

光触媒を利用した水素製造技術に関する研究

早川亮・芦澤里樹・佐藤貴裕・古屋雅章・長田和真*¹

Study on Technology of Hydrogen Production by Photocatalyst

Ryo HYAKAWA, Satoki ASHIZAWA, Takahiro SATO, Masaaki FURUYA and Kazuma OSADA*¹

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、CO₂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(Fe_xMn_{1-x})₂合金を選択し、X=0 および X=0.7 とする合金をアーク溶解法により作製した。X線回折法により結晶構造を確認した結果、両者とも目的とする構造であることが確認された。しかし、X線光電子分光法により表面組成を調べた結果、化学量論比との違いが確認された。

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¹⁾。化石燃料は燃焼により、CO₂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²⁾。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る。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製造され、ほぼ無限に存在するばかりか、内燃機関等を用いて燃焼させ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、化石燃料のように燃焼してもCO₂を排出することが無い。また、電池を用いて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、利用した水素は再びもとの水に戻る。

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、CO₂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

化石燃料の代替エネルギーとして注目されている水素は、最も軽い燃料であり、質量あたりのエネルギー密度はガソリンや天然ガス(LNG)に比べて非常に大きい。しかし、水素は常温・常圧下では気体であり、体積当りに貯蔵できるエネルギーは小さい。そのため、水素エネルギーを実用化するためには、貯蔵および輸送技術として高压容器や液化といった種々の対策が必要となる。また水素は、ある種の金属や合金と反応して金属水素化物を形成し、水素密度は液体水素と同等あるいはそれ以上となる。その圧縮率は液化が約1/800であるのに対して、金属水素化物では約1/1000に水素の体積を縮小して貯えることが可能である。この特性を利用したのが水素吸蔵合金である。なお、水素吸蔵合金は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

*1 山梨県富士工業技術センター

放出する特性も有している³⁾。

そこで本研究では、これらの点から水素と反応性が高い水素吸蔵合金を用いることによって、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、水素吸蔵合金の水素に対する自発的な吸蔵反応によって、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が存在すると思われる。

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。この初期活性を容易にするための工夫として、通常合金にマンガンなどの酸化物や水素化熱の大きな金属の添加が行われている。

これらのことから、本研究では活性化処理を必要とせずに室温かつ0.1 MPa以下の水素圧力で水素を容易に吸蔵するとされている $Zr(Fe_xMn_{1-x})_2$ 合金 ($X=0\sim 0.8$) を水素吸蔵合金として用いることとした³⁾。

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 $10\times 10\times 1$ 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。合金中における Fe の組成比 X は $X=0$ および $X=0.7$ とし、それぞれの試料を試験片 ZFM-0 および試験片 ZFM-7 とする。

2-2 作製した合金の定性分析

2-1に示した方法により作製した水素吸蔵合金試験片 ZFM-0およびZFM-7に対して、X線回折装置（(株)リガク SmartiLab, $CuK\alpha$ ）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 合金表面の組成比および結合状態の測定

2-1に示した方法により作製した水素吸蔵合金試験片 ZFM-7に対して、各合金化元素の濃度および元素の結合状態を測定するためにX線光電子分光装置（日本電子(株) JPS-9010TR）を用いて、表面分析を行った。測定した光電子スペクトルの解析にはHandbook of X-ray Photoelectron Spectroscopyに記載されている結合エネルギーの値を用いた⁴⁾。

X線源にはAl $K\alpha$ 線 (1486.6 eV) を用い、分析範囲は $\phi 8.0$ mmとした。光電子スペクトルの測定は、エネルギー範囲 0 ~ 1300 eVのワイドレンジを測定した後、ナローレンジとしてZr 3d電子, Fe 2p電子, Mn 2p電子, O 1s電子およびC 1s電子を測定した。

3. 結果および考察

3-1 作製した合金の定性分析

試験片 ZFM-0 および ZFM-7 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1および図2に示す。

