

島根大学プロジェクト研究推進機構 『萌芽研究部門』		平成 17 年度 年度報告書		提出日 平成 18 年 2 月 20 日
① 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		
② 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
③ 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>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-色素・TiO₂ハイブリッドを用いた水の分解による水素製造法の開発 (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>				
④ 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 助手	水素製造・貯蔵・輸送		
⑤ 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>(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>				

⑥ 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 TiO_2 粒子の合成とその表面構造・物性解析 (自己評価: B)
単分散 TiO_2 ナノ粒子から調製したゾル溶液を試験管に加え、 80°C で徐々に水分を揮発させることで繊維状の TiO_2 を調製することに成功した。この繊維は、 TiO_2 ナノ粒子が細密充填しており、粒子間にはマイクロ孔が存在するため高い比表面積 (約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$) を有することが明らかになった。これを水分解の陰極に用い、紫外線を照射したところ気体の発生が確認できた。

(II) 高可視光活性, 対 TiO_2 高親和性有機色素の設計・開発, 色素・ TiO_2 ハイブリッドの調製, 光物性の検討 (自己評価: B)

TiO_2 表面の Ti-OH 基と共有結合することを目的に、高可視光吸収能を持つアルコール性 OH 基付加フタロシアニンおよびポルフィリンを合成した。 TiO_2 、あるいは SiO_2 表面にこの色素を導入したところ、目的どおりに表面 Ti-OH, Si-OH 基と脱水縮合反応により共有結合することが明らかになった。また、Fe ドープ TiO_2 の合成を行ったところ、得られた物質は可視広域に強い吸収をもつことが明らかになった。さらに、可視光照射下で光触媒能を調べたところ、水溶液中でメチレンブルー分解を分解することが明らかになった。

(III) 金属超微粒子の無機多孔体ドープ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および参照用合成ゼオライトに Ni を担持した触媒を調製し、それらの細孔構造に関するキャラクターゼーションおよび基本触媒性能を調べる反応試験を行った。また、メタン分解用の反応試験装置の設計および制作を行い、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純水素化プロセスの開発 (自己評価: B)

安息香酸銅(II)をピラジンで架橋したポリマー錯体の多孔質特性を窒素吸着で調べたところ、高い比表面積 (約 $310 \text{ m}^2/\text{g}$)、さらに直径約 0.8 nm の均一なマイクロ孔を持つことが明らかになった。また、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 $[\text{Rh}_2(\text{drpf})_2(1,4\text{-dib})_2]$ (drpf=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を生じることが分かった。さらに、不飽和有機化合物の水素化法については文献調査を行い、ナフタレン誘導体の水素化について検討を開始した。

⑦ 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。)

公表論文

- 1) H. Tanaka, T. Yamada, S. Sugiyama, H. Shiratori, R. Hino, Synthesis of Porphyrin-introduced Silica Gels by Sol-Gel Process, J. Colloid and Interface Sci., 286, 812-815 (2005). (査読有り)
- 2) H. Tanaka, T. Usui, S. Sugiyama, S. Horibe, H. Shiratori, R. Hino, Incorporation of Porphyrins into Mesopores of MCM-41, J. Colloid and Interface Sci., 291, 465-470 (2005). (査読有り)
- 3) Y. Nishigaichi, A. Suzuki, T. Saito, A. Takuwa, First Examples of Hypervalent Enhancement of Photo-allylation by Allylsilicon Compounds via Photoinduced Electron-transfer, Tetrahedron Lett., 46, 5149-5151 (2005). (査読有り)
- 4) T. Kubota, N. Oshima, Y. Nakahara, M. Yanagimoto, Y. Okamoto, XAFS Characterization of Mo/ZSM-5 Catalysts for Methane Conversion to Benzene: Effect of Additives, J. Jpn. Petroleum Institute, in press. (査読有り)

