

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 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560799

研究課題名（和文）

常温メタン水蒸気改質反応による水素製造のための新規光触媒の開発

研究課題名（英文）

Study of photocatalysts for hydrogen production through photocatalytic steam reforming of methane at ambient temperature

研究代表者

吉田 寿雄 (YOSHIDA HISAO)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80273267

研究成果の概要(和文):我々が見出した光触媒的メタン水蒸気改質反応は、再生可能な資源(水、メタン)と再生可能なエネルギー(太陽光エネルギー)を水素エネルギーに変換する。高性能な光触媒の開発のため、いくつかの貴金属添加半導体光触媒を検討した結果、本光触媒反応系の設計指針として、(1)適量の表面中間体が存在するような反応条件、(2)低欠陥で高表面積な半導体、(3)各半導体に応じた内部ドーピングや表面修飾、(4)貴金属助触媒ナノ粒子と半導体の良好な接合、(5)二元機能助触媒の添加、(6)若干の加熱、が因子として挙げられた。

研究成果の概要(英文): We found a photocatalytic steam reforming of methane (PSRM) to produce hydrogen from water and methane as renewable resources, which can utilize solar energy. To develop active photocatalysts for the PSRM, we examined some photocatalysts and found several guidelines for the design of catalyst and the reaction system: (1) reaction condition suitable for the formation of surface intermediates, (2) semiconductor particles having less defects and high specific surface area, (3) doping and surface modification suitable for the semiconductors, (4) good junction between the semiconductor surface and the cocatalyst nanoparticles, (5) possible bifunctional cocatalyst, and (6) thermal acceleration.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：触媒化学，光触媒化学

科研費の分科・細目：プロセス工学，触媒・資源化学プロセス

キーワード：太陽エネルギー，エネルギー変換，光触媒，水素，メタン

1. 研究開始当初の背景

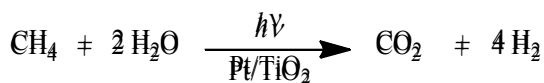
持続可能な社会の実現のためには、再生可能な資源からエネルギーを取り出すことが最重要課題のうちの一つである。太陽エネルギーは理想的なエネルギー源であるが蓄積できないデメリットがあるので、一度使いやすいエネルギー源に変換することが望ましい。使用時に二酸化炭素を排出しない水素燃

料は環境にやさしいクリーンエネルギーであり、太陽エネルギーを使って水素を製造するプロセスの開発が望まれるところである。

光エネルギーにより水を分解し水素を得る技術は、本多・藤島効果(A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, 1972, 37.)の発見以来様々な角度から検討され、現在もそのための光触媒の開発研究が盛んである。この反応

の系内に有機物等の犠牲還元剤を共存させることにより水素生成が容易になることはよく知られており、その光触媒が水素生成のポテンシャルを有するかどうかの確認のためのテスト反応としても利用されている。これまで、活性炭や炭化水素、アルコール、炭水化物など様々な物質が犠牲還元剤として機能することが報告されてきた (T. Kawai and T. Sakata, *Nature*, **282**, 1979, 283. S. Sato and J. M. White, *Chem. Phys. Lett.*, **70**, 1980, 131. T. Kawai and T. Sakata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 694. T. Kawai and T. Sakata, *Nature*, **286**, 1980, 474.)。

我々は犠牲還元剤としてバイオガスの主成分であるメタンに着目した。メタンは最も安定な炭化水素であり、通常化学的変換には高温での触媒変換が必要であるが、光触媒反応は熱力学平衡に拘束されない可能性を秘めている点が特徴であり応用が期待される。我々は、白金添加酸化チタン光触媒に室温で光を照射しながらメタンと水蒸気を流通させると、次式のように、メタンは水により二酸化炭素にまで酸化され、同時に水素が得られることを見出した (H. Yoshida, et al., *Chem. Lett.*, **36**, 2007, 430; *J. Phys. Chem.*, **112**, 2008, 5542.)。