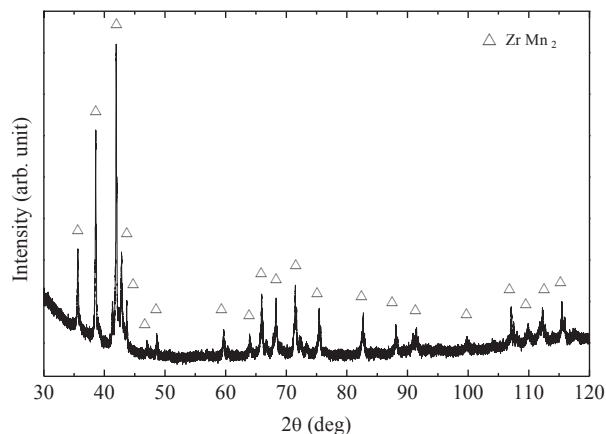


図1 試験片 ZFM-0 における X 線回折スペクトル

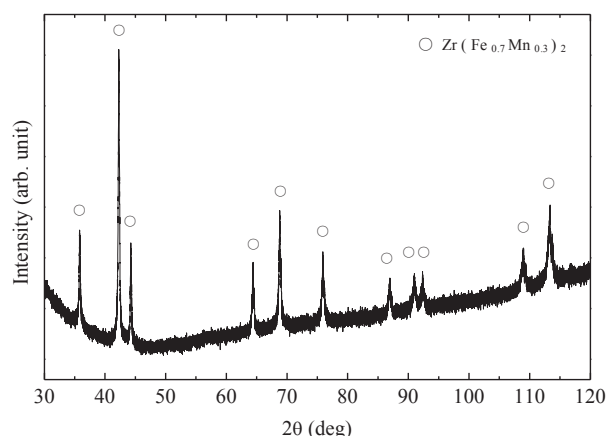


図2 試験片 ZFM-7 における X 線回折スペクトル

試験片 ZFM-0 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 $ZrMn_2$ の結晶構造と一致していることから、目的としている水素吸蔵合金 $ZrMn_2$ が作製出来ていることが確認された。

試験片 ZFM-7 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 $Zr(Fe_{0.7}Mn_{0.3})_2$ の結晶構造と一致していることから、目的としている水素吸蔵合金 $Zr(Fe_{0.7}Mn_{0.3})_2$ が作製出来ていることが確認された。

3-2 合金表面の組成比および結合状態の測定

X 線回折分析による測定結果から、試験片 ZFM-7 は、目的とする水素吸蔵合金 $Zr(Fe_{0.7}Mn_{0.3})_2$ であることが確認された。このことから、X 線光電子分光分析による表面分析を行い、合金表面における各合金化元素の濃度および結合状態について測定した。

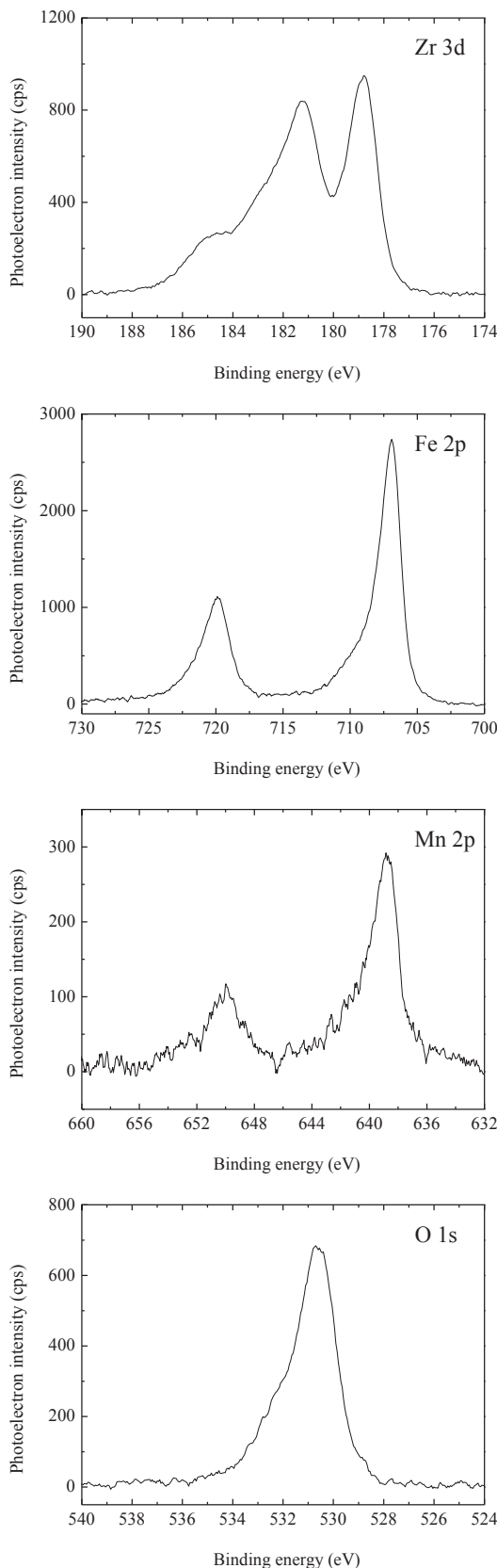


図 3 試験片 ZFM-7 における Zr 3d, Fe 2p, Mn 2p および O 1s 光電子スペクトル

Zr 3d, Fe 2p, Mn 2p および O 1s 光電子について、得られた光電子スペクトルの測定結果を図 3 に示す。

Zr 3d 光電子スペクトルにおいて、そのスペクトル形

状から複数のピークが重なっており、合金中の Zr には種々の結合状態が存在していると思われる。

Fe 2p および Mn 2p 光電子スペクトルにおいても、各ピークの高エネルギー側にピークの重なりに伴うショルダーがみられる。このことから Fe および Mn においても複数の結合状態が存在していると考えられる。

