

## 第 15 回「科学の芽」賞 応募用紙

受付番号 : GH0139

応募部門 : 高校生部門

応募区分 : 団体応募

題名 : 茶粕と太陽光を用いた水素製造

学校名 : 静岡県私立学校法人静岡理科大学 静岡北高等学校

学年 : 2年生

代表者名 : 望月 凌

※ 個人情報保護のため、入力された項目から抜粋して出力しています。



## 1. 序論

水素 ( $H_2$ ) はクリーンなエネルギー源であるが、現在の  $H_2$  ガス製造の大部分は化石資源のスチームリフォーミング (水蒸気改質) などで行われており、化石資源の枯渇や二酸化炭素 ( $CO_2$ ) による地球温暖化問題を考慮すると、水 ( $H_2O$ ) やバイオマス等の再利用可能な資源から化学燃料を得る技術の開発が求められている。近年、バイオマス資源からも生産可能な有機物 (例えば、アルコール、有機酸等) を原料として水素を製造することが注目されている。しかし、有機物を原料とする場合、通常、水蒸気改質 (高温) 過程を経なければ水素を得ることができないため、結果として  $H_2$  ガスの製造に化石燃料 (外部エネルギー) が用いられていることになる。そのため、この外部エネルギーを太陽光エネルギーに置換することが望まれている。太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換するために、光触媒が使用される。現在までに、酸化チタン等の光触媒に紫外光を照射して有機物から水素を製造する方法が提案されている[1]。しかし、紫外光は太陽光のうちエネルギー密度の 3 %程度にすぎず、太陽光のエネルギー密度の約半分を占める可視光を有効に活用できていないことから、可視光を有効活用できる光触媒が望まれる。

科学部の新入生歓迎イベントで、水質班の出し物と研究紹介を兼ねて、鉄イオンとポリフェノール (以降 PP) を用いた「布の黒染め」を行った。黒染めは日本古来の染色技術で、お茶に含まれている PP と鉄イオンが錯体を形成すると、発色する。「緑茶をしみ込ませた布に鉄イオン溶液をしみ込ませた筆で字や絵を書いてもらう (Fig.1 左)」ために、0.1 mol/L(M)の濃度の  $Fe^{3+}$ イオン溶液 50 mL に茶粕 5 g を入れて染料を作った。イベントが終わり、染料が入ったフラスコを見ると、泡立っている感じがした。フラスコは、窓辺に置かれており、太陽光が当たっており、水面に気泡ができていたのが観察できた (Fig.1 右)。



Fig.1 鉄イオンとポリフェノールを用いた布の黒染め (左) と  
太陽光に当たった染色液が泡立つ様子 (右) .

おそらく、気体は  $H_2$  ガス、酸素ガス、 $CO_2$  ガス、または、その他の炭化水素であると考えられた。 $H_2$  ガス検知管に気体を通してみると、わずかな  $H_2$  ガスが検出された。30 分間という短時間で発生したことから、発酵で発生したのではなく、何らかの光化学反応が起きた結果であると考えられた。この一件から、太陽光と茶粕と鉄イオンから  $H_2$  ガスを製造する方法の開発に取り組んだ。

茶粕を用いたのは、静岡県は茶飲料とコーヒー飲料の生産量が全国一であるため、大量に廃棄される茶粕やコーヒー粕を乾燥し、ペレット状に加工して、ボイラー燃料として利用する取り組みを行っているが、もし茶粕やコーヒー粕を有効に活用した  $H_2$  ガス製造が可能に



なれば、新たなエネルギー生産法を構築できるからである。

鉄イオンを用いたのは、鉄は地球表面に豊富に存在し、環境負荷が低い物質のため、水素製造時および製造後に有害な物質が生成されにくいと考えたからである。更に、現在、日本では、年間 3,500 万トンもの膨大な屑鉄が発生しており、鉄鋼材料へリサイクルが行われているが、今後、屑鉄の発生量は増大し、国内の鉄鋼の需要量を上回ることが予想され、全ての鉄鋼をリサイクル品で賄ったとしても、屑鉄が確実に残ると言われている[2]からである。

以上から、**太陽光と茶粕と鉄イオンを用いて、光化学反応を促進させ、水または茶粕の含有成分を水素源として H<sub>2</sub> ガスを製造する**方法の開発に挑戦した。

