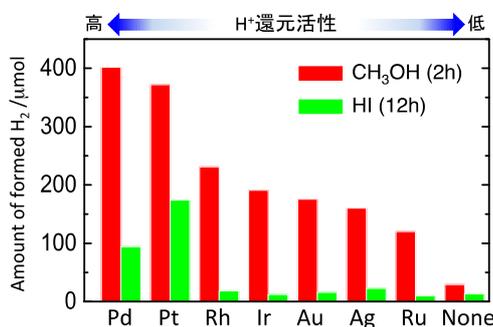


Fig. 2 Amounts of hydrogen formation on M/KTaO₃ from 50 vol.% methanol aqueous solution.

高いということが明らかになった。一方、Fig. 2 には HI 分解反応時の H₂ 生成量も併せて示しているが、メタノール水溶液からの水素生成反応の結果とは一致せず、Pt と Pd を除いて助触媒未担持の触媒と同程度の水素生成量しか得られなかった。これは、HI 光分解反応では H⁺ の還元反応よりも I⁻ の酸化反応の方が活性に与える影響が大きいということを示唆する結果である。次に、反応後の触媒を蒸留水で洗浄し、XPS スペクトルを測定した。Fig. 3 には I 3d 付近のスペクトルを示しているが、Pd や Rh、Ir などの助触媒を担持した触媒から、I 3d_{3/2} と I 3d_{5/2} に帰属されるピークが観測された。助触媒を担持していない KTaO₃ ではこれらのピークは観測されなかったことから、I は助触媒上に吸着していると考えられる。これらの I 3d ピークの面積を Ta 4d ピークの面積で規格化し、Table 2 に示した HI 光分解反応における I₂ と I₃⁻ 生成量との関係をプロットした図を Fig. 4 に示す。図から、I₂、I₃⁻ 生成量と I 3d のピーク面積には正の相関があることがわかる。これは、助触媒上に吸着したヨウ素量が多いほど、I の酸化反応が進行しやすいことを意味している。Pt については他の助触媒の傾向と異なり、I₂、I₃⁻ 生成量は多いものの、吸着ヨウ素量は少ないという結果になった。これは、12 h の HI 光分解反応後の反応溶液中には、I がほとんど残存していないためと考えられる。反応時

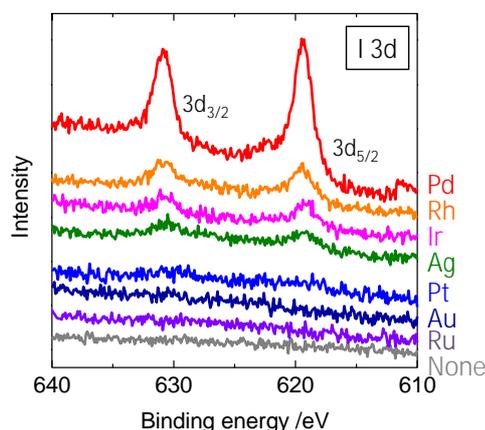


Fig. 3 XPS spectra of M/KTaO₃ after HI decomposition reaction (12 h).

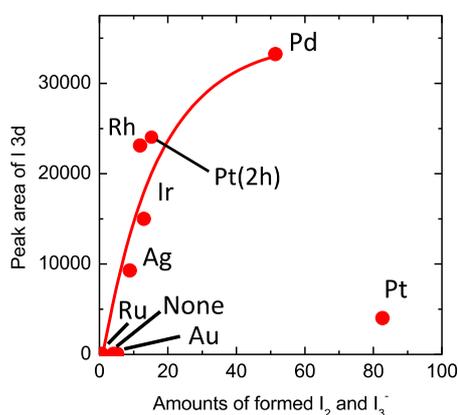


Fig. 4 Relationship between I_2 and I_3^- amounts and peak area of I_{3d} .

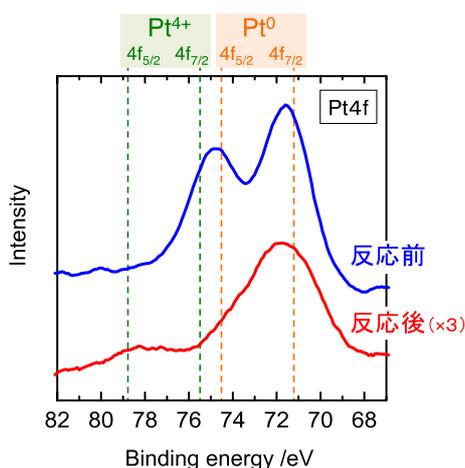


Fig. 5 XPS spectra of Pt/KTaO₃ before and after HI decomposition reaction (12 h).

