

島根大学プロジェクト研究推進機構 『萌芽研究部門』		平成 18 年度 年度報告書		提出日 平成 19 年 2 月 16 日
プロジェクト名	自然エネルギーを利用した燃料電池用水素の 化学的製法および貯蔵・輸送法の開発			
プロジェクトリーダー	半田 真	所属	総合理工学部	
		電子メール	handam@riko.shimane-u.ac.jp	
<p>プロジェクトの概要 (プロジェクトの最終年度における到達目標を簡潔に記入してください。)</p> <p>現在、エネルギー・環境問題の観点から、クリーンで枯渇の問題がない水素エネルギーが注目されている。水素は、次世代エネルギー源として開発・実用化が進められている燃料電池の源である。しかし、その製造方法は水の電気分解が主で、水素エネルギーを作り出すために電気エネルギーを使用するなど多くの問題がある。本プロジェクトは、無限に存在する太陽光のような自然エネルギーを利用して、①紫外光や可視光に応答する新しい光触媒を設計・開発、②光触媒を用い自然界に豊富に存在する水やメタンを高効率で分解することで水素を製造、そして③製造した水素の貯蔵、輸送法まで開発することを目的とし、以下のテーマについて重点的に研究を行う。</p> <p>(I) 紫外光半導体(TiO₂)粒子を用いた水の分解による水素製造法の開発 (II) 可視光応答性TiO₂の調製および水分解による水素製造 (III) 新規触媒を用いた高効率メタン分解による水素製造法の開発 (IV) 多孔性無機化合物や、不飽和有機化合物への水素の固定化による水素の貯蔵、輸送法の検討</p>				
プロジェクトのメンバー及び役割				
氏名	所属(職)	本年度の役割分担		
半田 真	総合理工学部 物質科学科 助教授	研究総括, 水素貯蔵・輸送		
西垣内 寛	総合理工学部 物質科学科 助教授	水素貯蔵・輸送		
久保田 岳志	総合理工学部 物質科学科 助手	水素製造		
田中 秀和	総合理工学部 物質科学科 助教授	水素製造・貯蔵・輸送		
<p>本年度の研究計画と目標 (本年度当初の計画書に書かれた内容に沿って、計画と達成目標を箇条書きにしてください。)</p> <p>(I) 微細構造・形態を制御した高比表面積TiO₂粒子の合成とその表面構造・物性解析 (II) 高可視光活性、対TiO₂高親和性有機色素の設計・開発、色素・TiO₂ハイブリッドの調製、光物性の検討 (III) 金属超微粒子の無機多孔体のドーピングによるメタン分解触媒の合成、およびその微細構造解析 (IV) 水素化学吸着量測定装置の作製、炭素修飾無機多孔体や多孔質錯体の合成、窒素吸着による細孔構造解析、デカリンなど不飽和有機化合物の単純水素化プロセスの開発</p>				

計画の達成状況と自己評価（前項で記載された計画の達成状況を項目毎に記載してください。また、年度目標に対する達成状況を項目毎に以下の基準に従って自己評価してください。A：目標以上に成果をあげた，B：ほぼ目標通りの達成度で予定した成果をあげている，C：計画より遅れ気味であるが年度末には目標達成が可能である，D：年度末までに目標達成は不可能である。Dの場合はその原因と対応策についても記載してください。2～3月に行う計画のため未執行の場合には評価は空欄にしてください。）

(I) 微細構造・形態を制御した高比表面積TiO₂粒子の合成とその表面構造・物性解析（自己評価:B）

単分散TiO₂ナノ粒子のゾル溶液から調製した繊維状のTiO₂を用い、メチレンブルーの分解実験を行ったところ、静置条件下では紫外線照射後72時間でメチレンブルーは分解したが、溶液を循環すると約1時間で分解することに成功した。このTiO₂繊維をH型電極の陰極に用い、水-メタノール溶液の分解による水素製造を試みたところ、気体の発生は確認できた。しかし、その量は少なく現在のところ、定性・定量化には至っていない。