## 2. 研究内容

### 2-1 茶粕と鉄イオンを用いた光化学的水素製造方法の仮説

序論で述べた茶粕と鉄イオンが混合された溶液に太陽光を当てると H<sub>2</sub> ガスが生成される過程（プロセス）の仮説を Fig.2 に示した。

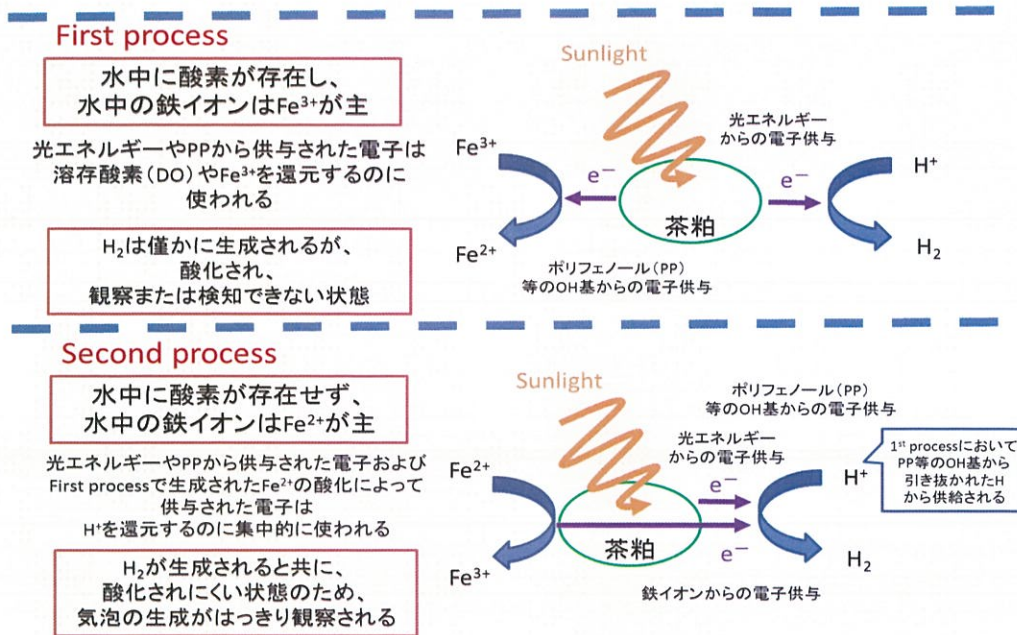


Fig. 2 茶粕と鉄イオンを用いた光化学的水素製造方法の模式図.

第1段階では、ガラスのフラスコに入れられた溶液中には溶存酸素(DO)とFe<sup>3+</sup>イオンが存在する。そこに、茶粕を入れ、光を照射すると、茶粕に含まれるポリフェノール(PP)等や光エネルギーから供与された電子はDOやFe<sup>3+</sup>を還元するのに使われる。その結果、H<sub>2</sub>ガスはわずかに生成されるが、酸素等に酸化され、観察または検知できない。

第2段階では、ガラスのフラスコに入れられた溶液中にはほとんどDOが存在せず、水中の鉄イオンはほとんどFe<sup>2+</sup>イオンに還元された状態とした。この段階では、光エネルギーやPP等から供与された電子および第1段階で生成されたFe<sup>2+</sup>イオンの酸化によって供与された電子は水素イオン(H<sup>+</sup>)を還元するために集中して使われる。更に、第1段階において、茶粕のPP等のOH基から引き抜かれたHによってH<sup>+</sup>が供給される。その結果、第2段階の状態では、H<sub>2</sub>ガスが生成されると共に、酸化されにくい状態であるため、気泡の生成が観察でき、わずかであったが、実際に生成したH<sub>2</sub>ガスを定量できたと考えた。

## 2-2 茶粕と鉄イオンを用いた非電解による光化学的水素製造方法の仮説の検証

### (1) 茶粕と鉄イオンと光によって H<sub>2</sub> ガスが生成されることの検証

実験セットを Fig.3 に示す。茶粕は、20g の茶葉を 1L の熱水に入れ、15 分間、300rpm で攪拌した後、茶葉と熱水を分離し、回収した茶葉を新たな熱水に入れる工程を 4 回繰り返して、茶粕を準備した。透明なガラスのフラスコ（内容積 120 mL）に硝酸鉄Ⅲを用いて調製した 0.1 M の濃度の Fe<sup>3+</sup>イオン溶液 100 mL と茶粕 5 g と攪拌子（長さ 3.5cm の三角柱型）を入れて、ガラス管を貫通させたシリコン栓で密閉した。ガラス管はシリコンチューブによってアルミバッグ（内容積 1 L）と連結した。実験は、フラスコをマグネティック・スターラーの上に置き、フラスコ内部の混合溶液を 300rpm で攪拌しながら、1,000 lm の LED 電球を 8 個（紫外光は含まず、ガラス瓶付近の照度は約 20,000lux、快晴時の太陽光の 10 分の 1 の強度）を用いて、光を照射し、24 時間後の水素濃度を測定し、H<sub>2</sub> ガスの生成量を(1)式で算出した。H<sub>2</sub> ガスの濃度は携帯式水素ガス検知器 TIP-HY（株式会社東科精機）で測定した。比較として、光ありで鉄イオンを用いない場合、光なしで鉄イオンを用いない場合を行った。

#### H<sub>2</sub> ガスの生成量（μL）

$$= [ \{ (\text{気体の濃度 ppm} \times 0.0001) \% \times 0.01 \} \times \text{収集した気体の体積} ] \times 1,000 \quad \dots (1)$$

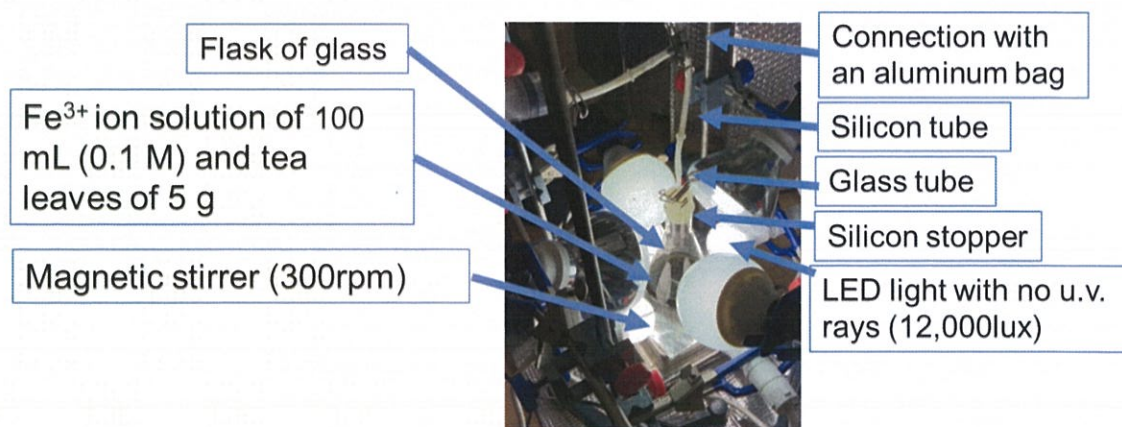


Fig. 3 茶粕と鉄イオンと光によって H<sub>2</sub> ガスが生成されることを検証する実験セット。

結果を Fig.4 に示す。**茶粕と可視光と鉄イオンを用いた場合に確かに水素が生成する**ことが確認できた。鉄イオンまたは光を用いないと水素の生成量が激減したことから、茶粕または茶粕からの溶存物質と鉄イオンの錯体または何らかの関係によって、光エネルギーから H<sub>2</sub> ガスが生成されることが分かった。

