

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709024

研究課題名(和文)半導体光触媒ナノ構造と水素透過膜の統合による光誘起高純度水素生成

研究課題名(英文) Photo-induced high-purity hydrogen production by integration of nanostructured semiconductor photocatalysts and hydrogen permeable membranes

研究代表者

野田 啓 (Noda, Kei)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：30372569

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,700,000円

研究成果の概要(和文)：半導体光触媒ナノ構造と水素透過膜から成る二層メンブレンを用いた光誘起高純度水素生成の研究を実施した。まず、陽極酸化TiO₂ナノチューブアレイとパラジウム無電解めっき膜の二層構造を採用し、全電気化学的手法による膜厚数μm程度の極薄メンブレンの作製条件を見出した。更にメタノールを犠牲剤とした水の光触媒分解による高純度水素生成を実証すると共に、その水素生成速度や実効的な量子収率の評価技術を新たに確立した。また、酸化鉄ナノチューブアレイに白金を担持した試料に対し、高真空下での気相メタノール光触媒分解の観察を行った結果、可視光照射に伴う水素生成を検出し、気相反応場特有の現象の観測に成功した。

研究成果の概要(英文)：Photo-induced high-purity hydrogen production was investigated by using bilayer membranes composed of nanostructured semiconductor photocatalysts and hydrogen permeable membranes. Firstly, a bilayer structure comprised by anodized TiO₂ nanotube array and palladium electroless-plated film was considered, and all electrochemical fabrication of the ultrathin bilayer membranes with a thickness of a few micrometers was established. Then, high-purity hydrogen production from water photolysis with methanol as a sacrificial reagent was demonstrated as well as the establishment of evaluation methods of hydrogen production rate and apparent quantum yield in the bilayer membranes. In addition, gas-phase photocatalysis of methanol over platinum-loaded iron oxide nanotube arrays was examined in high vacuum. As a result, hydrogen production was detected under visible-light illumination, suggesting that some interesting phenomena characteristic of gas-phase photocatalysis were successfully monitored.

研究分野：電子・電気材料工学

キーワード：半導体ナノ構造 光触媒 水素生成

1. 研究開始当初の背景

(1)水素 (H_2) を用いた動力源 (燃料電池や水素エンジン) が再生可能なエネルギーシステムとして特にここ数年に渡り、大きな注目を集めている。従来の水素生成技術では、燃料ガスから水素ガスの生成を行う燃料改質部と、燃料、副生成物及び生成した水素の混合ガスから水素のみを高純度化して取り出す水素分離部を、別個に設ける必要がある。また、水素の生成を行う燃料の改質反応 (主にメタンの水蒸気改質反応) には数百 程度 の高温が必要となる。これらが水素改質器の更なる小型化への大きな障害となり、特に携帯機器への応用展開を妨げる要因となっている。

(2) この問題を解決する手段として、本研究代表者は光触媒活性を有する半導体ナノ構造を用いた水素生成・分離一体型薄膜 (図 1) (以後、水素生成・分離膜と表記する。) を提案している。これは半導体ナノ構造部分でアルコールや水が光触媒反応により改質され、発生した様々な気体から水素透過性を有する金属 (例、パラジウム) によって、水素のみを高純度化して取り出すものであり、光応答型の高純度水素生成機能を有する。実際に、本研究代表者は、チタン板上に形成した陽極酸化 TiO_2 ナノチューブアレイ (TNA) (内径数十 nm、全長数 μm) を膜厚 $10 \mu m$ 程度の Pd スパッタ膜表面上に機械的剥離法で転写させ、TNA/Pd の二層メンブレンから成る、図 1 の膜構造を作製した。

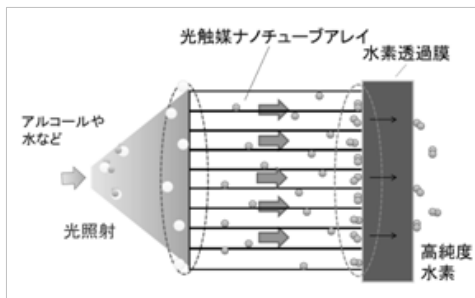


図 1. 光動作型の水素生成・分離一体型薄膜の模式図。

その後、この水素生成・分離膜における高純度水素生成の評価システム (図 2) を独自に製作し、エタノールやメタノールを燃料源とした時の評価を行った結果、光照射に伴う水素生成・分離が同時に進行すること、並びに室温下で純度 99% 以上の高純度水素が得られることを実証した。

2. 研究の目的

本研究では、上記で提案・実証した光応答型の水素・分離一体型薄膜 (水素生成・分離膜) による「光誘起高純度水素生成の高効率化及びその改質器応用」を推進する。まず、