この反応を光触媒的メタン水蒸気改質反応 (Photocatalytic Steam Reforming of Methane, PSRM) と名付けた。反応は光照射下で触媒的に長時間継続して進行する。この反応の標準状態におけるギブス自由エネルギー変化 $\Delta G_{298\text{K}}^0$ は大きい正の値 (113 kJ/mol) であり、光エネルギーが水素エネルギーに変換されていると言える。本反応ではメタンは消費されて二酸化炭素になるが、やがて植物の光合成により二酸化炭素と水は酸素と糖に変換され、バイオマスは嫌気性発酵によりメタンに変換可能であるので、メタンは再生可能な資源であるといえる。つまり PSRM は、再生可能な資源と光エネルギー (太陽エネルギー) から水素を得ることができる十分魅力的な反応である。つづけて白金添加ランタンドープタンタル酸ナトリウム光触媒 (Pt/NaTaO₃:La) がより高活性であることを見出し、一般に貴金属添加半導体光触媒が有効であろうという大まかな光触媒設計の作業仮説を立てるに至った。

2. 研究の目的

本基盤研究では、光触媒的水蒸気改質反応のための光触媒の高性能化を目指すとともに、光触媒の設計指針を確立することを目的

とした。具体的には、3年間の研究期間内に、本反応の特徴を把握し、反応機構 (メタンと水がどのように活性化されるか)・律速段階 (どこを改良すれば高活性となるか) と、触媒に求められる構造的因子を明らかにし、特に、半導体の電子構造・ドープの効果と、表面物性・助触媒の物性、メタン・水分子の活性化との関連を詳細に検討してゆくこととした。

3. 研究の方法

粉末状の金属酸化物半導体は主に固相反応法により調製した。そこに、金属助触媒を、含浸焼成法、光析出法等により添加した。

得られた光触媒は、必要に応じて、XRD, SEM, TEM, DR-UV-vis, XAFS, N₂ 吸着法 (BET 法), CO 吸着法によりキャラクターゼーションを行った。

光触媒反応は、外部照射型の固定床ガス流通型反応装置において行い、生成物は主にガスクロマトグラフィーにより同定・定量した。光源には 300 W キセノンランプを用いた。

4. 研究成果

(1) 主な成果

① タンタル酸ナトリウム光触媒

ランタンをドープしたタンタル酸ナトリウムはニッケル助触媒を用いると光触媒的水分解に高活性を示すことはすでに報告されていた (H. Kato, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2003, 3082.)。そこで、PSRM への応用を試みた結果、助触媒に白金を用いると定常的に高活性を示すことがわかった。XAFS 解析よりドープされたランタンは 2% までなら Na に置換する形で高分散しており、活性の向上に貢献した。白金助触媒は光析出法で添加させても経時的に活性が低下してしまっていたが、光析出後に焼成・還元を行うと恐らく白金ナノ粒子が半導体粒子によく接合することにより、活性が長時間持続するようになった (図 1)。

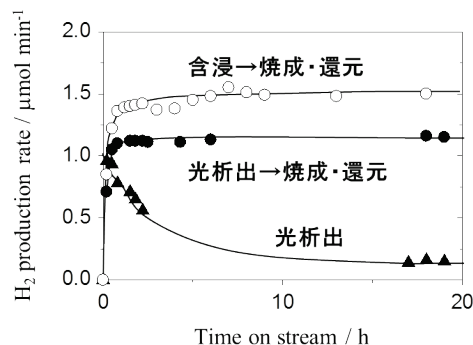


図 1 Pt/NaTaO₃:La による PSRM における水素生成速度の経時変化。図中の文字は Pt 助触媒の添加方法を示す。

また、流通させるメタンや水の最適濃度は照射する光量によって最適値が異なることがわかった。(J. Phys. Chem. C, 2010)

