

チタン酸カルシウム光触媒による水とメタンからの水素生成反応

(名古屋大) 志村 勝也・吉田 寿雄

持続可能な社会の実現において再生可能な資源からの水素製造は重要な課題であり，できるだけ温和な条件で駆動するプロセスの開発が望まれている．当研究室ではこれまでに Pt 微粒子を添加したいくつかの半導体光触媒が常温でのメタン水蒸気改質反応(式 1)に対して活性を示すことを報告してきた[1]．



本反応によればメタン(再生可能なバイオガスの主成分)と水と光エネルギー(太陽エネルギー)からクリーンなエネルギーである水素を常温あるいは温和な条件で製造することができ，大変魅力的である．本研究では CaTiO_3 光触媒を用い，水蒸気とメタン共存下での光触媒活性を評価した．

CaTiO_3 は固相合成法(1000°C, 10 h 焼成)により調製し，Pt は光電着法にて添加した．反応は流通反応装置で行なった．整粒した触媒 1.0 g を石英セルに充填し，反応ガス(CH_4 50%, H_2O 1.5%, Ar balance)を 40 ml/min で流し，300 W Xe ランプで光を照射した．

触媒として CaTiO_3 を用いた場合には，水蒸気流通下および水蒸気・メタン共存下のいずれにおいても生成物は確認されなかった．Pt 助触媒を添加すると，水蒸気流通下では水素と酸素が 2:1 の割合で生成し，水分解反応($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$)の進行が確認された(Fig.1 (a))．ここにメタンを共存させるとあらたに二酸化炭素が生成し，水素生成速度は 2.8 倍に向上した(Fig.1 (b))．生成物の量論比より，水分解反応(WD)とメタン水蒸気改質反応(SR)が光触媒的に併発して進行することが示唆された．

水蒸気とメタンの共存下での 2 つの反応に対する Pt/ CaTiO_3 の活性は Pt 添加率と反応温度により大きく変化した(Table 1)．それぞれの反応に最適な触媒は異なり，メタンの活性化には水分解反応における最適より多量の Pt の添加が効果的であった．また，少量の熱を加えると水分解活性は低下したがメタン水蒸気改質反応は促進された．これらのことから，Pt は CaTiO_3 の水とメタンの活性化に対する光触媒活性を向上させる以外に，メタンあるいは反応中間体の活性化を触媒的に促進していることが示唆された．

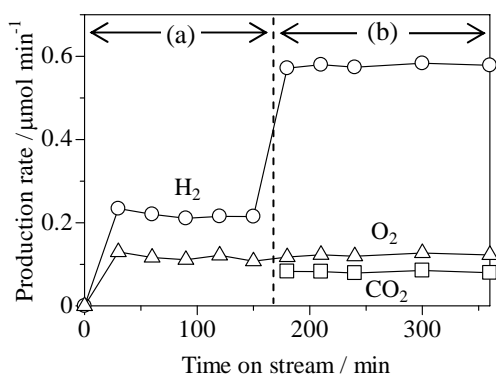


Fig. 1 Time course of production rate over 0.03 wt% Pt/ CaTiO_3 in the flow of (a) water and (b) a mixture of water and methane.

Table 1 Result of photocatalytic reaction

No.	Pt ^{a)} / wt%	H ₂ production rate / $\mu\text{mol min}^{-1}$				R ^{d)} / %
		Feed: Reaction:	H ₂ O ^{b)}	H ₂ O+CH ₄ ^{c)}		
		WD ^{e)}	WD ^{e)}	SR ^{f)}	Total	
1 ^{g)}	0	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
2 ^{g)}	0.005	0.21	0.09	0.08	0.17	47
3 ^{g)}	0.01	0.34	0.12	0.15	0.27	56
4 ^{g)}	0.03	0.21	0.25	0.33	0.58	57
5 ^{g)}	0.05	0.01	0.08	0.33	0.41	80
6 ^{h)}	0.05	n.d.	0.05	0.40	0.45	89

a) Pt loading amount. b) Reaction gas was water with Ar carrier. c) Reaction gas was water and methane with Ar carrier. d). Ratio of steam reforming in the flow of water and methane. e) Water decomposition. f) Steam reforming. g) Reaction temperature was 40°C. h) Reaction temperature was 50°C.

[1] H. Yoshida et al, *Chem. Lett.*, **36** (2007) 430. H. Yoshida et al, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 5542.
志村ら，第 27 回光がかかわるシンポジウム，(2008) 16.