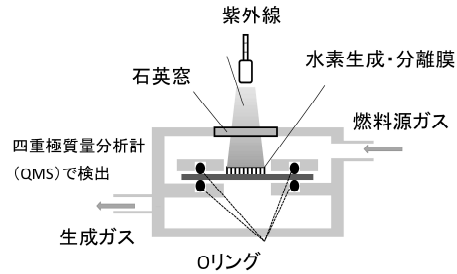


図 2. 水素生成・分離膜における高純度水素生成の特性評価装置。

水素生成・分離膜の材料探索 / 構造最適化による水素生成量や耐久性の向上を図る。また、光触媒ナノ構造 / 水素透過膜界面における光照射下での水素生成・分離機構の解明を試み、上記界面におけるプロトン生成・移動機構を明らかにし、水素生成・分離膜の性能向上に供する知見を得る。これらの成果を基に、水素生成・分離膜の改質器 (リアクター) としての実用化に向けた道筋を確立させることを目標とした研究を遂行する。

3. 研究の方法

(1) 水素生成・分離膜における材料探索 / 構造最適化

燃料改質部については、半導体ナノ構造の素材、及びその形状 (ナノ構造体の長さ、内径、外径、ナノチューブ同士の間隔など) の最適化によって水素生成量の格段の向上を図る。また、チタン以外で陽極酸化による規則正しいナノ構造の形成が可能な金属材料の探索を行うと共に、陽極酸化中及びその後の熱処理過程の諸条件 (温度やガス雰囲気) の制御による可視光応答性の改善を試みる。

一方、水素分離部については、水素透過性に優れるパラジウム (Pd) が高価な材料であることを考慮し、従来のスパッタリング法に代わる成膜手法を検討する。水素生成・分離膜の面積化、製造時の低消費エネルギー化、製造コストの低減などを指向して、無電解めっき等の湿式プロセスを導入し、湿式プロセスにより、膜厚 $10 \mu m$ 程度でピンホールのない良好な光触媒 / 水素透過膜の二層構造作製を目指す。

(2) 水素生成・分離膜の動作条件の最適化

図 2 に示した測定装置に更に改良を加える形で、水素生成・分離膜の詳細な動作特性評価を行う。この測定装置の改良に際しては、「キャリアガスによる流量 / 圧力調整」、「水素生成・分離膜の温度可変機構」、「従来の四重極質量分析計 (QMS) に加え、ガスクロマトグラフィー装置の増設」等を実現し、より実用条件を意識した大気圧下での水素生成・分離特性の評価を実施する。この評価で

得られる各物理量を用いて、半導体光触媒ナノ構造 / 水素分離膜の構造及び動作条件の最適化を推し進める。

(3) 光動作型の水素生成・分離膜の動作機構の解明

走査プローブ技術の一手法である、ケルビンプローブ原子間力顕微鏡を用いた光照射下での光触媒ナノ構造（例 TNA）と水素透過性金属（例 Pd）との界面における表面電位測定を実施する。まずは、TiO₂単結晶表面上に形成した TiO₂ / 貴金属界面を対象とした、光照射下での表面電位測定を実施する。その後、本課題の研究対象である水素生成・分離膜の断面試料を作製し、気相アルコールや水を意図的に導入した系で、光照射下での表面電位を試みる。それらの結果を基に、水素生成・分離膜における高純度水素生成機構の解明、水素生成・分離膜の設計指針の確立につながる知見を得る。

4. 研究成果

(1) 燃料改質部に Ti 箔の陽極酸化により作製した TNA、水素分離部に無電解めっきにより作製したパラジウム (Pd) 膜を採用した、厚さ数十μm の TNA/Pd メンブレンの作製に成功した。更に、Pd めっき膜の薄膜化を推し進め、厚さ 3 μm でかつピンホールのない TNA/Pd メンブレンの作製に至った。その試料の写真を図 3 に示す。また、TNA/Pd 界面を走査型電子顕微鏡 (SEM) や X 線光電子分光法 (XPS) で調べた結果、TNA と Pd 間で合金が形成されることなく、良好な界面形成を示唆する結果が得られた。

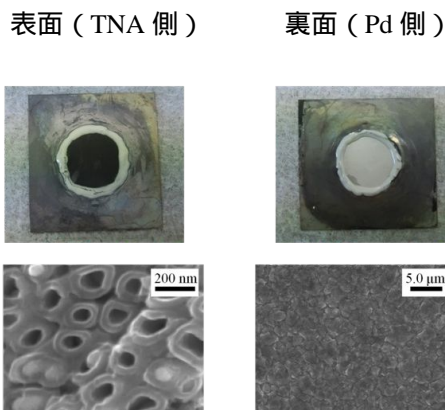


図 3. 作製した TNA/Pd メンブレンの写真。下図は、メンブレン中央部の SEM 像を示す。

これらのメンブレン試料に対し、メタノールを燃料源として、紫外線照射の有無にตอบสนองする形で高純度水素が発生する過程を QMS を用いて観測し、光動作型の水素生成・分離膜として機能する事を示した。