(II) 高可視光活性、色素・TiO₂ハイブリッドの調製、光物性の検討（自己評価:B）

①合成したポルフィリン、フタロシアニン-TiO₂ハイブリッドを用い可視光照射下で水-メタノール溶液の分解による水素製造を試みたところ、気体の発生は見られたが、その量は少なく現在、定性・定量化には至っていない。

②遷移金属の一種であるMnをドーピングすることによる可視光応答性TiO₂ナノ粒子の調製を行った。Mnをドーピングすると紫外域の吸収に加え、400-800 nmの可視光域に広い吸収が認められた。窒素吸着測定から、調製した物質は高い比表面積を有するナノ粒子であることが明らかになった。光還元法でPt微粒子を担持したMn-TiO₂ナノ粒子について、可視光照射下で水-メタノール溶液の分解による水素製造を試みたところ、気体の発生は見られたが、その量は少なく現在のところ定性・定量化には至っていない。

(III) 金属超微粒子の無機多孔体のドーピングによるメタン分解触媒の合成およびその微細構造解析(自己評価:B)

各種天然ゼオライトにNiを担持し、さらにそれらに添加元素を加えて活性の向上および長寿命化を試みた触媒を調製した。また、メタン分解用の反応試験装置を用いて、調製した触媒のメタン分解触媒反応試験を行った。

(IV) 水素化学吸着量測定装置の作製、炭素修飾無機多孔体や多孔質錯体の合成、窒素吸着による細孔構造解析、デカリンなど不飽和有機化合物の単水素化プロセスの開発（自己評価:B）

②金属錯体と有機架橋配位子の組み合わせで、気体吸蔵に適した細孔構造を有する新規金属錯体ポリマー化合物を合成することができた。さらに、金属錯体の有機配位子部分を変化させることで気体のサイズに併せて細孔構造を系統的に変化させることができる可能性を示した。また、ゼオライト-銅(II)錯体の複合体で、水素を効率的に化学吸着できることを、本プロジェクトの資金で作製した水素ガス吸着測定装置で確認できた。

③アルミナ担持ロジウム触媒を主に用い、不飽和有機化合物として芳香族化合物であるナフタレンやベンゼン誘導体への水素の付加を検討した。その結果、効果的な付加反応が起こることを確認するとともに、置換基や溶媒が水素化に与える効果を解明した。

公表論文、学会発表など（別途添付していただく個人調書の中から年度末までに発行される学術雑誌等（紀要も含む）に掲載が確定しているものも含め、代表的なものを10件程度選んでください。発明等に関しては差し支えない範囲で記載してください。）

- 1) Magnetic interactions in one-, two-, and three-dimensional assemblies of dinuclear ruthenium carboxylates, M. Mikuriya, D. Yoshioka, M. Handa, *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 2194-2211 (2006).
- 2) Intercalation of cationic 2.9.16.23-tetra(3-N,N,N-trimethylaminoethoxy)phthalocyaninatozinc(II) into titanium hydrogen-(sodium and octyl)phosphate, K. Kasuga, K. Ohmori, H. Tanaka, M. Handa, T. Sugimori, *Inorg. Chem. Commun.*, **9**, 1019-1022 (2006).
- 3) Chiral phosphoramidate-catalyzed aldol additions of ketone trichlorosilyl enolates. Mechanistic aspects, S. E. Denmark, S. M. Pham, R. A. Stavenger, X. Su, K.-T. Wong, Y. Nishigaichi, *J. Org. Chem.*, **71**, 3904-3909 (2006).
- 4) Structure control of molybdenum sulfide clusters engaged in zeolite prepared by a CVD technique, T. Kadono, T. Kubota, H. Chatani, T. Kawabata, Y. Okamoto, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **162**, 849-856 (2006).
- 5) Application of fibrous TiO₂ as a photocatalyst in aqueous media, H. Tanaka, I. Higashio, K. Watanabe, Y. Suyama, *Adv. Sci. Technol.*, **45**, 951-956 (2006).
- 6) XAFS characterization of Mo/ZSM-5 catalysts for methane conversion to benzene: Effect of additives, T. Kubota, N. Oshima, Y. Nakahara, M. Yanagimoto, Y. Okamoto, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **49**, 127-133 (2006).
- 7) Remarkable enhancement of photo-allylation of aromatic carbonyl compounds with a hypervalent allylsilicon reagent by donor molecules, Y. Nishigaichi, A. Suzuki, A. Takuwa, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 211-214 (2007).
- 8) Structure of molybdenum sulfide clusters engaged in zeolites: Effect of zeolite composition, T. Kadono, T. Kubota, H. Chatani, Y. Okamoto, *Microporous and Mesoporous Materials*, in press.
- 9) Immobilization of cationic zinc(II) complexes of phthalocyanine and unsymmetrical pPorphyrzine in mesoporous MCM-41 silica and photo-catalytic activity of the composites, K. Kasuga, M. Imai, H. Irie, H. Tanaka, T. Ikeue, M. Handa, S. Wada, T. Sugimori, *J. Porphyrins Phtalocyanines*, in press.