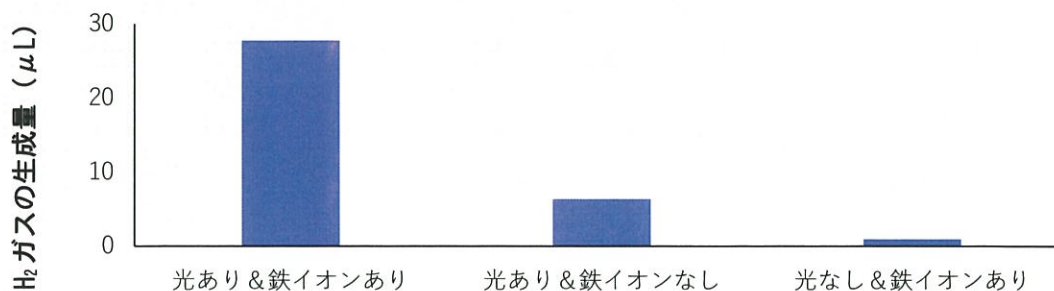


Fig. 4 茶粕と鉄イオンと光によって H<sub>2</sub> ガスが生成されることの検証結果。



## (2) 鉄イオンが H<sub>2</sub> ガスの生成に不可欠であることの検証

鉄イオンの代わりに、銅イオン (Cu<sup>2+</sup>)、亜鉛イオン (Zn<sup>2+</sup>)、マンガンイオン (Mn<sup>2+</sup>) を用いて、(1) と同じ実験を行った。結果を Fig.5 に示す。鉄イオン以外の金属イオンの場合には、鉄を用いた場合の H<sub>2</sub> ガスの生成量の 3 分の 1 以下であったことから、**茶粕を用いた光還元的水素生成には Fe<sup>3+</sup> イオンの活用が有利である**ことが分かった。

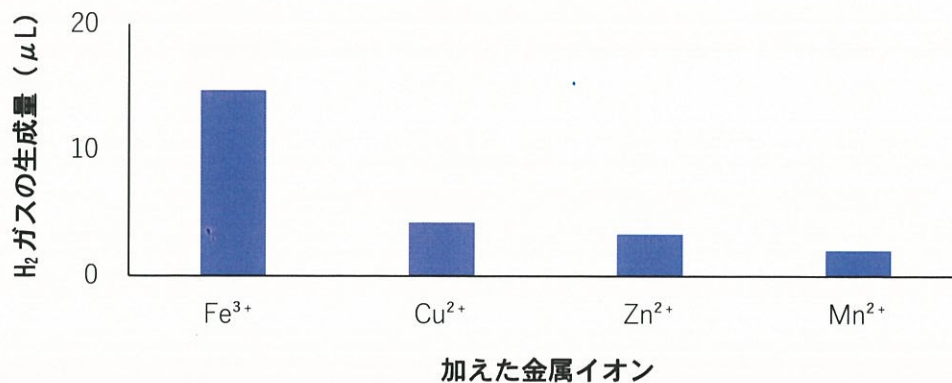


Fig. 5 茶粕と鉄イオンまたは他の金属イオンを用いた場合の水素ガスの生成量.

(1) と同じ実験を Fe<sup>3+</sup>イオン濃度を 0.01、0.05、0.1、0.2、0.3 M として行い、H<sub>2</sub> ガスの生成量の変化を比較した (Fig.6)。その結果、茶粕に加えた溶液中の Fe<sup>3+</sup>濃度と H<sub>2</sub> ガスの生成量との関係には強い正の相関があることが分かった。Fig.5 の結果と合わせると、**鉄イオンは茶粕を用いた光還元的水素生成には不可欠な要素**であることが分かった。

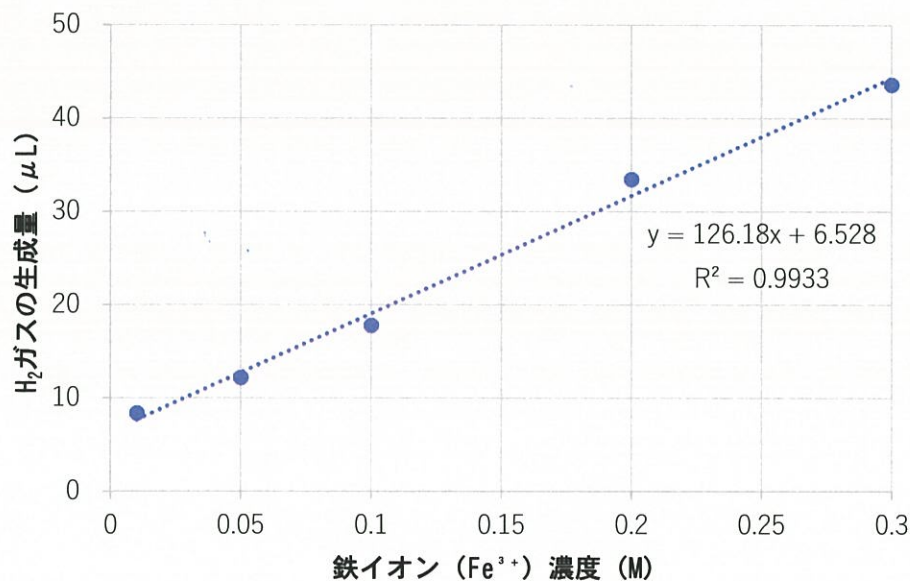


Fig. 6 茶葉に加えた溶液中の Fe<sup>3+</sup>イオン濃度と H<sub>2</sub> ガスの生成量の関係.

