

# 光触媒を利用した水素製造技術に関する研究（第3報）

早川亮・芦澤里樹・佐藤貴裕・古屋雅章

## Study on Technology of Hydrogen Production by Photocatalyst (3rd Report)

Ryo HAYAKAWA, Satoki ASHIZAWA, Takahiro SATO and Masaaki FURUYA

### 要約

燃焼しても水しか発生しない水素は、化石燃料に代わるクリーンエネルギーとして注目されており、その活用範囲は燃料電池や水素輸送・貯蔵技術の進展などによって、今後拡大していくことが見込まれている。しかし、現在主に利用されている水素の製造法では、安定供給やCO<sub>2</sub>の発生および高コストといった問題を抱えている。そこで、本研究では光触媒と水素吸蔵合金を組合せた太陽光水素製造技術に関する研究を行った。水素吸蔵合金にはZr<sub>2</sub>NiおよびZr(Fe<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>を用いた。光触媒にはTiO<sub>2</sub>を選択し、基板温度を100℃として高周波スパッタ法により水素吸蔵合金の表面に成膜した。光触媒を表面に成膜した水素吸蔵合金を水中に浸漬し、人工太陽照明灯による光照射を24時間行った。光照射後、真空排気した閉鎖系において600℃まで加熱し圧力変化から水素製造特性の評価を行った。その結果、水素の放出によると思われる圧力の上昇が確認され、表面に光触媒を成膜した水素吸蔵合金を用いることにより、光照射のみで水素を製造できる可能性が高いことが分かった。

### 1. 緒言

現在、世界で消費されている1次エネルギーは、約33%を石油、約24%を天然ガス、約29%を石炭が占めており、約86%を化石燃料に依存している<sup>1)</sup>。化石燃料は燃焼により、CO<sub>2</sub>等の温室効果ガスやその他の環境汚染物質を排出する。そのため、過度な依存に伴い環境負荷が増大し、地球温暖化といったグローバルヒーティングの問題が顕在化している<sup>2)</sup>。このような危機的状況から脱するには、現在の化石燃料主体の社会を抜本的に改革する必要があり、化石燃料に代わる新たなエネルギー源の開発が望まれている。その点、水素は水を電気分解や熱分解することによってほぼ無限に製造可能であり、内燃機関等を用いることによって機械エネルギーや熱エネルギーとして利用することが出来る。また、燃料電池を用いることにより電気エネルギーに変換して利用することも可能である。そして、化石燃料のように燃焼してもCO<sub>2</sub>を排出することが無く、利用した水素は再び元の水に戻る。

これらのことから、化石燃料に代わるクリーンエネルギーとして水素エネルギーの利用が注目されており、燃料電池技術や水素貯蔵・輸送技術の進展などによって、その活用範囲が今後拡大していくことが見込まれている。

現在利用されている水素の製造方法は、苛性ソーダや鉄鋼製造プロセス等で発生する副生水素と、アンモニア製造等における化石燃料の水蒸気改質および、水の電気

分解による目的生産に分けられる。しかし、いずれの場合においても、安定供給やCO<sub>2</sub>の発生および高コストといった問題を有している。

そのため、水素の製造には太陽光などの再生エネルギーを用いることが望ましく、特に光触媒を用いた太陽光水素製造法は、低コストで低環境負荷であるため理想的な方法である。しかし、効率が低いという問題を抱えているため、実用化には至っていない。

そこで本研究では、光触媒とともに用いられる白金や補助電源の代わりに水素吸蔵合金を光触媒と組合せることによって、コストの低減化と効率の向上を目指した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 水素吸蔵合金の作製

水素吸蔵合金は水素との反応性が高いため、高密度で水素を吸蔵するだけでなく、加熱や減圧により容易に水素を放出する特性を有している<sup>3)</sup>。

そこで本研究では、水素吸蔵合金と光触媒を組合せることによって、光触媒上で発生した水素イオンを速やかに吸蔵し、白金の利用率を低減化できると考えた。更に、補助電源により光触媒電極と白金電極間に付加しているバイアス電圧も低減化される可能性も考えられる。

水素吸蔵合金には、水素の貯蔵・精製のゲッター材として期待されているZr系合金を選択した<sup>4)</sup>。その中でも水素吸蔵合金の機能劣化の一因とされる不均化が生

じないとされている  $Zr_2Ni$  と<sup>5)7)</sup>, 室温かつ 0.1 MPa 以下の水素圧力で容易に水素を吸蔵するとされている  $Zr(Fe_{0.7}Mn_{0.3})_2$  を用いることとした<sup>3)</sup>.