外部資金の獲得状況、その他、特筆すべき成果（シンポジウムの開催、産学連携・地域連携に関する各種見本市、展示会への出展なども含む）

- 1) 半田 真, 春日邦宣, 池上崇久, "金属-金属結合をπ共役系で連結した新規ポリマー錯体の合成, 科学研究費補助金(基盤研究(C)), 100万円, 平成18年度
- 2) 田中秀和, "金属リン酸塩ナノシート化研究", テイカ株式会社, 共同研究, 31.5万円, 平成18年度

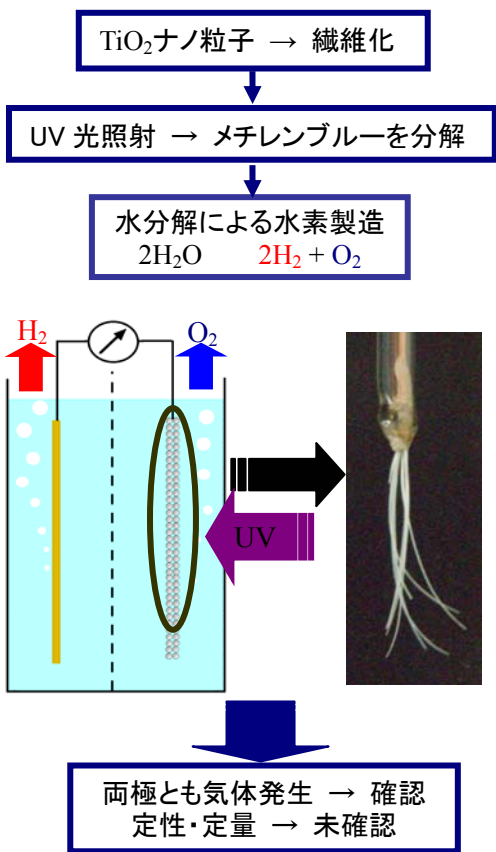
その他

- 1) Shimane (Japan)-Dallas Metroplex (Texas, U.S.A) Workshop 参加
M. Handa, Y. Nishigaichi, T. Kubota, H. Tanaka, Studies on Hydrogen Production from Natural Resources and Its Storage for Development of Hydrogen-Producing and Storing Systems for Fuel Cell, Shimane-UTD Workshop, Dallas (U.S.A.), Sept. 26, 2006
- 2) 新聞掲載