② 酸化ガリウム光触媒

酸化ガリウム光触媒は、例えばニッケル助触媒が伴うと水分解反応に、助触媒がなくてもメタンカップリング反応やメタン二酸化炭素改質反応に活性を示すことが知られていた(Y. Sakata, et al., Catal. Lett. 125, 2008, 22. L. Yulianti, et al., J. Catal. 257, 2008, 396. L. Yulianti, et al., Chem. Phys. Lett. 2008, 452, 178). そこで本研究では、酸化ガリウムを PSRM に応用した。酸化ガリウムも白金助触媒を添加した時に最も高活性を示した。さまざまな金属助触媒の効果を、水とメタンの活性化を別々の反応に分けて検討したところ、高活性な金属種の序列は PSRM, 水分解, メタン分解に共通しており、助触媒の効果は全体的に光触媒活性を向上させていることがわかった。酸化ガリウムの比表面積が大きくなるにつれて、水分解活性は低下しメタン分解活性は向上した。また様々なカチオンを添加しバルク内部に固溶するように高温(1000°C)で焼成したところ、ガリウムカチオンにイオン半径が近く、価数の小さな金属カチオンのドーピングが有効であることがわかり、この効果は主に水分解に有効であることが示された。一方、表面修飾を意図してカチオンを添加後比較的低温(500°C)で焼成したところ、ガリウムと同族の金属カチオンが有効であり主にメタンの活性化に寄与することがわかった。これらの知見から、マグネシウムをドーピングし、インジウムで表面修飾すると、さらに高活性が得られることがわかった。(J. Phys. Chem. C, 2010)

また、酸化ガリウムに亜鉛をドーピングし、XAFSにより詳細に局所構造を解析した結果、ガリウムに置換した状態の亜鉛カチオンが確かに光触媒活性を向上させることを示した(Phys. Chem. Chem. Phys., 2012).

③ 熱エネルギーの貢献メカニズム

酸化ガリウム光触媒を用いて、この光触媒反応系における加熱による促進効果を検討した。始めに助触媒を添加していない酸化ガリウムを用いて本光触媒反応を行い反応温度を上げてゆくと、60°C付近までは反応速度が上昇し、その後は一定となった。図2に示すようにアレニウスプロットでは直線性が示された。熱的な活性化エネルギーを見積もったところ、値は試料により若干は異なるものの、概ね 10 kJ/mol 以下となったことから、本反応はもちろん光エネルギーが主たるエネルギーではあるが、低温域では熱エネルギー

も補助的に貢献することが明らかとなった。この熱的活性化エネルギーは、照射光量が大きくなると小さくなり、高温で焼成した酸化ガリウムを用いるとゼロになった。これらのことから、表面や粒界、結晶内の欠陥などによりトラップされた励起電子と正孔を再び活性化し移動させるために熱エネルギーが貢献すると考察した。また、白金助触媒を添加すると新たに熱的活性化エネルギーが有効となったことから、半導体から添加金属への電子移動、つまり電子がショットキーバリアを超えるために、若干の熱エネルギーが有効となることが明らかとなった。さらに、白金ナノ粒子の粒子径が大きくなると熱的活性化エネルギーは小さくなったことから、粒子径が大きくなり仕事関数が小さくなって、その結果形成されるショットキーバリアが小さくなったことが推察された(J. Phys. Chem. C, 2011).