本合金の作製には, Ar 雰囲気中におけるアーク溶解法を用いた. 作製したインゴットは, 約  $10 \times 10 \times 2$  mm のサイズに切断した後, エメリー紙および  $\phi 0.3 \mu m$  のアルミナ粉末により研磨し, 表面を鏡面状態に仕上げた.  $Zr_2Ni$  合金および  $Zr(Fe_{0.7}Mn_{0.3})_2$  合金から作製した試料を, それぞれ試験片 ZN および ZFM とする.

### 2-2 作製した合金の定性分析

実験方法2-1に示した方法により作製した水素吸蔵合金試験片ZNおよびZFMに対して, X線回折装置 (株)リガク SmartLab,  $CuK\alpha$ ) を用いて定性分析を行った. 測定条件は, X線管球電圧および電流をそれぞれ40 kV, 30 mA, ステップ幅を0.002 deg, スキャンスピードを 1 deg/minとした.

### 2-3 作製した試験片の活性化処理

水素吸蔵合金における初期の水素吸蔵能力は, 合金表面に吸着しているガスや酸化被膜によって極めて低くなっており, 利用前に真空中や水素雰囲気における加熱といった活性化処理が必要となる. そのため, 作製した水素吸蔵合金試験片の活性化処理を, 図1に示す真空装置を用いて行った. 試験片を石英ガラス製の反応管に入れ, 約  $6 \times 10^{-5}$  Paまで真空排気した後,  $600^\circ C$ で2時間真空加熱を行った.

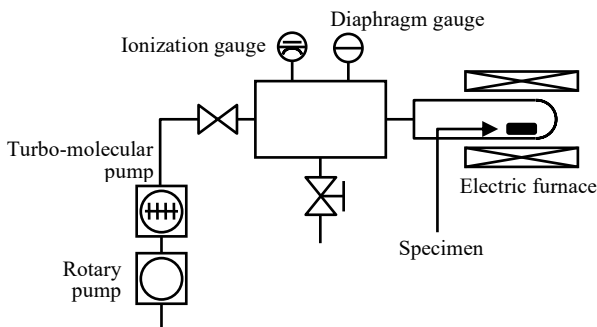


図1 真空装置の概略図

### 2-4 光触媒層の成膜

光触媒は光照射下において, その表面に吸着している物質が酸化や還元される触媒反応を示す物質である. その中でも  $TiO_2$  光触媒は, クリーンエネルギー技術の展望を担う新素材として注目されてきた<sup>8)</sup>. そこで本研究においても光触媒として  $TiO_2$  を用いることとした.

$TiO_2$  薄膜を作製する方法として, スパッタリング法を用いた. 成膜装置には高周波スパッタリング装置 (株)アルバック RFS-200) を用い, 表1に示すスパッタリング条件により薄膜を作製した. なお, 光触媒

上で発生した水素イオンを速やかに水素吸蔵合金中へ吸蔵させるためには, 合金表面が暴露されているか, もしくは触媒層の厚みが極力薄い方が好ましいと考えられる. そこで, 試験片 ZN および ZFM に対しては, マスク材として 40 mesh の Ni 金網を用いた. 光触媒層を表面に成膜した ZN および ZFM をそれぞれ PC/ZN および PC/ZFM とする. また, 作製した薄膜の定性分析用試料として, ホウケイ酸ガラスを基板として同条件で触媒層の成膜を行った. この試料を PC/ $SiO_2$  とする.

表1 スパッタリング条件

|        |   |
|--------|---|
| ターゲット  | $TiO_2$   |
| 投入電力   | 200 W   |
| ガス圧    | 1.8 Pa  |
| ガス雰囲気  | Ar (99.99%)   |
| 基板温度   | $100^\circ C$   |
| 基板     | ホウケイ酸ガラス<br>( $24 \times 24 \times 0.5$ mm)<br>ZN, ZFM<br>( $10 \times 10 \times 2$ mm) |
| 基板間隔   | 50 mm   |
| 基板位置   | 試料ステージ中心  |
| マスク材   | 40 mesh Ni 金網   |
| スパッタ時間 | 120 min   |

### 2-5 成膜した光触媒層の定性分析

実験方法2-4に示した方法により作製した定性分析用試料PC/ $SiO_2$ に対して, X線回折装置 (株)リガク SmartLab,  $CuK\alpha$ ) を用いて定性分析を行った. 測定条件は, X線管球電圧および電流をそれぞれ40 kV, 30 mA, ステップ幅を0.01 deg, スキャンスピードを 2 deg/minとした.