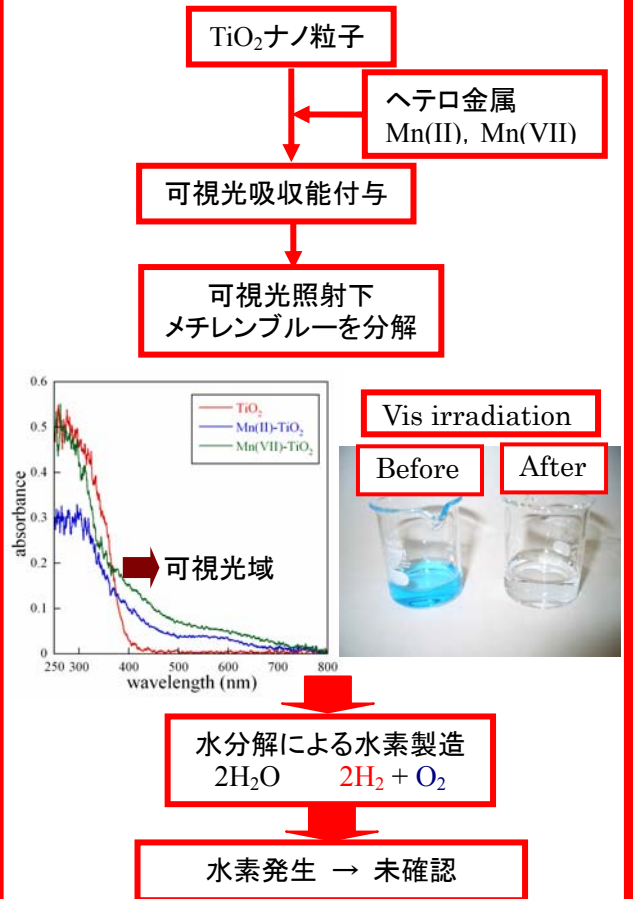
半田 真, 西垣内寛, 久保田岳志, 田中秀和, 毎日新聞・地方版, 「新エネルギー実現へ着実に」, 2006年3月29日

本年度の主要な研究成果 (図, 表, ポンチ絵などを多用して, 2 ページ以内にわかりやすくまとめてください)