また、O 1s 光電子スペクトルにおいて大きなピークが検出されたことから、合金化元素の一部が酸素と結合している可能性があるかと推察される。

試験片 ZFM-7 は、X 線回折分析による測定結果から $Zr(Fe_{0.7}Mn_{0.3})_2$ の結晶構造であることが分かった。しかし、X 線光電子分光分析による測定結果から、試験片 ZFM-7 における各合金元素には複数の結合状態が存在していることが示唆された。そのため、測定した光電子スペクトルのピーク面積から各合金元素の濃度を測定し、 $Zr(Fe_{0.7}Mn_{0.3})_2$ の化学量論比と比較した。その結果を表 1 に示す。

表 1 ZFM-7 における各合金化元素の濃度 (at%) および $Zr(Fe_{0.7}Mn_{0.3})_2$ の化学量論比との比較

	Zr	Fe	Mn
ZFM-7	29.4	60.5	10.1
化学量論比	33.3	46.7	20.0

X 線光電子分光分析から求めた各合金化元素の濃度と $Zr(Fe_{0.7}Mn_{0.3})_2$ の化学量論比を比較した結果、Mn 濃度の減少および Fe の増加がみられた。特に Mn の濃度は化学量論比に比べ、およそ半分の値になっていた。この原因として原材料として用いた Mn の酸化が考えられる。原料 Mn が酸化により酸化物 MnO_2 を形成していた場合、その質量数は 87 であり金属 Mn の質量数 55 の約 1.6 倍となる。そのため、合金作製の際に量り取った Mn 元素そのものの量は約 63 % に減少し、化学量論比との顕著な差異が生じたと考えられる。

なお、原材料の酸化による影響は、O 1s 光電子スペクトルにおいて大きなピークが確認されたことから示唆される。

以上の点から、水素吸蔵合金を作製する際に用いた原材料が酸化物を含んでいることにより、酸素が合金化元素の結合状態に影響を与えている可能性があると考えられる。このことから、X 線光電子分光分析により測定した Zr 3d, Fe 2p および Mn 2p 光電子スペクトルのピーク分離を行うことによって、各合金化元素の結合状態について詳細に調べた。その結果を図 4 に示す。