間を 2 h にして、他の助触媒の 12 h 後の反応溶液と同程度の I が残っている状態で反応を止めた場合には、Fig. 4 中に示すように他の助触媒と同様の傾向を示した。よって、助触媒上へのヨウ素吸着量と I の酸化物の生成量は比例することが分かった。さらに、HI 光分解反応前後の Pt 助触媒の酸化数について調べると、Fig. 5 に示すように反応後の触媒から酸化状態の Pt が検出された。これは、KTaO₃ 中に光生成した正孔によって生じたと思われる、Pt 助触媒が酸化反応にも寄与していることを示唆している結果である。現在のところ、I の酸化反応が KTaO₃ 表面か助触媒上のどちらで進行しているかは明らかになっていないが、Pt 助触媒はヨウ素吸着量の増大や、それ自身が反応場として作用することによって、Pt/KTaO₃ 光触媒表面での I の酸化反応を促進していると考えられる。HI 光分解活性は Fig. 2 で示した H⁺ の還元活性とは傾向が異なっていることから、HI の光分解では I の酸化反応が HI 光分解活性を決める重要な因子であると考えられる。

以上の結果から、KTaO₃ の HI 光分解活性の向上に適した助触媒は、H⁺ の還元活性が高く、ヨウ素吸着量が多いものであることが明

らかとなった。HI 光分解では I の酸化反応が支配的であり、I の酸化反応を促進することが HI 光分解活性の向上につながると考えられる。このように、光触媒による HI 分解は助触媒の果たす役割が大きく、本研究で検討した中では Pt や Pd が優れた助触媒特性を示すことを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

萩原英久、渡邊源規、大尾岳史、伊田進太郎、石原達己、水の光分解活性に対するメソヘキサキスペンタフルオロフェニル[26]ヘキサフィリンの修飾効果、Chemical Communication、査読有、50 巻、2014、12515-12518

DOI: 10.1039/c4cc05127k

A.L.Pacquette、萩原英久、石原達己、A. A. Gewirth、ピスマス酸硫化物 Bi₂O₂S の調製と Bi₂O₂S/In₂O₃ コンポジットの光触媒活性、Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry、査読有、277 巻、2014、27-36

DOI: 10.1016/j.jphotochem.2013.12.007

渡邊源規、萩原英久、入部葵、緒方雄大、塩見健太、A. Staykov、伊田進太郎、田中敬二、石原達己、可視光作動型色素増感光触媒による水素生成に対する金属フリー有機色素のスペーサー効果、Journal of Materials Chemistry A、査読有、2 巻、2014、12952-12961

DOI: 10.1039/c4ta02720e

〔学会発表〕(計 5 件)

萩原英久、伊田進太郎、石原達己、光触媒によるヨウ化水素水溶液からの水素生成反応、石油学会第 64 回研究発表会、2015 年 5 月 26 日～27 日、タワーホール船堀

萩原英久、伊田進太郎、石原達己、光触媒によるヨウ化水素水溶液からの水素生成反応、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日～29 日、日本大学船橋キャンパス

萩原英久、柿木亮太、酒井孝明、伊田進太郎、石原達己、光触媒によるヨウ化水素水溶液からの水素生成反応(3)助触媒の効果、第 115 回触媒討論会、2015 年 3 月 23 日～24 日、成蹊大学

萩原英久、酒井孝明、伊田進太郎、石原達己、光触媒によるヨウ化水素水溶液からの水素生成反応(2)Ta 系複合酸化物の光触媒活性、第 114 回触媒討論会、2014 年 9 月 25 日～27 日、広島大学東広島キャンパス

萩原英久、酒井孝明、伊田進太郎、石原達己、光触媒によるヨウ化水素水溶液からの水素生成反応、第 113 回触媒討論会、2014 年 3

月 26 日～27 日、ロワジールホテル豊橋

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~ishihara-lab/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

萩原 英久 (HAGIWARA, Hidehisa)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：3 0 5 7 4 7 9 3