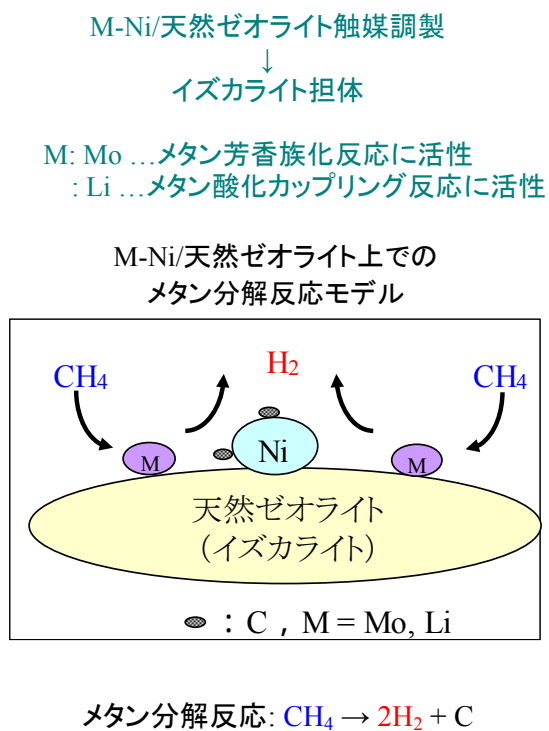
①紫外光半導体(TiO₂)粒子を用いた水の分解による水素製造法の開発



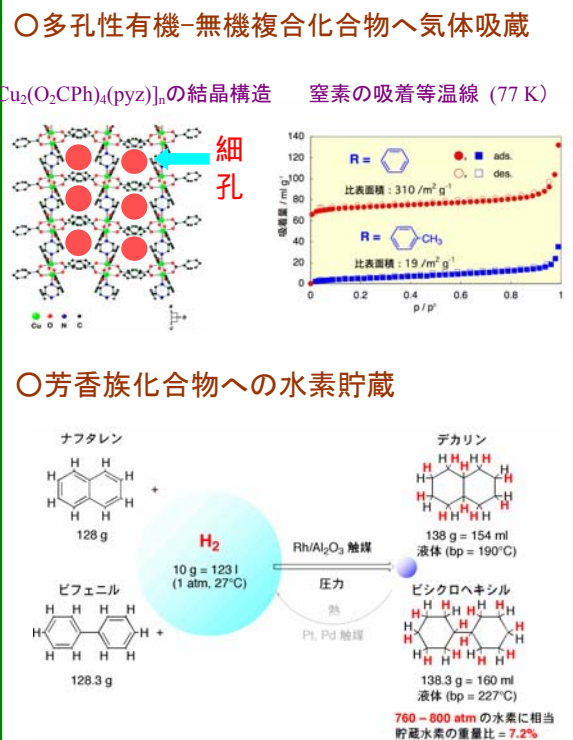
②ヘテロ金属導入による可視光応答性TiO₂の調製



③新規触媒を用いた高効率メタン分解による水素製造法の開発



④多孔性無機化合物や不飽和有機化合物への水素の固定化による水素貯蔵, 輸送法の検討



本年度の主要な研究成果 (続き)

①紫外光-半導体(TiO₂)粒子を用いた水の分解による水素製造法の開発

昨年度調製した単分散TiO₂ナノ粒子から調製した繊維状TiO₂にH₂PtCl₆水溶液を用いPt微粒子担持し、これを水分解の陰極に、Pt電極を正極に用い紫外光(400 W高圧水銀灯, λ_{max} = 365 nm)照射下で水の分解を行ったところ、正極、陰極ともガスの発生が認められた。発生量は、正極側より陰極側の方が多く、理論化学式 2H₂O → 2H₂ (陰極) + O₂ (正極)とほぼ一致することから、それぞれ酸素、水素が生成したと示唆される。しかし、現在のところ気体の発生量が少なくガスクロマトグラフ等で定性、定量には至っていない。

②可視光応答性TiO₂の調製および水分解による水素製造法の開発

合成したポルフィリン、フタロシアニン-TiO₂ハイブリッドを用い可視光照射下で水-メタノール溶液の分解による水素製造を試みたところ、気体の発生は見られたが、その量は少なく現在、定性・定量には至っていない。

Mn(II)あるいはMn(VII)イオン存在下で硫酸チタンを用いTiO₂ナノ粒子を合成したところ、得られた試料は黒く着色したアナタース型TiO₂であった。MnドープTiO₂は紫外光に加え、400-800 nmの可視光域に広い吸収を有し、Mn含有量の増加やMnの価数によりその吸収能は変化した。さらに、TiO₂のバンドギャップエネルギーはMn含有量が増加しても大きな変化は認められず、MnのドープはTi-Oのバンド構造に不純物順位を与えると明らかになった。可視光照射下での光触媒能をメチレンブルーの分解で調べたところ、Mn-TiO₂の結晶性とMn含有量が分解能に密接な関係があることが明らかになった。さらに、メチレンブルーの分解は昨年度報告したFe-TiO₂より高かった。調製した物質を用い水-メタノール溶液の分解による水素製造を試みたところ、気体の発生は見られたが、その量は少なく現在、定性・定量には至っていない。

③新規触媒を用いた高効率メタン分解による水素製造法の開発

各種天然ゼオライトを担体としてニッケルを担持した触媒を調製し、それらのメタン分解反応活性を調べた。担体となる天然ゼオライトはイワミライト(クリノプチロライト)、オクタゼオ(クリノプチロライト)、イズカライト(モルデナイト)を用いた(図1)。参照触媒としてシリカにニッケルを担持した触媒も調製した。反応温度は500とし、メタンを30ml/minの流速で触媒層に通じて反応試験を行った。シリカ担持触媒では500においてメタンの転化はほとんど起こらず、600でもわずかに水素を生成するのみであった。一方、イズカライト担持触媒では500において約25%と比較的高い転化率を示し、



