

2 段階型光触媒を用いた水分解による水素生成

日大生産工(院) ○今井 寛弥 日大生産工 皆川 敬典
日大生産工 江頭 雅之 矢澤 翔大 工藤 祐輔 中西 哲也

1 まえがき

現在, CO_2 による地球温暖化が問題となっている。世界の国々で CO_2 削減のための解決策が求められている中, 水素は燃焼時に CO_2 を排出しないため燃料電池に使われるクリーンエネルギーとして注目が集まっている。また, 水素の使用例としてアンモニアやメタノールの合成, ロケット燃料など多岐にわたり, 今後需要が増加すると考えられる。しかし, 現状では水素製造の過程で天然ガスなどの化石燃料が多く使われているため CO_2 を発生させてしまう。そこで光触媒を用いた水分解による水素の生成方法に注目した。光触媒は光を照射することで触媒が活性し, 強い酸化分解作用を発揮する。光触媒による水素生成は酸化分解作用で水を分解し, CO_2 を発生させず光と水だけで水素を生成することができる。先行研究では光触媒を用いて水素の生成に成功したが, 紫外光領域でしか反応しなかった。そこで本研究では紫外光, 可視光応答が可能な2段階型光触媒を作製することを目的とする。 SrTiO_3 は水分解を行える光触媒として研究されているが, そのままでは反応する領域はほぼ紫外光だけである。しかし少量の金属をドーピングすることで可視光応答することができる⁽¹⁾。他の実験で使われている Rh などは値段が高価であるため, 今回は値段が安い Sb と Cr をドーピングし水分解を試みた。

2 光触媒の作製

今回の実験では水素生成側として SrTiO_3 を用いた。作製する手順で SrTiO_3 にSbを2.5mol%, Crを2mol%ドーピングし, 光触媒を作製した。1000℃で2時間焼成しルチル型にした TiO_2 粉末9.0g (ST-01, 石原産業)と SrCO_3 4.23g (和光純薬), Cr_2O_3 0.20g, Sb_2O_3 0.084g (和光純薬)をすり鉢でよく混合した。その後電気炉を用いて大気圧下で1000℃, 10時間焼

成した⁽²⁾。また酸素生成側として Bi_2O_3 9.312gと NH_4VO_3 4.68g (和光純薬)をすり鉢でよく混合し, 大気圧下900℃で5時間焼成し BiVO_4 を作製した⁽³⁾。作製した光触媒の写真を図1に示す。また作製した光触媒基板の反射率を, 紫外可視分光光度計 (UV-2600, 島津製作所) で測定したものを図2に示す。Sb, Crをドーピングした SrTiO_3 と BiVO_4 は可視光領域で光を吸収していることが分かる。

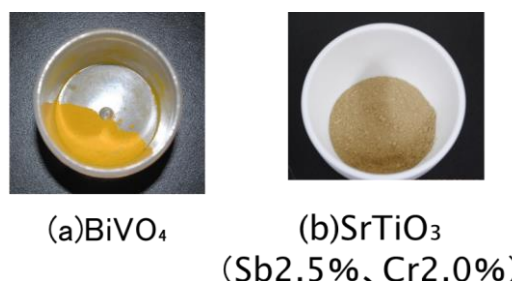


図1 作製した光触媒粉末

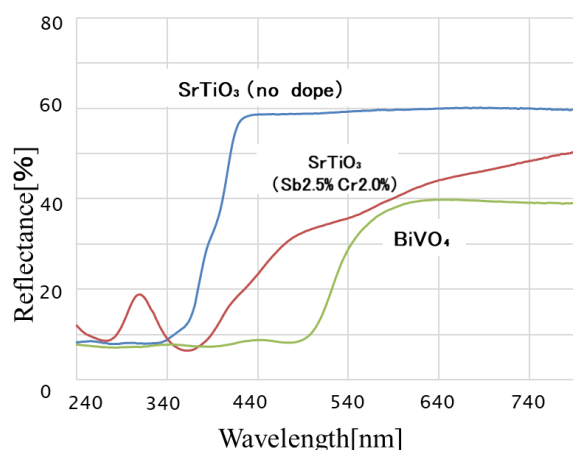


図2 光触媒の反射率

Hydrogen Production by Two-step excitation Photocatalytic Water Splitting
Hiroya IMAI, Keisuke MINAKAWA, Masayuki EGASHIRA, Shota YAZAWA,
Yusuke KUDO, Tetsuya NAKANISHI