### (3) 茶粕によって Fe<sup>3+</sup>イオンが Fe<sup>2+</sup>イオンに光還元されることの検証

Fig.2 で示した仮説の第 1 段階では、Fe<sup>3+</sup>イオンが Fe<sup>2+</sup>イオンに還元されると仮定した。検証方法を説明する。硝酸鉄(Ⅲ)を用いて Fe<sup>3+</sup>イオン濃度が 15 mM の試供水を調製した。100 mL の試供水と 1 g の茶葉を Fig.2 の実験セットのフラスコに入れた後、シリコン栓で口を塞ぎ、マグネティック・スターラーの上に置き、300 rpm でガラス瓶内の溶液を攪拌しながら、光を照射し、30 分後の Fe<sup>3+</sup>イオンと Fe<sup>2+</sup>イオンの濃度を測定した。比較として、暗箱の中で同じ実験を行った。Fe<sup>2+</sup>イオン濃度をオルトフェナントロリン吸光光度法[3]、全鉄濃度を塩酸ヒドロキシルアミンによる Fe<sup>3+</sup>イオンの還元とオルトフェナントロリン法[3]で測定し、Fe<sup>3+</sup>イオン濃度は全鉄濃度 - Fe<sup>2+</sup>イオン濃度で算出した。実験によって Fe<sup>3+</sup>イオンが Fe<sup>2+</sup>イオンに還元された割合を示す「Fe<sup>3+</sup>の還元率」を(2)式のように定義した。

$$\text{Fe}^{3+}\text{の還元率} = \frac{\text{実験後の Fe}^{2+}\text{ 濃度} - \text{実験前の Fe}^{2+}\text{ 濃度}}{\text{実験前の Fe}^{3+}\text{ 濃度}} \times 100 (\%) \dots (2)$$

結果を Fig.7 に示す。比較として、1 g のコーヒー粉、15 mM (試供水の Fe<sup>3+</sup>イオン濃度と等量) のアスコルビン酸、クエン酸、酢酸を用いた。PP はコーヒー粉に茶葉より少なく含まれ、アスコルビン酸は茶葉に、クエン酸はコーヒー粉に、酢酸は茶葉とコーヒー粉にわずかに含まれているからである[4]。光なしの場合、Fe<sup>3+</sup> の還元率は、アスコルビン酸 ≧ 茶葉 > コーヒー粉 > クエン酸 > 酢酸であったことから、**茶葉または茶葉の可溶成分によって Fe<sup>3+</sup>イオンは還元される**ことが分かった。茶葉にはアスコルビン酸が添加されておらず、コーヒー粉の Fe<sup>3+</sup>の還元率も高かったことから、**PP が Fe<sup>3+</sup>イオンの還元に関与した**と考えられた。光ありの場合の Fe<sup>3+</sup>の還元率の順位は光なしの場合と同じであったが、光ありの場合と光なしの場合の差が大きかったのは、コーヒー粉 > クエン酸 > 茶葉 > アスコルビン酸 > 酢酸であった。クエン酸は、青写真の実験等に用いられるように、光還元を促進する有機酸であるため、コーヒー粉と茶葉に含まれている **PP が光還元にも関与した**と考えられた。

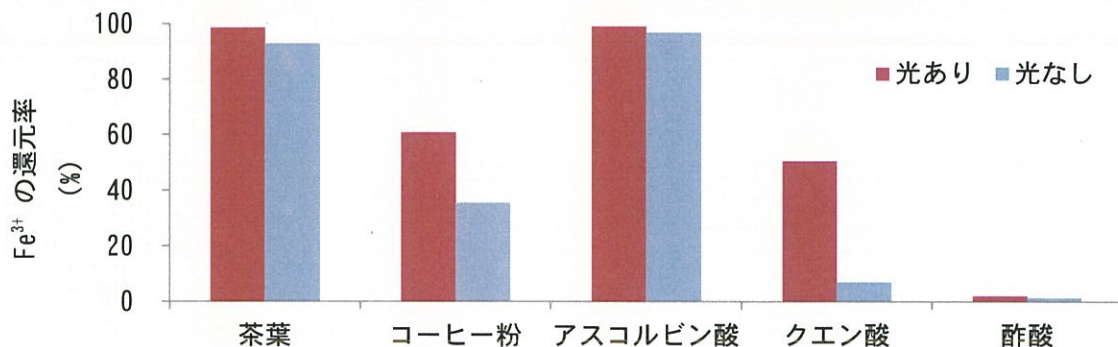


Fig.7 茶葉とコーヒー粉および有機酸を用いた Fe<sup>3+</sup>の光還元実験の結果。

### (4) 仮説の第 2 段階における Fe<sup>2+</sup>イオンの酸化によって供与された電子は水素イオンを還元するために集中して使われることの検証と新たな仮説の考案

Fig.2 で示した仮説の第 2 段階では、水中の鉄イオンはほとんど Fe<sup>2+</sup>イオンに還元された状態において、光エネルギーや PP 等から供与された電子および第 1 段階で生成された Fe<sup>2+</sup>イオンの酸化によって供与された電子は H<sup>+</sup>イオンを還元するために集中して使われると仮



定した。この仮説が正しいければ、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンの濃度が高い方が $\text{H}_2$ ガスの生成量が大きくなるはずである。この仮説を検証するために、Fig.3の実験セットにおいて、透明なガラスのフラスコを内容積 320 mL に変更し、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンと $\text{Fe}^{3+}$ イオンの濃度比が 100 : 0、75 : 25、50 : 50、25 : 75、0 : 100 であり、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンと $\text{Fe}^{3+}$ イオンの合計の濃度が 0.1M となるように硫酸鉄IIと硝酸鉄IIIを用いて調製した溶液を使用して水素生成の実験を行い、30分間で生成した気体の $\text{H}_2$ ガス濃度、一酸化炭素(CO)ガス濃度、 $\text{CO}_2$ ガス濃度、酸素ガス濃度、メタンガス濃度の測定を行い、式1を用いて、発生した気体の体積を算出した。 $\text{H}_2$ ガス以外はポータブルガスマルチモニターRX-8500(理研計器株式会社)で測定した。