図1. 5% Ni担持天然ゼオライト触媒

水素の生成が確認された。この反応は約3時間定常的に進行したが、その後急速な失活が起こった。クリノプチロライトを主成分とするオクタゼオおよびイワミライトでは1-3%とイズカライトより低い転化率しか示さなかったことから、この触媒系においては適度に抑制された酸点とニッケルの複合効果により、高い活性を示したと考えられる。さらに活性の向上および長寿命化を目指し、担体となる天然ゼオライトにイズカライト(モルデナイト)を用いニッケルと第二成分元素を担持した触媒を調製し、それらのメタン分解反応活性を調べた。添加元素として、メタンの酸化カップリング反応等でメタンの活性化に有効とされるリチウムと、メタンを分解してベンゼンと水素を生成することが知られているモリブデンを選択した。いずれの触媒においても同様にメタン分解は進行し、水素が生成したが、第二成分元素の添加は大きな活性劣化の抑制や、高活性化には寄与しなかった。今後、担持量や元素組み合わせに付いての最適化を行う必要があると思われる。

また、メタン分解反応以外のゼオライト担持触媒の基本的な触媒性能を調べた結果、イズカライトに銅と鉄をイオン交換した触媒がNOの選択還元反応に高い活性を示すことも見いだした。合成ゼオライトとの比較から、調製においてFe₂O₃の生成を抑制できれば、さらに高い活性を期待できることが触媒のキャラクタリゼーションより明らかとなった。

④多孔性無機化合物や、不飽和有機化合物への水素の固定化による水素貯蔵、輸送法の検討

様々な二核金属錯体を有機架橋配位子で連結したポリマー錯体を合成し、結晶中のポリマー鎖間に生じた空隙(細孔)に水素等の気体を取り込むことを目的とし研究を行った。また、不飽和有機化合物へ水素が付加する性質を利用して、水素の固定化・貯蔵を効果的に行う技術を得る目的で検討を進めた。本年度に得られた結果を、以下の(1) - (4)に箇条書きする。

(1)銅(II)錯体 $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Tol}$)を架橋配位子(L)で連結したポリマー錯体 $([\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{L})]_n$ ($\text{L} = \text{pyz}, 4,4'\text{-bpy}$))を合成し、結晶中にできた空隙への窒素分子の吸着特性を調べたところ、銅(II)錯体のRおよび架橋配位子のLの違いにより空隙の大きさが調整されることに基づく吸着特性の違いを確認した。

(2)ロジウム(II)錯体を有機配位子の1,4-ジイソシアノベンゼン(1,4-dib)で連結したポリマー錯体 $[\text{Rh}_2(\text{drpf})_4(1,4\text{-dib})]_n$ ($\text{drpf} = \text{ホルムアミジナートイオン}$)は、ホルムアミジナートイオン中の有機鎖の長さを変えることで窒素分子の吸着特性に違いが生じることが分かった。

(1)と(2)の結果で、吸蔵する気体サイズに合わせてポリマー錯体の結晶中の細孔構造を系統的に変化させることが可能であることが確認できた。今後は、気体が吸蔵された状態での結晶構造を明らかにするなど、より詳細な研究が求められる。

(3)銅(II)錯体をゼオライトに挿入した複合化合物で、室温で水素を効率的に化学吸着することを、今回作製した水素ガス吸着測定装置により確認した(図2, 3)。銅(II)イオンの還元を利用し、水素をプロトンに変換することで化学吸着が起こっているものと考えられる。室温で水素の吸着をこのようなメカニズムで吸着することを定量的に確認した例は希有であり、その点では興味深い。実験結果の再現性の確認や吸着メカニズムに関する更なる検討が必要と思われる。