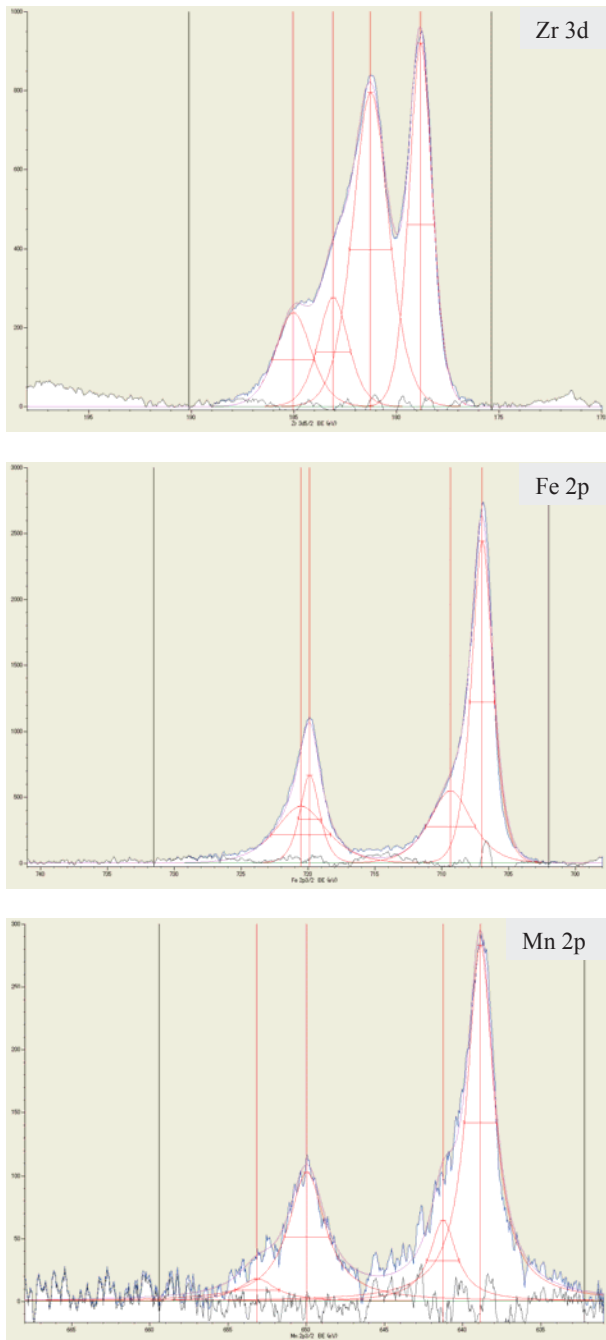


図4 試験片 ZFM-7 における Zr 3d, Fe 2p および Mn 2p 光電子スペクトルのピーク分離結果

試験片 ZFM-7 において X 線光電子分光分析により測定した光電子スペクトルのピーク分離を行った結果、Zr 3d 光電子スペクトルの場合、Zr 3d_{5/2} 電子のピークは 178.8 eV および 183.1 eV に確認された。なお Zr 3d_{3/2} 電子のピークは 181.3 eV および 185.0 eV に確認された。Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy に記載されている値から、178.8 eV に確認されたピークは金属状態の Zr (178.5 eV) であり、183.1 eV に確認されたピークは ZrO₂ (183.3 eV) であると思われる⁴⁾。このことから、Zr の結合状態は金属状態と酸化状態が混在していることが分かった。また、金属状態と酸化状

態の割合はそれぞれ 71.7% と 28.3% であった。

Fe 2p 光電子スペクトルの場合、Fe 2p_{3/2} 電子のピークは 707.0 eV および 709.3 eV に確認された。なお Fe 2p_{1/2} 電子のピークは 719.9 eV および 720.5 eV に確認された。Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy に記載されている値から、707.0 eV に確認されたピークは金属状態の Fe (706.9 eV) であり、709.3 eV に確認されたピークは FeO (709.6 eV) であると思われる⁴⁾。このことから、Fe においても結合状態は金属状態と酸化状態が混在していることが分かった。また、金属状態と酸化状態の割合はそれぞれ 69.1% と 30.9% であった。

Mn 2p 光電子スペクトルの場合、Mn 2p_{3/2} 電子のピークは 638.9 eV および 641.3 eV に確認された。なお Mn 2p_{1/2} 電子のピークは 650.0 eV および 653.1 eV に確認された。Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy に記載されている値から、638.9 eV に確認されたピークは金属状態の Mn (639.0 eV) であり、641.3 eV に確認されたピークは MnO (641.4 eV)、Mn₃O₄ (641.1 eV) および Mn₂O₃ (641.6 eV) の酸化状態のいずれかであると思われる⁴⁾。このことから、Mn においても結合状態は金属状態と酸化状態が混在していることが分かった。また、金属状態と酸化状態の割合はそれぞれ 81.3% と 18.7% であった。

以上のことから、作製した水素吸蔵合金 ZFM-7 の結晶構造が、目的とする Zr(Fe_{0.7}Mn_{0.3})₂ の構造となっていたにもかかわらず、合金組成と化学量論比との間に差異が生じた原因は、原材料に用いた Mn の酸化具合が MnO 程度まで進行していたためであることが分かった。

また、各合金化元素の結合状態はいずれの元素においても金属状態と酸化状態が混在していたにもかかわらず、結晶相は Zr(Fe_{0.7}Mn_{0.3})₂ の単相であったことから、酸化状態の合金化元素は合金中に固溶している酸素と結合していると考えられる。

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。その第一ステップとして水素吸蔵合金である Zr(Fe_xMn_{1-x})₂ 合金 (X=0 および 0.7) を作製し、結晶構造と合金表面の合金化元素の濃度およびその結合状態を調べた。

X 線回折分析による測定結果から、Zr(Fe_xMn_{1-x})₂ の X=0 (ZFM-0) および 0.7 (ZFM-7) において、両者とも目的とする結晶構造 Zr(Fe_{0.7}Mn_{0.3})₂ および ZrMn₂ を形成していることが分かった。

しかし、X線光電分光分析による測定結果から、ZFM-7試験片における合金化元素の濃度は、化学量論比との間に差異が生じており、結合状態においては金属状態と酸化状態が混合していることが分かった。この原因は、原材料に用いたMnの酸化がMnO程度まで進行していたためであると考えられる。

以上のことから、本組成の水素吸蔵合金を作製する際、Mnの計量値は酸化状態を考慮したうえで決定する必要があることが分かった。

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），p.417（1997）
- 3) 大角 泰章：水素吸蔵合金（アグネ），pp.11-19, pp.299-305（1997）
- 4) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Ed. G. E. Muilenberg), Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. USA (1979)