### 2-6 走査型電子顕微鏡による成膜表面の観察

実験方法2-4に示した方法により作製したPC/ZNおよびPC/ZFMに対して, 走査電子顕微鏡 (株)日立ハイテクテクノロジー SU3500) を用いて表面状態を観察すると共に, エネルギー分散型X線分析装置 (株)堀場製作所 EMAX Evolution X-Max20) を用いた面分析により

触媒元素および合金元素の分布状態を調べた。

## 2-7 水素製造特性の評価

### 2-7-1 光照射による水素製造試験

実験方法2-4に示した方法により作製したPC/ZNおよびPC/ZFMに対して、水中に浸漬した状況下で人工太陽照明灯（セリック（株）XC-500BSS）による光照射を行った。その際の照度は、結晶系太陽電池測定用ソーラーシミュレーターについて規定しているJIS C 8912に準拠し、 $1000 \text{ W/m}^2$ とした。なお、照度の測定は、太陽光ソーラーパワーメーター（Tenmars Electronics（株）TM-207）を用いて行った。光照射は24時間行い、光の照射を受ける試験片表面の水深は約2mm、水温は約 $30^\circ\text{C}$ とした。なお、試験片を浸漬させる水には純水を用いた。光照射終了後、試験片は室温にて十分に乾燥させた。

### 2-7-2 脱水素化処理による水素放出試験

実験方法2-7-1に示した方法により水素製造試験を行った試験片に対し、脱水素化処理による水素放出試験を行った。まず、図1に示した真空装置の反応管に試験片を入れ、約 $6 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ まで真空排気した後、バルブを閉じて反応系を閉鎖系とした。次に、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で $600^\circ\text{C}$ まで真空加熱を行った。 $600^\circ\text{C}$ に到達した後、30分間加熱保持した。真空加熱の際、脱水素化処理によって試験片から水素が放出されていることを確認するために、温度上昇に伴う反応系の圧力変化を測定した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 作製した水素吸蔵合金の定性分析

実験方法 2-1 に示した方法により作製した試験片 ZN および ZFM について、X 線回折装置を用いて定性分析を行った。得られたスペクトルの結果をそれぞれ図 2 および図 3 に示す。

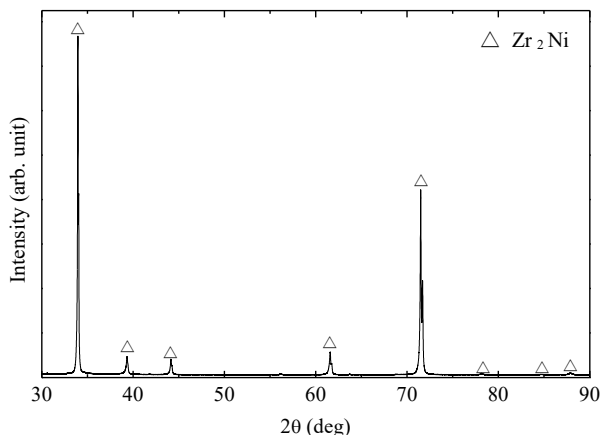


図2 水素吸蔵合金試験片 ZN における X 線回折スペクトル

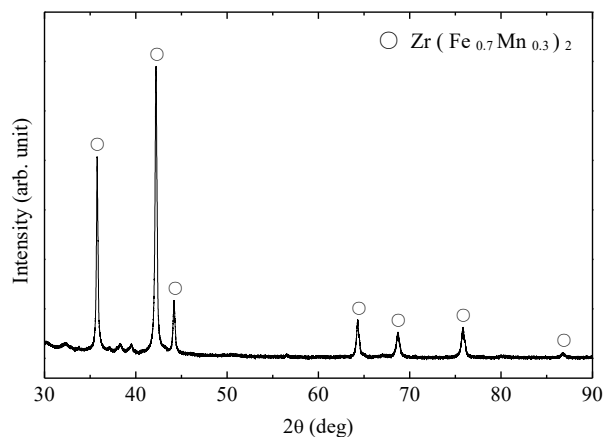


図3 水素吸蔵合金試験片 ZFM における X 線回折スペクトル

試験片 ZN の場合、X 線回折により測定したスペクトルは、ピーク位置が  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  の結晶構造と一致していた。このことから、試験片 ZN は目的としている水素吸蔵合金  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  を作製出来ていることが確認された。