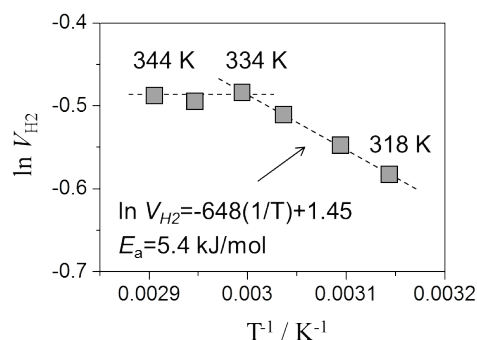


図2 PSRMによる反応温度上昇による反応速度の上昇を示すアレニウスプロット

④ 二元機能助触媒

チタン酸カリウム光触媒も酸化ルテニウム助触媒を添加すると水分解反応に活性を示したとの報告があった。(Y. Inoue, et al., J. Phys. Chem. 1991, 95, 4059). 本反応において、これまでと同様に白金助触媒を用いると、わずかながら副生成物として一酸化炭素が生成し、水素生成速度も次第に低下していった。一方、助触媒にロジウムを添加したところ副生成物は生成せず、高活性が定常的に維持された。光触媒活性はロジウムの添加方法に大きく影響され、光析出法により添加された場合が最も高活性を与えた。TEMおよびXAFSによりロジウム助触媒の構造・酸化状態を検討したところ、高活性な光触媒上のロジウム助触媒は、比較的大きなロジウム酸化物ナノ粒子と小さなロジウム金属ナノ粒子が独立に表面に添加されていることがわかった。これは、本研究における光析出法が水溶液中に溶存酸素が存在した状態で行われていたためであると推察された。テスト反応により、ロジウム金属助触媒は還元反応に、ロジウム酸化物助触媒は酸化反応にそれぞれ

れ有効であることが確かめられ、本方法で添加されたロジウム助触媒は二元機能を発現していることが示唆された。(Chem. Commun., 2011)

(2) 得られた成果の位置づけとインパクト

本課題研究で取り扱った光触媒的メタン水蒸気改質反応(PSRM)は、研究代表者らが独自に見出した反応であり、現在でも本反応用の光触媒の開発も他の追従を許していない。つまり、本研究成果は本分野において世界で最高の研究成果であり、新たなエネルギー変換法として注目を集めつつある。

(3) 今後の展望

本課題研究で3年間にわたり研究してきたが、得られた光触媒の活性はまだ不十分である。しかし、光触媒の設計指針は確実に整いつつある。今後も継続的に研究をつづけることにより、触媒設計指針が拡充し、より高活性な光触媒が見いだされることが期待される。

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9件)

- ① K. Shimura, H. Yoshida, Effect of doped zinc species on the photocatalytic activity of gallium oxide for hydrogen production, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, 14, 2012, 2678-2684, DOI:10.1039/C2CP23220K.
- ② K. Shimura, H. Yoshida, Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives, Energy Environ. Sci., 査読有, 4, 2011, 2467-2481, DOI: 10.1039/C1EE01120K.
- ③ K. Shimura, H. Kawai, T. Yoshida, H. Yoshida, Simultaneously photodeposited rhodium metal and oxide nanoparticles promoting photocatalytic hydrogen production, Chem. Commun., 査読有, 47, 2011, 8958-8960, DOI:10.1039/C1CC12287H.
- ④ K. Shimura, K. Maeda, H. Yoshida, Thermal acceleration of electron migration in gallium oxide photocatalysts, J. Phys. Chem. C, 査読有, 115, 2011, 9041-9047, DOI:10.1021/jp110824n.
- ⑤ K. Shimura, T. Yoshida, H. Yoshida, Photocatalytic activation of water and methane over modified gallium oxide for hydrogen production, J. Phys.

Chem. C, 査読有, 114, 2010, 11466-11474, DOI:10.1021/jp1012126.

- ⑥ H. Yoshida, K. Maeda, Preparation of gallium oxide photocatalysts for reduction of carbon dioxide, Stud. Surf. Sci. Catal., 175, 2010, 351-354, DOI: 10.1016/S0167-2991(10)75058-8.
- ⑦ K. Shimura, H. Miyanaga, H. Yoshida, Preparation of calcium titanate photocatalysts for hydrogen production, Stud. Surf. Sci. Catal., 査読有, 175, 2010, 85-92, DOI: 10.1016/S0167-2991(10)75011-4.
- ⑧ K. Shimura, H. Yoshida, Hydrogen production from water and methane over Pt-loaded calcium titanate photocatalyst, Energy Environ. Sci., 査読有, 3, 2010, 615-617, DOI:10.1039/B922793H.
- ⑨ K. Shimura, S. Kato, T. Yoshida, H. Itoh, T. Hattori, H. Yoshida, Photocatalytic steam reforming of methane over sodium tantalate, J. Phys. Chem. C, 査読有, 114, 2010, 3493-3503, DOI:10.1021/jp902761x.