学会発表

- 1) 石橋 正人, 西垣内 寛, 岩本 秀俊, 宅和 暁男, 分子内に求シルル部位を有するベンジルケイ素試剤を用いた光カルボニルベンジル化反応, 2005 年光化学討論会, 2005 年 9 月 13 日
- 2) 田中 秀和, 山田 敏之, 宇吹 智美, 白鳥 英雄, 樋野 良治, ゼオライト法によるポルフィリン-シリカゲルハイブリッドの調製, 第 49 回日本学術会議材料研究連合講演会, 2005 年 9 月 16 日
- 3) 角野 健史, 茶谷 宏紀, 久保田 岳志, 岡本 康昭, ゼオライト細孔内担持 Mo 硫化物クラスター構造のホストゼオライト依存性, 第 95 回触媒討論会, 2005 年 9 月 20 日
- 4) 今井 誠, 田中 秀和, 池上 崇久, 半田 真, 春日 邦宣, 無機多孔質に結合したフタロシアニン金属錯体の光触媒反応, 第 55 回錯体化学討論会, 2005 年 9 月 21 日
- 5) 鈴木 宏幸, 田中 秀和, 池上 崇久, 半田 真, 春日 邦宣, TiO_2 ナノ粒子に結合したフタロシアニン金属錯体の光化学特性, 第 55 回錯体化学討論会, 2005 年 9 月 21 日
- 6) 半田 真, 佐仲 綾子, 杉川 由香, 池上 崇久, 吉岡 大輔, 田中 秀和, 御厨 正博, 春日 邦宣, ホルムアミジナートロジウム(II)二核を 1,4-ジイソシアノベンゼンで連結したポリマー錯体, 日本化学会西日本大会, 2005 年 10 月 22 日
- 7) 山田 敏之, 田中 秀和, 白鳥 英雄, 樋野 良治, TiO_2 ナノ粒子表面へのポルフィリンの導入, 日本化学会西日本大会, 2005 年 10 月 22 日
- 8) 鈴木 宏幸, 田中 秀和, 池上 崇久, 半田 真, 春日 邦宣, ナノ粒子 TiO_2 に固定したフタロシアニン金属錯体の光化学特性, 日本化学会西日本大会, 2005 年 10 月 23 日
- 9) 今井 誠, 田中 秀和, 池上 崇久, 半田 真, 春日 邦宣, MCM-41 に内包したフタロシアニン金属錯体の光触媒特性, 日本化学会西日本大会, 2005 年 10 月 23 日
- 10) 入江 祥幸, 鈴木 宏幸, 田中 秀和, 池上 崇久, 杉森 保, 半田 真, 春日 邦宣, 非対称ポルフィラジン錯体を用いた光電極の作成, 第 86 回日本化学会春期年会, 2006 年 3 月 27 日
- 11) 今井 誠, 竹村 佳恵, 田中 秀和, 池上 崇久, 杉森 保, 半田 真, 春日 邦宣, MCM-41 に内包された非対称ポルフィラジン錯体の光触媒特性, 第 86 回日本化学会春期年会, 2006 年 3 月 27 日

⑧ 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)

外部資金

- 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)), 170 万円, 平成 17 年度
- 2) 久保田岳志, 田中秀和, 春日邦宣, "有機色素 \square 半導体間相互作用の原子レベル制御による色素増感太陽電池の高効率化", 財団法人 中国電力技術研究財団, 155 万円 (奨学寄付金), 平成 17 年度

展示会への出展

- 1) 中国・四国地区会議公開学術講演会に於いて研究概要のポスター掲示を行った。
- 2) 大学祭で「化学と遊ぶ」で「水を分解して水素を作ろう」の公開演習実験を行った。

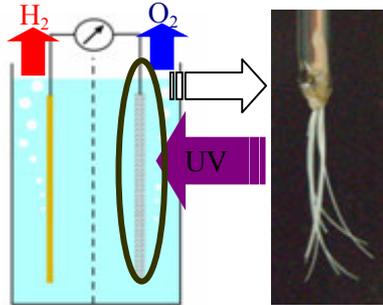
⑨ 本年度の主要な研究成果 (図, 表, ポンチ絵などを多用して, 2ページ以内にわかりやすくまとめてください)