(4) アルミナ担持ロジウム触媒(ナフタレンに対して3%)を用いることで、室温、約4気圧において、ナフタレン1分子に対し5分子の水素を付加させ、100%デカリンへ変換できることが分かった。この他、ピフェニルもナフタレンと同等以上の効率で水素化され、ピシクロヘキシルに変換されることが判明した。これらは、水素貯蔵量が全重量の7%を越え、水素貯蔵に利用可能な物質である。不飽和有機化合物としてベンゼンを用いると、0.2-0.3%の触媒量で1気圧の水素によっても付加が容易に進行し、シクロヘキサンを与えた。ナフタレン、ベンゼンへのメチル基の導入は、付加速度を大きく低下させたが、トリフルオロメチル基では無置換の場合と同等の付加速度が観測された。水素化の溶媒としては、ヘキサンなどの炭化水素系溶媒が効果的であった。水素の溶解度が高いフルオラス溶媒も用いたが、大きな効果は見られなかった。デカリンやピシクロヘキシルからの水素発生については現在検討中であるが、一般的にエネルギー効率がよくないことが知られている。



図2. 半自動水素吸着測定装置

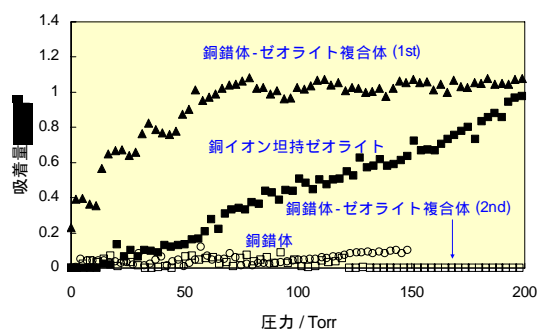
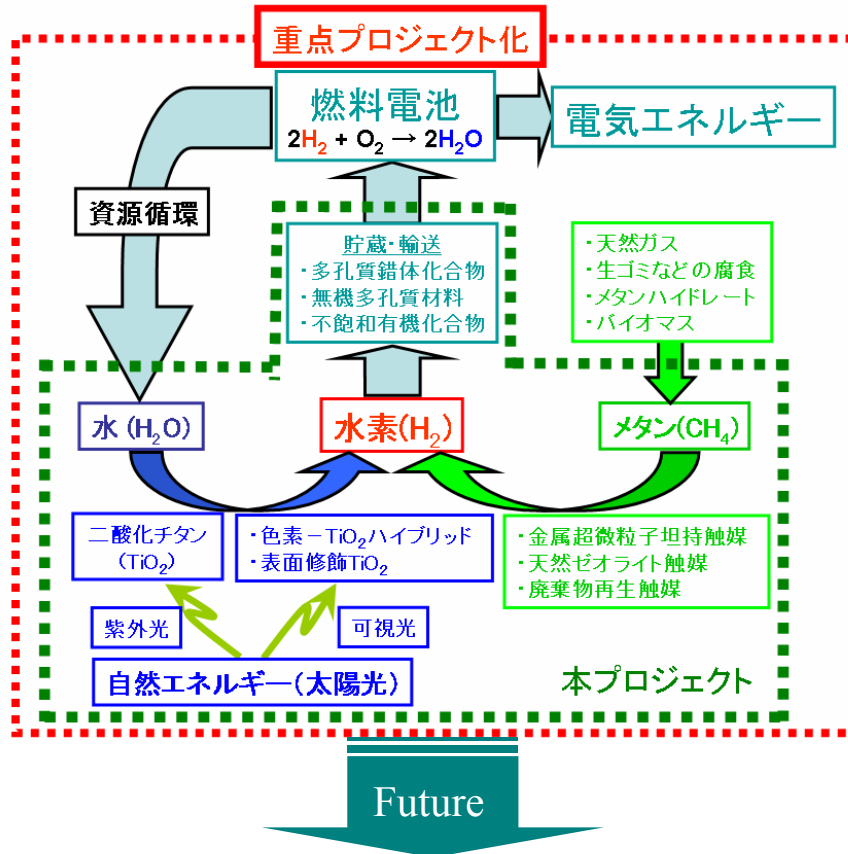


図3. 水素ガス吸着等温線(室温)