Fig.8左に $\text{Fe}^{2+}$ イオンと $\text{Fe}^{3+}$ イオンの濃度比と $\text{H}_2$ ガスの生成量の関係を示す。 $\text{Fe}^{2+}$ イオンの濃度が高くなるほど、 $\text{H}_2$ ガスの生成量が減少したため、Fig.2の第2段階の仮説が間違っていることが分かった。

Fig.8中に $\text{Fe}^{2+}$ イオンと $\text{Fe}^{3+}$ イオンの濃度比とCOガスの生成量の関係を示す。COガスは $\text{H}_2\text{O}$ に溶解しにくく、生成されたばかりでないと検出できないため、フラスコの中で有機物が酸化されたことを表す指標である。 $\text{Fe}^{3+}$ イオン濃度が $\text{Fe}^{2+}$ イオン濃度よりも高い場合だけ、COガスの生成が確認できたため、 **$\text{Fe}^{3+}$ イオンによって有機物の酸化が促進される**ことが分かった。

Fig.8右に $\text{Fe}^{2+}$ イオンと $\text{Fe}^{3+}$ イオンの濃度比と $\text{CO}_2$ ガスの生成量の関係を示す。 $\text{CO}_2$ ガスの生成もCOの生成と同様に、有機物が酸化されたことを表す指標である。COガスが更に酸化されて $\text{CO}_2$ ガスになることを考慮すると、酸化された有機物のトータル(総量)として解釈することができる。ただし、 $\text{CO}_2$ ガスは $\text{H}_2\text{O}$ へ溶解するため、検出された $\text{CO}_2$ より多いガスが生成されていると考えられる。 $\text{H}_2$ ガスとCOガスの生成量と同様に、 $\text{Fe}^{3+}$ イオン濃度が高くなるほど、 $\text{CO}_2$ ガスの生成量が大きくなったことから、 **$\text{Fe}^{3+}$ イオンによって有機物の酸化が安定的に持続される**ことが分かった。

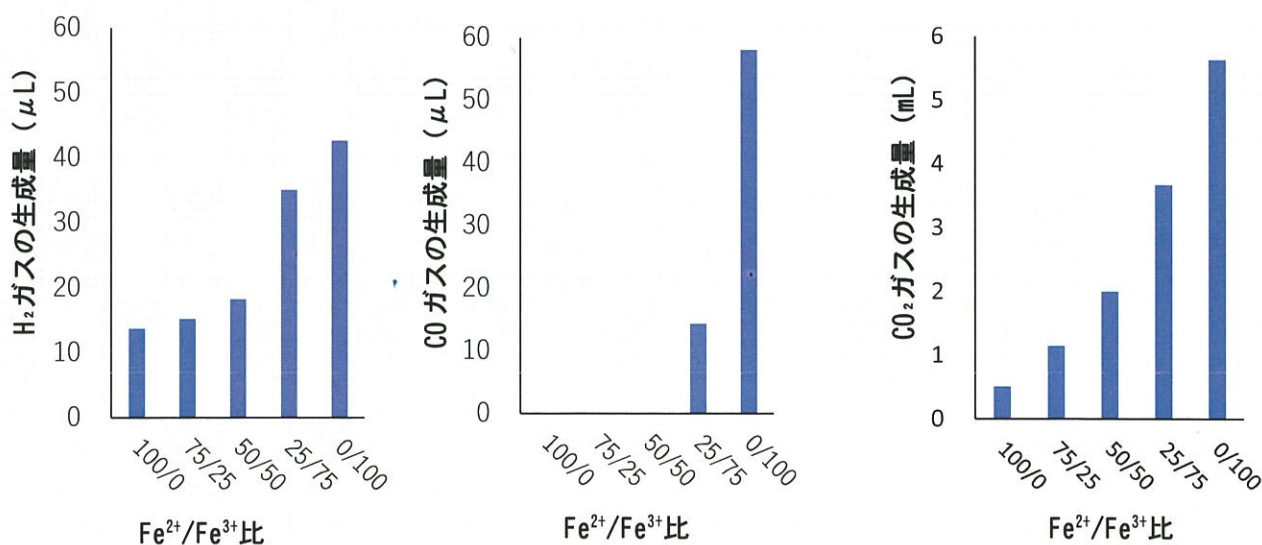


Fig. 8 茶葉に加えた溶液の $\text{Fe}^{2+}$ および $\text{Fe}^{3+}$ イオン溶液の濃度と発生した気体の体積の関係。

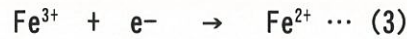


Fig.2 で示した仮説を見直す視点として、以下が挙げられた。

視点 1 : Fe<sup>3+</sup>イオンの濃度が高いほど H<sub>2</sub> ガスの生成量大きい。

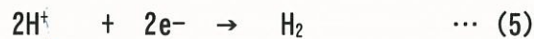
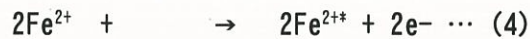
視点 2 : Fe<sup>3+</sup>イオンの濃度が高いほど CO ガスと CO<sub>2</sub> ガスの生成量大きい。

視点 3 : (3)式による Fe<sup>3+</sup> の還元が起きていることは、Fig.7 の結果が表している。



視点 1 から 3 より、茶葉由来の有機物が酸化されるのと同時に H<sub>2</sub> ガスが生成されていることが示唆された。

文献[5]では、鉄レドックスの還元体の Fe<sup>2+</sup>イオンが蓄積した系に紫外線を照射すると Fe<sup>2+</sup>イオンのラジカルである Fe<sup>2+\*</sup>が生成され、H<sub>2</sub> ガスが発生すると報告されていることを参考に、(4)式と(5)式が起きれば、これまでの検証において、光によって H<sub>2</sub> ガスの生成が促進されたことが説明できる。