試験片 ZFM の場合においても、X 線回折により測定したスペクトルは、ピーク位置が  $\text{Zr}(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_2$  の結晶構造と一致していた。このことから、試験片 ZFM も目的としている水素吸蔵合金  $\text{Zr}(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_2$  を作製出来ていることが確認された。

### 3-2 成膜した光触媒層の定性分析

成膜した光触媒層の定性分析用として作製した試料 PC/SiO<sub>2</sub> について、X 線回折装置を用いて定性分析を行った。得られたスペクトルの結果を図 4 に示す。

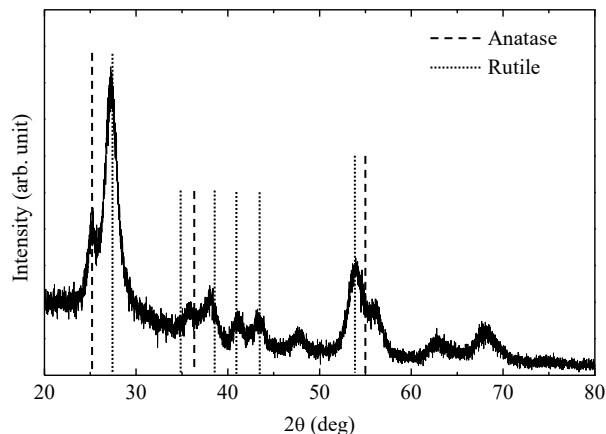


図4 成膜試料 PC/SiO<sub>2</sub> における X 線回折スペクトル

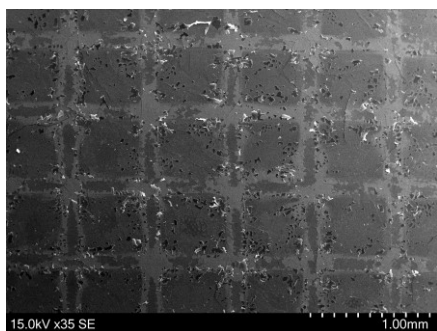
X 線回折スペクトルから成膜試料は、主にルチル型  $\text{TiO}_2$  を形成しており、一部にアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  が形成されていることが分かった。なお、アナターゼ型とルチル型の比率はリートベルト法を用いて算出した結果、アナターゼ型が 6.6%、ルチル型が 93.4%であった。

ZN および ZFM 表面に成膜した光触媒層についても

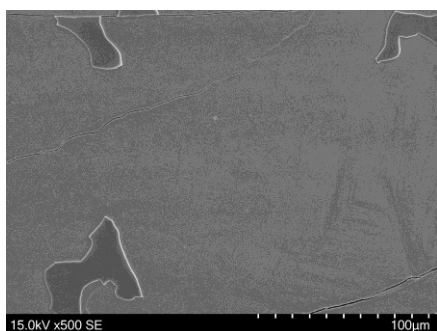
PC/SiO<sub>2</sub> と同様のスパッタリング条件により成膜している。そのため、試験片 PC/ZN および PC/ZFM においても PC/SiO<sub>2</sub> と同様の結晶構造を有する光触媒層が形成されていると考えられる。

### 3-3 走査型電子顕微鏡による成膜表面の観察

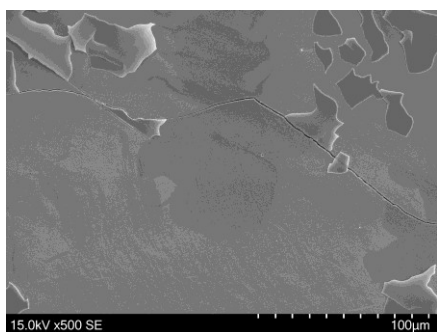
試験片表面に光触媒層を成膜した水素吸蔵合金試験片 PC/ZN に対して、走査電子顕微鏡 (SEM) により表面状態を観察した。その結果を図 5 に示す。