今回、スパッタリング法に替えて、無電解

めっき法を採用したことで、TNA/Pd メンブレン作製の歩留まりが 5 割から 9 割近くまで向上した。無電解めっき法が TNA 表面を Pd で均一に被覆する上で適しており、ピンホールの形成が抑制されたことによるものと推察される。これらの成果によって、今後、低コスト・低エネルギー負荷・大面積対応可能な水素生成・分離膜の作製プロセス開発が大きく進展するものと期待される。

(2) 図 4 に示すように、水素生成・分離膜を介して生成された水素をガス循環系に送り込む測定系を新たに構築し、ガスクロマトグラフを用いることによって、大気圧に近い条件下での光誘起高純度水素生成速度や実効的な量子収率の評価を行った。上述した膜厚 3 μm の自立型 TNA/Pd 極薄メンブレンにおいて、メタノールと水の混合物を燃料源として、紫外光照射に伴う高純度水素生成を計測したところ、図 5 に示すように、照射時間と共に水素の検出量が増大する結果が得られた。この結果から、水素生成・分離膜の単位面積あたりの水素生成速度は、室温で約 0.21 μmol/(h・cm²)となり、量子収率は約 0.1%と小さい値となった。この量子収率には光触媒作用による水素生成とパラジウム膜中の水素透過の両過程が含まれているが、この結果から、主に分離膜中の水素透過過程が高純度水素生成機能を制限していることが示唆さ

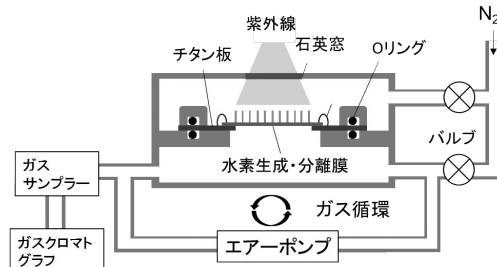


図 4. ガス循環系を導入した、水素生成・分離膜における高純度水素生成の評価装置。

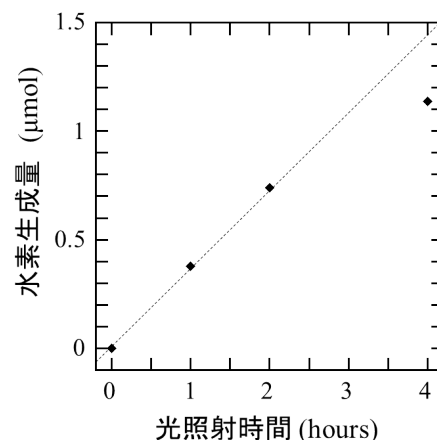


図 5. 図 4 の測定系を用いた、TNA/Pd メンブレンにおける水素生成検出結果。

れる。

また、図4の測定系にメンブレンの温度可変機構を導入し、温度制御下で同様な測定を実施した結果、室温付近では実効的な量子収率は約0.1%未満と小さい値であったが、メンブレン温度を65にすることで量子収率が0.61%まで向上した。温度上昇と共に、パラジウム膜内での水素透過が活性化されたのが要因であると考えられる。水素生成量そのものは実用化にはまだ程遠い状況にあるが、本研究を通じて、光応答型水素・生成分離膜の動作条件の最適化に向けて必要不可欠となる評価技術を、新規に確立するに至った。

(3) 新規材料探索の点では、可視光応答性を有する酸化鉄(III)(α - Fe_2O_3)に着目し、陽極酸化法による酸化鉄ナノチューブアレイ(FNA)やナノ多孔構造の作製条件、及び白金(Pt)微粒子の担持方法を確立した。その後、Pt担持した酸化鉄ナノ構造試料に対して、高真空下での気相メタノールの光触媒分解過程の観察を行い、可視光照射や擬似太陽光照射に伴う水素生成や中間生成物(COや H_2O)の検出に成功した。また、分光測定も実施し、Pt担持したTNA試料と比較して顕著な可視光応答性が確認され、酸化鉄自身の電子物性が寄与した現象であることを確認した。従来の液相反応系では、外部からの電圧印加が無い状況ではFNA表面に可視光を照射しても光触媒水素生成は生じないことが知られており、プロトンの還元電位と酸化鉄における伝導帯のエネルギー準位との関係から理解されている。従って、本研究で観測された結果が気相反応系(特に高真空下)ならではの現象であることが示唆され、更なる追跡とそれに伴う新しい学理の構築が大きい期待される。