【萌芽研究部門のみ】本研究を更に発展させた重点研究への構想（図、表、ポンチ絵などを多用して、2 ページ以内にわかりやすくまとめてください）



水素製造

本プロジェクトでは光触媒を用いた水素製造を目的に、TiO₂繊維を用いた紫外光照射下での水分解、色素-TiO₂ナノハイブリッドあるいはFeやMnなど遷移金属をドーブしたTiO₂ナノ粒子を用いた可視光照射下での水分解について研究を行ってきた。いずれの光触媒を用いても水溶液中でのメチレンブルーのような有機色素の分解には成功している。調製した光触媒を用いた水素製造実験を行ったところ、気体の発生は認められたが、現在のところ定量・定量化には至っていない。この分野の研究は現在、世界中で活発に行われており、既に水素製造に成功したとの報告も数多くある。したがって、重点研究ではこのようなことに注目して、現在比べ、より高感度で光に対し応答する触媒の合成が必要であり、既存の技術を発展させるだけでなく、全く別の観点から新しい触媒調製技術の開発が必要である。また、天然ゼオライトにニッケルを担持させ、メタンの分解も試みた。種々の天然ゼオライトの中でもイズカライトを用いた場合には、メタンの分解および水素の発生は確認できたが、500°Cで分解反応を行っていることに対する耐熱性さらにはメタン分解で水素発生時に生成する炭素の触媒へのコーキングなどの種々の問題を解決する必要がある。

触媒調製には、より低環境負荷な合成法の開発、製造プロセスの簡略化、大量生産するための技術開発および低コスト化に取り組む必要があり、産学連携で研究を進めることが不可欠であると考えられる。

水素貯蔵・輸送

水素ガスの貯蔵・輸送を目的に、細孔構造を系統的に変えることのできるポリマー構造を有する新規無機-有機複合錯体を合成した。窒素吸着特性を調べることで、有機配位子部分を設計すれば気体を吸蔵する細孔のサイズを系統的に変化させることも可能であると考えられた。しかし、世界中で水素吸蔵体としての実用化に向けて室温で水素の吸脱着が可能な化合物の模索が続けている中、今回合成したタイプのポリマー化合物が室温での水素の吸脱着が可能となるか更なる検討が必要とされることは言うまでもない。その点で、銅錯体をゼオライトに挿入した複合化合物が、室温での水素の化学吸着特性を示したことは非常に興味深く思われる。今後、再現性を調べるとともに、化合物の種類を増やすことで水素吸着のメカニズムについて詳細な検討をすることが肝要と考えられる。

さらに、不飽和有機化合物への水素ガスの吸蔵を行った。ナフタレンのような芳香族系有機化合物に対し、水素の付加反応については、研究動向を把握するとともに、反応を確認できたことから、今後、触媒や置換基、溶媒の効果を詳細に検討し、より効果的な反応系の構築へつなげていく必要がある。一方、水素発生のために消費されるエネルギーをいかに小さくするかが課題と考えられ、この観点から水素貯蔵に用いる基質を検討してゆく必要がある。これらを達成するには、より専門性の高い分野との共同研究などが必要になるものと考えられる。

総括

水素の製造・輸送・貯蔵法の開発について、以下の4つのテーマで2年間の萌芽研究に取り組んだ。

- (I) 紫外光-半導体(TiO_2)粒子を用いた水の分解による水素製造法の開発
- (II) 可視光応答性 TiO_2 の調製および水分解による水素製造
- (III) 新規触媒を用いた高効率メタン分解による水素製造法の開発
- (IV) 多孔性無機化合物や、不飽和有機化合物への水素の固定化による水素の貯蔵、輸送法の検討

今回の萌芽研究プロジェクトで始めた新しいテーマであったが、4人の研究者のそれぞれ異なる専門分野の特徴を活かしながら互いに協力した結果、期待以上の成果が得られた。特に、(III)と(IV)については応用の側面だけではなく、学術的な面からも新規で重要な実験結果の内容を含んでいる。今回得られた成果は、いずれもそれまでの個々の研究の延長では達成できなかったものであり、その点で今回のプロジェクト研究は非常に有意義であったと言える。上述のように、実用化に向けてはまだ多くの課題が残されているが、今後の研究の方向性は十分に確立することができたと考えられる。