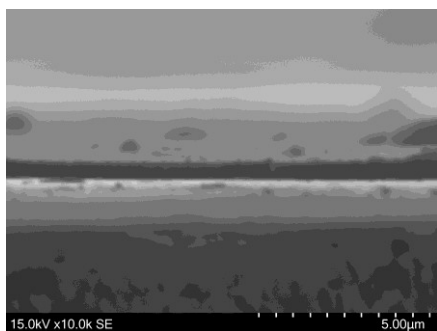
(a) 広域写真



(b) 開放部分

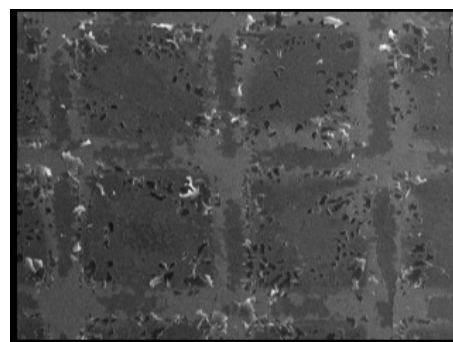


(c) マスク処理部分

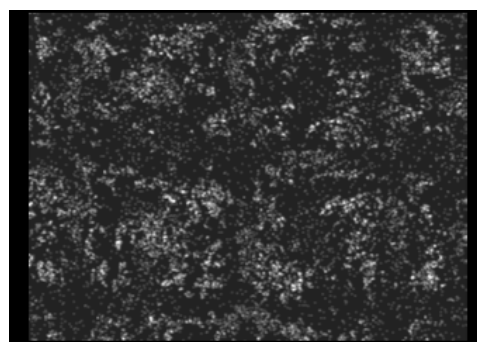


(d) 断面写真

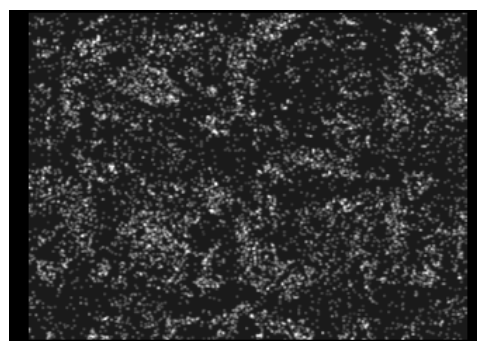
図 5 試験片 PC/ZN 表面の SEM 画像



(a) 電子線像



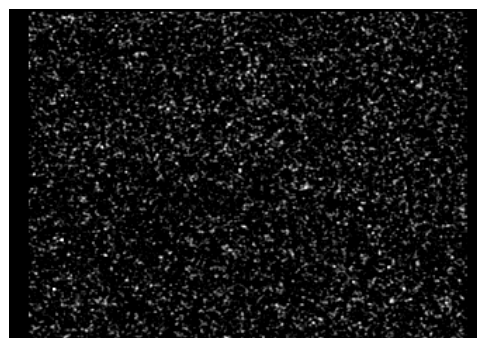
(b) Ti



(c) O



(d) Zr



(e) Ni

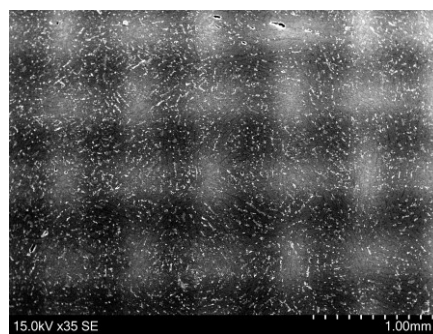
図 6 試験片 PC/ZN 表面の元素分布

表面状態を観察した結果、表面に格子状の濃淡が確認された。これは 400mesh の Ni 金網を用いたマスクングの効果によるものである。明部はマスク処理部分であり、暗部はマスクングの開放部分を示している。このことから Ni 金網を用いることにより、マスクング効果が得られることが分かった。しかし、マスク処理部分と開放部分の境界において高さの差は確認されなかった。そのため、マスクングにより成膜された光触媒層の密度に差は得られるが、マスク処理部分においても密度の低い光触媒層が成膜されていると考えられる。また、光触媒層の形状はマスクングの開放部分および処理部分共に著しい凹凸は見られず平滑であった。なお、断面方向からの SEM 画像から、光触媒層の膜厚は約 500 nm であることが分かった。これらのことから、光触媒層は、平滑な平面を有した厚さ 500 nm の薄膜として成膜出来ていることが分かった。