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

TiO₂ ナノ粒子 → 繊維化

水溶液中でメチレンブルーを分解

水分解による水素製造に利用
2H₂O → 2H₂ + O₂



② 可視光-色素・TiO₂ハイブリッドを用いた水の分解による水素製造法の開発

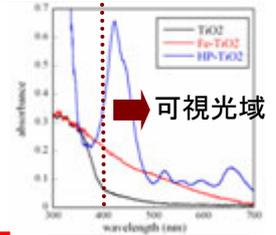
TiO₂ ナノ粒子

ヘテロ金属(Fe)
有機色素(ポルフィリン)

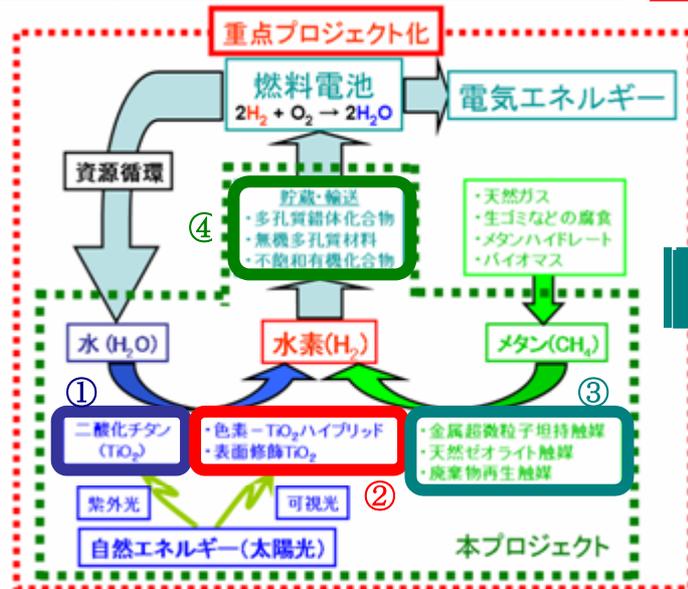
可視光吸収能を付与

可視光照射下
メチレンブルーを分解

水分解による水素製造
の電極に利用
2H₂O → 2H₂ + O₂



可視光応答性 TiO₂



燃料電池自動車



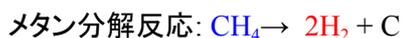
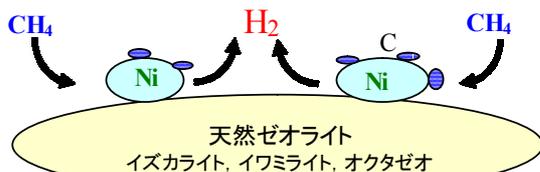
水素ステーション

Agency for Natural Resources and Energy
<http://www.enecho.meti.go.jp/hokoku/html/160g0060.html>
 水素・燃料電池実証プロジェクト「JHFC」HP
<http://www.jhfc.jp/>

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

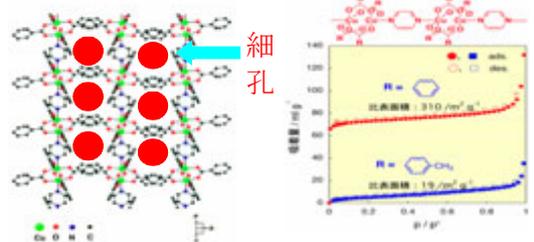
Ni/天然ゼオライト触媒調製
 イワミライト(クリノプチロライト)
 イズカライト(モルデナイト)
 オクタゼオ(クリノプチロライト)