しかしながら、(4)式は 280nm 以下の波長の紫外線 (u.v.) を照射した場合しか起きない [5]。鉄イオン溶液の吸光度を分光光度計で測定してみた所、鉄イオンはほとんど可視光波長の光を吸光しない (Fe<sup>2+</sup>イオンは u.v.波長しか吸光しない、Fe<sup>3+</sup>イオンはわずかに可視光波長を吸光する) ことが分かった (Fig.9 左)。0.1M の Fe<sup>2+</sup>イオン溶液を試験管に入れ、u.v.ライトを 3 時間照射した所、細かい気泡の発生が観察された (Fig.9 右)。

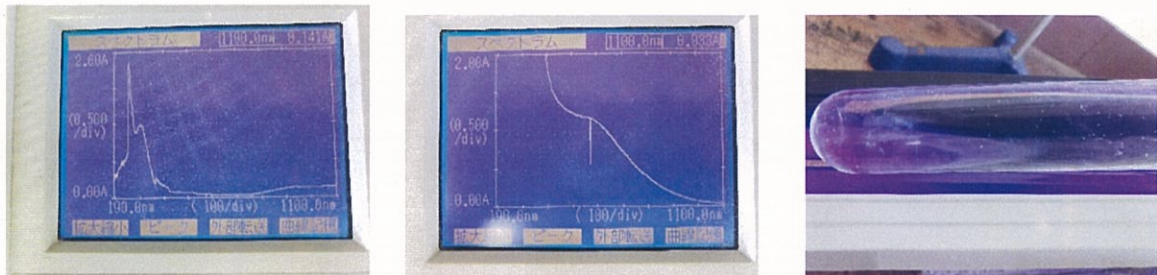


Fig. 9 Fe<sup>2+</sup>イオンと PP 鉄錯体の吸光度 (左・中) と Fe<sup>2+</sup>溶液への u. v. 照射による H<sub>2</sub> 発生 (右)。

これまでの検証で検証に用いてきた LED では気泡は発生しなかった。鉄イオンと PP による黒い錯体 (PP-Fe 錯体) の吸光度波長を測定した所、可視光、紫外線、近赤外線波長の波長を吸光することが分かった (Fig.9 中)。加えて、u.v.ライトや 40~60℃ 程度の加熱によっても H<sub>2</sub> ガスが発生することも検証できたため、確かに **PP-Fe 錯体は可視光、紫外線、近赤外線の波長を吸光して H<sub>2</sub> ガス生成を促進させる** ことが分かった。

以上の結果から、新たな「茶粕と鉄イオンを用いた光化学的水素製造方法の模式図」を考案した (Fig.10)。太陽光によって茶粕に含まれる有機物が酸化され、CO<sub>2</sub> ガスと H<sup>+</sup> が生成されると同時に、電子が PP-Fe 錯体に供給され、PP-Fe<sup>3+</sup> 錯体は PP-Fe<sup>2+</sup> 錯体に還元され

る。還元体の PP-Fe<sup>2+</sup>錯体が蓄積した状況下に太陽光が照射されると、Fe<sup>2+</sup>\*ラジカルが生成されると同時に H<sup>+</sup>が還元され、H<sub>2</sub> ガスが発生すると考えた。

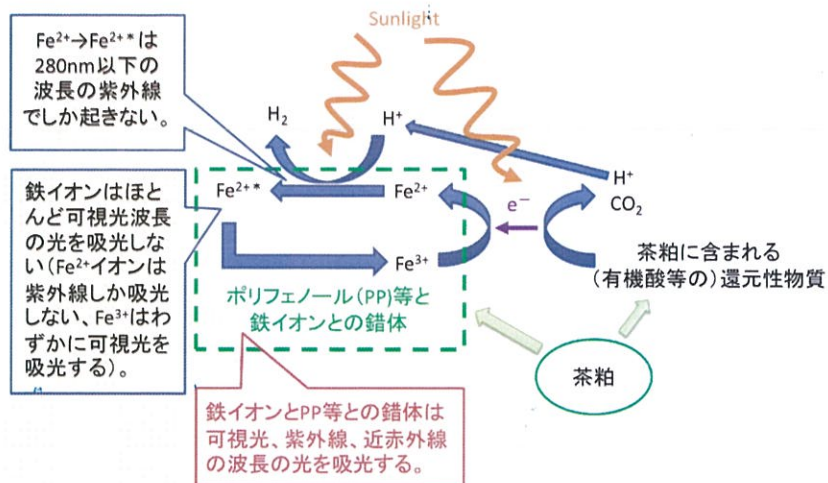


Fig. 10 茶粕と鉄イオンを用いた光化学的水素製造方法の模式図.

#### (5) 茶葉に含まれる有機物が Fe<sup>3+</sup>イオンと光によって酸化されることの検証

茶葉の代わりに茶葉に含まれる代表的な成分[6]を用いて、Fe<sup>3+</sup>イオンと光によって酸化され、CO<sub>2</sub>が生成されることを検証した。Fig.3の実験セットにおいて、内容積 320 mL の透明なガラスのフラスコを用い、硝酸鉄Ⅲを用いて調製した 0.1 M の濃度の Fe<sup>3+</sup>イオン溶液 100 mL と茶葉に含まれる溶存物質として、1 g のシュウ酸ナトリウムまたはクエン酸または L-アスコルビン酸を、茶葉に含まれる固体物質として、5 g の没食子酸 (PP) またはペプトン (タンパク質)、セルロース、でんぷんを入れて、光を照射しながら、30 分後の CO<sub>2</sub> 濃度を測定し、CO<sub>2</sub> ガスの生成量を(1)式で算出した。結果を Fig.10 に示す。茶葉に含まれる代表的な成分に Fe<sup>3+</sup>イオンを混合して光を当てると CO<sub>2</sub> が発生することが分かった。特に、シュウ酸、クエン酸、アスコルビン酸、没食子酸は Fe<sup>3+</sup>イオンと光によって容易に酸化され、CO<sub>2</sub> を生成することが検証でき、Fig.10 の仮説における「**太陽光によって茶粕に含まれる有機物が酸化され、CO<sub>2</sub> と H<sup>+</sup> が生成される**」が検証できた。