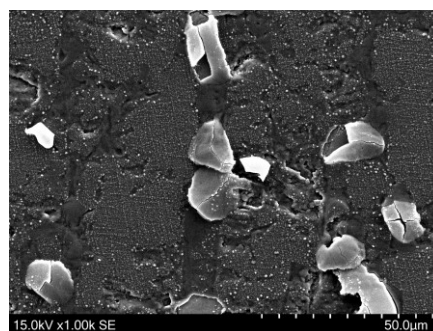
元素分布をエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) により調べた。その結果を図 6 に示す。電子線像における濃淡と同様に、各元素の分布に差がみられた。マスクングの開放部分はマスク処理部分に比べ、光触媒元素であるチタンおよび酸素が多く分布しており、合金元素であるジルコニウムとニッケルの濃度にも僅かながら濃度差がみられた。この結果から、光触媒である  $\text{TiO}_2$  層が格子状に成膜されていることが分かった。

試料表面に光触媒層を成膜した水素吸蔵合金試験片 PC/ZFM に対しても、SEM により表面状態を観察した。その結果を図 7 に示す。表面状態を観察した結果、PC/ZN の場合と同様に格子状の濃淡が確認された。明部はマスク処理部分であり、暗部はマスクングの開放部分を示している。このことから、PC/ZN の場合と同様に Ni 金網を用いることにより、マスクング効果が得られることが分かった。しかし、マスク処理部分と開放部分の境界において高さの差は確認されなかった。そのため、マスクングにより成膜された光触媒層の密度に差は得られるが、マスク処理部分においても密度の低い光触媒層が成膜されていると考えられる。また、光触媒層の形状はマスクングの開放部分および処理部分共に粒状の物質が並んでいる状態であった。なお、粒径は約 100 ~ 500 nm であった。これらのことから、PC/ZFM の光触媒層は粒形状であり、これが面状に並んだ島状膜として成膜されていることが分かった。

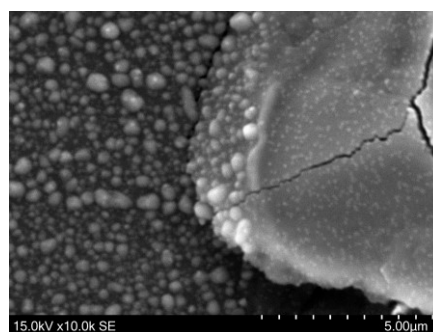
PC/ZN と PC/ZFM における膜形状の違いは、成長様式の違いによるものと考えられ、PC/ZN の場合は、層状に単原子層が重なって成長する Frank-van der Merwe (FM) の成長様式、PC/ZFM の場合は、三次元的な島状膜を形成する Volmer-Weber (VW) の成長様式



(a) 広域写真



(b) 開放部分



(c) 開放部分拡大写真

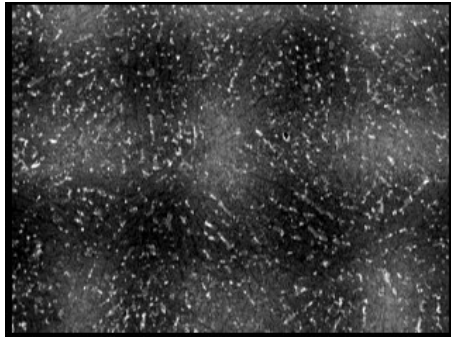


(d) マスク処理部分

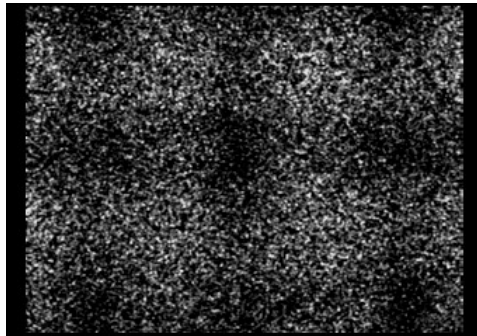
図 7 試験片 PC/ZFM 表面の SEM 画像

であると思われる<sup>9)</sup>。異なる様式で成膜された主な原因としては、基板の清浄度や吸着原子と基板原子の組合せといった表面状態の影響が考えられる。そのため、成膜処理前に大気に曝されたことにより試験片表面に形成された酸化被膜の違いが、成膜様式に影響を与えたものと思われる。

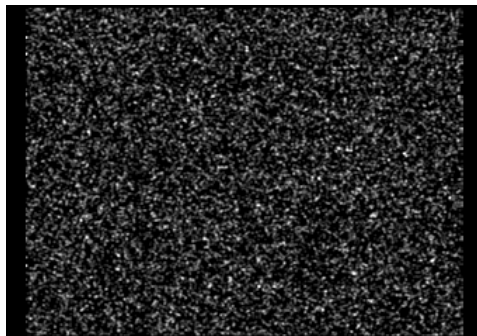
PC/ZFM に対しても、EDX により元素分布を調べた。その結果を図 8 に示す。電子線像における濃淡と同様に、