Ni/天然ゼオライト上でのメタン分解反応モデル

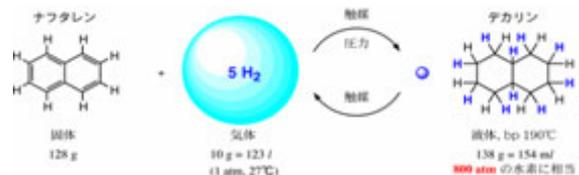


④ 多孔性無機化合物や不飽和有機化合物への水素の固定化による水素貯蔵, 輸送法の検討

○ 多孔性無機化合物への窒素吸着



○ 芳香族化合物への水素貯蔵



⑨ 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

単分散 TiO₂ ナノ粒子から調製したゾル溶液を試験管に加え、80°Cで徐々に水分を揮発させることで繊維状のTiO₂を調製することに成功した。この繊維はTiO₂が細密充填しており、粒子間にはマイクロ孔およびメソ孔が存在するため高い比表面積(約 300 m²/g)を有することが明らかになった。調製した繊維状 TiO₂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法が多く、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。さらに、H₂PtCl₆ 水溶液を用い Pt 微粒子担持繊維状 TiO₂を調製し、同様の実験を行ったところ気体の発生量は約 1.4 倍になった。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、定量化には至っておらず、次年度の課題である。

②可視光-色素・TiO₂ハイブリッドを用いた水の分解による水素製造法の開発

(1) 有機色素-TiO₂ハイブリッドの調製とその物性解明

TiO₂表面の Ti-OH 基と共有結合することを目的に、高可視光吸収能を持つアルコール性 OH 基付加フタロシアニンおよびポルフィリンを合成した。TiO₂あるいは SiO₂表面にこの色素を導入したところ、目的どおりに表面 Ti-OH, Si-OH 基と脱水縮合反応することで共有結合していることが明らかになった。得られた色素-TiO₂ハイブリッドは優れた可視光吸収能を示した。フタロシアニン-TiO₂ハイブリッドの可視光照射下の光電効率を測定したところ、1%以下と低かったが、可視光照射下での発電は確認することができた。次年度以降では、光電効率の向上について検討し、水分解による水素製造への応用を試みる。

(2) Feドーピング TiO₂ ナノ粒子の合成およびその可視光触媒能の検討

Fe³⁺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、得られた試料は黄色に着色したアナターズ型 TiO₂であった。Fe ドーピング TiO₂は可視光吸収能を有し、Fe 含有量の増加とともに吸収能は増加した。さらに、TiO₂のバンドギャップは Fe 含有量が増加すると低下した。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、Fe-TiO₂の結晶性と Fe 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。次年度では、これを用い水分解による水素製造への応用を試みる。

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にはイワミライト(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。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°Cとし、メタンを 30 ml/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°Cにおいてメタンの転化はほとんど起こらず、600°C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°Cにおいて約 25%と比較的高い転化率を示し、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。今後、イオン交換および金属の複合化等により、より高活性な天然ゼオライトベースの触媒を調製することを検討する予定である。

さらに、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。

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)に水素を取り込むことを目的で研究を行っている。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ている。本年度に得られた結果を以下の(1)-(4)に簡条書きする。

(1) 銅(II)錯体 Cu₂(O₂CR)₄ (R = Ph, Tol)を有機配位子のピラジン(pyz)で連結したポリマー錯体 [Cu₂(O₂CR)₄(pyz)]_n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により空隙の大きさが調整されることによる吸着特性の違いを確認することができた。

(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[Rh₂(drpf)₄(1,4-dib)]_n (drpf=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。“水素の吸蔵”と言うように特定の気体分子を効果的に吸着するためには細孔のサイズを系統的に変えることのできる骨格構造を探し出すことがまず重要である。本年度の上記(1)、(2)の結果は、その意味で重要な研究成果であると考えられる。

(3) 文献調査の結果、不飽和有機化合物としてナフタレンやベンゼンなどの芳香族炭化水素が効果的であることが判明した。

(4) 水素を固定化するにあたり、まず水素反応用高圧容器を用いて、Rh および Pd が触媒するナフタレン誘導体への水素付加反応の検討を開始した。貯蔵の効率を考慮すると、ナフタレン誘導体が有利と考えられる。扱いやすさなどの点から、種々の置換ナフタレンの水素化について検討が必要である。