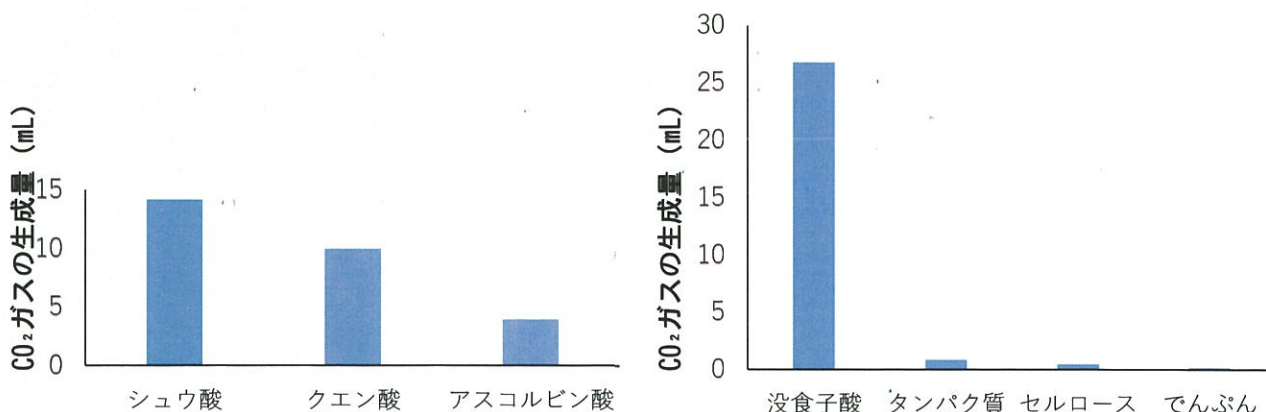


Fig. 11 茶葉に含まれる代表的な物質に Fe<sup>3+</sup>イオンと光を与えた場合の CO<sub>2</sub> ガス生成量.



## (6) 茶粕に含まれる没食子酸と Fe<sup>3+</sup>イオンと光によって水素が生成されることの検証

(5) で試した茶粕に含まれる成分のうち、没食子酸は水への溶解度が低く、茶葉に含まれるタンパク質は製茶中にタンニンと結合し、加熱によって凝固するため、抽出されずに茶殻に残る成分である[7]。茶粕に残存する有機物に見立てて、没食子酸を用いて、Fig.11 の方法で H<sub>2</sub> ガス生成の実験を異なる pH で行った。pH の調整は硫酸と水酸化ナトリウム溶液を用いた。結果を Fig.12 に示す。

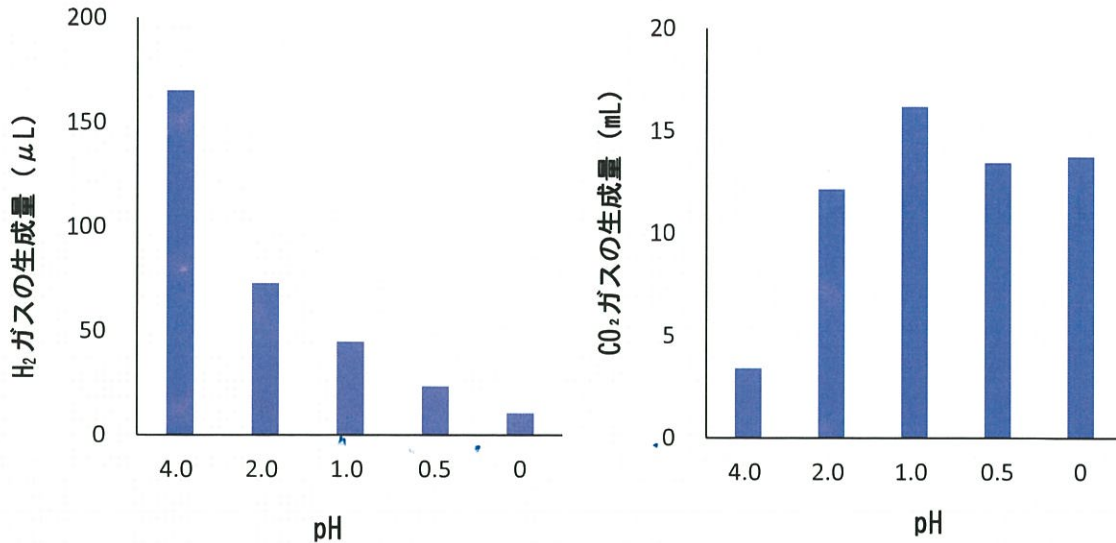
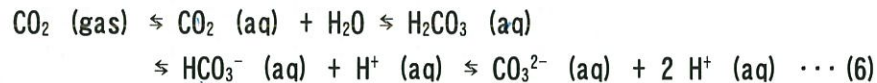


Fig. 12 没食子酸に Fe<sup>3+</sup>イオンと光を与えた場合の H<sub>2</sub> ガスと CO<sub>2</sub> ガス生成量.