3 実験方法

作製した2種類の光触媒を0.1gずつ用いて水分解実験を行った。図3のように実験装置を組み立て、1辺が100mmの石英ガラス容器に純水300mlを入れて電子伝達剤として FeCl_3 を混ぜた⁽⁴⁾。水酸化ナトリウム、硫酸を入れpH3.5になるよう調整した。またホットスターラーで温度を30℃に設定し、回転子を用いて250rpmで攪拌した。石英容器から50mm離れた位置から波長が太陽光に近いキセノンランプ(C8849, 浜松ホトニクス)を用いて光を1時間照射した。このとき光触媒の水分解によって発生した水素の濃度を水素検知器(TIP-HY, 東科精機)で測定した。

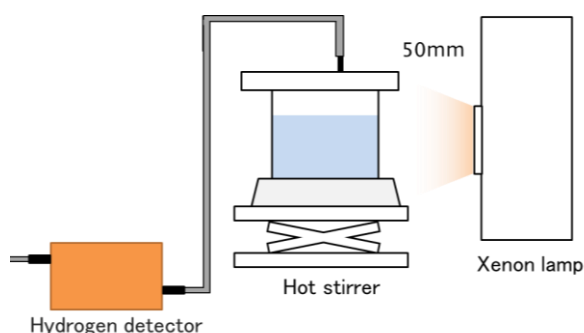


図3 実験装置図

4 実験結果および検討

水素検知器での検知の結果を図4に示す。縦軸が水素濃度、横軸が時間を表している。今回の実験では断続的に水素を確認でき、1時間の生成量は64.5ppmであった。しかし水素の生成量が少なく安定しなかった。その理由として水素検知器が1ppm未満の値を検知できなかったため連続して測定できなかったと考えられる。また全粒子に均等に光が当たっていないためと考えられる。

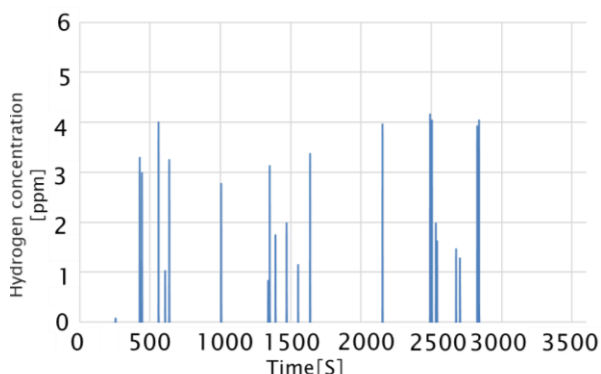


図4 水分解による水素の生成量

5 まとめ

今回の実験では SrTiO_3 、 BiVO_4 を作製できた。 SrTiO に Sb , Cr をドーピングしたことにより可視光領域で反射率が下がったことを確認できた。また作製した2種類の光触媒を用いて水分解実験を行い水素検知器で検知できた。しかし実際に使えるほどの水素量を生成できていない。

今後は発生した水素を貯めて燃料電池などに使えるか検討する。また助触媒を担持したりpHや温度を変えて変化をみる。水素がより出る条件があるかを調べる。現在、使用した光触媒はそのまま捨ててしまうため回収できる方法を考える。紫外光と可視光で実験を行っているため、可視光だけで実験を行えるか検討する。

「参考文献」

1) Ryoko Konta, Tatsuya Ishii, Hideki Kato, and Akihiko Kudo, “Photocatalytic Activities of Noble Metal Ion Doped SrTiO_3 under Visible Light Irradiation”, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 8992-8995

2) 加藤英樹, 工藤 昭彦 “遷移金属ドーピングによるワイドバンドギャップ半導体光触媒の可視光応答性” 表面科学, Vol. 24, No. 1, pp. 31-38, 2003

3) Yasuyoshi Sasaki, Hiroaki Nemoto, Kenji Saito, and Akihiko Kudo, “Photocatalytic O_2 evolution under visible light irradiation on BiVO_4 in aqueous AgNO_3 solution”, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 17536-17542

4) Yasuyoshi Sasaki, Akihiko Iwase, Hideki Kato, Akihiko Kudo, “The effect of co-catalyst for Z-scheme photocatalysis systems with an $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ electron mediator on overall water splitting under visible light irradiation,” Journal of Catalysis, 259, pp. 133-137, 2008.