[学会発表] (計14件)

- ① 吉田寿雄, 志村勝也, 吉田朋子, チタン酸カリウム光触媒上のRh助触媒の構造解析, 第14回XAFS討論会, 平成23年9月10日, 岡崎コンファレンスセンター(愛知県)
- ② 吉田寿雄, 志村勝也, 吉田朋子, チタン酸カリウム光触媒上のRh助触媒の構造解析, 第28回PFシンポジウム, 平成23年7月12日, つくば国際会議場(茨城県)
- ③ 吉田寿雄・志村勝也・吉田朋子, 常温メタン水蒸気改質反応に高活性なRh添加チタン酸カリウム光触媒, 第30回光がかわる触媒化学シンポジウム, 平成23年6月10日, 東京工業大学(東京都)
- ④ 手島智輝, 吉田寿雄, チタン酸塩を光触媒に用いた光触媒的水蒸気分解反応, 第11回グリーン・サステイナブルケミストリーシンポジウム, 平成23年6月2日, 早稲田大学(東京都)
- ⑤ K. Shimura, M. Kawai, H. Yoshida, Photocatalytic steam reforming of methane over Rh-loaded potassium titanate, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010年12月16日, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA
- ⑥ 志村勝也, 河合宏将, 吉田寿雄, Rh添加チタン酸カリウム光触媒によるメタン水

蒸気改質反応, 第106回触媒討論会, 2010年9月17日, 山梨大学(山梨県)

- ⑦ K. Shimura, H. Miyanaga, H. Yoshida, Preparation of calcium titanate photocatalysts for hydrogen production, 10th International Symposium “Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts” (PREPA10), 2010年7月13日, Louvain-la-Neuve, Belgium
- ⑧ 志村勝也, 吉田寿雄, 酸化ガリウム光触媒を用いたメタン水蒸気改質における熱的活性化機構, 第105回触媒討論会, 2010年3月25日, 京都テルサ(京都府)
- ⑨ 吉田寿雄, 志村勝也, 酸化ガリウム光触媒上のRh助触媒の構造解析, 第27回PFシンポジウム, 2010年3月9日, つくば国際会議場(茨城県)
- ⑩ 吉田寿雄, 酸化ガリウム光触媒による常温メタン水蒸気改質反応第8回太陽エネルギー化学研究センターシンポジウム, 2010年2月3日, 大阪大学(大阪府)
- ⑪ H. Miyanaga, K. Shimura, H. Yoshida, Preparation of calcium titanate photocatalyst for hydrogen production from water and methane, 4th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials, 2009年11月5日, 名古屋大学(愛知県)
- ⑫ 志村勝也, 吉田朋子, 吉田寿雄, 常温メタン水蒸気改質における酸化ガリウム光触媒の活性支配因子, 第104回触媒討論会, 2009年10月28日, フェニックスシーガイア・リゾート(宮崎県)
- ⑬ 宮永啓世, 志村勝也, 吉田寿雄, 水からの水素生成反応のためのチタン酸カルシウム光触媒の調製法の検討, 第104回触媒討論会, 2009年10月27日, フェニックスシーガイア・リゾート(宮崎県)
- ⑭ 吉田寿雄, 志村勝也, 吉田朋子, タンタル酸ナトリウム中にドーブされたランタンのXAFSによる局所構造解析, 第12回XAFS討論会, 2009年9月15日, おおわに山荘(青森県)

[図書] (計1件)

- ① Hisao Yoshida, Photocatalytic hydrogen production from methane and water, Handbook of photocatalysts: preparation, structure and applications, Nova Science Publishers, Inc., 2009, 535-540

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 寿雄 (YOSHIDA HISAO)

名古屋大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 80273267

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者

平野 正典 (HIRANO MASANORI)

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号: 60267888

吉田 朋子 (YOSHIDA TOMOKO)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号: 90283415

笹井 亮 (SASAI RYO)

島根大学・総合理工学研究科・准教授

研究者番号: 60314051