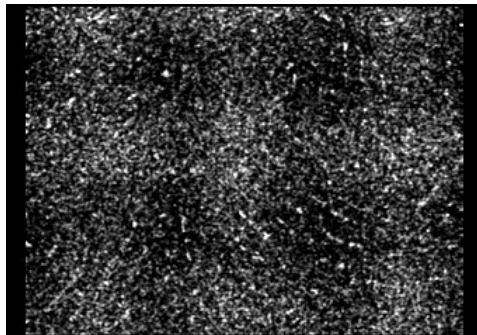
(a) 電子線像



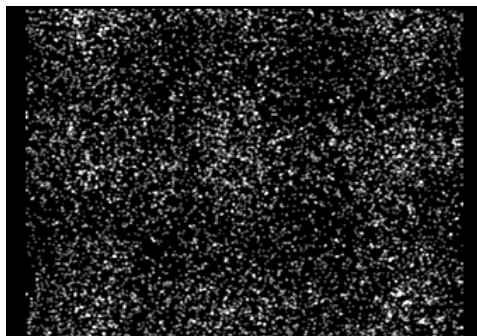
(b) Ti



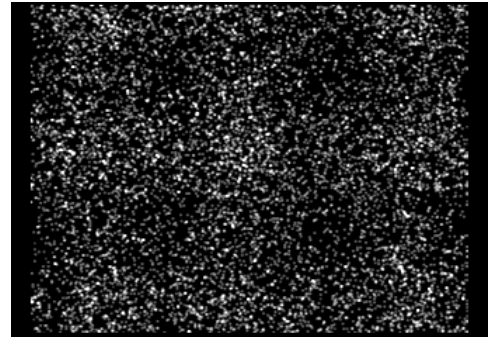
(c) O



(d) Zr



(e) Fe



(f) Mn

図8 試験片 PC/ZN 表面の元素分布

各元素の分布に差がみられた。マスキングの開放部分はマスク処理部分に比べ、光触媒元素であるチタンが多く分布しており、合金元素であるジルコニウム、鉄およびマンガンは低いことが確認された。酸素は全面に分布しており、濃度の差はほぼ見られなかった。この結果から、面状に分布している粒状物質は目的物質とした光触媒  $\text{TiO}_2$  であり、格子状に島状膜が形成されていることが分かった。

また、酸素は全面に分布しており、濃度差がほとんど見られなかったことから、PC/ZFM では成膜処理前にPC/ZN の場合よりも厚い酸化被膜が形成されていたと考えられる。このことは、薄膜の成長様式がPC/ZN とPC/ZFM において異なっていた原因であることを示唆している。

#### 3-4 水素製造特性の評価

実験方法 2-7-1 に示した方法により、PC/ZN およびPC/ZFM に対して水中に浸漬した状況下で 24 時間の光照射を行った。その後、実験方法 2-7-2 に示した脱水素化処理による水素放出試験を行い、温度の上昇に伴う圧力変化を測定した。PC/ZN および PC/ZFM における測定結果を、図9および図10にそれぞれ示す。

PC/ZN に対して水素放出試験を行い、温度上昇に伴う圧力変化を測定した結果、約  $500\sim 550^\circ\text{C}$  において圧力の急激な上昇がみられ、更に温度が上昇し一定となった際には、圧力の下降がみられた。この圧力変化は、水素化した  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  を脱水素化した際の温度上昇に伴う圧力変化と同様の傾向を示している。このことから、PC/ZN における圧力の上昇は水素の放出によるものであると考えられ、本測定結果は、水中における光照射によって製造された水素が、試験片内に吸蔵されていたことを示唆している。

PC/ZFM に対して水素放出試験を行い、温度上昇に伴う圧力変化を測定した結果、約  $100\sim 150^\circ\text{C}$  において圧力の急激な上昇がみられ、約  $500^\circ\text{C}$  で圧力の下降がみら

れた。Zr(Fe<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>合金は150℃以下の温度で容易に水素を放出するとされている<sup>3)</sup>。このことから、PC/ZFMにおける圧力の上昇は水素の放出によるものであると考えられ、水中における光照射によって製造された水素が、試験片内に吸蔵されていたことを示唆している。なお、圧力の下降は、温度上昇に伴い試験片が活性化されたことにより、放出した水素を再び吸蔵したためである考えられる。