(4) 原子間力顕微鏡による半導体光触媒/助触媒金属界面における表面電位計測に着手した。まず、ルチル(110)単結晶表面を用いた TiO_2/Au 及び TiO_2/Pd 両界面における紫外線照射前後での表面電位比較を行った。その結果、大気中ではAu電極上よりもPd電極上において、紫外線照射前後の表面電位変化が小さいという結果が得られた。これは大気中に存在する水分子等の光分解が関与していることが示唆される。水分子の分解に伴うプロトン生成により、Pd上ではプロトンの還元または吸蔵が生じやすく、いずれも表面電位の減少につながると考えられる。このように、発生するプロトンの振る舞いが、助触媒金属種によって異なる事を反映した結果であると考えられる。

更に、TNA/Pdメンブレン断面観察試料の作製も試みた。直立したメンブレン試料をエポキシ樹脂で固定し、マイクロトームを用いてTNA/Pd断面を露出させた構造を試作した。その表面をAFMによって観測した結果、表面の平坦性は良好であったが、 TiO_2 ナノチュ

ーブ部分が破壊されており、表面電位測定に向けた所望のサンプル構造が得られなかった。今後、メンブレンの固定や断面の露出・平坦化手法の更なる検討・条件出しが必要である。

(5) 本研究の成果を纏めると、まず、陽極酸化と無電解めっきを組み合わせた全電気化学的手法によって、厚さが数 μm の自立型TNA/Pdメンブレンを高い歩留まりで作製できることを示した。また、アルコールを犠牲剤とした水からの光触媒水素生成反応によって、光誘起高純度水素生成を実証すると共に、その水素生成速度や量子収率などの評価技術を新たに確立した。更に、水素生成・分離膜への導入には至らなかったが、可視光応答性を有する酸化鉄(III)ナノ構造に対し、気相反応場特有の現象を観測することに成功した。最後に、走査プローブ技術を用いた表面電位測定によって、光照射下での半導体光触媒/助触媒金属界面におけるプロトンの挙動の違いを示唆する結果を観測した。

以上より、本研究全体の成果として、水やアルコールなど自然界に豊富に存在する燃料源を活用した、半導体光触媒ナノ構造と水素分離膜との統合による光誘起高純度水素生成において、学術・応用の両観点から有益な知見を得ることができた。

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)

Masashi Hattori, Kei Noda, "All electrochemical fabrication of a bilayer membrane composed of nanotubular photocatalyst and palladium toward high-purity hydrogen production", Applied Surface Science, 査読有, vol. 357, Part A, 2015, 214-220, DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.08.236

[学会発表](計 7件)

太田貴洋、野田啓、「酸化鉄ナノ構造体を用いた疑似太陽光による気相メタノール光触媒分解」、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月19日~22日、東京工業大学 大岡山キャンパス(東京都・目黒区)。

野田啓、「酸化鉄半導体ナノ構造を用いた光触媒高純度水素生成」、第212回有機エレクトロニクス材料研究会(招待講演)、2015年9月18日、新宿NSビル(NS会議室)(東京都・新宿区)。

野田啓、「陽極酸化チタニアナノチューブ

における光触媒高純度水素生成と電子移動度計測」, 第 71 回マテリアルズ・テラリング研究会 (招待講演), 2015 年 8 月 6 日~8 日、(公財)加藤山崎教育基金 軽井沢研修所 (長野県・北佐久郡)。

太田貴洋、野田啓、「酸化鉄ナノ構造体を用いたメタノールの気相光触媒分解過程の評価」, 電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月 15 日~17 日、横浜国立大学 (神奈川県・横浜市)。

太田貴洋、野田啓、「酸化鉄ナノチューブアレイを用いた気相メタノール光触媒分解」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 11 日~14 日、東海大学 湘南キャンパス (神奈川県・平塚市)。

Kei Noda, "A bilayer membrane of photocatalytic nanotube array and hydrogen permeable metal for high-purity hydrogen production", Invited lecture at School of Nanoscience and Biotechnology (招待講演), 2014 年 9 月 3 日, Shivaji University (インド・コールハープル市)。

Kei Noda, Masashi Hattori, Kei Kobayashi, Hirofumi Yamada, Kazumi Matsushige, "Electron transport properties of anodized single titanium dioxide nanotubes", 2013 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, 2013 年 12 月 1 日~6 日, Hynes Convention Center (米国・ボストン市)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野田 啓 (NODA, Kei)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号: 30372569