通常、Fe<sup>3+</sup>イオン溶液の pH を 1.0 以上にすると水酸化鉄 (III) の生成が起きてしまい、溶液中に赤い沈殿が生じる。没食子酸を Fe<sup>3+</sup>イオン溶液に加えると黒い錯体 PP-Fe 錯体を生じる。その上で、溶液の pH を高くすると、錯体の色はわずかに深い青紫色に変化し、沈殿物はわずかに生じただけだった。そのため、これまでは pH が 1.0 以下の強酸領域でしかできなかった H<sub>2</sub> ガス生成の実験が pH4.0 の弱酸領域で実施でき、これまでの最大の H<sub>2</sub> ガスの生成速度を得た (Fig.12 左)。対称的に、CO<sub>2</sub> ガスの生成速度は最小となった (Fig.12 右)。Fig.12 右では、pH が高くなるにつれて、CO<sub>2</sub> ガスの生成量が減少しているように見えるが、実験前に 4.0 に調整した pH が実験後に 3.6 になっていたことから、これまでと同様、Fe<sup>3+</sup>イオンと光によって没食子酸が酸化され、H<sup>+</sup>と CO<sub>2</sub> が生成されたと考えられる。pH が高くなると、(6)式の平衡は右に移り易くなり、CO<sub>2</sub> は H<sub>2</sub>O に溶け易くなる。



pH が 4.0 程度になると、(7)式のように、炭酸イオン (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) と鉄イオンが反応して炭酸鉄を生成し、炭酸固定が起きる。Fig.12 右において pH が 2.0 と 4.0 のとき、CO<sub>2</sub> ガスの生成量が少ないことが説明できる。

以上から、**PP-Fe 錯体を用いた光化学的な H<sub>2</sub> ガス製造は弱酸で実施すると H<sub>2</sub> ガスの生成速度が大きくなる**ことが分かった。

### 3. 結論

本研究では、茶粕に含まれるポリフェノール (PP) と鉄イオンの錯体に太陽光を当てることによって光化学的な  $H_2$  ガス製造が可能であることを発見した。そのメカニズムは、太陽光によって茶粕に含まれる (タンパク質と結合して水に不溶となり、抽出されなかった) PP が酸化され、 $CO_2$  ガスと  $H^+$  が生成されると同時に、 $PP-Fe^{3+}$  錯体は  $PP-Fe^{2+}$  錯体に還元される。還元体の  $PP-Fe^{2+}$  錯体が蓄積した状況下に太陽光が照射されると、 $Fe^{2+}$  ラジカルが生成されると同時に  $H^+$  が還元され、 $H_2$  ガスが発生する。

更に、以下のような  $H_2$  ガスの生成を促進させる条件を発見した。

- (1)  $Fe^{3+}$  イオン濃度が高いほど、PP の酸化は促進・持続され、 $H_2$  ガス生成量は増加する。
- (2)  $PP-Fe$  錯体は 可視光、紫外線、近赤外線の波長を吸光して  $H_2$  ガス生成を促進させる。
- (3)  $PP-Fe$  錯体による光化学的な  $H_2$  ガス製造は 弱酸 (pH4.0) で  $H_2$  ガスの生成速度が最大になる。

### 4. 今後の課題

$PP-Fe$  錯体による光化学的な  $H_2$  ガス製造を安定的に持続させるためには、 $Fe^{3+}$  イオンの供給が必要である。しかしながら、金属鉄であっても、中性付近ではその溶解速度が非常に小さいため、十分な鉄イオンの供給が得られない。この解決策として、鉄をアノードとし、鉄よりもイオン化傾向の低い炭素材料をカソードとして、鉄炭素電池を形成し、鉄の溶解速度を大きくする (Fig.13)。

$PP-Fe$  錯体による光化学的な  $H_2$  ガス製造では有機物が酸化されて生成される  $H^+$  が水素源である。 $H^+$  の生成と同時に  $CO_2$  ガスが発生する。光エネルギーが不足する際は、鉄炭素電池が  $H^+$  を  $H_2$  ガスに変換する。同時に生じた 電気エネルギーも回収する。更に、(6)式によって  $CO_2$  ガスから  $H^+$  を生成し、生じた炭酸イオンと鉄イオンで  $CO_2$  ガスを炭酸鉄として固定 (炭酸固定) を行い、製造した  $H_2$  ガス濃度を高める。

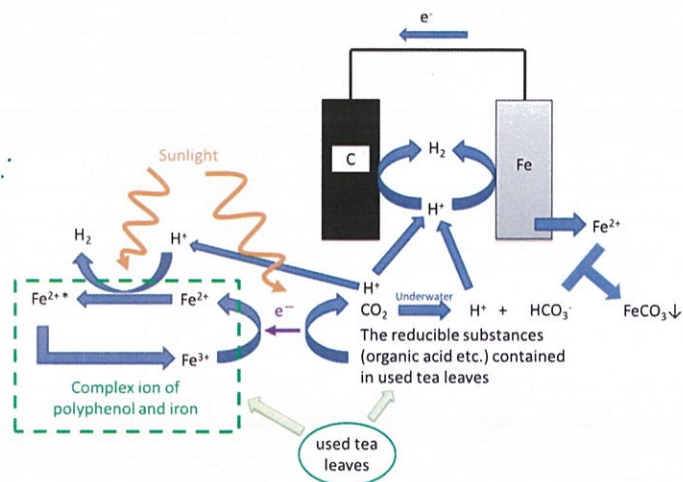


Fig.13 鉄炭素電池を活用して  $PP-Fe$  錯体による光化学的な  $H_2$  ガス製造を安定的に持続させるアイデアの模式図.

### 5. References

1. Didler Robert, Catalyst Today 122 (2007) 20-26
2. 中島謙一ら, 鉄スクラップ量推定の為の加工スクラップ発生量の検討, 日本金属学会誌, 第 66 巻, 第 9 号, pp.917-920, (2002).
3. 日本分析化学会北海道支部, 水の分析. 第 4 版, 化学同人(1994).
4. 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会編:7 訂日本食品標準成分表, 大蔵省印刷局,東京(2015).
5. 荒川裕則, 酸化半導体光触媒を用いた太陽光と水からの直接水素製造プロセス, 水素エネルギーシステム Vol.1.24, No.1, pp.86-87(1999)
6. 村松敬一郎他編, 茶の機能: 生体機能の新たな可能性, 学会出版センター, pp.13(2002).
7. 石垣 幸三, お茶の化学成分, 味・香りと茶樹の栽培, 化学と生物, 公益社団法人日本園芸化学会, Vol.19, No.5, pp. 278-285 (1981).