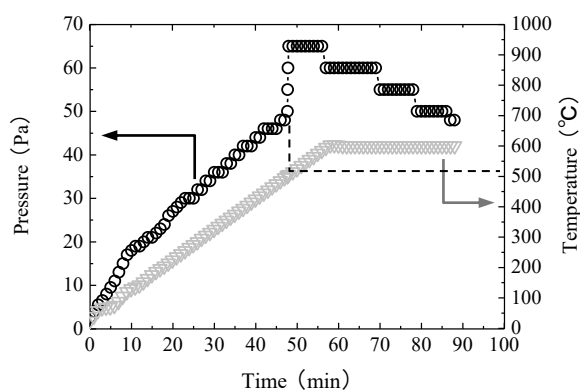


図9 PC/ZNの水素放出試験における温度上昇に伴う圧力変化

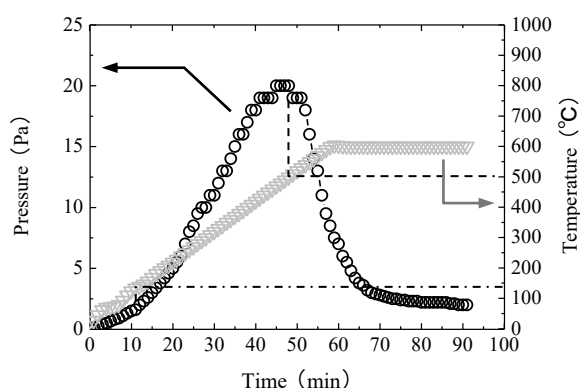


図10 PC/ZFMの水素放出試験における温度上昇に伴う圧力変化

以上の結果から、表面に光触媒層を成膜した水素吸蔵合金を用いることによって、補助電源や白金を使用することなく、水中における光照射のみで水素を製造できる可能性が高いことが分かった。

#### 4. 結 言

本研究では、太陽光水素製造技術に関する検討を行い、光触媒とともに本来用いられている補助電源や白金の代わりに水素吸蔵合金を光触媒と組合せることによって、コストの低減化と効率の向上を目指した。

そこで、水素製造特性評価用試験片として光触媒を格子状に成膜した水素吸蔵合金を作製し、水中に浸漬した

状況下で人工太陽照明灯による光照射を1000 w/m<sup>2</sup>で24時間行った。その後、水素製造特性の評価を行うために真空排気した閉鎖系において試験片を加熱し、温度上昇に伴う圧力の変化を測定した。

その結果、水素の放出によって考えられる圧力の上昇が観測された。このことから、表面に光触媒層を成膜した水素吸蔵合金を用いることによって、光触媒とともに用いられる補助電源や白金を使用することなく、水中における光照射のみで水素を製造できる可能性が高いことが分かった。

#### 参考文献

- 1) 原子力・エネルギー図面集 2016年版 (財)日本原子力文化財団
- 2) 斉藤 武雄: ヒートアイランド (講談社, 東京), p.417 (1997)
- 3) 大角 泰章: 水素吸蔵合金 (アグネ技術センター, 東京), pp.11-19, pp.299-305 (1997)
- 4) C.Boffito, F.Doni, L.Rosai: The properties of some zirconium-based gettering alloys for hydrogen isotope storage and purification, *J. Less-Common Met.*, Vol.104, pp149-157 (1984)
- 5) M.Devillers, M.Sirch, R.D.Penzhorn: Hydrogen-induced disproportionation of the intermetallic zirconium-cobalt compound ZrCo, *Chem Mater.*, Vol.4, pp.631-639 (1992)
- 6) S.Konishi, T.Nagasaki, K.Okuno: Reversible disproportionation of ZrCo under high temperature and hydrogen pressure, *J.Nucl. Mater.*, Vol.223, pp.294-299 (1995)
- 7) 早川亮, 原正憲, 岡部俊夫, 渡辺国昭: Zr<sub>2</sub>M型金属間化合物の水素誘起不均化, 富山大学水素同位体機能研究センター研究報告, **18**, pp.95-104 (1998)
- 8) A. Fujishima, K. Honda: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, Vol.283, pp.37-39 (1972)
- 9) 権田俊一: 薄膜作製応用ハンドブック (エヌ・ティー・エス, 東京), pp.25-28 (1995)